

**Synthese aliphatisch- und alkyl-aryl-
terminierter Moleküle zur Darstellung und
Charakterisierung von selbstanordnenden
Monoschichten (SAMs)**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Department Chemie
Universität Hamburg

vorgelegt von
Simone Krakert
aus Bad Friedrichshall

Hamburg 2010

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum
von Dezember 2005 bis November 2009
am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
am Fachbereich Chemie der Philipps-
Universität Marburg und am Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
im Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Terfort.

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort

Prof. Dr. Michael Fröba

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2010

Erklärung an Eides statt

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Diese Arbeit habe ich nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist der erste Promotionsversuch.

Hünfeld, den 30. November 2009

(Simone Krakert)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen, die am Gelingen dieser Arbeit großen Anteil hatten:

Herrn Prof. Dr. A. Terfort für die Überlassung der vielen äußerst vielseitigen und interessanten Projekte, das mit vielen Anregungen verbundene Interesse an dieser Arbeit und die gute Betreuung.

Den *langjährigen Mitgliedern* des Arbeitskreises Terfort: Kathrin Barbe, Björn Schüpbach, Prof. Dr. Andreas Terfort, Dr. Heidi Thomas, Dr. Tobias Winkler für das lockere Arbeitsklima und die ein oder andere schöne Feier.

Den *Arbeitskreismitgliedern in Frankfurt*: Hannelore Bovermann-Naumann, John Dauselt, Frederic Farr, Konstantin Grenader, Robert Heide, Sangeetha Pethurai, Dirk Zabel, Larissa Zherlitsyna, Jinliang Zhuang und Theresa Weber für die herzliche Aufnahme.

Dr. Steffen Metz und *Claudia Rittmeyer* sowie *Sara*, für die herzliche Aufnahme und ihre Hilfe und Unterstützung während der Praktikumsbetreuung.

Den *Praktikanten/innen* Miriam Dobberstein, Birte Seibel und Christoph Partes für die synthetische Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.

Den *Kooperationspartnern* Prof. Dr. C. Wöll und Prof. Dr. M. Zharnikov für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Den *Service-Abteilungen* des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg sowie den Service-Abteilungen der Philipps-Universität Marburg möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung danken.

Ein spezieller Dank gilt meinen Studienfreundinnen *Dr. Barbara Geiß*, *Dr. Irmtraut Horst*, *Miriam Moldovan* und *Beate Fiedler*. Insbesondere Bea ein herzliches

Dankeschön für die viele Hilfe, die Übernachtungsmöglichkeiten während des Laborabbaus, die feucht fröhlichen Abende und die moralische Unterstützung.

Dr. Julia Schöffel für die schöne Zeit in Hamburg, die Übernachtungsmöglichkeiten während der Umzüge und den entscheidenden Hinweis, welcher ein neues Leben ermöglicht. Dafür tausend Dank.

Meinem Bruder *Christian*, seiner Frau *Sonja*, meiner Nichte *Sophia* und meinem Neffen *Jonas* für eure Hilfe in einer schweren Zeit, dafür dass ihr immer für mich da gewesen seid und das viele gute Zureden während der Promotion.

Meinen *Großeltern*, auch wenn leider ein Part nicht mehr in Persona gegenüberstehen kann. Vielen Dank für die moralische Unterstützung der letzten Jahre.

Der größte Dank gilt ohne Frage wieder meinen *Eltern*. Erst durch eure finanzielle und moralische Unterstützung ist in der zeitweise schweren Zeit der wichtige Rückhalt da gewesen, ohne den ich die Promotion nicht hätte beenden können. Ich danke euch dafür, dass ihr mir schon über so viele Hürden hinweggeholfen habt, mir meine Launen zum Glück nie nachträgt, erstaunlicher Weise nie an mir zweifelt und mir egal bei welchen Problemen in unglaublicher Weise den Rücken stärkt. Vielen Dank auch für eure Hilfe bei den insgesamt vier Umzügen der letzten Jahre. Nach wie vor ist es in der heutigen Zeit etwas Besonderes eine solche Familie im Hintergrund zu wissen.

*Eigentlich weiß man nur, wenn man wenig weiß;
mit dem Wissen wächst der Zweifel.*

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

*"To myself I seem to have been only like a boy playing
on the seashore, and diverting myself in now and then
finding a smoother pebble or a prettier shell than
ordinary, whilst the great ocean of truth lay all
undiscovered before me."*

Sir Isaac Newton (1643-1727)

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Selbstanordnende Monoschichten	2
1.1.1	Aufbau eines Alkanthiolat-SAMs auf Gold	3
1.1.2	SAMs aus aromatischen Thiolen	6
1.1.3	SAMs aus Alkanthiolen mit aromatischen Kopfgruppen.....	7
1.2	Mechanismus der SAM-Bildung	9
1.3	Siloxan-SAM	12
1.4	Mechanismus der Siloxan-SAM-Bildung	13
	Literatur Einleitung	16
2	Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen	20
2.1	Ellipsometrie	20
2.1.1	Polarisiertes Licht.....	21
2.1.2	Reflexion von Licht an einer Oberfläche	22
2.1.3	Reflexion von Licht an Mehrschichtsystemen	23
2.1.4	Bestimmung der Schichtdicke von SAMs auf Metallsubstraten	26
2.1.5	Bestimmung der Schichtdicke von SAMs auf Siliciumdioxidober-flächen	27
2.1.6	Messprinzip der Ellipsometrie	28
2.1.7	Schichtdickenbestimmung durch Ellipsometrie	29
2.2	Kontaktwinkelmessung	30
2.2.1	Messprinzip der Kontaktwinkelmessung.....	31
2.3	Der photoelektrische Effekt	33
2.3.1	Photoelektronenspektroskopie (PES)	33
	Literatur Methoden	36
3	Organoschwefelverbindungen für die Darstellung von Thiolat-SAMs auf Gold (111)	38
3.1	Mechanismus der Thiolat-SAM-Bildung auf Gold	40
3.2	Zielsetzung Dodecanthiolat-SAMs	42
3.3	Ergebnisse Synthese Dodecanthiolat-SAMs	43
3.3.1	Darstellung von Dodecanthioacetat (2)	43

3.3.2 Darstellung von Dodecanthiopivalat (3)	43
3.4 Ergebnisse Dodecanthiolat-SAMs	44
3.4.1 Ergebnisse der per Ellipsometrie untersuchten Dodecanthiolat-SAMs	45
3.4.2 Ergebnisse der zeitabhängigen Dodecanthiolat-SAM-Bildung.....	45
3.4.3 Ergebnisse der per Kontaktwinkelmessung untersuchten Dodecan-thiolat-SAMs	47
3.4.4 Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung der Dodecanthiolat-SAMs	48
3.4.5 Ergebnisse der Dodecanthiolat-SAM-Bildung aus ethanolischen Dodecanthioacetat-Lösungen (2) mit Ammoniakzugabe.....	50
3.4.6 Kontaktwinkelmessergebnisse der Dodecanthiolat-SAM-Bildung aus ethanolischen Dodecanthioacetat-Lösungen (2) mit Ammoniakzugabe	51
3.4.7 Kurzübersicht der IRRAS-, XPS-, NEXAFS-, STM- Schichtcharakterisierungen der Dodecanthiolat-SAMs des Dodecanthiols (1) und des Dodecanthioacetats (2)	52
3.5 Zusammenfassung und Diskussion Dodecanthiolat-SAMs.....	55
3.6 Experimentaleil Dodecanthiolat-SAMs	57
3.6.1 Darstellung von Dodecanthioacetat (2)	57
3.6.2 Darstellung von Dodecanthiopivalat (3)	58
Literatur Dodecanthiolat-SAMs	59
4 Modifikation von Oberflächeneigenschaften	61
4.1 Gemischte SAMs	61
4.1.1 Herstellung gemischter SAMs durch strahlungsinduzierte Austauschreaktionen (Irradiation Promoted Exchange Reaction = IPER) ...	62
4.1.2 Abhängigkeit der SAM-Schädigung von der Strahlendosis und der Bestrahlungszeit	63
4.2 Zielsetzung IPER.....	65
4.3 Ergebnisse Synthesen IPER	66
4.3.1 Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2)	66
4.3.2 Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (3)	67
4.4 Kurzübersicht Schichtcharakterisierung der per IPER modifizierten HDT-SAMs durch IRRAS-, XPS-, NEXAFS- und Kontaktwinkelmessungen	69
4.5 Zusammenfassung und Diskussion IPER	71

4.6	Experimentaltteil IPER.....	72
4.6.1	Darstellung von 16-Bromhexadecansäure (1).....	72
4.6.2	Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2)	73
4.6.3	Versuchte Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2)	74
4.6.4	Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (3)	74
	Literatur IPER.....	76
5	Proteine	79
5.1	Proteinadsorption.....	80
5.1.1	Eigenschaften eines Proteins	81
5.2	Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Oberflächen.....	83
5.2.1	Mechanismus der Proteinadsorption	85
5.3	Eigenschaften des Polyethylenglycols (PEG).....	86
5.3.1	Der Mechanismus der Proteinresistenz	87
5.4	Die Bedeutung chemischer Oberflächengradienten	89
5.4.1	Darstellung chemischer Oberflächengradienten	91
5.4.2	SAM-Gradienten	91
5.4.3	Methoden der Gradientenerzeugung	92
5.4.4	Methoden der Erzeugung von Proteinresistenzgradienten	94
5.5	Zielsetzung des Projekts Biorepulsive Oberflächen: Darstellung eines Proteingradienten in einer biorepulsiven Matrix.....	96
5.6	Ergebnisse Synthesen Projekt Biorepulsive Oberflächen.....	98
5.6.1	Nomenklatur.....	98
5.6.2	Übersicht über die Darstellung von MeEG ₃ SO ₂ UnSH (8a), MeEG ₆ SO ₂ UnSH (8b) und MeEG ₃ SO ₂ UnSiCl ₃ (10a), MeEG ₆ SO ₂ UnSiCl ₃ (10b)	98
5.6.3	Syntheseroute A; Versuchte Darstellung von MeEG ₃ SH (4a).....	101
5.6.3.1	Modifizierte Darstellung von MeEG ₃ SH (4a)	101
5.6.3.2	Versuchte Darstellung von MeEG ₆ SUn (5b)	102
5.6.4	Syntheseroute B; Darstellung der Endverbindungen MeEG ₃ SO ₂ UnSH (8a), MeEG ₆ SO ₂ UnSH (8b) und MeEG ₃ SO ₂ UnSiCl ₃ (10a), MeEG ₆ SO ₂ UnSiCl ₃ (10b).....	104
5.7	Ergebnisse der Ellipsometrie im Projekt Biorepulsive Oberflächen: Untersuchung der biorepulsiven Eigenschaften von MeEG₃SO₂UnSH (8a), MeEG₆SO₂UnSH (8b), MeEG₃SO₂UnSiCl₃	

(10a) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (10b)	108
5.7.1 Ellipsometrische Untersuchung der Thiolat-SAMs von MeEG ₃ SO ₂ UnSH (8a) und MeEG ₆ SO ₂ UnSH (8b)	109
5.7.2 Ellipsometrische Untersuchung der Siloxan-SAMs von MeEG ₃ SO ₂ UnSiCl ₃ (10a) und MeEG ₆ SO ₂ UnSiCl ₃ (10b).....	110
5.7.3 Kurzübersicht der XPS-Schichtcharakterisierungen der per Elektronenstrahlung modifizierten EG _n SO ₂ UnSH-SAMs (n = 3 und 6)	112
5.8 Zusammenfassung und Diskussion Biorepulsive Oberflächen	116
5.9 Experimentaltteil Projekt Biorepulsive Oberflächen	119
5.9.1 Darstellung von MeEG ₃ SH (4a)	119
5.9.2 Versuchte Darstellung von Undec-10-en-1-thiol (11)	120
5.9.3 Versuchte Darstellung von Undec-10-en-1-thiol (11)	121
5.9.4 Darstellung von MeEG ₆ Cl (9b).....	121
5.9.5 Versuchte Darstellung von MeEG ₆ SUn (5b)	122
5.9.6 Versuchte Darstellung von MeEG ₆ SUn (5b)	123
5.9.7 Darstellung von MeEG ₃ SO ₂ Un (6a)	123
5.9.8 Darstellung von MeEG ₃ SO ₂ UnSiCl ₃ (10a).....	124
5.9.9 Darstellung von MeEG ₃ SO ₂ UnSiCl ₃ (10b).....	125
Literatur Biorepulsive Oberflächen	126
 6 Biosensoren	 134
6.1 Biosensoren auf SAM-Basis	136
6.1.1 Projekt „Amin-terminierte SAMs“	137
6.2 Zielsetzung innerhalb des Projekts „Amin-terminierte SAMs“	139
6.3 Ergebnisse Synthese Amin-terminierte Oberfläche	140
6.3.1 Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (9).....	140
6.3.2 Modifizierte Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (9).....	141
6.4 Ergebnisse „Amin-terminierte SAMs“ von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (9)	142
6.4.1 Untersuchung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs	142
6.4.2 Untersuchung der Oberflächenfunktionalisierung- der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mit TFAA	144
6.4.3 Ergebnisse der Untersuchung von 4-(4-Aminophenyl)- butanthiolat-SAMs mittels NEXAFS und XPS	146
6.5 Zusammenfassung und Diskussion Amin-terminierte Oberfläche	149

6.6	Experimental Teil Amin-terminierte Oberfläche.....	151
	Literatur Amin-terminierte Oberfläche.....	152
7	Intelligente Materialien.....	155
7.1	Azobenzol als molekularer Photoschalter.....	156
7.1.1	Eigenschaften der Azobenzol-Isomere (<i>cis</i> bzw. <i>trans</i>)	157
7.1.2	UV-Vis-Spektren der Azobenzolisomere.....	157
7.1.3	Isomerisierungsmechanismus beim photoinduzierten Schaltprozeß	158
7.1.4	Azobenzol-terminierte SAMs.....	160
7.2	Zielsetzung Azobenzolalkanthiolat-SAM	163
7.3	Ergebnisse Synthese Azobenzolalkanthiolat-SAM.....	165
7.3.1	Synthese der Azobenzolalkanthiole	165
7.3.2	Versuchte Darstellung des 4-[4-(<i>p</i> -Tolyldiazenyl)phenyl]butyl- ethanthioacetats (16a) mittels des Schlüsselmoleküls 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (39a)	166
7.3.3	Vorversuche zur Azokupplungsreaktion.....	167
7.3.4	Vorversuche zur Darstellung der Nitrosoverbindungen.....	167
7.3.5	Versuchte Darstellung von 4-Nitrosopyridin (44) und 4-(<i>p</i> -Tolyl-diazenyl)pyridin (45).....	168
7.3.6	Darstellung des 4-Aminophenylbutanols (3a) und des 4-Aminophenyl-propanols (3b)	169
7.3.6.1	Versuchte Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanols (3a).....	170
7.3.7	Versuchte Darstellung des 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)- diazenyl]phenyl}butylthioacetats (36a)	170
7.3.8	Darstellung der Azobenzolalkanthiole (26a , 27a , 28a , 29a , 30b , 33b); Optimierung der Entschützungsversuche	172
7.4	Zusammenfassung und Diskussion Azobenzolalkanthiolat-SAM.....	174
7.5	Experimentalteil Azobenzolalkanthiolat-SAM	177
7.5.1	Darstellung von 4-Nitrozimtalkohol (2b).....	177
7.5.2	Optimierte Darstellung von 4-Nitrozimtalkohol (2b).....	178
7.5.3	Darstellung von 4-Nitrophenylbutanol (2a).....	179
7.5.4	Darstellung von 4-Aminophenylbutanol (3a), (Allgemeine Arbeitsvorschrift)	180
7.5.5	Darstellung von 4-Aminophenylpropanol (3b).....	181
7.5.6	Versuchte Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanol (3a).....	181

7.5.7 Versuchte Darstellung von 4-[4-(<i>p</i> -Tolyldiazenyl)phenyl]- butylthioacetat (16a).....	182
7.5.8 Darstellung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]- phenyl}butanthiol (26a)	182
7.5.9 Darstellung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]- phenyl}butanthiol (26a)	183
7.5.10 Versuchte Darstellung von 4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]- butanthiol (28a)	184
7.5.11 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]- phenyl}butanthiol (29a)	185
7.5.12 Darstellung von 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}- propanthiol (30b).....	186
7.5.13 Versuchte Darstellung von 4-{[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]- diazenyl}benzotrinitril (33b).....	187
7.5.14 Versuchte Darstellung von 4-{[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]- diazenyl}benzotrinitril (33b).....	188
7.5.15 Darstellung von 4-{[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]- diazenyl}benzotrinitril (33b).....	189
7.5.16 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]- phenyl}butylthioacetat (35a).....	190
7.5.17 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]- phenyl}butylthioacetat (36a).....	190
7.5.18 Darstellung von <i>p</i> -Nitrozimtaldehyd (37)	191
7.5.19 Darstellung von 4-Nitrophenylbuttersäure (38)	192
7.5.20 Darstellung von 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (39a)	193
7.5.21 Darstellung von 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorid (40)	194
7.5.22 Darstellung von <i>p,p'</i> -Azoxytoluol (41)	195
7.5.23 Darstellung von <i>p</i> -Tolyl-4-(trifluormethyl)phenyldiazen (42).....	195
7.5.24 Darstellung von <i>p</i> -Tolyl-4-(trifluormethoxy)phenyldiazen (43).....	196
7.5.25 Darstellung von 4-Nitrosopyridin (44).....	197
7.5.26 Versuchte Darstellung von 4-(<i>p</i> -Tolyldiazenyl)pyridin (45).....	198
Literatur Azobenzolalkanthiolat-SAM	199

8	Metallabscheidung auf SAMs	206
8.1	Darstellung der Substrat/SAM/Metall-Sandwich-Konfiguration	208
8.2	Zielsetzung Pyridin-terminierte SAMs	211
8.3	Ergebnisse Synthesen des Projekts Pyridin-terminierte SAMs	212
8.3.1	Darstellung von 4,4`-(Dithiodimethyl)dipyridin (1)	212
8.3.2	Versuchte Darstellung von 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridin (2)	213
8.3.3	Darstellung von 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (2).....	214
8.4	Ergebnisse Pyridin-terminierte SAMs.....	215
8.4.1	Ellipsometrische Untersuchung der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs	215
8.4.2	Kontaktwinkel-Untersuchung der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs	216
8.4.3	IR-spektroskopische Ergebnisse 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs	219
8.5	Zusammenfassung und Diskussion Pyridin-terminierte SAMs.....	222
8.6	Experimentalteil Pyridin-terminierte SAMs	225
8.6.1	Darstellung von 2-(4-Pyridyl)ethanthioacetat (4).....	225
8.6.2	Darstellung von 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridin (2)	226
8.6.3	Darstellung von 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (3)	227
	Literatur Pyridin-terminierte SAMs	228
9	Feldeffekt-Transistor (FET)	230
9.1	Metal Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET).....	230
9.1.1	Organic Field-Effect Transistor (OFET).....	232
9.1.2	Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistor (SAMFET)	233
9.2	Zielsetzung Terphenyldithiol	236
9.3	Ergebnisse Synthesen Terphenylprojekt	237
9.3.1	Darstellung von Terphenyl-4,4`-di(ethanthiol) (3).....	237
9.3.2	Darstellung von 4,4`-Dimethylterphenyl (7).....	239
9.3.3	Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4`-di(ethanthiol) (3)	240
9.3.4	Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4`-di(ethanthiol) (3)	240
9.4	Zusammenfassung und Diskussion Terphenyldithiol.....	242
9.5	Experimentalteil Terphenyldithiol	244
9.5.1	Versuchte Darstellung von Terphenyl-4,4`-di(ethanthiol) (3).....	244

9.5.2 Darstellung von 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (4).....	245
9.5.3 Darstellung von Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)- ethylthioester (5)	245
9.5.4 Darstellung von Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobutter- säurethioester) (6).....	246
9.5.4.1 Darstellung von Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobutter- säurethioester) (6).....	247
9.5.5 Versuchte Darstellung von 4,4`-Dimethylterphenyl (7).....	248
9.5.6 Darstellung von Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboron- säurepinacolester)ethylthioester (8)	248
9.5.7 Darstellung von Terphenyl-4,4`-diacetonitril (9)	249
9.5.8 Darstellung von Terphenyl-4,4`-diessigsäure (10)	250
9.5.9 Darstellung von Terphenyl-4,4`-diethanol (11).....	251
Literatur Terphenyldithiol	252
10 Zusammenfassung.....	255
11 Summary	259
I Anhang	I
II Allgemeines zu den Experimentalteilen	I
a. Ausgangsverbindungen	I
b. Lösungsmittel.....	I
c. Versuchsdurchführung	I
d. Chromatographie	II
e. Gaschromatographie.....	II
III Analytik.....	III
a. Schmelzpunkte	III
b. NMR-Spektroskopie.....	III
c. Massenspektrometrie.....	III
d. IR-Spektroskopie	IV
e. Elementaranalyse	IV
IV Verwendete Substrate	IV
a. Goldsubstrate.....	IV
b. SiO ₂ -Substrate	IV

V	Vorbehandlung der Substrate	IV
	a. Goldsubstrate.....	IV
	b. Siliciumsubstrate.....	V
VI	Bildung von selbstanordnenden Monoschichten.....	V
	a. Monoschichten auf Goldsubstraten.....	V
	b. Monoschichten auf SiO ₂ -Substraten	VI
VII	Proteinadsorption auf Monoschichten	VI
VIII	Charakterisierung der Monoschichten	VI
	a. Kontaktwinkel.....	VI
	b. Ellipsometrie	VII
	c. Ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke nach erfolgter Proteinadsorption.....	VII
IX	Modifizierung von SAMs durch IPER.....	VIII
	a. Erzeugung gemischter SAMs durch Bestrahlen der Monoschichten mit Elektronen	VIII
	b. Prozedur der Austauschreaktion.....	IX
X	Darstellung von Gradienten durch Elektronenstrahlung	IX
XI	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien.....	X
XII	Formelschema	XVI
	3. Kapitel.....	XVI
	4. Kapitel	XVI
	5. Kapitel.....	XVII
	6. Kapitel.....	XVIII
	7. Kapitel.....	XIX
	8. Kapitel.....	XIX
	9. Kapitel.....	XX
XIII	Kristallstruktur von <i>p,p</i>'-Azoxytoluol (41)	XXI
XIV	Kristallstruktur von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (1).....	XXVI
XV	Kristallstruktur von 3-[4-(<i>tert</i>-Butoxycarbonylamino)phenyl]- propylmethansulfonat (5b).....	XXX

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AcSH	Thioessigsäure
AFM	A tom F orce M icroscopy (Rasterkraftmikroskopie)
Alox	Aluminiumoxid
AVV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
BOC	<i>tert-Butyloxycarbonyl</i>
Bu	Butyl
CVD	C hemical V apor D eposition
c-DNA	komplementäre D esoxy R ibonucleic A cid
DC	D ünnschicht ch romatographie
DMF	<i>N,N-Dimethylformamid</i>
DMSO	D imethyl s ulfoxid
DNA	D esoxy R ibonucleic A cid
RNA	R ibonucleic A cid
EE	E ssig e ster (Ethylacetat)
EG	E thylenglycol-Einheit
EPS	E xtrazelluläre P olymere S ubstanz
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
fcc	<i>face-centered cubic</i>
FET	F el e ffekt t ransistor
FTIR	F ourier T ransform I nfrared {Spectroscopy}
GC	G aschromatographie
hcp	<i>hexagonally closed-packed</i>
Hex	n-Hexan
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
IPER	I rradiation P romoted E xchange R eaction (strahlungsinduzierte Austauschreaktion)
i-PrOH	Isopropanol
IR	I nfrarot
IRRAS	I nfrared R eflection A bsorption S pectroscopy

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor</i>
MC	M ethylenchlorid (Dichlormethan)
MOF	<i>Metall-Organic Framework</i>
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy) (Kernresonanz-Spektroskopie)</i>
OEG	O ligoethylenglycol
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
PE	P etrolether (60/70)
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>
RIfS	reflektometrische I nterferenz S pektroskopie
RM	R esonant M irror
SAc	Thioacetylgruppe
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SAMFET	<i>Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistor</i>
SAW	<i>Surface Aoustic Wave</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance (Spectroscopy)</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TFAA	T rifluoro a cetic A nhydride (Trifluoressigsäureanhydrid)
THF	T etrahydrofuran
UV	U ltraviolett
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

1 Einleitung

Schon immer wurde danach gestrebt, Materialien zu entwickeln, die trotz Gewichtersparnis mehr Leistung erbringen und somit weniger Ressourcen, Zeit und Geld beanspruchen. Dieses Bestreben spielt auch in der chemischen und biologischen Analytik, der medizinischen Diagnostik (Sensoren) und der Mikroelektronik (elektronische Bauteile)^[1,2] eine große Rolle. In naher Zukunft wird die Miniaturisierung jedoch physikalische Grenzen erreichen, die mit den bisher angewendeten Methoden nicht mehr zu unterschreiten sind. Diese Problematik gewinnt daher stetig an Bedeutung. Durch die Verkleinerung der Bauteile z.B. im Bereich der Mikroelektronik wird die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen immer größer, was das starke Interesse der Wissenschaft und Wirtschaft an der Untersuchung und Modifizierung von Oberflächeneigenschaften erklärt. Ein System, mit dem die Oberflächeneigenschaften präzise eingestellt oder aber nach entsprechenden Wünschen gezielt verändert werden können, sind die sogenannten selbstanordnenden Monoschichten (**Self-Assembled Monolayers: SAMs**).^[3,4] Durch die Einführung der SAMs nimmt das Ziel, die Leistungsfähigkeit kleiner Bauteile zu erhöhen, realistische Züge an. Die Wahl der zur Beschichtung genutzten Moleküle entscheidet über die Oberflächeneigenschaften. Eine Kombination verschieden funktionalisierter Moleküle erlaubt die Darstellung gemischter SAMs. Diese Strategie ermöglicht eine feine Modulation des gewünschten Ergebnisses (z.B. Informationsweitergabe oder aber –speicherung). Im Bereich der Biosensorik kommen gemischte SAMs bei der Anbindung von spezifischen Rezeptoren oder aber der Immobilisierung bestimmter Biomoleküle zum Einsatz. Dazu wird das Molekül mit der gewünschten Eigenschaft in eine ansonsten inerte Matrix eingefasst.^[5-8]

Intelligente Oberflächen sollen durch die Verwendung von Molekülen, die auf äußere Reize (z.B. Licht) reagieren, aufgebaut werden.^[3,9,10] Andere Moleküle wiederum erlauben neue Ansätze im Bereich der Feldeffekttransistor-Herstellung, so z.B. die Anfertigung organischer Feldeffekttransistoren (OFETs).^[11] Allen Bereichen, in denen die selbstanordnenden Monoschichten zum Einsatz kommen, ist gemein, dass sowohl chemische Stabilität als auch die Reproduzierbarkeit der Oberflächeneigenschaften gewährleistet sein müssen.

1.1 Selbstanordnende Monoschichten

Das Prinzip der Selbstanordnung ist ein altbewährtes Konzept der Natur. Eines der bekanntesten Beispiele dürfte die DNA und deren Helixformation sein. Des Weiteren können die Faltung von Proteinen und die daraus resultierende Tertiär- und Quartärstruktur oder die Micellenbildung aus amphiphilen Lipiden genannt werden.^[12] Bei der Selbstanordnung handelt es sich um die spontane Bildung von thermodynamisch stabilen, definierten Strukturen, welche in der Natur durchaus mehrdimensional sein können.^[13-15] Die dabei wirkenden Kräfte sind oft van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die jeweils zu den schwachen Wechselwirkungen gezählt werden.

Die wissenschaftliche Untersuchung organischer Filme an Grenzflächen wurde 1757 von Franklin eingeleitet, welcher das Verhalten von Öl auf Wasser untersuchte. Es folgten 1891 Experimente von A. Pockels und L. Rayleigh, welche sich mit dem Einfluss amphiphiler Moleküle auf die Oberflächenspannung auseinandersetzten. Im Jahre 1917 untersuchte I. Langmuir die Schichtbildung amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche Wasser/ Luft.^[16] Dabei stellte er erste Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und der von ihnen ausgebildeten Schicht auf, wofür er 1932 den Nobelpreis erhielt. Nur kurze Zeit später, im Jahre 1935, gelang es K. Blodgett, die an der Grenzfläche Wasser/ Luft ausgebildeten Schichten auf feste Substrate zu übertragen.^[17] Diese so genannten Langmuir-Blodgett-Filme können mehrere, durchaus definierte Schichten besitzen, sind allerdings thermodynamisch instabil.^[18] Lediglich 10 Jahre später konnten *Zisman et al.* erste Monoschichten von chemisorbierten Molekülen auf festen Oberflächen erzeugen und über die Jahre weiterentwickeln.^[19] 1983 gelang es *R. G. Nuzzo* und *D. L. Allara*, das heutige System von selbstanordnenden Monoschichten zu entwickeln.^[20] Der entscheidende Unterschied zwischen Langmuir-Blodgett-Filmen und SAMs ist, dass erstere physisorbierte, SAMs jedoch chemisorbierte Monoschichten amphiphiler Moleküle ausbilden. Die selbstanordnenden Monoschichten besitzen daher eine definierte Schicht, welche aufgrund der Chemisorption thermodynamisch stabil ist. *G. Nuzzo* und *D. L. Allara* konnten bei ihren Experimenten eine spontane Bildung einer Monoschicht beobachten, nachdem sie Goldoberflächen mit Dialkyldisulfiden behandelt hatten. Dieses System wurde 1989 von *C. Bain* und *G. M. Whitesides* durch die

Abscheidung von Thiolen auf Goldoberflächen erweitert. Die Charakterisierung der erhaltenen SAMs lieferte vergleichbare Ergebnisse wie bei den Dialkyldisulfid-SAMs.^[21] Aufgrund der Eigenschaft des Goldes, gegenüber vielen Chemikalien und Luft inert zu sein, kommen Goldsubstrate in der SAM-Forschung besonders häufig zum Einsatz. Durch die hohe Affinität des Goldes zu Schwefel und der damit gewährleisteten selektiven Adsorption von Thiolen, Disulfiden und Thiolaten entstehen stabile Thiolat-Gold-Bindungen (S-Au). Dies und die gute Leitfähigkeit des Goldes erklären das Interesse der Mikrosystemtechnik an Thiolat-Gold-SAMs, welche z.B. der Sensordarstellung dienen sollen.

Inzwischen rücken immer öfter SAMs auf anderen Substratmaterialien wie Stahl,^[22] Glas^[23] oder auch Siliziumdioxid^[24] in den Mittelpunkt der Forschung. Diese sind im Hinblick auf deren Nutzungsmöglichkeit in technischen Anwendungsgebieten wie z.B. Korrosionsschutz, Modifizierung von Elektrodenoberflächen oder der Herstellung von Biosensoren interessant.^[25-27]

1.1.1 Aufbau eines Alkanthiolat-SAMs auf Gold

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Systemen, bei denen organische Moleküle mit den entsprechenden Substraten hochgeordnete und dichtgepackte selbstanordnende Monoschichten bilden. Die wichtigsten Kombinationsmöglichkeiten sind in der *Abbildung 1.1* dargestellt.

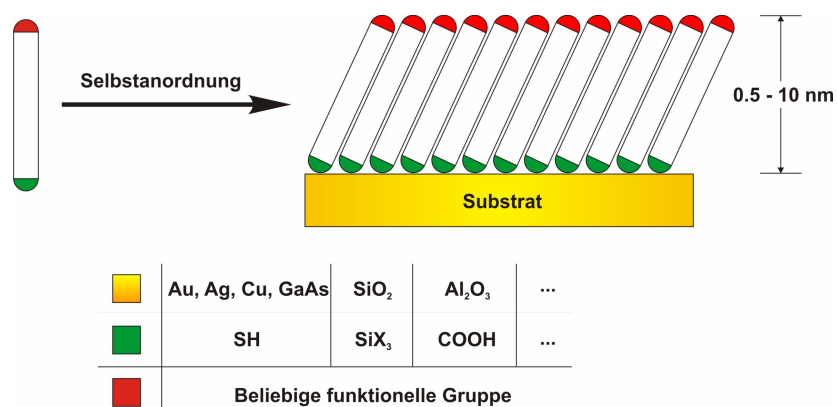


Abbildung 1.1 : Schematischer Aufbau selbstanordnender Monoschichten.

Thiole, Disulfide oder aber auch Thioacetate können wie gezeigt nicht nur auf Gold hochgeordnete und dichtgepackte SAMs bilden, sondern auch auf den Münzmetallen Silber, Kupfer und teilweise auch auf Verbindungshalbleitern wie Galliumarsenid. Durch die Verwendung von Molekülen mit Trichlorsilyl- oder Trialkoxysilyl-Gruppen entstehen auf Glas oder Siliciumdioxid die Alkylsiloxan-SAMs.^[28,29] Alkylphosphonat-SAMs wiederum gehen aus der Interaktion von oxidischen Metalloberflächen mit Fettsäuren und Alkylphosphonsäuren hervor.^[30-34] Alle Moleküle, welche für die Bildung von SAMs genutzt werden, besitzen einen analogen Aufbau (*Abbildung 1.1*). Sie bestehen aus einer Ankergruppe, einer Brücke (genannt Spacer) und einer Kopfgruppe. Die Ankergruppe ist der Teil des Moleküls, mit dem eine starke Bindung zum Substrat ausgebildet wird. Die Kopfgruppe bildet die Grenzfläche zwischen dem SAM und dem umgebenden Medium. Sie bestimmt durch ihre Funktionalität maßgeblich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des SAMs. Das strukturgebende Element ist der Spacer. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den benachbarten, schichtbildenden Molekülen sind entscheidend für die Ordnung und die Packungsdichte des SAMs. Handelt es sich bei dem Spacer um eine aliphatische Kette, so sind die intermolekularen Wechselwirkungen ausschließlich van-der-Waals-Wechselwirkungen, welche energetisch in der Größenordnung von 2 kJ/mol pro CH₂-Gruppe liegen.^[35] Durch Röntgenbeugungsexperimente^[8] und Infrarotspektroskopie^[36,37] konnte ermittelt werden, dass die Alkylketten von Alkanthiolat-Gold-SAMs um ca. 30° gegenüber der Oberflächennormalen verkippt sind (*Abbildung 1.2*).^[38]

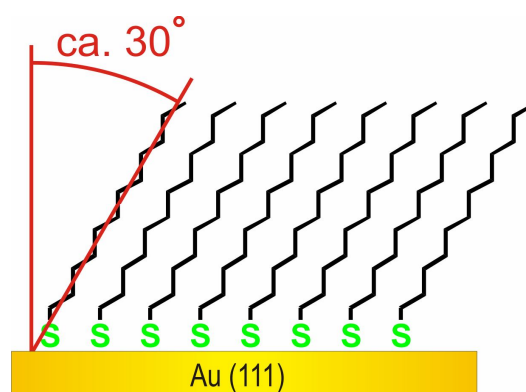


Abbildung 1.2 : Alkanthiolat-SAM auf einer Goldoberfläche.

Dieser Kippwinkel der Moleküle führt zu einer Maximierung der van-der-Waals-Kontakte zwischen den benachbarten Molekülen. Die Alkylketten der schichtbildenden Moleküle nehmen dabei eine *all-trans*-Konformation ein.^[37]

Für die Stabilität der organischen Schicht ist zudem auch die Länge der aliphatischen Kette in den Alkanthiolen entscheidend. So wurde gezeigt, dass Schichten von Alkanthiolen mit längeren Ketten meist die zuvor berechnete Schichtdicke erreichen. Im Gegensatz dazu sind Monoschichten aus kurzkettigen Alkanthiolen oft dünner als die berechneten Schichtdickendaten vermuten ließen, was auf unvollständig ausgebildete Schichten hinweist. Je nach Literatur wird eine kritische Kettenlänge, unterhalb derer eine unvollständige Schichtbildung erfolgt, von vier bis sieben C-Atomen angegeben.^[8,36-40] Es sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, dass auch bei langkettigen Alkanthiolen ungeordnete Schichten auftreten können, sofern es der Kopfgruppe möglich ist, mit dem Substrat oder aber anderen funktionellen Gruppen zu interagieren (*Abbildung 1.3*).^[41]

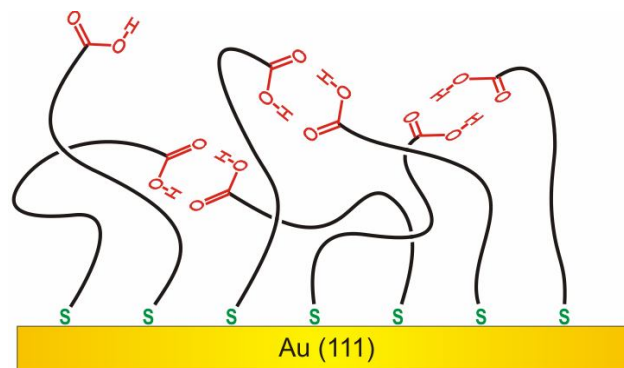


Abbildung 1.3 : Ungeordneter Alkanthiolat-SAM auf einer Goldoberfläche, hervorgerufen durch eine starke Kopfgruppen-Interaktion.

Diese Art der Wechselwirkung ist durch die Nutzung in sich starrer Spacereinheiten vermeidbar. Eine Verwendung aromatischer Brücken kann die Verbiegung aufgrund der rigiden Konformation der Phenylringe verhindern. Dies führt dazu, dass die Untersuchung arylterminierter SAMs in den Forschungsmittelpunkt rückt.^[42-46] Die Schichtstruktur wird weiterhin durch den *odd-even*-Effekt bestimmt. Dabei bedingt die Anzahl der CH₂-Gruppen des Spacers die Orientierung der Kopfgruppe relativ zur Oberflächennormalen. Eine genauere Betrachtung soll bei der Besprechung von SAMs, die eine Alkankette als Spacer und eine aromatische Kopfgruppe besitzen, erfolgen.

Im Bereich der Alkanthiolat-SAMs wurden die folgenden Projekte, deren detaillierte Beschreibung in späteren Kapiteln abgehandelt wird, bearbeitet. Zum einen wurde das Dodecylthioacetat in hochreiner Form hergestellt, um damit Monoschichten auf Goldoberflächen zu erzeugen.^[47] Dabei stand die Untersuchung der Schichtstruktur und der Schichtqualität des gebildeten SAMs im Mittelpunkt des Interesses (Kapitel 3). Das zweite Projekt befasste sich mit der Herstellung des Mercaptohexadecanols und der Mercaptohexadecansäure.^[48] Beide Moleküle wurden für die Herstellung von gemischten SAMs genutzt, wobei eine strahlungsinduzierte Austauschreaktion (irradiation promoted exchange reaction, IPER) genutzt wurde. Diese Methode gewinnt bei der Erzeugung genau definierter gemischter SAMs oder aber bei der Gradientenerzeugung immer mehr Bedeutung (Kapitel 4). Im dritten Projekt geht es um die Synthese bioresistenter Alkanthiole. Nach dem Aufbau eines bioresistenten SAMs sollen in diesen gezielt Defekte durch Elektronenstrahlung eingebaut werden. Das vorgestellte Verfahren könnte den Aufbau eines Proteingradienten in einer ansonsten bioresistenten Matrix ermöglichen (Kapitel 5).^[49]

1.1.2 SAMs aus aromatischen Thiolen

Selbstanordnende Monoschichten aus aromatischen Thiolen sind deutlich seltener untersucht worden. Der Grund dafür ist, dass die aromatischen Moleküle im Gegensatz zu den aliphatischen Thiolen nicht kommerziell erhältlich sind. Das Thiophenol stellt dahingehend eine Ausnahme dar. Die Charakterisierung der SAMs des Thiophenols ergab jedoch, dass keine geordnete Schicht ausgebildet wird und das Molekül daher nicht zur SAM-Darstellung zu gebrauchen ist.^[50] Trotz der meist aufwendigen Synthese der aromatischen Thiole bietet ihre Verwendung als SAM-bildende Moleküle deutliche Vorteile.

Auf einer Oberfläche gebundene aromatischen Thiole unterliegen ebenfalls einer Verkippung gegenüber der Oberflächennormalen. Der Verkippungswinkel beträgt je nach verwendetem Molekül zwischen 20° und 27° und ist somit im Vergleich zu dem Winkel, den die Alkanthiole einnehmen (30°), etwas kleiner.^[42,51] Auch die intermolekularen Wechselwirkungen, die zur Stabilisierung des SAMs beitragen, haben mehrere Ursachen. Während die van-der-Waals-Wechselwirkungen bei den Alkanthiolen als einzige SAM-stabilisierende Komponente zu nennen sind,

liegt bei den aromatischen Thiolen zudem eine Interaktion der Protonen eines aromatischen Ringes mit dem π -System des benachbarten aromatischen Ringes vor und übt daher einen zusätzlichen stabilisierenden Effekt aus. Bei der Betrachtung eines aus Oligophenylmolekülen bestehenden SAMs zeigt sich eine sogenannte Fischgräten-Struktur (*Abbildung 1.4*). Diese ist das Resultat der oben beschriebenen Wechselwirkungen, welche zur Folge haben, dass sich die Phenylringe des Oligophenylthiol-SAMs gegeneinander verdrehen.

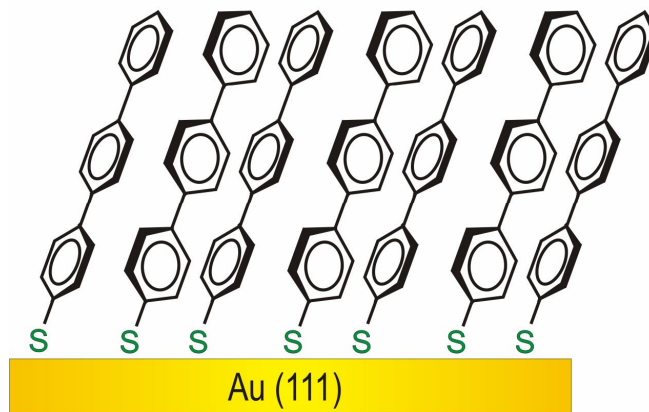


Abbildung 1.4 : Fischgräten-Struktur aromatischer Thiol-SAMs auf einer Goldoberfläche.

Die in Abschnitt 1.1.1 erwähnten Vorteile aromatischer Thiol-SAMs sollen nochmals hervorgehoben werden. So verhindert das starre Molekülgerüst eine Interaktion der Kopfgruppen mit dem Substrat oder aber anderen funktionellen Gruppen. Weiterhin bedingt das konjugierte π -System eine erhöhte Leitfähigkeit, was die Verwendung aromatischer Moleküle in der Mikroelektronik zunehmend attraktiv macht.^[52]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, ein Terphenylsystem aufzubauen, das an den endständigen Ringen jeweils eine Thiolethylgruppe in para-Position besitzt. Durch die Charakterisierung der entsprechenden SAMs sollten Erkenntnisse zur Schichtstruktur und Schichtqualität gewonnen werden (Kapitel 9).

1.1.3 SAMs aus Alkanthiolen mit aromatischen Kopfgruppen

Wie schon zuvor erwähnt, hängt die Orientierung der Kopfgruppe bei Alkanthiolen von der Anzahl der CH_2 -Gruppen in der unterliegenden Alkylkette ab.^[53] Dieses als *odd-even*-Effekt bezeichnete Phänomen konnte insbesondere

bei der Beschichtung von Oberflächen mit aryl-alkyl-Molekülen beobachtet werden, bei denen eine aromatische Kopfgruppe über eine Alkankette an die Thiolfunktion gebunden ist. Für den Aufbau solcher aryl-alkyl-terminierter SAMs wurden vielfach bi- und terphenylterminierte aliphatische Thiole genutzt, in deren SAMs eindrucksvoll die Existenz des kettenlängenabhängigen *odd-even*-Effektes sichtbar wird (*Abbildung 1.5*).^[46,54]

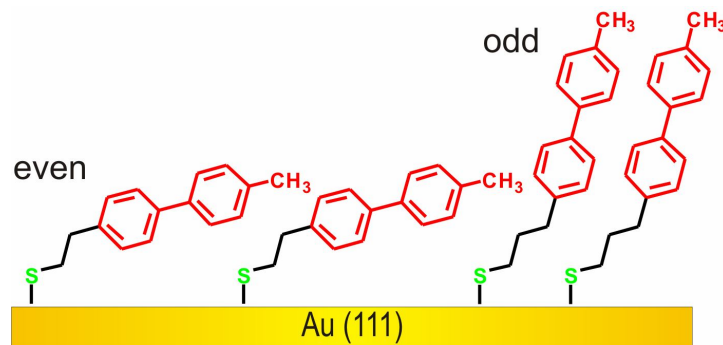


Abbildung 1.5 : *Odd-even*-Effekt für biphenylterminierte Alkanthiol-SAMs.

Die Folgen des *odd-even*-Effektes sind, wie *Abbildung 1.5* zeigt, offensichtlich. Je nachdem, ob eine gerade oder ungerade Anzahl an CH_2 -Gruppen in der Spacereinheit vorliegen, zeigt die Biphenylgruppe einen anderen Kippwinkel gegenüber der Oberflächennormalen.^[46,54] Entscheidend für das Auftreten des Effektes ist die Art der Hybridisierung der Metall-Schwefel-Bindung. So liegt im Falle einer Goldoberfläche eine sp^3 -Hybridisierung vor, bei der der Bindungswinkel 104° beträgt. Besitzt die Verbindung eine starre aliphatische Brücke mit einer ungeraden Anzahl an CH_2 -Gruppen in *all-trans*-Konformation, so ergibt sich eine weniger geneigte Orientierung der Biphenyl-Kopfgruppe. Im Falle einer Silberoberfläche liegt eine sp -Hybridisierung mit einem Bindungswinkel von 180° vor, wodurch die weniger geneigte Orientierung der Biphenylgruppe durch eine *even*-Konfiguration der Moleküle herbeigeführt wird.^[43,45] Da in dieser Arbeit lediglich Goldoberflächen eingesetzt wurden, erübrigt sich eine weitere Erläuterung der Phänomene auf Silberoberflächen. Bei der *odd*-Konfiguration der Moleküle auf Goldoberflächen liegt neben der aufrechteren Orientierung der Kopfgruppe auch eine höhere Packungsdichte des SAMs vor. Für Moleküle der *even*-Konfiguration zeigt sich, dass die Packungsdichte um 25% reduziert und die Kopfgruppe stärker geneigt ist.^[55] Insgesamt ist diese Anordnung ungünstig für

optimale Ketten-Ketten-Wechselwirkungen, was letztlich Folgen für die Stabilität der Schicht hat. So führen z.B. eine stärkere Neigung der Biphenylgruppe und die daraus resultierende geringere Packungsdichte zu einer verminderten Resistenz gegenüber Thiolataustauschreaktionen.^[55]

Im Bereich dieser SAMs, bei denen eine aromatische Kopfgruppe mit einer Alkankette an die Thiolankergruppe gebunden ist, sind ebenfalls drei Projekte vorzustellen. Zum einen wurden zwei Pyridindisulfide hergestellt, deren Alkankette ein bzw. zwei CH₂-Gruppen enthielt (Kapitel 8). Da auf Pyridin-SAMs Metalle abgeschieden werden können, sind sie im Bereich der Mikroelektronik von großem Interesse.^[56] Zu diesem Zweck müssen die SAMs gut geordnet und dichtgepackt sein, weshalb zuerst mittels IR-Spektroskopie geklärt wurde, ob hochgeordnete SAMs von diesen Molekülen zu erhalten sind.^[57] Ein *odd-even*-Effekt konnte auch bei diesem System trotz der kurzen Alkankette per Ellipsometrie andeutungsweise nachgewiesen werden. In einem weiteren Projekt ging es um die Herstellung von Azobenzolalkanthiolen (Kapitel 7). Bei diesen Molekülen war es entscheidend, dass die Alkankette zwischen Thiolfunktion und Kopfgruppe kein Heteroatom enthält, da dies für gewöhnlich zu einer Verzerrung in der Alkankette führt. Zudem wurden die Moleküle mit unterschiedlich langen Alkanketten als Spacer versehen, um den *odd-even*-Effekt gezielt untersuchen zu können.^[58,59] Ein Nebenprojekt bei der Azoalkanthiolsynthese sah vor, das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol herzustellen, welches in der Microarrayentwicklung als Referenzsubstanz dienen soll (Kapitel 6). Die exponierten Aminogruppen auf solchen Chips dienen zur kovalenten Anbindung sensorisch aktiver Proteine oder DNA-Abschnitte. Zudem können Amin-terminierte SAMs auch direkt metallisiert oder zu in situ Derivatisierungszwecken genutzt werden.^[60]

1.2 Mechanismus der SAM-Bildung

Thiole können sowohl aus Lösung als auch aus der Gasphase auf das Gold aufgebracht werden. Die Ausbildung der Monoschicht erfolgt dabei in zwei Schritten. Zuerst findet eine schnelle Adsorption der Moleküle statt, wodurch 90% der Monoschicht innerhalb weniger Minuten ausgebildet werden. Im anschließenden, langsameren, zweiten Schritt wird die Monoschicht komplettiert.^[61] Innerhalb dieses Schrittes findet neben der Oberflächendiffusion

auch die Desorption und Adsorption von Molekülen statt. Somit können Moleküle verschoben, freie Adsorptionsplätze besetzt und Defekte revidiert werden. Der zweite Schritt kann als zweidimensionale Kristallisation beschrieben werden und kann in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration, der Wahl des Lösungsmittels sowie dem verwendeten Molekül eine Zeitperiode von einigen Minuten bis zu einigen Tagen beanspruchen. Dieser Adsorptionsprozess wird in der Literatur als Langmuir-Adsorption beschrieben, was der Komplexität des im Detail betrachteten Vorgangs allerdings nicht gerecht wird.^[62] Zu dessen hinreichender Beschreibung werden letztlich komplexe kinetische Modelle benötigt.^[63]

Die bei der Bildung der Thiolat-SAMs aus Thiolen ablaufende Reaktion wird mittels folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Über den vorliegenden Mechanismus wurde lange kontrovers diskutiert. Erst der Nachweis von molekularem Wasserstoff bei der SAM-Bildung im Ultrahochvakuum führte zur allgemeinen Akzeptanz des vorgestellten Mechanismus, da dies für eine Wasserstoffabspaltung bei der Gold-Schwefel-Bindungsbildung spricht.^[64] Der entsprechend postulierte Mechanismus beschreibt die Bindungsbildung wie folgt:

Bei der Annäherung des Thiols an das Goldsubstrat wird die Schwefel-Wasserstoffbindung aufgrund eines Elektronentransfers vom Gold auf den Schwefel geschwächt. Die Schwefel-Wasserstoffbindung wird gebrochen und der Schwefel adsorbiert an eine *top*-Position des Goldes (*Abbildung 1.6*). Das Thiolat bewegt sich im Anschluss zu der Gleichgewichtsposition, nämlich der *hollow*-Position, der Goldoberfläche. XPS- und FTIR-Daten sprechen zusätzlich dafür, dass die auf Gold gebundene Spezies einem Thiolat entspricht.^[45]

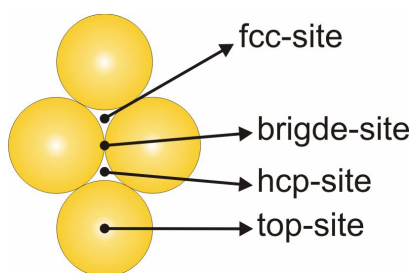


Abbildung 1.6: Mögliche Adsorptionsplätze in einer Au(111) Elementarzelle.^[65]

Ältere Untersuchungen durch Heliumbeugung und Rasterkraftmikroskopie ließen vermuten, dass Alkanthiole auf einer Goldoberfläche (111) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ Überstruktur ausbilden. Somit wäre die Einheitszelle der Monoschicht (**B**) gegenüber der Einheitszelle des Goldes (111) (**A**) um den Faktor $\sqrt{3}$ gestreckt und um 30° gedreht (*Abbildung 1.7*).

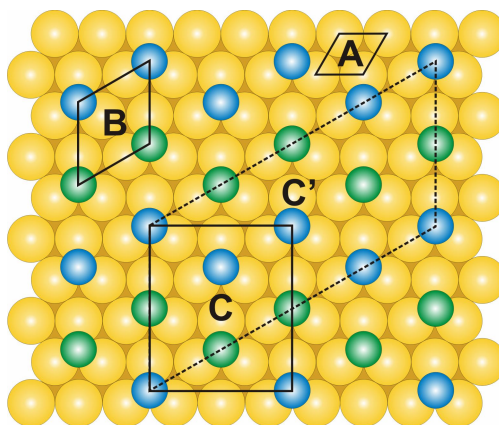


Abbildung 1.7: Struktur eines Alkanthiolat-SAMs auf Gold(111); **A:** Elementarzelle des Goldes, **B:** $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur des Alkanthiolat-SAMs, **C:** $p(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur, **C':** $c(4 \times 2)$ -Überstruktur des SAMs.

Untersuchungen von Alkanthiolat-SAMs mit Rastertunnelmikroskopie und Röntgenbeugung ergaben, dass die experimentellen Befunde mittels einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Überstruktur alleine nicht zu erklären waren.^[66] Die erhaltenen Erkenntnisse beschreiben die Struktur des Alkanthiolat-SAMs auf Gold durch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur mit einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur (**C'**), bzw. der äquivalenten $p(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur (**C**). In dieser Struktur liegen zwei inäquivalente Orientierungen der Alkylketten vor.^[8,67] Diese inäquivalenten Thiolatzentren sind in der *Abbildung 1.7* durch grüne und blaue Punkte dargestellt.^[38]

Neuere Arbeiten deuten auf tiefer gehende Ursachen der Überstrukturen hin, bei denen eine Reorganisation der Goldoberfläche involviert ist. So zeigten *Scoles et al.* auf, dass die Struktur der SAMs nicht nur von den lateral wirkenden van-der-Waals-Interaktionen der Alkylketten, sondern auch von ungeordnet vorliegenden Grenzflächengoldatomen bestimmt wird. Diese Unordnung der ersten Goldschicht ist wiederum das Ergebnis der Schwefel-Gold-Wechselwirkungen,

welche eine energetisch vorteilhafte brückenartige RS-Au-SR Struktur bedingen (Abbildung 1.8).^[68,69]

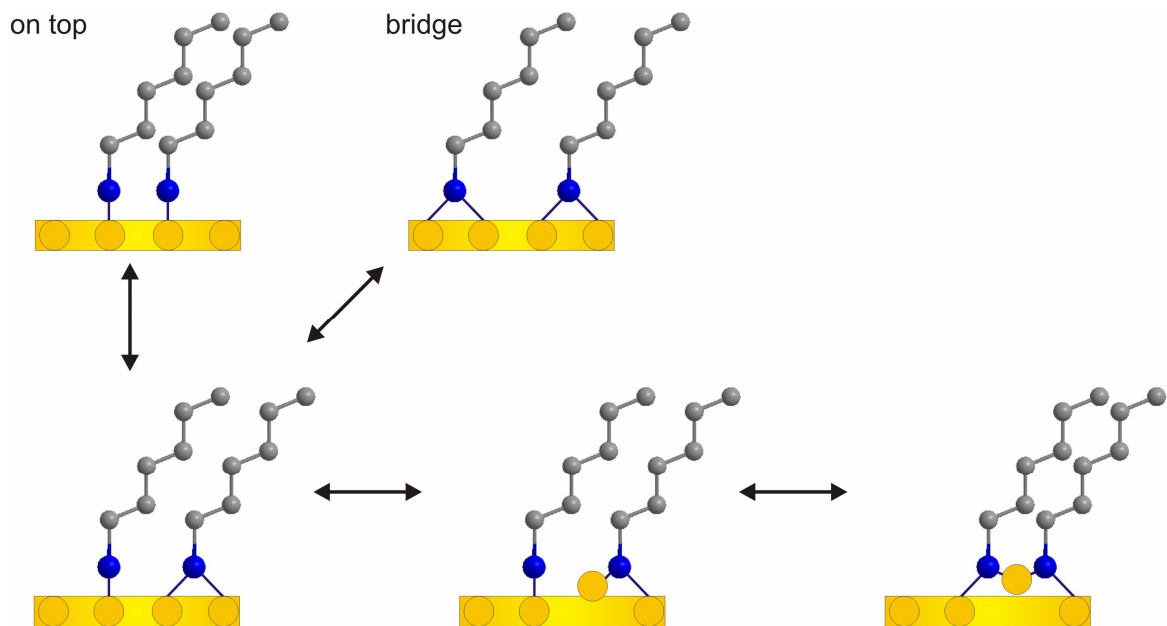


Abbildung 1.8: Schema der Bildung der brückenartigen RS-Au-SR Struktur.

1.3 Siloxan-SAM

Siloxan-SAMs weisen, verglichen mit Thiolat-SAMs, deutliche Unterschiede in der Struktur auf. So bestehen die Schichten aus Polymeren, bei denen die einzelnen Moleküle über Si-O-Bindungen verknüpft sind (Abbildung 1.9).^[70-73] Auch sind die Alkylketten laut NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Spectroscopy)-Untersuchungen gegenüber der Oberflächennormalen wenig bis gar nicht verkippt.^[74] Dies sollte eigentlich die Bildung einer hochgeordneten Monoschicht ermöglichen. Generell sind Siloxan-Schichten jedoch ungeordneter als vergleichbare Thiolat-Schichten. Dies liegt insbesondere daran, dass die Si-O-Bindung stärker ist als die Schwefel-Gold-Bindung, wodurch eine Umordnung der Moleküle nach dem primären Adsorptionsschritt unterbunden wird und die Schicht somit einen deutlich inhomogeneren Aufbau aufweist. Zudem scheinen auch die Alkylkettenlänge und die Abscheidungsbedingungen eine wichtige Rolle zu spielen. So ist ein molekülspezifischer Wassergehalt der Abscheidungslösung für den Aufbau hochgeordneter Schichten wichtig, da durch die Anwesenheit von Wasser die Ausbildung der reaktiven Spezies (Alkylsilanole) erfolgt. Daher

eignen sich vor allem Toluol oder Benzol als Lösungsmittel, da sie zum einen die entsprechende Menge Wasser lösen können, welche für die Bildung der reaktiven Spezies notwendig ist, zum anderen der reaktiven Spezies erlauben, ohne weitere Behinderungen auf dem Substrat zu chemisorbieren.^[73] Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass längerkettige Alkylsilane wohl aufgrund der stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen eine dichtere Packung einnehmen, in der die Moleküle eine *all-trans*-Konformation annehmen und aufrecht angeordnet sind, was letztlich zum Aufbau geordneter Schichten führt.^[74]

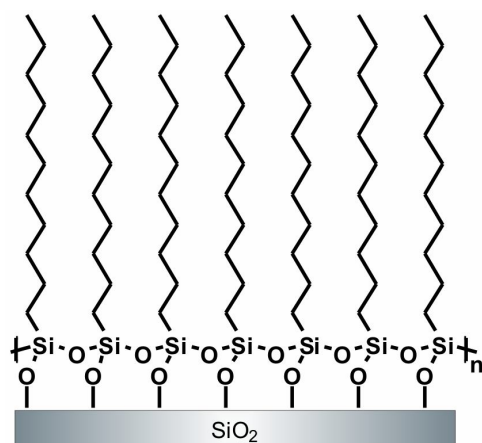


Abbildung 1.9: Alkylsiloxan-SAM auf einer Siliciumdioxidoberfläche.

1.4 Mechanismus der Siloxan-SAM-Bildung

Bei der genaueren Betrachtung von Glasoberflächen oder nativen Oxidschichten des Siliciums zeigt sich, dass diese mit einer Hydroxylfunktion terminiert sind. Sogar in lösungsmittelfreier Umgebung besitzen diese Oberflächen einen mehrschichtigen Wasserfilm. Daher reagieren die Alkylsilane auch bei Verwendung eines wasserfreien Lösungsmittels nicht direkt mit der Hydroxylfunktion der Oberfläche.^[75] Sie werden durch die auf der Oberfläche physisorbierten Wassermoleküle zu Alkylsilantriolen hydrolysiert und adsorbieren im Anschluß auf dem vorliegenden Wasserfilm.^[70] Zum Aufbau hochgeordneter Schichten sollte das Lösungsmittel jedoch den molekülspezifischen Wassergehalt nicht unterschreiten. Die auf dem Wasserfilm adsorbierten Moleküle sind noch durch Diffusion auf dem Film beweglich und können auf zwei miteinander konkurrierenden Wegen weiterreagieren.^[72] So kann erstens eine Anbindung an die Oberflächenhydroxylfunktion erfolgen, wodurch das Molekül immobilisiert

wird. Zweitens führt eine Quervernetzungsreaktion (cross linking) dazu, dass die Alkylsilantriole an bereits auf dem Wasserfilm adsorbierte Silanolmoleküle binden.^[71] Da die Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenanbindung im Vergleich zu der der Quervernetzung klein ist und zudem hinreichend große Diffusionsgeschwindigkeiten vorliegen, kommt es zu einer starken Quervernetzung der Moleküle. Die entstehenden, hochgeordneten Oligosiloxan-Aggregate sind ebenfalls beweglich und bilden nach der Anbindung auf der Oberfläche immobilisierte Inseln aus. Mittels der Quervernetzung können wiederum andere Moleküle oder Aggregate an die Inseln andocken, wodurch sie fixiert und anschließend an die Oberfläche gebunden werden. Innerhalb einer jeden Insel kann die Orientierung der Moleküle leicht differieren. Eine Immobilisation der Inseln könnte daher gleichzeitig zu einer Domänenbildung führen, was wiederum den Aufbau einer inhomogenen Schicht zur Folge hätte. Die Ausdehnung der Inseln schreitet so lange voran, bis die Oberfläche vollständig bedeckt ist.^[71,73]

Die Geschwindigkeit der SAM-Bildung ist anfänglich durch das Vorhandensein der vielen mobilen Aggregate und Moleküle auf dem Wasserfilm sehr hoch. Die mit der steigenden Bedeckung abnehmende Anzahl mobiler Teilchen auf dem Wasserfilm führt zu einer starken Geschwindigkeitsabnahme, wodurch mit einer vollständigen SAM-Bildung erst nach 15 Stunden zu rechnen ist.^[71] Werden keine wasserfreien Lösungsmittel verwendet, so können die Oligosiloxan-Aggregate nicht nur am Wasserfilm der Oberfläche, sondern auch in der Lösung entstehen. Das gebildete Siloxan-Konstrukt ist anschließend im Stande, ebenfalls auf der Oberfläche immobilisiert zu werden. Mit steigendem Wassergehalt wächst jedoch die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Multilagen.^[73,75] Moleküle, die zum Aufbau von Siloxan-SAMs genutzt werden, benötigen eine Trichlorsilan- oder aber Trimethoxysilan-Ankergruppe. Dabei zeigen Trichlorsilanmoleküle eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber dem Wasser auf der Oberfläche oder aber den Hydroxylfunktionen der Oberfläche als Trimethoxysilanmoleküle, wodurch die entsprechenden Silanole, welche die eigentliche reaktive Spezies darstellen, schneller gebildet werden.^[74] Die geringere Reaktivität der Trimethoxysilanmoleküle hat zur Folge, dass die Moleküldichte aufgrund der unvollständigen lateralen Polymerisation geringer ist, was in leicht inhomogeneren Schichten resultiert.

Ein dieses Themengebiet involvierendes Projekt beinhaltete den Aufbau bioresistenter Moleküle, welche auf Siliciumwafern eine bioresistente Matrix ausbilden sollten. Durch das gezielte Generieren von Defektstellen mittels Elektronenstrahlung wurde anschließend versucht, einen Proteingradient zu erzeugen (Kapitel 5).

Literatur Einleitung

- [1] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568-594.
- [2] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *33*, 791-804.
- [3] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [4] J. C. Love, L. A. Estro, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [5] C. Boozer, J. Ladd, C. Shengfu, Y. Qiuming, J. Homola, J. Shaoyi, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6967-6972.
- [6] D. S. Chaki, K. Vijamohanan, *Biosens. Bioelectron.* **2002**, *17*, 1-12.
- [7] K. E. Komolov, I. I. Senin, P. P. Philippov, K. W. Koch, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1228-1234.
- [8] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-256.
- [9] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438-6462.
- [10] V. Chechik, M. C. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1161-1171.
- [11] A. Kraft, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 163-165.
- [12] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669-1680.
- [13] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362.
- [14] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312-1319.
- [15] L. Isaacs, D. N. Chin, N. Bowden, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley VCH, Heidelberg/New York, **1998**, 1-46.
- [16] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- [17] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022.
- [18] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1315-1328.
- [19] A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, **1998**, Academic Press, San Diego.
- [20] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- [21] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.

-
- [22] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4576-4585.
- [23] Z. Yang, J. A. Galloway, H. Yu, *Langmuir* **1999**, *15*, 8405-8411.
- [24] Y. Du, S. S. Saavedra, *Langmuir* **2003**, *19*, 6443-6448.
- [25] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81-96.
- [26] E. Ostuni, R. G. Chapman, M. N. Liang, G. Meluleni, G. Pier, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, *17*, 6336-6388.
- [27] M. C. Pirrung, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1326-1341.
- [28] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffman, G. Friedbacher, *Langmuir* **2004**, *20*, 5599-4604.
- [29] S. Song, S. Ren, J. Wang, S. Yang, J. Zhang, *Langmuir* **2006**, *22*, 6010-6015.
- [30] C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, T. Prozorov, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, A. Gedanken, *Langmuir* **1999**, *15*, 7111-7115.
- [31] B. Adolph, E. Jähne, G. Busch, X. Cai, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 646-652.
- [32] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2006**, *22*, 6469-6472.
- [33] U. Harm, R. Bügler, W. Fürbeth, *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 1-11.
- [34] J. G. Van Alsten, *Langmuir* **1999**, *15*, 7605-7614.
- [35] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, **1991**, Academic Press, San Diego.
- [36] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.
- [37] K. D. Truong, P. A. Rowntree, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19917-19926.
- [38] A. Terfort, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, **2003**.
- [39] C. A. Alves, E. A. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222-1227.
- [40] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
- [41] H.-J. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze, C. Wöll, *Langmuir* **1997**, *13*, 4943-4947.

- [42] H.-J. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12069-12074.
- [43] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14462-14469.
- [44] A. Shaporenko, J. Müller, T. Weidner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2232-2233.
- [45] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389-9401.
- [46] K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6888-6894.
- [47] M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3762-3764.
- [48] N. Ballav, A. Shaporenko, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7772-7782.
- [49] S. Krakert, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Terfort, **submitted to Phys. Chem. Chem. Phys.** **2009**.
- [50] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir* **1993**, *9*, 2974-2981.
- [51] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408-2415.
- [52] B.-H. Huisman, J. J. P. Valetton, W. Nijssen, *Adv. Mater.* **2003**, *23*, 2002-2005.
- [53] H. S. Kato, J. Noh, M. Hara, M. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9655-9658.
- [54] H. T. Rong, S. Frey, Y. J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582-1593.
- [55] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989-4996.
- [56] G. C. Herdt, D. R. Jung, A. W. Czanderna, *Progr. Surf. Sci.* **1995**, *50*, 103-129.
- [57] J. Liu, L. Stratmann, S. Krakert, M. Kind, F. Olbrich, A. Terfort, C. Wöll, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 120-127.
- [58] S. Krakert, A. Terfort, *Austra. J. Chem.* **accepted September 2009**.

-
- [59] H. G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedwald, V. Ivanova, D. M. Kolb, S. Sakong, A. Gross, A. Romanyuk, M. Büttner, P. Oelhafen, *Nature Materials* **2006**, *5*, 394-399.
- [60] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2849-2860.
- [61] A. Ulman, *Characterization of Organic Thin Films*, **1995**, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [62] T. Imae, H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9218-9224.
- [63] K. Raiber, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2005**.
- [64] C. Kodama, T. Hayashi, H. Nozoye, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169*, 264-267.
- [65] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258-3268.
- [66] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **1994**, *10*, 2853-2856.
- [67] E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, D. Anselmetti, H.-J. Güntherodt, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1994**, *10*, 2869-2871.
- [68] R. Mazzarello, A. Cossaro, A. Verdini, R. Rousseau, L. Casalis, M. F. Danisman, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 016102(1)-016102(4).
- [69] A. Cossaro, R. Mazzarello, R. Rousseau, L. Casalis, A. Verdini, A. Kohlmeyer, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, M. L. Klein, G. Scoles, *Science* **2007**, *321*, 943-946.
- [70] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- [71] R. Baustia, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* **2003**, *19*, 6590-6593.
- [72] M. M. Sung, C. Carraro, O. W. Yauw, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1556-1559.
- [73] M. E. McGovern, K. M. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 3607-3614.
- [74] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, *Langmuir* **1995**, *11*, 512-518.
- [75] Y. Wang, M. Liebermann, *Langmuir* **2003**, *19*, 1159-1167.

2 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen

Die zur Oberflächencharakterisierung von Monoschichten auf Gold und Silizium in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Methoden sind zum einen die Ellipsometrie und zum anderen die Kontaktwinkelmessung. Mit Hilfe der Ellipsometrie wird die Schichtdicke der Monolagen bestimmt, wodurch erste Auskünfte über den Bedeckungsgrad der Oberfläche erhalten werden. Die Kontaktwinkelmessung von wässrigen Lösungen auf den Schichten wurde genutzt, um Aussagen über die Benetzbarkeit der Oberfläche zu treffen. Die jeweils ermittelten Ergebnisse zeigen auf, ob ein gut geordneter SAM entstanden ist. In den nächsten Abschnitten werden die Messprinzipien der genannten Analysemethoden detailliert erläutert.

2.1 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie handelt es sich um eine optische Messmethode, die erstmalig Ende des 19. Jahrhunderts zur Anwendung kam. Der deutsche Physiker P. Drude untersuchte anhand der Mineralien Tellurwismut und Antimonglanz die phasenempfindliche Reflexion an Grenzflächen mit polarisiertem Licht.^[1,2] Die dabei entdeckten Zusammenhänge finden bis heute in der Ellipsometrie als Drude-Näherung Verwendung. Die Entwicklung mikroelektronischer Komponenten und die damit einhergehende Notwendigkeit der Charakterisierung dünner Schichten verhalf der Ellipsometrie, sich als Analysemethode durchzusetzen. Die per Ellipsometrie ermittelbaren Größen sind der Brechungsindex der Schicht und die Schichtdicke, von z.B. SAMs oder Proteinfilmern, welche mit einer Genauigkeit von bis zu 1 Å bestimmt werden können.^[1] Das Messprinzip der Ellipsometrie beruht auf der Änderung des Polarisationszustandes des von einer Probe reflektierten Lichtes. Vorteile der Ellipsometrie sind, dass sie zum einen zerstörungsfrei arbeitet, zum anderen vielfältig einsetzbar ist, da als einzige Voraussetzung gegeben sein muss, dass die zu vermessende Probe Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektieren kann.^[3]

2.1.1 Polarisiertes Licht

Das Licht ist definiert als transversale elektromagnetische Welle, bei der der elektrische Feldvektor \vec{E} und der magnetische Feldvektor \vec{H} rechtwinklig aufeinander und gleichzeitig im rechten Winkel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes \vec{r} stehen. Beide Vektoren schwingen in Ebenen, die senkrecht aufeinander stehen und sich in einer Geraden schneiden, welche wiederum der Lichtstrahl bei seiner Ausbreitung durchläuft (*Abbildung 2.1*). In der Literatur wird üblicherweise der Vektor \vec{E} genutzt, um die Polarisation des Lichtes zu beschreiben.^[3,4]

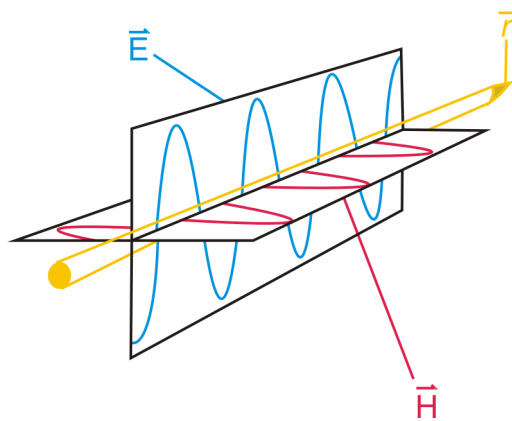


Abbildung 2.1: Linear polarisiertes Licht dargestellt als elektromagnetische Welle.

Bei der emittierten Lichtstrahlung der Sonne oder einer Glühlampe handelt es sich um unpolarisiertes Licht, bei welchem der elektrische Feldvektor \vec{E} in alle Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes \vec{r} oszilliert. Bei polarisiertem Licht hingegen, welches mittels Polarisationsfiltern oder unter bestimmten Bedingungen durch Reflexion an Grenzflächen erzeugt werden kann, oszillieren die elektrischen Feldvektoren \vec{E} aller Photonen in einer Richtung. Beschreibt der elektrische Feldvektor \vec{E} in der Projektion entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtes eine Ellipse oder einen Kreis, so liegt elliptisch bzw. zirkular polarisiertes Licht vor.

2.1.2 Reflexion von Licht an einer Oberfläche

Wird Licht an einer Oberfläche reflektiert, so wird durch diese Oberfläche ein Koordinatensystem vorgegeben. Durch die Oberfläche, die Oberflächennormale (steht senkrecht zur Oberfläche) und den ein- bzw. ausfallenden Lichtstrahl wird die Einfallsebene genau definiert. Diese Vorgabe eines Bezugssystems ermöglicht die Zerlegung der ein- bzw. ausfallende Lichtwelle (entspricht dem E-Vektor) in eine senkrecht (s-) und parallel (p-) zur Einfallsebene oszillierende Komponente E_s und E_p (Abbildung 2.2).^[2,4]

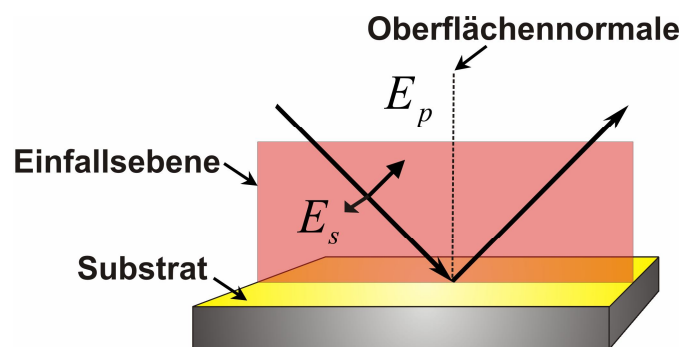


Abbildung 2.2: Reflexion eines, in einen s und p Anteil zerlegten, Lichtstrahls an einer Oberfläche.

Wird der Zustand der Polarisation durch die Überlagerung zweier orthogonaler, linear polarisierter Lichtwellen beschrieben, führt dies zu dem Jones-Vektor (Gleichung 2.1).

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |E_p| e^{i\delta_p} \\ |E_s| e^{i\delta_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

E_p und E_s beschreiben die jeweiligen Amplituden der s- bzw. p-Komponente des Lichtes, während δ_p und δ_s der Beschreibung der Phasen dienen.

Die Polarisationszustände werden nachfolgend mittels der Werte für δ_p und δ_s beschrieben (Gleichung 2.2-2.4).

1. linear polarisiertes Licht: $\delta_p - \delta_s = n\pi$ (für $n = 0, 1, 2, \dots$) Gleichung 2.2

2. zirkular polarisiertes Licht: $\delta_p - \delta_s = \pi/2$ und $|E_p| = |E_s|$ Gleichung 2.3

3. elliptisch polarisiertes Licht: $\delta_p \neq \delta_s$ und $|E_p| \neq |E_s|$ Gleichung 2.4

2.1.3 Reflexion von Licht an Mehrschichtsystemen

Trifft eine Lichtwelle auf eine Grenzfläche zweier Medien, so wird der Lichtstrahl zu einem gewissen Teil reflektiert, währenddessen der andere Teil des Lichtstrahls, unter Änderung der Strahlenrichtung, gebrochen wird (*Abbildung 2.3*).

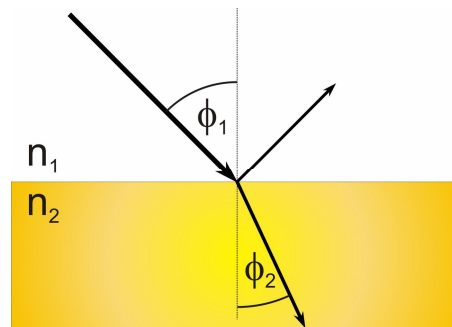


Abbildung 2.3: Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls an einer Phasengrenze.

Diese Gesetzmäßigkeit ist als Snellsches Gesetz (*Gleichung 2.5*) bekannt, welches den Zusammenhang zwischen den Brechungsindices der beteiligten Medien (n_1 und n_2) und dem Winkel des einfallenden (ϕ_1) und gebrochenen Lichtes (ϕ_2) relativ zur Oberflächennormalen wiedergibt.

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad \text{Gleichung 2.5}$$

n_1 und n_2 sind die Realteile der Brechungsindices der zwei optisch unterschiedlichen Medien. Für den Fall, dass eine Absorption (Extinktion) des Lichtes durch ein nicht transparentes Medium (z.B. Metalle) erfolgt, muss von einem komplexen Brechungsindex ausgegangen werden (*Gleichung 2.6*).^[5]

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

n = Brechungsindex

k = Extinktionskoeffizient

Der komplexe Brechungsindex setzt sich zusammen aus einem Realteil (n) und einem imaginären Teil (k). Liegen transparente Medien vor (z.B. Glas), so findet keine Extinktion statt und der Extinktionskoeffizient (k) ist gleich null, wodurch \tilde{n} lediglich von n abhängig ist.

Da n und k von der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls abhängig sind, muss im Falle einer Ellipsometriemessung die Wellenlänge sowohl bekannt als auch konstant sein.

Erfolgt eine Reflexion an der Phasengrenze eines Mediums, so verändern sich neben den Amplituden der s- und p-Anteile des Lichtes auch der Phasenunterschied. Die Amplitudenänderung wird mittels der Fresnelschen Gleichung beschrieben (*Gleichungen 2.7 und 2.8*)^[6]:

$$r_{1,2}^p = \frac{\tilde{n}_2 \cdot \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cdot \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cdot \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cdot \cos \phi_2} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

$$r_{1,2}^s = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cdot \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cdot \cos \phi_2} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

$r_{1,2}^p$ und $r_{1,2}^s$ sind definiert als Reflexionskoeffizienten der s- und p-Komponenten des Lichtes. Mittels dieser Koeffizienten wird das Verhältnis der Amplitude der reflektierten Lichtwelle zur Amplitude der einfallenden Lichtwelle angegeben.

Wird eine dünne Schicht auf die Oberfläche aufgebracht, so muss das obige System (*Abbildung 2.3*) um ein Medium erweitert werden (*Abbildung 2.4*).

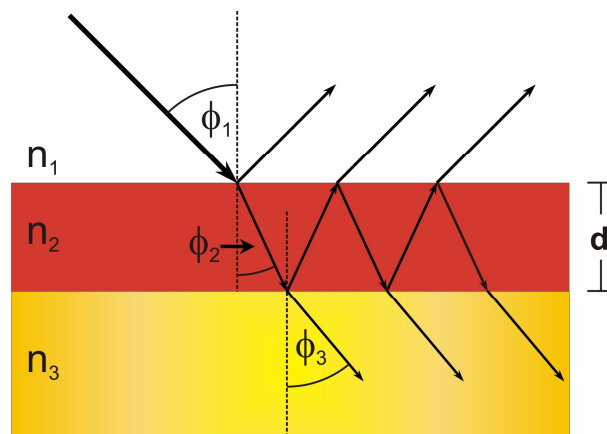


Abbildung 2.4: Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls an einem beschichteten Substrat.

In einem beschichteten Substrat erfolgt die Reflexion und Brechung einer Lichtwelle, wie zuvor schon beschrieben, an der Phasengrenze der Medien 1 und 2. Die gebrochene Lichtwelle durchläuft das zweite Medium, um an der Phasengrenze der Medien 2 und 3 wiederum zum Teil reflektiert und gebrochen zu werden. Die reflektierte Welle trifft im Anschluss wieder auf die Phasengrenze der Medien 1 und 2, an der neuerlich eine Reflexion und Brechung stattfindet. Der Teil der Lichtwelle, welcher gebrochen wurde, verlässt das Mehrschichtsystem endgültig, wohingegen der zurückreflektierte Anteil wieder auf die Phasengrenze der Medien 2 und 3 treffen wird. Diese Mehrfachreflexion in der zweiten Schicht ergibt eine resultierende reflektierte Welle, die sich aus vielen Teilwellen, welche wiederum unterschiedliche Wege in der zweiten Schicht zurückgelegt haben, zusammensetzt.

Die Filmphasendicke β beschreibt die Phasenverschiebung der s- und p-Anteile, welche die reflektierte Lichtwelle durch die Mehrfachreflexion innerhalb der zweiten Schicht an deren Phasengrenzen erfährt (*Gleichung 2.9*).

$$\beta = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{\lambda} \right) \cdot \tilde{n}_2 \cdot \cos \phi_2 \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Die Addition der verschiedenen Teilwellen, aus denen letztlich die reflektierte Welle resultiert, ergibt eine unendliche geometrische Reihe für die Gesamtreflexionskoeffizienten R^p und R^s (*Gleichungen 2.10 und 2.11*).^[5]

$$R^p = \frac{r_{1,2}^p \cdot r_{2,3}^p \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{1,2}^p \cdot r_{2,3}^p \cdot e^{-2i\beta}} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

$$R^s = \frac{r_{1,2}^s \cdot r_{2,3}^s \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{1,2}^s \cdot r_{2,3}^s \cdot e^{-2i\beta}} \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Die aufgeführten *Gleichungen 2.10* und *2.11* besitzen jedoch nur dann Gültigkeit, wenn die laterale Ausdehnung des Filmes die Größe der Schichtdicke übersteigt. Erst in einem solchen System ist die Anzahl der mehrfach reflektierten Teilwellen

in guter Näherung als unendlich zu betrachten, was wiederum die Voraussetzung dafür ist, die geometrische Reihe als unendlich ansehen zu können.

2.1.4 Bestimmung der Schichtdicke von SAMs auf Metallsubstraten

Die *Gleichungen 2.10* und *2.11* zeigen, dass im Falle einer Reflexion des Lichtes an einer Grenzfläche zweier Medien sowohl die Phase als auch die Amplitude des s- und p-Anteils einer Lichtwelle sich unabhängig voneinander ändern können, sofern R^p und R^s unterschiedliche Werte besitzen. Mit *Gleichung 2.12* wird die Differenz der Phasen (δ) zwischen dem s- und p-Anteil der einfallenden (*ein*) und ausfallenden (*aus*) Lichtwelle beschrieben.

$$\Delta = (\delta_p^{\text{aus}} - \delta_s^{\text{aus}}) - (\delta_p^{\text{ein}} - \delta_s^{\text{ein}}) \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Die Amplitudenänderung bei der Reflexion kann mit der *Gleichung 2.13* beschrieben werden:

$$\tan \psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} = \frac{\frac{|E_p^{\text{aus}}|}{|E_p^{\text{ein}}|}}{\frac{|E_s^{\text{aus}}|}{|E_s^{\text{ein}}|}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Die Einführung der komplexen Größe ρ , die das Verhältnis der Gesamtreflexionskoeffizienten beschreibt, führt zur Grundgleichung der Reflexions-Ellipsometrie (*Gleichung 2.14*).

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

Das Lösen der *Gleichung 2.14* wird durch die Tatsache erschwert, dass ρ eine Funktion aus neun Größen darstellt (die Real- und Imaginärteile der drei beteiligten Brechungsindices, die Schichtdicke, der Einfallswinkel und die Wellenlänge des verwendeten Lichtstrahls). Das Hinzuziehen einiger Näherungen ermöglicht eine Vereinfachung der komplexen Gleichung.

Bei der Bestimmung von Schichtdicken dünner organischer Filme (*Abbildung 2.4*) wird für die oberste Schicht, die üblicherweise Luft oder Vakuum ist, ein Brechungsindex von 1 eingesetzt. Die zweite Schicht ist die organische Schicht. Für sie wird der Brechungsindex der bulk-Substanz herangezogen, welcher meist literaturbekannt oder mit einfachen Mitteln zu bestimmen ist. Die dritte Schicht ist das Substrat. Der Brechungsindex wird vor der Belegung des Substrates mit einer Monoschicht ellipsometrisch bestimmt und ist daher bekannt.

Ist die betrachtete Schichtdicke wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, welches bei der Messung Verwendung findet, so können Δ und ψ nach der Drude-Näherung als linear abhängig von der Schichtdicke der organischen Schicht angesehen werden.^[1,2,7] Die Werte von ψ zeigen vor und nach der Belegung nur geringe Unterschiede an, so dass nur die Änderung von Δ bei der Schichtdickenbestimmung Verwendung findet (*Gleichung 2.15*).^[8] Lediglich bei der Untersuchung dickerer Schichten sind beide Größen, Δ und ψ , zu berücksichtigen.

$$\Delta_{\text{belegt}} - \Delta_{\text{unbelegt}} = C_{\Delta} \cdot d$$

Gleichung 2.15

$$C_{\Delta} = \left(\frac{180}{\pi} \right) \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{\cos \phi_1 \sin^2 \phi_1 (\cos^2 \phi_1 - \alpha) (1 - 1/n_2^2)}{(\cos^2 \phi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2}$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2} \quad \text{und} \quad \alpha_1 = \frac{2n_3 k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

λ = Wellenlänge des Lichtes, hier: 632.8 nm.

2.1.5 Bestimmung der Schichtdicke von SAMs auf Siliciumdioxidoberflächen

Wenn organische Schichten auf Silicium abgeschieden werden, ist im Allgemeinen eine weitere Schicht zu berücksichtigen, da sich auf dem Silicium meist eine transparente Oxidschicht befindet. Bei vielen organischen Schichten tritt aber der Sonderfall auf, dass die Brechungsindices des organischen Materials ($n = 1.45$) und der Oxidschicht ($n = 1.46$)^[9] annähernd gleich groß sind

und somit optisch als eine Schicht zu betrachten sind (*Abbildung 2.5*). Das Vierschichtsystem vereinfacht sich dadurch zu einem Dreischichtsystem, bei dem die Dicke der mittleren Schicht nach *Gleichung 2.15* berechnet werden kann. Die Schichtdicke der Monolage ist jedoch nur unter der Annahme zu bestimmen, dass die Oxidschicht unverändert bleibt.

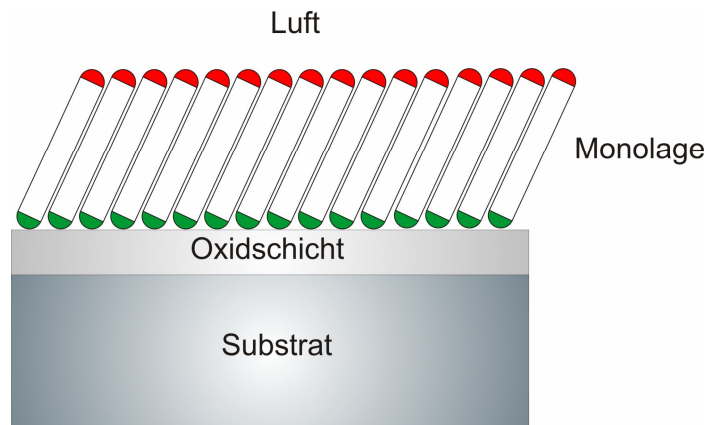


Abbildung 2.5: Beispiel für ein Vierschichtsystem. Die Monolage und die Oxidschicht werden aufgrund ähnlicher Brechungsindices als eine Schicht angesehen.

Unter diesen Bedingungen lässt sich die Dicke der Monoschicht bestimmen, wenn die Dicke der Oxidschicht vor der Belegung bestimmt wurde.

2.1.6 Messprinzip der Ellipsometrie

Das in dieser Arbeit verwendete Ellipsometer besitzt einen rotierenden Analysator. Der Laserstrahl passiert dabei zuerst einen Polarisator, dessen Polarisationssebene gegenüber der Einfallsebene um 45° verdreht vorliegt. Das linear polarisierte Licht durchläuft anschließend ein $\lambda/4$ -Plättchen. Dabei handelt es sich um ein optisch anisotropes Element, mit dessen Hilfe die Polarisation und die Phase des passierenden Lichtes geändert werden kann. In diesem Fall wird das linear polarisierte Licht in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt und trifft als solches auf die Probe. Das Licht wird dort, wie in *Abschnitt 2.1.3* beschrieben, reflektiert und ändert dadurch seine Polarisation erneut. Das reflektierte Licht trifft auf den rotierenden Analysator, welcher einem drehbaren Polarisator entspricht. Am Endpunkt des Strahlenganges trifft das Licht auf den Photodetektor, welcher die Intensität des ankommenden Lichtes ermittelt (*Abbildung 2.6*). Die

Analysatorrotation hat zur Folge, dass die am Detektor gemessene Lichtintensität einer zeitlichen Oszillation unterliegt.

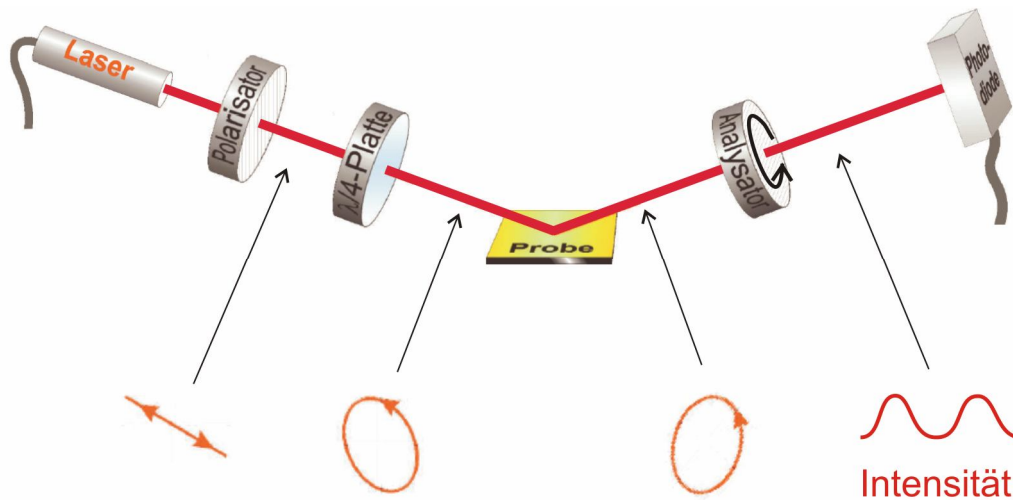


Abbildung 2.6: Instrumenteller Aufbau einer Ellipsometriemessung.^[10]

2.1.7 Schichtdickenbestimmung durch Ellipsometrie

Für die Bestimmung der Schichtdicke einer organischen Monolage müssen zuerst Δ und ψ für das Substrat und anschließend die entsprechenden Werte des beschichteten Substrates ermittelt werden. Zu beachten ist dabei, dass die Messungen an denselben Stellen des Substrates erfolgen sollte, da die Werte für Δ und ψ an verschiedenen Orten des Substrates stark variieren können. Mit den Gleichungen 2.16 und 2.17 kann dann aus den Wertepaaren von Δ und ψ die Schichtdicke des aufgetragenen SAMs bestimmt werden. Für die Berechnung muss der Brechungsindex abgeschätzt werden. Dabei findet der Brechungsindex der bulk-Substanz Verwendung, welcher literaturbekannt sein kann oder aber leicht zu bestimmen ist. Im Allgemeinen liegen die Brechungsindizes für organische Monoschichten zwischen 1.35 und 1.60. Im Falle bekannter Schichtdicken können alternativ die Brechungsindizes berechnet werden. In dieser Arbeit wurde bei der Schichtdickenbestimmung aliphatischer SAMs ein Brechungsindex von $n = 1.45$ und bei Arylalkyl-SAMs ein Brechungsindex von $n = 1.50$ eingesetzt.

2.2 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung ist, wie die Ellipsometrie, eine zerstörungsfreie Meßmethode, bei der das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung gemessen wird. Generell geben die Messergebnisse indirekt Auskunft darüber, ob die gewünschte Schichtbildung erfolgte. Zudem lassen die Messergebnisse Aussagen über die Oberflächenenergie, die Rauigkeit der betrachteten Oberfläche und über die Ordnung der gebildeten Monoschicht zu. Wird ein Tropfen auf eine Oberfläche aufgebracht, so bildet er eine für die Oberflächenenergien charakteristische Tropfenform aus, welche sich durch den Kontaktwinkel θ (der Winkel zwischen den zwei Vektoren σ_{lv} , σ_{sl}) an der Phasengrenze fest (s)/ flüssig (l)/ gasförmig (v) beschreiben lässt. Der Wert für den Kontaktwinkel ist von den drei Grenzflächenspannungen σ_{sl} (Grenzfläche fest/ flüssig), σ_{sv} (fest/ gasförmig), σ_{lv} (flüssig/ gasförmig) abhängig (Abbildung 2.7).

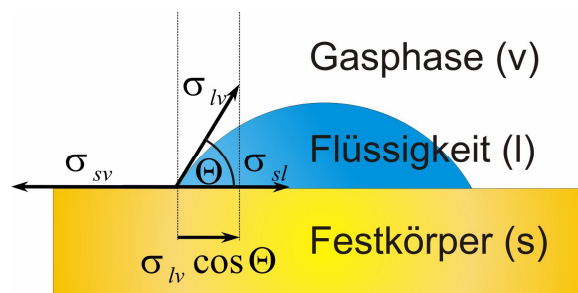


Abbildung 2.7: Grenzflächenspannungen σ und Kontaktwinkel θ bei einem Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche.

Die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen (l) und der gasförmigen (v) Phase σ_{lv} wird Oberflächenspannung genannt. Die intermolekularen Kräfte (Kohäsionskräfte) innerhalb des Wassertropfens führen dazu, dass Flüssigkeiten möglichst kleine Oberflächen aufweisen. Das kleinste Verhältnis Oberfläche zu Volumen findet sich in der Kugelform wieder, wodurch die Flüssigkeiten möglichst kugelförmige Tropfen bilden. Die Grenzflächenspannung zwischen der festen (s) und der gasförmigen (v) Phase σ_{sv} wird durch die Oberflächenenergie beschrieben. Die Grenzflächenspannung σ_{sl} wirkt zwischen der festen (s) und flüssigen (l) Phase.

Young gelang es 1805, eine Beziehung zwischen den drei Grenzflächenspannungen σ_{sl} , σ_{sv} , σ_{lv} und dem Kontaktwinkel θ herzustellen. Dieser Zusammenhang wird durch die Youngsche-Gleichung^[4] beschrieben (*Gleichung 2.18*):

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \theta \quad \text{Gleichung 2.18}$$

2.2.1 Messprinzip der Kontaktwinkelmessung

Die Messung der Kontaktwinkel θ_{adv} und θ_{rec} erfolgt mittels der *sessile drop*-Methode und wird im Folgenden beschrieben (*Abbildung 2.8*).^[11]

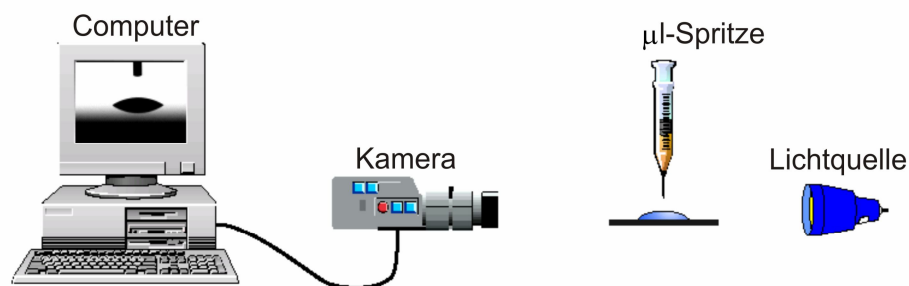


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau einer Kontaktwinkelmessung.

Der Wassertropfen wird mit Hilfe einer Mikroliterspritze auf die Oberfläche der Probe aufgebracht. Die Rückseite der Probe wird beleuchtet und durch eine Kamera ein Bild an den Computer übermittelt. Die entsprechende Software wertet die Konturen des Wassertropfens nach der Young-Laplace-Methode, welche den Schwereinfluss auf die Tropfenform berücksichtigt, aus und berechnet den Kontaktwinkel. Der fortschreitende Kontaktwinkel θ_{adv} ergibt sich aus der Berechnung der Konturen des, nach der obigen Beschreibung, aufgetragenen Wassertropfens. Die Ermittlung des zurückziehenden Kontaktwinkels θ_{rec} erfolgt, indem mit der Mikroliterspritze so lange Wasser aus dem Tropfen entfernt wird, bis sich die Kontaktfläche unter dem Tropfen verringert.

Die Kontaktwinkel θ von Flüssigkeiten auf Oberflächen können Werte zwischen 0° und 180° annehmen. Beträgt der Kontaktwinkel 0° , so ist die Oberfläche des Feststoffes aufgrund einer großen Oberflächenenergie komplett benetzt. Wird ein Wert in der Nähe von 180° für den Kontaktwinkel ermittelt, so liegt eine äußerst kleine Oberflächenenergie vor und der Flüssigkeitstropfen bildet eine Kugelform aus, welche die Oberfläche idealer Weise nur in einem Punkt berührt. Oberflächen mit einem Kontaktwinkelwert für Wasser von über 90° nennt man hydrophob. Im Gegensatz dazu weisen Werte, die unterhalb 90° liegen, auf hydrophile Oberflächen hin (*Abbildung 2.9*).

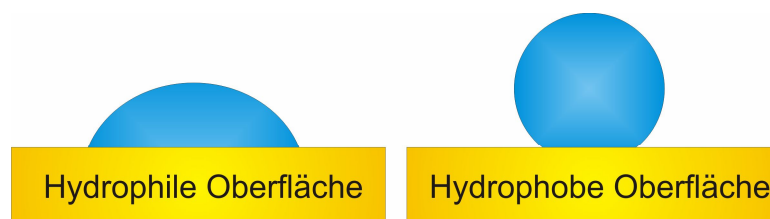


Abbildung 2.9: Wassertropfen auf einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche.

Die Young-Laplace-Gleichung beschreibt ein idealisiertes System, welchem eine vollkommen glatte Oberfläche zugrunde liegt. Die realen Oberflächen wiederum besitzen eine gewisse Rauigkeit, welche einen Einfluss auf die so genannte Kontaktwinkelhysterese haben kann. Die Kontaktwinkelhysterese beschreibt die Differenz zwischen dem fortschreitenden Kontaktwinkel θ_{adv} (advancing contact angle) und dem zurückziehenden Kontaktwinkel θ_{rec} (receding contact angle) und nimmt mit zunehmender Rauigkeit des Substrates zu (*Abbildung 2.10*).^[11-15]

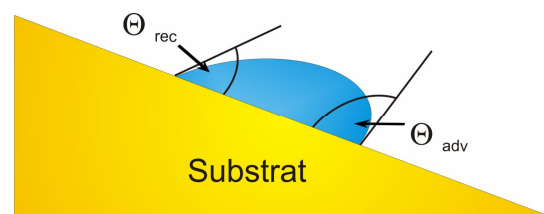


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des zurückziehenden θ_{rec} und fortschreitenden θ_{adv} Kontaktwinkels.

2.3 Der photoelektrische Effekt

Heinrich Hertz entdeckte 1887 den photoelektrischen Effekt, kurz genannt Photoeffekt, welcher von Philipp Lenard 1900 eingehender untersucht wurde. Der Photoeffekt beschreibt, dass Elektronen bei Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung hinreichend kurzer Wellenlänge (Röntgen-, UV-Strahlung) aus einer Metalloberfläche herausgeschlagen werden.^[16,17]

Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen ist jedoch nicht abhängig von der Lichtintensität. Einstein gelang es 1905, durch das Verwenden von Plancks Idee der Energiequantisierung, eine Erklärung des photoelektrischen Effektes zu finden. Er postulierte, dass Licht nicht kontinuierlich im Raum verteilt ist, sondern vielmehr in kleinen Paketen, den Photonen, quantisiert vorliegt. Die Energie des Photons definierte er mit $h\nu$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Lichtes ist. Somit wird ein durch Licht aus der Metalloberfläche herausgeschlagenes Elektron die Energie genau eines Photons erhalten. Die Energie des Photons muss, um eine Freisetzung des Elektrons zu ermöglichen, mindestens so groß sein wie die Bindungsenergie des getroffenen Elektrons. Die Erhöhung der Lichtintensität kann demnach zwar mehr Elektronen aus der Metalloberfläche lösen, die kinetische Energie der einzelnen Elektronen erhöht sich jedoch nicht. Durch Photonen herausgelöste Elektronen werden entsprechend als Photoelektronen bezeichnet.^[16]

2.3.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Mitte der 50-er Jahre konnte erstmals ein Zusammenhang zwischen der Energie von Photoelektronen und der chemischen Umgebung der angeregten Oberflächenatome nachgewiesen werden. 1981 gelang es Siegbahn, neben der oberflächensensitiven Detektion von Elementen auch Aussagen über deren chemische Umgebung zu treffen.^[18]

Das Messprinzip beruht auf der zuvor beschriebenen Anregung von Elektronen der zu untersuchenden Probe durch Photonen der Energie $h\nu$. Die dabei zu ermittelnde Messgröße ist die kinetische Energie (E_{kin}) der von der Probe emittierten Photoelektronen. Dazu wird die im Vakuum befindliche Probe mit monochromatischer Strahlung belichtet.^[19,20] Die Elektronen des Substrates

nehmen die Energie der Lichtquanten auf, was bei ausreichend hohen energetischen Strahlungsquellen dazu führt, dass die Elektronen aus dem Material katapultiert werden (*Abbildung 2.11*).^[21,22]

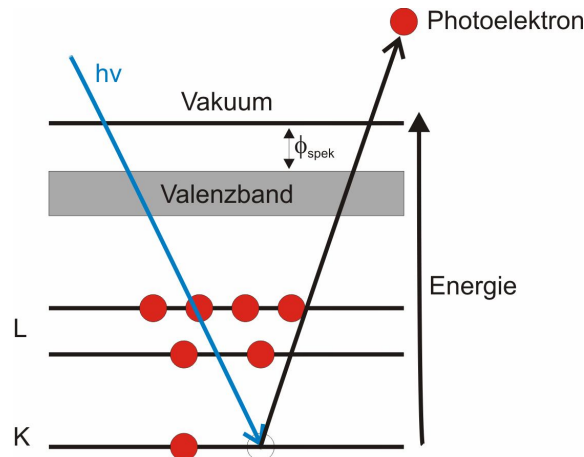


Abbildung 2.11: Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie am Beispiel der XPS.

Je nach der Wellenlänge der Anregungsphotonen und der „Herkunft“ der Elektronen wird zwischen Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS), röntgen-induzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) unterschieden.^[23,24] Somit lässt sich durch die Wahl der Strahlungsquelle bestimmen, welches Orbital untersucht wird. Während die UV-Strahlung nur Elektronen der Valenzorbitale anregen kann, erfolgt mit Hilfe der Röntgen-Strahlung die Analyse der energetisch tieferliegenden, kernnahen Orbitale. Die Photoelektronenspektroskopie, welche sich mit Festkörpern befasst, beruht dabei auf der folgenden *Gleichung 2.19*.^[22]

$$E_{h\nu} = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}} + \Phi_{\text{spek}}$$

Gleichung 2.19

Die eingestrahelte Energie ($E_{h\nu}$) der Anregungsphotonen entspricht demnach der Summe aus den Teilbeträgen der kinetischen Energie (E_{kin}) der emittierten Elektronen, der Bindungsenergie der Elektronen (E_{B}) und der Austrittsarbeit (Φ_{spek}).^[25]

Da die Anregungsenergie durch die Wahl der Strahlungsquelle bekannt ist und die Austrittsarbeit einen konstanten Wert besitzt, kann durch die Bestimmung der kinetischen Energie (E_{kin}) die Berechnung der Bindungsenergie (E_{B}) erfolgen. Die

Bindungsenergie (E_B) ist der Energieaufwand, der zur Entfernung der Elektronen aus den entsprechenden Orbitalen benötigt wird. Das Ermitteln der Bindungsenergie (E_B) lässt wiederum Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Oberfläche zu. So sind Werte für E_B zum einen elementspezifisch, zum anderen variieren sie je nach Oxidationszustand des Elementes.^[23] Eben diese Abhängigkeit der E_B von der Oxidationsstufe erlaubt die Interpretation der Signale hinsichtlich der chemischen Umgebung des Elementes.^[26] Weiterhin zeigt sich, dass die Anzahl der emittierten Photoelektronen proportional zur Anzahl der angeregten Atome ist, wodurch es möglich wird, Aussagen über die quantitative Elementzusammensetzung zu treffen. Zusätzlich kann bei bekannten Schichtsystemen mittels der Signalintensität eine Schichtdickenbestimmung erfolgen. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Zahl der aus tiefer liegenden Schichten austretenden Photoelektronen, durch Wechselwirkungen mit Materie auf dem Weg bis zum Austritt aus der Schicht, reduziert wird.^[27] Eine vereinfachte schematische Darstellung, wie der Photoeffekt in ein Spektrum überführt werden kann, zeigt *Abbildung 2.12*.

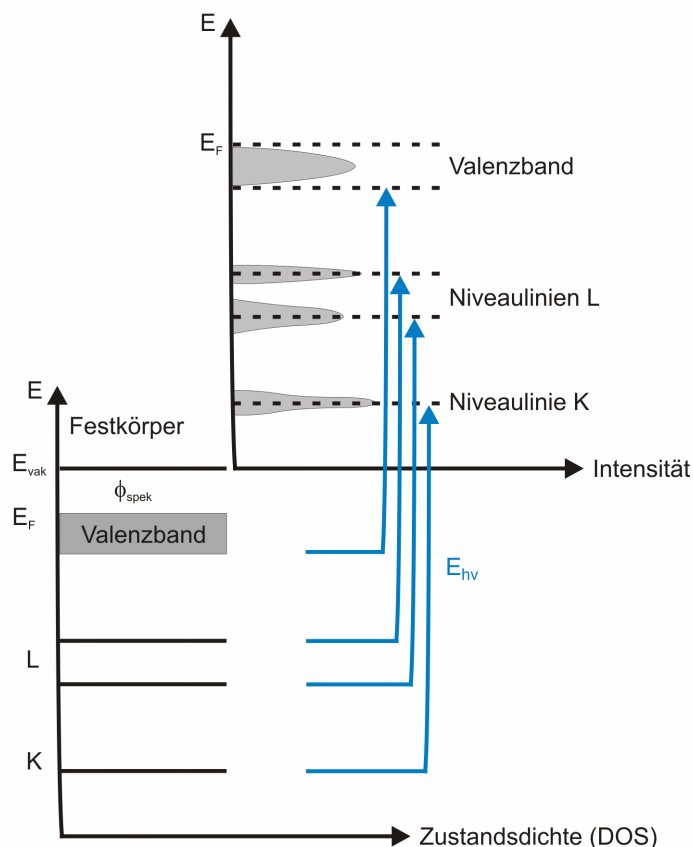


Abbildung 2.12: Umwandlung des Photoeffektes in ein Photoelektronenspektrum am Beispiel der XPS.

Literatur Methoden

- [1] P. Drude, *Ann. Phys. Chem.* **1889**, 36, 865-897.
- [2] H. C. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, **1993**, Academic Press, Inc., Boston.
- [3] H. Motschmann, R. Teppner, *Novel methods to Study Interfacial Layers*, **2001**, edited by R. Miller, D. Moebius, Elsevier.
- [4] H. Motschmann, *Handbuch zum Multiskop*, **2001**, Optrel GBR, Golm.
- [5] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, **1977**, North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [6] J.-W. Benjamins, B. Jönsson, K. Thuresson, T. Nylander, *Langmuir* **2002**, 18, 6437-6444.
- [7] A. N. Saxena, *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, 55, 1061-1067.
- [8] D. den Engelsen, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3390-3397.
- [9] E. Voges, K. Petermann, *Optische Kommunikationstechnik: Handbuch für Wissenschaft und Industrie*, **2002**, Springer-Verlag, Berlin.
- [10] K. Raiber, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2005**.
- [11] A. Ulman, *Characterization of Organic Thin Films*, **1995**, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [12] C. W. Extrand, *Langmuir* **2003**, 19, 3793-3796.
- [13] K. Abe, H. Takigudie, K. Tamada, *Langmuir* **2000**, 16, 2394-2397.
- [14] J. P. Youngblood, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1999**, 32, 6800-6806.
- [15] J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science* **2003**, 299, 371-374.
- [16] P. A. Tipler, *Physik. Für Wissenschaftler und Ingenieure*, **1994**, 1. Aufl., Spektrum Akad. Verl., München.
- [17] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, **1999**, 16. Aufl., Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl., München; Wien.
- [18] M. Brunnbauer, *Dissertation* **2003**, Universität Hamburg.
- [19] J.-C. G. Bünzli, *Z. Anal. Chem.* **1975**, 273, 359-368.
- [20] K.-M. Schindler, *Chemie in unserer Zeit* **1996**, 30, 32-38.

-
- [21] C. Nordling, S. Hagström, K. Siegbahn, *Z. Physik* **1964**, 178, 433-438.
- [22] S. Hagström, C. Nordling, K. Siegbahn, *Z. Physik* **1964**, 178, 439-444.
- [23] H. Ebel, H. Falk, *Z. Anal. Chem.* **1975**, 273, 368-373.
- [24] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. R. Salaneck, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2001**, 121, 1-17.
- [25] C. S. Fadley, *Surf. Interface Anal.* **2008**, 40, 1579-1605.
- [26] M. Descostes, F. Mercier, N. Thomat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 165, 288-302.
- [27] M. Umana, P. Denisevich, D. R. Rolison, S. Nakahama, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1170-1175.

3 Organoschwefelverbindungen für die Darstellung von Thiolat-SAMs auf Gold (111)

Eines der am intensivsten untersuchten SAM-Systeme nutzt die Chemisorption von Thiolen auf Gold unter Ausbildung einer Thiolat-Spezies. Die Ausrichtung der Moleküle ist weitgehend aufrecht und je nach Molekül zwischen 20-30° zur Oberfläche hin geneigt, was, wie in Kapitel 1 gezeigt, die thermodynamisch günstigste Anordnung darstellt. Zum Aufbau der Thiolat-Gold-SAMs wurden bisher unterschiedlichste Organoschwefelverbindungen genutzt (*Abbildung 3.1*).

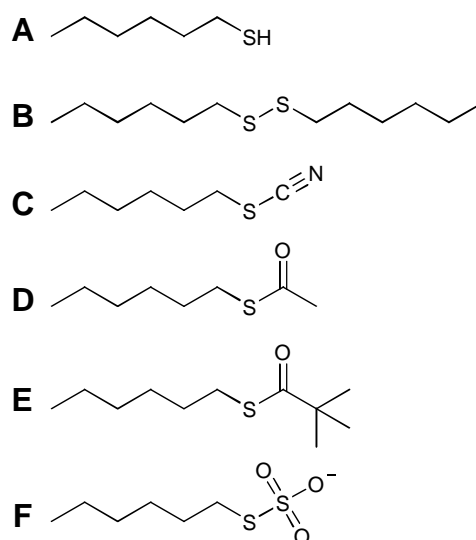


Abbildung 3.1: Organoschwefelverbindungen, die zum Aufbau von SAMs verwendet werden können. A: Thiol, B: Disulfid, C: Thiocyanat, D: Thioacetat, E: Thiopivalat, F: Thiosulfat (Bunte-Salz).

Die eindeutig besten Ergebnisse liefern Abscheidungsprozesse der reinen Thiole. Da diese allerdings leicht oxidiert werden, scheint die Verwendung von geschützten Thiolmolekülen lukrativ. Zum einen reduziert sich der synthetische Aufwand zur Darstellung der Organoschwefelverbindungen, da die Entschützungsreaktion entfällt, zum anderen erhöhen Schutzgruppen die Lebensdauer der Organoschwefel-Moleküle deutlich. Die geschützten Moleküle sind meist oxidationsunempfindlicher und besitzen, dank der Schutzgruppe, eine gewisse Resistenz gegenüber Zersetzungsreaktionen. So erfolgt die Bildung der Thiolat-SAMs auch unter Verwendung von Disulfid- (R-S-S-R'),^[1-4] Sulfid- (R-S-R')^[5-8] oder auch Thioacetatverbindungen (R-SAc).^[9-15] Während der SAM-Bildungsmechanismus von Thiolen auf Goldsubstraten, wie in Kapitel 1 diskutiert,

annähernd geklärt werden konnte, ist die Schichtbildung aus den anderen Schwefelanaloga Gegenstand kontroverser Diskussionen. Monoschichten aus Disulfiden oder auch cyclischen Disulfiden sind ebenfalls durch S-Au-Bindungen gekennzeichnet, welche aufgrund einer oxidativen Addition der S-S-Bindung an die Goldoberfläche erfolgen sollte.^[2-4,16] Dies konnte jedoch noch nicht bis ins Detail verifiziert werden. Der SAM-Bildungsmechanismus aus Sulfiden war unter anderem auch daher schwer zu untersuchen, da festgestellt wurde, dass kleinste Mengen an Verunreinigungen durch Thiole oder Disulfide ausreichen, um die SAM-Bildungs- und SAM-Schichtcharakteristik zu dominieren.^[5,17] Der SAM-Bildungsmechanismus der, mit kleinsten Mengen an Thiol und Disulfid, verunreinigten Sulfide verlief somit analog dem der Thiole. Daher überrascht es nicht, dass einige Untersuchungen, je nach Reinheitsgrad der verwendeten Sulfid-Verbindungen, für die C-S-Bindungsspaltung sprachen^[16,18] und andere dieses widerlegten.^[5,19]

Grunze et al. konnten mittels vergleichender Untersuchungen analoger Thiole, Sulfide und Disulfide auf polykristallinem Gold feststellen, dass die Schichten der Sulfide deutlich geringere Bedeckungs- und höhere Verunreinigungsgrade aufwiesen.^[5] Eine früher postulierte C-S-Bindungsspaltung der Sulfide konnte während des Abscheidungsprozesses nicht beobachtet werden.

Auch die SAM-Bildung aus Thioacetaten ist noch nicht geklärt. Bisher wurde angenommen, dass durch Hydro- oder Solvolyse gebildete Thiolat-Schichten aus Thioacetaten ähnliche Schichtstrukturen und -qualitäten ausbilden wie ihre Thiolanaloga.^[20] Der zugrunde liegende Mechanismus muss dabei eine Abspaltung der Acetylgruppe involvieren. Die SAM-Bildung erfolgt für gewöhnlich in ethanolischen Lösungen. Liegen Thioacetate in Ethanol gelöst vor, so sind sie auch im gelösten Zustand stabil. Für die Abspaltung der Acetylgruppe ist demnach ein Spaltungsreagenz nötig, welches in diesem Fall durch das Substrat Gold gegeben sein könnte. Dies sollte zur Ausbildung stabiler S-Au-Bindungen führen, während die abgespaltene Acetylgruppe vom Lösungsmittel abgefangen wird. Da bei der Abscheidung von Benzylthioacetat-Molekülen nachweislich keine gut definierten Monoschichten zu erzeugen waren,^[21] sollte dies Anlass genug sein, die Schichtbildungscharakteristik von SAMs aus Thioacetat-Molekülen neuerlich zu überdenken und zu untersuchen.

3.1 Mechanismus der Thiolat-SAM-Bildung auf Gold

Der Selbstorganisations-Prozess verläuft in mehreren Stufen (*Abbildung 3.2*)^[22] und wurde bezüglich des theoretischen Hintergrundes in Kapitel 1 besprochen. Hier soll nochmals näher auf das Verhalten der Moleküle während des Abscheidungsprozesses eingegangen werden.

Zu Beginn der SAM-Bildung erfolgt eine Physisorption der Thiol-Moleküle auf der Goldoberfläche unter Ausbildung einer mobilen lying-down- oder striped-Phase (*Abbildung 3.2A*), in der die Molekülachse parallel zur Oberfläche orientiert ist. Im zweiten Schritt chemisorbieren die Moleküle auf der Goldoberfläche und bilden eine immobilisierte lying-down- oder striped-Phase aus (*Abbildung 3.2B*). In diesem Schritt wird unter Abgabe von Wasserstoff die Thiolat-Bindung (S-Au) ausgebildet. Für das anschließende Aufrichten der Moleküle werden die intermolekularen Wechselwirkungen der Alkanketten und die weitere Adsorption von Organoschwefelverbindungen verantwortlich gemacht, was im Idealfall zu einer hochgeordneten Monoschicht führen sollte (*Abbildung 3.2C und 3.2D*). Eine solche Monoschicht besitzt die in Kapitel 1 erläuterte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30°-Struktur mit einer c (4 x 2)-Überstruktur.^[23,24]

Abweichungen von diesem Idealzustand, genannt Defektstrukturen, können auf vielerlei Arten entstehen und sind aufgrund der Vielzahl der sie verursachenden Faktoren auch eher als Regel denn als Ausnahme anzusehen. Defektstellen zeigen sich in Form von missing rows oder auch als Lücken in der Monoschicht, welche während des Abscheidungsprozesses entstehen. Zudem können molekulare Defekte dazu führen, dass Moleküle innerhalb der Schicht ungeordnet sind oder aber komplett fehlen. Domänen-Grenzen reduzieren ebenfalls die Ordnung in SAM-Strukturen. Die Verwendung langkettiger Thiole hilft, die Defektdichte in SAMs zu reduzieren. Längere Alkanketten können in diesem Fall durch verstärkt auftretende, intermolekulare Wechselwirkungen den Prozess der Aufrichtung positiv unterstützen. Weiterhin darf das Lösungsmittel die SAM-Bildung nicht negativ beeinflussen. Während des lösungsvermittelten Abscheidungsverfahrens zeigten Temperaturen zwischen 50-70 °C eine defekt-reduzierende Wirkung.^[25] Der Einsatz anderer Kopfgruppen als -CH₃ resultierte in einer Abnahme der Schichtqualität. Die Verlängerung der Benetzungszeit kann wiederum den Ordnungsgrad innerhalb der Monoschicht steigern.^[25]

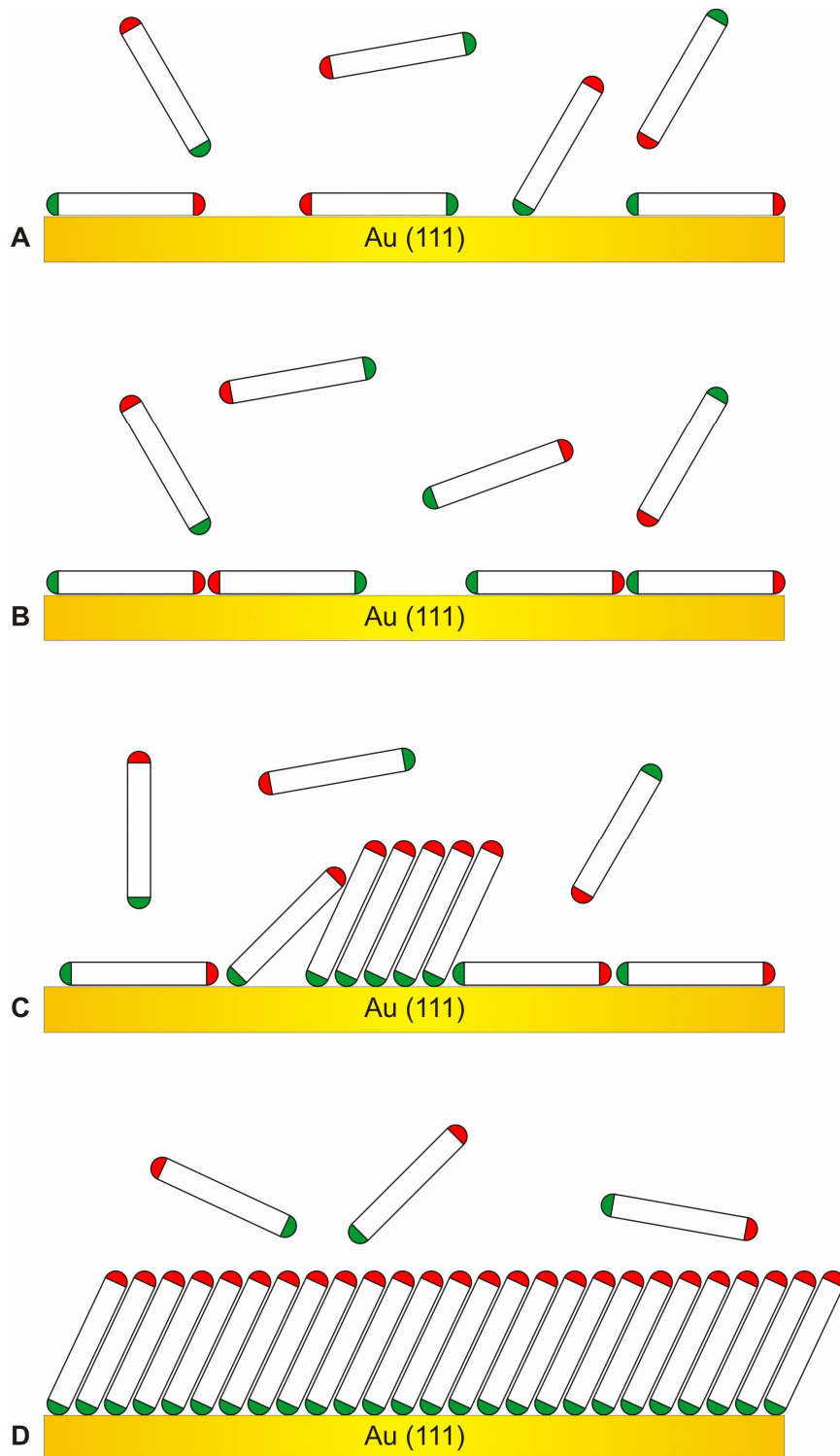


Abbildung 3.2: Schema des Mechanismus der Thiolat-SAM-Bildung auf Gold(111). A: mobile striped-Phase, B: immobilisierte striped-Phase, C: Aufrichten der chemisorbierten Moleküle, D: hochgeordneter SAM.

3.2 Zielsetzung Dodecanthiolat-SAMs

Da Thioacetate aufgrund ihrer Oxidationsunempfindlichkeit oft als Lagerungsform der Organoschwefelverbindungen eingesetzt werden, und bisher galt, dass die SAM-Bildung aus Thioacetaten in strukturell und qualitativ analogen Schichten zu ihren Thiolanaloga resultiert, wurden diese Moleküle schon oft zum Aufbau von SAMs genutzt.^[9-15] Ein weiterer Vorteil ist, dass der Syntheseschritt der Entschützung eingespart werden kann. Da jedoch der Mechanismus der SAM-Bildung aus Thioacetaten nicht bekannt ist, sollte in diesem Projekt eine Vergleichsstudie von SAMs aus den entsprechenden Thiolen und Thioacetaten erfolgen. Als Modellsystem wurde das Dodecanthioacetat (**2**) gewählt, da es ein sehr einfaches System darstellt, welches zum einen einen schnellen synthetischen Zugang ermöglicht und zum anderen die Auswertung der Bindungsmodalitäten erleichtert. Weiterhin spricht für die Verwendung des Dodecanthioacetats (**2**), dass sein äquivalentes Thiol, das Dodecanthiol (**1**), eines der am besten untersuchten SAM-bildenden Moleküle ist und entsprechend viele Daten über Dodecanthiolat-SAMs vorliegen.^[26-29] Das Dodecanthioacetat (**2**) muss einen hohen Reinheitsgrad besitzen, da kleinste Verunreinigungen mit Dodecandisulfid oder Dodecanthiol (**1**) zu falschen Schlüssen bezüglich der Schichtbildungscharakteristik der Dodecanthioacetate (**2**) führen würden.^[5,16,17] Nach der vergleichenden Untersuchung der aus Dodecanthioacetat (**2**) und Dodecanthiol (**1**) erhaltenen SAMs sollte auch das Dodecanthiopivalat (**3**) dargestellt, zur SAM-Bildung genutzt und die Schichtbildung charakterisiert werden. Dazu wurden in unserem Labor die Ellipsometrie und die Kontaktwinkelmessung eingesetzt. Die Schichtcharakterisierung erfolgte weiterhin durch **Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie** (**Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRRAS**), **Röntgenphotoelektronenspektroskopie** (**X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS**), **Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie** (**Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spectroscopy**) und Rastertunnelmikroskop (**Scanning Tunneling Microscopy, STM**) an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Wöll.^[30]

3.3 Ergebnisse Synthese Dodecanthiolat-SAMs

Die letztlich durchgeführten Syntheserouten zur Darstellung des Dodecanthioacetats (**2**) (*Abbildung 3.3*) und des Dodecanthiopivalats (**3**) (*Abbildung 3.4*) werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

3.3.1 Darstellung von Dodecanthioacetat (**2**)

Ausgehend von Dodecanthiol (**1**) wurde in einer einstufigen Synthese das Dodecanthioacetat (**2**) erhalten (*Abbildung 3.3*).^[31]

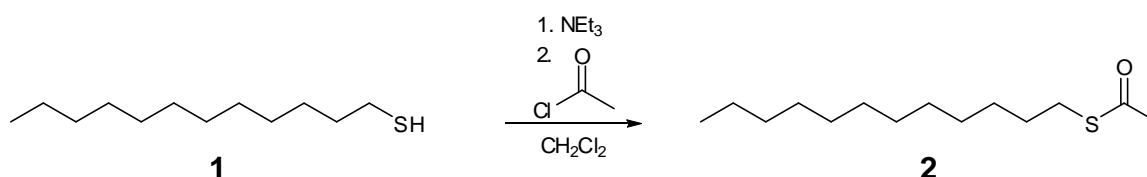


Abbildung 3.3: Synthese zur Darstellung des Dodecanthioacetats (**2**).

Die Darstellung des Dodecanthioacetats (**2**) erfolgte durch die Umsetzung des Dodecanthiols (**1**) mit Acetylchlorid in Gegenwart von Triethylamin. Das reine, thiofreie Dodecanthioacetat (**2**) wurde nach mehrmaligem fraktionierten destillieren mit einer Ausbeute von 50 % erhalten. Die Bestimmung des Reinheitsgrades der einzelnen Fraktionen erfolgte durch gaschromatographische Untersuchungen.

3.3.2 Darstellung von Dodecanthiopivalat (**3**)

Das Dodecanthiopivalat (**3**) konnte ebenfalls in einer einstufigen Synthese ausgehend von Dodecanthiol (**1**) erhalten werden (*Abbildung 3.4*).^[31]

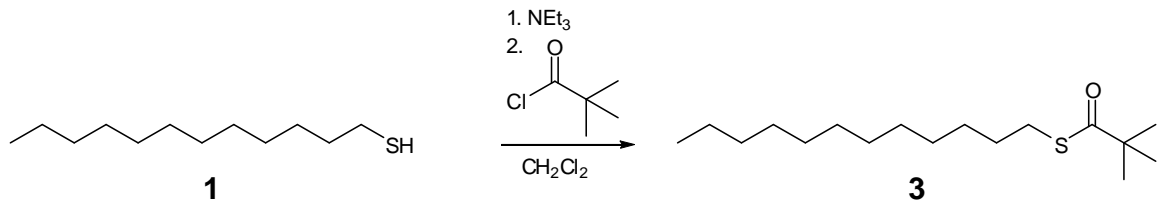


Abbildung 3.4: Synthese zur Darstellung des Dodecanthiopivalats (**3**).

Die synthetische Umsetzung des Dodecanthiols (**1**) zum Dodecanthiopivalat (**3**) erfolgte analog den in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des Pivalinsäurechlorids anstelle des Acetylchlorids. Das Produkt konnte nach der destillativen Aufreinigung mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden.

3.4 Ergebnisse Dodecanthiolat-SAMs

Die Darstellung der Dodecanthiolat-Monoschichten erfolgte auf Goldsubstraten, indem diese für 24 h in 20 μM ethanolische Lösungen des Dodecanthiols (**1**), des Dodecanthioacetats (**2**) oder des Dodecanthiopivalats (**3**) eingelegt wurden. Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch physisorbierte Moleküle zu vermeiden, wurden die SAMs nach der Entnahme mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Bestimmung der Schichtdicke (d_{SAM}) erfolgte durch Ellipsometrie. Die SAM-Bildung sollte in Abhängigkeit von der Benetzungszeit untersucht werden, um abschätzen zu können, wann die Ausbildung der Monoschicht als beendet angesehen werden kann und ob überhaupt Monoschichten ähnlicher Struktur und Qualität durch die Abscheidung der Verbindungen **2** und **3** erzeugbar sind. Weiterhin wurden Kontaktwinkelmessungen vorgenommen, um zusätzliche Aussagen über den Ordnungsgrad der Moleküle innerhalb der Schicht erhalten zu können. Zudem erfolgte die Untersuchung der SAM-Bildungscharakteristik von Verbindung **2** nach Zusatz von Ammoniak. Die Base bewirkt die *in situ* Entschützung der Verbindung **2** zum Thiolat, welches im Anschluss an das Substrat adsorbiert. Somit ist, wie bei der Abscheidung von Thiolen, das Thiolat die Spezies, welche mit dem Substrat interagiert. Daher ist zu erwarten, dass diese SAMs der Verbindung **2** analoge Schichtdicken und Kontaktwinkel wie die SAMs des Dodecanthiols (**1**), besitzen.

3.4.1 Ergebnisse der per Ellipsometrie untersuchten Dodecanthiolat-SAMs

Zunächst wurden die Monoschichten des Dodecanthiols (**1**), des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) nach einer Benetzungszeit von 24 h per Ellipsometrie untersucht. Die dabei ermittelte Schichtdicke von 14.7 Å für das Dodecanthiol (**1**), von 6.0 Å für das Dodecanthioacetat (**2**) und die 8.2 Å für das Dodecanthiopivalat (**3**) weichen bis auf Verbindung **1** stark von dem berechneten Wert von 15.0 Å ab (*Tabelle 3.1*).

	d_{SAM} [Å]	$d_{\text{SAM}}^{\text{calc}}$ [Å]
C_{12}SH (1)	14.7 ± 0.8	15.0
C_{12}SAc (2)	6.0 ± 1.0	15.0
C_{12}SPiv (3)	8.2 ± 0.5	15.0

Tabelle 3.1: Schichtdicken d_{SAM} der Thiolat-modifizierten Au-Substrate.

Die erhaltenen Messergebnisse könnten ein Hinweis darauf sein, dass die Benetzungszeit von 24 h nicht ausreicht, um vollständig aufrechtstehende, geordnete Thiolat-Monoschichten zu erzeugen. Aus diesem Grund wurden zeitabhängige Schichtdickenmessungen angefertigt.

3.4.2 Ergebnisse der zeitabhängigen Dodecanthiolat-SAM-Bildung

Mittels der zeitabhängigen Schichtdickenbestimmung soll überprüft werden, ob längere Benetzungszeiten dazu führen, dass die SAMs der Verbindung **2** und **3** die gleiche Schichtstruktur und -qualität ausbilden wie Verbindung **1**. Die Ergebnisse sollen zudem verdeutlichen, welche Zeitdauer für die Ausbildung einer vollständig geordneten Monoschicht erforderlich ist. Die Goldsubstrate wurden daher alle am gleichen Tag im gleichen Belegungskolben eingelegt, um zusätzliche Fehlerquellen auszuschließen. Jeweils ein Substrat wurde nach 0.5 h, 1.75 h, 24 h, 72 h und 120 h entnommen und per Ellipsometrie vermessen. Die erhaltenen Messwerte sind in *Tabelle 3.2* aufgelistet.

Zeit [h]	d_{SAM} [Å]	d_{SAM} [Å]	d_{SAM} [Å]
	C ₁₂ SH (1)	C ₁₂ SAC (2)	C ₁₂ SPiv (3)
0.5	13.4 ± 0.9	4.4 ± 0.4	4.7 ± 0.2
1.75	13.5 ± 0.2	7.2 ± 0.4	6.3 ± 0.3
24	14.7 ± 0.8	6.0 ± 1.0	8.2 ± 0.5
72	17.2 ± 0.4	6.4 ± 0.4	10.2 ± 0.4
120	18.4 ± 0.9	6.8 ± 0.1	11.3 ± 0.3

Tabelle 3.2: Zeitabhängige Schichtdickenmessung der Thiolat-modifizierten Au-Substrate.

Wie *Tabelle 3.2* zeigt, nimmt die Schichtdicke d_{SAM} der Thiolat-Monolagen mit zunehmender Belegungszeit zu. Gleichzeitig bleibt festzuhalten, dass weder bei der Abscheidung des Dodecanthiopivalats (3), noch bei der Abscheidung des Dodecanthioacetats (2) die berechnete Schichtdicke von $d = 15.0 \text{ \AA}$ erreicht wird. Das Dodecanthiol (1) bildet innerhalb einer Belegungszeit von 24 h Monolagen mit einer Schichtdicke von 14.7 \AA aus und erreicht somit die errechnete Schichtdicke von 15.0 \AA . Mit zunehmender Abscheidungszeit nehmen die Schichtdicken der SAMs des Dodecanthioacetats (2) zwar zu, doch erreichen sie auch nach 120 h mit 6.8 \AA nicht mal die Hälfte der berechneten Schichtdicke. Der Wert von $d = 7.2 \text{ \AA}$ in der Messreihe des Dodecanthioacetats (2) wird aufgrund der sonst stimmigen Ergebnisse als Ausreißer interpretiert. Das Dodecanthiopivalat (3) bildet mit einem Wert von $d = 11.3 \text{ \AA}$ eine um 4.5 \AA dickere Schicht gegenüber dem Dodecanthioacetat (2) aus, erreicht jedoch den berechneten Wert von $d = 15.0 \text{ \AA}$ auch nach 12-tägiger Benetzung (11.6 \AA), wie durch ein Zusatzexperiment ermittelt werden konnte, nicht. Allgemein kann daher festgehalten werden, dass erstens die Verwendung des Dodecanthiols (1) zu einer schnellen Schichtbildung mit einer langsamen Nachordnung führt. Zweitens bedingt das Dodecanthioacetat (2) eine langsame Schichtbildung, wobei der theoretische Wert nicht erreicht wird. Drittens, erfolgt die Schichtbildung des Dodecanthiopivalats (3) schneller als die des Dodecanthioacetates (2), so dass nach einer endlichen Zeitspanne die theoretische Schichtdicke erzielt werden könnte.

3.4.3 Ergebnisse der per Kontaktwinkelmessung untersuchten Dodecanthiolat-SAMs

Im Anschluss an die Ellipsometrie folgte die Charakterisierung der Schichten des Dodecanthiols (**1**), des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) per Kontaktwinkelmessung. Zunächst wurden dazu die nach einer Benetzungszeit von 24 h erhaltenen SAMs untersucht. Die dabei ermittelten advancing Kontaktwinkel θ_a von 104.1° für das Dodecanthiol (**1**), von 62.5° für das Dodecanthioacetat (**2**) und die 64.4° der Dodecanthiopivalinsäure (**3**) verifizieren die zuvor geäußerte Vermutung, dass die Verbindungen **2** und **3** nicht zur Ausbildung von Monoschichten gleicher Struktur und Qualität der Verbindung **1** herangezogen werden können (*Tabelle 3.3*).

	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
C ₁₂ SH (1)	104.1 ± 1.2	102.9 ± 1.5	1.2
C ₁₂ SAC (2)	62.5 ± 1.9	26.5 ± 0.7	36.0
C ₁₂ SPiV (3)	64.4 ± 2.5	26.7 ± 4.1	37.7

Tabelle 3.3: Für Thiolat-modifizierte Au-Substrate ermittelte advancing und receding Kontaktwinkel.

Während Schichten des Dodecanthiols (**1**) nach einer Benetzungszeit von 24 h die für sie typischen hydrophoben Schichteigenschaften ausbilden (advancing Kontaktwinkel θ_a 104.1°) besitzen die Schichten des Dodecanthioacetats (**2**) (62.5°) und des Dodecanthiopivalats (**3**) (64.4°) einen eher hydrophilen Charakter. Kontaktwinkel von ca. 60° bei an sich hydrophoben Moleküleigenschaften weisen auf einen hohen Unordnungsgrad oder flachliegende Moleküle innerhalb der Monoschicht hin. Die Betrachtung der Kontaktwinkelhysterese offenbart ebenfalls große Unterschiede in den Schichtcharakteristiken. Für gut geordnete hydrophobe Schichten sind kleine Kontaktwinkelhysterese-Werte bezeichnend, was im Falle der Thiolatschicht des Dodecanthiols (**1**) mit einem für die Kontaktwinkelhysterese ermittelten Wert von 1.2° gegeben ist. Eine zunehmende chemische Heterogenität innerhalb der Schicht erhöht die Kontaktwinkelhysterese. Werte der Kontaktwinkelhysterese von 36.0° für Thiolatschichten des Dodecanthioacetats (**2**) und 37.7° für Thiolat-

Monolagen des Dodecanthiopivalats (**3**) sind ein deutlicher Beleg für einen chemisch heterogenen SAM. Da geschützte Moleküle unter Umständen länger mit dem Substrat interagieren müssen, damit die S-Au-Bindung ausgebildet und die S-C-Bindung gespalten werden kann, sollten zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen erfolgen.

3.4.4 Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung der Dodecanthiolat-SAMs

Die erhaltenen zeitabhängigen Messwerte der Thiolat-SAMs des Dodecanthiols (**1**) (Tabelle 3.4), des Dodecanthioacetats (**2**) (Tabelle 3.5) und des Dodecanthiopivalats (**3**) (Tabelle 3.6) sind nachfolgend aufgelistet.

C ₁₂ SH (1)	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
0.5 h	101.2 ± 1.5	100.9 ± 0.8	0.3
1.75 h	101.8 ± 0.6	101.2 ± 0.5	0.6
24 h	104.1 ± 1.2	102.9 ± 1.5	1.2
72 h	103.4 ± 1.1	99.2 ± 1.1	4.2
120 h	100.2 ± 1.3	97.6 ± 1.7	2.6

Tabelle 3.4: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen der Thiolat-Au-SAMs des Dodecanthiols (**1**).

C ₁₂ SAc (2)	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
0.5 h	63.6 ± 3.7	35.4 ± 2.1	28.2
1.75 h	60.5 ± 4.1	33.1 ± 3.0	27.4
24 h	62.5 ± 1.9	26.5 ± 0.7	36.0
72 h	67.3 ± 1.8	42.7 ± 2.3	24.6
120 h	65.7 ± 2.6	39.5 ± 2.0	26.2

Tabelle 3.5: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen der Thiolat-Au-SAMs des Dodecanthioacetats (**2**).

C ₁₂ SPiv (3)	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
0.5 h	65.8 ± 3.7	38.6 ± 5.7	27.2
1.75 h	64.0 ± 3.3	40.8 ± 5.6	23.2
24 h	64.4 ± 2.5	26.7 ± 4.1	37.7
72 h	61.8 ± 2.8	20.3 ± 3.0	41.5
120 h	63.7 ± 4.9	17.4 ± 2.0	46.3

Tabelle 3.6: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen der Thiolat-Au-SAMs des Dodecanthiopivalats (3).

Wie die *Tabellen 3.4, 3.5 und 3.6* verdeutlichen, kann auch nach einer Benetzungszeit von 120 h keine dem Dodecanthiol (1) analoge Schichtstruktur und -qualität bei der Abscheidung des Dodecanthioacetats (2) und des Dodecanthiopivalats (3) erhalten werden. Allen drei Versuchsreihen gemein ist, dass der advancing Kontaktwinkel θ_a schon innerhalb der ersten halben Stunde seine volle Ausprägung erreicht hat und danach keinerlei größere Abweichungen festzustellen sind. So besitzen die Thiolat-SAMs des Dodecanthiols (1) fortwährend einen advancing Kontaktwinkel θ_a von 100°, die advancing Kontaktwinkel θ_a des Dodecanthioacetats (2) und der Dodecanthiopivalinsäure (3) liegen kontinuierlich bei 60°. Die Kontaktwinkelhysterese der Thiolat-SAMs des Dodecanthiols (1) ist dauerhaft sehr gering und nimmt mit zunehmender Benetzungszeit minimal zu. Dies könnte dafür sprechen, dass eine zu lange Benetzungszeit sich kontraproduktiv für die Ausbildung einer gut geordneten Monoschicht auswirkt. Da die Werte jedoch nur geringfügig schwanken, können diese Abweichungen auch als Messungenauigkeiten interpretiert werden. Die Kontaktwinkelhysterese der Thiolat-SAMs des Dodecanthioacetats (2) ist mit Werten von ca. 30° deutlich höher und zeigt, dass sich die Schichtqualität auch mit zunehmender Benetzungszeit nicht verändert, beziehungsweise verbessert. Die Hysterese von 36.0° für die Schicht von Verbindung 2 nach 24 h Benetzungszeit ist um 10° höher als die restlichen ermittelten Kontaktwinkel. Dies kann damit erklärt werden, dass die Kontaktwinkel der 24 h Messung aus dem Abschnitt 3.4.3 übernommen wurden und daher durch die unterschiedlichen Versuche Variationen bei der Auswertung auftreten können. Es ändert aber nichts an der Tatsache, dass die Schichten einen chemisch heterogenen Charakter besitzen. Die Kontaktwinkelhysterese bei den Schichten des Dodecan-

thiopivalats (**3**) besitzt Werte zwischen 23° und 46° . Bei der Auswertung der Daten konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Benetzungszeit die Kontaktwinkelhysterese zunimmt und damit der Vermutung, dass längere Zeitperioden den Ordnungsgrad in SAMs erhöhen sollten, widerspricht. Eine Zusammenfassung der in diesem Abschnitt besprochenen Messergebnisse ist in *Abbildung 3.5* dargestellt.

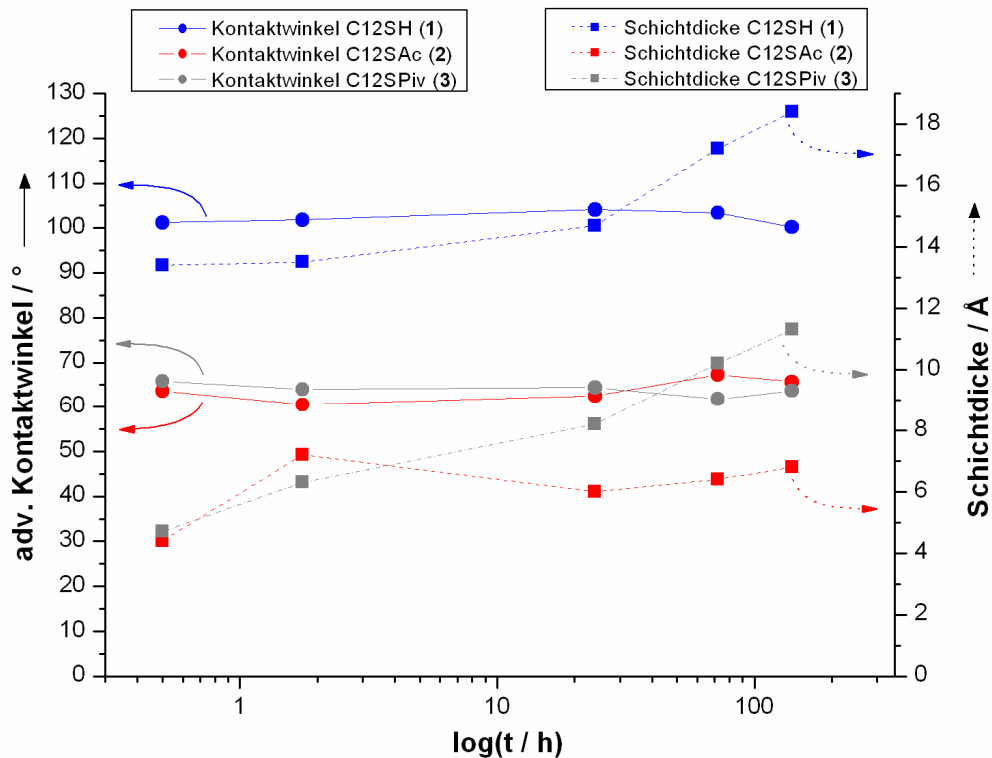


Abbildung 3.5: Die zeitabhängigen Änderungen der Schichtdicke und der Kontaktwinkel des Dodecanthiols (**1**), des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) zeigen, dass die Monoschichten des Thioacetats (**2**) und des Thiopivalats (**3**) aus ungeordneten oder flachliegenden Molekülen bestehen.

3.4.5 Ergebnisse der Dodecanthiolat-SAM-Bildung aus ethanolischen Dodecanthioacetat-Lösungen (**2**) mit Ammoniakzugabe

Die bisher erzielten Ergebnisse, dass unter den Standardabscheidungsbedingungen mittels des Dodecanthioacetats (**2**) keine dem Dodecanthiol (**1**) analoge Schicht erhalten werden kann, führten dazu, dass eine in der Literatur oft beschriebene Methode, die in situ Abspaltung der Schutzgruppe (siehe Seite 39), untersucht wurde. Dazu wurden der Abscheidungslösung (15 mL) vor der

Substratbenetzung zwei Tropfen Ammoniak zugesetzt. Der anschließend ermittelte Wert für die Schichtdicke der SAMs nach einer Belegungszeit von 24 h ist in *Tabelle 3.7* aufgelistet. Zur besseren Übersicht werden die Werte der zuvor dargestellten SAMs der Verbindungen **1,2** und **3** nochmals mit angegeben.

	d_{SAM} [Å]	$d_{\text{SAM}}^{\text{calc}}$ [Å]
C ₁₂ SH (1)	14.7 ± 0.8	15.0
C ₁₂ SAC (2)	6.0 ± 1.0	15.0
C ₁₂ SAC (2) + NH ₃	15.7 ± 0.8	15.0
C ₁₂ SPiv (3)	8.2 ± 0.5	15.0

Tabelle 3.7: Veränderung der Schichtdicke nach der Zugabe von Ammoniak zur Dodecanthioacetat-Lösung.

Der ermittelte Wert der Schichtdicke von $d = 15.7 \text{ \AA}$ zeigt, dass eine Schichtbildung analog dem Dodecanthiol (**1**) ($d = 14.7 \text{ \AA}$) erzielt werden kann, was in etwa in dem Bereich des kalkulierten ($d = 15.0 \text{ \AA}$) Wertes liegt.

3.4.6 Kontaktwinkelmessergebnisse der Dodecanthiolat-SAM-Bildung aus ethanolischen Dodecanthioacetat-Lösungen (**2**) mit Ammoniakzugabe

SAMs, welche aus ethanolischen Dodecanthioacetat-Lösungen (**2**) mit Ammoniakzusatz nach 24 h Benetzungszeit erhalten wurden, sollten ebenfalls Kontaktwinkelmessungen unterzogen werden. Zur besseren Übersicht werden die Werte der zuvor dargestellten SAMs der Verbindungen **1,2** und **3** in der *Tabelle 3.8* nochmals mit angegeben.

	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
C ₁₂ SH (1)	104.1 ± 1.2	102.9 ± 1.5	1.2
C ₁₂ SAC (2)	62.5 ± 1.9	26.5 ± 0.7	36.0
C ₁₂ SAC (2) + NH ₃	81.9 ± 3.0	76.4 ± 5.4	5.5
C ₁₂ SPiv (3)	64.4 ± 2.5	26.7 ± 4.1	37.7

Tabelle 3.8: Veränderung der advancing und receding Kontaktwinkel nach 24 h Benetzungszeit, wenn der Dodecanthioacetat-Lösung Ammoniak zugesetzt wurde.

Der ermittelte advancing Kontaktwinkel θ_a der Dodecanthioacetat-Schicht (**2**) besitzt unter diesen Abscheidungsbedingungen einen Wert von 81.9° . Somit nimmt der advancing Kontaktwinkel θ_a um 19.4° zu, kann jedoch den für gut geordnete Dodecanthiolatschichten charakteristischen Wert von $>100^\circ$ nicht erreichen. Die Kontaktwinkelhysterese nimmt deutlich ab, was für hydrophobere Schichtcharakteristiken und einen zunehmenden Ordnungsgrad bezeichnend ist. Letztlich zeigt die Kontaktwinkelmessung, dass trotz einer Schichtdicke, die derjenigen von Dodecanthiolat-Schichten entspricht, auch mit dieser Methode keine vergleichbare Schichtstruktur und -qualität erhalten werden kann.

3.4.7 Kurzübersicht der IRRAS-, XPS-, NEXAFS-, STM-Schichtcharakterisierungen der Dodecanthiolat-SAMs des Dodecanthiols (1) und des Dodecanthioacetats (2)

Da Daten der Ellipsometrie- und der Kontaktwinkel-Methode eher indirekte Hinweise darauf sind, dass ungeordnete oder flach-liegender Phasen auf dem Substrat vorliegen, werden die Thiolat-SAMs des Dodecanthiols (**1**) und des Dodecanthioacetats (**2**) mittels IRRAS, XPS, NEXAFS und STM an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Wöll untersucht. Die Messdaten erlaubten ein tieferes Verständnis der detaillierten Schichtstrukturen. Die Spektren und deren ausführliche Erläuterungen sind in der Veröffentlichung aufgeführt und sollen in diesem Abschnitt zusammenfassend vorgestellt werden.^[30]

Die Auswertung der XP- und NEXAFS-Spektren zeigen Verschiebungen der C1s-Signale bzw. einen Übergang in nichtbesetzte Orbitale, was kennzeichnend für das Vorliegen von flach auf dem Substrat liegenden Molekülen ist. Die Analyse der IR-Spektren offenbaren ebenfalls typische Signale für flach auf dem Substrat liegende gesättigte Kohlenwasserstoffe. STM-Daten können eindeutig die Existenz einer gestreiften Phase belegen, was ein typisches Kennzeichen flach liegender, intermediär auftretender Phasen ist, welche zudem eine geringere Packungsdichte besitzen.^[32-36] Neu ist in diesem Fall jedoch, dass die gestreifte Phase einen stabilen und nicht einen transienten Zustand^[37,38] darstellt. Eine eingehende Interpretation der STM-Ergebnisse ermöglichte, eine rechteckige Elementarzelle zu identifizieren, deren längerer Vektor auf $15\text{-}16 \text{ \AA}$ und deren

kürzerer Vektor auf 5 \AA beziffert werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse führten unter Einbinden früherer Messergebnisse dazu, dass für die vorgefundene Elementarzelle eine $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur postuliert wurde, welche zwei Moleküle pro Elementarzelle beinhaltet. Die Striped-Phasen-Periodizität p ist dabei abhängig von der Molekülkettenlänge (*Abbildung 3.6A*). Weiterhin ist erwähnenswert, dass die flachliegenden Moleküle eine bisher noch nicht in der Literatur belegte Struktur aufweisen. Während normalerweise flachliegende Moleküle entweder eine Kopf-Kopf-Anordnung zeigen, bei der die gebildeten Streifen die Moleküllänge bei weitem überschreiten (*Abbildung 3.6A*), oder aber eine interkalierende-Anordnung annehmen, bei der sich die Schwefelatome zu Zweierreihen paaren (*Abbildung 3.6B*),^[34] liegt hier die Bildung von parallel ausgerichteten Reihen einzelner Schwefelatome der Breite einer Moleküllänge vor (*Abbildung 3.6C*).

Durch die genaue Analyse der STM-Bilder konnte zudem ermittelt werden, dass zwischen den Domänen der flachliegenden Molekülen Phasen größerer Dichte existieren, welche die für aufrecht stehende Alkanthiolat-Moleküle typische $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur (auch bekannt als $c(4 \times 2)$ -Struktur) besitzen.^[27,29] Der prozentuale Anteil der dichteren Phasen besaß auch nach 5-tägiger Immersion lediglich einen Wert von 40 % und bildete sich bevorzugt an Domänengrenzen oder Defektstellen aus. Da die dichtere Phase den thermodynamisch stabileren Zustand darstellt, kann lediglich eine kinetische Hemmung die Ausbildung der dichten Phase verhindern.

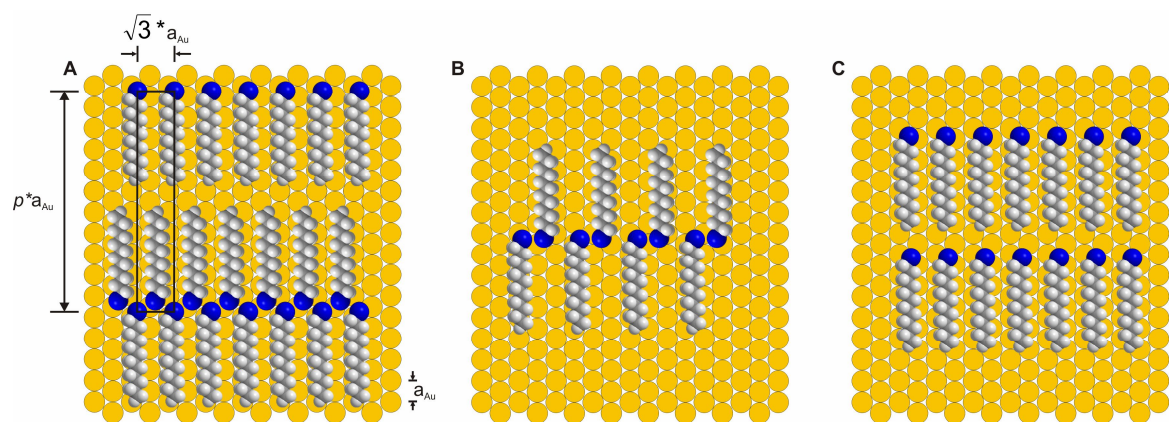


Abbildung 3.6: Verschiedene Formen der Striped-Phase; **A:** Kopf-Kopf-Anordnung; **B:** interkalierende Anordnung der Schwefelatome; **C:** Reihen einzelner Schwefelatome.

Als letztes wurden Thiolat-SAMs, die aus Dodecanthioacetat-Molekülen (**2**) erhalten wurden, für 24 h mit einer Dodecanthiol-(**1**)-Lösung benetzt und mit den genannten Charakterisierungsmethoden untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die erhaltenen Schichten ähnliche Ergebnisse zeigten wie diejenigen, welche direkt aus Dodecanthiol-(**1**)-Molekülen erhalten wurden. Dies bedeutet, dass sich die flachliegenden Moleküle grundsätzlich verdrängen lassen, wenn eine ausreichend reaktive Spezies (Thiol) angeboten wird.

3.5 Zusammenfassung und Diskussion Dodecanthiolat-SAMs

Im Rahmen dieses Projektes sollten die Moleküle Dodecanthioacetat (**2**) sowie Dodecanthiopivalat (**3**) synthetisiert und anschließend zusätzlich zu dem kommerziell erhältlichen Dodecanthiol (**1**) zur Präparation von SAMs auf Gold genutzt werden. Die Untersuchung der SAMs sollte per Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen erfolgen. Weitere Charakterisierungen der Thiolat-SAMs wurden an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wöll mittels IRRAS, XPS, NEXAFS und STM durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sollen zeigen, ob geschützte Organoschwefelverbindungen zum Aufbau von Monoschichten gleicher Struktur und Qualität ihrer Thiolanaloge herangezogen werden können. Die synthetische Darstellung des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) erfolgte jeweils in einer einstufigen Synthese ausgehend von Dodecanthiol (**1**). Durch fraktionierte Destillationen der Verbindungen **2** und **3** konnte gewährleistet werden, dass hochreine thiofreie Produkte zur Präparation der SAMs vorlagen und die Schichtcharakteristik ausschließlich durch die Eigenschaften des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) bestimmt wurden.

Die ellipsometrischen Untersuchungen der Monoschichten zeigten auf, dass beide Substanzen unvollständige Schichten ausbildeten. Dabei erreichte das Dodecanthioacetat (**2**), auch nach mehrtägiger Immersion, lediglich Schichtdicken von 6 Å, was 40 % der typischen Schichtdicke von $d = 15$ Å, der für aus Dodecanthiol (**1**) erhaltenen SAMs, darstellt. Die nach mehrtägigen Benetzungszeiten mit Dodecanthiopivalat (**3**) erhaltene endgültige Schichtdicke betrug 11 Å. Die gewünschte Schichtdicke von $d = 15$ Å war jedoch ebenfalls nicht zu erreichen. Wurde der Benetzungslösung des Dodecanthioacetats (**2**) Ammoniak zugesetzt, so konnten zumindest dem Dodecanthiol (**1**) analoge Schichtdicken erhalten werden, wenngleich die Kontaktwinkelmessung (81.9°) zeigte, dass die Schichtstruktur und -qualität nicht den aus Dodecanthiol (**1**) erhaltenen SAMs entspricht (advancing Kontaktwinkel θ_a 110°). Substrate, auf denen das Dodecanthioacetat (**2**) und das Dodecanthiopivalat (**3**) ohne Basenzusatz abgeschieden wurden, besaßen sogar nur advancing Kontaktwinkel θ_a von 60° , was typisch für methylenterminierte Oberflächen mit ungeordneten oder flachliegenden Molekülen ist. Da in der Vergangenheit vor allem Thioacetat-

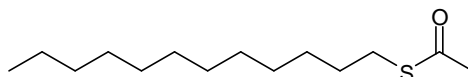
terminierte Moleküle zum Aufbau von SAMs genutzt wurden, sollten die Schichten des Dodecanthioacetats (**2**) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wöll im Hinblick auf die Schichtstruktur genauer untersucht werden. Die Auswertung der erhaltenen Daten zeigte auf, dass SAMs des Dodecanthioacetats (**2**) eine bis dato unbekannte hochgeordnete gestreifte Phase mit einer $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur ausbilden, bei der die Moleküle parallel flachliegend auf dem Substrat angeordnet sind. Weiterhin war neu, dass diese gestreifte Phase keinen transienten Intermediatcharakter aufwies, sondern trotz der thermodynamischen Bevorzugung der aufrechtstehenden Phase stabil über einen langen Zeitraum nachzuweisen war. Daher wurde postuliert, dass die Aufrichtung der Moleküle kinetisch gehemmt ist und somit die striped-Phase als kinetisch stabil anzusehen ist. Nichts desto trotz waren Teilbereiche der Substrate durchaus mit aufrechtstehenden Molekülen mit der für sie typischen $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur bedeckt. Diese konnte vor allem an Defektstellen und Domänengrenzen nachgewiesen werden. Dort war genug Gold für die Dodecanthioacetat-Moleküle (**2**) zugänglich, um eine schnelle Bildung der dichteren Phase zu ermöglichen. Die striped-Phasen besitzen flachliegende Dodecanthioacetat-Moleküle (**2**), welche viele Adsorptionsplätze der Goldoberfläche bedecken und damit die schnelle Bildung der dichteren Phase unterbinden. Ein Kontrollexperiment, bei dem SAMs des Dodecanthioacetats (**2**) für weitere 24 h mit ethanolischen Dodecanthiol-Lösungen (**1**) behandelt wurden, lieferten Schichtcharakteristiken, die den SAMs des Dodecanthiols (**1**) entsprachen.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass Dodecanthioacetat-Moleküle (**2**) eine neue kinetisch stabile SAM-Struktur, trotz der gleichen adsorbierten Thiolat-Spezies wie die des Dodecanthiols (**1**), auf einer Goldoberfläche ausbilden. Die vorliegende gestreifte Phase besitzt eine $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur und zeigt eine bisher nicht beobachtete parallele Anordnung der flachliegenden Thiolatmoleküle. Somit ist eindeutig nachgewiesen worden, dass ein Abgangsgruppeneffekt einen Einfluss auf die Ausbildung der SAM-Struktur und -qualität besitzt. Die einfache Variation der Abgangsgruppe bietet daher die Möglichkeit, die Eigenschaften von Oberflächen gezielt zu manipulieren.

3.6 Experimentaltteil Dodecanthiolat-SAMs

Nachfolgend werden die erfolgreich durchgeführten Synthesen zur Darstellung des Dodecanthioacetats (**2**) und des Dodecanthiopivalats (**3**) vorgestellt.

3.6.1 Darstellung von Dodecanthioacetat (**2**)



Zu einer Lösung von Dodecanthiol (**1**) (20 g, 100 mmol) in absolutem MC (90 mL) wurde absolutes Triethylamin (14 mL) gegeben. Der konstant bei 20 °C gehaltenen Mischung wurde unter ständigem Rühren langsam frisch destilliertes Acetylchlorid (7.8 g, 100 mmol) zugesetzt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (100 mL) versetzt. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels fraktionierter Destillationen über eine Vigreux-Kolonnen (100-105°C; 0.5 mbar) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (11.6 g, 50 mmol, 50% Ausbeute).

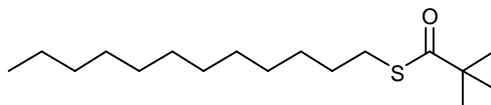
Ausbeute: 11.6 g (50 mmol, 50 %), farbloses Öl.

Summenformel: C₁₄H₂₈OS

Molmasse: 244.2 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 2.84 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH₂-S), 2.30 (s, 3H, COCH₃), 1.65-1.43 (m, 2H, CH₂-CH₂S), 1.24 (s, 18 H, CH₂), 0.86 (t, 3H, ³J = 6.4 Hz, CH₂-CH₃).

3.6.2 Darstellung von Dodecanthiopivalat (3)



Die Darstellung des Dodecanthiopivalats (**3**) erfolgte analog der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Umsetzung des Dodecanthiols (**1**) zum Dodecanthioacetat (**2**). Anstelle des Acetylchlorids wurde das Pivalinsäurechlorid (12.1 g, 100 mmol) unter Eisbadkühlung (5 °C) zugetropft. Die Lösung wurde lediglich 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (30 mL) versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben. Durch die fraktionierten Destillationen (121 °C) konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden (22.6 g, 79 mmol, 79 % Ausbeute).

Ausbeute: 22.6 g (79 mmol, 79 %), farbloses Öl.

Summenformel: C₁₇H₃₄OS

Molmasse: 286.5 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 2.82 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂S), 1.63-1.42 (m, 2H, CH₂-CH₂S), 1.42-1.05 (m, 27H, CH₂ und SCO-C(CH₃)₃), 0.87 (s, 3H, CH₂-CH₃).

Literatur Dodecanthiolat-SAMs

- [1] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- [2] J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7411-7416.
- [3] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1993**, *9*, 1766-1770.
- [4] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825-1831.
- [5] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, *14*, 1103-1107.
- [6] K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9-11.
- [7] E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2199-2206.
- [8] H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir* **2000**, *16*, 1703-1710.
- [9] L. Vyklicky, A. Afzali-Ardakani, C. R. Kagan, *Langmuir* **2005**, *21*, 11574-11577.
- [10] F. Maya, A. K. Flatt, M. P. Stewart, D. E. Shen, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2987-2997.
- [11] S. Percec, R. Getty, W. Marshall, G. Skidd, R. French, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 541-550.
- [12] D. A. Krapchetov, H. Ma, A. K. Y. Jen, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, *Langmuir* **2005**, *21*, 5887-5893.
- [13] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307-4317.
- [14] K. H. A. Lau, C. Huang, N. Yakovlev, Z. K. Chen, S. J. O`Shea, *Langmuir* **2006**, *22*, 2968-2971.
- [15] W. Jiang, N. Zhitenev, Z. Bao, H. Meng, D. Abusch-Magder, D. Tennant, E. Garfunkel, *Langmuir* **2005**, *21*, 8751-8757.
- [16] C. J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11616-11617.
- [17] C. J. Zhong, R. C. Brush, J. Anderegg, M. D. Porter, *Langmuir* **1999**, *15*, 518-525.
- [18] C. J. Sandroff, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3277-3279.

- [19] M. W. J. Beulen, B.-H. Huisman, P. A. van der Heijden, F. C. J. M. van Veggel, M. G. Simons, E. M. E. F. Biemond, P. J. de Lange, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1996**, *12*, 6170-6172.
- [20] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lambda, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529-9534.
- [21] A. Niklewski, T. Strunskus, R. A. Fischer, C. Wöll, *Langmuir* **2004**, *20*, 8620-8624.
- [22] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-256.
- [23] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. K. Jennings, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002-5012.
- [24] S. Xu, P. E. Laibinis, G.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9356-9361.
- [25] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258-3268.
- [26] A. Kühnle, S. Vollmer, T. R. Linderoth, G. Witte, C. Wöll, F. Besenbacher, *Langmuir* **2002**, *18*, 5558-5565.
- [27] L. Müller-Meskamp, B. Lüssem, S. Karthäuser, R. Wasser, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11424-11426.
- [28] D. J. Graham, D. D. Price, B. D. Ratner, *Langmuir* **2002**, *18*, 1518-1527.
- [29] T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1222-1226.
- [30] M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1-4.
- [31] A. I. Meyers, R. D. Walkup, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5089-5106.
- [32] N. Camillone, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. S. Scoles, *Langmuir* **1996**, *12*, 2737-2746.
- [33] N. Camillone, P. Eisenberger, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. S. Scoles, G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 11031-11036.
- [34] G. E. Poirier, W. P. Fitts, J. M. White, *Langmuir* **2001**, *17*, 1176-1183.
- [35] W. P. Fitts, J. M. White, G. E. Poirier, *Langmuir* **2002**, *18*, 1561-1566.
- [36] C. Munuera, E. Barrena, C. Ocal, *Langmuir* **2005**, *21*, 8270-8277.
- [37] R. Gerlach, G. Polanski, H.-G. Rubahn, *Appl. Phys. A* **1997**, *65*, 375-377.
- [38] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117-1127.

4 Modifikation von Oberflächeneigenschaften

Die chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften von SAMs werden hauptsächlich von der Funktionalität der Kopfgruppe der auf der Oberfläche befindlichen Moleküle bestimmt.^[1-3] Daher ist deren Modifikation zum Einstellen gewünschter Oberflächencharakteristika von großem Interesse. Da diese Einstellung aber nicht in beliebig kleinen Stufen erfolgen kann, werden alternative Methoden der Oberflächenmodifikation, wie z.B. der Aufbau gemischter Monoschichten (*Abbildung 4.1*), untersucht.^[4]

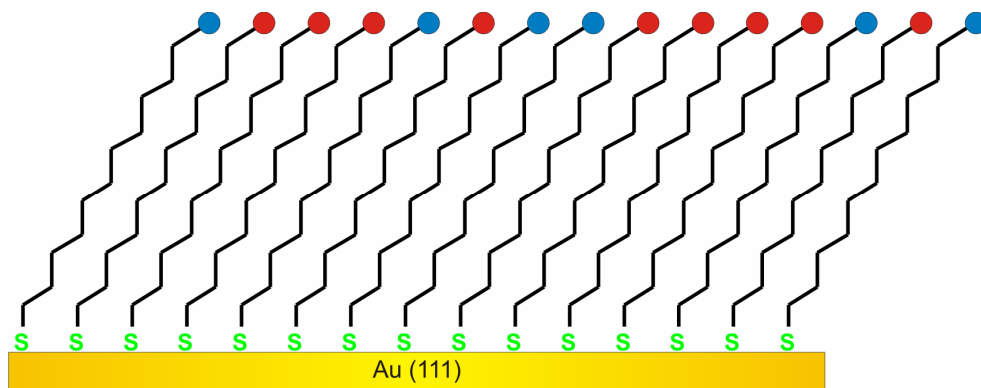


Abbildung 4.1: Gemischter SAM mit einem statistischen Mischungsverhältnis der SAM-bildenden Komponenten.

4.1 Gemischte SAMs

Gemischte SAMs sind aus mindestens zwei unterschiedlich funktionalisierten Molekülen aufgebaut und wurden bisher mittels einer der drei folgenden Methoden dargestellt.

Die erste Möglichkeit ist die Co-Adsorption von zwei unterschiedlichen Molekülen auf dem gleichen Substrat, indem dieses mit einer beide Adsorbate enthaltenden Lösung benetzt wird.^[4-7] Der große Vorteil der Co-Adsorption ist die Möglichkeit einer vielfältigen Variation der Kettenlängen und der Kopfgruppen. Von Nachteil ist aber, dass das Zusammensetzungsverhältnis der Komponenten auf der Monoschicht oft stark von dem Verhältnis der Komponenten in der Lösung abweicht. Zusätzlich zu dem häufig auftretenden Phänomen der Phasenseparation zeigte sich, dass Moleküle mit längeren Ketten bevorzugt adsorbiert werden.^[4-8]

Die zweite Methode versucht, über eine Adsorption asymmetrischer Disulfide gemischte SAMs definierter Zusammensetzung zu erzeugen. Dieser Ansatz resultiert trotzdem meist in SAMs, die von dem zu erwartenden 1:1 Mischungsverhältnis differieren, und oft auch schlecht gepackt sind. Auch bei den nach dieser Methode hergestellten gemischten SAMs kann eine Phasenseparation erfolgen.^[4,8-10]

Die dritte Methode bedient sich einer Austauschreaktion. Ein erhoffter Vorteil ist, dass die Zusammensetzung und die Anordnung der Kopfgruppen kontrolliert werden können. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Austauschreaktion auf rauen Materialien leichter von statten geht als auf glatten Oberflächen, bei denen ein inhomogener Austausch beobachtet werden kann. Diese inhomogene Austauschreaktion benötigt in ungeordneten Bereichen, sowie an Defektstellen, Minuten bis Stunden und in kristallähnlichen Regionen Tage bis Wochen.^[8,11-13]

Allen drei Methoden ist gemein, dass homogen gemischte SAMs definierter Zusammensetzung nur in Ausnahmefällen gezielt dargestellt werden können. Methode 3 lässt aber darauf schließen, dass durch das Einführen gezielter Defekte ein homogener und kontrollierter Austausch der Ursprungsmoleküle möglich ist. Nachdem die Bestrahlung von SAMs mit hohen UV-Strahlungsdosen dazu führte, dass ein kompletter Austausch eines SAMs gelang,^[14,15] wird nach Bedingungen gesucht, die einen partiellen Austausch erlauben. Damit könnte das gewünschte Ziel, einen gemischten SAM definierter Zusammensetzung zu erzeugen, realisiert werden.

4.1.1 Herstellung gemischter SAMs durch strahlungsinduzierte Austauschreaktionen (Irradiation Promoted Exchange Reaction = IPER)

Das Verfahren der IPER bedient sich der Eigenschaft von SAMs, dass sie bei der Behandlung mit energiereicher Strahlung Defektstellen ausbilden. Die IPER nutzt dazu Elektronenstrahlung und stellt einen Dreistufenprozess dar. Zuerst muss der Primär-SAM, z.B. aus Dodecanthiol (DDT) oder Hexadecanthiol (HDT), aufgebaut werden. Dieser wird durch Elektronenstrahlung geschädigt und zum Schluss mit einer Lösung, welche das Substitutionsmolekül enthält, benetzt (*Abbildung 4.2*).^[11,16-18]

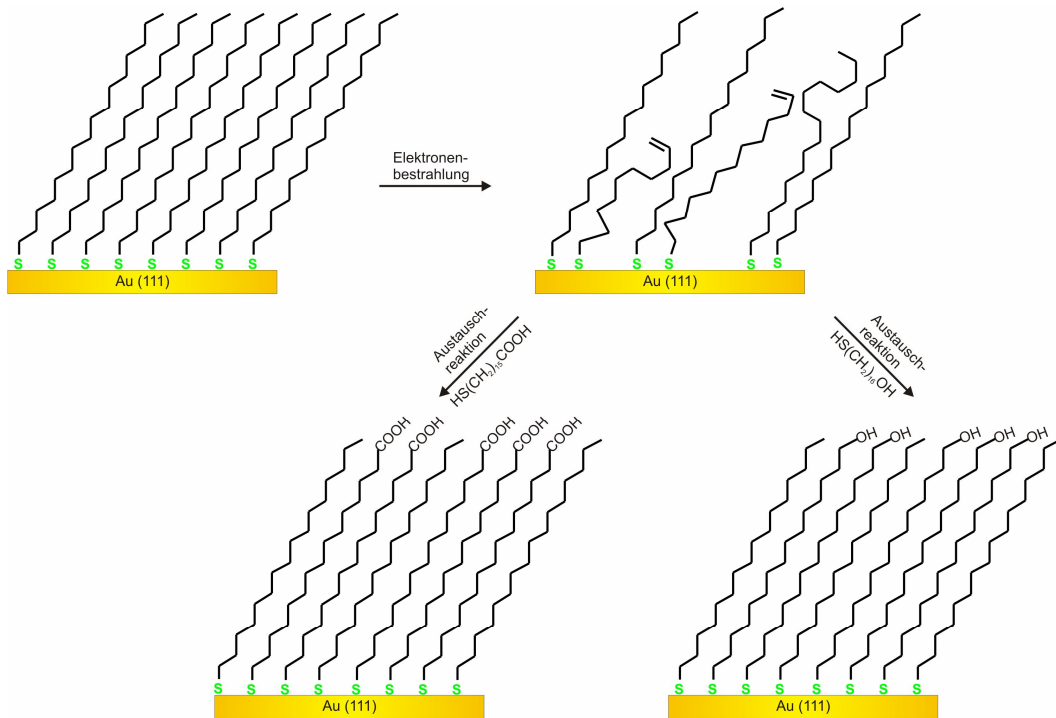


Abbildung 4.2: Darstellung der SAM-Schädigung und der anschließenden Austauschreaktion.

Besonderes Augenmerk bei der Entwicklung der IPER-Methode wurde auf den Prozess der Defekterzeugung gelegt. Allgemein bekannt ist, dass die Bestrahlung in aliphatischen SAMs mit Elektronen zur Dissoziation von C-H-, C-C-, C-S- und S-Au-Bindungen führt. Daraus resultieren Dehydrierungsprozesse zu C-C-Doppelbindungen, die Desorption von Fragmenten, die Spaltung der S-Au-Bindung und die Entstehung von Dialkylsulfiden.^[19-21] All dies bedingt eine geringere Ordnung innerhalb der Monoschicht, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Schichtmolekülen herabgesetzt werden. Die geschädigten Moleküle sind daher in der anschließenden Austauschreaktion leicht durch die Substitutionsmoleküle zu ersetzen.

4.1.2 Abhängigkeit der SAM-Schädigung von der Strahlendosis und der Bestrahlungszeit

Es zeigt sich, dass die bei der Bestrahlung von SAMs ablaufenden Hauptprozesse in zwei Kategorien, nämlich Fehlordnung/ Fragmentierung (*Abbildung 4.3A*) und Vernetzung (*Abbildung 4.3B*), eingeteilt werden können.^[11,17,18]

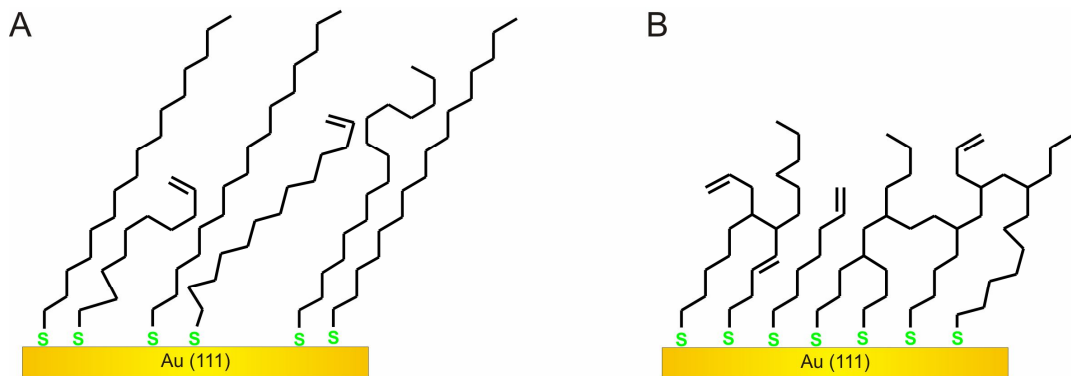


Abbildung 4.3: Hauptprozesse der Bestrahlung A: Fehlordnung/ Fragmentierung und B: Vernetzung.

Während die Bildung von Fehlordnungen und Fragmenten chemische Defekte erzeugen, welche den Austausch fördern, wirkt die Vernetzung, die einer Polymerisation entspricht, diesem Austausch entgegen. Diese beiden konkurrierenden Prozesse weisen unterschiedliche Geschwindigkeitsraten auf, welche wiederum von der verwendeten Strahlungsdosis abhängig sind. Es hat sich gezeigt, dass bei kleineren Strahlungsdosen ($< 1 \text{ mC/ cm}^2$) zunächst der Prozess A (Fehlstellen/ Fragment-Bildung) auftritt, wogegen der Prozess B (Vernetzung) bei hohen Strahlungsdosen dominiert. Mit Hilfe der Strahlungsdosis kann also innerhalb eines definierten Bereiches gezielt der Austauschumfang eingestellt werden.

Festzuhalten bleibt, dass die IPER nicht nur einen effizienten, kontrollierten und genau einstellbaren Austausch innerhalb eines definierten Bereiches des Primär-SAMs ermöglichen, sondern auch eine Phasenseparation verhindern kann. Die Phasentrennung sollte zu unterbinden sein, da nur der Austausch der geschädigten Moleküle erfolgt, die wiederum aufgrund des Prozesses selbst statistisch verteilt vorliegen. Somit besteht die Chance, dass gemischte SAMs einer genauen Zusammensetzung darstellbar sind. Das Verfahren der IPER erstreckt sich auf die unterschiedlichsten SAM-Systeme und eine Vielzahl von Substituenten. Neben der Herstellung gemischter SAMs^[11,16-18] kann diese Methode durch räumlich differenzierte Strahlungsdosen auch zur Anfertigung von Gradienten jeder Form und Größe herangezogen werden und ist daher für Studien zur Proteinadsorption und Biorepulsivität,^[22] Oberflächenfunktionalisierung^[18] oder auch Sensorfabrikation^[23] von großem Interesse.

4.2 Zielsetzung IPER

Zum Zeitpunkt der Bearbeitung dieses Projektes war lediglich bekannt, dass das Bestrahlen von Monoschichten mit UV-Licht in Anwesenheit von Sauerstoff zu photochemischen Oxidationsprozessen führt, welche die Desorption von Schichtmolekülen zur Folge haben.^[24,25] Dieses Projekt hatte jedoch zum Ziel, SAMs mit Elektronenstrahlen zu behandeln und die daraus resultierenden strukturellen und chemischen Defekte zu untersuchen. Ein Austausch der Moleküle an Defektstellen im SAM sollte mittels dieser Methode deutlich schneller und effizienter erfolgen. Weiterhin sollte es möglich sein, durch eine Feinjustierung der Strahlendosis gezielt Defekte herzustellen, deren Austausch in gemischten SAMs definierter Zusammensetzung resultiert. Zu diesem Zweck werden die Moleküle Mercaptohexadecansäure (**2**) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$: MHDA) und Mercaptohexadecanol (**3**) ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$: MHD) dargestellt (*Abbildung 4.4*), welche nach der Primär-SAM-Schädigung als Substitutionsmoleküle für die Austauschreaktion Verwendung finden sollen.

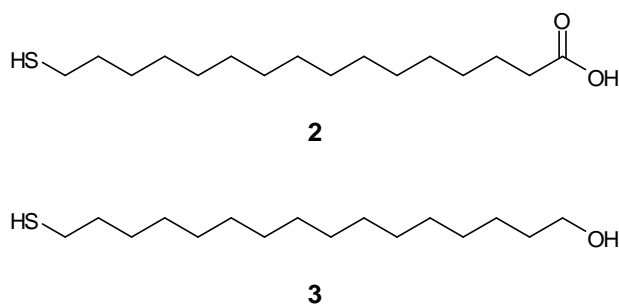


Abbildung 4.4: Übersicht der zu synthetisierenden Moleküle 16-Mercaptohexadecansäure (**2**) und 16-Mercaptohexadecanol (**3**).

Die Schichtcharakterisierung erfolgte durch IRRAS, XPS, NEXAFS und Kontaktwinkelmessungen an der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Zharnikov. Der Ursprungs-SAM wird aus Hexadecanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$: HDT) aufgebaut, damit die Alkanketten der Substitutionsmoleküle und der Ursprungs-SAM-Moleküle die gleiche Länge besitzen. Die Austauschreaktion hat somit zur Folge, dass CH_3 -terminierte Moleküle durch COOH - oder OH -terminierte Moleküle ersetzt werden. Daher ist es möglich, die SAM-Zusammensetzung anhand des Sauerstoffgehaltes der Monoschicht zu ermitteln, was per O 1s XPS und O K-edge NEXAFS-Spektren erfolgen kann.

Weiterhin ändern sich nach dem Austauschvorgang die Benetzungseigenschaften der Monoschicht. Die anfänglich CH₃-terminierte Oberfläche besitzt einen hydrophoben Charakter. Der Austausch der CH₃-Funktionen durch COOH- oder OH-Funktionen führt dazu, dass die Oberfläche hydrophil wird, was mittels Kontaktwinkelmessung nachzuweisen ist. IRRAS-spektroskopische Untersuchungen können genutzt werden, um Intensitäten und Lagen der charakteristischen Peaks der Mercaptohexadecansäure (**2**), des Mercaptohexadecanols (**3**) und des Hexadecanthiols zu ermitteln. Die Ergebnisse sind mit denen der durch IPER modifizierten SAMs zu vergleichen, was Aussagen über die Stärke des Austausches zulässt.

4.3 Ergebnisse Synthesen IPER

Im Folgenden werden die Synthesepläne und gegebenenfalls die, durch Probleme bei der Durchführung, notwendigen Änderungen der Syntheserouten beschrieben.

Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel wieder bei 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

4.3.1 Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (**2**)

Das erste Molekül für die Austauschreaktion, 16-Mercaptohexadecansäure (**2**) (HOOC(CH₂)₁₅SH: MHDA), sollte über eine zweistufige Synthese dargestellt werden (*Abbildung 4.5*).

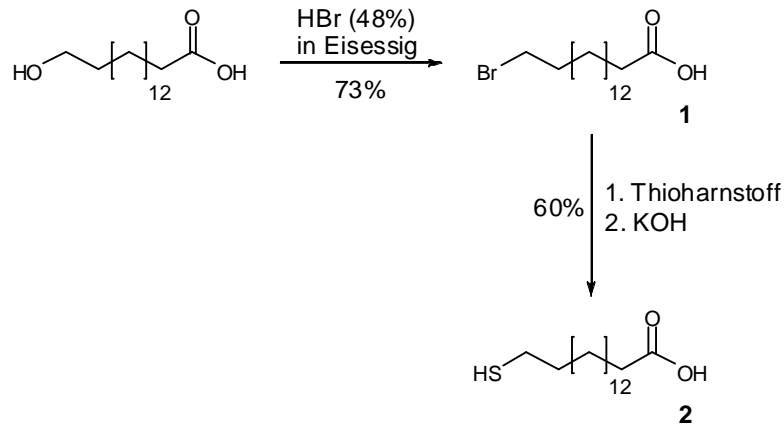


Abbildung 4.5: Syntheseroute zur Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2).

Die 16-Bromhexadecansäure (1) wurde aus der kommerziell erhältlichen 16-Hydroxyhexadecansäure unter Verwendung einer essigsäuren Bromwasserstofflösung (48%) mit einer Ausbeute von 73% dargestellt.^[26-28] Im Anschluss folgte die Umsetzung von Verbindung (1) mit Thioharnstoff und Kaliumhydroxid zum gewünschten Endprodukt 16-Mercaptohexadecansäure (2). Der erste Versuch, Verbindung (2) darzustellen, lieferte ein Produktgemisch aus 16-Mercaptohexadecansäure (2), 16-Mercaptohexadecansäureethylester und 16-Bromhexadecansäure (1). Dieses Produktgemisch fand bei der Darstellung des 16-Mercaptohexadecanols (3) Verwendung. Das reine Produkt 16-Mercaptohexadecansäure (2) konnte im zweiten Versuch mit einer Ausbeute von 60 % isoliert werden.^[29-32]

4.3.2 Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (3)

Das zweite Substitutionsmolekül, 16-Mercaptohexadecanol (3) ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$: MHD), sollte ausgehend von der 16-Mercaptohexadecansäure (2) durch eine Reduktion der Carboxylfunktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol (3) dargestellt werden (*Abbildung 4.6*).^[33,34]

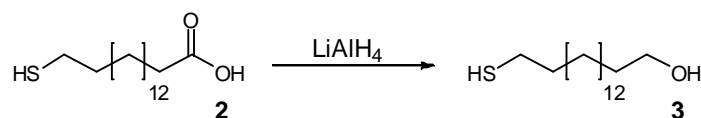


Abbildung 4.6: Geplante Synthese zur Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (3).

Als Edukt für die Darstellung des 16-Mercaptohexadecanols (**3**) wurde jedoch das Produktgemisch aus 16-Mercaptohexadecansäure (**2**), 16-Mercaptohexadecansäureethylester und 16-Bromhexadecansäure (**1**) genutzt.^[35,36] Die Syntheseroute musste dementsprechend umgestellt werden (*Abbildung 4.7*). Zunächst erfolgte die Reduktion der Carbonyl-Funktion mittels Lithiumaluminiumhydrid. Das erhaltene Produktgemisch aus 16-Mercaptohexadecanol (**3**) und 16-Bromhexadecanol wurde anschließend mit Thioharnstoff und Kaliumhydroxid zum reinen 16-Mercaptohexadecanol (**3**) mit einer Ausbeute von 59% umgesetzt.^[29-32]

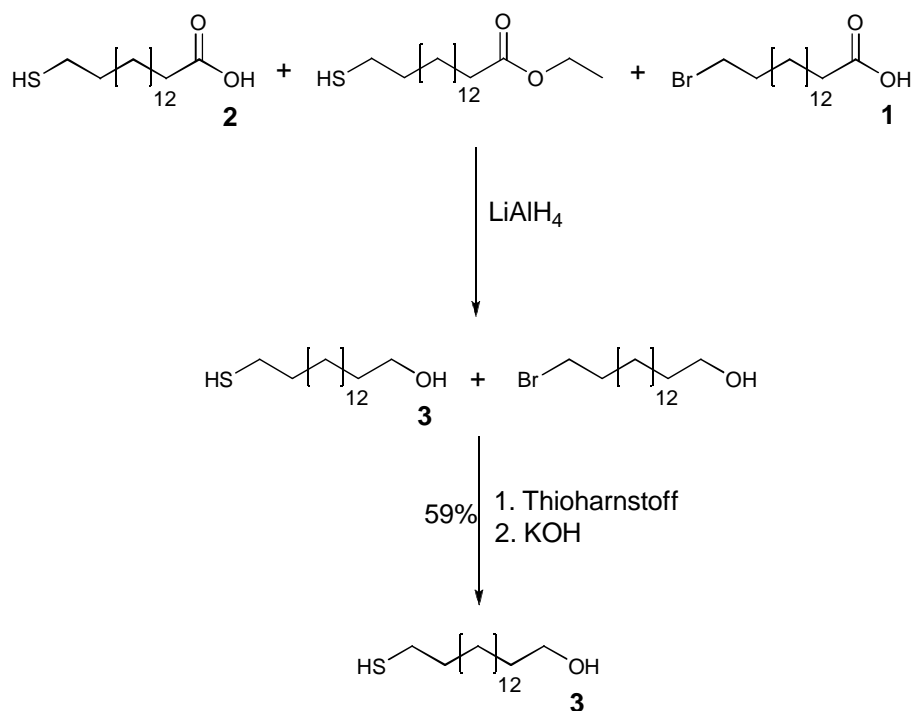


Abbildung 4.7: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (**3**).

4.4 Kurzübersicht Schichtcharakterisierung der per IPER modifizierten HDT-SAMs durch IRRAS-, XPS-, NEXAFS- und Kontaktwinkelmessungen

Die durch IRRAS, XPS, NEXAFS und Kontaktwinkelmessungen erhaltenen Ergebnisse der Schichtcharakterisierung der per IPER-Verfahren modifizierten Hexadecanthiolat-SAMs sollen in diesem Abschnitt kurz erläutert werden. Der Ursprungs-SAM wurde einer bestimmten Strahlendosis ausgesetzt und anschließend für einen festgesetzten Zeitraum mit der Substitutionslösung behandelt. Für jeden Versuch erfolgte eine Variation der Bestrahlungs- und Immersionszeit. In *Abbildung 4.8* sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen θ_{adv} (*Abbildung 4.8a*) und die Geschwindigkeitskonstanten (10^{-5} sec^{-1}) (*Abbildung 4.8b*) der Austauschreaktion des HDT-SAMs gegen die Bestrahlungsdosen (mC/cm^2) aufgetragen.

Es zeigt sich, dass die Erhöhung der Strahlendosis eine Erniedrigung der Kontaktwinkel θ_{adv} der SAMs zur Folge hat und somit der hydrophile Charakter der Oberfläche zunimmt (*Abbildung 4.8a*). Höhere Strahlendosen fördern demnach den Austausch der CH_3 -terminierten Moleküle durch die HOOC - oder HO -terminierten Moleküle, weshalb die Oberfläche hydrophiler wird. Zudem erhöht sich mit steigender Strahlendosis die Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses (*Abbildung 4.8b*).

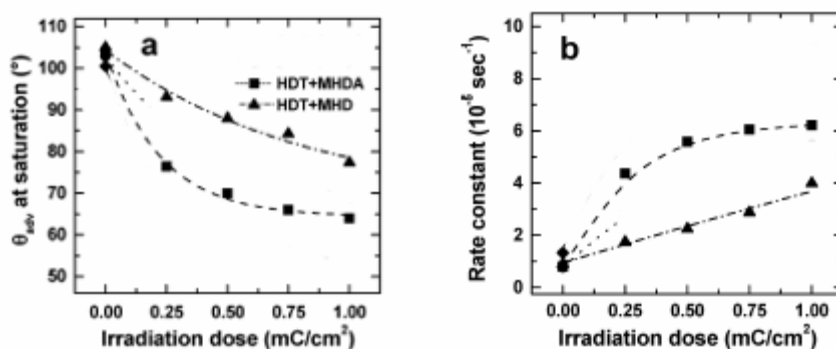


Abbildung 4.8: (a) Kontaktwinkel θ_{adv} und (b) Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktion bestrahlter HDT-SAMs nach der Immersion in MHDA/EtOH-Lösung (Quadrate und gestrichelte Linie) bzw. in MHD/EtOH-Lösung (Dreiecke und gestrichelt-gepunktete Linie).

Es bleibt daher festzuhalten, dass die Austauschreaktion deutlich, zum Teil um den Faktor 10, gesteigert werden kann, sofern Strahlendosen von $0\text{-}1 \text{ mC}/\text{cm}^2$

Verwendung finden. Höhere Strahlungsdosen wirken dem Austauschprozess aufgrund des zunehmenden Quervernetzungsprozesses entgegen. Die Ergebnisse der XPS-, NEXAFS- und IRRAS-Untersuchungen sind in der Veröffentlichung^[11] exemplarisch anhand des Dodecanthiol-Systems (DDT) und den entsprechenden HOOC- (MUDA) und HO-terminierten (MUD) Molekülen diskutiert worden. Alle durchgeführten Analysen zeigen, dass die IPER-Methode eine Möglichkeit darstellt, den Austauschumfang und die Austauschrate präzise durch die Wahl einer definierten Strahlendosis einzustellen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Ergebnisse des HDT-Systems dem des DDTs gleichen. Die Systeme unterscheiden sich nur darin, dass der Austauschumfang und die Austauschrate mit zunehmender Alkylkettenlänge langsamer erfolgen. Der Grund hierfür ist, dass längere Alkylketten eine stabilere und geordnetere Schicht bilden, wodurch die Schicht eine etwas höhere Resistenz gegenüber Beschädigungen durch Bestrahlung aufweist. Weiterhin können innerhalb einer dickeren Monoschicht Fragmente verstärkt durch Kohlenstoffradikale abgefangen werden.^[37] Beides wirkt dem Desorptionsprozess entgegen und verlangsamt die Austauschreaktion.

4.5 Zusammenfassung und Diskussion IPER

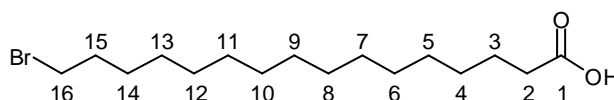
Im Rahmen dieses Projektes sollten die Moleküle 16-Mercaptohexadecansäure (**2**) und 16-Mercaptohexadecanol (**3**) dargestellt und als Substitutionsmoleküle für die strahlungsinduzierte Austauschreaktion (IPER) zum Aufbau gemischter SAMs genutzt werden.

Beide Produkte konnten mit guten Ausbeuten, durch die erläuterten Syntheserouten, ausgehend von 16-Hydroxyhexadecansäure erhalten werden. Die hydrophilen Kopfgruppen (-COOH, -OH) dieser Moleküle erlaubten, den durch die Bestrahlung induzierten Austausch der hydrophoben Primärmoleküle mittels einfacher Kontaktwinkelmessung zu kontrollieren. Die Carboxylfunktion der Verbindung (**2**) führte weiterhin zu intensiven C=O-Banden in NEXAFS und XP-Spektren, wodurch der Austausch der Primärmoleküle gut verfolgt werden konnte. Versuchsreihen untersuchten die SAM-Schädigung in Abhängigkeit von der Variation der Strahlendosis bei konstanter Benetzungszeit. Dies ermöglichte Bedingungen zu ermitteln, bei denen die IPER-Methode zum Aufbau genau definierter gemischter SAMs genutzt werden kann.^[11] So konnte die Verwendung von Strahlendosen $<1 \text{ mC/cm}^2$ die Effizienz der Austauschreaktion gegenüber Austauschvorgängen an nichtbestrahlten SAMs deutlich, z.T. um den Faktor 10, steigern. Zudem war nachzuweisen, dass mittels der IPER-Methode der Austauschumfang und die Austauschrate präzise durch die Wahl einer definierten Strahlungsdosis einzustellen ist. Dabei muss beachtet werden, dass der Austauschumfang und die Austauschrate von der Länge der Alkylkette abhängen. So zeigt sich, dass beide Prozesse bei länger-kettigen Alkanthiolat-SAMs verlangsamt erfolgen. Als Endresultat bleibt festzuhalten, dass das Verfahren der IPER nicht nur den Aufbau von gemischten SAMs ohne Phasenseparation erlaubt, sondern auch die Anfertigung von SAM-Gradienten ermöglicht. Gerade im Bereich der Darstellung molekularer Gradienten bietet die IPER-Methode aufgrund ihrer großen Flexibilität ein enormes Potential, Gradienten jeder Form und Größe, vom Zentimeter- bis hin zum Nanometerbereich, erzeugen zu können.

4.6 Experimentalteil IPER

Nachfolgend werden die erfolgreich durchgeführten Synthesen zur Darstellung der 16-Bromhexadecansäure (**1**), der 16-Mercaptohexadecansäure (**2**) und des 16-Mercaptohexadecanols (**3**) vorgestellt.

4.6.1 Darstellung von 16-Bromhexadecansäure (**1**)



In Anlehnung an Literatur.^[26]

16-Hydroxyhexadecansäure (5.1 g, 19 mmol) wurde in 100 ml einer 1:1 Lösung von Eisessig und 48% HBr gelöst und 60 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, dessen Kristallisation durch Lagerung im Kühlschrank beschleunigt wurde. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisation in Hexan gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.4 g (13 mmol, 73 %).

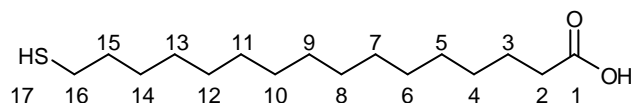
Summenformel: C₁₆H₃₁BrO₂

Molmasse: 334.2 g/mol

Schmelzpunkt: 67-69 °C (Lit.: 68.5-70.3 °C).^[26]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 3.41 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, H₁₆), 2.35 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H₂), 1.95-1.75 (m, 2H, H₁₅), 1.75-1.50 (m, 2H, H₃), 1.26 (s, 22H, H₄₋₁₄).

4.6.2 Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2)



In Anlehnung an Literatur.^[29]

16-Bromhexadecansäure (1) (1.8 g, 5.4 mmol) und Thioharnstoff (0.5 g, 7.0 mmol) wurden in DMF (30 mL) gelöst und für 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das DMF im Vakuum entfernt und der Rückstand in absolutem Ethanol (50 mL) gelöst. Unter Inertgasbedingungen wurde zuvor entgastes KOH-Pulver (1.6 g, 29 mmol) in absolutem Ethanol (25 mL) gelöst und anschließend mit der vorigen Lösung vereint. Die entstandene Suspension wurde für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 12 mL) angesäuert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen, die organische Phase isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1 > 4:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.9 g (3.3 mmol, 60 %).

Summenformel: C₁₆H₃₂O₂S

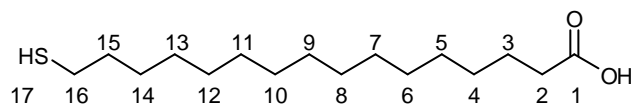
Molmasse: 288.2 g/mol

Schmelzpunkt: 64-65 °C (Lit.: 66-67 °C).^[29]

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 2917 ($\nu_{(-\text{CH}_3), \nu_{(-\text{CH}_2)}$), 2850 ($\nu_{(-\text{CH}_2)}$), 1697 ($\nu_{(\text{C}=\text{O})}$), 1472 ($\delta_{(-\text{CH}_2)}$, $\delta_{(-\text{CH}_3)}$), 1429 ($\delta_{(-\text{CH}_3)}$), 1409, 1326-1183, 918.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 2.52 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H₁₆), 2.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H₂), 1.73-1.50 (m, 4H, H_{3,15}), 1.40-1.20 (m, 24H, H_{4-14,17}).

4.6.3 Versuchte Darstellung von 16-Mercaptohexadecansäure (2)



Die Darstellung der Mercaptohexadecansäure (2) erfolgte analog der in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen Umsetzung der 16-Bromhexadecansäure (1) mit dem einzigen Unterschied, dass das KOH-Pulver nicht entgast wurde. Es konnte ein Produktgemisch aus 16-Mercaptohexadecansäure (2) und 16-Mercaptohexadecansäureethylester als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.4 g.

Summenformel: $C_{16}H_{32}O_2S$ und $C_{18}H_{36}O_2S$

Molmasse: 288.2 g/mol und 316.5 g/mol

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} 2917 ($\nu_{(-CH_3)}, \nu_{(-CH_2)}$), 2850 ($\nu_{(-CH_2)}$), 1734 ($\nu_{(C=O)}$), 1697 ($\nu_{(C=O)}$), 1472 ($\delta_{(-CH_2)}, \delta_{(-CH_3)}$), 1429 ($\delta_{(-CH_3)}$), 1410, 1327-1180, 918.

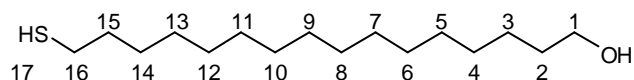
1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 2.52 (q, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H, H_{16}), 2.35 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H, H_2), 1.73-1.50 (m, 4H, $H_{3,15}$), 1.40-1.20 (m, 24H, $H_{4-14,17}$).

Folgender Zusatzpeaks konnten identifiziert werden:

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 4.12 (q, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, $-COOCH_2CH_3$).

Dieser Peak ist 16-Mercaptohexadecansäureethylester zuzuordnen.

4.6.4 Darstellung von 16-Mercaptohexadecanol (3)



In Anlehnung an Literatur.^[35]

Eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0.5 g, 13 mmol) in absolutem THF (6 mL) wurde tropfenweise mit einer Lösung von 16-Mercaptohexadecansäureethylester (1.4 g, 4.4 mmol) in absolutem THF (100 mL) versetzt. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluss und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 1M HCl angesäuert und das Lösungsmittel

im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen, die organische Phase isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1 > 4:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.0 g).

Aufgrund eines geringen Gehaltes an 16-Bromhexadecanol wurde das Produktgemisch in absolutem DMF (30 mL) gelöst und nach der Zugabe von Thioharnstoff (0.6 g, 7.9 mmol) 48 h auf 80°C erhitzt. Die weitere Umsetzung und anschließende Aufreinigung erfolgte analog Abschnitt 4.6.2. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.7 g (2.6 mmol, 59 %).

Summenformel: C₁₆H₃₄OS

Molmasse: 274.2 g/mol

Schmelzpunkt: 53-54 °C (Lit.: 55-56 °C).^[38]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 3.64 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, H₁), 2.52 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H₁₆), 1.73-1.45 (m, 4H, H_{2,15}), 1.44-1.20 (m, 24H, H_{3-14,17}).

Literatur IPER

- [1] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [2] J. C. Love, L. A. Estro, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [3] A. Ulman, In *Thin Films: Self-Assembled Monolayers of Thiol*, **1998**, Academic Press: San Diego.
- [4] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258-3268.
- [5] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Science* **1988**, *240*, 62-63.
- [6] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7164-7175.
- [7] M. Nishizawa, T. Sunagawa, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 213-218.
- [8] P. A. Lewis, Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, R. K. Smith, L. A. Bumm, K. F. Kelly, P. S. Weiss, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 231-237.
- [9] H. Azebara, S. Yoshimoto, H. Hokari, U. Akiba, I. Taniguchi, M. Fujihira, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 68-74.
- [10] T. Ishida, S. Yamamoto, W. Mizutani, M. Motomatsu, H. Tokumoto, H. Hokari, H. Azebara, M. Fujihira, *Langmuir* **1997**, *13*, 3261-3265.
- [11] N. Ballav, A. Shaporenko, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7772-7782.
- [12] P. Gupta, A. Ulman, S. Fanfan, A. Korniaikov, K. Loos, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4-5.
- [13] N. Ballav, T. Weidner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12002-12010.
- [14] E. Cooper, G. J. Leggett, *Langmuir* **1999**, *15*, 1024-1032.
- [15] E. Cooper, R. Wiggs, D. A. Hutt, L. Parker, G. J. Leggett, T. L. Parker, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 435-441.
- [16] N. Ballav, T. Weidner, K. Rößler, H. Lang, M. Zharnikov, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 819-822.
- [17] N. Ballav, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15037-15044.
- [18] N. Ballav, C.-H. Chen, M. Zharnikov, *J. Photopol. Sci. Tech.* **2008**, *21*, 511-517.

-
- [19] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Götzhäuser, S. Frey, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3163-3171.
- [20] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, and M. Grunze, *Langmuir* **2000**, *16*, 2697-2705.
- [21] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 1793-1807.
- [22] T. Winkler, N. Ballav, H. Thomas, M. Zharnikov, A. Terfort, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7238-7241.
- [23] Y. Tai, A. Shaporenko, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19411-19415.
- [24] K. Loos, S. B. Kennedy, N. Eidelman, Y. Tai, M. Zharnikov, E. J. Amis, A. Ulman, R. A. Gross, *Langmuir* **2005**, *21*, 5237-5241.
- [25] N. J. Brewer, S. Janusz, K. Critchley, S. D. Evans, G. J. Leggett, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11247-11256.
- [26] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
- [27] G. L. Fisher, A. V. Walker, A. E. Hooper, T. B. Tighe, K. B. Bahnck, H. T. Skriba, M. D. Reinard, B. C. Haynie, R. L. Opila, N. Winograd, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5528-5541.
- [28] H. O. Finklea, L. Liu, M. S. Ravenscroft, S. Punturi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18852-18858.
- [29] E. Livni, M. A. Davis, V. D. Warner, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 580-583.
- [30] G. Kada, C. K. Riener, H. J. Gruber, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 2677-2680.
- [31] C. M. Jung, W. Kraus, P. Leibnitz, H.-J. Pietzsch, J. Kropp, H. Spies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *5*, 1219-1225.
- [32] B. J. Tarasevich, C. C. Chusuei, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10367-10377.
- [33] J. Müller, M. Brunnbauer, M. Schmidt, A. Zimmermann, A. Terfort, *Synthesis* **2005**, *6*, 998-1004.
- [34] D. E. Khoshtariya, J. Wei, H. Liu, H. Yue, D. H. Waldeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7704-7714.
- [35] A. A. Deckert, J. Lesko, S. Todaro, M. Doyle, C. Delaney, *Langmuir* **2002**, *18*, 8156-8160.

-
- [36] S. Svedhem, L. Öhberg, S. Borrelli, R. Valiokas, M. Andersson, S. Oscarson, S. C. T. Svensson, B. Liedberg, P. Konradsson, *Langmuir* **2002**, *18*, 2848-2858.
- [37] S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1979-1987.
- [38] J. Bergström, S. Löfas, B. Johnsson, *United States Patent US5242828* **2003**.

5 Proteine

Proteine (Eiweiße) sind aus Aminosäuren aufgebaut, welche über Peptidbindungen (-CO-NH-) miteinander verknüpft vorliegen. Insgesamt sind über 100 Aminosäuren bekannt, die in proteinogene und nicht-proteinogene Aminosäuren eingeteilt werden. Als proteinogene Aminosäuren werden die 21 Aminosäuren bezeichnet die direkt von den t-RNAs^[a] beim Aufbau von Proteinen übertragen werden.^[1] Aminosäureketten mit weniger als 100 Aminosäuren heißen Peptide, wogegen die höheren/ längeren als Proteine bezeichnet werden.^[2-4] Die Proteine selbst unterscheiden sich nicht nur durch die Anzahl an Aminosäuren sondern auch durch deren verschiedene Reihenfolge innerhalb der Peptidkette. Jede Peptidkette besitzt ein Amino- und ein Carboxyl-terminiertes Ende. Die Reihenfolge wird als Aminosäuresequenz bezeichnet, welche die Primärstruktur darstellt. Die räumliche Anordnung der Peptidkette führt zur Sekundärstruktur. Diese kann eine Schraubenstruktur ausbilden, die α -Helix-Struktur, deren stabilisierende Komponente Wasserstoffbrückenbindungen sind. Ebenso ist die Ausbildung der β -Faltblattstruktur möglich, bei der lang gestreckte Polypeptidketten über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Sobald sich die Polypeptidketten der Sekundärstruktur im Proteinmolekül dreidimensional in Schichten, Fasern oder Knäueln anordnen, wird von der Tertiärstruktur gesprochen. Als stabilisierende Komponenten der Tertiärstruktur sind Wasserstoffbrückenbindungen, kovalente Bindungen, Ionenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen zu nennen. Die Ausbildung der Quartärstruktur erfolgt durch die nicht-kovalente Verknüpfung mehrerer in Tertiärstruktur befindlicher Polypeptidketten. Viele Proteine besitzen erst in der Quartärstruktur biologische Aktivität. Strukturänderungen, welche durch äußere Einflüsse, wie Erhitzen, Säuren- oder Basenzusatz, organische Lösungsmittel, Schwermetalle oder Detergentien, hervorgerufen werden, haben eine Veränderung der biologischen Aktivität zur Folge. Der irreversible Verlust der Sekundär-, Tertiär- oder Quartärstruktur führt zur dauerhaften biologischen Inaktivierung der Proteine, Denaturierung genannt.^[2-4]

^[a] Transfer-RNA (tRNA): RNA-Moleküle, die als Vermittler zwischen Nucleinsäure- und Aminosäuresequenz der Proteine fungieren, indem sie bestimmte Aminosäuren binden und die zugehörigen mRNA-Codons erkennen.^[2]

5.1 Proteinadsorption

Aufgrund der Größe, der Flexibilität und des amphoteren Charakters haben Proteine stark oberflächenaktive Eigenschaften.^[5,6] Daher ist die Proteinadsorption in unterschiedlichstem Maße auf ganz verschiedenen Oberflächen zu beobachten. Diese Adsorptionstendenz ist in biologischen Vorgängen ein essentielles Phänomen (z.B. Blutgerinnung),^[2] kann allerdings in vielen Bereichen der Medizintechnik (z.B. Implantatverträglichkeit) zu einem großen Problem werden.^[7,8] Die treibenden Kräfte der Proteinadsorption sind sowohl enthalpischer als auch entropischer Natur. Führt eine Adsorption dazu, dass die Enthalpie (ΔH_{ads}) gesenkt oder die Entropie (ΔS_{ads}) erhöht wird, so nimmt die Gibbs-Energie (ΔG_{ads}) gemäß der Formel $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \cdot \Delta S_{\text{ads}}$ (T = absolute Temperatur) ab und es folgt eine Immobilisierung des Proteins an der Oberfläche.^[9] Da eine Proteinadsorption die Anlagerungen biologischer Zellen (z.B. Bakterien) nach sich zieht, allgemein als Biofouling bezeichnet,^[10] sind viele Industriezweige (z.B. die Medizintechnik, die Lebensmittelindustrie) daran interessiert, die Proteinadsorption unterbinden oder aber gezielt kontrollieren zu können.

Norde und Haynes beschrieben die thermodynamischen Wechselwirkungen, welche an der Proteinadsorption beteiligt sind. Sie unterteilen dabei drei Kategorien. Zur ersten Kategorie, den intermolekularen Interaktionen, zählen sie van der Waals-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen. Die zweite Kategorie beinhaltet entropiegesteuerte Effekte, wie hydrophobe Wechselwirkungen und Konformationsänderungen. Die dritte Kategorie umfasst die intramolekularen Interaktionen innerhalb des Proteins, die für den Adsorptionsprozess wichtig sind.

Die Proteinadsorption wird in die folgenden Schritte untergliedert:

Zuerst erfolgt der Transport oder die Diffusion des Proteins in Richtung der Oberfläche oder Grenzfläche. Nachdem das Protein mit der Oberfläche oder Grenzfläche in Kontakt getreten ist, bindet es an diese. In dem adsorbierten Zustand findet eine strukturelle Umlagerung des Proteins statt, wodurch multiple Bindungen ausgebildet werden, was zum Teil eine Denaturierung nach sich zieht. Falls das Protein von der Oberfläche/ Grenzfläche desorbieren kann, wäre als letzter Schritt der Abtransport von der Oberfläche/ Grenzfläche zu nennen. Der

erste Schritt, die Diffusion der Proteine in Richtung der Oberfläche, erfolgt wiederum in zwei Phasen. So ist die erste Phase ein schneller diffusionskontrollierter Prozess. Das Protein kann bei Kontakt mit der freien Oberfläche sofort adsorbieren. Die zweite Phase ist dagegen durch einen langsamen Schritt geprägt, da die Oberfläche nur noch wenige freie Stellen besitzt und daher die Adsorption des Proteins erschwert wird. Die Proteinadsorption aus Multikomponentenlösungen (z.B. Blut) ist ein sehr komplexer dynamischer Prozess. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der sehr verschiedenen Moleküle führen zusätzlich zu einer Konkurrenzsituation der Moleküle während des Adsorptionsprozesses.^[11]

Die Untersuchung eines Mehrkomponenten-Systems erfolgte an einem Multiprotein-Adsorptionsmodell, welches Adsorptionsversuche an Polystyrol mit einem Modell-Plasma bestehend aus Albumin, Fibrinogen und Immunglobulin G untersuchte. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass anfänglich die Adsorption kleiner Proteine (Albumin) dominiert. Die kleinen Moleküle diffundieren aufgrund der geringeren Größe schneller in Richtung Oberfläche und adsorbieren daher anfänglich in höherem Maße. Später können die kleinen Proteine durch größere Proteine (Fibrinogen, Immunglobulin G) ersetzt werden, was dem Vroman-Effekt entspricht.^[5,11-13] Diese Reihenfolge differiert jedoch in Abhängigkeit von dem Oberflächenmaterial.^[14] Für eine Adsorption eines Proteins an einer Oberfläche ist die Dichte an Bindungsstellen entscheidend. Hydrophobe Oberflächen wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS) besitzen viele Bindungsstellen. Jede Monomereinheit des Polymers, die an der Oberfläche exponiert vorliegt, geht mit den hydrophoben Domänen des Proteins Wechselwirkungen ein, wodurch eine Adsorption ermöglicht wird.^[15]

5.1.1 Eigenschaften eines Proteins

Die Adsorption ist nicht nur von den Bindungsstellen der Oberfläche abhängig, sondern auch von den zur Bindung befähigten Regionen der Proteinoberfläche. Weitere die Adsorption beeinflussende Faktoren sind der pH-Wert, Ionenstärke, Puffertyp, Hilfsstoffzusätze und werden unter dem Oberbegriff Umgebungsbedingungen zusammengefasst.^[11] Bei der Betrachtung der Proteineigenschaften müssen die Molekülgröße, Ladung, Primärstruktur,

Konformation und die Strukturstabilität beachtet werden. Letztgenannter Punkt unterscheidet Proteine, welche eine hohe innere Stabilität (hard proteins) besitzen und Proteine, welche eine geringere Stabilität (soft proteins) aufweisen.^[16,17] Ein Protein mit einer hohen inneren Stabilität ist zum Beispiel das Lysozym. Dieses zeigt eine geringe Adsorptionstendenz für hydrophile Oberflächen und eine entsprechend höhere Adsorptionstendenz für hydrophobe Oberflächen. Proteine mit einer niedrigen inneren Stabilität, zu denen auch das BSA gehört, besitzen eine stärkere Oberflächenaffinität als die stabilen Proteine und adsorbieren auf annähernd allen Oberflächen. Eine Erklärung dafür ist, dass die Adsorption einen konformativen Entropiegewinn hervorruft, welcher eine größere Stabilität des Moleküls bedingt.^[16] Haynes untersuchte die Adsorption des strukturstabilen Lysozyms an negativ geladenem Polystyrol. Er stellte fest, dass nur ein kleiner Teil der Sekundärstruktur des Lysozyms verloren geht und dass instabilere Proteine vollständig denaturieren.^[18] Horbett entwickelte die Theorie, dass native Proteine in wässrigen Lösungen einen hydrophoben Kern besitzen, dessen Aminosäuren in Richtung der hydrophoben Oberfläche exponiert werden, um auf dieser zu adsorbieren (*Abbildung 5.1*).^[15,19]

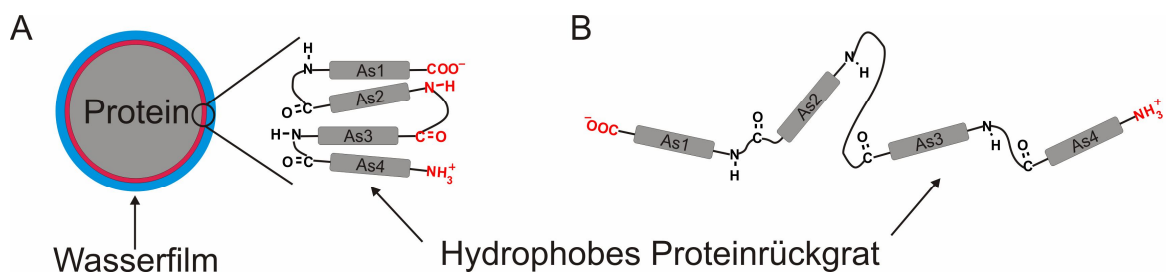


Abbildung 5.1: A: Schema des nativen gefalteten Proteins (Polare Gruppen wie NH₃⁺ und COO⁻ bilden die Grenzschicht zum wässrigen Medium aus und umschließen den hydrophoben Kern), B: Schema des entfalteten Proteins.

Die biologische Aktivität der Proteine ist erst nach der Ausbildung der Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur vorhanden. Aufgrund der Umorientierung im Zuge der Adsorption verändert sich die Struktur der Proteine, was einen Aktivitätsverlust oder aber sogar eine Denaturierung der Proteine zur Folge haben kann.^[20] Für die Charakterisierung der Proteinadsorption, welche je nach Oberfläche differiert,^[14] ist es wichtig, die Oberflächeneigenschaften vorzugeben, um den Mechanismus der Adsorption besser untersuchen zu können. Wie schon in

Kapitel 1 erläutert wurde, ermöglicht der Aufbau von SAMs, die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Oberfläche gezielt zu verändern. Damit keine vollständige Denaturierung der Proteine erfolgt, ist es zudem sinnvoll, die Anzahl der Bindungsstellen zu beschränken. Daher muss die unspezifische Proteinadsorption unterdrückt werden. Oberflächen, die eine Proteinadsorption komplett unterbinden, werden als biorepulsiv bezeichnet. Geeignete proteinabweisende Moleküle sind z.B. Polyethylenglycol-(PEG)-Derivate. Das Erzeugen von SAMs mit PEG-terminierten Kopfgruppen ist daher ein viel versprechender Ansatz, biorepulsive Oberflächen darzustellen.^[21] Durch das Einbringen proteinspezifischer Bindungsstellen in eine solche bioresistente Matrix ist es zudem möglich, die Anzahl der Bindungsstellen gezielt zu kontrollieren.

5.2 Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Oberflächen

In Wasser gelöste Proteine können auf zweierlei Arten mit Oberflächen interagieren. Bei einer unspezifischen Proteinadsorption erfolgt, nach dem Kontakt des Proteins mit der Oberfläche, die Adsorption mittels hydrophober Wechselwirkungen (*Abbildung 5.2*). Für eine spezifische Proteinadsorption müssen auf der Oberfläche Bindungsstellen vorhanden sein, die das Protein erkennt. Elektrostatische Wechselwirkungen, die bei dem Prozess der Adsorption ebenfalls mitwirken, spielen eine untergeordnete Rolle und werden daher nicht genauer diskutiert.^[22-24]

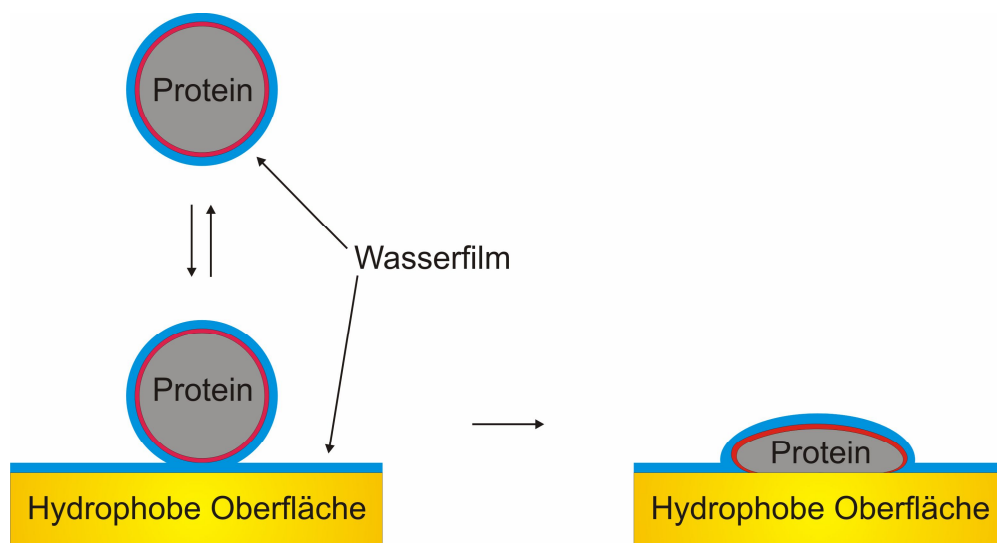


Abbildung 5.2: Schema der unspezifischen Proteinanlagerung.

Die an der Grenzfläche zwischen dem Wasser und der Oberfläche existierende Grenzflächenspannung bestimmt die Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen. Im Falle hydrophober Oberflächen ist die Grenzflächenenergie geringer, wodurch die Wassermoleküle des Wasserfilms auf der Oberfläche leicht durch hydrophobe Partikel ausgetauscht werden können, was letztlich eine Aggregation der hydrophoben Partikel ermöglicht.^[25-27] Diese hydrophoben Wechselwirkungen an unpolaren Oberflächen sind entropisch begünstigt, da das verdrängte Oberflächenwasser im umgebenden Medium mehr Freiheitsgrade besitzt. Bei der Betrachtung der Enthalpie des Dehydratisierungsprozesses zeigt sich jedoch eine schwach positive Enthalpiebilanz. An einer hydrophoben Oberfläche bilden die Wassermoleküle etwas stärkere Wasserstoffbrückenbindungen aus als im umgebenden Medium, wodurch die Entfernung des Wasserfilmes enthalpisch nicht begünstigt ist.^[28] Während des Adsorptionsprozesses erfolgt die Ausbildung von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen der unpolaren Oberfläche und den hydrophoben Partikeln. Dieser entropische Effekt führt zu einem höheren Unordnungsgrad im polaren Lösungsmittel, was den Prozess der Adsorption insgesamt begünstigt.

An hydrophilen Oberflächen beruht die Absenkung der Grenzflächenenergie auf intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen des Wasserfilms. In diesem Fall ist die Dehydratisierung der Oberfläche entropisch zwar von Vorteil, enthalpisch allerdings stark von Nachteil. Für die Adsorption des Proteins müssten hydrophobe Proteinpartikel mit einer hydrophilen Oberfläche interagieren, was enthalpisch nicht begünstigt ist. Somit sind die hydrophoben Wechselwirkungen an hydrophilen Oberflächen deutlich geringer ausgeprägt. Allgemein zeigt sich, dass die hydrophoben Wechselwirkungen und die damit einhergehende unspezifische Proteinadsorption im Zuge zunehmender Oberflächenpolarität abnehmen, was mittels experimenteller Ergebnisse belegt werden konnte. So ist an SAMs mit CH₃-terminierten Kopfgruppen die Proteinadsorption am intensivsten und nimmt mit steigender Polarität der Kopfgruppe ab.^[29-35]

5.2.1 Mechanismus der Proteinadsorption

Nähert sich das Protein in seiner nativen Form der Oberfläche, so verdrängt es während des Adsorptionsprozesses den Wasserfilm und bindet reversibel an die Oberfläche. Die irreversible Bindung an die Oberfläche erfolgt durch eine Konformationsänderung des Proteins, was als Denaturierung oder Relaxation bezeichnet wird. Während der erste Schritt (die Adsorption) schnell abläuft, benötigt der Prozess der Strukturumlagerung deutlich mehr Zeit (*Abbildung 5.2*). Im Zuge dieser irreversiblen hydrophoben Interaktion findet eine Auffaltung des Proteins statt, indem ein Teil des hydrophoben Proteingerüsts in Richtung Oberfläche exponiert wird (*Abbildung 5.1 B*).^[36,37] Der durch die Konformationsänderung bedingte erhöhte Oberflächenbedarf des Proteins impliziert, dass die Menge des irreversibel gebundenen Proteins sowohl von dessen Konzentration als auch von der Flussgeschwindigkeit des Mediums abhängt. Eine hohe Proteinkonzentration führt demnach dazu, dass der schnellere Adsorptionsprozess überwiegt und die Oberfläche hauptsächlich mit reversibel gebundenem Protein bedeckt ist. Der noch freie Raum, der für den irreversiblen Denaturierungsprozess zur Verfügung steht, ist angesichts des hohen Oberflächenbedarfs deutlich zu wenig. Mit steigenden hydrophoben Eigenschaften der Oberfläche nehmen sowohl die Proteinadsorptionsgeschwindigkeiten als auch der Grad der Proteindenaturierung zu.^[38-40] Viele weitere, die Proteinadsorption beeinflussende Faktoren sind nach wie vor unverstanden, jedoch konnte an SAMs mit verschiedenen polaren Kopfgruppen die Tendenz untermauert werden, dass durch einen hydrophoben Charakter der Oberfläche die Proteinadsorption intensiviert wird. Eine Monoschicht mit einem stark hydrophoben Charakter kann mit alkyl-terminierten SAMs nachgeahmt werden.^[37,41,42] Hier ist zu beobachten, dass durch die leichte Verdrängbarkeit des Wasserfilmes eine schnelle Adsorption des Proteins erfolgt und dass die im Anschluss ausgebildeten, starken, hydrophoben Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Protein in der höchsten Proteindenaturierungsrate resultieren.

5.3 Eigenschaften des Polyethylenglycols (PEG)

Seit dem Jahr 1980 wird Polyethylenglycol (PEG) als Oberflächenbeschichtung verwendet, um die unspezifische Proteinadsorption in gepufferten wässrigen Lösungen zu verhindern.^[43] Daran anschließend konnte der Nachweis erbracht werden, dass SAMs, die Polyethylenglycolfragmente enthalten, proteinabweisende Eigenschaften besitzen. Die Möglichkeit, Oberflächen gezielt so zu modifizieren, dass sie die unspezifische Proteinanlagerung verhindern, sorgte für großes Aufsehen in Fachgebieten, die sich mit der Entwicklung neuer bioresistenter Materialien beschäftigen. Whitesides entwickelte ein SAM-Modellsystem, das Untersuchungen zum Mechanismus der proteinabweisenden Eigenschaften ermöglichen sollte.^[44-46] Er verwendete zu diesem Zweck Alkanthiolat-SAMs auf Gold mit Oligoethylenglykol (OEG)- und Oligoethylenglykolmonomethylether (MeOEG)-Kopfgruppen mit einer definierten Länge und nutzte den Vorteil, dass diese SAMs eine genau definierte Grenzschicht zum umgebenden Medium ausbilden. Da die Monoschicht der SAMs meist gut gepackt und geordnet vorliegt, können die bei der Untersuchung des Adsorptions-Mechanismus erhaltenen Ergebnisse eindeutig dem Schritt der Adsorption zugeordnet werden.^[47,48] Zusätzlich ermöglicht der Aufbau von SAMs die Erforschung der proteinresistenten Eigenschaften unterschiedlichster mit proteinabweisenden Molekülen funktionalisierter Materialien. Die einzige Voraussetzung ist, dass das Molekül eine dem Substrat angepasste Ankergruppe besitzen muss. Erste Resultate belegen, dass Alkanthiolmoleküle mit PEG-Terminierung Proteinresistenz zeigen, sofern sie mindestens zwei EG-Einheiten besitzen.^[49]

Neben den PEG- und OEG-Kopfgruppen verfügen auch Phosphorcholin- bzw. Oligophosphorcholine,^[50-52] Polycarboxybetaine,^[53] Sulfobetaine,^[54-56] Oligopropylensulfoxide,^[57] Polyglycerol (PG)^[58] und einige kohlenhydratbasierte Verbindungen wie Mannitol und Galactose über biorepulsive Eigenschaften.^[59,60] Allerdings zeigt lediglich Polyglycerol eine mit dem PEG vergleichbare Proteinrepulsivität.^[58] Da EG-terminierte Moleküle gegenüber Sauerstoff und biologischem Abbau anfällig sind, ist ihre Verwendung zum Aufbau bioresistenter Implantate nur in einem begrenzten Umfang möglich.^[58,61] Zudem sind sie in der thermischen Stabilität dem PG unterlegen, was die Sterilisation EG-modifizierter Materialien bei höheren Temperaturen erschwert.^[58]

Durch die Variation der Ankergruppe wird die Ausbildung biorepulsiver Schichten auf einer Vielzahl verschiedenartiger Materialien, wie z.B. Silicium, Siliciumdioxid und Glas, möglich.^[62,63] Da Siloxan-SAMs einen größeren Unordnungsgrad im Vergleich zu ihren Thiolatanaloga besitzen und zudem die Verwendung der Silan-Ankergruppe die Bandbreite der Kopfgruppenfunktionalität einschränkt, sind sie dem Thiolat-Gold-SAM-System allerdings unterlegen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung biorepulsiver Oberflächen ist die Verwendung PEG-haltiger Polymere. Diese werden multivalent, durch die Nutzung mehrere Ankergruppen, an Oberflächen wie Gold,^[64] Thiolat-SAMs auf Gold,^[65] Siliciumdioxid,^[66] Titandioxid^[67,68] oder Niobpentaoxid^[69,70] gebunden. Liegen funktionalisierte SAMs vor, so ist mittels einer Aufpolymerisation PEG-haltiger Polymere ebenfalls eine biorepulsive Schicht erzeugbar.^[71,72]

5.3.1 Der Mechanismus der Proteinresistenz

Bis heute ist der Mechanismus, der den Proteinresistenz eigenschaft des PEG zugrunde liegt, nicht vollständig verstanden. Die Proteinresistenz und damit einhergehend die Antifouling-Eigenschaft wird vielfach mit der Steric-Repulsion-Theory begründet, welche auf einem entropischen Effekt beruht.^[73-76] Dabei wird davon ausgegangen, dass die PEG-Moleküle für eine proteinabweisende Funktion einen großen konformativen Freiheitsgrad und einen bestimmten Wassergehalt besitzen müssen. Der letztgenannte Punkt ist dabei abhängig von der Packungsdichte des SAMs, wobei ein gewisser Wasseranteil aber nie unterschritten werden kann.^[77] Bei der Annäherung eines Proteins erfolgt durch Kompression eine Dehydratation des PEG-terminierten SAM-Bereiches, was eine Reduktion der Freiheitsgrade mit sich bringt. Die Folge ist eine Abnahme der Entropie und eine Erhöhung der freien Enthalpie, wodurch letztlich die Adsorption der Proteine thermodynamisch unvorteilhaft wird.

Auch wenn die Freiheitsgrade der PEG-Ketten in SAMs durch die Substratanbindung eine Einschränkung erfahren, wirkt sich dies nicht negativ auf die Proteinresistenz aus.^[43] Zudem zeigt sich, dass die Kettenlänge der PEG-Einheiten, die Packungsdichte der PEG-Ketten, der Zustand ihrer Hydratation,^[78] die Konformation sowie die Art der Kopfgruppe eine Rolle bei der Proteinresistenz spielen.^[79] So sind beim Aufbau vollkommen biorepulsiver

Schichten die hydrophilen Eigenschaften der Kopfgruppe und der Spacereinheiten zu beachten.^[43] Das terminale Ende der Kopfgruppe sollte daher polar sein, jedoch elektrische Neutralität aufweisen. Somit erweisen sich auch Zwitterionen als unproblematisch. Die bioresistente Gruppe sollte neben einem hydrophilen Charakter auch die Eigenschaften eines Wasserstoffbrücken-Akzeptors, jedoch nicht die eines Wasserstoffbrücken-Donors, besitzen.^[43,80] Da sich alle diese Faktoren oft gegenseitig beeinflussen, ist die Untersuchung des Mechanismus deutlich erschwert. So sind z.B. die Konformation der PEG-Ketten und deren Hydratationszustand abhängig von ihrer Packungsdichte. Es zeigt sich, dass eine helikale Anordnung mit einem für sie typischen Wassergehalt thermodynamisch bevorzugt wird.^[79] Auch eine helikal-amorphe Konformation weist im Falle langkettiger PEG-Ketten proteinresistente Fähigkeiten auf.^[43] Es konnte nachgewiesen werden, dass die Anordnungsdichte und die Konformation der PEG-Ketten den stärksten Einfluss auf die proteinabweisenden Eigenschaften ausüben. Erst wenn die Anordnungsdichte der PEG-Ketten größer als ein kettenlängen-abhängiger kritischer Wert ist, dominieren die terminale Endgruppe und die PEG-Kettenlänge die Proteinresistenzigenschaften. Neuere Ergebnisse zeigen, dass sowohl zu dicht gepackte als auch zu locker gepackte SAMs zu einer Erhöhung der Adsorption von Proteinen führen.^[79] Im Falle zu dicht gepackter PEG-Ketten werden der Wassergehalt und der konformative Freiraum eingeschränkt, wodurch die Biorepulsivität der Oberfläche verringert wird. Vanderah konnte experimentell belegen, dass bei dicht gepackten PEG-SAMs eine Abnahme sowohl der Proteinresistenz als auch des Wassergehaltes vorliegt.^[81] Dies führt zu dem Ergebnis, dass die Kombination einer durchschnittlichen Packungsdichte und das Vorhandensein von Defekten oder Unordnung in einer erhöhten Flexibilität der PEG-Ketten, die auch vom verwendeten Lösungsmittel abhängt, resultiert und somit die optimalen Bedingung für den Aufbau guter biorepulsiver Schichten liefert.

Auch wenn die PEG-Kettenlänge die Proteinresistenz nicht so stark beeinflusst wie die Packungsdichte, sollte trotzdem festgehalten werden, dass mit längeren PEG-Ketten bessere Ergebnisse erzielt werden konnten.^[43,46,80] Dabei spielt die Konformation der PEG-Ketten wiederum eine Rolle. Während längere PEG-Ketten in einer helikalen Anordnung vorliegen, findet sich bei kürzeren PEG-Ketten eine *all-trans*-Konformation, die weniger proteinresistent als die helikale

ist. Zudem besitzen SAMs längerer PEG-Moleküle einen höheren Wassergehalt. Je mehr EG-Einheiten ein Molekül hat, desto mehr Wasser kann in die Monoschicht eingelagert werden. Dabei darf die Packungsdichte jedoch nicht so hoch sein, dass sie die Penetration der PEG-Moleküle durch Wasser unterbindet.^[73]

Um weitere Informationen über den Mechanismus der Proteinresistenz zu erhalten, ist eine Strategie, PEG-terminierte SAM-Gradienten zu erzeugen. Die graduelle Variation der Resistenz erlaubt zudem, Proteingradienten aufzubauen, die für verschiedene Untersuchungen interessant sind.

5.4 Die Bedeutung chemischer Oberflächengradienten

In der Biologie treten Gradienten in vielfältiger Form auf. Sie stellen den Transport von Stoffen, von Energie oder aber auch von Informationen sicher und ermöglichen dadurch Organismen, ihre komplexen Stoffwechsel- und Lebensvorgänge koordinieren und aufrechterhalten zu können. Die Gradienten entstehen durch Konzentrationsunterschiede, die sowohl intra- als auch extrazellulär existieren. Entlang dieser Konzentrationsgefälle erfolgt z.B. der Stofftransport, die Bewegung sowie das Wachstum von Zellen.^[82] Besonders wichtig in diesem Zusammenhang sind Botenstoffe, die ein gerichtetes Wachstum von Zellen und deren Bewegung entlang bestehender Konzentrationsgradienten ermöglichen. Sowohl einzellige Lebewesen als auch höhere Organismen greifen auf diese essentiellen chemischen Gradienten zurück. Mikroorganismen z.B. benötigen Botenstoffe zur Orientierung und Koordination ihrer Bewegungen.^[83] Je nach Art des Stoffes bewegt sich der Organismus entweder aktiv zur Quelle (attraktiv wirkender Stoff) oder aber er entfernt sich aktiv von der Quelle (repulsiv wirkender Stoff) (*Abbildung 5.3*).

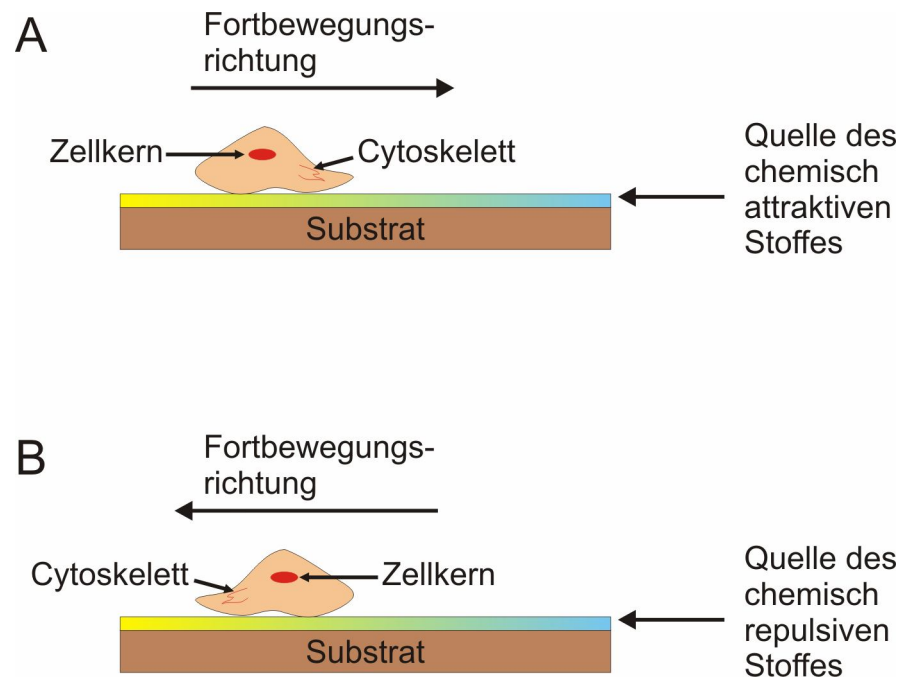


Abbildung 5.3: Zellbewegung entlang eines Oberflächengradienten.

In höheren Organismen helfen chemische Gradienten beim Aufbau komplexer Strukturen während der Embryonalentwicklung oder aber auch später bei Wachstums-, Umgestaltungs- und Heilungsprozessen. So wird das Auswachsen von Nervenzellfortsätzen (Axogenese)^[84-88] mittels chemischer Gradienten gesteuert. Neben der Vermutung, dass die Art und Konzentration von Botenstoffen die Spezialisierung von Stammzellen beeinflusst, ist wissenschaftlich nachgewiesen, dass die Ausbildung von Gefäßen (Angiogenese) entlang der Gradienten von Wachstumsfaktoren erfolgt.^[89-91] Zudem initiieren Botenstoffgradienten die in Organismen zu beobachtenden Zellwanderungen zu bestimmten Zielorten. Da dies auch bei der Metastasenbildung von Tumoren eine große Rolle spielt, ist es wichtig, die Wechselwirkung von Zellen oder Zellverbänden mit Gradienten zu verstehen, um entsprechende Interventionsschritte entwickeln zu können.^[92-94]

Es werden zwei Arten von Wechselwirkungen unterschieden. Bei der Chemotaxis befindet sich der Botenstoff im umgebenden Medium und der Aufbau des Gradienten erfolgt durch Diffusion. Lokale Konzentrationsänderungen werden von der Zelle über botenstoffspezifische Rezeptoren wahrgenommen, was eine Zellbewegung entlang des Konzentrationsgefälles, in Richtung der Stoffquelle oder weg von der Stoffquelle, bewirkt.^[95] Als Haptotaxis wird die Bewegung

entlang eines aus oberflächengebundenen, adhäsiven Gruppen aufgebauten Gradienten bezeichnet. Die Zellen besitzen in diesem Fall spezifische Oberflächenrezeptoren, welche mit der extrazellulären Matrix über adhäsive Interaktion in Verbindung treten und so die Zellbewegung ermöglichen.^[92]

5.4.1 Darstellung chemischer Oberflächengradienten

Von großem Interesse ist die synthetische Erzeugung chemischer Oberflächengradienten, da sie zur Untersuchung des zuvor beschriebenen Zellverhaltens dienen können. Die Darstellung solcher Systeme ist allerdings nicht ganz unproblematisch. So erweist es sich als schwierig, einen Gradienten mit einem kontinuierlichen Konzentrationsprofil zu erstellen. Zudem muss dieses einen steilen Verlauf besitzen, um biologische Aktivität gewährleisten zu können, da erst bei einer Konzentrationsdifferenz des Botenstoffes von 2-10% entlang der Zelle eine gerichtete Bewegung auftritt.^[92] Die Zellgröße selbst kann, in Abhängigkeit vom biologischen System, stark variieren. Während prokaryotische Zellen 1-10 μm groß sind, sind eukaryotischen Zellen um ein Vielfaches größer (5-100 μm).^[96] Daher muss ein Gradienten ein bis in den Nanometerbereich stufenlos verlaufendes Konzentrationsprofil besitzen,^[97] weswegen sich vor allem die Untersuchung chemotaktischen Zellverhaltens als schwierig gestaltet. Hierzu müssten über einen längeren Zeitraum diffusionsabhängige Konzentrationsgradienten aufrechterhalten werden. Bisher gelang es allerdings nur für kurze Zeit steile, diffusionsabhängige Konzentrationsgradienten aufzubauen.^[98] Die Untersuchung der haptotaktischen Zellbewegung konnte dagegen an Oberflächengradienten, deren Konzentrationsprofil keiner zeitlichen Variation unterliegt, realisiert werden. Der Aufbau von SAMs stellt eine einfache und effiziente Möglichkeit zur Veränderung chemischer und physikalischer Oberflächeneigenschaften dar. Daher bietet sich die Verwendung von SAMs zur Darstellung von Oberflächengradienten an.

5.4.2 SAM-Gradienten

Ein aus einem SAM bestehender Gradient entspricht einer gemischten Monoschicht aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, deren

Zusammensetzungsverhältnis entlang des Substrates graduell verläuft (Abbildung 5.4).

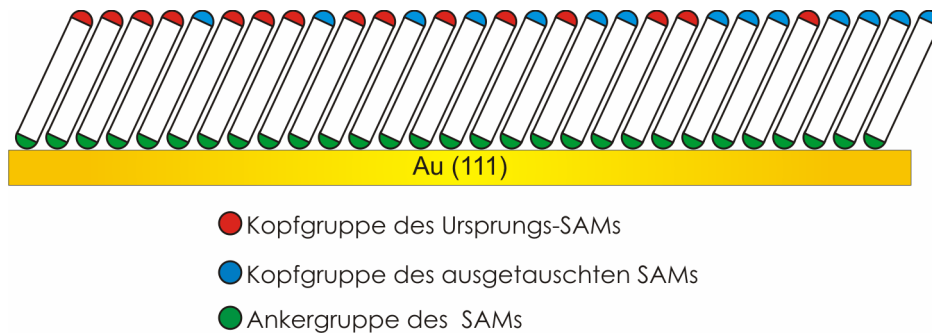


Abbildung 5.4: SAM-Gradient aus zwei Komponenten.

Die Oberflächeneigenschaften der Monoschicht in einem SAM-Gradienten werden in den Randbereichen des Substrates von jeweils einer SAM-Komponente bestimmt. In dem Bereich dazwischen findet ein allmählicher Übergang von der Ursprungs-SAM-Komponente zu der Substitutions-SAM-Komponente statt.

5.4.3 Methoden der Gradientenerzeugung

Es wurde auf vielerlei Arten versucht, SAM-basierte Oberflächengradienten mit biologischer Aktivität aufzubauen. *Liedberg et al.* zeigten, dass sich eine Mischung der beiden Komponenten, direkt auf dem Substrat, durch Interdiffusion erzielen lässt.^[99,100] Mittels der so genannten Cross-diffusions-Methode lassen sich Konzentrationsgradienten aus zwei Molekülsorten darstellen, indem die beiden Stammlösungen durch eine Polysaccharid-Matrix getrennt vorgelegt wurden. In dieser Matrix erfolgte durch Diffusion und Vermischen von zwei Alkanthiolen der Aufbau eines Gradienten, was sich dann auch so in der jeweiligen Monoschicht abbildet. Meist wurden jedoch zweistufige Prozesse für die Darstellung von Gradienten genutzt. Mittels Verfahren wie der zeitkontrollierten Immersion^[101] und Diffusion,^[102] des diffusionskontrollierten micro-contact-printings^[103] oder aber der kontrollierten elektrochemischen Desorption^[104,105] erfolgt im ersten Schritt das Erstellen eines Gradienten einer Komponente. Im zweiten Schritt werden die freien Bindungsplätze mit der zweiten Komponente besetzt. Den genannten Verfahren ist gemeinsam, dass

durch sie ein stufenloser Gradient erzeugbar ist, dessen Konzentrationsprofil sich aber über mehrere Millimeter bis Zentimeter erstreckt. Der daraus resultierende Gradient ist somit nicht steil genug, um eine haptotaktische Zellmigration auszulösen, kann aber für die Untersuchung von Protein-Protein Wechselwirkungen^[106,107] und zur Bestimmung der kritischen Oberflächenkonzentration sensorischer Gruppen^[99] genutzt werden. Mit Hilfe von Mikrofluidiksystemen ist es möglich, deutlich steilere stufenlose SAM-basierte Gradienten darzustellen, deren biologische Aktivität ausreicht, um ein gerichtetes Wachstum von Axonen zu initiieren.^[84,108]

Einen viel versprechenden Ansatz, genau definierte Oberflächengradienten zu erzeugen, liefern Methoden, die sich Röntgen-, UV-, Ionen- oder Elektronenstrahlung bedienen. Dazu werden Einkomponenten-SAMs dargestellt und den genannten Strahlungsarten ausgesetzt. Ist die Strahlung UV-Licht, so erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff bei Thiolat-SAMs eine oxidative Desorption der Schichtmoleküle (*Abbildung 5.5 A*)^[109-111] und bei Siloxan-SAMs auf SiO₂ ein Schichtabbau unter Ausbildung von Carboxylgruppen (*Abbildung 5.5 B*).^[112]

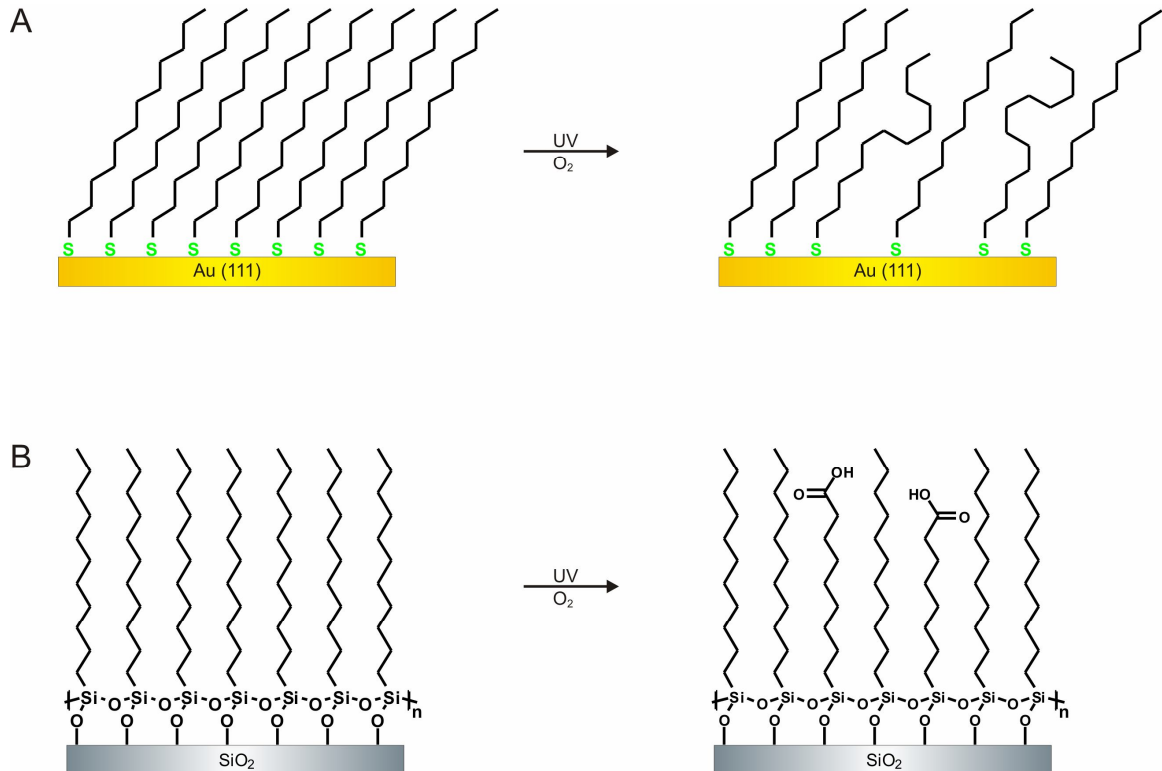


Abbildung 5.5: Schädigung der Thiolat- und Siloxan-SAMs durch Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Sauerstoff.

Während sich die desorbierten Moleküle der Thiolatschicht direkt durch angemessen funktionalisierte Substitutionsmoleküle ersetzen lassen,^[110] wird bei den Siloxan-SAMs die entstehende Carboxylfunktion zur Anbindung anderer Moleküle und somit auch für die weitere Funktionalisierung genutzt.^[112,113] Die durch die Bestrahlung erfolgte Schichtschädigung ist dabei abhängig von der Strahlendosis und somit durch diese steuerbar. Weiterhin kann die UV-Bestrahlung genutzt werden, Kopfgruppen für Folge-Reaktionen zu aktivieren. Ein Beispiel dafür ist die durch Elektronen-Strahlung induzierte Umwandlung einer NO₂-Kopfgruppe in eine NH₂-Gruppe. Der Aktivierungsgrad, also die Menge der aktivierten Moleküle, korreliert wiederum mit der Strahlendosis.^[114] Die durch UV-Bestrahlung erzeugten Gradienten sind allerdings, aufgrund der geringen Steilheit, nicht für die Untersuchung haptotaktischer Migrationsprozesse zu gebrauchen.

Eine effektive Technik, mit der steile Konzentrationsprofile erzeugt werden können, ist die in *Kapitel 4* erläuterte Methode der IPER.^[115-117] Die Monoschichten erfahren in diesem Fall eine lokale Schädigung durch die Elektronenstrahlung, wodurch innerhalb des geschädigten Bereiches die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen herabgesetzt werden. Dies erlaubt den einfachen Austausch durch Substitutionsmoleküle, welche spezifische Funktionalitäten besitzen (*Abbildung 4.2*). Der Umfang der Schädigung und die Stärke des Austausches korrelieren mit der verwendeten Strahlendosis.

5.4.4 Methoden der Erzeugung von Proteinresistenzgradienten

Ein Proteinresistenzgradient sollte ebenfalls aus zwei Komponenten unterschiedlicher Funktionalität aufgebaut sein. In den Randbereichen des Substrates liegt, wie Abschnitt 5.4.2 zeigt, jeweils nur eine SAM-Komponente vor. In dem Bereich dazwischen findet im Idealfall ein allmählicher Übergang von der Ursprungs-SAM-Komponente zu der Substitutions-SAM-Komponente statt. Die zur Darstellung gemischter SAMs entwickelte IPER-Methode ermöglicht den Aufbau von SAMs, welche eine definierte lokale molekulare Zusammensetzung besitzen (siehe Kapitel 4).^[116] Bei der Erzeugung biorepulsiver Gradienten mittels

der IPER-Methode ist es gelungen, in eine proteinadsorbierende Matrix einen biorepulsiven Gradienten zu schreiben.^[118]

Zu diesem Zweck wurden in einem Primär-SAM aus Dodecanthiol durch Elektronenstrahlung Defektstellen erzeugt. Anschließend war es möglich, die geschädigten Moleküle durch Heptaethylenglycol-terminiertes Undecanthiol ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, EG₇UT) zu ersetzen. Die daraufhin durchgeführte Behandlung der SAMs mit einer Proteinlösung (γ -Globulin) zeigte, dass unbehandelten Regionen vollständig mit γ -Globulin bedeckt waren, in den durch die IPER-Methode veränderten Bereichen jedoch die Ausbildung eines Proteingradienten erfolgte. Eine Kombination der IPER-Methode mit der Elektronenstrahl-Lithographie, die vor allem in der Halbleiterindustrie zur Nano- und Mikrostrukturierung^[119] von Oberflächen genutzt wird und sich dabei eines fokussierten Elektronenstrahls bedient, erlaubt das Erzeugen von Gradienten mit steilen Konzentrationsprofilen im Mikrometermaßstab. Dies ermöglicht z.B. das Untersuchen von Migrationsprozessen. Ein neuerer Ansatz behandelt den Aufbau der Proteingradienten in einer biorepulsiven Matrix und wird im folgenden Abschnitt erläutert.

5.5 Zielsetzung des Projekts Biorepulsive Oberflächen: Darstellung eines Proteingradienten in einer biorepulsiven Matrix

Das Ziel dieses Projektes bestand darin, eine vollkommen biorepulsive Oberfläche zu erzeugen und anschließend, mittels variierender Elektronenstrahlungsdosen, graduelle Defekte einzubauen (*Abbildung 5.6*).

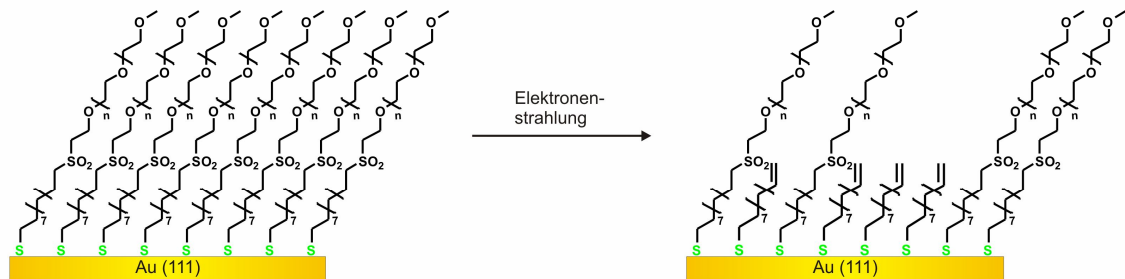


Abbildung 5.6: Schema der strahlungsinduzierten Schichtschädigung von EG_nSO_2 -SAMs.

Eine anschließende Benetzung der Oberfläche mit Proteinlösungen sollte eine Adsorption der Proteine in den bestrahlten Regionen ermöglichen (*Abbildung 5.7*).

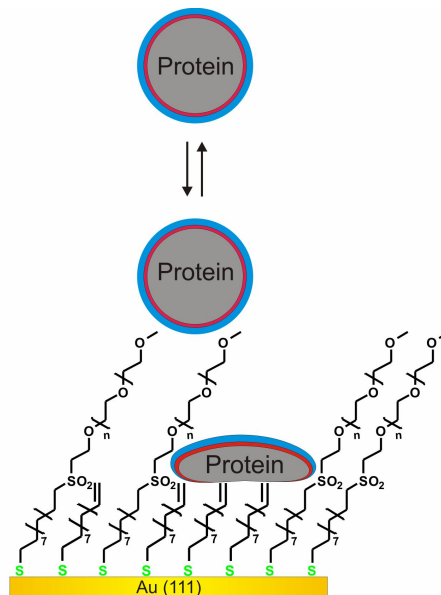


Abbildung 5.7: Proteinadsorption nach der Schichtschädigung des EG_nSO_2 -SAMs durch Elektronenstrahlung.

Die Adsorption müsste dabei ebenfalls einem Gradienten folgen, denn je stärker die biorepulsive Oberfläche geschädigt wird, desto besser sollten die Proteine mit der Oberfläche wechselwirken und irreversibel an diese adsorbieren. Für das gezielte Entfernen der PEG-Kopfgruppe sollten die Moleküle z.B. eine spaltbare Sulfon-(SO₂)-Gruppe besitzen, mittels derer die PEG-Kopfgruppe an den Spacer gekuppelt vorliegt. Diese spaltbare Gruppe muss höchst sensitiv auf die Elektronenbestrahlung reagieren, da vermutet wird, dass die PEG-Ketten selbst ebenfalls empfindlich gegenüber der Elektronenstrahlung sind. Um reproduzierbare, genau definierte Gradienten zu erhalten, ist es daher wichtig, die PEG-Gruppe in einem Stück zu entfernen, bevor umgebende PEG-Ketten durch die Strahlung einer schrittweisen Degeneration unterliegen. Der große Vorteil einer solchen Gradientenerzeugung ist, dass der bei der IPER-Methode benötigte Schritt der Austauschreaktion entfällt und die Eigenschaften des SAMs direkt in situ nach den gewünschten Vorstellungen modifiziert werden können. Da die nicht bestrahlten Bereiche der Oberfläche weiterhin proteinresistent sind, sollte nach der Benetzung der Oberfläche mit der Proteinlösung innerhalb der geschädigten Bereiche eine graduelle Schichterhöhung nachzuweisen sein. Anschließend geplante Ellipsometrie-, XPS- und AFM-Messungen geben Aufschluss darüber, ob diese Methode und die synthetisierten Moleküle für die Erzeugung von Proteingradienten geeignet sind. Grundbedingung ist, dass SAMs der für dieses Projekt synthetisierten Moleküle die gewünschte Proteinresistenz aufweisen. Die Bestrahlung der erstellten PEG-SAMs soll zeigen, ob ein definierter Gradient in die bioresistente Matrix geschrieben werden kann und ob die Defektstärke mit der Strahlendosis korreliert. Weiterhin bleibt nachzuweisen, dass die spaltbare Gruppe tatsächlich der strahlungsempfindlichste Teil des Moleküls ist. Um dies genauer zu untersuchen, werden SAMs, die zum einen aus PEG-terminierten Molekülen ohne spaltbare Gruppe und zum anderen aus PEG-terminierten Molekülen mit der integrierten spaltbaren Gruppe bestehen, angefertigt und bestrahlt. Eine vergleichende Untersuchung der Proteingradienten, welche entlang des geschädigten SAM-Bereiches entstanden sind, könnte Hinweise geben, ob Unterschiede in den Proteinresistenz-eigenschaften vorliegen und ob die Nutzung einer spaltbaren Gruppe (z.B. eine SO₂-Gruppe) die Effizienz bei der Erzeugung der Gradienten erhöht.

5.6 Ergebnisse Synthesen Projekt Biorepulsive Oberflächen

Im Folgenden werden die entwickelten Syntheserouten erläutert. Anschließend werden die durchgeführten Reaktionen und die, durch Probleme bei der Durchführung, notwendigen Änderungen im Syntheseplan beschrieben.

Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel wieder bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

5.6.1 Nomenklatur

Da die Benennung der tri- und hexaethylenglycolmonomethylether-terminierten Verbindungen nach den Regeln der IUPAC lange und unübersichtliche Molekülbezeichnungen zur Folge hätte, wird zur besseren Übersicht ein vereinfachtes Nomenklatursystem genutzt. Die einzelnen Untereinheiten $-O-CH_2-CH_2-$ der Ethylenglycolketten erhalten daher die Abkürzung EG und die Anzahl der EG-Einheiten ist nach der Bezeichnung EG als Index vermerkt. Die funktionellen Gruppen wie Alkohol, Thioether, Thiol, Sulfon, Thioacetat, Trichlorsilyl werden durch OH, S, SH, SO₂, SAc, SiCl₃ abgekürzt. Die Alkylkette der Spacereinheit, das 1,11-Undecadiyl, ist durch Un und die terminale Methylfunktion der Kopfgruppe durch Me gekennzeichnet.

5.6.2 Übersicht über die Darstellung von MeEG₃SO₂UnSH (8a), MeEG₆SO₂UnSH (8b) und MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (10a), MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (10b)

Die für die SAMs benötigten Moleküle müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllen. Sie sollen zum einen unterschiedlich lange PEG-Kopfgruppen besitzen (EG₃ und EG₆), welche über eine strahlungssensitive Sulfongruppe an die Spacereinheit Undecan gebunden vorliegen. Als Ankergruppe dient bei der Verwendung von Goldsubstraten die Thiofunktion, bei nativen Siliciumwafern wird eine Trichlorsilan-Ankergruppe genutzt. Einen Überblick über den Verlauf der Synthese soll *Abbildung 5.8* liefern. Daran anschließend erfolgt detailliert die Darstellung der auftretenden Probleme, die bei der Durchführung der einzelnen Synthesestufen zum Vorschein kamen.

Die in der Zielsetzung 5.5 erläuterte Überlegung, dass die PEG-Kopfgruppe über eine strahlungssensitive Gruppe an die Spacereinheit gebunden werden soll, führte zur Ausarbeitung der Syntheseroute A (*Abbildung 5.8*). So war angedacht, die Alkoholfunktionen der Ethylenglycolmonomethylether (MeEG_nOH (**1a,b**)) in die Chloride (MeEG_nCl (**9a,b**)) zu überführen und diese anschließend zu den Thiolen (MeEG_nSH (**4a,b**)) umzusetzen. Es zeigte sich, dass bei der Darstellung der Verbindungen **9a,b** viele Nebenprodukte entstanden. Die stark sauren Reaktionsbedingungen führten dazu, dass Verbindung **9a** lediglich mit 52% Ausbeute und Verbindung **9b** nur mit einer Ausbeute von 27% erhalten werden konnte. Daher wurde die Syntheseroute B entwickelt. Diese sah vor, die Verbindungen **1a,b** zu MeEG₃Tos (**2a**) und MeEG₆Tos (**2b**) umzusetzen, welche nach der Umwandlung in die MeEG-Thioacetate **3a,b** zu den MeEG-Thiolen **4a,b** zu entschützen waren. In einer Substitutionsreaktion sollte Verbindung **4a,b** mit 11-Bromundec-1-en zur Reaktion gebracht werden, um die Kopplungsprodukte MeEG_nSUn (**5a,b**) erhalten zu können. Der nächste Schritt sah vor, die strahlungssensitive Komponente durch eine Oxidation der Thioetherfunktion zur Sulfonfunktion (unter Bildung von MeEG_nSO₂Un **6a,b**) aufzubauen. Die Einführung der Thiol-Ankergruppe sollte mittels einer Photoaddition der Thioessigsäure an die Doppelbindungen der Verbindungen **6a,b** ermöglicht werden. Die so erhaltenen Verbindungen MeEG_nSO₂UnSAc (**7a,b**) wären anschließend durch eine Reduktion in die gewünschten Endverbindungen MeEG_nSO₂UnSH (**8a,b**) zu überführen. Die Trichlorsilyl-Ankergruppe sollte durch eine Addition des Trichlorsilans an die Doppelbindungen der Verbindungen MeEG_nSO₂Un (**6a,b**) ausgebildet werden, um so die Endprodukte MeEG_nSO₂UnSiCl₃ (**10a,b**) darzustellen.

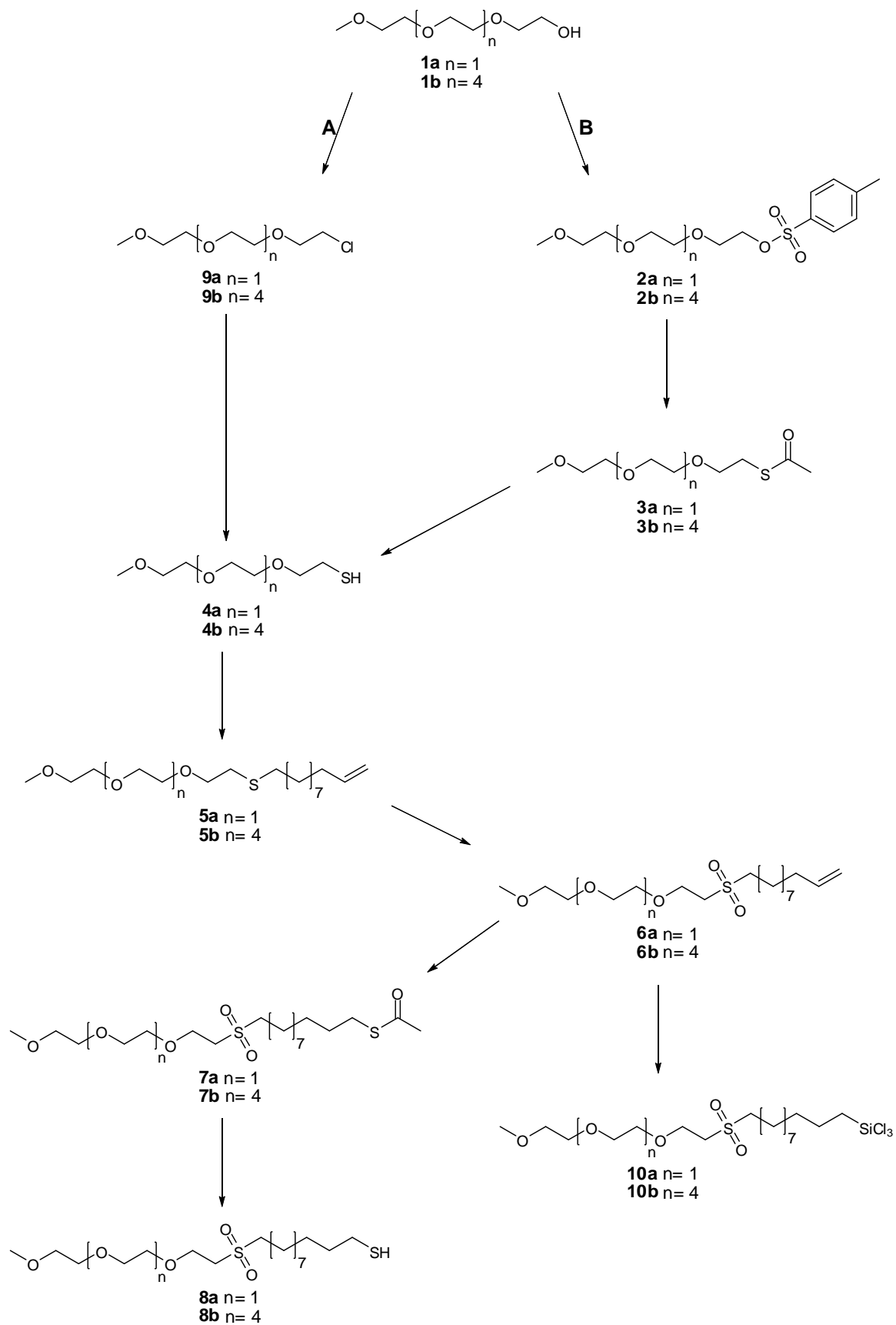


Abbildung 5.8: Allgemeine Syntheseroute. A: Darstellung von MeEGSH (**4a,b**) über das MeEGCl (**9a,b**).

B: Darstellung von MeEGSH (**4a,b**) über das MeEGTos (**2a,b**).

5.6.3 Syntheseroute A; Versuchte Darstellung von MeEG₃SH (4a)

Zunächst sollte Verbindung **4a** über die Zwischenstufe der Verbindung MeEG₃Cl (**9a**) dargestellt werden. Dazu erfolgte die Reaktion des MeEG₃OH (**1a**) mit Thionylchlorid, wobei Verbindung **9a** mit einer Ausbeute von 52% anfiel.^[120-124] Das Produkt MeEG₃SH (**4a**) konnte aus Verbindung **9a** durch dessen Umsetzung mit Natriumthiosulfat-Pentahydrat mit einer Rohausbeute von 60% erhalten werden (*Abbildung 5.9*). Der Versuch **4a** durch eine Kugelrohrdestillation zu reinigen, führte zu einer Zersetzung des Produktes.

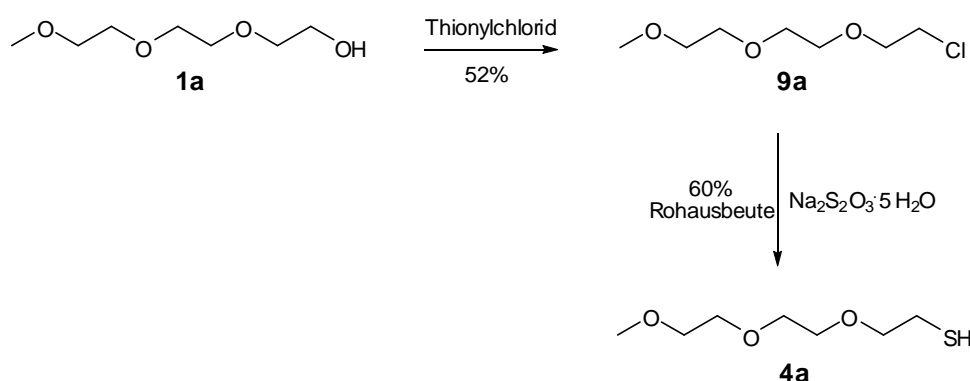


Abbildung 5.9: Versuchte Darstellung der Verbindung MeEG₃SH (**4a**).

5.6.3.1 Modifizierte Darstellung von MeEG₃SH (**4a**)

Da Verbindung **4a** bei der zuvor beschriebenen Umsetzung nur stark verunreinigt erhalten werden konnte, sollte die Umsetzung von **9a** zum Produkt **4a** mittels der Reagenzien Thioharnstoff und KOH erfolgen, was mit 52% Rohausbeute gelang.^[125-128] Zur Aufreinigung wurde eine Mikrodestillation genutzt, wodurch die Verbindung MeEG₃SH (**4a**) mit einer Ausbeute von 19% zu erhalten war (*Abbildung 5.10*). Da die Verbindungen **9a** und **4a**, mit den bis dato entwickelten Syntheserouten in unzureichenden Ausbeuten resultierten, sollte bei der folgenden Darstellung des MeEG₆SUn (**5b**) eine weitere Optimierung der Syntheseroute erfolgen.

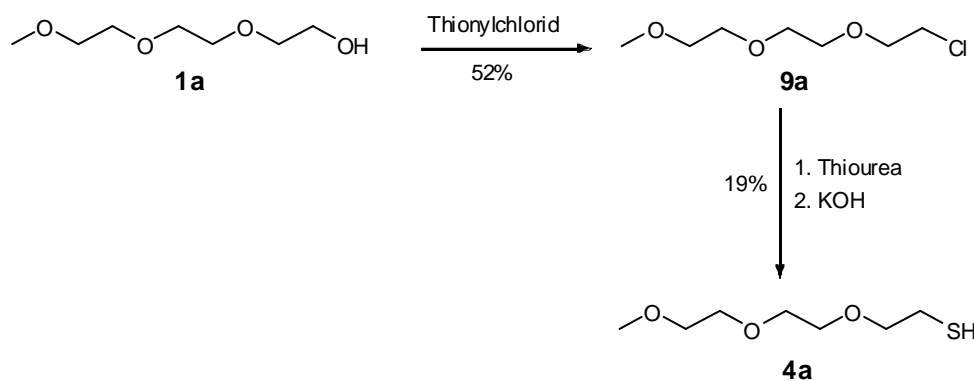


Abbildung 5.10: Modifizierte Darstellung der Verbindung MeEG₃SH (4a).

5.6.3.2 Versuchte Darstellung von MeEG₆SUn (5b)

Da die vorherigen Versuche, das MeEG-Thiol **4a** aus dem MeEG-Chlorid **9a** darzustellen, mit hohen Verunreinigungsgraden und damit hohen Ausbeuteverlusten einhergingen, sollte das 11-Bromundec-1-en in das Thiol **11** überführt und anschließend mit MeEG₆Cl (**9b**) zum MeEG₆SUn (**5b**) umgesetzt werden (Abbildung 5.11).

Zu diesem Zweck erfolgte die Umsetzung des MeEG₆OH (**1b**), wie schon zuvor für Verbindung **9a** beschrieben, mit Thionylchlorid, um das MeEG₆Cl (**9b**) zu erhalten (Abbildung 5.11 A).^[120-124] Die Ausbeute von 27% zeigt deutlich, dass die Reaktionsbedingungen für die Darstellung des MeEG₃Cl (**9a**) nicht ohne weiteres auf die Darstellung des MeEG₆Cl (**9b**) übertragbar sind. Es ist zu vermuten, dass die bei dieser Umsetzung vorherrschenden, stark sauren Reaktionsbedingungen eine Zersetzung der EG-Kette initiieren.

Das Undec-10-en-1-thiol (**11**) sollte aus dem 11-Bromundec-1-en mittels der Reagenzien Thioharnstoff und KOH dargestellt werden (Abbildung 5.11 B).^[125-128]

Der Versuch, das nach der ersten Umsetzung erhaltene Rohprodukt **11** mittels einer Kugelrohrdestillation aufzureinigen, resultierte in einer Polymerisation des Produktes. Bei der erneuten Darstellung des Undec-10-en-1-thiols (**11**) wurde die Reaktion statt anfänglich in absolutem DMF in absolutem Ethanol durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion und der anschließenden Entfernung des Lösungsmittels setzte anscheinend eine durch Licht initiierte sofortige Polymerisation des Rohproduktes ein.

Da nicht auszuschließen war, dass zumindest kleinste Mengen der Verbindung **11** im Produktgemisch vorlagen wurde ein Teil des Polymerisationsproduktes zu einer Natriumethanolat-Lösung gegeben und mit MeEG₆Cl (**9b**) versetzt. Letztgenanntes Molekül sollte mit eventuell noch nicht polymerisiertem Undec-10-en-1-thiols (**11**) zu MeEG₆SUn (**5b**) reagieren.^[124,129] Es war jedoch nicht möglich, das Produkt **5b** nach der Aufarbeitung zu isolieren.

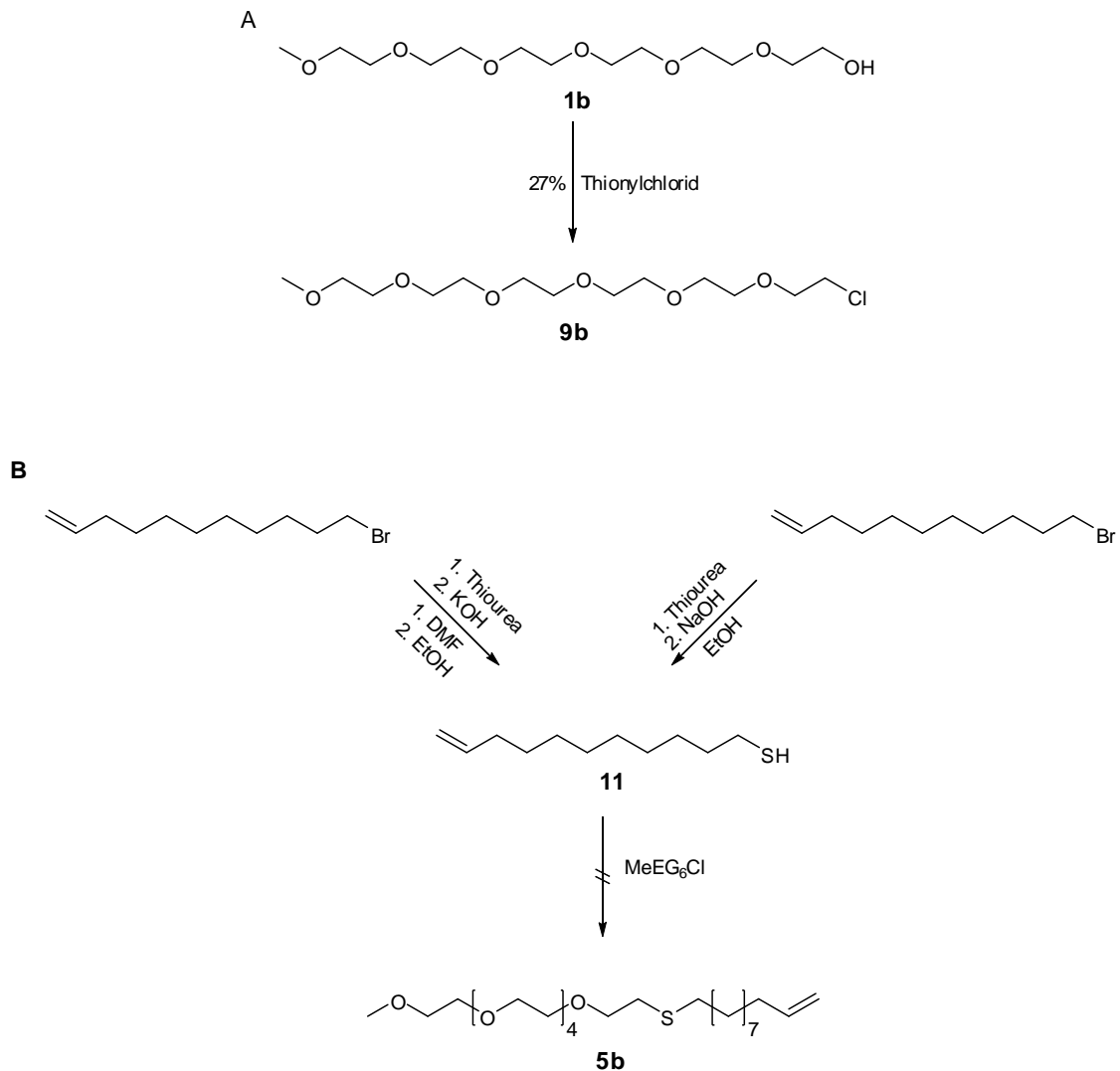


Abbildung 5.11: Versuchte Darstellung der Verbindung MeEG₆SUn (**5b**).

Diese Syntheseroute wurde wegen der starken Polymerisationstendenz des Undec-10-en-1-thiols (**11**) verworfen.

5.6.4 Syntheseroute B; Darstellung der Endverbindungen MeEG₃SO₂UnSH (8a), MeEG₆SO₂UnSH (8b) und MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (10a), MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (10b)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Darstellung von MeEG₃Cl (**9a**), MeEG₆Cl (**9b**) und MeEG₃SH (**4a**) nur mit unzureichenden Ausbeuten und die der Verbindung MeEG₆SUn (**5b**) auf dem bisherigen Weg gar nicht zu realisieren war, erfolgte die Ausarbeitung einer neuen Syntheseroute (*Abbildung 5.8 B*). Danach sollten die MeEG-Alkohole **1a,b** in deren Tosylderivate **2a,b** überführt werden. Anschließend war geplant, die Verbindungen **2a,b** zu den gewünschten MeEG-Thiolen **4a,b** über die Zwischenstufe der entsprechenden MeEG-Thioacetate **3a,b** umzusetzen. Diese Syntheseroute (*Abbildung 5.12*) beinhaltet zwar insgesamt einen Syntheseschritt mehr, doch sprachen die milderen Reaktionsbedingungen und die literaturbekannten hohen Ausbeuten dafür, diese Syntheseroute gegenüber der Vorherigen zu favorisieren.

Die Ausgangsverbindungen **1a,b** wurden unter basischen Bedingungen mit p-Tosylchlorid in die MeEG-Tosylate **2a,b** mit einer Ausbeute von 91% (**2a**) und 85% (**2b**) überführt.^[124,130,131] Mittels der im Arbeitskreis Terfort bewährten Methode der Thioacetylierung, bei der Kalium-tert-butanolat als Base genutzt wird, um die Thioessigsäure als Nucleophil zu aktivieren, gelang es, das MeEG₃SAc (**3a**) mit 64% Ausbeute und das MeEG₆SAc (**3b**) mit 88% Ausbeute darzustellen.^[132,133] Die anschließende Entschützung der MeEG-Thioacetate **3a,b** zu den entsprechenden MeEG-Thiolen **4a,b** erfolgte unter Verwendung von Dimethylamin und resultierte in sehr guten Ausbeuten von 87% (**4a**) und 94% (**4b**). Mittels einer weiteren nucleophilen Substitution konnten die MeEG-Thiole **4a,b** mit 11-Bromundec-1-en zu den Verbindungen MeEG₃SUn (**5a**) und MeEG₆SUn (**5b**), mit jeweils 99% Ausbeute, umgesetzt werden.^[124,129] Um die Syntheseroute zu verkürzen, sollte ein Versuch unternommen werden, das MeEG₆SAc (**3b**) unter stark alkalischen Bedingungen in das MeEG₆SH (**4b**) zu überführen und dieses anschließend durch Zusatz des 11-Bromundec-1-en direkt in MeEG₆SUn (**5b**) umzusetzen (*Abbildung 5.13*). Der Versuch, in situ das MeEG₆SAc (**3b**) zum MeEG₆SUn (**5b**) umzusetzen verlief, erfolglos. Stattdessen konnte das 11-Bromundec-1-en und das MeEG₆SH (**4b**) isoliert werden.

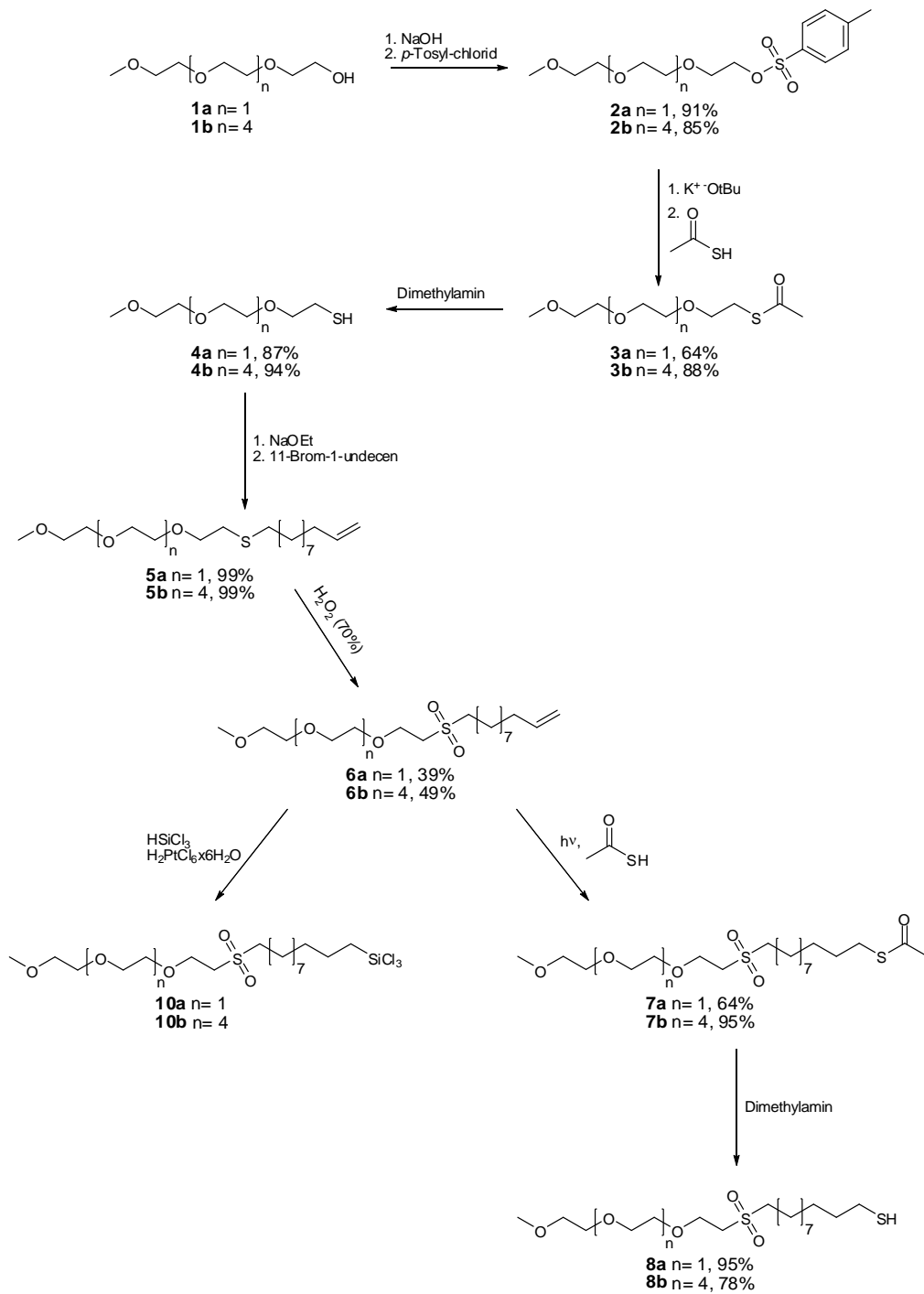


Abbildung 5.12: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung der Verbindungen $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSH}$ (**8a**), $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{UnSH}$ (**8b**) und $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10a**), $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10b**).

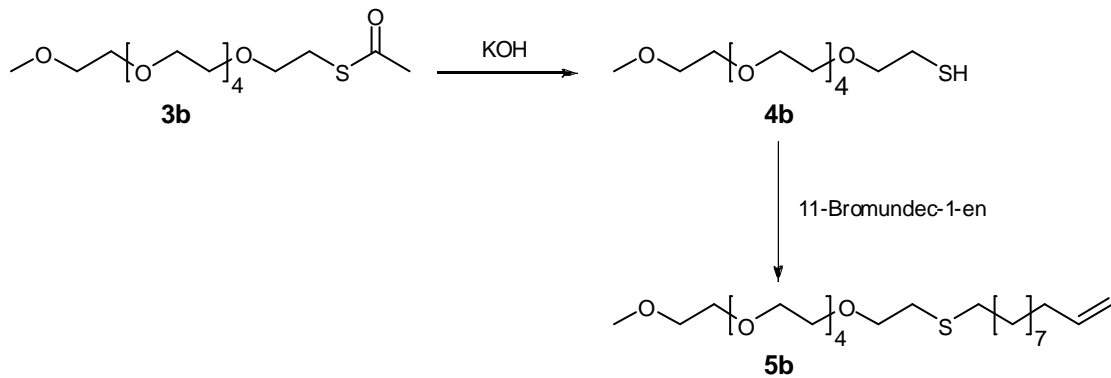


Abbildung 5.13: Versuch einer in situ Reaktion zur Darstellung von MeEG₆SUn (**5b**).

Einzig die Darstellung der Sulfonfunktion, die wegen ihres strahlungssensitiven Charakters benötigt wurde, war mit größeren Problemen verbunden. Die Umsetzung sah vor, die Sulfonfunktion aus dem Thioether durch eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid (70% ig) zu erhalten. Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigte, dass bei dieser Reaktion etliche Nebenprodukte entstehen. Die Charakterisierung eines isolierten Nebenproduktes offenbarte, dass während der Oxidationsreaktion die Doppelbindung der Alkenylkette angegriffen wurde. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, wurde versucht, die Selektivität durch eine langsame Zugabe des Wasserstoffperoxids in kleinen Mengen unter Eisbadkühlung zu erhöhen. Diese Maßnahme erbrachte jedoch keinerlei Besserung. Die anschließend erfolgende Durchführung der Reaktion in größeren Mengen THF, um die bei der Reaktion entstehende Wärme besser ableiten zu können, resultierte in einer verminderten Ausbeute. Es folgte das Arbeiten ohne Lösungsmittel, was verglichen mit den Versuchen, bei denen geringe Mengen an Lösungsmitteln verwendet wurden, weder von Vor- noch von Nachteil war. Der Versuch, durch die Verwendung von weniger konzentriertem Wasserstoffperoxid (35%) die Entstehung der Nebenprodukte zu minimieren, zeigte keine Umsetzung. Die ohnehin mittelmäßigen Ausbeuten bei den kleinen Ansatzgrößen wurden bei der Hochskalierung der Ansätze noch schlechter. Jegliche Versuche, die Reaktionsbedingungen zu verbessern, brachten weiterhin keinen Erfolg. Bei der anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung stellte sich zudem heraus, dass die Spots des Produktgemisches mit den Spots der isolierten Verbindungen einander nicht zuzuordnen waren. Es wurde vermutet, dass sich das eigentliche Reaktionsprodukt erst beim Entfernen des Lösungsmittels (THF) am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur

von 30° oder bei der Chromatographie bilden könnte. Um dies zu überprüfen, wurde ein Ansatz nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid (70%) leicht erwärmt und ein weiterer Ansatz mit Kieselgel versetzt. Die per Dünnschichtchromatographie durchgeführte Reaktionskontrolle zeigte, dass weder das Erwärmen noch die Zugabe von Kieselgel eine Veränderung der Produktzusammensetzung bewirkte. Die Ausbeuten von 39% (**6a**) und 49% (**6b**) konnten daher nicht gesteigert werden.

Als nächstes folgte die Einführung der Ankergruppen. Die für die Siloxan-SAMs benötigte Trichlorsilan-Ankergruppe sollte mittels einer Hydrosilylierung der Verbindungen **6a,b** unter Hexachlorplatinsäure-Katalyse eingebaut werden.^[134] Dabei wurden die Verbindungen $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10a**) und $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10b**) mit einer Rohausbeute über 100% erhalten. Allerdings können diese Verbindungen nicht aufgereinigt werden und enthalten somit die als Katalysator dienende Hexachlorplatinsäure weiterhin im Produkt. Der Nachweis einer erfolgreich durchgeführten Hydrosilylierung war nicht eindeutig zu erbringen. Die Betrachtung der ^1H NMR-Spektren zeigt, dass nach der Umsetzung der Verbindungen **6a,b** mit Trichlorsilan unter Hexachlorplatinsäure-Katalyse die Doppelbindung nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin sprechen die Verschiebungen von 22 ppm in den ^{13}C NMR-Spektren, welche für SiCl_3 -substituierte Methylengruppen typisch sind, und auch die Tatsache, dass auf Si-Wafern mit den Molekülen **10a,b** Monoschichten zu erzeugen waren, für das Vorhandensein einer SiCl_3 -Ankergruppe. Jedoch konnten ^{29}Si -NMR-Spektren das Vorliegen einer SiCl_3 -Ankergruppe nicht bestätigen. Mittels IR-Spektren war eine für Si-H-Bindungen typische Schwingung bei 2240 cm^{-1} für Verbindung **10b** und bei 2250 cm^{-1} für Verbindung **10a** zu ermitteln, welche vermutlich von überschüssigem Trichlorsilan herrührt. Ein Nachweis einer SiCl_3 -Bande konnte allerdings nicht eindeutig erfolgen. Gegen das Vorhandensein einer SiCl_3 -Ankergruppe sprechen die Massenspektren, bei denen kein Massenpeak der Verbindungen **10a,b** detektiert wurde.

Die Einführung der Thiolankergruppe erfolgte in einer zweistufigen Synthese. Zunächst wurden durch eine Photoaddition von Thioessigsäure an die terminalen Doppelbindungen der Verbindungen **6a,b**^[135] die Verbindungen $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSAc}$ (**7a**) und $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{UnSAc}$ (**7b**) mit Ausbeuten von 64% (**7a**)

und 94% (**7b**) dargestellt und im Anschluss mittels Dimethylamin zu den entsprechenden MeEG-Thiolen **8a,b** entschützt. Die erhaltene Ausbeute für Verbindung MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) betrug 95% und die für Verbindung MeEG₆SO₂UnSH (**8b**) 78%.

5.7 Ergebnisse der Ellipsometrie im Projekt Biorepulsive Oberflächen:

Untersuchung der biorepulsiven Eigenschaften von MeEG₃SO₂UnSH (**8a**), MeEG₆SO₂UnSH (**8b**), MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (**10a**) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (**10b**)

Nach den erfolgreich abgeschlossenen Synthesen sollte mittels ellipsometrischer Untersuchungen überprüft werden, ob SAMs der Verbindungen MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) und MeEG₆SO₂UnSH (**8b**) bzw. MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (**10a**) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (**10b**) proteinabweisende Oberflächeneigenschaften besitzen. Sobald nachzuweisen war, dass diese Verbindungen erfolgreich zum Aufbau biorepulsiver Schichten einzusetzen sind, könnten die weiteren Untersuchungen in der Arbeitsgruppe Zharnikov an der Universität Heidelberg erfolgen. Im Rahmen der dortigen Untersuchungen werden die SAMs dieser Moleküle mit Elektronenstrahlung behandelt. Die Charakterisierung der SAMs erfolgt vor und nach der Bestrahlung durch XPS-Messungen. Im Vordergrund steht dabei die Überprüfung der Wirksamkeit der spaltbaren Gruppe. Um dies untersuchen zu können, werden SAMs von MeEG₇UnSH angefertigt und ebenfalls mit verschiedenen Elektronenstrahlungsdosen behandelt. Durch den Vergleich der XPS-Daten der MeEG₇UnSH-SAMs mit denen der EG-Moleküle mit Sulfongruppe sollte ermittelbar sein, ob eine spaltbare Gruppe zu einer effektiveren Abtrennung der EG-Kopfgruppe beiträgt. Zeigt sich zudem, dass bei höheren Strahlendosen eine stärkere SAM-Schädigung stattfindet, die anschließend eine verminderte Biorepulsivität nach sich zieht, so soll eine graduelle Schädigung den Aufbau eines Proteingradienten in einer ansonsten biorepulsiven Schicht ermöglichen. Die Messungen der Arbeitsgruppe Zharnikov sind in der Veröffentlichung^[136] dargestellt und ausgewertet. Diese befasst sich mit den Molekülen MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) und MeEG₆SO₂UnSH (**8b**).^[136] Nachfolgend sind die aus den Ellipsometriemessungen erhaltenen Daten für die SAMs der Moleküle MeEG₃SO₂UnSH (**8a**), MeEG₆SO₂UnSH (**8b**), MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (**10a**) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (**10b**) aufgelistet und diskutiert.

5.7.1 Ellipsometrische Untersuchung der Thiolat-SAMs von MeEG₃SO₂UnSH (8a) und MeEG₆SO₂UnSH (8b)

Die Proteine BSA, Fibrinogen und γ -Globulin gehören zu den Serumproteinen, welche in hohen Konzentrationen im Blut vorkommen. Das zu den Immunoglobulinen gehörende γ -Globulin übernimmt eine wichtige Rolle als Antikörper bei Immunreaktionen des Körpers.^[137,138] Fibrinogen hingegen ist entscheidend im Prozess der Blutgerinnung involviert.^[139,140] Die Adsorption dieser Proteine erfolgt auch auf Materialien, wie Kontaktlinsen, Herzklappen oder Kathedern, wodurch die Lebensdauer der Materialien herabgesetzt und im schlimmsten Fall Entzündungsreaktionen initiiert werden. Durch Implantate hervorgerufenen Abstoßungsreaktionen oder Thrombosen können allerdings mittels biorepulsiver Oberflächen unterbunden werden. Daher sind Materialien, die die Adsorption dieser Proteine verhindern, in der Medizin von großem Interesse. Monoschichten aus Polyethylenglycol-modifizierten Molekülen sind geeignet, die Proteinadsorption zu verhindern. Daher soll die Untersuchung der Proteinauflagerung der nativen und der modifizierten Oberfläche zeigen, ob die für dieses Projekt synthetisierten Moleküle entsprechende bioresistente Eigenschaften besitzen.

Um feststellen zu können, wie stark die Proteine BSA, Fibrinogen und γ -Globulin auf der unbehandelten Goldoberfläche adsorbieren, wurde nach der Bestimmung der Substratparameter der Goldschicht jeweils ein Goldwafer für 2 Stunden mit einer wässrigen Proteinlösung von BSA, Fibrinogen und γ -Globulin behandelt. Danach erfolgte mittels Ellipsometrie die Bestimmung der Schichtdicken d , welche in *Tabelle 5.1* aufgeführt sind. Mit Werten von $d = 28.4 \text{ \AA}$ für BSA und den noch höheren Werten von $d = 53.9 \text{ \AA}$ für Fibrinogen und $d = 58.0 \text{ \AA}$ für γ -Globulin ist das Aufwachsen einer Proteinschicht deutlich zu erkennen.

	$d_{\text{SAM}} [\text{\AA}]$	$\Delta d_{\text{BSA}} [\text{\AA}]$	$\Delta d_{\text{Fibr.}} [\text{\AA}]$	$\Delta d_{\gamma\text{-Glob.}} [\text{\AA}]$
Au	-	28.4	53.9	58.0
EG ₃	19.9	-0.4	3.3	11.4
EG ₆	24.0	-2.1	-0.9	2.9

Tabelle 5.1: Schichtdicke nativen Au-Oberfläche und der PEG-modifizierten Au-Oberflächen nach Proteinbehandlung (d = Schichtdicke; $\Delta d = d_{\text{SAM}} - d_{\text{SAM+Protein}}$).

Wurden die Goldwafer vor der Benetzung mit den Proteinlösungen für 24 Stunden in ethanolische Lösungen der Verbindungen MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) bzw. MeEG₆SO₂UnSH (**8b**) eingelegt, so zeigten sich deutlich geringere Proteinschichtdicken (siehe *Tabelle 5.1*).

SAMs beider Verbindungen wiesen gegenüber BSA uneingeschränkte Biorepulsivität auf (EG₃: $\Delta d_{\text{BSA}} = -0.4 \text{ \AA}$, EG₆: $\Delta d_{\text{BSA}} = -2.1 \text{ \AA}$). Im Falle des Fibrinogens kann bei Verbindung MeEG₆SO₂UnSH (**8b**) (EG₆: $\Delta d_{\text{Fibr.}} = -0.9 \text{ \AA}$) weiterhin von einer biorepulsiven Schicht gesprochen werden, während das Molekül MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) (EG₃: $\Delta d_{\text{Fibr.}} = 3.3 \text{ \AA}$) die Proteinauflagerung zwar deutlich reduziert, jedoch nicht im Stande ist, sie komplett zu inhibieren. Gegenüber γ -Globulin offenbarte der SAM der Verbindung **8a** eine noch geringere Repulsivität (EG₃: $\Delta d_{\gamma\text{-Glob.}} = 11.4 \text{ \AA}$). Allerdings ist die Proteinauflagerung verglichen mit den Werten für die unbehandelten Goldsubstrate nach wie vor deutlich geringer. Der SAM der Verbindung **8b** zeigte für γ -Globulin ein Schichtdickenzuwachs von $\Delta d_{\gamma\text{-Glob.}} = 2.9 \text{ \AA}$ und somit keine optimale Biorepulsivität. Abschließend bleibt festzuhalten, dass z.T. sehr gute biorepulsive SAMs mit den synthetisierten Molekülen dargestellt werden konnten.

5.7.2 Ellipsometrische Untersuchung der Siloxan-SAMs von MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (10a) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (10b)

Auch im Falle der Siloxan-SAMs erfolgte die Untersuchung der Schichtdicke d ellipsometrisch. Unbehandelte Siliciumwafer wurden für 2 Stunden mit den jeweiligen Proteinlösungen behandelt, um einen oberen Grenzwert für die Proteinadsorption erhalten zu können. Mit Werten von $\Delta d = 15.8 \text{ \AA}$ für BSA, $\Delta d = 37.1 \text{ \AA}$ für Fibrinogen und $\Delta d = 34.5 \text{ \AA}$ für γ -Globulin ist das Aufwachsen einer Proteinschicht wiederum deutlich zu erkennen, wenngleich die Werte generell niedriger sind als diejenigen, die für die Goldoberfläche zu ermitteln waren. Die BSA-Proteinschichten sind mit 28.4 \AA für die SAMs auf Gold und mit 15.8 \AA für die SAMs auf Silicium deutlich dünner als vergleichbare Filme von Fibrinogen und γ -Globulin. Da BSA ein kleineres Protein ist, sind die Proteinschichtdicken auf unbehandelten Silicium- und Goldwafern geringer als die des Fibrinogens und γ -Globulins. Der Vergleich der *Tabellen 5.1 und 5.2* macht deutlich, dass auch die Fibrinogen- und γ -Globulin-Proteinschichtdicken auf den unbehandelten Silicium-

wafeln zu einer verminderten Adsorption als auf unbehandelten Goldwafern führen. Vermutlich besitzt die Siliciumoberfläche eine höhere Anzahl an Bindungsstellen, welche eine bessere Interaktion der Proteine mit der Oberfläche ermöglichen. Dies bewirkt eine stärkere Entfaltung der Proteine, wodurch die Proteinschichtdicken geringer sind.

	d_{SAM} [Å]	Δd_{BSA} [Å]	$\Delta d_{\text{Fibr.}}$ [Å]	$\Delta d_{\gamma\text{-Glob.}}$ [Å]
SiO ₂	-	15.8	37.1	34.5
EG ₃	60.3	1.6	5.5	5.8
EG ₆	21.0	2.3	10.4	12.1

Tabelle 5.2: Schichtdicke der PEG-modifizierten SiO₂-Oberflächen nach Proteinbehandlung.

Weiterhin zeigt *Tabelle 5.2*, dass durch die PEG-Siloxan-SAMs keine vollständige Resistenz zu erzeugen ist. Da durch die PEG-Thiolat-SAMs zum Teil vollständig biorepulsive Schichten ausgebildet werden können, sind die Gründe für das abweichende Verhalten der Siloxan-SAMs in den Unterschieden des Schichtaufbaus der Siloxan-SAMs zu suchen. So lassen die Siloxan-SAMs aufgrund des irreversiblen primären Adsorptionsschrittes einen inhomogeneren Aufbau erkennen (siehe Abschnitt 1.3). Die Inhomogenität führt eigentlich zu einer größeren konformativen Freiheit der PEG-Kopfgruppen und ermöglicht, dass die PEG-Gruppen gut mit Wasser durchtränkt sind. Daraus sollte sich letztlich eine bessere Proteinresistenz ergeben, doch scheint die Inhomogenität ein Ausmaß zu besitzen, welches die Effektivität der biorepulsiven Eigenschaften letztlich wieder herabsetzt. Auffällig und überraschend ist, dass der MeEG₃-Siloxan-SAM bei allen drei Proteinen die Adsorption effizienter reduziert als der MeEG₆-Siloxan-SAM. Bei den EG-Thiolat-SAMs waren die Ergebnisse genau umgekehrt und entsprachen damit den in der Literatur mehrfach belegten Erkenntnissen, dass länger-kettige PEG-SAMs eine bessere biorepulsive Oberfläche ausbilden. Ein Erklärungsansatz könnte sein, dass die EG₃-Silansichten quervernetzt und daher dicker sind, woraus eine höhere Bioresistenz resultiert.

5.7.3 Kurzübersicht der XPS-Schichtcharakterisierungen der per Elektronenstrahlung modifizierten EGN_nSO₂UnSH-SAMs (n = 3 und 6)^[136]

Die Schichtcharakterisierung der EGN_nSO₂UnSH-SAMs erfolgte vor und nach der Modifizierung der SAMs mit Elektronenstrahlung durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Zharnikov an der Universität Heidelberg.

Die EGN_nSO₂UnSH-SAMs wurden einer bestimmten Strahlendosis ausgesetzt, welche bei jedem Versuch variierte. Dabei sollte in erster Linie die Frage geklärt werden, ob durch die Verwendung einer strahlungssensitiven Gruppe wie Sulfon ein kontrolliertes Abspalten der OEG-Einheit erfolgen kann.

In *Abbildung 5.14* sind die Ergebnisse der C1s XP-Spektren dargestellt. In den Spektren der Ursprungs-SAMs sind zwei Banden zu erkennen, eine bei 284.8 eV und eine bei 286.7 eV. Erstere kann den Alkylketten (-CH₂-CH₂-), die Zweite den OEG-Ketten (-CH₂-O-CH₂-) zugeordnet werden. Während die Bande bei 284.8 eV bei dem kurzkettigen EG₃SO₂-Molekül intensiver ausgeprägt ist, dominiert bei dem EG₆SO₂-Molekül aufgrund der längeren EG-Kette die Bande bei 286.7 eV. In den S2p XP-Spektren (*Abbildung 5.14, rechts*) sind zwei S2p_{3/2,1/2}-Doppelbanden bei 162.1 eV und 167.8 eV zu erkennen. Das Dublett bei 162.1 eV entspricht der Thiolat-Ankergruppe, das Dublett bei 167.8 eV wird der SO₂-Gruppe zugeordnet. Die Intensität des Dubletts bei 167.8 eV ist bei beiden SAMs deutlich stärker ausgeprägt, was mit der Position der Schwefelquelle innerhalb der Monoschicht zusammenhängt. Da sich die Thiolat-Gruppe direkt am Substrat, die SO₂-Gruppe sich dagegen in der Mitte des Filmes befindet, ist die Intensität des Dubletts der Thiolat-Gruppe geringer.

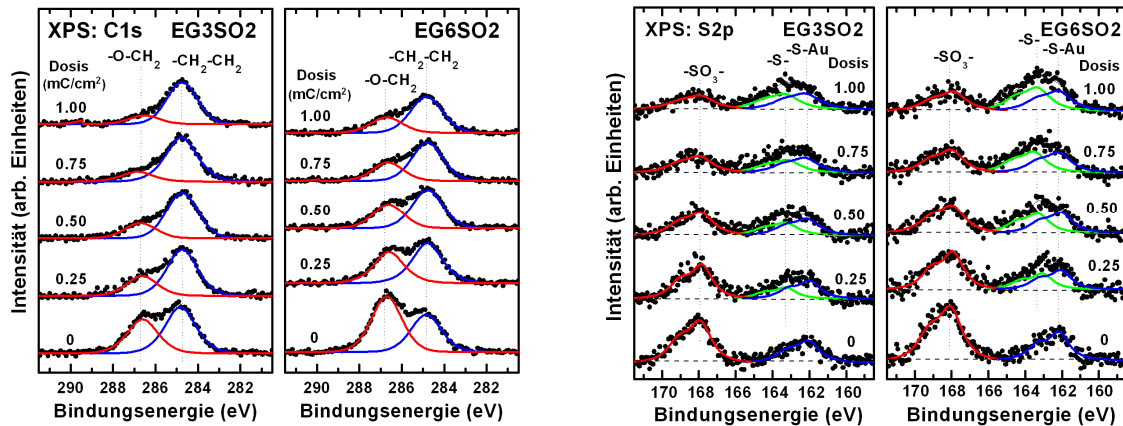


Abbildung 5.14: C1s- (links) und S2p-XP-Spektren (rechts; jeweils schwarze Punkte) des EG₃SO₂ und des EG₆SO₂. Ursprungs-SAMs (unterste Kurven) und die mit verschiedenen Dosen geschädigten SAMs. Die zwei Banden sind in den C1s-XP-Spektren (links) der Alkyl- (blaue Linie) und der OEG-Kette (rote Linie) zuzuordnen. Die zwei Dubletts der S2p-XP-Spektren (rechts) sind der Thiolat- (blaue Linie) und der SO₂-Gruppe (rote Linie) zuzuordnen.

Sowohl die C1s- als auch die S2p-XP-Spektren belegen, dass die Elektronenstrahlung chemische und physikalische Veränderungen in den EG_nSO₂Un-Thiolat-SAMs hervorruft. So nimmt mit steigender Strahlungsdosis die Intensität der Bande bei 286.7 eV rapide ab, die Bande bei 284.8 eV bleibt dagegen annähernd unverändert (*Abbildung 5.14, links*). Dies belegt, dass die Strahlung vordergründig die EG-Kette schädigt. Die Schädigung und der Verlust der OEG-Kette sind mit dem Verlust der SO₂-Gruppe gekoppelt. Daher ist eine deutliche Intensitätsabnahme des Dubletts bei 167.8 eV mit zunehmender Strahlungsdosis zu beobachten. Im Gegensatz zu den C1s-XP-Spektren nimmt aber auch die Intensität des zweiten Dubletts (das der Thiolat-Gruppe) ab, wenngleich der Intensitätsverlust geringer ausfällt als beim Dublett bei 167.8 eV (*Abbildung 5.14, rechts*).

Um die Effektivität der spaltbaren Gruppe einschätzen zu können, werden die Ergebnisse der EG_nSO₂Un-Thiolat-SAMs mit den Ergebnissen der EG₃- und EG₇-Thiolat-SAMs ohne SO₂-Gruppe verglichen. In *Abbildung 5.15* sind die gemessenen quantitativen Daten der Schädigung und Spaltung der OEG-Ketten und der SO₂-Gruppe in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis dargestellt. Es zeigt sich, dass die Intensitäten des S2p-Signals der SO₂-Gruppe langsamer abnehmen als die Intensitäten der C1s-Signale. Das bedeutet, dass neben der Spaltung der SO₂-Gruppe ein zusätzlicher Mechanismus den OEG-Abbau

hervorrufen muss. *Zharnikov et al.* konnten vor kurzem nachweisen, dass OEG-Ketten generell strahlungssensitiv sind.^[141] Daher ist wahrscheinlich, dass die Anzahl an OEG-Ketten sowohl durch das Abspalten der strahlungssensitiven Gruppe als auch durch strahlungsinduzierte Fragmentierung verringert wird.

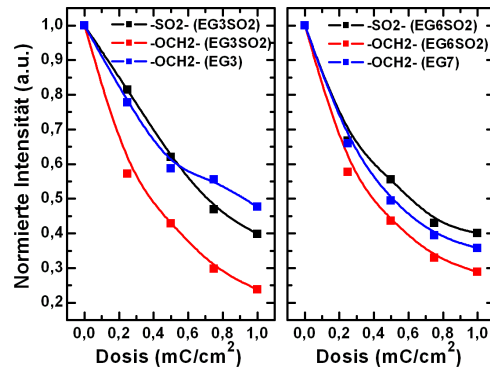


Abbildung 5.15: Normierte Intensitäten der C1s- und S2p-XP-Spektren der Sulfon-Gruppe (schwarz) und der OEG-Ketten (rot) für das EG₃SO₂ (links) und das EG₆SO₂ (rechts) in Abhängigkeit von der Strahlendosis. Zum Vergleich sind die C1s-Signalintensitäten der OEG-Ketten der EG₃- und EG₇-Monoschichten ohne SO₂-Gruppen angegeben (blau).

Der Vergleich mit den Ergebnissen für EG₃- und EG₇-Ketten ohne SO₂-Gruppe macht deutlich, dass der Abbau der EG-Ketten in Anwesenheit einer SO₂-Gruppe schneller erfolgt. Dies ist vor allem im Falle der kurzen Ketten erkennbar. Da die dosisabhängige Entwicklung der C1s-Signale von den EG_n- und den EG_nSO₂-Ketten dennoch ähnlich verläuft, ist der dominierende schädigende Effekt der direkte Abbau der OEG-Ketten (Fragmentierung). Dies wird durch *Abbildung 5.16* nochmals verdeutlicht. Die Menge an SO₂-Gruppen nimmt mit steigender Strahlendosis langsamer ab als die Menge der OEG-Gruppen. Dies bestätigt zum einen, dass der Abbau eine Kombination aus beiden Mechanismen ist, nämlich der Fragmentierung der OEG-Kette und dem Verlust der OEG-Kette

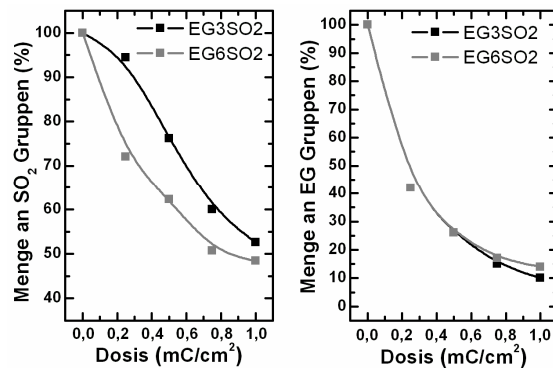


Abbildung 5.16: Menge der intakten SO₂-Gruppen (links) und der verbleibenden OEG-Matrix (rechts) in den EG₃SO₂Un-Thiolat-SAMs (schwarz) und den EG₆SO₂Un-Thiolat-SAMs (grau).

durch die Abspaltung der strahlungssensitiven SO₂-Gruppe. Zum anderen wird durch den schnelleren Intensitätsabfall der OEG-Signale offensichtlich, dass die Fragmentierung den Abbau der OEG-Ketten dominiert.

Im Anschluss wurde die Bioresistenz der EG₃SO₂Un-Thiolat-SAMs, EG₆SO₂Un-Thiolat-SAMs und der EG₃-Thiolat-SAMs, EG₆-Thiolat-SAMs anhand der Benetzung mit γ -Globulin untersucht und mit der vollen Protein-Bedeckung eines DDT-SAMs verglichen. Wie *Abbildung 5.17* wiedergibt, zeigen alle Ursprung-SAMs bis auf der des EG₃SO₂Un-Thiols vollständige Biorepulsivität, welche mit zunehmender Strahlendosis verloren geht. Dabei wird deutlich, dass der Verlust der Bioresistenz bei den EG₃SO₂Un-Thiolat-SAMs schneller erfolgt als bei den EG₃-Thiolat-SAMs, was durch die Anwesenheit der strahlungssensitiven SO₂-Gruppe zu erklären ist. Die Abbaurate der EG₆SO₂Un-Thiolat-SAMs und der EG₇-Thiolat-SAMs ist vergleichbar, was wiederum bestätigt, dass bei längeren OEG-Ketten der Effekt der SO₂-Gruppe weniger stark ausgeprägt ist.

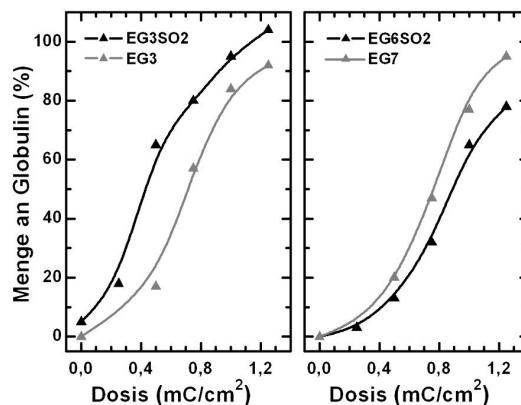


Abbildung 5.17: Menge des adsorbierten γ -Globulins auf den Elektronenstrahl-modifizierten EG₃- und EG₃SO₂Un-Thiolat-SAMs (links) sowie den EG₆- und EG₆SO₂Un-Thiolat-SAMs (rechts) in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis.

5.8 Zusammenfassung und Diskussion Biorepulsive Oberflächen

Im Rahmen dieses Projektes sollten die Moleküle MeEG₃SO₂UnSH (**8a**), MeEG₆SO₂UnSH (**8b**), MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (**10a**) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (**10b**) dargestellt und zur SAM-Präparation genutzt werden. Die Besonderheit dieser Moleküle ist, dass sie eine Sulfongruppe besitzen, welche sensitiv gegen Elektronenbestrahlung ist. Die Sulfongruppe verbindet zudem die PEG-Kopfgruppe, welche über biorepulsive Eigenschaften verfügt, mit der Spacereinheit. Durch die Bestrahlung von PEG-Thiolat-SAMs der Verbindungen **8a,b** und PEG-Siloxan-SAMs **10a,b** mit Elektronen sollte an der Position der Sulfongruppe die Ablösung der PEG-Kopfgruppen erfolgen, was eine Verminderung der Proteinresistenz zur Folge haben müsste. Die biorepulsiven Eigenschaften wurden mittels XPS- (durch die Arbeitsgruppe Zharnikov an der Universität Heidelberg) und Ellipsometrie-Messungen untersucht.

Die zunächst ausgearbeitete Syntheseroute A (*Abbildung 5.8*) sah vor, die MeEG-Thiole **4a,b** aus den MeEG-Chloriden **9a,b** darzustellen. Die Thiolfunktion der Verbindungen **4a,b** ist für das Gelingen der Syntheserouten A und B in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Zum einen kann durch die Thiolfunktion in einer Substitutionsreaktion mit dem 11-Brom-undec-1-en das Kopfgruppen-Spacer-Grundgerüst aufgebaut werden, um daran im letzten Syntheseschritt substratspezifische Ankergruppen zu binden. Zum anderen war sie durch Oxidation, im Verlaufe der Syntheseroute, in die strahlungssensitive Sulfonfunktion umzusetzen. Eine Reihe von Versuchen, die MeEG-Thiole **4a,b** über die MeEG-Chloride **9a,b** darzustellen, lieferten die Erkenntnis, dass die EG-Einheiten nicht stabil gegenüber den stark sauren Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der MeEG-Alkohole **1a,b** zu den MeEG-Chloriden **9a,b** sind, was zu hohen Ausbeuteverlusten führte. Auch die anschließend erfolgenden Synthesen, bei denen die MeEG-Chloride **9a,b** in die MeEG-Thiole **4a,b** umzuwandeln waren, resultierten in der Entstehung vieler Nebenprodukte und entsprechend geringen Produktausbeuten. Der Versuch, das MeEG₆Cl (**9b**) mit Undec-10-en-1-thiol (**11**) zum Substitutionsprodukt MeEG₆SUn (**5b**) umzusetzen, scheiterte ebenfalls. Dies lag vor allem an der schnellen Polymerisation des Undec-10-en-1-thiols (**11**) durch Licht oder Wärme (z.B. die der Kugelrohrdestillation). Die Entwicklung der Syntheseroute B (*Abbildung 5.8*) sah vor, die MeEG-Alkohole

1a,b in die MeEG-Tosylatverbindungen **2a,b** zu überführen. Die Umsetzung der Tosylatverbindungen **2a,b** zu den MeEG-Thioacetaten **3a,b** und deren anschließende Entschützung lieferten die MeEG-Thiole **4a,b** in guten Ausbeuten. Die Syntheseroute B beinhaltet zwar einen Syntheseschritt mehr, doch sprachen die durch die milderen Reaktionsbedingungen sehr guten Ausbeuten für dieses Vorgehen. Während es gelang, die Verbindungen MeEG₃SUn (**5a**) und MeEG₆SUn (**5b**) mit guten Ausbeuten darzustellen, war die Oxidation der Thioetherfunktion zur Sulfonfunktion mit erheblichen Problemen behaftet. Die Oxidation erfolgte mit Wasserstoffperoxid (70%) und führte zu etlichen Nebenprodukten, wobei alle Optimierungsversuche erfolglos verliefen. Die Reaktionen zur Anbindung der Thiol-Ankergruppe an die Verbindungen **6a,b** verliefen ohne größere synthetische Schwierigkeiten. Dagegen konnte die erfolgreiche Anbindung der Trichlorsilan-Ankergruppe an die Verbindungen **6a,b** unter Hexachloroplatinsäure-Katalyse nicht eindeutig belegt werden. Das Verschwinden der Doppelbindung im ¹H NMR-Spektrum, ¹³C NMR-Verschiebungen (22 ppm), die für SiCl₃-substituierte Alkanketten typisch sind, und auch die gelungene Darstellung von SAMs der Verbindung **10a,b** sprechen dafür, dass die Umsetzung zum Trichlorsilan erfolgreich stattgefunden hat. Allerdings konnten gemessene ²⁹Si-NMR-Spektren die Anwesenheit der SiCl₃-Ankergruppe nicht bestätigen. Mittels IR-Spektren war eine für Si-H-Bindungen typische Schwingung bei 2240 cm⁻¹ für Verbindung **10b** und bei 2250 cm⁻¹ für Verbindung **10a**, jedoch keine SiCl₃-Bande zu ermitteln. Gegen das Vorhandensein einer SiCl₃-Ankergruppe sprechen die Massenspektren, bei denen kein Massenpeak der Verbindungen **10a,b** detektiert wurde.

Mittels Ellipsometriemessungen konnte nachgewiesen werden, dass SAMs der Moleküle MeEG₃SO₂UnSH (**8a**) und MeEG₆SO₂UnSH (**8b**) auf Gold die Adsorption von BSA verhindern und somit eine vollständige Resistenz ausbilden. Während Verbindung **8b** auch die Adsorption des Fibrinogens unterbindet, zeigen SAMs der Verbindung **8a** lediglich eine verminderte Adsorption, jedoch keine Resistenz. Im Falle des γ -Globulins können beide SAMs die Adsorption zwar deutlich reduzieren, jedoch nicht vollkommen verhindern (*Tabelle 5.1*). Insgesamt lässt Verbindung **8b** bessere biorepulsive Eigenschaften erkennen und belegt die literaturbekannten Erkenntnisse, dass längere PEG-Ketten in Thiolat-SAMs bessere proteinabweisende Eigenschaften besitzen.

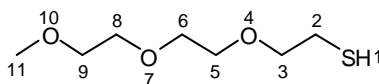
Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Zharnikov zeigten auf, dass die strahlungssensitive SO_2 -Gruppe die Strahlungssensitivität der PEG-Thiolat-SAMs erhöht, dass dieser Effekt jedoch mit zunehmender EG-Kettenlänge an Intensität verliert. Der Abbau der EG-Einheiten wird letztlich immer durch die strahlungsinduzierte Fragmentierung der PEG-Ketten dominiert. Daher sind sowohl PEG-SAMs mit als auch ohne spaltbare Gruppe für das Erzeugen von Protein-Gradienten geeignet.^[136,141]

Die Siloxan-SAMs der Verbindungen $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10a**) und $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10b**) zeigen im Gegensatz zu den Thiolat-SAMs auf Gold nicht einmal bei BSA eine vollständig ausgebildete Proteinresistenz (*Tabelle 5.2*). Generell ist die Proteinadsorption gegenüber den unbehandelten Substraten aber deutlich minimiert. Die schlechteren biorepulsiven Eigenschaften der Siloxan-SAMs hängen vermutlich mit dem inhomogeneren Schichtaufbau zusammen. Diese Inhomogenität ist die Folge der Irreversibilität des ersten Adsorptionsschrittes (Abschnitt 1.3) bei der Schichtenstehung, wodurch das Ausbessern von Defektstellen verhindert wird. Auffällig ist weiterhin, dass das langkettige Molekül **10b** schlechtere biorepulsive Eigenschaften aufweist als das kurz-kettige Molekül **10a**. Als Grund hierfür ist zu nennen, dass das Molekül **10a** aufgrund von Quervernetzungen dickere Schichten ausbildet, weshalb die Siloxan-SAMs des $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10a**) eine höhere Bioresistenz besitzen.

5.9 Experimentaltteil Projekt Biorepulsive Oberflächen

Die Darstellung der Verbindungen MeEG₃Tos (**2a**), MeEG₆Tos (**2b**), MeEG₃SAc (**3a**), MeEG₆SAc (**3b**), MeEG₃SH (**4a**), MeEG₆SH (**4b**), MeEG₃SUn (**5a**), MeEG₆SUn (**5b**), MeEG₃SO₂Un (**6a**), MeEG₆SO₂Un (**6b**), MeEG₃SO₂UnSAc (**7a**), MeEG₆SO₂UnSAc (**7b**), MeEG₃SO₂UnSH (**8a**), MeEG₆SO₂UnSH (**8b**), MeEG₃Cl (**9a**) ist durch den Experimentaltteil der Veröffentlichung^[136] ausführlich dokumentiert worden. Ergänzend sind nachfolgend die Synthesen der Abschnitte 5.6.3, 5.6.3.2, 5.6.4. und die Darstellungen der Verbindungen MeEG₃SO₂UnSiCl₃ (**10a**) und MeEG₆SO₂UnSiCl₃ (**10b**) aufgeführt.

5.9.1 Darstellung von MeEG₃SH (**4a**)



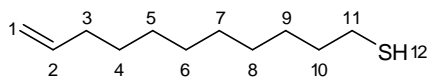
MeEG₃Cl (**9a**) (20.5 g, 112 mmol) wurde mit einer Lösung von Natriumthiosulfatpentahydrat (27.8 g, 112 mmol) in Wasser (30 mL) versetzt. Die Lösung wurde für 3.5 h zum Sieden erhitzt, der pH-Wert mehrfach überprüft und durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bei pH = 7 stabilisiert. Nach der Zugabe von Aktivkohle wurde noch weitere 10 Minuten unter Reflux gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Filterkuchen mit Wasser (20 mL) gewaschen, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure (2 mL) angesäuert und zum Sieden erhitzt. Der pH-Wert wurde in der Siedehitze kontrolliert. Es folgte die erneute Zugabe von konzentrierter Salzsäure (2 mL). Nach dem Abkühlen wurde die wässrige Lösung vom suspendierten Feststoff abdekantiert und mit EE (200 mL) versetzt. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase zweimal mit EE (150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (1.0 g), die wässrige Phase mit konzentrierter Salzsäure (20 mL) versetzt und 24 h unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Et₂O (50 mL) zugesetzt, die organische Phase isoliert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (12.0 g). Bei der versuchten Reinigung durch Kugelrohrdestillation erfolgte die Zersetzung des eingesetzten Rohproduktes. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 12.0 g, gelbliches Öl.

Summenformel: C₇H₁₆O₃S

Molmasse: 180.3 g/mol

5.9.2 Versuchte Darstellung von Undec-10-en-1-thiol (11)



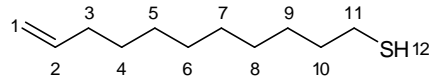
Zu einer Lösung von 11-Bromundec-1-en (20.0 g, 86 mmol) in DMF (100 mL) wurde Thioharnstoff (8.4 g, 110 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h auf 90 °C erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in absolutem Ethanol (120 mL) aufgenommen. KOH-Pulver (25.9 g, 462 mmol) wurde entgast, in absolutem Ethanol (100 mL) aufgenommen und anschließend zur Eduktlösung gegeben. Die Lösung wurde 24 h unter Reflux erhitzt und nach dem Abkühlen mit entgaster Salzsäure (25%-ig) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (17.1 g). Bei der versuchten Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation war der eingesetzte Teil des Rohproduktes in Folge einer Polymerisation nicht zurückzugewinnen.

Rohausbeute: 17.1 g, gelbliches Öl.

Summenformel: C₁₁H₂₂S

Molmasse: 186.4 g/mol

5.9.3 Versuchte Darstellung von Undec-10-en-1-thiol (**11**)



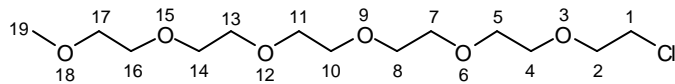
Zu einer Suspension von Thioharnstoff (16.4 g, 215 mmol) in absolutem Ethanol (150 mL) wurde 11-Bromundec-1-en (21.6 g, 93 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h unter Reflux erhitzt und nach dem Abkühlen für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von entgaster wässriger NaOH-Lösung (10%-ig, 86 mL) wurde die Lösung für 4.5 h unter Reflux erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 26 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ether (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit Ether (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (17.1 g). Das Produkt konnte nicht gereinigt werden, denn unter Lichteinwirkung erfolgte eine sofortige Polymerisation.

Rohausbeute: 17.1 g, gelbliches Öl.

Summenformel: C₁₁H₂₂S

Molmasse: 186.4 g/mol

5.9.4 Darstellung von MeEG₆Cl (**9b**)



Thionylchlorid (8.4 g, 71 mmol) wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde langsam und unter ständigem Rühren, über eine Zeitspanne von 2 h, MeEG₆OH (**1b**) (20.0 g, 67 mmol) zugetropft. Die Temperatur wurde während des Zutropfens bei 0 °C gehalten. Nach dem Auftauen wurde die Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, in einen Tropftrichter überführt und langsam in einen auf 110 °C vorgeheizten Kolben getropft (Zeitspanne 2 h). Die Lösung wurde solange bei 120 °C gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgte. Das

Rohprodukt wurde durch eine Destillation (179-183 °C, im Hochvakuum) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

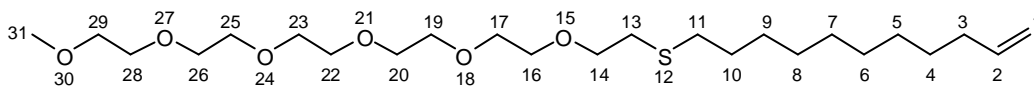
Ausbeute: 5.7 g (18 mmol, 27 %).

Summenformel: C₁₃H₂₇ClO₆

Molmasse: 314.8 g/mol

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 3.82-3.50 (m, 24H, H₁-H₁₇), 3.37 (s, 3H, H₁₉).

5.9.5 Versuchte Darstellung von MeEG₆SUn (5b)



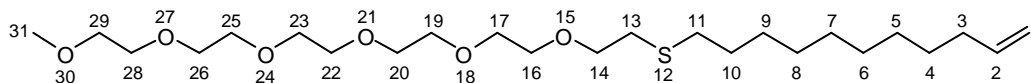
Zu einer Lösung von Natrium (0.44 g, 17.4 mmol) in absolutem Ethanol (50 mL) wurde ein Teil des Undec-10-en-1-thiol-Produktgemisches (**11**) (3.6 g) gegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur folgte die Zugabe von MeEG₆Cl (**9b**) (5.68 g, 18.0 mmol). Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss für 2 h auf 60 °C erhitzt. Da die Lösung weiterhin alkalisch war, wurde nochmals ein Teil des Undec-10-en-1-thiol-Produktgemisches (**11**) (1.4 g) zugegeben. Die Lösung wurde für 24 h auf 60 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 2 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (7.9 g). Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 7.9 g, gelbliches Öl.

Summenformel: C₂₄H₄₈O₆S

Molmasse: 464.7 g/mol

5.9.6 Versuchte Darstellung von MeEG₆SUn (5b)



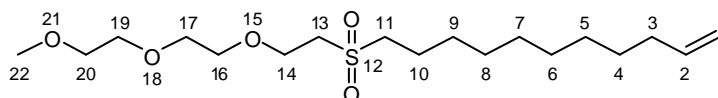
Zu einer Lösung von KOH (0.7 g, 12.5 mmol) in entgastem Wasser (10 mL) wurde eine Lösung von MeEG₆SAc (**3b**) (1.0 g, 2.8 mmol) in absolutem THF (10 mL) gegeben. Die Lösung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 11-Bromundec-1-en (0.7 g, 3.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur mit entgaster HCl (25%-ig) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch zuerst an Al₂O₃ mit MC + 1% EtOH und anschließend an Kieselgel (MC + 1% > 7% EtOH) gereinigt (0.9 g). Es konnten lediglich die Edukte zurückgewonnen werden.

Rohausbeute: 0.9 g, farbloses Öl.

Summenformel: C₂₄H₄₈O₆S

Molmasse: 464.7 g/mol

5.9.7 Darstellung von MeEG₃SO₂Un (6a)



Zu einer in einem Eisbad gekühlten Lösung von MeEG₃SUn (**5a**) (0.5 g, 1.5 mmol) in Eisessig (5 mL) wurde H₂O₂ (70%-ig, 0.9 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss für 45 min auf 85 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (100 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase dreimal mit MC (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel

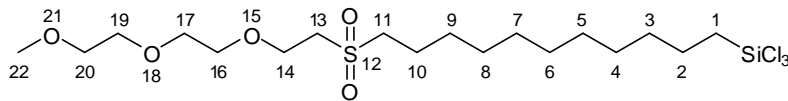
der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (0.7 g). Das NMR zeigte, dass die Doppelbindung nicht mehr vorhanden war. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 0.7 g, farbloses Öl.

Summenformel: $C_{18}H_{36}O_5S$

Molmasse: 364.5 g/mol

5.9.8 Darstellung von $MeEG_3SO_2UnSiCl_3$ (10a)



Zu einer Lösung von $MeEG_3SO_2Un$ (**6a**) (0.3 g, 0.8 mmol) in absolutem THF (25 mL) wurde frisch destilliertes Trichlorsilan (0.9 g, 6.6 mmol) gegeben. Es folgte die Zugabe von zwei Tropfen einer Lösung von Hexachlorplatinsäure Hexahydrat ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) in absolutem THF ($c = 16$ mg/mL). Die Lösung wurde für 48 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (0.6 g, 1.2 mmol) und das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung unter Inertgasatmosphäre gelagert.

Rohausbeute: 0.6 g (1.2 mmol, 150 %), farbloses Öl.

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2927 ($\nu_{(-CH_3), \nu_{(-CH_2)}}$), 2857 ($\nu_{(-CH_2)}$), 2250 ($\nu_{(Si-H)}$, Trichlorsilan), 1463 ($\delta_{(-CH_2)}$, $\delta_{(-CH_3)}$), 1353 ($\nu_{(-RSO_2R-)}$), 1316 ($\nu_{(-RSO_2R-)}$), 1286 ($\nu_{(-C-O-C-)}$), 1250 ($\nu_{(-C-O-C-)}$), 1113 ($\nu_{(-C-O-C-)}$), 883 ($\nu_{(Si-C)}$), 850 ($\nu_{(Si-C)}$), 725 ($\gamma_{((Si)-CH_3)}$).

1H NMR (500 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 3.82 (t, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2H, H_{14}), 3.58-3.52 (m, 6H, $H_{16}-H_{19}$), 3.49-3.44 (m, 2H, H_{20}), 3.29 (s, 3H, H_{22}), 3.17 (t, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2H, H_{13}), 3.06 (t, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, H_{11}), 1.77-1.69 (m, 2H, H_{10}), 1.46-1.25 (m, 18H, H_{1-9}).

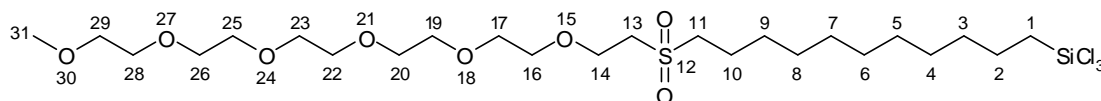
Zusätzlich traten im Spektrum noch folgende Signale geringer Intensität auf:

δ [ppm]: 3.60 (m), 1.80 (m): THF.

δ [ppm]: 4.08 (t), 4.05-3.85 (m), 3.58-3.52 (m), 1.69-1.48 (m), 0.91 (t): unbekannte Verunreinigungen.

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 72.55 (C_{20}), 71.18 ($\text{C}_{19}\text{-C}_{16}$), 70.94 ($\text{C}_{19}\text{-C}_{16}$), 70.84 ($\text{C}_{19}\text{-C}_{16}$), 70.44 ($\text{C}_{19}\text{-C}_{16}$), 65.43 (C_{14}), 58.89 (C_{22}), 55.10 (C_{11}), 53.59 (C_{13}), 32.26 (C_3), 30.09 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.94 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.92 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.71 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.54 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.04 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 24.37 (C_1), 22.90 (C_2), 22.62 (C_{10}).

5.9.9 Darstellung von $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10b**)



Die Umsetzung von $\text{MeEG}_6\text{SO}_2\text{Un}$ (**6b**) (0.27 g, 0.5 mmol) mit frisch destilliertem Trichlorsilan (0.5 g, 3.7 mmol) und zwei Tropfen einer Lösung von Hexachlorplatinssäure Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$) in absolutem THF ($c = 16$ mg/mL) erfolgte analog der Darstellung von $\text{MeEG}_3\text{SO}_2\text{UnSiCl}_3$ (**10a**).

Rohausbeute: 0.4 g (0.6 mmol, 120 %), farbloses Öl.

IR ν_{max} (**KBr**)/ cm^{-1} 2925 ($\nu_{(-\text{CH}_3)}, \nu_{(-\text{CH}_2)}$), 2856 ($\nu_{(-\text{CH}_2)}$), 2241 ($\nu_{(\text{Si-H})}$, Trichlorsilan), 1465 ($\delta_{(-\text{CH}_2)}, \delta_{(-\text{CH}_3)}$), 1352 ($\nu_{(-\text{RSO}_2\text{R-})}$), 1287 ($\nu_{(-\text{C-O-C-})}$), 1250 ($\nu_{(-\text{C-O-C-})}$), 1111 ($\nu_{(-\text{C-O-C-})}$), 885 ($\nu_{(\text{Si-C})}$), 847 ($\nu_{(\text{Si-C})}$), 723 ($\gamma_{((\text{Si})-\text{CH}_3)}$).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 3.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2H, H_{14}), 3.59-3.51 (m, 18H, $\text{H}_{16}\text{-H}_{28}$), 3.49-3.43 (m, 2H, H_{29}), 3.29 (s, 3H, H_{31}), 3.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2H, H_{13}), 3.06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H_{11}), 1.78-1.67 (m, 2H, H_{10}), 1.45-1.23 (m, 18H, H_{1-9}).

Zusätzlich traten im Spektrum noch folgende Signale geringer Intensität auf:

δ [ppm]: 5.42 (s): Dichlormethan, 3.60 (m), 1.80 (m): THF, 2.14 (s): H_2O .

δ [ppm]: 4.03 (m), 3.92 (t), 1.67-1.45 (m), 0.91 (t): unbekannte Verunreinigungen.

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 72.53 (C_{29}), 71.15 ($\text{C}_{28}\text{-C}_{16}$), 71.09 ($\text{C}_{28}\text{-C}_{16}$), 70.92 ($\text{C}_{28}\text{-C}_{16}$), 70.84 ($\text{C}_{28}\text{-C}_{16}$), 65.41 (C_{14}), 58.83 (C_{31}), 55.07 (C_{11}), 53.55 (C_{13}), 32.25 (C_3), 30.13 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 30.09 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.92 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.70 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.53 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 29.03 ($\text{C}_4\text{-C}_9$), 24.33 (C_1), 22.88 (C_2), 22.61 (C_{10}).

Literatur Biorepulsive Oberflächen

- [1] G. Löffler, P. C. Heinrich, P. E. Petrides, *Biochemie und Pathobiochemie*, **2006**, 8. Aufl., Springer Medizin Verlag, Heidelberg.
- [2] N. A. Campbell, *Biologie*, **1997**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford.
- [3] G. Scherf, *Wörterbuch Biologie*, **1997**, Deutscher Taschenbuch Verlag (dtv), München.
- [4] A. Wollrab, *Organische Chemie: Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*, **2002**, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [5] J. R. Lu, T. J. Su, P. N. Thirtle, R. K. Thomas, A. R. Rennie, R. Cubitt, *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *206*, 212-223.
- [6] A. Töpel, *Chemie und Physik der Milch: Naturstoff - Rohstoff – Lebensmittel*, **2004**, 3. Aufl., Behr's-Verlag, Hamburg.
- [7] C. R. Deible, P. Petrasko, P. C. Johnson, E. J. Beckman, A. J. Russell, W. R. Wagner, *Biomaterials* **1998**, *19*, 1885-1893.
- [8] Y. C. Tseng, K. Park, *J. Biomater. Res.* **1992**, *26*, 373-392.
- [9] C. Czeslik, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 238-245.
- [10] H.-C. Flemming, J. Wingender, *Biol. unserer Zeit* **2001**, *31*, 169-180.
- [11] A. Baszkin, W. Norde, *Physical Chemistry of Biological Interfaces*, **1999**, Marcel Dekker Inc., New York.
- [12] J. W. Nicholson, *The chemistry of medical and dental materials*, **2002**, Royal Soc of Chemistry, London.
- [13] L. Vroman, A. L. Adams, *J. Biomed. Mater. Res.* **1969**, *3*, 43-67.
- [14] F. Fang, I. Szleifer, *Biophysical J.* **2001**, *80*, 2568-2589.
- [15] F. Hussein, *Dissertation* **2007**, Universität Braunschweig.
- [16] K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *91*, 233-244.
- [17] B. C. Tripp, J. J. Magda, J. D. Andrade, *J. Coll. Interface Sci.* **1995**, *173*, 16-27.
- [18] W. Norde, C. A. Haynes, Reversibility an the mechanism of protein adsorption.in: T. A. Horbett, J. L. Brash, (Hrsg.), **1995**, Proteins at interfaces li: Fundamentals and applications, American Chemical Society, Washington D.C., 26-39.

-
- [19] C. Grunwald, J. Kuhlmann, C. Wöll, *Langmuir* **2005**, *21*, 9017-9019.
- [20] L. Stryer, *Biochemistry*, **1988**, W H Freeman, New York.
- [21] R. G. Chapman, E. Ostuni, M. N. Liang, G. Meluleni, E. Kim, L. Yan, G. Pier, H. S. Warren, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, *17*, 1225-1233.
- [22] S. Vutukuru, S. R. Bethi, R. S. Kane, *Langmuir* **2006**, *22*, 10152-10156.
- [23] A. Sadana, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1799-1818.
- [24] M. Wahlgren, T. Arnebrant, *Trends Biotechnol.* **1991**, *9*, 201-208.
- [25] A. Krishnan, P. Cha, Y.-H. Liu, D. Allara, E. A. Vogler, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3187-3194.
- [26] G. B. Sigal, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3464-3473.
- [27] T. Winkler, *Dissertation* **2008**, Universität Hamburg.
- [28] R. A. Latour, Jr., C. J. Rini, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *60*, 564-577.
- [29] E. A. Vogler, *Langmuir* **1992**, *8*, 2005-2012.
- [30] E. A. Vogler, *Langmuir* **1992**, *8*, 2013-2020.
- [31] Y. Arima, H. Iwata, *Biomaterials* **2007**, *28*, 3074-3082.
- [32] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, D. Farrar, C. C. Perry, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20572-20579.
- [33] S. N. Rodrigues, I. C. Gonçalves, M. C. L. Martins, M. A. Barbosa, B. D. Ratner, *Biomaterials* **2006**, *27*, 5357-5367.
- [34] M. C. L. Martins, B. D. Ratner, M. A. Barbosa, *J. Biomed. Mater. Res.* **2003**, *67A*, 158-171.
- [35] S. Margel, E. A. Vogler, L. Firment, T. Watt, S. Haynie, D. Y. Sogah, *J. Biomed. Mater. Res.* **1993**, *27*, 1463-1476.
- [36] D. Shen, M. Huang, L.-M. Chow, M. Yang, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 664-670.
- [37] K. E. Michael, V. N. Vernekar, B. G. Keselowsky, J. C. Meredith, R. A. Latour, A. J. García, *Langmuir* **2003**, *19*, 8033-8040.
- [38] C. F. Wertz, M. M. Santore, *Langmuir* **1999**, *15*, 8884-8894.

- [39] R. R. Seigel, P. Harder, R. Dahint, M. Grunze, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3321-3328.
- [40] E. J. Choi, M. D. Foster, S. Daly, R. Tilton, T. Przybycien, C. F. Majkrzak, P. Witte, H. Menzel, *Langmuir* **2003**, *19*, 5464-5474.
- [41] C. F. Wertz, M. M. Santore, *Langmuir* **2001**, *17*, 3006-3016.
- [42] C. F. Wertz, M. M. Santore, *Langmuir* **2002**, *18*, 706-715.
- [43] S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9359-9366.
- [44] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 12-20.
- [45] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, *252*, 1164-1167.
- [46] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10714-10721.
- [47] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [48] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [49] M. Hölzl, A. Tinazli, C. Leitner, C. D. Hahn, B. Lackner, R. Tampé, H. J. Gruber, *Langmuir* **2007**, *23*, 5571-5577.
- [50] S. Chen, L. Liu, S. Jiang, *Langmuir* **2006**, *22*, 2418-2421.
- [51] V. A. Tegoulia, W. Rao, A. T. Kalambur, J. F. Rabolt, S. L. Cooper, *Langmuir* **2001**, *17*, 4396-4404.
- [52] S. Chen, J. Zheng, L. Li, S. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14473-14478.
- [53] Z. Zhang, S. Chen, S. Jiang, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3311-3315.
- [54] Y. Chang, S. Chen, Z. Zhang, S. Jiang, *Langmuir* **2006**, *22*, 2222-2226.
- [55] W. K. Cho, B. Kong, I. S. Choi, *Langmuir* **2007**, *23*, 5678-5682.
- [56] Z. Zhang, S. Chen, Y. Chang, S. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10799-10804.
- [57] L. Deng, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5136-5137.
- [58] C. Siegers, M. Biesalski, R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2831-2838.

- [59] M. Hederos, P. Konradsson, B. Liedberg, *Langmuir* **2005**, *21*, 2971-2980.
- [60] Y.-Y. Luk, M. Kato, M. Mrksich, *Langmuir* **2000**, *16*, 9604-9608.
- [61] R. K. Kainthan, Y. Zou, M. Chiao, J. N. Kizhakkedathu, *Langmuir* **2008**, *24*, 4907-4916.
- [62] T. L. Clare, B. H. Clare, B. M. Nichols, N. L. Abbott, R. J. Hamers, *Langmuir* **2005**, *21*, 6344-6355.
- [63] F. Cecchet, B. De Meersman, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, A. M. Jonas, *Langmuir* **2006**, *22*, 1173-1181.
- [64] N. Xia, Y. Hu, D. W. Grainger, D. G. Castner, *Langmuir* **2002**, *18*, 3255-3262.
- [65] Y. Zhou, B. Liedberg, N. Gorochovceva, R. Makuska, A. Dedinaite, P. M. Claesson, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 62-71.
- [66] S. Jon, J. Seong, A. Khademhosseini, T.-N. T. Tran, P. E. Laibinis, R. Langer, *Langmuir* **2003**, *19*, 9989-9993.
- [67] J. L. Dalsin, L. Lin, S. Tosatti, J. Vörös, M. Textor, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2005**, *21*, 640-646.
- [68] V. Zoulalian, S. Monge, S. Zürcher, M. Textor, J. J. Robin, S. Tosatti, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25603-25605.
- [69] S. Pasche, S. M. De Paul, J. Vörös, N. D. Spencer, M. Textor, *Langmuir* **2003**, *19*, 9216-9225.
- [70] M. S. Wagner, S. Pasche, D. G. Castner, M. Textor, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1483-1492.
- [71] M. Beyer, T. Felgenhauer, F. R. Bischoff, F. Breitling, V. Stadler, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3505-3514.
- [72] H. Ma, M. Wells, T. P. Beebe, Jr., A. Chilkoti, *Adv. Funct. Mater* **2006**, *16*, 640-648.
- [73] L. Li, S. Chen, J. Zheng, B. D. Ratner, S. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2934-2941.
- [74] S. I. Jeon, J. D. Andrade, P. G. De Gennes, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 149-158.
- [75] S. I. Jeon, J. D. Anrade, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 159-165.
- [76] J. D. Anrade, V. Hlady, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *79*, 1-63.

- [77] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9767-9773.
- [78] J. Fick, R. Steitz, V. Leiner, S. Tokumitsu, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Langmuir* **2004**, *20*, 3848-3853.
- [79] L. D. Unsworth, H. Sheardown, J. L. Brash, *Langmuir* **2008**, *24*, 1924-1929.
- [80] C. D. Hahn, A. Tinazli, M. Hölzl, C. Leitner, F. Frederix, B. Lackner, N. Müller, C. Klampfl, R. Tampé, H. J. Gruber, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 245-252.
- [81] D. J. Vanderah, J. Arsenault, H. La, R. S. Gates, V. Silin, C. W. Meuse, G. Valincius, *Langmuir* **2003**, *19*, 3752-3756.
- [82] J. Singh, D. M. Wisdom, *Mol. Cell. Biochem.* **1995**, *149/150*, 175-182.
- [83] J. Adler, W. W. Tso, *Science* **1974**, *184*, 1292-1294.
- [84] S. K. W. Dertinger, X. Jiang, Z. Li, V. N. Murthy, G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. U.S.A.* **2002**, *99*, 12542-12547.
- [85] T. E. Kennedy, H. Wang, W. Marshall, M. Tessier-Lavigne, *J. Neurosci.* **2006**, *26*, 8866-8874.
- [86] H. J. Song, M.-M. Poo, *Curr. Opin. Neurobiol.* **1999**, *9*, 355-363.
- [87] S. E. Fraser, R. K. Hunt, *Annu. Rev. Neurosci.* **1980**, *3*, 319-352.
- [88] R. W. Sperry, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1963**, *50*, 703-710.
- [89] P. Carmeliet, *Nat. Med.* **2000**, *6*, 389-395.
- [90] L. Köhidai, G. Csaba, *Cytokine* **1998**, *10*, 480-486.
- [91] G. Neufeld, T. Cohen, S. G. Vitch, Z. Poltorak, *FASEB* **1999**, *13*, 9-22.
- [92] B. K. Brandley, J. H. Shaper, R. L. Schnaar, *Dev. Biol.* **1990**, *140*, 161-171.
- [93] S. B. Carter, *Nature* **1967**, *213*, 256-260.
- [94] J. B. McCarthy, S. L. Palm, L. T. Furcht, *J. Cell Biol.* **1983**, *97*, 772-777.
- [95] R. T. Tranquillo, D. A. Lauffenburger, S. H. Zigmond, *J. Cell Biol.* **1988**, *106*, 303-309.
- [96] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn, *Biologie der Pflanzen*, **2000**, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York.
- [97] C. S. Chen, J. Tan, J. Tien, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, *6*, 275-302.

- [98] S. K. W. Dertinger, D. T. Chiu, N. Li Jeon, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1240-1246.
- [99] M. Riepl, M. Östblom, I. Lundström, S. C. T. Svensson, A. W. Denier van der Gon, M. Schäferling, B. Liedberg, *Langmuir* **2005**, *21*, 1042-1050.
- [100] B. Liedberg, P. Tengvall, *Langmuir* **1995**, *11*, 3821-3827.
- [101] N. V. Venkataraman, S. Zürcher, N. D. Spencer, *Langmuir* **2006**, *22*, 4184-4189.
- [102] B. Zhao, *Langmuir* **2004**, *20*, 11748-11755.
- [103] T. Kraus, R. Stutz, T. E. Balmer, H. Schmid, L. Malaquin, N. D. Spencer, H. Wolf, *Langmuir* **2005**, *21*, 7796-7804.
- [104] R. H. Terrill, K. M. Balss, Y. Zhang, P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 988-989.
- [105] K. M. Balss, B. D. Coleman, C. H. Lansford, T. Haasch, P. W. Bohn, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8970-8978.
- [106] H. Elwing, S. Welin, A. Askendal, U. Nilsson, I. Lundström, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 203-210.
- [107] H. Elwing, A. Askendal, I. Lundström, *Mater. Res.* **1987**, *21*, 1023-1028.
- [108] X. Jiang, Q. Xu, S. K. W. Dertinger, A. D. Stroock, T.-M. Fu, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2338-2347.
- [109] K. Loos, S. B. Kennedy, N. Eidelman, Y. Tai, M. Zharnikov, E. J. Amis, A. Ulman, R. A. Gross, *Langmuir* **2005**, *21*, 5237-5241.
- [110] P. Burgos, M. Geoghegan, G. J. Leggett, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3747-3752.
- [111] N. J. Brewer, S. Janusz, K. Critchley, S. D. Evans, G. J. Leggett, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11247-11256.
- [112] Y. Ito, M. Heydari, A. Hashimoto, T. Konno, A. Hirasawa, S. Hori, K. Kurita, A. Nakajima, *Langmuir* **2007**, *23*, 1845-1850.
- [113] C. B. Herbert, T. L. McLernon, C. L. Hypolite, D. N. Adams, L. Pikus, C.-C. Huang, G. B. Fields, P. C. Letourneau, M. D. Distefano, W.-S. Hu, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 731-737.
- [114] M. Steenackers, A. Küller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan, *Small* **2007**, *3*, 1764-1773.
- [115] N. Ballav, A. Shaporenko, A. Terfort, M. Zharnikov, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 998-1000.

- [116] N. Ballav, A. Shaporenko, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7772-7782.
- [117] N. Ballav, T. Weidner, K. Rößler, H. Lang, M. Zharnikov, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 819-822.
- [118] T. Winkler, N. Ballav, H. Thomas, M. Zharnikov, A. Terfort, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7238-7241.
- [119] N. J. Snidecki, R. A. Desai, S. A. Ruiz, C. S. Chen, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2006**, *34*, 59-74.
- [120] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [121] C. J. Hawker, P. I. M. Saville, J. W. White, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3503-3505.
- [122] V. Gudipati, D. P. Curran, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3599-3607.
- [123] B. Loubinoux, J.L. Colin, V. Thomas, *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, *26*, 461-467.
- [124] T. Nabeshima, N. Tsukada, K. Nishijima, H. Ohshiro, Y. Yano, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4342-4350.
- [125] E. Livni, M. A. Davis, V. D. Warner, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 580-583.
- [126] G. Kada, C. K. Riener, H. J. Gruber, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 2677-2680.
- [127] C. M. Jung, W. Kraus, P. Leibnitz, H.-J. Pietzsch, J. Kropp, H. Spies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *5*, 1219-1225.
- [128] B. J. Tarasevich, C. C. Chusuei, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10367-10377.
- [129] T. Nabeshima, K. Nishijima, N. Tsukada, H. Furusawa, T. Hosoya, Y. Yano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *15*, 1092-1094.
- [130] R. J. Palmer, C. J. M. Stirling, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7888-7892.
- [131] M. T. Stone, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 469-472.
- [132] Y. Kanbe, M.-H. Kim, M. Nishimoto, Y. Ohtake, N. Kato, T. Tsunenari, K. Taniguchi, I. Ohizumi, S. Kaiho, K. Morikawa, J.-C. Jo, H.-S. Lim, H.-Y. Kim, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2006**, *14*, 4803-4819.
- [133] H.-G. Hong, W. I. Park, *Langmuir* **2001**, *17*, 2485-2492.
- [134] J. Gulinski, J. Kaosin, B. Marciniak, *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 409-414.

-
- [135] M. Kleinert, T. Winkler, A. Terfort, T. K. Lindhorst, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2118-2132.
- [136] S. Krakert, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Terfort, **submitted to Phys. Chem. Chem. Phys.** **2009**.
- [137] K. Kato, T. Sakamoto, K. Ito, *Allergology International* **2007**, *56*, 439-444.
- [138] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2643-2657.
- [139] L. A. Chtcheglova, A. Haerberli, G. Dietler, *Biopolymers* **2008**, *89*, 292-301.
- [140] O. A. Azizova, A. V. Aseichev, A. P. Piryazev, E. V. Roitman, O. N. Shcheglovitova, *Bull. Exp. Biol. Med.* **2007**, *144*, 397-407.
- [141] N. Ballav, H. Thomas, T. Winkler, A. Terfort, M. Zharnikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5833-5836.

6 Biosensoren

Ein Biosensor setzt sich generell aus einer biologischen und einer detektierenden Komponente zusammen. Der biologische Teil besitzt dabei die Aufgabe der spezifischen Erkennung einer organischen Substanz, und der detektierende Teil, auch Transducer genannt, soll den dabei ablaufenden biomolekularen Erkennungsprozess erfassen.^[1,2] Das für die spezifische Interaktion benötigte biologische Bauelement kann aus Nukleinsäuren, Antikörpern, Antigenen, Enzymen oder Mikroorganismen bestehen und muss eine Immobilisierung oder Umsetzung der organischen Substanz in räumlicher Nähe zum Transducer ermöglichen.^[3-5] Somit wird die Spezifität eines Biosensors von der biologischen Komponente und die Sensitivität der Detektion vom verwendeten Transducer bestimmt. Weitere Parameter, die bei der Herstellung von Biosensoren Beachtung finden, sind die Regenerierbarkeit, die Reproduzierbarkeit, die Antwortzeit, die Handhabbarkeit, die Produktionskosten und die Durchsatzleistung.^[6]

Im Allgemeinen werden zwei Gruppen von Biosensoren unterschieden. Bei den Enzym- oder Metabolismussensoren wird der Analyt metabolisch umgesetzt und eines der Reaktionsprodukte quantitativ erfasst. Affinitätssensoren hingegen registrieren jede Art von biomolekularer Erkennung mit spezifischen Affinitätspartnern.^[5] Als Beispiele solch spezifischer Interaktionen sind Systeme wie Antikörper-Antigen, Nukleinsäure-komplementäre Nukleinsäure oder Rezeptor-Ligand zu nennen.^[5]

In Abhängigkeit von der Reaktion der biologischen Komponente sind zur Herstellung der Affinitätssensoren unterschiedliche Transducer zu verwenden, welche in ihren Messprinzipien stark differieren. Zusätzlich ist bei der Wahl des Transducers zu beachten, ob zur Detektion markierungsfreie Verfahren oder aber Methoden mit markierten Komponenten genutzt werden.

Bei dem Nachweis der unmarkierten Interaktionen finden vor allem optische Verfahren wie die Oberflächenplasmonresonanz (SPR),^[7-10] oder Resonant Mirror (RM)^[11-14] Verwendung. Diesen Verfahren ist gemein, dass sie die bei der Interaktion der reaktiven Komponenten eintretenden Änderungen des Brechungsindex auf der Sensoroberfläche registrieren und in auswertbare

Signale umwandeln. Bei der reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) handelt es sich ebenfalls um eine optische Detektionsmethode mittels derer die Bestimmung geringer Schichtdicken erfolgen kann. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit der akustischen Detektion durch die Messmethoden der Quartz Crystal Microbalance (QCM)^[15-18] und Surface Acoustic Wave (SAW).^[19,20]

Im Falle der Verwendung markierter Komponenten ist die Detektionsmethode abhängig von den Eigenschaften der Marker. Durch die Nutzung von Radioisotopen kann die Detektion ohne eine externe Anregung stattfinden. Der Einsatz von Fluoreszenz-Farbstoffen als Marker setzt jedoch voraus, dass zu deren Nachweis Energiezufuhr von außen erfolgt.^[21] Eine indirekte Möglichkeit der Markierung ist der Einsatz von Enzymen, welche eine chemische Reaktion katalysieren und so zur Erzeugung eines Signals beitragen, das mittels amperometrischer,^[22,23] voltametrischer^[11,24] oder aber konduktometrischer Biosensoren detektiert werden kann.

Die Anwendungsgebiete von Biosensoren sind neben der Umweltanalytik, bei der Biosensoren unter anderem zur Untersuchung des Verunreinigungsgrades von Abwässern genutzt werden,^[25-27] vor allem Bereiche der medizinischen Diagnostik, wo sie der Bestimmung von Stoffwechselprodukten (Blutzucker, Cholesterin, Harnstoff, Hormone) bei der Analyse von Blut dienen.^[28]

Kommerziell erhältliche Biosensoren arbeiten entweder nach dem Verfahren der Protein-Interaktionsanalyse von Biacore oder dem IASYS-Verfahren. Die genannten Analysemethoden gehören zu den markierungsfreien Verfahren, bei denen einer der Bindungspartner an der Oberfläche fixiert vorliegt, um den anderen Partner spezifisch detektieren zu können. Bei dem IASYS-Verfahren werden die zu detektierenden Biomoleküle durch entsprechende Rezeptormoleküle immobilisiert, welche in eine Carboxyl-terminierte Dextranmatrix eingebaut vorliegen. Die Untersuchung der sensitiven Dextranmatrix erfolgt unter Verwendung eines Küvettensystems. Die entsprechend funktionalisierte Dextranmatrix bedeckt dabei den Boden der Küvetten und wird mittels der Resonant Mirror-(RM)-Methode charakterisiert.^[29] Das Biacore-Verfahren nutzt ebenfalls eine solche Hydrogel-Matrix aus Dextran, die über funktionalisierte Alkanthiole auf der Goldoberfläche des Sensors fixiert ist.^[30] Nach der Aktivierung der in der Matrix vorliegenden Carboxylfunktionen werden die Rezeptormoleküle (Antikörper, Nukleinsäuren) kovalent gebunden. Als

Transducer wird die SPR-Methode genutzt.^[31-33] Der Bau der Biacore-Biosensoren ist dem eines SAMs sehr ähnlich, weshalb auch SAMs bei der Immobilisierung von Biomolekülen zur Anwendung kommen. Ein bis heute für Immobilisierungszwecke von Biomolekülen verwendetes SAM-System trägt Amin-terminierte Kopfgruppen, die zur Anbindung von Enzymen oder DNA genutzt werden und auf Gold- oder Siliciumdioxidoberflächen gebunden sind.^[5,34,35] Die weitere Funktionalisierung der Amin-terminierten Oberfläche erlaubt neben der Untersuchung der unspezifischen Adsorption von Biomolekülen (siehe Kapitel 5) auch, deren spezifische Abscheidung zu eruieren. Dazu muss eine an sich proteinabweisende Matrix mit Rezeptormolekülen ausgestattet sein, welche mit den spezifisch reaktiven Bindungsstellen des zu detektierenden Moleküls nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip interagieren (Abbildung 6.1).^[3]

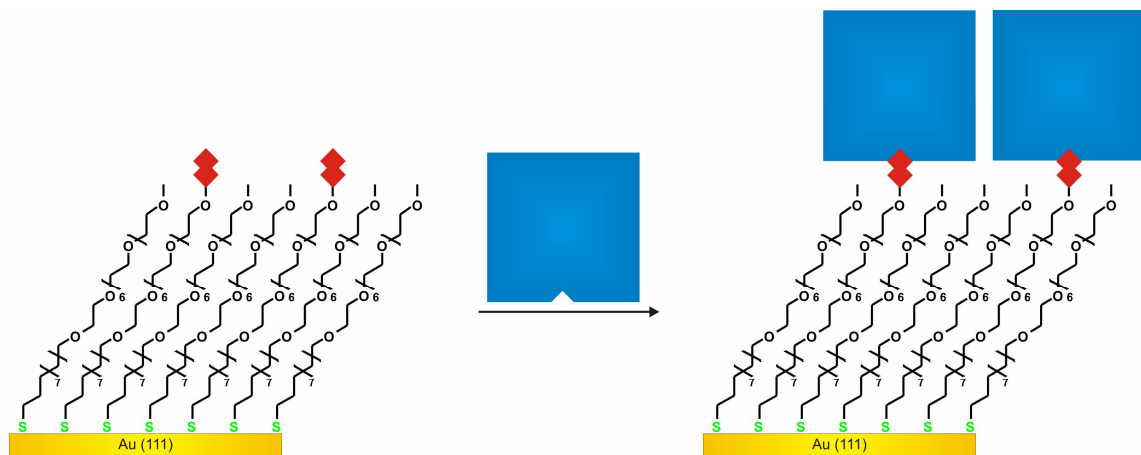


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der spezifischen Interaktion zwischen Rezeptor- und Biomolekül.

6.1 Biosensoren auf SAM-Basis

Der Aufbau von Biosensoren auf SAM-Basis hat viele Vorteile. So zeichnen sich SAMs durch einen einfachen Aufbau aus, bei dem die sensorisch aktive Monoschicht mit geeigneten Ankergruppen auf verschiedenartigen Substraten (Glas, Metall, Metallfilm auf Glas) aufgebracht wird.^[3,5,24,36] Weiterhin sind SAMs auf kleinsten Räumen darstellbar, weswegen die Größe der meist nur wenige Quadratmillimeter großen Sensorfelder von der Sensivität der Detektionsmethode abhängig ist. Die Detektionsmethoden, die der Untersuchung der SAM-

Oberfläche dienen, sind abhängig vom Analyten. Redoxaktive Substanzen können voltammetrisch oder amperometrisch bestimmt werden.^[23,24] Die Untersuchung von Bindungsverhältnissen auf der Monoschicht in Echtzeit erfolgt mittels SPR^[7-10] oder QCM.^[15-18]

SAM-basierte Biosensoren erlauben den Nachweis geringster Analytkonzentrationen in Testmedien und eignen sich damit für die qualitative und quantitative Detektion von Biomolekülen. Da SAM-Monoschichten mit entsprechenden funktionalen Kopfgruppen in situ mit spezifischen Rezeptormolekülen versehen werden können, welche wiederum die Anbindung der zu detektierenden Biomoleküle ermöglichen, ist ihr Einsatz im Bereich der spezifischen Proteinadsorption von großem Interesse.^[3,36]

6.1.1 Projekt „Amin-terminierte SAMs“

Für die Anwendung von Micro-Arrays ist die Kenntnis von Oberflächeneigenschaften eine grundlegende Voraussetzung. Bei der Herstellung und Verwendung von Biochips sollten die zur Detektion genutzten Komponenten verlässliche, reproduzierbare und vergleichbare Daten liefern, um bei der Analyse von DNA- oder Proteinsegmenten aussagekräftige Ergebnisse erhalten zu können.^[1,6] Bisher sind jedoch nur die Eigenschaften der Biosensoren näher untersucht worden, nachdem das Rezeptormolekül an der Oberfläche fixiert vorlag. Da für die Detektionsprozesse von Biomolekülen das Wissen über die Oberflächencharakteristik vor der Funktionalisierung durch Rezeptormoleküle sehr wichtig ist, soll die Analyse der zu funktionalisierenden Monoschichten bei diesem Projekt in den Vordergrund rücken. Das Ziel ist, eine Datenbank zu erstellen, welche Standards für die Oberflächeneigenschaften der unmodifizierten Arrays festlegt.^[37] Gerade im Bereich der medizinischen Biosensoren werden oft Amin-terminierte Oberflächen für die Immobilisierung von Biomolekülen, Zellen oder Geweben eingesetzt (*Abbildung 6.2*),^[5,34,35,38] was den hohen Forschungsbedarf auf diesem Gebiet erklärt.

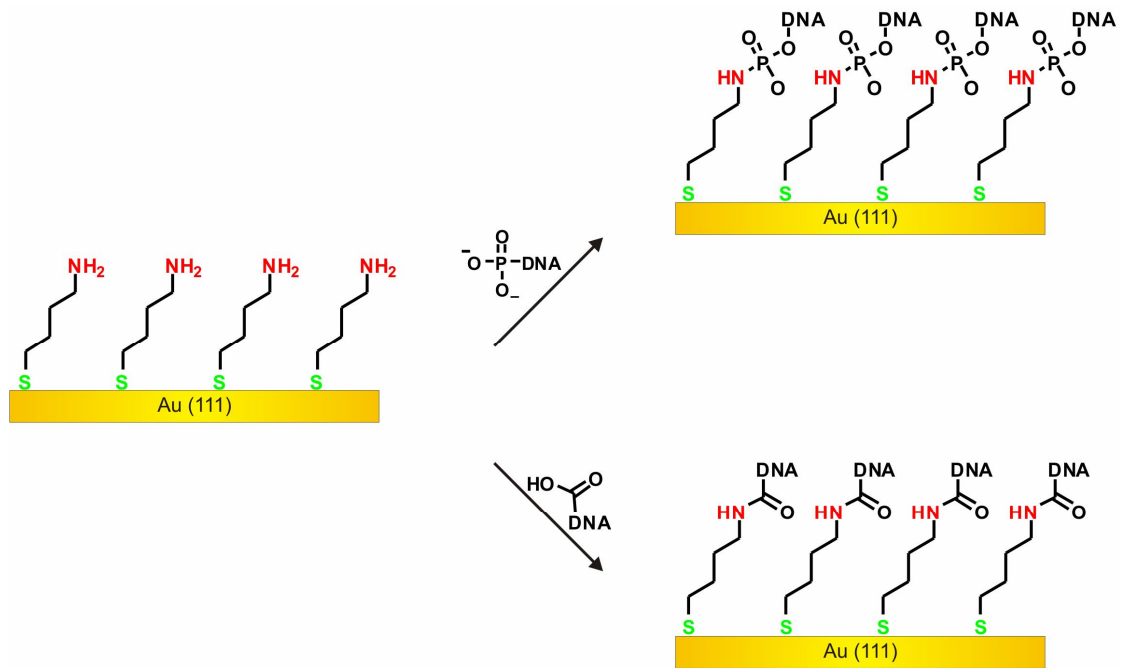


Abbildung 6.2: Immobilisierung von DNA auf Amin-terminierten SAMs.

Mittels der Kontrolle der Schichtdicke, der Bindungsselektivität und der homogenen Verteilung der spezifischen Bindungsfunktionalitäten wird eine Regulierung der Biomolekül-Immobilisation möglich. Das Ziel des Projektes ist demnach, eine Reihe von aliphatischen und aromatischen SAMs mit Amin-Kopfgruppen auf Gold- und SiO₂-Substraten darzustellen und jeweils vor und nach dem Fixieren von Modellsystemen per Ellipsometrie, XPS, NEXAFS, FTIR-ATR und Fluoreszenz-Spektroskopie zu untersuchen.^[37]

6.2 Zielsetzung innerhalb des Projekts „Amin-terminierte SAMs“

Unsere Aufgabe innerhalb des Projekts war es, das Molekül 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) darzustellen und anschließend SAMs dieses Moleküls per Ellipsometrie und per Kontaktwinkelmessungen zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse sollten zeigen, ob das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) eine geordnete Monoschicht ausbildet und ob diese Monoschicht eine für Oberflächen-Funktionalisierungen benötigte Reaktivität aufweist. Die Kontaktwinkelmessung wurde daher mit reinem Wasser, sowie mit verdünnter Schwefelsäure bzw. verdünnter KOH-Lösung durchgeführt, um zu eruieren, ob sich die Benetzbarkeit des 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs in Abhängigkeit vom pH-Wert ändert. Zusätzlich wurden SAMs des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (**9**) mit Trifluoressigsäure Anhydrid-(TFAA)-Dampf inkubiert, um zu überprüfen, ob eine Funktionalisierung der Aminfunktion möglich ist (*Abbildung 6.3*).^[39,40]

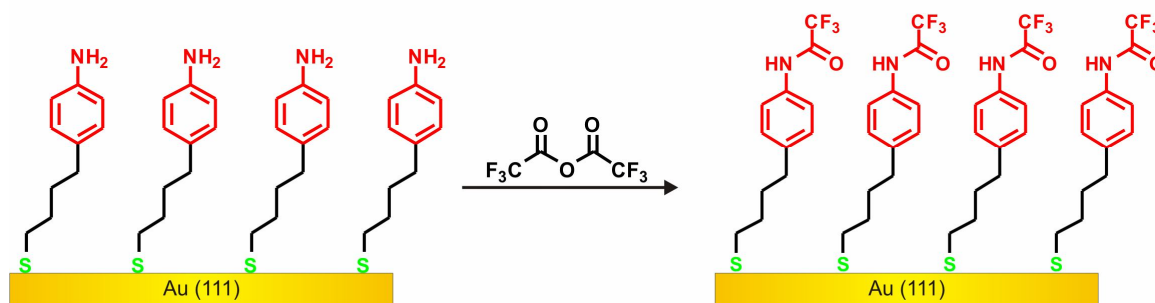


Abbildung 6.3: Oberflächenfunktionalisierung eines 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mit TFAA.

Die weitere Charakterisierung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs erfolgte mittels XPS- (gekoppelt mit chemischer Funktionalisierung), NEXAFS-, FTIR-ATR- und Fluoreszenz-Messungen an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen der Erstellung einer Datenbank für Amin-terminierte Oberflächen zur Biosensor-Darstellung.

6.3 Ergebnisse Synthese Amin-terminierte Oberfläche

Die Synthesen der Vorstufen des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (**9**) erfolgten bis Verbindung **7** im Rahmen der Projektbearbeitung des Azobenzol-Projekts (Kapitel 7). Daher wird die Entwicklung der im Folgenden erläuterten Syntheseroute (*Abbildung 6.4*), für die Verbindungen **1** bis **7** ausführlich in Kapitel 7 behandelt.

Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

6.3.1 Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**)

Ausgehend von *p*-Phenylbuttersäure (**1**) wurde mittels einer Nitrierung *p*-Nitrophenylbuttersäure (**2**), mit einer Ausbeute von 38 %, dargestellt^[41] und diese anschließend mit Borandimethylsulfid quantitativ zum *p*-Nitrophenylbutanol (**3**) umgesetzt.^[42] Durch eine katalytische Hydrierung wurde das *p*-Aminophenylbutanol (**4**)^[42] mit einer Ausbeute von 100 % erhalten. Dieses reagierte mit Di-*tert*-butyldicarbonat quantitativ zu *tert*-Butyl 4-(4-hydroxybutyl)phenylcarbammat (**5**), das allerdings noch mit Di-*tert*-butyldicarbonat verunreinigt war, welches trotz verschiedener Aufreinigungsversuche nicht vollständig zu entfernen war.^[43] Die Einführung der für die SAM-Bildung notwendigen Thiol-Ankergruppe erfolgte, indem die Alkoholfunktion von Verbindung **5** mittels Methansulfonylchlorid in die bessere Abgangsgruppe Mesylat umgewandelt wurde, um das 4-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamin)phenyl]-butylmethansulfonat (**6**) mit einer Ausbeute von 99 % zu erhalten.^[43] Aus Verbindung **6** konnte mittels einer Thioacetylierung das 4-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamin)phenyl]butylethanthioacetat (**7**) mit einer Ausbeute von 83 % dargestellt werden,^[44,45] welches sich im Anschluss mit Hydrazin zum *tert*-Butyl 4-(4-mercaptobutyl)phenylcarbammat (**8**) mit einer Ausbeute von 49 % entschützen ließ.^[46] Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe unter sauren Bedingungen. Dies erlaubte, das Produkt 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) mit einer Ausbeute von 100 % zu isolieren.^[47,48]

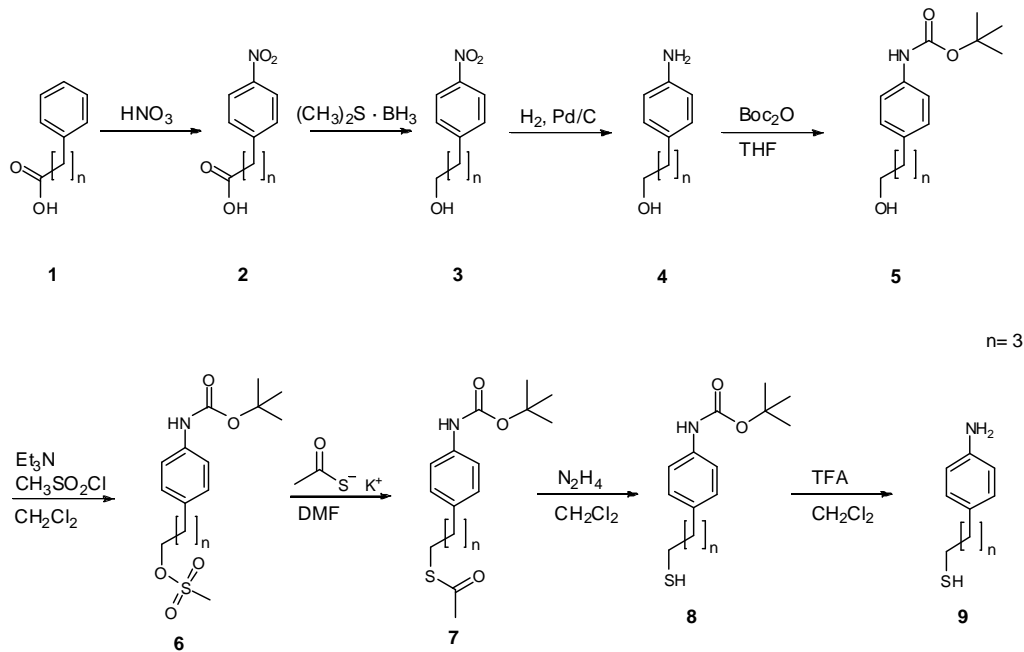


Abbildung 6.4: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (9).

6.3.2 Modifizierte Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (9)

Der Versuch Verbindung **9** darzustellen, indem zuerst die Entfernung der BOC-Schutzgruppe und im Anschluss die der Thiol-Schutzgruppe erfolgte, war nicht zu realisieren. Die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe lieferte das 4-(4-Aminophenyl)butanthioacetat (**10**) mit Ausbeuten von 96 %, welches das entscheidende Kopplungsreagenz bei der Synthese der Azobenzolmoleküle in Kapitel 7 ist. Jedoch konnte nach der darauf folgenden Entschützungsreaktion, mit entgaster NH_3 -Lösung (1 M), Verbindung **9** nicht isoliert werden (Abbildung 6.5).

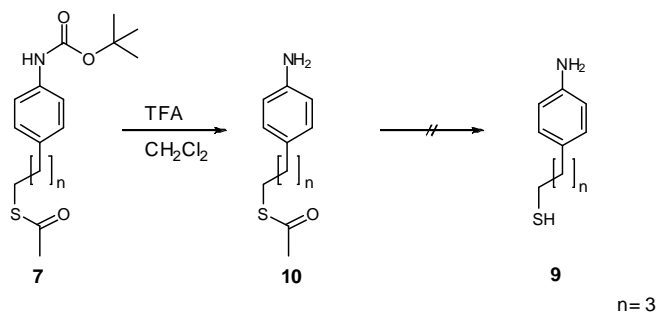


Abbildung 6.5: Modifizierte Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (9).

6.4 Ergebnisse „Amin-terminierte SAMs“ von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (9)

Die Amin-terminierten Monoschichten wurden auf Goldsubstraten erstellt. Dazu wurden diese für 24 Stunden in ethanolische Lösungen des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (9) eingelegt. Die Untersuchung der Monolage erfolgte jeweils per Ellipsometrie und per Kontaktwinkelmessungen.

Um in Erfahrung zu bringen, ob eine Funktionalisierung der Aminfunktionen des SAMs möglich ist,^[5,34,35,38] sollte die Kontaktwinkelmessung unter Verwendung von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (neutral, sauer, basisch) erfolgen. Zudem sollte eine weitere Oberflächenfunktionalisierung der reinen Amin-terminierten Oberfläche mittels Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) durchgeführt werden.^[39,40]

6.4.1 Untersuchung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs

Zunächst wurden die Monoschichten des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (9) per Ellipsometrie untersucht. Die dabei ermittelte Schichtdicke von 12.3 Å und 12.5 Å stimmt gut mit dem berechneten Wert von 12.1 Å (bei einem angenommenen Verkippungswinkel von 20°) überein (Tabelle 6.1).

	d_{SAM} [Å]	$d_{\text{SAM}}^{\text{calc}}$ [Å]
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH (13.10.06)	12.3 ± 0.5	12.1
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH (23.10.06)	12.5 ± 0.4	12.1

Tabelle 6.1: Schichtdicke der 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-modifizierten Au-Substrate.

Im Anschluss an die Ellipsometrie folgte die Ermittlung des advancing Kontaktwinkels θ_a und des receding Kontaktwinkels θ_r . Bei der Benetzung der Aminoberfläche mit reinen Wassertropfen konnte für den advancing Kontaktwinkel θ_a ein Wert von 56.8° ermittelt werden, was den hydrophilen Charakter der Amin-terminierten Oberfläche belegt (Tabelle 6.2). Der advancing Kontaktwinkel θ_a für basische wässrige Lösungen (KOH, 0.01 M) beträgt 54.7° und unterscheidet sich von dem advancing Kontaktwinkel θ_a der neutralen

Lösung kaum. Der leicht basische Charakter der wässrigen Lösung kann zu einer Deprotonierung von evtl. vorliegenden Ammoniumionen führen, wodurch die Oberflächenenergie abnehmen und der advancing Kontaktwinkel θ_a zunehmen müsste. Jedoch ist der Ionenanteil in den basischen wässrigen Lösungen erhöht, was zu einer stärkeren Interaktion zwischen der wässrigen Lösung und der Amin-terminierten Oberfläche führt und somit der advancing Kontaktwinkel θ_a sinkt. Dies ist im Fall der sauren Lösung (H_2SO_4 , 0.01 M) etwas deutlicher zu erkennen. Die leicht saure Lösung bewirkt die Protonierung der Aminfunktion. Durch die Entstehung von Ammoniumionen und der damit vorliegenden positiven Ladung wird die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem wässrigen Medium verstärkt. Die Oberfläche besitzt einen stärker hydrophilen Charakter, was zu einer Abnahme des advancing Kontaktwinkels θ_a beiträgt. Mit einem ermittelten Wert von 51.7° für die sauren wässrigen Lösungen gegenüber den 56.8° für die neutralen Lösungen lässt sich der stärker werdende hydrophile Charakter ebenfalls nachweisen.

Die Messung der receding Kontaktwinkel θ_r ermöglicht die Berechnung der Kontaktwinkelhysterese. Diese ist mit einem Wert von $\Delta_{\theta_a-\theta_r} = 24.4^\circ$ für die neutrale wässrige Lösung schon sehr hoch. Hohe Werte für die Kontaktwinkelhysterese sprechen normalerweise für eine rauhe oder verschmutzte Oberfläche. Die Rauigkeit der Oberfläche kann durch einen hohen Unordnungsgrad in der Monoschicht hervorgerufen werden. Da die Schichtdicken d mit 12.3 \AA und 12.5 \AA jedoch dem kalkulierten Wert von 12.1 \AA sehr nahe kommen und somit von einer aufgerichteten Molekülanordnung auszugehen ist, sollte die Rauigkeit als Grund für die hohe Kontaktwinkelhysterese eine untergeordnete Rolle spielen. Auch Verschmutzungen können aufgrund der vorherigen Aufreinigung des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (**9**) und der Verwendung frisch destillierten Ethanol ausgeschlossen werden. Es ist zu vermuten, dass die Interaktionen der Amin-Kopfgruppe mit den Wassermolekülen die Ursache für die hohe Kontaktwinkelhysterese darstellt. Ein hypothetischer Erklärungsansatz ist, dass die vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminfunktionen der Oberfläche und den Wassermolekülen, die durch evtl. vorliegende Ammoniumionen noch verstärkt werden können, eine Vergrößerung der Kontaktwinkelhysterese bewirken. Das Aufbringen einer alkalischen oder sauren wässrigen Lösung führt zu einer weiteren Zunahme der

Kontaktwinkelhysterese. Beide Lösungen verstärken aufgrund ihres polareren Charakters die Interaktion zwischen den Aminfunktionen und den Wassermolekülen, was in einer Abnahme des receding Kontaktwinkels θ_r und gleichzeitig in einer Zunahme der Kontaktwinkelhysterese resultiert (*Tabelle 6.2*).

		adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH	H ₂ O	56.8 ± 3.1	32.4 ± 3.3	24.4
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH	H ₂ SO ₄	51.7 ± 3.2	17.3 ± 1.9	34.4
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH	KOH	54.7 ± 2.4	19.2 ± 2.2	35.5

Tabelle 6.2: Für 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs ermittelte advancing und receding Kontaktwinkel der neutralen, sauren und alkalischen Lösung.

6.4.2 Untersuchung der Oberflächenfunktionalisierung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mit TFAA

Ein Teil der zuvor dargestellten 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs wurde zusammen mit einem mit TFAA gefüllten Präparateglas in einem leicht evakuierten Exsikkator für 24 Stunden inkubiert^[39,40] und direkt mittels der Ellipsometrie untersucht. Die dabei ermittelte Schichtauflagerung von 21.8 Å war gegenüber dem kalkulierten Wert von 13.6 Å deutlich zu hoch und sprach für zusätzliches physisorbiertes Material. Um einen aussagekräftigen Wert zu erhalten, wurden die SAMs mit EtOH gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die anschließend detektierte Schichtdicke d mit einem Wert von 13.8 Å stimmt gut mit dem zuvor kalkulierten Wert von 13.6 Å überein (*Tabelle 6.3*).

H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH+TFAA	d_{SAM} [Å]	$d_{\text{SAM}}^{\text{calc}}$ [Å]
vor EtOH-Spülung	21.8 ± 1.4	13.6
nach EtOH-Spülung	13.8 ± 1.0	13.6

Tabelle 6.3: Schichtdicke der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-modifizierten Au-Substrate nach der Oberflächenfunktionalisierung mit TFAA.

Die Berechnung der Schichtdickendifferenz zwischen dem unmodifizierten 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAM und dem mit TFAA modifizierten und mit EtOH gespülten SAM ergab einen Wert von 1.3 Å und entspricht damit annähernd dem kalkulierten Wert von 1.5 Å (*Tabelle 6.4*).

H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH	d _{SAM} [Å]	d _{SAM+TFAA} [Å]	±Δd _{(SAM+TFAA)-SAM} [Å]
vor EtOH-Spülung	12.5	21.8	9.3
nach EtOH-Spülung	12.5	13.8	1.3
berechnet	12.1	13.6	1.5

Tabelle 6.4: Schichtdickenzuwachs der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-modifizierten Au-Substrate nach der Oberflächen-funktionalisierung mit TFAA.

Obwohl die Monoschicht nach der Inkubation mit TFAA um 1.3 Å dicker wurde, ist eine Variation dieser Größenordnung prinzipiell auch im Rahmen von Messungenauigkeiten möglich. Um dennoch sicher zu gehen, dass diese Schichtzunahme von der Oberflächenfunktionalisierung durch TFAA herrührt, folgt die Bestimmung der Kontaktwinkel. In diesem Fall werden die Messungen mit dest. Wasser ohne Säuren- oder Basenzusatz durchgeführt.

Der advancing Kontaktwinkel θ_a der mit TFAA funktionalisierten 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAM beträgt 72.3° und liegt damit um 19.3° höher als der advancing Kontaktwinkel θ_a der unmodifizierten Amin-terminierten Oberfläche (*Tabelle 6.5*). Die Zunahme des Kontaktwinkels ist damit zu erklären, dass mit der Funktionalisierung der Aminfunktion die Schicht eine CF₃-terminierte Kopfgruppe besitzt, die die Hydrophilie der Aminsicht herabsetzt. Für hydrophobe Monolagen sollten Kontaktwinkelwerte wässriger Lösungen $\geq 90^\circ$ betragen. Dass hier lediglich ein Kontaktwinkel von 72.3° zu ermitteln war, könnte durch eine unvollständig ablaufende Oberflächenfunktionalisierung erklärt werden. In diesem Fall läge ein gemischter SAM aus Amin-terminierten und CF₃-terminierten Kopfgruppen vor, welcher einen mittleren Kontaktwinkel von 72.3° besäße. Der receding Kontaktwinkel θ_r von 58.4° und die daraus berechnete Kontaktwinkelhysterese von 13.9° sprechen für eine hydrophobere Monolage nach der Oberflächenfunktionalisierung. Allerdings sollten Fluor-terminierte Oberflächen generell nur geringe Kontaktwinkelhysteresen aufgrund der Ausbildung stark hydrophober Monoschichten besitzen. Dass mit 13.9° eine

deutlich erkennbare Kontaktwinkelhysterese ermittelt wurde, liegt vermutlich wieder an der unvollständigen Oberflächenfunktionalisierung und dem Vorhandensein eines gemischten SAM-Systems (*Tabelle 6.5*).

	adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\theta_a - \theta_r$ [°]
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH	53.0 ± 3.0	30.2 ± 3.8	22.8
H ₂ NPh(CH ₂) ₄ SH +TFAA	72.3 ± 2.4	58.4 ± 2.2	13.9

Tabelle 6.5: H₂O-Kontaktwinkel der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-modifizierten Au-Substrate nach der Oberflächenfunktionalisierung mit TFAA.

Eine unvollständige Oberflächenfunktionalisierung könnte zum einen daran liegen, dass die Inkubationszeit zu kurz war oder aber manche Aminfunktionen als Ammoniumionen vorlagen und somit nicht für eine Funktionalisierung zur Verfügung standen. Die Untersuchung des Schichtdickenzuwachs und die Änderung der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der TFAA-Inkubationszeit sowie der Versuch, Amin-terminierte SAMs durch das Behandeln mit schwach konzentrierten alkalischen Lösungen zu deprotonieren, wären weitere Ansatzpunkte, die Schicht genauer zu charakterisieren.^[49]

Für diesen Teil des Projekts war allerdings ausreichend festzustellen, dass 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs den berechneten Werten entsprechende Schichtdicken(änderungen) zeigten und zudem eine für Oberflächenfunktionalisierungen benötigte Reaktivität der Aminfunktion aufwiesen.

6.4.3 Ergebnisse der Untersuchung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mittels NEXAFS und XPS

Die XPS- und NEXAFS-Untersuchungen der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs erfolgten durch die Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Unger an der Bundesanstalt für Materialforschung. Im Folgenden sollen die wichtigsten Erkenntnisse kurz erläutert werden. Weitere Informationen zu den Messungen sind der Veröffentlichung^[37] zu entnehmen.

Das im N1s-XP-Spektrum typische Signal für -NH_2 bei 399.0-399.3 eV und das Fehlen des für -NH_3^+ typischen Signals bei 400.6-401.9 eV zeigte, dass die Amin-terminierte Kopfgruppe hier, im Gegensatz zu vielen anderen Systemen, als reines Amin vorliegt (Abbildung 6.6).^[37]

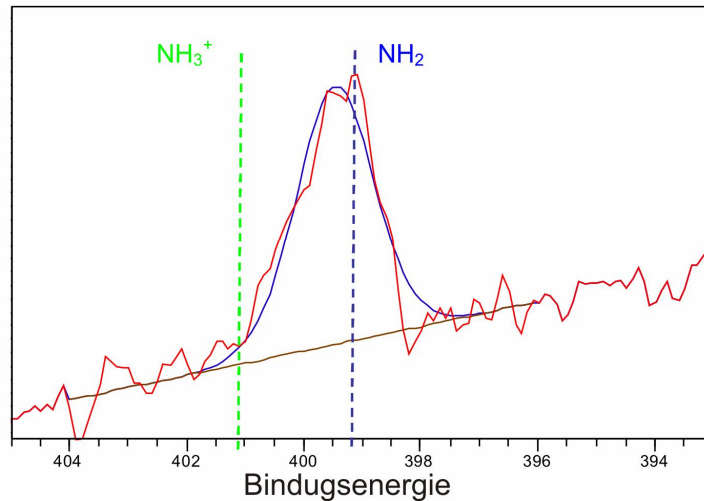


Abbildung 6.6: N1s-XPS des 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs auf Au.

Auch die Interpretation des NEXAFS N K-Kanten-Spektrums zeigt ein für Amingruppen charakteristisches Signal bei 401.8 eV. Insgesamt wird die Messung des NEXAFS N K-Kanten-Spektrums jedoch durch einen niedrigen Stickstoffgehalt des Filmes erschwert. Mit der Detektion der Signale 398.2 eV, 398.4 eV (π^* N=C, π^* N-C=C)) und 407.5 eV (σ^* N-C) erfolgte der Nachweis weiterer typischer Signale für aromatische Aminverbindungen (Abbildung 6.7).^[37]

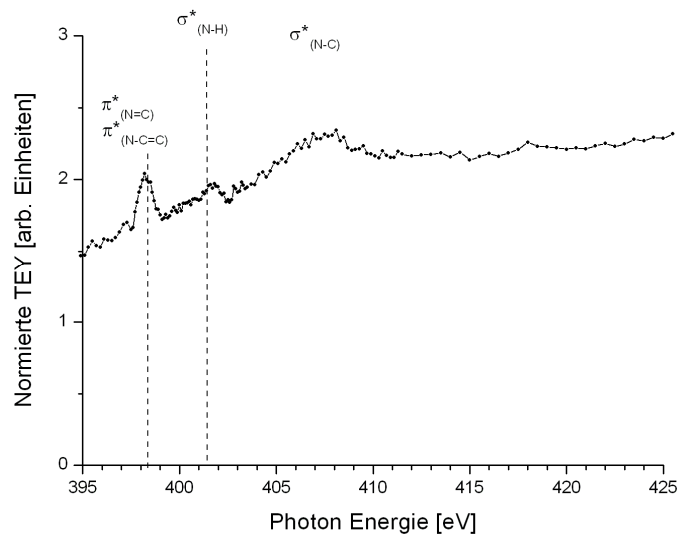


Abbildung 6.7: N K-Kanten NEXAFS des 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs auf Au.

Im C K-Kanten NEXAFS-Spektrum konnten Signale bei 285.2, 285.3, 286.6, 289.1 ($\pi^*(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}, \text{C}\equiv\text{N})$) und 287.8 ($\sigma^*(\text{C}-\text{H})$) als typische Signale für aromatische Aminverbindungen detektiert werden. Bei der Aufnahme der C K-Kanten NEXAFS-Spektren zeigte sich, dass die erhaltenen Spektren eine vom Einstrahlungswinkel des Synchrotronlichtes abhängige Signalintensität aufwiesen (Abbildung 6.8).^[37] Diese Winkelabhängigkeit zeigt auf, dass das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) orientierte Monoschichten ausbildet. Da bei einem Einfallswinkel von 90° die größte Absorption und bei einem Einfallswinkel von 30° die geringste Absorption für die π^* -Bande detektiert werden konnte, spricht dies zudem für einen geringen Verkipfungswinkel der Molekülachse gegenüber der Oberflächennormale. Die 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-Moleküle (**9**) stehen demnach nahezu senkrecht auf der Oberfläche.

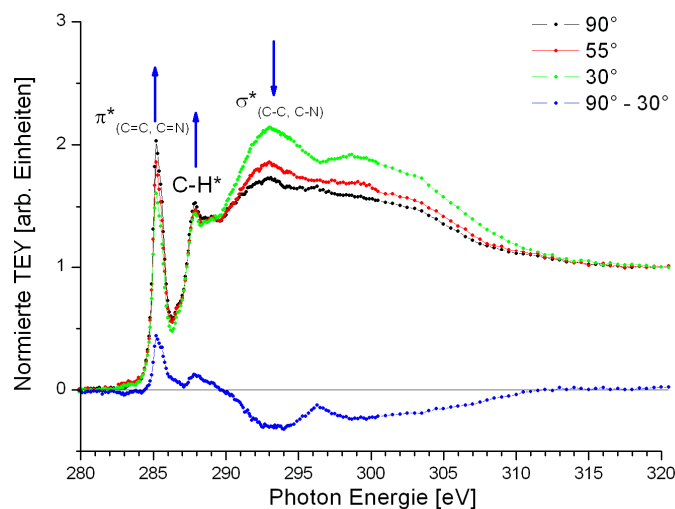


Abbildung 6.8: C K-Kanten NEXAFS bei drei verschiedenen Winkeleinstellungen des linear polarisierten Synchrotronlichtes (30° , 55° and 90°) und das Differenzspektrum ($90^\circ-30^\circ$) für 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat (**9**) auf Au.

6.5 Zusammenfassung und Diskussion Amin-terminierte Oberfläche

Für die Immobilisierung von Biomolekülen, Zellen oder Geweben werden vielfach medizinische Biosensoren genutzt, welche Amin-terminierte Oberflächen besitzen. Bisher erfolgte die Analyse der Oberflächen hauptsächlich nach der Adsorption des biologischen Materials. Für den Aufbau von Biosensoren, die reproduzierbare und verlässliche Ergebnisse liefern sollen, ist allerdings das Wissen über die Oberflächencharakteristik vor der Immobilisierung äußerst wichtig. Daher war das Ziel dieses Projekts, 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) zu synthetisieren und anschließend zur Präparation von SAMs auf Gold zu nutzen. Die SAMs wurden anschließend per Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen untersucht. Zusätzlich erfolgte die Funktionalisierung von 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-modifizierten SAMs mittels TFAA. Dadurch eintretende etwaige Änderung der Schichtcharakteristik sollten per Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen ermittelt werden. An der Bundesanstalt für Materialwissenschaften erfolgte die Untersuchung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-modifizierten SAMs durch XPS- und NEXAFS-Messungen. Die erhaltenen Ergebnisse dienen dem Aufbau einer Datenbank für Amin-terminierte Oberflächen zur Nutzung im Microarraybereich.

Die synthetische Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanthiols (**9**) erfolgte ausgehend von *p*-Phenylbuttersäure (**1**). Diese wurde zur *p*-Nitrophenylbuttersäure (**2**) umgesetzt, aus welcher durch zwei aufeinander folgende Reduktionen, über die Zwischenstufe des *p*-Nitrophenylbutanols (**3**), das *p*-Aminophenylbutanol (**4**) zu erhalten war. Nach dem Überführen von Verbindung **4** in das *tert*-Butyl 4-(4-hydroxybutyl)phenylcarbammat (**5**) erfolgte die Darstellung des 4-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamin)phenyl]butylethanthioacetats (**7**) über die Zwischenstufe des 4-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamin)phenyl]butylmethansulfonats (**6**). Bis auf die Nitrierungsreaktion, bei der viel ortho-substituiertes Nebenprodukt entstand, verliefen die Synthesen inklusive der Darstellung von Verbindung **7** mit guten Ausbeuten. Bei der Darstellung von Verbindung **9** zeigte sich, dass die Reihenfolge der Entfernung der Schutzgruppen entscheidend ist. So war Verbindung **9** nur zu erhalten, wenn erst die Entschützung zum Thiol und dann die Entfernung der BOC-Schutzgruppe erfolgte.

Ellipsometriemessungen der 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs zeigten mit Werten von 12.3 Å und 12.5 Å eine dem kalkulierten Wert von 12.1 Å entsprechende Schichtdicke. Eine anschließende Funktionalisierung der 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-terminierten Monoschicht resultierte in einer Schichtzunahme um weitere 1.3 Å, was ebenfalls gut mit dem kalkulierten Wert von 1.5 Å übereinstimmt. Die Kontaktwinkelmessungen des 4-(4-Aminophenyl)butanthiol-terminierten SAMs zeigten einen für hydrophile Oberflächen zu erwartenden advancing Kontaktwinkel θ_a von 56.8°. Durch die Bestimmung des receding Kontaktwinkels θ_r konnte eine Kontaktwinkelhysterese von 24.4° bestimmt werden. Diese ist im Allgemeinen bei hydrophilen Oberflächen, aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen der Oberflächenfunktionalität und dem umgebenden Wasser (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen), stärker ausgeprägt als bei hydrophoben Oberflächen. Die Verwendung von sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen führt sowohl zu einem geringeren advancing Kontaktwinkel θ_a (saure Lösungen 51.7°, alkalische Lösungen 54.7°) als auch zu einer größeren Kontaktwinkelhysterese, was durch Protonierung bzw. den Ionengehalt der Lösungen erklärt werden könnte.

Die Untersuchung der mit TFAA funktionalisierten 4-(4-Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mittels der Kontaktwinkelmethode zeigte, dass der advancing Kontaktwinkel θ_a zunimmt (72.3°). Dies spricht für eine erfolgreiche, jedoch unvollständige, Oberflächenfunktionalisierung. Durch die Oberflächenfunktionalisierung mit einer CF₃-Kopfgruppe, welche einen hydrophoben Charakter besitzt, wird die Hydrophilie der Oberfläche reduziert und somit der Kontaktwinkel größer. Eine vollständig CF₃-terminierte Oberfläche müsste allerdings Kontaktwinkelwerte über 90° und zudem eine kleine Kontaktwinkelhysterese aufweisen. Der Wert von 72.3° und auch die mit 13.9° noch deutlich zu beobachtende Kontaktwinkelhysterese deuten auf das Vorliegen eines gemischten SAMs hin. Der Grund der unvollständigen Oberflächenfunktionalisierung ist darin zu finden, dass bei der Reaktion der Aminfunktionen mit TFAA immer ein Äquivalent Säure entsteht, wodurch die Hälfte der Aminkomponenten protoniert wird.

Die Entstehung der NH₃⁺-terminierten Kopfgruppen, bei der Darstellung von Amin-terminierten SAMs, sollte durch die Verwendung von leicht basischen Abscheidungslösungen oder aber durch die Benetzung der 4-(4-

Aminophenyl)butanthiolat-SAMs mit leicht alkalischen Lösungen vermeidbar sein. Dass die Ausbildung reiner Amin-SAMs unter leicht alkalischen Immersionsbedingungen möglich ist, konnte bei der SAM-Darstellung für die XPS- und NEXAFS-Messungen in Berlin demonstriert werden. Der Zusatz geringer Mengen Triethylamin während der Belegung der Substrate resultierte in SAMs der reinen Amin-Spezies, was die XPS- und NEXAFS-Messungen belegten. Weiterhin waren alle für Amin-terminierte Monoschichten typischen Signale in den XP-Spektren und in den C K-Kanten- und N K-Kanten-NEXAFS-Spektren zu finden, wenn auch bei der Detektion der N K-Kanten-Spektren ein inhärent niedriger Stickstoffgehalt für geringere Signalintensitäten sorgte. Bei der Durchführung der C K-Kanten-NEXAFS-Messung stellte sich heraus, dass die Signalintensität vom Strahlungswinkel der Synchrotronquelle abhängig ist. Diese Winkelabhängigkeit spricht dafür, dass das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) eine geordnete Monoschicht ausbildet. Durch NEXAFS-Differenzspektren konnte zudem gezeigt werden, dass das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol (**9**) eine aufrechte Konformation mit einem geringen Verkipfungswinkel der Molekülachse gegenüber der Oberflächennormalen besitzt.

6.6 Experimental Teil Amin-terminierte Oberfläche

Die Darstellung der Verbindungen **4-9** ist durch den Experimentaltail der Veröffentlichung ausführlich dokumentiert worden.^[37] Die Darstellung der Verbindung **1-3** wird in Kapitel 7 und die von Verbindung **10** in der Veröffentlichung des Azobenzolalkanthiol-Projekts (Kapitel 7) erläutert.^[50]

Literatur Amin-terminierte Oberfläche

- [1] M. Thompson, U. J. Krull, *Trends Anal. Chem.* **1984**, 3, 173-178.
- [2] X. Wang, U. J. Krull, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2801-2809.
- [3] P. Jonkheijm, D. Weinrich, H. Schröder, C. M. Niemeyer, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9618-9647.
- [4] M. Keusgen, *BIOspektrum* **2003**, 3, 311-314.
- [5] P. Gründler, *Chemische Sensoren: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer, Berlin, **2004**, 183-205.
- [6] A. Martin, H.-C. Hanke, *EP 1343012A1*, **2003**, 1-19.
- [7] W. D. Wilson, *Science* **2002**, 295, 2103-2105.
- [8] C. Bamdad, *Biophys. J.* **1998**, 75, 1997-2003.
- [9] F. Xu, G. Zhen, M. Textor, W. Knoll, *Biointerphases* **2006**, 1, 73-81.
- [10] D. D. Schlereth, R. P. H. Kooyman, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 431, 285-295.
- [11] B.-Y. Wu, S.-H. Hou, L. Huang, F. Yin, Z.-X. Zhao, J.-I. Anzai, Q. Chen, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28, 1065-1069.
- [12] L. A. Chtcheglova, M. Vogel, H. J. Gruber, G. Dietler, A. Haerberli, *Biopolymers* **2006**, 83, 69-82.
- [13] R. Gush, J. M. Cronin, W. J. Stewart, C. H. Maule, J. Molloy, N. J. Goddard, *Biosens. Bioelectron.* **1993**, 8, 347-354.
- [14] P. E. Buckle, R. J. Davies, T. Kinning, D. Yeung, P. R. Edwards, D. Pollard-Knight, C. R. Lowe, *Biosens. Bioelectron.* **1993**, 8, 355-363.
- [15] F. Caruso, E. Rodda, D. N. Furlong, K. Niikura, Y. Okahata, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2043-2049.
- [16] K. Ijiri, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1998**, 14, 2796-2800.
- [17] K. Bonroy, J.-M. Friedt, F. Frederix, W. Laureyn, S. Langerock, A. Campitelli, M. Sára, G. Borghs, B. Goddeeris, P. Declerck, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 4299-4306.
- [18] E. D. Kaufman, J. Belyea, M. C. Johnson, Z. M. Nicholson, J. L. Ricks, P. K. Shah, M. Bayless, T. Pettersson, Z. Feldotö, E. Blomberg, P. Claesson, S. Franzen, *Langmuir* **2007**, 23, 6053-6062.
- [19] S. Yao, K. Chen, F. Zhu, D. Shen, L. Ne, , *Anal. Chim. Acta* **1994**, 287, 65-73.

- [20] W. Welsch, C. Klein, M. von Schickfus, S. Hunklinger, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2000-2004.
- [21] A. P. Abel, M. G. Weller, G. L. Duveneck, M. Ehrat, H. M. Widmer, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2905-2912.
- [22] J. Janata, A. Bezegh, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 62-74.
- [23] P. N. Mashazi, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 177-186.
- [24] R. S. Freire, L. T. Kubota, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3795-3800.
- [25] M. Farré, E. Martínez, J. Ramón, A. Navarro, J. Radjenovic, E. Mauriz, L. Lechuga, M. P. Marco, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 207-214.
- [26] C. Durrieu, C. Tran-Minhw, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2002**, *51*, 206-209.
- [27] E. P. Meulenberg, W. H. Mulder, P. G. Stoks, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 553-561.
- [28] R. D. Schmid, U. Bilitewski, *Chemie in unserer Zeit* **1992**, *26*, 163-174.
- [29] P. D. George, R. French, M. Glennies, *J. Immunol. Methods* **1995**, *183*, 51-63.
- [30] S. Löfas, B. Johnsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1526-1528.
- [31] B. Johnsson, S. Löfas, G. Lindquist, *Analytical Biochemistry* **1991**, *198*, 268-277.
- [32] B. Johnsson, S. Löfas, G. Lindquist, A. Edström, R.-M. Müller Hillgren, A. Hansson, *J. Mol. Recog.* **1995**, *8*, 125-131.
- [33] P. D. Gershon, S. Khilko, *J. Immunol. Meth.* **1995**, *183*, 65-76.
- [34] T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *1*, 17-29.
- [35] N. Zammateo, L. Jeanmart, S. Hamels, S. Courtois, P. Louette, L. Hevesi, J. Remacle, *Anal. Biochem.* **2000**, *280*, 143-150.
- [36] Z. A. Gurard-Levin, M. Mrksich, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 767-800.
- [37] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2849-2860.
- [38] O. Palyvoda, A. N. Bordenyuk, A. K. Yatawara, E. McCullen, C.-C. Chen, A. V. Benderskii, G. W. Auner, *Langmuir* **2008**, *24*, 4097-4106.
- [39] D. A. Hutt, G. J. Leggett, *Langmuir* **1997**, *13*, 2740-2748.

- [40] A. Choukourov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander, *J. Appl. Pol. Sci.* **2004**, *92*, 979-990.
- [41] L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 779-780.
- [42] M.-F. Zou, T. Kopajtic, J. L. Katz, S. Wirtz, J. B. Justice, Jr., A.H. Newman, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 4453-4461.
- [43] K. Bamberg, L. Li, *PCT Int. Appl*, WO 2002085844, **2002**, pp. 50.
- [44] Y. Kanbe, M.-H. Kim, M. Nishimoto, Y. Ohtake, N. Kato, T. Tsunenari, K. Taniguchi, I. Ohizumi, S. Kaiho, K. Morikawa, J.-C. Jo, H.-S. Lim, H.-Y. Kim, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 4803-4819.
- [45] H.-G. Hong, W. Park, *Langmuir* **2001**, *17*, 2485-2492.
- [46] T. Belser, M. Stöhr, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8720-8731.
- [47] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, „Greene’s protective groups in organic synthesis“, 3th ed., *Wiley-Interscience* **1999**, 520.
- [48] D. A. Evans, M. R. Wood, B. W. Trotter, T. I. Richardson, J. C. Barrow, J. L. Katz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2864-2868.
- [49] H. Wang, S. Chen, L. Li, S. Jiang, *Langmuir* **2005**, *21*, 2633-2636.
- [50] S. Krakert, A. Terfort, *Austra. J. Chem.* **accepted September 2009**.

7 Intelligente Materialien

Von intelligenten Materialien oder auch Oberflächen wird gesprochen, wenn diese eine Reaktion auf Außenreize zeigen. Diese Eigenschaften sind in Industrie- und in Forschungsbereichen, welche sich mit der Datenspeicherung beschäftigen, von großem Interesse.^[1-4] Ein zu Datenspeicherungszwecken oft genutztes System sind z.B. die molekularen Schalter, welche ein kontrolliertes, reversibles Schalten zwischen zwei stabilen bzw. metastabilen Zuständen ermöglichen.^[5-7] Der Schaltvorgang wird dabei durch externe Stimuli, wie Druck, Magnetfelder, optische oder elektronische Anregung oder aber chemische Reaktionen initiiert. Dies resultiert zum einen in einer Konfigurations- bzw. Konstitutionsänderung der eingesetzten Moleküle, zum anderen erfolgt eine messbare Variation ihrer physikalischen Eigenschaften.

Auch die Natur bedient sich molekularer Schaltmechanismen, die oft auf lichtgesteuerten Prozessen beruhen (Photorezeptoren). So ist es Wirbeltieren und Insekten dank lichtempfindlicher Sinneszellen möglich, ihre Umwelt optisch wahrzunehmen.^[8] In Pflanzen steuern lichtempfindliche Rezeptor-Proteine unter anderem Wachstums- und Entwicklungsvorgänge (Samenkeimung, Blüteninduktion).^[9]

Das in der Natur effektiv funktionierende Prinzip der photoinduzierten Schaltvorgänge wird auf der Ebene der photoschaltbaren molekularen Schalter aufgegriffen. Die eingesetzten photochromen Moleküle verändern ihre molekulare und elektronische Struktur nach der Absorption von Photonen bestimmter Wellenlängen und können z.B. in der optischen Datenspeicherung zum Einsatz kommen.^[10-12] Weiterhin finden sie bei der Entwicklung molekularer Maschinen, welche Lichtenergie in mechanische Energie umwandeln sollen, Verwendung.^[13,14] Im weit gefassten Bereich der Optoelektronik^[15] und nicht-linearen Optik^[16,17] wird sich ebenfalls photoinduzierter Schaltmechanismen bedient. Die Moleküle der optischen Speichermedien müssen daher gute photochemische Eigenschaften (z.B. hohe Quantenausbeute, Photostabilität) besitzen.^[18] Eine Substanz, die schon vielfach in lichtinduzierten Schaltvorgängen Anwendungen fand, ist das Azobenzol.^[19-21]

7.1 Azobenzol als molekularer Photoschalter

Das Azobenzol ist das am meisten und somit auch das am besten untersuchte photoschaltbare Molekül.^[19-22] Es gehört zur Gruppe der Azoverbindungen, welche eine für sie charakteristische Azogruppe ($-N=N-$) besitzen. Die meisten Azoverbindungen sind Farbstoffe und stellen über 50 % aller bekannten Farbstoffmoleküle. Die vergleichsweise einfache Synthese und die breite Variationsmöglichkeit der eingesetzten Edukte führen zu einer Vielzahl von Produkten mit sehr unterschiedlichen elektronischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften, die auf der Nanometerskala veränderbar sind. Die Charakteristik des Azobenzols, zwei isolierbare Isomere zu besitzen, ermöglicht die Verwendung dieser Moleküle als molekulare Schaltsysteme.^[23,24] Die Isomerisierung zwischen dem *trans*- und *cis*-Isomer ist reversibel und wird durch Lichteinstrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen induziert (*Abbildung 7.1*).^[21,25,26]

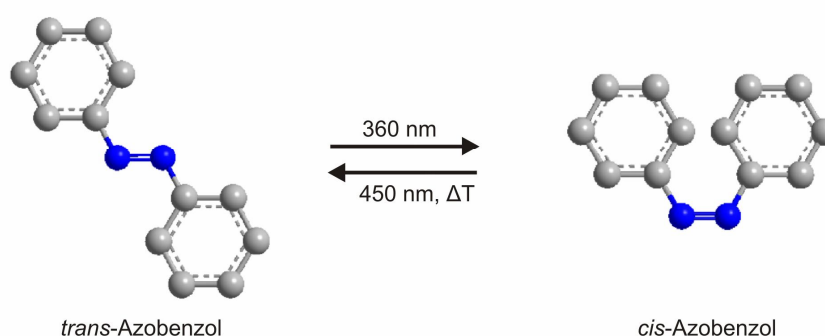


Abbildung 7.1: Lichtinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung.

Neben der Datenspeicherung^[10-12] und den molekularen Maschinen^[13,14] kommen Azobenzol-Flüssigkristall-Moleküle in LC-Anzeigen zum Einsatz.^[27,28] In der Biochemie, Biotechnologie oder auch der Medizin kann die Azo-Gruppe in Aminosäureketten eingebaut werden und als Schalteinheit bei der Proteinfaltung dienen.^[29-31] Bei der Oberflächenmodifikation finden Azobenzol-Moleküle, bei denen die Azogruppen entweder in der Kopfgruppe oder aber im Spacer integriert vorliegt, Verwendung. Eine Erläuterung dessen erfolgt in Abschnitt 7.2.^[21,26,32]

7.1.1 Eigenschaften der Azobenzol-Isomere (*cis* bzw. *trans*)

Bevor der Isomerisierungsmechanismus besprochen wird, sollen kurz die Eigenschaften des *trans*- und des *cis*-Isomers anhand des unsubstituierten Azobenzols (*Abbildung 7.1*) erläutert werden.

Das *trans*-Isomer besitzt einen planaren Bau und ein Dipolmoment von annähernd 0 Debye.^[33] Daraus ergibt sich für die *trans*-Konfiguration neben einer Länge von 9 Å eine dem *cis*-Isomer um 50 kJ/mol überlegene thermische Stabilität.^[20,25,34] Die Bestrahlung mit UV-Licht von 360 nm Wellenlänge bewirkt die Isomerisierung zu dem thermodynamisch instabileren *cis*-Isomer (*Abbildung 7.1*).^[35] Die geringere Stabilität der *cis*-Konfiguration lässt sich durch die intramolekulare sterische Spannung erklären, die aus der erzwungenen Annäherung der Phenylringe resultiert. Das Molekül besitzt in dem metastabilen Zustand eine deutlich geringere Ausdehnung von 5.5 Å und ein Dipolmoment von 3 Debye.^[25] Um der internen Abstoßung der Phenylringe auszuweichen sind die Phenylringe parallel zueinander um 56° aus der Ebene herausgedreht.^[36] Es ist daher nicht verwunderlich, dass Wärme oder Licht von 450 nm Wellenlänge ausreichen, die Isomerisierung des *cis*-Isomers zum *trans*-Isomer einzuleiten.^[14,25,33,37]

7.1.2 UV-Vis-Spektren der Azobenzolisomere

Die Isomere des unsubstituierten Azobenzol-Moleküls besitzen im UV/Vis-Bereich bis zu drei Absorptionsbanden. Die Absorptionsbande bei 230-240 nm entspricht dem σ - σ^* -Übergang, welcher bei der nachfolgenden Betrachtung vernachlässigt werden kann. Die Absorptionsbande zwischen 300-350 nm ist einem π - π^* -Übergang und die dritte Absorptionsbande zwischen 400-500 nm einem n - π^* -Übergang zuzuordnen (*Abbildung 7.2*).^[38-40]

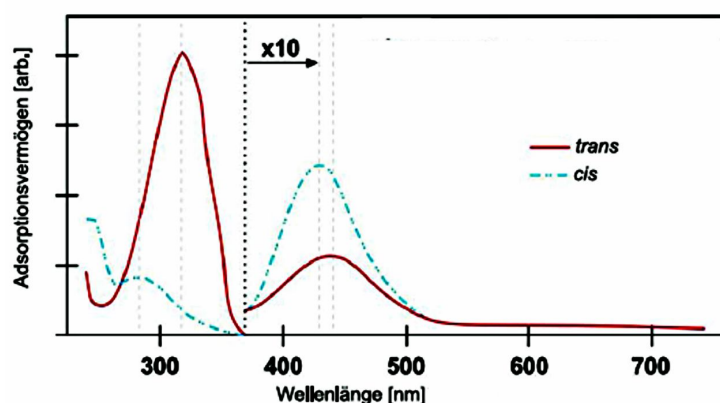


Abbildung 7.2: UV-Vis-Spektren des *trans*-Azobenzols (rot) und *cis*-Azobenzols (blau). Das Maximum zwischen 300-350 nm ist einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zu zuordnen. Das Maximum zwischen 400-500 nm entspricht dem $n\pi^*$ -Übergang.^[41]

Bei der Betrachtung der UV-Vis-Spektren des *trans*- und *cis*-Isomers können Unterschiede in der Lage und Intensität der Absorptionsmaxima festgestellt werden. So zeigt sich beim *trans*-Azobenzol eine intensive Absorptionsbande zwischen 300-350 nm, jedoch nur eine schwache Signalintensität für die Bande zwischen 400-500 nm. Durch die Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge zwischen 300-360 nm ist eine charakteristische spektrale Änderung einer photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung zu beobachten. Dabei nimmt die Signalintensität des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs ab, wohingegen das Signal des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs anwächst. Die Bestrahlung des *trans*-Azobenzols mit Wellenlängen von ca. 360 nm führen demnach zu dem metastabilen *cis*-Isomer, welches durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 450 nm wieder zum *trans*-Isomer überführt werden kann.^[35,38,40,42]

7.1.3 Isomerisierungsmechanismus beim photoinduzierten Schaltprozeß

Bis heute konnte der Photoisomerisierungsmechanismus der Azobenzol-Isomere nicht bis ins Detail geklärt werden. Gegenstand der Diskussion sind der Inversions-, der konzertierte Inversions-, der Rotations- und der Hula-Twist-Mechanismus^[43-46] (Abbildung 7.3).^[39,40,47] Auch wenn die Mechanismen der *trans-cis*-Isomerisierung sehr verschieden sind, ist ihnen gemein, dass sie eine Änderung in den Absorptionsspektren, dem Dipolmoment, dem Brechungsindex und in der Geometrie der isolierbaren Azo-Isomere (*cis* und *trans*) hervorrufen. Im Fall des Inversionsmechanismus wird ein Phenylring um 120° um das

entsprechende Stickstoffatom gedreht. Das Stickstoffatom besitzt dabei die Eigenschaften eines Scharniers, wodurch ein semi-linearer Übergangszustand zu absolvieren ist. Von einer konzertierten Inversion wird gesprochen, wenn die planare Inversion an beiden Stickstoffatomen unter Ausbildung eines linearen Übergangszustandes verläuft.^[38,48] Bei dem Rotationsmechanismus erfolgt gemäß des Namens eine Rotation eines Phenylringes um 180° um die $-N=N-$ -Bindungsachse. Dabei ist eine nicht-lineare Zwischenstufe zu durchlaufen, bei der sich ein Phenylring aus der Molekülebene dreht.^[49,50] Der Hula-Twist-Mechanismus wurde im Falle sterisch anspruchsvoller Stilbenderivate in Betracht gezogen.^[44,45] Dabei rotiert nur der Mittelteil des Moleküls, wodurch die Isomerisierung wenig Raum in Anspruch nimmt. Dieser Mechanismus kann auch zur Erklärung von Isomerisierungsprozessen in festen Matrices genutzt werden. Bei der Isomerisierung der Azobenzol-Moleküle wurde der Ablauf des Hula-Twist-Mechanismus bisher noch nicht beobachtet.

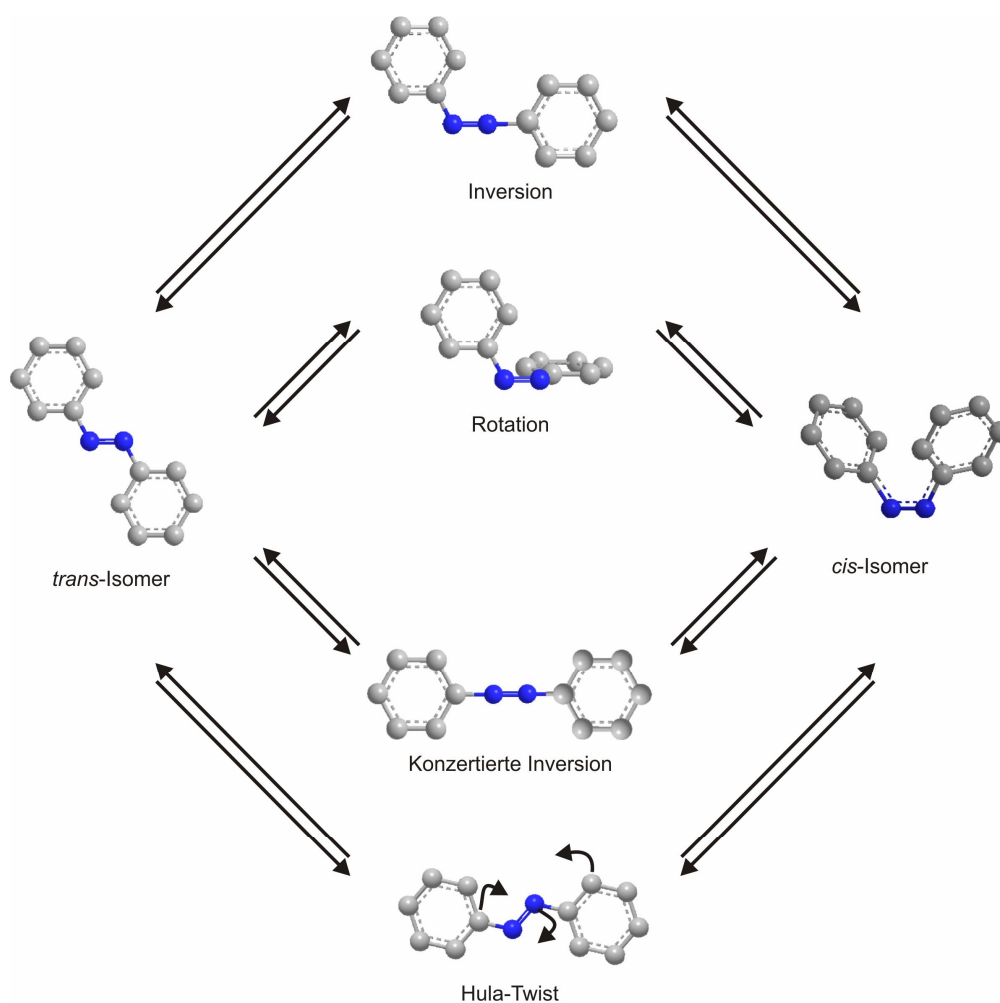


Abbildung 7.3: Isomerisierungsmechanismen des Azobenzols.

Nach welchem Mechanismus der Isomerisierungsprozess erfolgt, ist abhängig von der Struktur der Moleküle, von dem verwendeten Lösungsmittel und vor allem von der Anregungswellenlänge. In der Literatur allgemein anerkannt ist, dass bei der Initiierung eines π - π^* -Übergangs durch Belichtung mit geeigneten Wellenlängen das Molekül von seinem Grundzustand S_0 direkt in den zweiten angeregten Zustand S_2 überführt werden kann. Die dabei erfolgende Isomerisierung verläuft nach dem Mechanismus der Rotation. Photonen niedrigerer Energie leiten den n - π^* -Übergang ein, bei dem das Molekül in den ersten angeregten Zustand S_1 überführt wird. Der Isomerisationsprozess verläuft nach dem Mechanismus der Inversion.^[50-52]

7.1.4 Azobenzol-terminierte SAMs

Die Eigenschaft intelligenter Oberflächen, auf äußere Reize zu reagieren, ist in vielen Bereichen der Forschung von großem Interesse.^[2-55] So können sie neben der Datenspeicherung auch zum Aufbau von „smart windows“^[56,57] genutzt werden, bei denen sie der Regulation der Lichtdurchlässigkeit dienen. Eine einfache Möglichkeit, Oberflächen gezielt zu funktionalisieren, ist die Beschichtung mit SAMs, was aufgrund des geringen Materialaufwands auch ökonomisch von Interesse ist.^[1,2,4,58,59] Durch den Einbau photoaktiver Kopfgruppen können SAMs erzeugt werden, die reversibel schaltbare optische Oberflächeneigenschaften besitzen.^[19-21] Der durch die Belichtung initiierte Isomerisierungsprozess eines *trans*-Azobenzol-terminierten Isomers resultiert in dessen *cis*-Azobenzol-terminiertem Isomer. Das *cis*-Isomer besitzt einen höheren Platzbedarf, welcher in einem gut geordneten *trans*-Isomer-SAM nicht zur Verfügung steht und somit die Isomerisierung verhindern kann (*Abbildung 7.4A*).^[21,26]

Einer der bisherigen Lösungsansätze ist die Co-Adsorption mit „Verdünnungsmolekülen“. Das Resultat sind gemischte SAMs,^[60,61] deren genaue Zusammensetzung jedoch nicht vorhersagbar ist. Vielfach zeigt sich ein von der Zusammensetzung der Lösung abweichendes Verhältnis der Moleküle innerhalb des SAMs. Statt einer gewünschten idealisierten 1:1-Verteilung funktionalisierter und nichtfunktionalisierter Moleküle (*Abbildung 7.4B*) sind meist gleichartige aufgebaute Moleküle im SAM nebeneinander zu finden, was sogar oft in einer

deutlichen Phasenseparation resultiert (Abbildung 7.4C).^[62,63] Versuche, asymmetrische Disulfidmoleküle abzuscheiden, bei dem ein Molekülteil die photoaktive Gruppe besitzt, der andere Teil nur der Verdünnung dient, konnten die Phasenseparation ebenfalls nicht komplett verhindern.^[64,65]

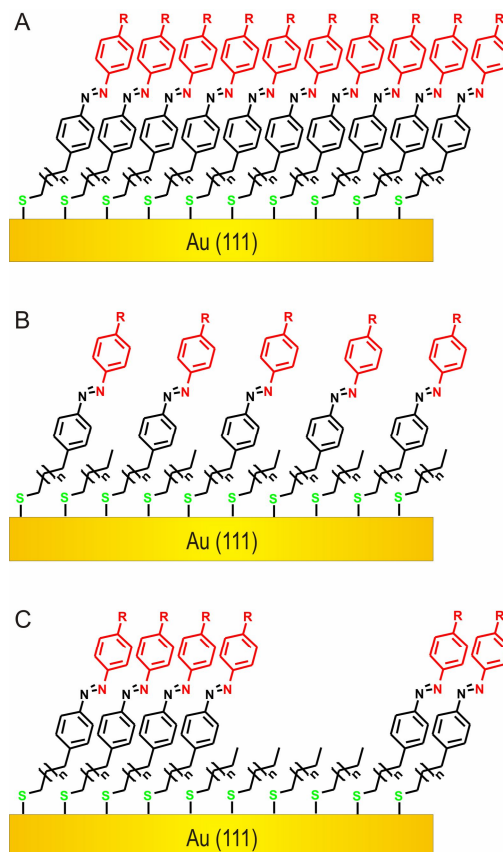


Abbildung 7.4: Schema eines Azobenzol-SAMs.

A: Dichtgepackter *trans*-Azobenzol-SAM.

B: Idealierte 1:1-Verteilung funktionalisierter und nichtfunktionalisierter Moleküle.

C: Phasenseparation eines gemischten SAMs aus funktionalisierten und nichtfunktionalisierten Molekülen.

Bei einem weiteren Lösungsansatz werden die Moleküle mit einem voluminösen Spacer versehen, welcher der Kopfgruppe für die Isomerisierung während des Schaltprozesses genügend Raum verschafft. Das Problem besteht in diesem Fall darin, dass der synthetische Aufwand zur Darstellung der voluminösen Spacereinheit häufig groß ist, wodurch die Verwendung solcher Moleküle selten attraktiv erscheint.^[26,66,67]

Da die photoaktive Azogruppe auch die Eigenschaft einer photolabilen Kopfgruppe besitzt, könnte durch Bestrahlung der photoaktiven Azobenzol-SAMs mit Elektronenstrahlung die Azobindung gespalten werden.^[68,69] Mit Hilfe dieser

Methode wäre die Darstellung eines gemischten SAMs aus Azobenzol-terminierten Molekülen und nichtfunktionalisierten Molekülen genau definierter Zusammensetzung möglich. Zudem könnte eine Phasenseparation unterbunden und gleichzeitig der für den Isomerisierungsprozess benötigte Raum zur Verfügung gestellt werden. Für den Fall, dass sich diese Methode bewährt, erlaubte dies die Erzeugung von Gradienten innerhalb des SAMs. Die Verwendung PEG-terminierter Azobenzol-Einheiten, bei denen die Azogruppe als photospaltbare Komponente vorliegt, könnte das Anwendungsgebiet in Richtung biorepulsiver Schichten erweitern, da dort photolabile Gruppen zum Aufbau von Proteingradienten genutzt werden sollen (siehe Kapitel 5).

Erfolgt die Isomerisierung in einer Azobenzol-terminierten Monoschicht, so ändern sich auch hier die Absorptionsspektren, das Dipolmoment, der Brechungsindex und die Geometrie, was in der Änderung des Oberflächenpotentials, der Schichtdicke und der Morphologie resultiert.^[37,70-72] Dabei haben insbesondere in *para*-Position befindliche endständige Substituenten der Azobenzol-Kopfgruppe einen großen Einfluss auf das Verhalten des Oberflächendipolmomentes.^[19,70,71] Die Ermittlung des Dipolmoments in SAMs kann indirekt über die Messung des Oberflächenpotentials, vor und während des Isomerisationsprozesses, erfolgen.^[72] Da je nach der Wahl der *para*-ständigen Substituenten die Azobenzol-SAMs in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen einsetzbar sind, ist das Interesse an Azobenzol-SAMs nach wie vor sehr groß.

7.2 Zielsetzung Azobenzolalkanthiolat-SAM

Bis jetzt wurden meist Azobenzol-SAMs dargestellt, in denen die Azobenzol-Einheit als Alkoxybenzol an die Alkylspacerkette gebunden vorlag.^[73-76] Andere Arbeitsgruppen nutzten als Kopplungseinheit die Carboxylfunktion, welche über den Schritt einer Amidbildung oder aber Veresterung zum gewünschten Endmolekül führte.^[26,77,78] Der synthetische Zugang ist im Vergleich zum Aufbau eines Aryl-Alkan-Gerüsts ohne Heteroatomzusatz deutlich geringer. Dabei wird allerdings außer Acht gelassen, dass die nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs sterisch und elektronisch eine Verzerrung der *all-trans*-Konformation der Alkylkette bewirken (Abbildung 7.5).



Abbildung 7.5: Links: *All-trans*-Konformation einer heteroatomfreien Alkylkette. Rechts: Durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs induzierte Verzerrung der Alkylkette.

Im Falle einer Amidbindung führt das Heteroatom zu einer wieder zu einer Verzerrung der Alkylkette, was sich negativ auf die SAM-Struktur auswirkt. Zum anderen werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, welche einen positiven Effekt auf die Struktur des SAMs haben. So erhöhen diese die intermolekularen Wechselwirkungen, welche für den Prozess der Ausrichtung der SAM-Moleküle wichtig sind.^[26,78]

Das Ziel dieses Projekts war, eine Aryl-Alkyl-Spacereinheit aufzubauen, bei der auf Heteroatome oder funktionelle Gruppen verzichtet wird. Des Weiteren soll die Untersuchung des *odd-even*-Effekts erfolgen, welcher die Orientierung der Kopfgruppe in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge der Spacereinheit bestimmt. Da der Bindungswinkel des Schwefelatoms auf Goldoberflächen 104° und der Diederwinkel innerhalb der Alkylkette 180° beträgt, ist es möglich, die Orientierung der Kopfgruppe vorherzusagen.^[79-84] Diese Winkel bedingen, dass bei einer ungeradzahligen Alkylkette (= *odd*-Anordnung) des Spacers die Kopfgruppe in einer aufrechtstehenden Position vorliegt. Diese Anordnung ermöglicht die Ausbildung guter lateraler intermolekularer Wechselwirkungen

zwischen den SAM-Molekülen, wodurch dichtgepackte, wohlgeordnete SAMs entstehen. Besitzt die Alkankette eine gerade Anzahl an Methylen-Einheiten (=even-Anordnung), so ist die Kopfgruppe zur Oberfläche hin geneigt. Die zur Oberfläche verkippte Kopfgruppe besitzt einen größeren Platzbedarf, woraus eine geringere Packungsdichte resultiert. Eine Konsequenz der geringeren Packungsdichte ist, dass die Ausbildung der lateralen Wechselwirkungen erschwert wird, wodurch die Defektdichte zunehmen kann.^[84-87] Somit zeigt sich, dass das Phänomen des *odd-even*-Effektes ein die Struktur und die Strukturqualität mitbestimmendes Element innerhalb des SAMs darstellt (Abbildung 7.6).

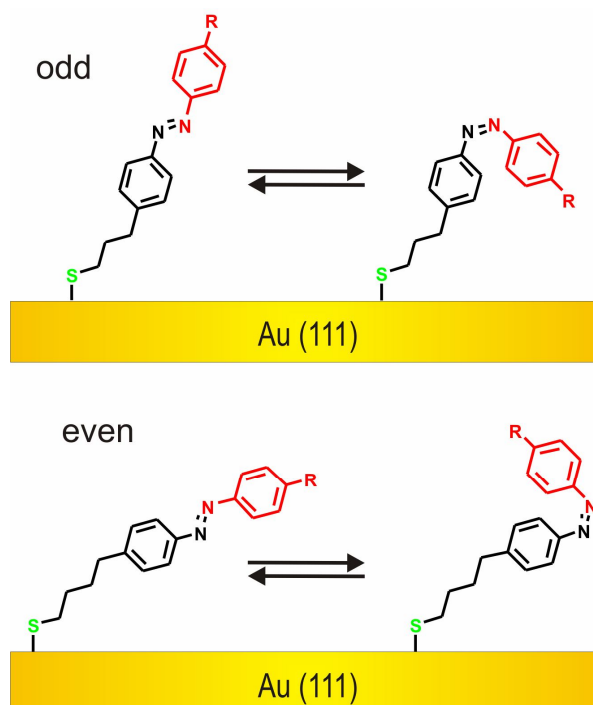


Abbildung 7.6: Orientierung der Moleküle vor und nach dem Schaltvorgang in Abhängigkeit von der Anzahl der CH₂-Gruppen in der Alkankette.

Die Alkanketten sollten daher drei und vier Methylen-Gruppen enthalten, um den *odd-even*-Effekt in diesem System untersuchen zu können. Da photoschaltbare SAMs je nach Applikationsbereich unterschiedlich substituiert sein müssen, sollte die entwickelte Syntheseroute eine einfache Variation der terminalen Gruppe berücksichtigen. Die Modifikation der Kopfgruppe sollte mittels einer Azokupplungsreaktion zwischen einem Amin-terminierten Aryl-Alkylthiol-Spacer und entsprechend substituierten Nitrosoverbindungen ermöglicht werden.

7.3 Ergebnisse Synthese Azobenzolalkanthiolat-SAM

Azogruppenhaltige Moleküle sind generell empfindlich gegenüber vielen Reagenzien, Reaktionsbedingungen, Licht- und Temperatureinflüssen. Somit ist es sinnvoll, die Azo-Gruppe erst gegen Ende einer Syntheseroute aufzubauen. Dies hat den Vorteil, dass mit den sensitiven Molekülen nur über wenige Stufen hinweg gearbeitet werden muss. Weiterhin benötigen verschiedene Anwendungsgebiete unterschiedliche Kopfgruppen auf den Azobenzoleinheiten. Daher sollte die Syntheseroute die Darstellung eines Schlüssel-moleküls beinhalten, welches den Zugang zu den unterschiedlich terminierten Azobenzolhaltigen Endmolekülen in ein oder zwei Syntheseschritten ermöglicht. Die Variation der Alkankettenlänge des Spacers, welche drei und vier CH₂-Gruppen ohne Heteroatom enthalten soll, kann durch die Darstellung von zwei Schlüssel-molekülen entsprechender Alkankettenlänge erfolgen. In diesen Schlüssel-molekülen sollte das Schwefelatom für die Thiolankergruppe geschützt vorliegen, damit die Umsetzung der *para*-ständigen Aminogruppe am Benzolring mit den substituierten Nitrosoverbindungen zu den gewünschten Azobenzol-Alkanthioacetat-Molekülen ungehindert erfolgen kann.^[88-94]

7.3.1 Synthese der Azobenzolalkanthiole

Die letztlich durchgeführte Syntheseroute (*Abbildung 7.7*) wird in der Veröffentlichung^[95] beschrieben und diskutiert. Zudem erfolgte eine Erörterung der Synthesen der Verbindungen **1a,b-6a,b** bereits in Kapitel 6. Daher soll in diesem Abschnitt auf Vorversuche eingegangen werden, welche nötig waren, um die Synthesebedingungen kritischer Synthesestufen im Vorfeld abzuklären.

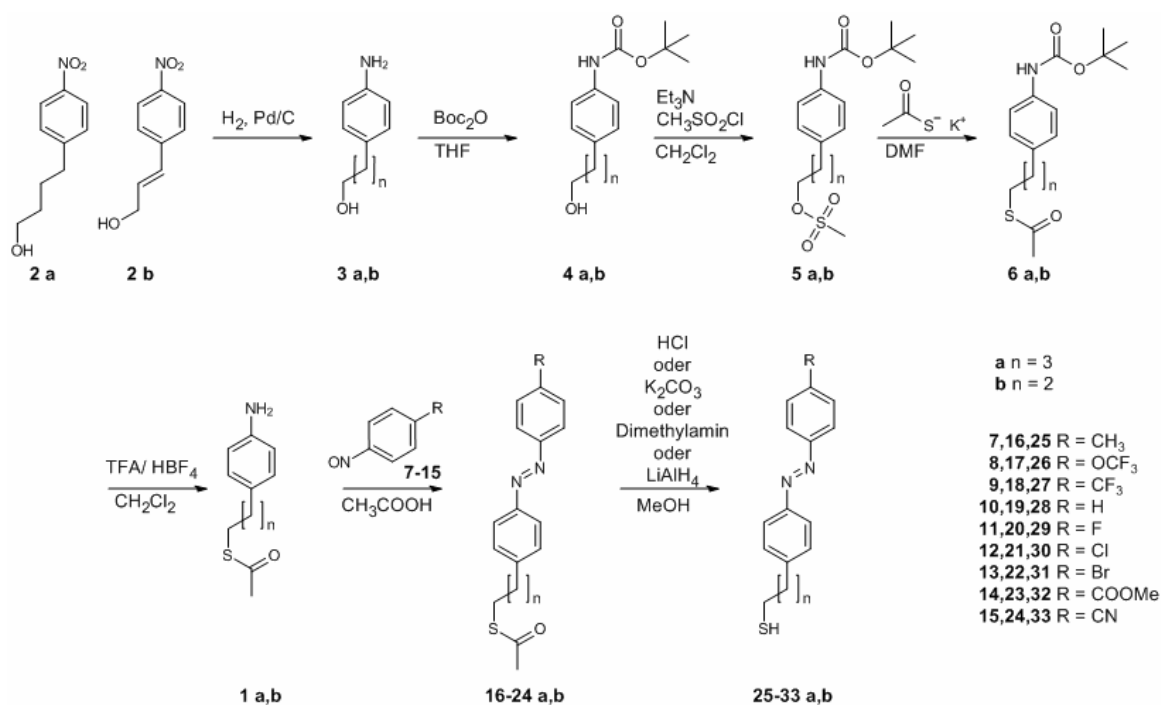


Abbildung 7.7: Durchgeführte Syntheseroute zur Darstellung der Azobenzolalkanthiol-Moleküle.

Zusätzlich zu den Vorversuchen wird auf Synthesen eingegangen, welche die Syntheseroute vereinfacht oder verkürzt hätten, jedoch nicht die gewünschten Endprodukte liefern konnten.

Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel wieder bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

7.3.2 Versuchte Darstellung des 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)phenyl]butylethanthioacetats (16a) mittels des Schlüsselmoleküls 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (39a)

Die Synthese eines Nitrososubstituierten Schlüsselmoleküls hätte eine Kürzung der Syntheseroute zur Folge, da die kommerziell erhältlichen Anilinverbindungen nicht in die jeweiligen Nitrosoverbindungen überführt werden müssten. Daher sollte überprüft werden, ob die Darstellung des 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)phenyl]butylthioacetats (16a) aus der Kopplung des 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetats (39a) mit *p*-Toluidin möglich ist (Abbildung 7.8).

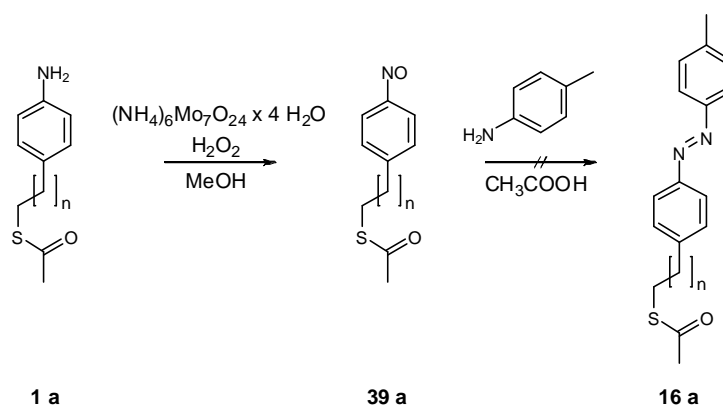


Abbildung 7.8: Versuchte Darstellung des 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)phenyl]butylthioacetats (**16a**).

Die Darstellung des 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetats (**39a**) sollte analog der Darstellung der Nitrosoverbindungen erfolgen. Dazu wurde das 4-(4-Aminophenyl)butylthioacetat (**1a**) mit H_2O_2 oxidiert, wodurch Verbindung **39a** allerdings nur mit einer Ausbeute von 4 % zu erhalten war.^[96] Zudem ließ sich das 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (**39a**) nicht unter den üblichen Reaktionsbedingungen^[88-94] mit *p*-Toluidin zum 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)phenyl]butylthioacetat (**16a**) kuppeln.

7.3.3 Vorversuche zur Azokupplungsreaktion

Parallel zu den Syntheseversuchen der Schlüsselverbindung 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (**39a**) wurde in Vorversuchen abgeklärt, ob *para*-substituierte Anilinverbindungen eine Azokupplung mit Nitrosoverbindungen eingehen. Zu diesem Zweck fand die Umsetzung des 4-(Trifluormethoxy)anilins bzw. 4-(Trifluormethyl)anilins unter den essigsaureren Azokopplungsbedingungen mit *p*-Nitrosotoluol (**7**) statt.^[88-94] Es konnten die Verbindungen *p*-Tolyl-4-(trifluormethyl)phenyldiazen (**42**) (89 % Ausbeute) und *p*-Tolyl-4-(trifluormethoxy)phenyldiazen (**43**) (94 % Ausbeute) erhalten werden.

7.3.4 Vorversuche zur Darstellung der Nitrosoverbindungen

Die Darstellung der Nitrosoverbindungen **7-15** (Abbildung 7.7) erfolgte aus den entsprechenden Anilinen durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung katalytischer Mengen des Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrats (siehe Veröffentlichung).^[95,96] Zusätzlich wurde versucht, die Nitrosoverbindung

p-Nitrosotoluol (**7**) aus *p*-Toluidin mittels katalytischer Mengen von Methyltrioxorhenium(VII) zu erhalten.^[97] Anstelle des gewünschten Produktes *p*-Nitrosotoluol (**7**) konnte auf diesem Weg lediglich das *p,p'*-Azoxytoluol (**41**) mit einer Ausbeute von 38 % isoliert werden, dessen Kristallstruktur im Anhang zu finden ist.

7.3.5 Versuchte Darstellung von 4-Nitrosopyridin (**44**) und 4-(*p*-Tolyldiazenyl)pyridin (**45**)

Im Rahmen der Darstellung der Nitrosokomponenten für die Azokopplung sollte aus dem 4-Aminopyridin das 4-Nitrosopyridin (**44**) erhalten werden. Durch die anschließende Umsetzung der Verbindung **44** mit *p*-Toluidin zum 4-(*p*-Tolyldiazenyl)pyridin (**45**) war zu überprüfen, ob das 4-Nitrosopyridin (**44**) für Azokopplungszwecke geeignet ist. Um das 4-Nitrosopyridin (**44**) herzustellen, wurde das 4-Aminopyridin durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung katalytischer Mengen des Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrats versetzt.^[96] Das dabei erhaltene Produktgemisch bestand aus Nitropyridin oder Nitrosopyridinoxid und dem gewünschten 4-Nitrosopyridin (**44**) (*Abbildung 7.9*).

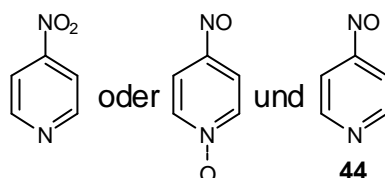


Abbildung 7.9: Das bei der Synthese des 4-Nitrosopyridins (**44**) entstandene Produktgemisch. Links: Nitropyridin; Mitte: Nitrosopyridinoxid; Rechts: 4-Nitrosopyridin (**44**).

Die Azokopplung erfolgte, indem ein Teil des Produktgemisches in essigsaurer Lösung mit *p*-Toluidin zur Reaktion gebracht wurde.^[88-94] Da das Produkt 4-(*p*-Tolyldiazenyl)pyridin (**45**) allerdings nicht zu isolieren war, zeigte dies, dass für die Darstellung von Pyridin-terminierten Azobenzolalkanthiolmolekülen eine neue Synthesestrategie zu erarbeiten ist.

7.3.6 Darstellung des 4-Aminophenylbutanols (**3a**) und des 4-Aminophenylpropanols (**3b**)

Um die Aryl-Alkyl-Spacergerüste unterschiedlicher Alkankettenlängen zu erhalten, sollte das 4-Aminophenylbutanol (**3a**) ausgehend von der *p*-Phenylbuttersäure und das 4-Aminophenylpropanol (**3b**) aus dem *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt werden (Abbildung 7.10).

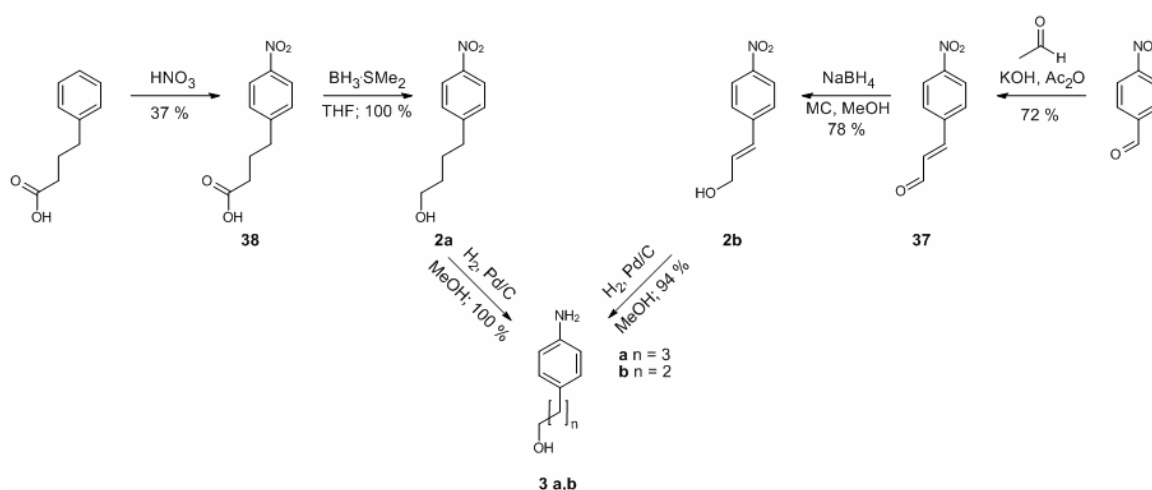


Abbildung 7.10: Darstellung des 4-Aminophenylbutanols (**3a**) (links) und des 4-Aminophenylpropanols (**3b**) (rechts).

Für die Darstellung des 4-Aminophenylbutanols (**3a**) wurde die *p*-Phenylbuttersäure mittels Salpetersäure zu *p*-Nitrophenylbuttersäure (**38**), mit einer Ausbeute von 37 %, umgesetzt.^[98] Im nächsten Schritt erfolgte die Synthese des *p*-Nitrophenylbutanols (**2a**). Dieses wurde unter Verwendung von Borandimethylsulfid aus Verbindung **38** erhalten und mittels einer Hydrierung zu 100 % in Verbindung (**3a**) überführt.^[99]

Das 4-Aminophenylpropanol (**3b**) war ebenfalls in drei Stufen herzustellen. Ausgehend von 4-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd wurde der Nitrozimtaldehyd (**37**) mit einer Ausbeute von 72 % eine Aldolkondensation dargestellt.^[100] Im nächsten Schritt erfolgte die Reduktion der Aldehydfunktion mittels Natriumborhydrid.^[101,102] Die Umsetzung zum 4-Nitrozimtalkohol (**2b**) fand anfänglich in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und THF statt, wodurch Verbindung **2b** nur mit einer Ausbeute von 48 % zu erhalten war.^[101] Die Reaktionsbedingungen wurden deswegen optimiert, wobei sich herausstellte,

dass bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol die Reduktion mit einer Ausbeute von 78 % ablief.^[102] Der erhaltene Nitrozimtalkohol (**2b**) wurde analog Verbindung **2a** mittels einer Hydrierung in das 4-Aminophenylpropanol (**3b**), mit einer Ausbeute von 94 %, überführt.^[99]

7.3.6.1 Versuchte Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanols (**3a**)

Um den Einsatz des teuren Borandimethylsulfids bei der Synthese von 4-(4-Aminophenyl)butanol (**3a**) zu vermeiden, sollte versucht werden, die Nitrogruppe und die Carbonylgruppe gleichzeitig durch Hydrierung zu reduzieren. Die Aktivierung der Carbonylgruppe sollte durch Bildung des Säurechlorids mittels SOCl_2 erfolgen (Abbildung 7.11).^[77,103,104]

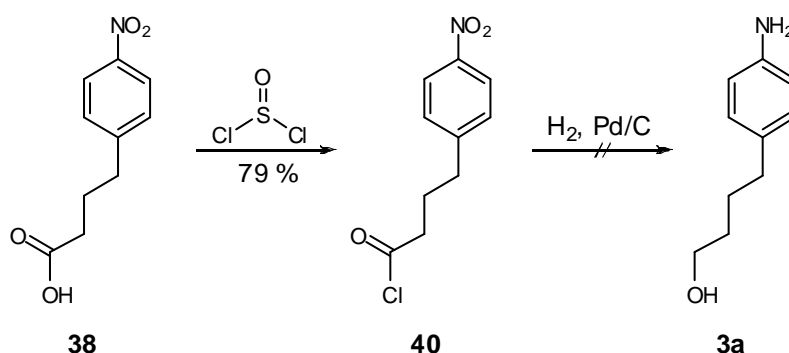


Abbildung 7.11: Versuchte Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanols (**3a**).

Das 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorid (**40**) war aus der *p*-Nitrophenylbuttersäure (**38**) mit einer Ausbeute von 79 % zu isolieren. Die Darstellung des 4-(4-Aminophenyl)butanols (**3a**) mittels einer Hydrierung des 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorids (**40**) verlief allerdings erfolglos.

7.3.7 Versuchte Darstellung des 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetats (**36a**)

Nachdem vornehmlich Azobenzolalkanthiol-Moleküle mit elektronenziehenden *para*-Substituenten dargestellt wurden, sollte die Synthese des 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetates (**36a**) erfolgen, um die Syntheseroute für elektronendrückende *para*-substituierte Azobenzolalkanthiol-

Moleküle zu erproben. Entsprechend der Erläuterungen der Veröffentlichung^[95] war Verbindung (**36a**) auf dem konventionellen Weg der Azokupplung von einer Amin- mit einer Nitroso-Komponente (*Abbildung 7.12A*) nicht zu erhalten.^[88-94] Daher sollte das 4-{4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**35a**) ausgehend von Verbindung **1a** durch eine Diazotierungsreaktion dargestellt werden (*Abbildung 7.13*). Anschließend sollte die Methylierung des Interimsprodukts **35a** zum Endprodukt 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**36a**) erfolgen (*Abbildung 7.12B*).^[105-107]

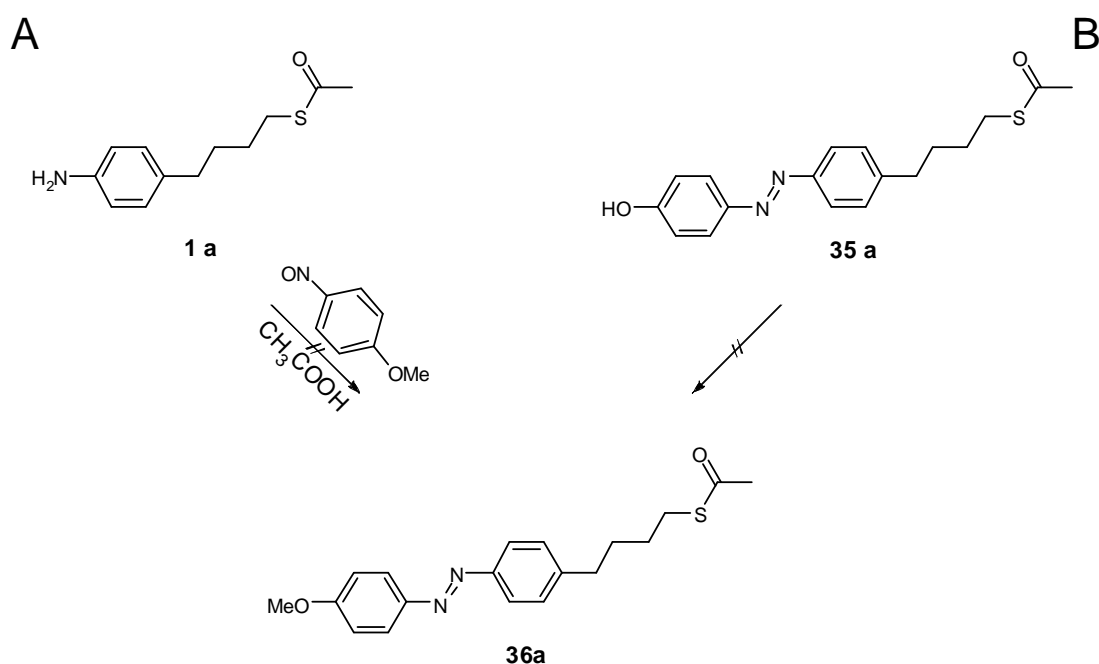


Abbildung 7.12: Versuchte Darstellung des 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetates (**36a**). A: Weg der Azokupplung; B: Weg der Methylierung.

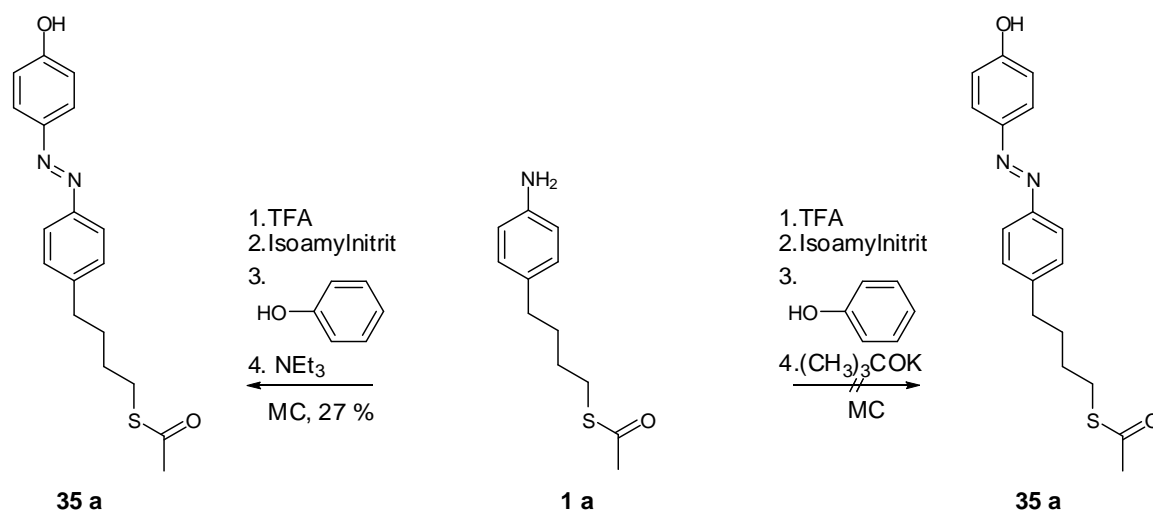


Abbildung 7.13: Darstellung des 4-{4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetates (**35a**).

Die Diazotierungsreaktion des 4-Aminophenylbutylthioacetats (**1a**) erfolgte wie im Manuskript beschrieben unter Verwendung von TFA und Isoamylnitrit bei -20° . Da Verbindung **35a** lediglich mit einer Ausbeute von 27 % erhalten und Verunreinigungen nicht entfernt werden konnten, wurde das Triethylamin gegen Kalium-*tert*-butanolat ersetzt. Dies führte allerdings dazu, dass gar kein Produkt zu isolieren war. Die Optimierung der Diazotierungs-Syntheseroute sollte nach der Darstellung aller Azobenzolalkanthiole **25-33a,b** wieder aufgenommen werden.

7.3.8 Darstellung der Azobenzolalkanthiole (**26a**, **27a**, **28a**, **29a**, **30b**, **33b**); Optimierung der Entschützungsversuche

Nachdem die entwickelte Syntheseroute den reproduzierbaren Zugang zu den Azobenzolalkanthioacetaten **16-24a,b** gestattete, zeigten die Entschützungsreaktionen zu den Azobenzolalkanthiolen **25-33a,b** neue Probleme auf. Die Anwesenheit der sensitiven Azobenzol-Kopfgruppe führte dazu, dass zu hohe Reaktionstemperaturen oder aber auch die Verwendung mancher Entschützungsreagenzien in der Entstehung vieler Nebenprodukte resultierten, deren Abtrennung selten erfolgreich war. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei der Wahl der Entschützungsreagenzien der in *para*-Position befindliche Substituent der Azobenzol-Kopfgruppe zu berücksichtigen ist (*Tabelle 1*).

Die Entschützung des 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiols (**26a**) konnte zwar mit LiAlH_4 ^[108,109] und K_2CO_3 ^[110-112] erfolgreich durchgeführt werden, doch war im ersten Fall aufgrund der entstandenen Nebenprodukte die Ausbeute mit 21 % und im zweiten Fall die Bildung eines hohen Anteils an Disulfid Grund genug, nach weiteren Entschützungsverfahren zu suchen. Letztlich konnte Verbindung **26a** durch die Verwendung von katalytischen Mengen entgaster HCl (25 %-ig) in Methanol mit angemessenen Ausbeuten erhalten werden.^[113] Diese Art der Entschützung bewirkt jedoch bei der Darstellung des 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}propanthiols (**30b**) das Entstehen von großen Mengen an Verunreinigungen und Disulfid.

Während das 4-{4-[(4-Trifluormethylphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiol (**27a**) erfolgreich und ohne Nebenprodukte unter Verwendung von Dimethylamin^[113] erhalten wurde, führte diese Entschützungsverfahren bei der Darstellung des 4-[4-

(Phenyldiazenyl)phenyl]butanthiols (**28a**) und des 4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiol (**29a**) zu Rohproduktgemischen, in welchen die gewünschten Produkte nicht gefunden wurden.

Die Synthese des 4-{[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]diazenyl}benzonnitrils (**33b**) war insgesamt mit den meisten Problemen behaftet. Die Entschützung mittels K_2CO_3 resultierte in der Entstehung eines Gemisches aus Methyl 4-{[4-(3-mercaptopropyl)phenyl]diazenyl}benzoat (**32b**) und dem gewünschten Produkt 4-{[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]diazenyl}benzonnitril (**33b**). Trotz etlicher Aufreinigungsversuche konnte keine Möglichkeit gefunden werden, Verbindung **32b** aus dem Produktgemisch zu entfernen. Anschließend wurde überprüft, ob sich durch die Variation des Lösungsmittels die Nebenreaktion unterdrücken ließ. Dabei stellte sich heraus, dass bei Verwendung von Isopropanol überhaupt keine Reaktion eintrat und lediglich das Edukt zurückerhalten wurde. Mit Ethanol als Lösungsmittel entstand ein Produktgemisch aus dem Thiol **33b** und seinem entsprechenden Disulfid. Die letztlich erfolgreichen Entschützungsreaktionen und die bei den Synthesen der Azobenzolthiol-Moleküle vielfach auftretenden Aufreinigungsprobleme sind im Manuskript erläutert.

R	LiAlH ₄	Dimethylamin	K ₂ CO ₃	HCl/MeOH
CH ₃	++		++	
CF ₃		++	++	
OCF ₃	(+)		++	-
COOMe				+
CN			-	+
H		-	+	++
F		-		+
Cl		+		+
Br		+	++	

Tabelle 1: Effizienz der Entschützungsreagenzien in Abhängigkeit von der Kopfgruppe.

- = 0-20 % Ausbeute, (+) = 20-50 % Ausbeute, + = 50-80 % Ausbeute, ++ = 80-100% Ausbeute.

7.4 Zusammenfassung und Diskussion Azobenzolalkanthiolat-SAM

In diesem Kapitel sind ergänzend zu der vorliegenden Veröffentlichung^[95] die notwendigen synthetischen Vorarbeiten erläutert, welche die erfolgreiche Durchführung der im Manuskript beschriebenen und diskutierten Syntheserouten ermöglichen.

Dabei zeigte sich, dass die Nitrosoverbindungen **7-15** mit elektronenziehenden *para*-Substituenten am besten durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung katalytischer Mengen des Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrats darzustellen sind. Die Verwendung des Methyltrioxorheniums (VII) resultierte dagegen in der Azoxyverbindung (**41**). Die Darstellung des 4-Nitrosopyridins (**44**) ist unter Ammoniumheptamolybdat-Katalyse nur bedingt möglich. Ein Kupplungsversuch der Verbindung **44** mit *p*-Toluidin zum 4-(*p*-Tolyldiazenyl)pyridin (**45**) gelang nicht. Zu klären bleibt in diesem Fall, ob die Verwendung eines anderen Katalysators eine erfolgreiche Synthese von Verbindung **44** erlaubt. Zudem bleibt zu überprüfen, ob die Umsetzung von Verbindung **44** zum analogen Diazoniumsalz^[114,115] mit 4-Phenylbutylthioacetat zu dem gewünschten Azobenzolalkanthiol führen kann.

Erste Versuche, den Zugang zu Azobenzolalkanthiol-Molekülen per Diazotierung zu ermöglichen, beruhten auf der Erkenntnis, dass Azobenzolalkanthiol-Moleküle mit elektronendrückenden *para*-Substituenten nicht auf dem bisherigen Weg der Azokupplungsreaktion zwischen Amin- und Nitrosoverbindungen darstellbar sind. Obwohl es gelang, das 1-Methoxy-4-nitrosobenzol (**34**) unter hohen Ausbeuteverlusten zu generieren, verlief die anschließende Kupplungsreaktion zum 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**36a**) erfolglos. Eine Diazotierungsreaktion von Verbindung **1a** mit Phenol in Gegenwart von Triethylamin führte zu stark verunreinigtem 4-{4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**35a**). Wurde Kalium-*tert*-butanolat als alternative Base genutzt, so war kein Produkt zu isolieren.

Es wurde zudem der Versuch unternommen, statt der Schlüsselverbindung **1a** das 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (**39a**) darzustellen, was allerdings nur mit einer Ausbeute von 4 % gelang. Die Schlüsselverbindung **39a** hätte eine Kürzung der Syntheseroute zur Folge, da die kommerziell erhältlichen *para*-substituierten Anilinverbindungen nicht in ihre jeweiligen Nitrosoanaloga überführt werden

müssten. Dies bedingt allerdings, dass die *para*-substituierten Anilinverbindungen mit Nitrosoverbindungen unter Azokupplungsbedingungen umzusetzen sind. Aufgrund des synthetischen und aufreinigungstechnischen Aufwandes, welcher mit der Darstellung der Verbindungen **1a** und **39a** einherging, sollten Kupplungsversuche der Verbindungen **1a** oder **39a** erst erfolgen, wenn Vorversuche einer Azokupplung, mittels billiger und kommerziell erhältlicher Anilinverbindungen sowie einfach darstellbaren Nitrosoverbindungen, einen entsprechenden Erfolg versprochen. Somit erfolgte die Umsetzung des 4-(Trifluormethoxy)anilins und des 4-(Trifluormethyl)anilins mit *p*-Nitrosotoluol (**7**) zu den entsprechenden Produkten *p*-Tolyl-4-(trifluormethyl)phenyldiazens (**42**) und *p*-Tolyl-4-(trifluormethoxy)phenyldiazens (**43**). Die Synthesen der Verbindungen **42** und **43** verliefen mit guten Ausbeuten, weshalb die Kupplung des 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetats (**39a**) mit *p*-Toluidin zum 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)-phenyl]butylthioacetat (**16a**) versucht wurde. Das Scheitern der Darstellung von Verbindung **16a** führte zum Verwerfen dieses Syntheseansatzes.

Weiterhin wurden in diesem Kapitel die Synthesestufen, die für die Darstellung der Verbindungen **2a,b** notwendig waren, dokumentiert. Ausgehend von der *p*-Phenylbuttersäure wurde mittels einer Nitrierung die *p*-Nitrophenylbuttersäure (**38**) dargestellt. Durch zwei aufeinanderfolgende Reduktionen war aus dem erst entstehenden *p*-Nitrophenylbutanol (**2a**) das 4-Aminophenylbutanol (**3a**) zu erhalten. Bis auf die Synthese der *p*-Nitrophenylbuttersäure (**38**), bei der über 50 % *o*-Nitrophenylbuttersäure als Nebenprodukt entstehen, verliefen alle Reaktionen mit guten Ausbeuten. Da bei der Darstellung des *p*-Nitrophenylbutanols (**2a**) das teure Reduktionsmittel Borandimethylsulfid Verwendung fand, sollte die Synthese des 4-Aminophenylbutanols (**3a**) durch die Hydrierung des 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorids (**40**) unter Pd-Katalyse die Kosten senken. Zwar war Verbindung **40** darstellbar, doch scheiterte deren Reduktion zum 4-Aminophenylbutanol (**3a**), weshalb dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde. Im Falle der um eine CH₂-Gruppe verkürzten Aryl-Alkyl-Spacergerüste startete die Syntheseführung vom 4-Nitrobenzaldehyd. Nach dessen Umsetzung zum 4-Nitrozimtaldehyd (**37**) wurde dieser zunächst zum 4-Nitrozimtalkohol (**2b**) reduziert, dessen Hydrierung 4-Aminophenylpropanol (**3b**) ergab. Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, dass heißt die

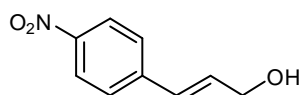
Nutzung eines MeOH/MC-Lösungsmittelgemisches bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, konnte die Ausbeute des 4-Nitrozimtalkohols (**2b**) von 48 % auf 78 % gesteigert werden. Die Entschützungsreaktionen zur Darstellung der Thiol-Moleküle erwiesen sich ebenfalls als problematisch. Dies war zum einen dadurch bedingt, dass aufgrund der temperaturempfindlichen Azobenzol-Kopfgruppe die Entschützung möglichst bei Raumtemperatur erfolgen musste. Weiterhin stellte sich heraus, dass das optionale Entschützungsreagenz vom *para*-ständigen Substituenten der Azobenzol-Kopfgruppe abhängig ist. So führte die Darstellung des 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiols (**26a**) mittels LiAlH_4 und K_2CO_3 zwar zum gewünschten Produkt, jedoch entstanden zu viele Verunreinigungen. Erst durch die säure-katalysierte Methanolyse von Verbindung **17a** konnte das gewünschte Produkt **26a** mit angemessenen Ausbeuten isoliert werden. Diese für Verbindung **26a** so erfolgreiche Synthesestrategie versagte dagegen wiederum bei der Entschützung des 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}propanthiols (**30b**), welches aber durch Aminolyse mit Dimethylamin zu erhalten war. Da die Darstellung des 4-{4-[(4-Trifluormethylphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiols (**27a**) ebenfalls mittels Dimethylamin funktionierte, wurde diese Entschütungsmethode für das 4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]butanthiol (**28a**) und das 4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiol (**29a**) genutzt, wobei sie dort zu einer Zersetzung der jeweiligen Edukte führte. Verbindung **28a** und **29a** waren analog Verbindung (**26a**) wieder durch saure Methanolyse der entsprechenden Thioacetate zu erhalten. Die Synthese des 4-{4-(3-Mercaptopropyl)phenyl}diazenyl}benzonnitrils (**33b**) gestaltete sich besonders schwierig. Die an sich milden Reaktionsbedingungen bei der Entschützung mit Methanol/ K_2CO_3 hatten bei Verbindung **33b** das Entstehen eines Gemisches der Verbindungen **33b** und **32b** zur Folge. Zur Einschränkung der Alkohololyse sollten unreaktivere Alkohole eingesetzt werden. Jedoch offenbarte sich bei der Verwendung von Isopropanol, dass überhaupt keine Reaktion stattfand, wogegen die Verwendung von Ethanol zu einem mit vielen Nebenprodukten kontaminierten Produktgemisch aus Thiol und Disulfid der Verbindung **33b** führte. Bis jetzt konnte noch kein Reagenz gefunden werden, mit dessen Hilfe das 4-{4-(3-Mercaptopropyl)phenyl}diazenyl}benzonnitril (**33b**) in ausreichender Reinheit zu erhalten ist. Letztlich konnte das Projekt insofern zu einem vorläufigen Ende gebracht werden, als dass es gelang, alle Azobenzolalkanthiol-Moleküle mit den

folgenden *para*-Substituenten, -CH₃, -H, -CF₃, -OCF₃, -Cl, -Br, -F, -COOMe, -CN, und den unterschiedlich langen Alkanketten, (CH₂)₃ und (CH₂)₄, zu synthetisieren.

7.5 Experimentaltteil Azobenzolalkanthiolat-SAM

Die erfolgreich durchgeführten Synthesen der Verbindungen **1a,b-33a,b** sind ausführlich im Experimentaltteil des Manuskripts beschrieben. Nachfolgend werden alle Zusatzversuche, die der Optimierung der Reaktionsbedingungen dienen und inhaltlich nicht im Manuskript unterzubringen waren, aufgeführt.

7.5.1 Darstellung von 4-Nitrozimtalkohol (2b)



In Anlehnung an Literatur.^[101]

Zu einer Lösung von 4-Nitrozimtaldehyd (**37**) (82.6 g, 466 mmol) in THF (150 mL) und Ethanol (300 mL) wurde in kleinen Portionen Natriumborhydrid (10.0 g, 264 mmol) gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (22 mL), das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (600 mL) und Wasser (200 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 300 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als brauner Feststoff erhalten (88.8 g, 496 mmol, 106 % Ausbeute). Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation in Methylcyclohexan (1000 mL). Das Produkt wurde als gelb-brauner Feststoff erhalten (54.7 g, 305 mmol, 65 % Ausbeute). Die weitere Aufreinigung des Produktes erfolgte, in dem die Substanz in Ethanol (600 mL) gelöst und zum Sieden erhitzt wurde. In der Siedehitze wurde Wasser (350 mL) zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Impfkristallen und Aktivkohle versetzt, die Lösung filtriert und das Filtrat über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde von der ausfällenden

Substanz abdekantiert und mit Wasser versetzt, bis sich ein gelber Niederschlag bildete. Durch eine Filtration konnte das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

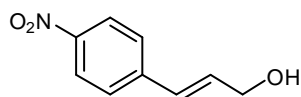
Ausbeute: 40.4 g (225 mmol, 48 %).

Summenformel: C₉H₉NO₃

Molmasse: 179.2 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.18 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₂), 7.51 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₃), 6.72 (dt, ³J_{HH} = 16.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, CH=CHCH₂OH), 6.54 (dt, ³J_{HH} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H, CH=CHCH₂OH), 4.40 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, CH=CHCH₂OH), 1.65 (s, 1H, CH=CHCH₂OH).

7.5.2 Optimierte Darstellung von 4-Nitrozimtalkohol (2b)



In Anlehnung an Literatur.^[102]

In eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 4-Nitrozimtaldehyd (**37**) (69.7 g, 393 mmol) in MC/ Methanol (1:1, 800 mL) wurde Natriumborhydrid (14.9 g, 393 mmol) gegeben. Nachdem die Temperatur für 1 h bei -78 °C gehalten wurde, konnte die Lösung langsam auftauen. Bei einer Temperatur von -65 °C erfolgte die Zugabe von konzentrierter Salzsäure, bis ein pH-Wert von 6 erreicht wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in EE (600 mL) und Wasser (200 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit EE (3 x 300 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 54.9 g (306 mmol, 78 %).

Summenformel: C₉H₉NO₃

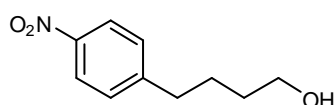
Molmasse: 179.2 g/mol

Schmelzpunkt: 125-127 °C (Lit.: 127-128 °C).^[101]

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, H_2), 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, H_3), 6.72 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 6.54 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 4.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 1.65 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 146.98 (C_1), 143.25 (C_4), 133.57 ($\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 128.28 ($\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 126.92 (C_3), 124.02 (C_2), 63.10 ($\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$).

7.5.3 Darstellung von 4-Nitrophenylbutanol (2a)



In Anlehnung an Literatur.^[99]

Zu einer in einem Eisbad gekühlten Lösung von 4-Nitrophenylbuttersäure (**38**) (47.3 g, 226 mmol) in absolutem THF (180 mL) wurde tropfenweise $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ (22.8 g, 300 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss in einem Eisbad gekühlt und tropfenweise mit Methanol (100 mL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Chloroform (300 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 200 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 44.6 g (228 mmol, 101 % Ausbeute, kontaminiert mit Lösungsmittelresten).

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$

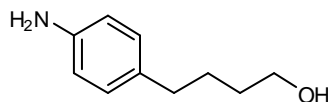
Molmasse: 195.2 g/mol

ν_{max} (**KBr**)/ cm^{-1} 3360 ($\nu_{\text{(O-H)}}$), 2940 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2863 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 1604 ($\nu_{\text{(C-C ar)}}$), 1516 ($\nu_{\text{(NO}_2\text{)}}$), 1459 ($\delta_{\text{(-CH}_2\text{)}}, \delta_{\text{(-CH}_3\text{)}}$), 1346, 1180, 1110, 1061.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, H_2), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, H_3), 3.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.82-1.43 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 150.27 (C_4), 146.02 (C_1), 129.01 (C_3), 123.37 (C_2), 62.09 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 35.32 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 31.84 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 26.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

7.5.4 Darstellung von 4-Aminophenylbutanol (3a), (Allgemeine Arbeitsvorschrift)



In Anlehnung an Literatur.^[99]

4-Nitrophenylbutanol (**2a**) (5.0 g, 26 mmol) wurde in Methanol (40 mL) gelöst. Zwei Spatelspitzen Pd/C (5-10% Pd und ca. 54% Wasser) wurden mit THF wasserfrei gewaschen in THF suspendiert und zur Eduktlösung gegeben. Der Autoklav wurde mit Argon gespült, das Glasrohr mit der Reaktionslösung eingesetzt und letztlich verschlossen. Im Anschluss wurde der Autoklav dreimal mit Wasserstoff gespült und dann Wasserstoff mit 50 bar auf die Reaktionslösung aufgepresst. Die Lösung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, der Autoklav vorsichtig belüftet und die Reaktionslösung über Celite filtriert. Die Celite wurde mit Methanol produktfrei gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das licht- und luftempfindliche Produkt wurde als beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.3 g (26 mmol, 100 % Ausbeute kontaminiert mit Lösungsmittelresten).

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$

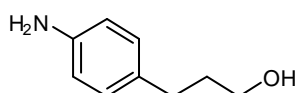
Molmasse: 165.2 g/mol

Schmelzpunkt: 69-71 °C (Lit.: 71-72 °C).^[116]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H_3), 6.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H_2), 3.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.80 (s, 2H, NH_2), 2.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.69-1.52 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 144.05 (C_1), 132.44 (C_4), 129.10 (C_3), 115.23 (C_2), 62.78 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 34.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 32.24 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 27.75 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

7.5.5 Darstellung von 4-Aminophenylpropanol (**3b**)



In Anlehnung an Literatur.^[99]

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog der Darstellung von 4-Aminophenylbutanol (**3a**) aus 4-Nitrozimtalkohol (**2b**) (17.5 g, 98 mmol). Das licht- und luftempfindliche Produkt wurde als gelbbraunes Öl erhalten.

Ausbeute: 13.9 g (92 mmol, 94 % Ausbeute).

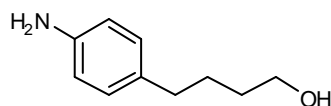
Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$

Molmasse: 151.2 g/mol

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H_3), 6.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H_2), 3.64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.00 (s, 2H, NH_2), 2.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.88-1.78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 144.19 (C_1), 131.82 (C_4), 129.11 (C_3), 115.29 (C_2), 62.23 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 34.43 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 31.12 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

7.5.6 Versuchte Darstellung von 4-(4-Aminophenyl)butanol (**3a**)



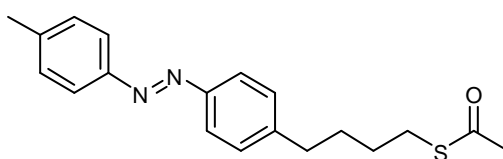
Zu einer Lösung von 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorid (**40**) (4.3 g, 19 mmol) in THF (50 mL) wurde Ethyldiisopropylamin (2.5 g, 19 mmol) gegeben. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog der Darstellung von 4-Aminophenylbutanol (**3a**). Die Reaktionslösung wurde über einen Faltenfilter filtriert. Der Filter wurde

mit MC gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Summenformel: C₁₀H₁₅NO

Molmasse: 165.2 g/mol

7.5.7 Versuchte Darstellung von 4-[4-(*p*-Tolyldiazenyl)phenyl]butylthioacetat (16a)

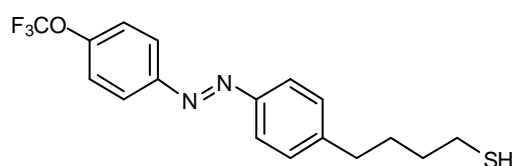


Zu einer Lösung von 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (**39a**) (0.02 g, 0.08 mmol) in entgaster Essigsäure (8 mL) wurde *p*-Toluidin (0.01 g, 0.09 mmol) gegeben. Die Lösung wurde für 14 d bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MC (100 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen, die organische Phase isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Summenformel: C₁₉H₂₂N₂OS

Molmasse: 362.5 g/mol

7.5.8 Darstellung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-butanthiol (26a)



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0.4 g, 10.5 mmol) in absolutem THF (20 mL) wurde eine Lösung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)-

diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**17a**) (1.1 g, 2.8 mmol) in absolutem THF (30 mL) getropft. Die Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit konzentrierter Salzsäure (4 mL) vorsichtig angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (0.9 g) säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ MC (9:1 > 4:1 > 1:1 > 1:4 > MC) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.2 g (0.6 mmol, 21 %).

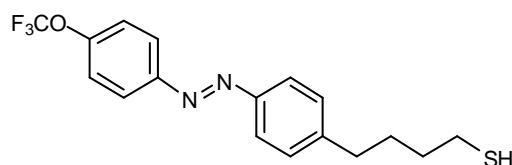
Summenformel: C₁₇H₁₇F₃N₂OS

Molmasse: 354.4 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.95 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H, H₂), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₂), 7.35 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H₃), 7.33 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H₃), 2.72 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 2.57 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 1.90-1.55 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH).

¹⁹F NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: -57.68.

7.5.9 Darstellung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-butanthiol (**26a**)



Zu einer Lösung von 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-butylthioacetat (**17a**) (0.10 g, 0.25 mmol) in absolutem Methanol (40 mL) wurde entgastes K₂CO₃ (0.30 g, 2.2 mmol) gegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 2 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit MC (100 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das

Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (0.10 g). Es wurde ein Produktgemisch (orangefarbener Feststoff aus Thiol und Disulfid) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Rohausbeute: 0.10 g.

Summenformel: C₁₇H₁₇F₃N₂OS

Molmasse: 354.4 g/mol

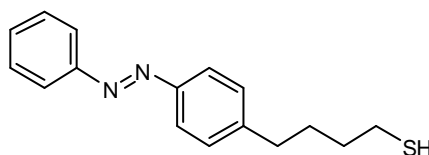
Folgende Peaks konnten dem 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butanthiol (**26a**) zugeordnet werden:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆), δ [ppm]: 7.99 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₂), 7.78 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H, H₂), 7.01 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₃), 6.92 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H₃), 2.28 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 2.10 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 1.42-1.20 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH), 1.05 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, CH₂CH₂CH₂CH₂SH).

Folgende Peaks konnten dem 4-{4-[(4-Trifluormethoxyphenyl)diazenyl]phenyl}butyldisulfid zugeordnet werden:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆), δ [ppm]: 7.98 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 4H, H₂), 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 4H, H₂), 7.04 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4H, H₃), 6.92 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4H, H₃), 2.46 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, (CH₂CH₂CH₂S)₂), 2.34 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, (CH₂CH₂CH₂S)₂), 1.63-1.43 (m, 4H, (CH₂CH₂CH₂S)₂).

7.5.10 Versuchte Darstellung von 4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]butanthiol (**28a**)



Zu einer Lösung von 4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]butylthioacetat (**19a**) (1.1 g, 3.5 mmol) in absolutem Ethanol (40 mL) wurde reines Dimethylamin (1.2 g, 26.8 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die

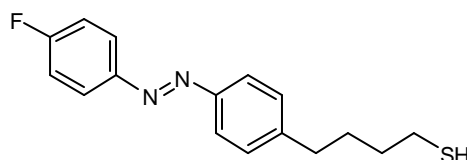
wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde versucht das Rohprodukt (1.0 g, orangefarbener Feststoff) per Dampfkristallisation zu reinigen. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

Rohusbeute: 1.0 g.

Summenformel: C₁₆H₁₈N₂S

Molmasse: 270.4 g/mol

7.5.11 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}-butanthiol (29a)



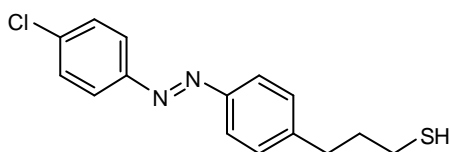
Zu einer Lösung von 4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}butylthioacetat (**20a**) (0.71 g, 2.1 mmol) in absolutem Ethanol (50 mL) wurde reines Dimethylamin (1.0 g, 22.2 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (0.59 g, orangefarbener Feststoff) versucht per Dampfkristallisation zu reinigen. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 0.59 g.

Summenformel: C₁₆H₁₇FN₂S

Molmasse: 288.4 g/mol

7.5.12 Darstellung von 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}propanthiol (30b)



Zu einer Suspension von 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}propylthioacetat (**21b**) (1.0 g, 3.0 mmol) in absolutem Methanol (70 mL) wurde entgaste Salzsäure (25%-ig, 5 mL) gegeben. Die Suspension wurde 2 h auf 80 °C erhitzt, 24 h bei 50 °C und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (0.9 g, Rohausbeute). Aufgrund der unvollständigen Entschützung der Verbindung **21b** zum 3-{4-[(4-Chlorphenyl)diazenyl]phenyl}propanthiol (**30b**) wurde das Rohprodukt nochmals in absolutem Methanol (140 mL) aufgenommen und mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 5 mL) versetzt. Die Suspension wurde 2 h auf 80 °C erhitzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben. Das Rohprodukt (0.9 g) wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ MC (9:1 > 4:1 > 1:1 > 1:4 > MC) gereinigt. Die Produkte wurden als orangefarbene Feststoffe erhalten.

Ausbeute: 0.3 g (1.0 mmol, 33 % Ausbeute Thiol).

0.3 g (0.5 mmol, 34 % Ausbeute Disulfid).

Summenformel: C₁₅H₁₅ClN₂S

DC (Kieselgel 60, PE/Et₂O (9:1), UV-aktiv): R_f = 0.38 (intensiv, Gelbfärbung),
0.28 (intensiv, Hellgelbfärbung).

Obwohl die isolierten Thiol- und Disulfid-Fractionen jeweils zwei DC-Punkte zeigen, sind im NMR entweder nur Peaks des Thiols oder des Disulfids zu finden.

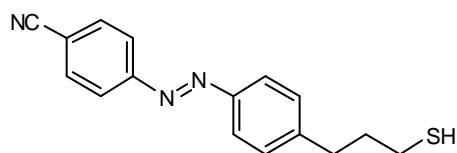
Molmasse: 290.8 g/mol

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.86 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₂), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₂'), 7.48 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₃'), 7.33 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₃),

2.82 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.57 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.05-1.91 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.39 (t, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.84 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 4H, H_2), 7.83 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 4H, H_2'), 7.47 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 4H, H_3), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 4H, H_3'), 2.80 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$), 2.70 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$), 2.14-1.98 (m, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$).

7.5.13 Versuchte Darstellung von 4-[[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]diazenyl]benzonitril (**33b**)



Zu einer Lösung von 3-{4-[(4-Cyanophenyl)diazenyl]phenyl}propylthioacetat (**24b**) (0.74 g, 2.2 mmol) in absolutem Methanol (50 mL) wurde entgastes K_2CO_3 (2.72 g, 19.5 mmol) gegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 8 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (0.72 g) säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ MC (9:1 > 4:1 > 1:1 > 1:4 > MC, MC + 2% > 5% > 10% > 50% > 100% Et_2O) gereinigt. Es wurde ein Produktgemisch als orangefarbener Feststoff erhalten.

Rohausbeute: 0.61 g.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$

Molmasse: 281.4 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.97 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2H, H_2), 7.89 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, H_2), 7.80 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2H, H_3), 7.36 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, H_3), 2.83 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.57 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H,

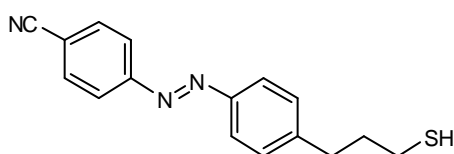
CH₂CH₂CH₂SH), 2.05-1.91 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂SH), 1.39 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂SH).

Folgende zusätzlich auftretende Peaks konnten identifiziert werden:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.17 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz), 3.96 (s).

Diese Peaks sind Methyl 4-[[4-(3-mercaptopropyl)phenyl]diazenyl]benzoat (**32b**) zuzuordnen.

7.5.14 Versuchte Darstellung von 4-[[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]diazenyl]benzonitril (**33b**)



Zu einer Lösung von 3-{4-[(4-Cyanophenyl)diazenyl]phenyl}propylthioacetat (**24b**) (0.05 g, 0.15 mmol) in entgastem Isopropanol (40 mL) wurde entgastes K₂CO₃ (0.16 g, 1.16 mmol) gegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 3 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit MC (100 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde das Edukt (orangefarbener Feststoff) zurückerhalten.

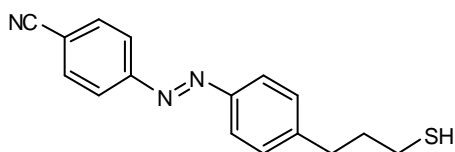
Rohausbeute: 0.04 g (0.12 mmol, 80% Rückgewinnung).

Summenformel des Edukts: C₁₈H₁₇N₃OS

Molmasse des Edukts: 323.4 g/mol

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆), δ [ppm]: 7.90 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₂), 7.55 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₂), 7.02 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₃), 6.96 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H₃), 2.70 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 2.37 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 1.89 (s, 3H, CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 1.72-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂SCOCH₃).

7.5.15 Darstellung von 4-[[4-(3-Mercaptopropyl)phenyl]diazenyl]benzonitril (33b)



Zu einer Lösung von 3-{4-[(4-Cyanophenyl)diazenyl]phenyl}propylthioacetat (**24b**) (0.05 g, 0.15 mmol) in absolutem Ethanol (40 mL) wurde entgastes K_2CO_3 (0.16 g, 1.16 mmol) gegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgaster Salzsäure (25%-ig, 3 mL) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit MC (100 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein Produktgemisch (orangefarbener Feststoff) aus Thiol und Disulfid erhalten.

Rohausbeute: 0.06 g.

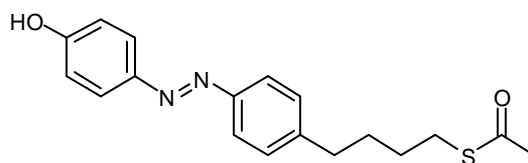
Summenformel: $C_{16}H_{15}N_3S$

Molmasse: 281.4 g/mol

1H NMR (300 MHz, C_6D_6), δ [ppm]: 7.92 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, H_2), 7.55 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2H, H_2), 7.01 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H, $H_{3,3}$), 2.55-2.30 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2S$), 1.93-1.71 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2S$).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6), δ [ppm]: 7.92 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, H_2), 7.55 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2H, H_2), 7.01 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H, $H_{3,3}$), 2.55-2.30 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2SH$), 2.08 (q, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2SH$), 1.93-1.71 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2SH$), 1.05 (t, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, $CH_2CH_2CH_2SH$).

7.5.16 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]phenyl}-butylthioacetat (35a)



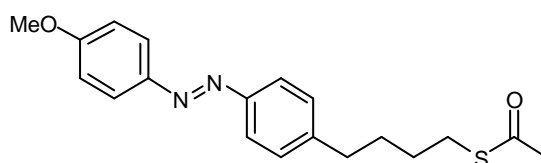
Zu einer Lösung von 4-(4-Aminophenyl)butylthioacetat (**1a**) (3.1 g, 13.9 mmol) in absolutem MC (40 mL) wurde Trifluoressigsäure (4.4 g, 38.9 mmol) gegeben. Die Lösung wurde auf -30 °C gekühlt und dann mit Isoamylnitrit (2.6 g, 22.3 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 45 min bei -20 °C gerührt, mit Phenol (2.1 g, 22.3 mmol) versetzt und weitere 20 min bei -20 °C gerührt. Anschließend folgte, bei konstanter Temperatur von -20 °C, die vorsichtige Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat (9.0 g, 80.2 mmol). Die Lösung wurde für 30 min bei -20 °C gehalten, mit Ammoniumchloridlösung versetzt und anschließend mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wurde isoliert und mit Wasser (100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (5.0 g, bräunlicher Feststoff) säulenchromatographisch an Kieselgel zuerst mit MC + 1% MeOH und danach an Kieselgel mit MC gereinigt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 5.0 g.

Summenformel: C₁₈H₂₀N₂O₂S

Molmasse: 328.4 g/mol

7.5.17 Versuchte Darstellung von 4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-butylthioacetat (36a)



Zu einer Lösung von 4-(4-Aminophenyl)butylthioacetat (**1a**) (1.6 g, 7.2 mmol) in entgaster Essigsäure (30 mL) wurde 1-Methoxy-4-nitrosobenzol (2.3 g, 16.7 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt, das

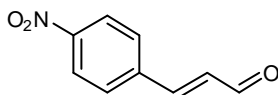
Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (2.3 g, gelbliches Öl) säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/MC (9:1 > 7:3 > 1:1 > 3:7, 100% MC) gereinigt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 2.3 g.

Summenformel: C₁₉H₂₂N₂O₂S

Molmasse: 342.5 g/mol

7.5.18 Darstellung von *p*-Nitrozimtaldehyd (37)



In Anlehnung an Literatur.^[100]

4-Nitrobenzaldehyd (100.0 g, 662 mmol) wurde gemörsert und in Acetaldehyd (192.7 g, 4.4 mol) suspendiert. Die weißgelbe Suspension wurde auf 5-7 °C gekühlt und tropfenweise mit einer methanolischen KOH-Lösung (25 %, 4.7 mL) versetzt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von Acetanhydrid (172.8 g, 1.7 mol). Das Gemisch wurde 1 h unter Reflux erhitzt und auf Wasser (600 mL) gegossen. Nach der Zugabe von HCl (4 M, 240 mL) wurde die Lösung für 0.5 h zum Sieden erhitzt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Der entstandene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (1.0 L) gewaschen (164.5 g, 929 mmol). Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation in Ethanol (900 mL). Das Produkt wurde als beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 84.6 g (477 mmol, 72 %).

Summenformel: C₉H₇NO₃

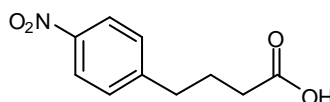
Molmasse: 177.2 g/mol

Schmelzpunkt: 139-141 °C (Lit.: 140-141 °C)^[100].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 9.77 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH=CHCHO), 8.27 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₂), 7.73 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₃), 7.54 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, CH=CHCHO), 6.80 (dd, ³J_{HH} = 16.1 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH=CHCHO).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 192.75 (CH=CHCHO), 148.91 (CH=CHCHO), 148.77 (C₁), 139.92 (C₄), 131.67 (CH=CHCHO), 129.00 (C₃), 124.24 (C₂).

7.5.19 Darstellung von 4-Nitrophenylbuttersäure (38)



In Anlehnung an Literatur.^[98]

p-Phenylbuttersäure (100 g, 609 mmol) wurde vorsichtig und in kleinen Portionen in auf -40 °C gekühlter Salpetersäure (100 %-ig, 180 mL) suspendiert. Die Temperatur wurde, bis der Feststoff komplett aufgelöst war, bei -30 °C gehalten. Die Lösung wurde bei einer Temperatur von -10 °C noch weitere 15 min gerührt anschließend auf Eis (500 mL) gegeben. Die wässrige Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, der dabei ausfallende farblose Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Um Salpetersäurereste vollständig zu entfernen, wurde der Feststoff in Wasser aufgenommen (300 mL), zum Sieden erhitzt und mittels eines Eisbades wieder abgekühlt. Danach wurde die wässrige Suspension nochmals zum Sieden erhitzt und auf Eis (300 mL) geschüttet. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet (130.0 g, 621 mmol). Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte durch zweimalige Umkristallisation in Benzol (1.: 100 mL, 2.: 40 mL). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 47.3 g (226 mmol, 37 %).

Summenformel: C₁₀H₁₁NO₄

Molmasse: 209.2 g/mol

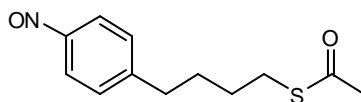
Schmelzpunkt: 85-87 °C (Lit.: 93 °C).^[98]

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 2947 ($\nu_{(-\text{CH}_3), \nu_{(-\text{CH}_2)}$), 2659 ($\nu_{(\text{COO-H})}$), 1702 ($\nu_{(\text{C=O})}$), 1597 ($\nu_{(\text{C-C ar})}$), 1515 ($\nu_{(\text{NO}_2)}$), 1450 ($\delta_{(-\text{CH}_2)}, \delta_{(-\text{CH}_3)}$), 1416, 1347, 1275 ($\nu_{(\text{NO}_2)}$), 1230 ($\nu_{(\text{NO}_2)}$), 1188, 1105.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 11.24 (s, 1H, CH₂CH₂CH₂COOH), 8.14 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₂), 7.34 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₃), 2.79 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂COOH), 2.40 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂COOH), 2.05-1.93 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂COOH).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 179.51 (CH₂CH₂CH₂COOH), 148.58 (C₄), 146.49 (C₁), 129.23 (C₃), 123.67 (C₂), 34.77 (CH₂CH₂CH₂COOH), 33.10 (CH₂CH₂CH₂COOH), 25.60 (CH₂CH₂CH₂COOH).

7.5.20 Darstellung von 4-(4-Nitrosophenyl)butylthioacetat (39a)



Zu einer Lösung von 4-(4-Aminophenyl)butylthioacetat (**1a**) (0.45 g, 2.0 mmol) in MeOH (15 mL) wurde Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat (0.11 g, 0.09 mmol), gelöst in Wasser (10 mL), gegeben. Die resultierende Suspension wurde auf 0 °C gekühlt, mit Wasserstoffperoxid (30 %, 2.5 mL) versetzt und für 4 h bei 0 °C gerührt, bevor die Zugabe von Wasser (100 mL) erfolgte. Die wässrige Lösung wurde mehrfach mit MC (200 mL) extrahiert und die organische Phase mit Wasser (100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit MC/ Et₂O (9:1 > 7:3 > 1:1 > 3:7, 100 % Et₂O, 100 % Et₂O + 1 % MeOH) gereinigt. Das Produkt (**39a**) wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.02 g (0.08 mmol, 4 %).

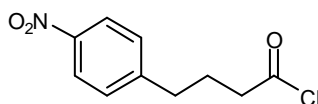
Summenformel: C₁₂H₁₅NO₂S

Molmasse: 237.3 g/mol

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 2930 ($\nu_{(-CH_3)}$, $\nu_{(-CH_2)}$), 2858 ($\nu_{(-CH_2)}$), 1726 ($\nu_{(C=O)}$), 1691 ($\nu_{(C=O)}$), 1600 ($\nu_{(C-C \text{ ar})}$), 1519 ($\nu_{(NO \text{ ar})}$), 1459 ($\delta_{(-CH_2)}$, $\delta_{(-CH_3)}$), 1346, 1135, 1110.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.14 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₂), 7.32 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H₃), 2.89 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 2.73 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 2.33 (s, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃), 1.84-1.50 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃).

7.5.21 Darstellung von 4-(4-Nitrophenyl)butanoylchlorid (40)



4-(4-Nitrophenyl)buttersäure (**38**) (5.0 g, 24 mmol) wurde in Thionylchlorid (20 mL) gelöst, für 0.5 h auf 60 °C erhitzt und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von drei Tropfen DMF wurde die Lösung für 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das Rohprodukt (5.9 g, 22 mmol) mittels einer Kugelrohrdestillation gereinigt (130 °C). Das Produkt wurde als orangefarbenes Öl erhalten.

Ausbeute: 4.3 g (19 mmol, 79 %).

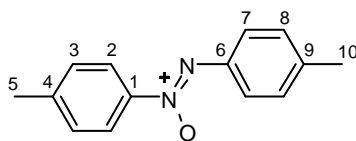
Summenformel: C₁₀H₁₀ClNO₃

Molmasse: 227.6 g/mol

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 2928 ($\nu_{(-CH_3)}$, $\nu_{(-CH_2)}$), 2855 ($\nu_{(-CH_2)}$), 1796 ($\nu_{(C=O)}$), 1600 ($\nu_{(C-C \text{ ar})}$), 1520 ($\nu_{(NO_2 \text{ ar})}$), 1458 ($\delta_{(-CH_2)}$, $\delta_{(-CH_3)}$), 1403, 1346, 1180, 1110, 1055.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.17 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₂), 7.34 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H₃), 2.93 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂COCl), 2.80 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂COCl), 2.18-1.96 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂COCl).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 192.86 (CH₂CH₂CH₂COCl), 167.56 (C₄), 154.12 (C₁), 148.71 (C₃), 143.39 (C₂), 65.52 (CH₂CH₂CH₂COCl), 53.62 (CH₂CH₂CH₂COCl), 45.56 (CH₂CH₂CH₂COCl).

7.5.22 Darstellung von *p,p'*-Azoxytoluol (41)

Zu einer Lösung von *p*-Toludin (5.0 g, 47 mmol) in MeOH (50 mL) wurde Wasserstoffperoxid (30%, 15 mL) und Methyltrioxorhenium(VII) (0.2 g, 0.8 mmol) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene, gelbe Feststoff abfiltriert und mit wässriger Methanollösung (50 %-ig) gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisation in Methanol gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

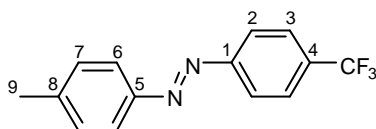
Ausbeute: 2.0 g (8.8 mmol, 38 %).

Summenformel: C₁₄H₁₄N₂O

Molmasse: 226.1 g/mol

Schmelzpunkt: 67-68 °C (Lit.: 70 °C)^[117].

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.18 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, H₂), 8.11 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₇), 7.29 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 4H, H_{3,8}), 2.44 (s, 3H, H₅), 2.42 (s, 3H, H₁₀).

7.5.23 Darstellung von *p*-Tolyl-4-(trifluormethyl)phenyldiazen (42)

Zu einer Lösung von *p*-Trifluormethylanilin (0.29 g, 1.8 mmol) in entgaster Essigsäure (5 mL) wurde *p*-Nitrosotoluol (**7**) (0.38 g, 3.1 mmol) gegeben. Die entstehende rötliche Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen, die organische Phase isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das

Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde als orange-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.42 g (1.6 mmol, 89 %).

Summenformel: C₁₄H₁₁F₃N₂

Molmasse: 264.3 g/mol

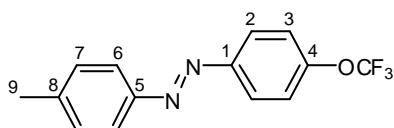
Schmelzpunkt: 136-138 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.99 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, H₂), 7.88 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H₆), 7.78 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H₃), 7.34 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H₇), 2.46 (s, 3H, H₉).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 154.52 (C₁), 150.59 (C₅), 142.56 (C₈), 131.90 (q, ³J_{CF} = 32.5 Hz, F-C₄), 129.84 (C₇), 126.21 (q, ³J_{CF} = 3.8 Hz, C₃), 123.98 (q, ¹J_{CF} = 272.3 Hz, CF₃), 123.20 (C₆), 122.88 (C₂), 21.51 (CH₃).

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: -62.48.

7.5.24 Darstellung von *p*-Tolyl-4-(trifluormethoxy)phenyldiazen (43)



p-Trifluormethoxyanilin (0.30 g, 1.7 mmol) und *p*-Nitrosotoluol (**7**) (0.39 g, 3.3 mmol) wurden analog der Vorschrift für **42** umgesetzt. Die entstehende rötliche Suspension wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde analog der Vorschrift für **42** durchgeführt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ MC (9:1). Das Produkt wurde als orange-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.45 g (1.6 mmol, 94 %).

Summenformel: C₁₄H₁₁F₃N₂O

Molmasse: 280.3 g/mol

Schmelzpunkt: 85-87 °C.

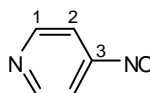
ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} 2926 ($\nu_{(\text{C-H ar})}$), 1602 ($\nu_{(\text{C-C ar})}$), 1493, 1464 ($\delta_{(-\text{CH}_2)}$, $\delta_{(-\text{CH}_3)}$), 1414, 1384, 1272, 1219, 1165, 847 ($\delta_{(-\text{CH}_3)}$), 828 ($\gamma_{(-\text{CH}_3)}$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, H_6), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, H_2), 7.39-7.29 (m, 4H, $\text{H}_{3,7}$), 2.45 (s, 3H, H_9).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 150.87 (C_5), 150.65 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz, F- C_4), 150.58 (C_1), 142.02 (C_8), 129.79 (C_7), 124.18 (C_6), 122.98 (C_2), 120.44 (q, $^1J_{\text{CF}} = 257.9$ Hz, C_3), 21.13 (CH_3).

$^{19}\text{F NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: -58.00.

7.5.25 Darstellung von 4-Nitrosopyridin (44)



Zu einer Lösung von 4-Aminopyridin (5.0 g, 53 mmol) in Methanol (30 mL) wurde eine Lösung von Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat (1.6 g, 1.3 mmol) in Wasser (40 mL) gegeben. Die entstehende Suspension wurde auf 0°C gekühlt und mit H_2O_2 (35%, 22 mL) versetzt. Die Lösung wurde für 24 h bei 0°C gerührt und anschließend mit Wasser (25 mL) versetzt. Der entstandene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser (15 mL) und kaltem MeOH (15 mL) gewaschen.

Ausbeute: 3.3 g.

Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 108.1 g/mol und 124.1 g/mol

Schmelzpunkt: $83\text{-}85^\circ\text{C}$.

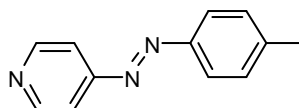
ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} 3301, 3178, 1629 ($\nu_{(\text{N=O})}$), 1588 ($\nu_{(\text{C-C ar})}$), 1515 ($\nu_{(\text{C-C ar})}$), 1445 ($\nu_{(\text{N=O})}$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.99 (md, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, H_1), 6.53 (md, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, H_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 155.68 (C_3), 146.62 (C_1), 108.70 (C_2).

m/z (EI) 124 (54%, C₅H₄N₂O₂), 108 (40%, M⁺), 94 (100%, C₅H₆N), 78 (38%, C₅H₄N⁺).

7.5.26 Versuchte Darstellung von 4-(*p*-Tolyldiazenyl)pyridin (**45**)



Zu einer Lösung des 4-Nitrosopyridin-haltigen Gemisches (**44**) (1.0 g) in entgaster Essigsäure (20 mL) wurde *p*-Toluidin (1.5 g, 12.4 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde über Kieselgel säulenfiltriert und am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde eine schwarz-rötliche Lösung isoliert, die jedoch kein Produkt enthielt.

Rohausbeute: 0.3 g.

Summenformel: C₁₂H₁₁N₃

Molmasse: 197.2 g/mol

Literatur Azobenzolalkanthiolat-SAM

- [1] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438-6462.
- [2] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [3] F. Schreiber, *J. Phys.:Condens. Matter* **2004**, *16*, 881-900.
- [4] V. Chechik, M. C. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1161-1171.
- [5] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Physics Today* **2003**, 43-49.
- [6] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 519-525.
- [7] J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steurman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. Delonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 261-279.
- [8] F. Müller, U. B. Kaupp, *Naturwissenschaften* **1998**, *85*, 49-61.
- [9] N. C. Rockwell, Y.-S. Su, J. C. Lagarias, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2006**, *57*, 837-858.
- [10] B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863-1874.
- [11] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777-1788.
- [12] S. Saita, T. Yamaguchi, T. Kawai, M. Irie, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2300-2306.
- [13] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [14] C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475-2532.
- [15] M. V. Voinova, M. Jonson, *Biosens. Bioelectr.* **2004**, *20*, 1106-1110.
- [16] P. Hrobárik, I. Sigmundová, P. Zahradník, *Synthesis* **2005**, *4*, 600-604.
- [17] G. Socol, I. N. Mihailescu, A.-M. Albu, S. Antohe, F. Stanculescu, A. Stanculescu, L. Mihut, N. Preda, M. Socol, O. Rasoga, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5611-5614.
- [18] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875-1890.

- [19] B. Stiller, P. Karageorgiev, E. Perez-Enciso, M. Velez, S. Vieira, J. Reiche, G. Knochenhauer, D. Prescher, L. Brehmer, *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 549-551.
- [20] Z. Sekkat, *Photoreactive Organic Thin Films*, Academic, New York, **2002**, Ed. Z. Sekkat, W. Knoll, Ch. 3, 64-102.
- [21] M. Elbing, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenko, M. Zharnikov, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2972-2983.
- [22] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481-493.
- [23] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [24] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 232-236.
- [25] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915-1925.
- [26] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*, 11691-11700.
- [27] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature* **1993**, *361*, 428-430.
- [28] M. Kawamoto, T. Aoki, N. Shiga, T. Wada, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 564-572.
- [29] J. Bredenbeck, J. Helbing, R. Behrendt, C. Renner, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8654-8660.
- [30] S. Spörlein, H. Carstens, H. Satzger, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan, W. Zinth, J. Wachtveitl, *PNAS* **2002**, *99*, 7998-8002.
- [31] S. Jurt, A. Aemissegger, P. Güntert, O. Zerbe, D. Hilvert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6445-6448.
- [32] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407-3409.
- [33] G. Fuchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337-16345.
- [34] A. W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1298-1300.
- [35] H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248-258.
- [36] N. Biswas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5555-5566.
- [37] B. Stiller, G. Knochenhauer, E. Markava, D. Gustina, I. Muzikante, P. Karageorgiev, L. Brehmer, *Mater. Sci. Eng.* **1999**, *C 8-9*, 385-389.

- [38] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739-4743.
- [39] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2327-2341.
- [40] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3234-3243.
- [41] F. Leyßner, *Diplomarbeit* **2007**, Freie Universität Berlin.
- [42] P. Ahonen, D. J. Schiffrin, J. Paprotny, K. Kontturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 651-658.
- [43] A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, W. Fuß, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 520-522.
- [44] R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555-562.
- [45] L.-Y. Yang, M. Harigai, Y. Imamoto, M. Kataoka, T.-I. Ho, E. Andrioukhina, O. Federova, S. Shevyakov, R. S. H. Liu, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 874-882.
- [46] M. Andresen, M. C. Wahl, A. C. Stiel, F. Gräter, L. V. Schäfer, S. Trowitzsch, G. Weber, C. Eggeling, H. Grubmüller, S. W. Hell, S. Jakobs, *PNAS* **2005**, *102*, 13070-13074.
- [47] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13338-13341.
- [48] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, C. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1985-1989.
- [49] E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 950-956.
- [50] C. Nonnenberg, H. Gaub, I. Frank, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1455-1461.
- [51] I.K. Lednev, T.-Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, S. Umapathy, R. E. Hester, J. N. Moore, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 68-74.
- [52] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, L. C. Abbott, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9161-9166.
- [53] A. Sun, J. Lahann, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1555-1561.
- [54] J. Zhou, J. Ralston, R. Sedev, D. A. Beattie, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 251-262.
- [55] T. P. Russell, *Science* **2002**, *297*, 964-967.
- [56] C. G. Granqvist, A. Azens, P. Heszler, L. B. Kish, L. Österlund, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 355-365.

- [57] J. T. Sampanthar, K. G. Neoh, S. W. Ng, E. T. Kang, K. L. Tan, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1536-1539.
- [58] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [59] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-256.
- [60] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16430-16433.
- [61] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644-1648.
- [62] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 1558-1566.
- [63] S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636-7646.
- [64] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wie, *Langmuir* **2002**, *18*, 5239-5246.
- [65] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, S.-A. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*, 2306-2312.
- [66] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1461-1469.
- [67] J.-S. Park, A. N. Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T. R. Lee, *Langmuir* **2005**, *21*, 2902-2911.
- [68] W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815-832.
- [69] E.-H. Kang, X. Liu, J. Sun, J. Shen, *Langmuir* **2006**, *22*, 7894-7901.
- [70] I. Muzikante, L. Gerca, E. Fonavs, M. Rutkis, D. Gustina, E. Markava, B. Stiller, L. Brehmer, G. Knochenhauer, *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *C22*, 339-343.
- [71] D. Gustina, E. Markava, I. Muzikante, B. Stiller, L. Brehmer, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1999**, *9*, 245-251.
- [72] R. Weber, B. Winter, I. V. Hertel, B. Stiller, S. Schrader, L. Brehmer, N. Koch, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7768-7775.
- [73] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, T. Ishida, M. Hara, W. Knoll, *Langmuir* **1998**, *14*, 3264-3271.
- [74] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130-135.
- [75] A. Manna, P.-L. Chen, H. Akiyama, T.-X. Wei, K. Tamada, W. Knoll, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 20-28.

- [76] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf, *Langmuir* **1998**, *14*, 6436-6440.
- [77] L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- [78] H.-Z. Yu, S. Ye, H.-L. Zhang, K. Uosaki, Z.-F. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*, 6948-6954.
- [79] K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6888-6894.
- [80] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582-1593.
- [81] M. Zharnikov, S. Frey, H. Rong, Y.-J. Yang, K. Heister, M. Buck, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3359-3362.
- [82] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14462-14469.
- [83] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989-4996.
- [84] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, L. S. O. Johansson, M. Grunze, M. Zharnikov, *Langmuir* **2005**, *21*, 4370-4375.
- [85] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262-8270.
- [86] P. T. Mikulski, L. A. Herman, J. A. Harrison, *Langmuir* **2005**, *21*, 12197-12206.
- [87] T. Weidner, A. Shaporenko, J. Müller, M. Schmid, P. Cyganik, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12495-12506.
- [88] H. D. Ansporn, *Organic Syntheses* **1955**, Coll. 3, Vol. 711; **1945**, *25*, 86.
- [89] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638-1640.
- [90] E. Bamberger, K. Landsteiner, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 482-495.
- [91] Y. Ogata, Y. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3591-3595.
- [92] J. Burns, H. McCombie, H. A. Scarborough, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2928-2936.
- [93] B. C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303-10310.
- [94] D. J. Campbell, B. R. Herr, J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10211-10219.

- [95] S. Krakert, A. Terfort, *Austra. J. Chem.* **accepted September 2009**.
- [96] A. Defoin, *Synthesis* **2004**, 5, 706-710.
- [97] Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, 60, 1326-1332.
- [98] L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 779-780.
- [99] M-F Zou, T. Kopajtic, J. L. Katz, S. Wirtz, J. B. Justice. Jr., A.H. Newman, *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 4453-4461.
- [100] S. G. Waley, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2008-2011.
- [101] G. Carrara, R. Ettorre, F. Fava, G. Rolland, E. Testa, A. Vecchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4391-4395.
- [102] D. E. Ward, C. K. Rhee, W. M. Zoghaib, *Tetrahedron Letters* **1988**, 29, 517-520.
- [103] A. W. Ralston, E. W. Segebrecht, S. T. Bauer, *J. Org. Chem.* **1939**, 04, 502-505.
- [104] M. Gao, D. Kong, A. Clearfield, K. D. Miller, G. W. Sledge, Q.-H. Zheng, *Synthesis* **2006**, 14, 2301-2304
- [105] J. Zhang, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2323-2331.
- [106] T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, T. Tamaki, R. Fukuda, K. Ichimura, Y. Suzuki, *Langmuir* **1993**, 9, 211-218.
- [107] X. Song, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9144-9159.
- [108] P. Sperling, M. Linscheid, S. Stocker, H.-P. Mühlbach, E. Heinz, *J. Biolog. Chem.* **1993**, 268, 26935-26940.
- [109] T. Basile, A. Bocoum, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7766-7773.
- [110] K. L. Kaestle, M. K. Anwer, T. K. Audhya, G. Goldstein, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 327-330.
- [111] H. E. Zaugg, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3419-3421.
- [112] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1634-1641.
- [113] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, „Greene’s protective groups in organic synthesis“, 3th ed., *Wiley-Interscience* **1999**, 520.

-
- [114] H. Li, D. Zhou, C. Huang, J. Xu, T. Li, X. Zhao, X. Xia, *J. Chem. SOC., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2585-2592.
- [115] X. Wang, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. K. Tripathy, L. Li, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1546-1553.
- [116] M. Oki, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1959**, *32*, 1135-1143.
- [117] R. Dabrowski, K. Kenig, Z. Raszewski, J. Kedzierski, K. Sadowska, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *61*, 61-78.

8 Metallabscheidung auf SAMs

Für den Aufbau von mikroelektronischen Bauteilen ist ein grundlegendes Verständnis der selektiven Metallisierung organischer Oberflächen relevant.^[1-3] Der Einsatz organischer Moleküle bei der Herstellung elektronischer Bauteile verspricht zudem eine Reduktion der Produktions- und Unterhaltskosten. Um die Parameter einer erfolgreichen selektiven Metallabscheidung auf organischen Oberflächen zu ermitteln, bietet sich die Verwendung selbstanordnender Monoschichten an, welche ein einfaches und kostengünstiges Modellsystem darstellen.^[2,3] Dabei gilt es in erster Linie zu verhindern, dass die Metallatome den SAM durchdringen.^[4,5] Bei den bisherigen Versuchen, Metalle selektiv auf SAMs abzuscheiden, fanden hauptsächlich Alkanthiole als organische Komponente Verwendung,^[6-9] wohingegen aromatische^[10] oder auch heterocyclische Thiole^[11] eher selten zum Einsatz kamen. Dies verwundert in Anbetracht der Tatsache, dass gerade die zwei letztgenannten Molekülklassen aufgrund der delokalisierten π -Elektronen für einen Ladungstransport innerhalb des SAMs prädestiniert^[12] und z.B. für den Aufbau von SAMFETs (siehe Kapitel 9) essentiell sind. Ein Teilschritt bei der Herstellung von SAMFETs ist das Aufbringen von Elektroden, was durch die Abscheidung von Metallen auf der organischen Schicht erreicht werden soll. Erste Versuche der Metallabscheidung erfolgten im UHV mittels Aufdampfen von verschiedenen Metallen und zeigten, dass es den Metallatomen möglich ist, den SAM zu durchdringen. Dies ist besonders intensiv an Defektstellen zu beobachten^[8] und führt dazu, dass sich das Metall zwischen der Oberfläche und dem SAM-Molekül ablagert (*Abbildung 8.1*).^[1,2,4,7,10] So kann z.B. Gold schon bei Raumtemperatur, vor allem bei unmodifizierten Alkan-SAMs, schnell durch die Monoschicht diffundieren, da die Moleküle der Monoschicht bei diesen SAMs lediglich durch schwache, intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden und die thermische Energie bei Raumtemperatur ausreicht, um kleine Fluktuationen in der lateralen Molekülposition zu erzeugen. Diese kurzzeitigen kleinen Freiräume können von den Metall-Atomen genutzt werden, um zur Substratoberfläche zu diffundieren.^[7] Die nach der Metallabscheidung auf SAM-Oberflächen vorliegende End-Konfiguration ist generell abhängig von Transportprozessen des Metallatoms, die auf der Oberfläche und in Richtung des

Substrates stattfinden, sowie von der Spezifität der Wechselwirkung zwischen dem Metall und den SAM-Molekülen. Es gelang bisher, fünf mögliche Metall-SAM-Konfigurationen nachzuweisen.^[1] Wird das Metall auf dem SAM abgeschieden, so können die SAM-Moleküle und das Metall über eine kovalente Bindung oder aber durch eine Komplexbindung miteinander interagieren. In beiden Fällen führt dies zu der Entstehung von 2D-Clustern (*Abbildung 8.1A*). Sollte die Metallatome auf der Oberfläche verbleiben, obwohl zwischen den SAM-Molekülen und dem Metall keine Wechselwirkung besteht, so formieren sich 3D-Cluster der Metallatome (*Abbildung 8.1B*). Wenn das Metall den SAM durchdringt und sich auf dem Substrat anlagert, können pilzartige Strukturen entstehen (*Abbildung 8.1C*). Bei der vierten Möglichkeit erfolgt die Einlagerung der Metallatome zwischen SAM-Schicht und Substrat, wodurch sich eine Substrat/Metall/SAM-Anordnung ausbildet (*Abbildung 8.1D*). Besteht die zwischen SAM und Substrat eingelagerte Metallschicht aus einer Monolage der Metallatome, so wird dies als buried layer bezeichnet (*Abbildung 8.1E*). Die Ausbildung der zwei letztgenannten Konfigurationen scheint bei unmodifizierten Alkan-SAMs begünstigt zu sein, da die Wechselwirkungen zwischen Metallen stärker sind (Bsp. Bindungsenergie Au-Au 215 ± 9.2 kJ/mol)^[13] als diejenigen zwischen Metallen und organischen Molekülen (Bsp. Bindungsenergie Au-S ~ 167 kJ/mol).^[14] Somit stellen die Anordnungen, bei denen die Metall-Atome miteinander interagieren, die stabilsten Zustände dar. Um Substrat/SAM/Metall-Konfigurationen (*Abbildung 8.1A*) herzustellen, muss die Penetration des Metalls durch den SAM verhindert werden. Dazu muss eine hohe Aktivierungsbarriere erzeugt werden, was auf mehrere Arten zu erreichen ist. Die zwei wichtigsten Strategien sind zum einen die Erhöhung des Diffusionswiderstands durch die Darstellung dichtgepackter, hochgeordneter SAMs, und zum anderen der Einsatz spezifisch mit dem Metall interagierender Kopfgruppen.^[1-4,10] Eine entsprechend dem Metall spezifisch gewählte funktionelle Kopfgruppe führt dazu, dass die Metallatome auf dem SAM festgehalten werden und es zu einer on-top Abscheidung kommt. Eine dritte Strategie soll Fluktuationen in den Molekülpositionen, welche bei Alkan-SAMs aufgrund der thermischen Energie bei Raumtemperatur auftreten, mittels niedriger Systemtemperaturen verhindern. Die niedrigen Temperaturen setzen die Mobilität der SAM-Moleküle herab, wodurch die lateral wirkenden, intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen die

SAM-Moleküle besser zusammenhalten können, was zu gut geordneten Monoschichten führt. Dieser höhere Ordnungsgrad erschwert die Penetration der Metallatome durch die Monoschicht.^[6,7]

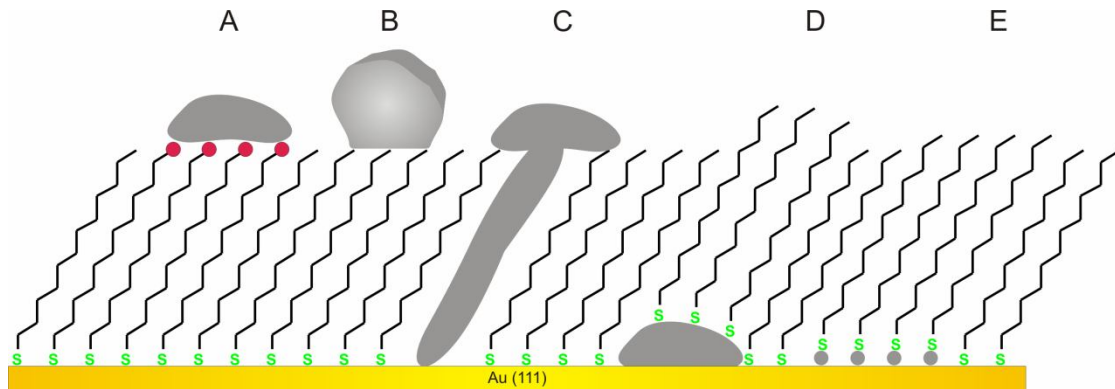


Abbildung 8.1: Schema der Metallabscheidung auf einem Alkanthiolat-SAM.

- A: Metallabscheidung auf funktionalisierten SAM-Molekülen. Bildung eines 2D-Clusters.
- B: Metallabscheidung auf nicht funktionalisierten SAM-Molekülen. Bildung eines 3D-Clusters.
- C: Metallabscheidung auf nicht funktionalisierten SAM-Molekülen. Bildung einer Mushroom-Struktur.
- D: Metallabscheidung auf nicht funktionalisierten SAM-Molekülen. Bildung einer Substrat/Metall/SAM-Struktur.
- E: Metallabscheidung auf nicht funktionalisierten SAM-Molekülen. Bildung einer buried-layer-Struktur mit einer Metallatom-Monolage zwischen dem Substrat und den SAM-Molekülen.

Als Anwendungsgebiete von Substrat/SAM/Metall-Sandwich-Strukturen sind der Aufbau elektronischer Bauteile z.B. SAMFETs oder aber der Aufbau von Sensoren oder Nanostrukturen zu nennen. Weiterhin finden Substrat/SAM/Metall-Sandwich-Strukturen Verwendung als Schutzüberzüge.^[1]

8.1 Darstellung der Substrat/SAM/Metall-Sandwich-Konfiguration

Allgemein anerkannt ist, dass das Vorhandensein funktioneller Kopfgruppen eine absolut notwendige Grundvoraussetzung darstellt, damit eine erfolgreiche on-top Auflagerung erfolgen und eine Penetration des Metalls durch die organische Monoschicht verhindert werden kann.^[1-4,10] Auch im Falle aromatischer SAM-Systeme war erst mittels entsprechender spezifischer Kopfgruppen eine on-top Auflagerung des Metalls zu erzielen.^[10] Bei der Herstellung der

Substrat/SAM/Metall-Strukturen kamen verschiedene Verfahren zur Anwendung. Während bei der elektrochemischen Abscheidung, die auf dem Verfahren einer Elektrolyse beruht, trotz spezieller Kopfgruppen nur die Sandwich-Konfiguration Substrat/Metall/SAM nachgewiesen werden konnte,^[15-17] wurden insbesondere durch Prozesse der Gasphasen-Abscheidung erste Teilerfolge erzielt.^[8,18] Neben der physikalischen Dampfabcheidung (Physical Vapor Deposition, PVD), bei der durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung (sputtern) die Beschichtung erfolgt, gewinnt die chemische Gasphasen-Abscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) zunehmend an Bedeutung. Letztere besitzt den Vorteil, bei gemäßigten Temperaturen durchführbar zu sein. Dadurch, dass sie sich einer Precursor-Verbindung bedient, welche nach dem Kontakt mit der Oberfläche eine chemische Reaktion eingeht, können auch Schichtauflagerungen mit an sich nicht-verdampfenden Substanzen aufgebaut werden. Mithilfe unfunktionalisierter Monoschichten können Oberflächen passiviert werden, da ohne eine geeignete Funktionalisierung die gewünschte Zerfallsreaktion des Precursors unterbleibt. Gezielte Defekterzeugung oder aber adäquate Funktionalisierung der Monoschicht führen dagegen zur Aktivierung des Precursorzerfalls und damit zu einem spezifischen Strukturaufbau.^[19-21]

Eine weitere Möglichkeit der Metallisierung von Oberflächen ist durch die stromlose Abscheidung gegeben. In diesem Fall wird ein funktionalisierter SAM (Amin-, Carboxy- Pyridin- oder Ethylendiamin-Kopfgruppen) mit einem Katalysator versehen (oftmals Palladium).^[22] Die Kopfgruppen komplexieren einen Teil der in der Lösung befindlichen Pd-Ionen. Durch die Zugabe von Dimethylaminboran erfolgt eine Reduktion der Pd-Ionen, wodurch eine katalytisch aktive Pd-Schicht entsteht. Auf so aktivierten Oberfläche wurde im Anschluss Cobalt oder Nickel stromlos abgeschieden.^[23] Ein durchaus nicht zu verachtender Nachteil dieser Methode ist jedoch die Abwesenheit einer Potentialkontrolle. Somit kann die Wachstumsrate der Metallschicht bei der stromlosen Abscheidung weder leicht noch präzise kontrolliert werden, was allerdings im Falle einer elektrochemischen Reaktion mittels der Potentialkontrolle möglich ist.^[3,4]

Einen viel versprechenden Ansatz entwickelte die Arbeitsgruppe Kolb. Diese nutzte eine Kombination aus stromloser und elektrochemischer Abscheidung, was zu monoatomaren Pd-Inseln auf Pyridin-terminierten SAMs führte.^[2,4] Auch

in diesem Fall erfolgte zuerst eine Komplexbildung zwischen den Metall-Ionen und den funktionellen Kopfgruppen eines SAMs, indem der Pyridin-terminierte SAM in eine Pd-Ionen enthaltende Lösung getaucht wurde. Im Anschluss wurde der mit Pd-Ionen beladene SAM in eine Pd-Ionen-freie Elektrolytlösung überführt, wo die elektrochemische Reduktion zur Abscheidung des elementaren Palladiums auf der SAM-Oberfläche führte. Bei Anwesenheit von Pd-Ionen im Elektrolyten wurde dagegen immer die Penetration der SAMs beobachtet, da die überschüssigen, nicht-kordinierbaren Metall-Ionen den SAM penetrierten und an der Substratoberfläche entladen wurden.

8.2 Zielsetzung Pyridin-terminierte SAMs

SAMs mit funktionalisierten Kopfgruppen werden immer öfter verwendet, da sie auf einfache Weise viele Anwendungsbereiche erschließen. So kommen funktionalisierte SAMs zum Beispiel beim Aufbau elektronischer Bauteile oder der Herstellung von MOFs (metal-organic frameworks) zum Einsatz.^[24-26] Bisher erfolgte die Metallabscheidung zumeist auf aliphatischen SAMs. Für den Aufbau elektronischer Bauteile, bei denen hohe Leitfähigkeiten erwünscht sind, bietet sich die Verwendung von aromatischen Verbindungen an, da sie aufgrund der delokalisierten π -Elektronen die Eigenschaft der guten Ladungsübertragung besitzen.^[12] Einige wenige aromatische Moleküle, wie das 2-Mercaptobenzo-thiazol und das 2-Mercaptobenzimidazol, wurden bisher zur Abscheidung von Metallen genutzt, jedoch erfolgte keine on-top-Auflagerung der Metallatome.^[11] Nachdem es der Arbeitsgruppe Kolb gelungen ist, Palladium selektiv und reproduzierbar auf SAMs des 4,4`-Dithiodipyridins abzuscheiden,^[2-5,9] sollte in diesem Projekt die Darstellung der Moleküle 4,4`-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**) und 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) erfolgen. Diese Moleküle sind aufgrund der Alkankette zwischen der Thiol-Ankergruppe und der Pyridin-Kopfgruppe interessant, da das Einfügen von Methylengruppen zwischen der Anker- und Kopfgruppe zur Erhöhung der Schichtordnung beiträgt,^[27-29] was wiederum die Diffusion des Metalls durch die Monoschicht erschweren sollte. Im Anschluss an die synthetischen Arbeiten sollten SAMs dieser Moleküle per Ellipsometrie und per Kontaktwinkelmessungen untersucht werden. Die entsprechend der *sessile-drop*-Methode durchgeführten Kontaktwinkelmessungen sollten unter Verwendung von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (neutral, sauer (H₂SO₄), basisch (KOH)) erfolgen, um in Erfahrung zu bringen, ob die Eigenschaften der Pyridin-terminierten Monoschichten durch die Variation des Protonierungsgrades der Pyridinfunktionen verändert werden können. Die Schichtcharakterisierung erfolgte weiterhin durch IR-spektroskopische Untersuchung an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Wöll.

8.3 Ergebnisse Synthesen des Projekts Pyridin-terminierte SAMs

Die letztlich durchgeführten Syntheserouten zur Darstellung des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) (*Abbildung 8.2*) und des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) (*Abbildung 8.4*) werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt. Im Anschluss daran erfolgt die Erläuterung der Vorversuche, welche nötig waren, um die Synthesebedingungen zur Darstellung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) abzuklären. Die Nummerierung der Produkte beginnt wie in jedem Kapitel bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

8.3.1 Darstellung von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**)

Ausgehend von 4-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid wurde über die Stufe eines Thiuroniumsalzes das 4-Pyridylmethanthiol erhalten und dieses umgehend zum 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**) oxidiert (*Abbildung 8.2*).^[30]

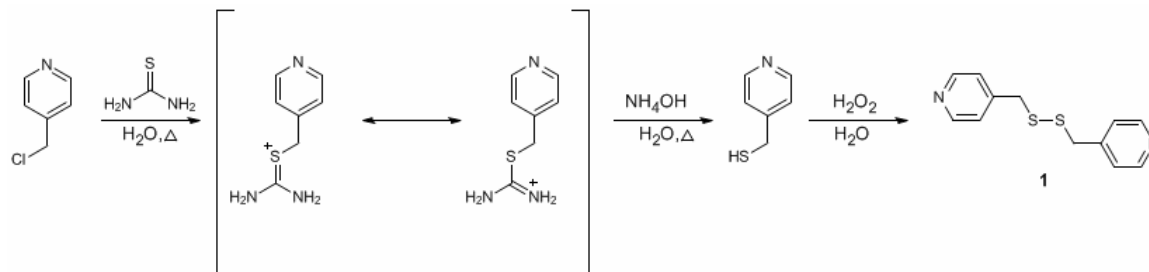


Abbildung 8.2: Syntheseweg zur Darstellung des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**).

Die Umsetzung des 4-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorids mit Thioharnstoff zum intermediären Thiuroniumsalz fand in wässrigem Medium statt. Die anschließende Hydrolyse führte zum 4-Pyridylmethanthiol. Da dieses Pyridinthiol instabil ist und sich in kurzer Zeit zersetzt, wurde es durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid zum stabileren 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**) umgesetzt. Nach mehrmaliger Umkristallisation in Methanol konnte Verbindung **1** mit einer Ausbeute von 28 % erhalten werden.

8.3.2 Versuchte Darstellung von 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**)

Anfänglich war geplant, das 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) ausgehend von 4-Vinylpyridin darzustellen, indem durch photochemische Thioacetylierung zunächst das 2-(4-Pyridyl)ethanthioacetat (**4**) gebildet und per hydrolytischer Oxidation zum gewünschten Endprodukt (**2**) umgesetzt werden sollte (Abbildung 8.3).

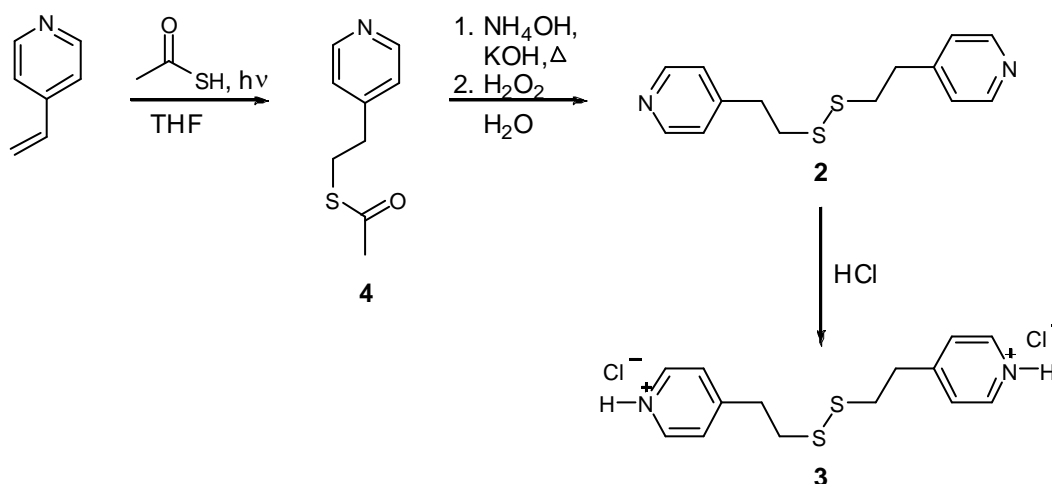


Abbildung 8.3: Versuchte Darstellung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**).

Das 2-(4-Pyridyl)ethanthioacetat (**4**) konnte ausgehend von 4-Vinylpyridin mit einer Ausbeute von 93 % erhalten werden. Die Oxidationsreaktion zum eigentlich gewünschten Produkt 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) war zwar erfolgreich, doch konnte die Aufreinigung weder durch Destillation noch durch Säulenchromatographie das Produkt in ausreichender Reinheit liefern. Daher wurde das flüssige 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) zum 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (**3**) umgesetzt, um eine Umkristallisation zu ermöglichen und so die entsprechende Reinheit erzielen zu können. Die freie Base sollte hinterher durch Verwendung eines Ionenaustauschers zurückgewonnen werden. Auch mit dieser Aufreinigungsmethode war die gewünschte Reinheit des Produktes nicht zu erzielen, weshalb die Entwicklung einer neuen Syntheseroute erfolgte. Weiterhin stellte sich heraus, dass die freie Base äußerst instabil ist, wodurch die Darstellung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) auch für die langfristige Lagerung von Verbindung (**2**) wichtig war.

8.3.3 Darstellung von 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (2)

Die modifizierte Syntheseroute sollte über die Stufe eines Thiuroniumsalzes die Darstellung des 2-(4-Pyridyl)ethanthiols ermöglichen, welches wegen der Instabilität von Pyridinthiol-Verbindungen direkt zum 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (2) oxidiert werden sollte.^[31] Für eine dauerhafte Lagerung der Verbindung (2) wäre diese im Anschluss in das 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (3) umzuwandeln (Abbildung 8.4). Bei Bedarf sollte die Regeneration der freien Base (2) unter Verwendung eines Ionenaustauschers stattfinden.

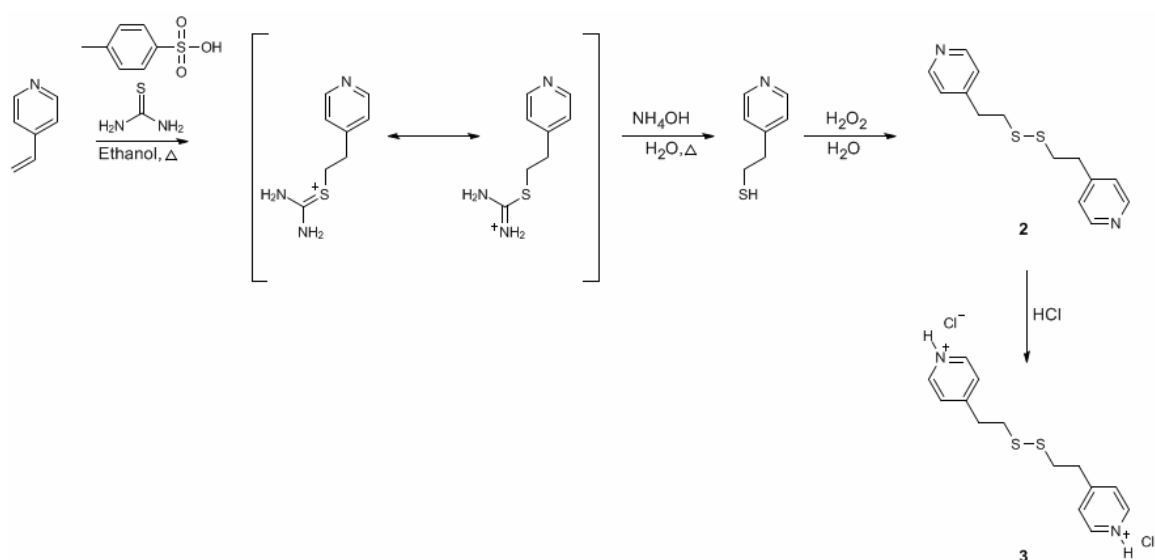


Abbildung 8.4: Syntheseweg zur Darstellung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (3).

Ausgehend von 4-Vinylpyridin wurde unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure und Thioharnstoff das Thiuroniumsalz dargestellt, dessen Hydrolyse mittels Ammoniaklösung zum 2-(4-Pyridyl)ethanthiol erfolgte. Durch die anschließende Oxidation mit Wasserstoffperoxid war aus dem 2-(4-Pyridyl)ethanthiol das 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (2) mit einer Ausbeute von 64 % zu erhalten. Dieses wurde, aufgrund der Instabilität von Verbindung (2), durch Zusatz von konzentrierter HCl in das 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (3) überführt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren in Ethanol rein mit einer Ausbeute von 42 % isoliert werden konnte.

8.4 Ergebnisse Pyridin-terminierte SAMs

Zur Darstellung Pyridin-terminierter Monoschichten wurden die Goldsubstrate für 24 Stunden in 20 μM ethanolische Lösungen des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) oder des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) eingelegt. Verbindung **2** konnte zuvor durch eine Deprotonierung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) mittels eines Ionenaustauschers erhalten werden. Die Untersuchung der Monolage erfolgte per Ellipsometrie, um die Schichtdicke d zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass die Werte der gemessenen Schichtdicken der SAMs von Verbindung **1** und **2** deutlich größer waren als die berechneten Schichtdicken. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass physisorbierte Moleküle die Messwerte verfälschten. Die Entfernung der physisorbierten Moleküle erfolgte nach der Entnahme der SAMs durch das Abspülen der Substrate mit Ethanol und zusätzlich eine fünf Minuten andauernde Inkubation in destilliertem Wasser. Anschließend wurden die SAMs nach der Entnahme aus der dest. Wasserlösung nochmals mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Des Weiteren waren Kontaktwinkelmessungen vorgesehen, um zusätzliche Aussagen über den Ordnungsgrad der Moleküle innerhalb der Schicht zu erhalten. Da der Protonierungsgrad von Pyridinfunktionen einen Einfluss auf die Eigenschaften der Monoschichten ausübt,^[32] sollte die Kontaktwinkelmessung unter Verwendung von drei verschiedenen wässrigen Lösungen (neutral, sauer (H_2SO_4), basisch (KOH)) erfolgen.^[33-35]

8.4.1 Ellipsometrische Untersuchung der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs

Zunächst wurden die Monoschichten des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) und des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) per Ellipsometrie untersucht. Die dabei ermittelte Schichtdicke des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs von 8.5 Å stimmt gut mit dem berechneten Wert von 7.0 Å überein. Ebenso liegt der Wert für die Schichtdicke des 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs mit 7.6 Å im Bereich des berechneten Wertes von 7.9 Å (Verkipfungswinkel = 20°) (*Tabelle 8.1*).

	$d_{\text{SAM}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{SAM}}^{\text{calc}} [\text{\AA}]$
PyCH ₂ SH	8.5 ± 1.2	7.0
Py(CH ₂) ₂ SH	7.6 ± 0.9	7.9

Tabelle 8.1: Schichtdicke der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-modifizierten Au-Substrate.

Dass trotz einer zusätzlichen CH₂-Einheit eine geringere Schichtdicke ($d = 7.6 \text{ \AA}$) für die 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht bestimmt wurde, gegenüber den 8.5 \AA für die 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht, ist dadurch zu erklären, dass die Kopfgruppe der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht stärker in Richtung der Oberfläche verkippt vorliegt, was einer *even*-Anordnung entspricht (*Abbildung 8.5*).

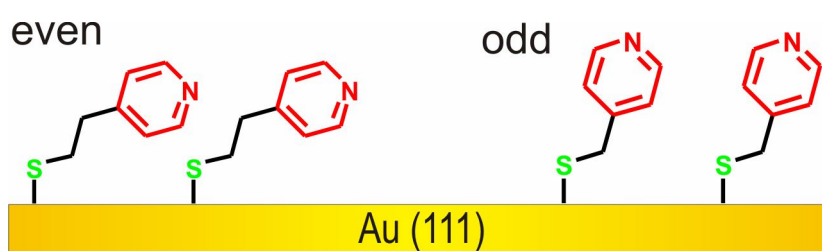


Abbildung 8.5: Odd-even-Konfiguration Pyridin-terminierter Monoschichten auf Gold.

8.4.2 Kontaktwinkel-Untersuchung der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs

Im Anschluss an die Ellipsometrie folgte die Ermittlung des advancing Kontaktwinkels θ_a und des receding Kontaktwinkels θ_r . Bei der Benetzung der Pyridinoberflächen mit reinen dest. Wassertropfen konnte für den advancing Kontaktwinkel θ_a der 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht ein Wert von 60.3° und für 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht ein Wert von 57.3° ermittelt werden, was den erwarteten hydrophilen Charakter der Pyridin-terminierten Oberflächen belegt (*Tabelle 8.2 und 8.3*).

		adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
PyCH ₂ SH	H ₂ SO ₄	64.7 ± 2.2	33.3 ± 2.4	31.4
PyCH ₂ SH	H ₂ O	60.3 ± 1.6	29.5 ± 2.4	30.8
PyCH ₂ SH	KOH	56.9 ± 1.1	28.9 ± 4.0	28.0

Tabelle 8.2: Für 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs ermittelte advancing und receding Kontaktwinkel der neutralen, sauren und alkalischen Lösung.

		adv Kontaktwinkel θ_a [°]	rec Kontaktwinkel θ_r [°]	Hysterese $\Delta_{\theta_a-\theta_r}$ [°]
Py(CH ₂) ₂ SH	H ₂ SO ₄	52.5 ± 1.0	24.9 ± 2.9	27.6
Py(CH ₂) ₂ SH	H ₂ O	57.3 ± 1.8	21.9 ± 1.2	35.4
Py(CH ₂) ₂ SH	KOH	49.5 ± 3.0	24.6 ± 2.6	24.9

Tabelle 8.3: Für 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs ermittelte advancing und receding Kontaktwinkel der neutralen, sauren und alkalischen Lösung.

Für basische wässrige Lösungen beträgt der advancing Kontaktwinkel θ_a der 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht 56.9°, bei der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht 49.5°. Der leicht basische Charakter der wässrigen Lösung kann zu einer Deprotonierung von evtl. vorliegenden Pyridiniumionen führen, was in der Reduktion der Oberflächenenergie und somit in der Zunahme des advancing Kontaktwinkels θ_a resultieren sollte. Da das Stickstoffatom im Pyridingerüst elektronegativer ist als die Kohlenstoffatome des Ringes, ist die Elektronendichte in Richtung des Stickstoffatoms generell erhöht. Die negative Partialladung des Stickstoffatoms sollte daher auch im unprotonierten Zustand eine gute Interaktion mit den Wassermolekülen ermöglichen, was den abnehmenden advancing Kontaktwinkel θ_a erklären könnte. Weiterhin wäre der durch die Zugabe von Basen oder Säuren zunehmende Ionenanteil des Wassers als Grund dafür zu nennen, dass eine intensivere Interaktion der Oberfläche mit dem umgebenden Medium erfolgt und damit zu einer Abnahme des advancing Kontaktwinkels θ_a führt. Ein höherer Ionenanteil sollte allerdings die Oberflächenspannung deutlich ändern, was jedoch nicht beobachtet wurde.

Im Falle einer leicht sauren Lösung kann es zu einer Protonierung der Pyridinfunktion kommen. Durch die Entstehung eines Pyridiniumions und der damit vorliegenden positiven Ladung sollte die Oberflächenenergie und die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem wässrigen Medium größer werden. Die Oberfläche besäße einen stärker hydrophilen Charakter, was in einer Abnahme des advancing Kontaktwinkels θ_a resultierte. Mit einem für die 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht ermittelten Wert von 64.7° für die sauren wässrigen Lösungen gegenüber 60.3° für die neutralen Lösungen lässt sich der stärker werdende hydrophile Charakter jedoch nicht nachweisen. Die Zunahme des advancing Kontaktwinkels θ_a , deutet auf eine hydrophober werdende Oberfläche hin, was bei Vorliegen eines Pyridiniumions nicht sein kann. Die Ermittlung des advancing Kontaktwinkels θ_a für die 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht entsprach mit einem Wert von 52.5° für schwach saure wässrige Lösungen den Erwartungen.

Die Messung der receding Kontaktwinkel θ_r ermöglicht die Berechnung der Kontaktwinkelhysterese. Diese ist für die 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht mit einem Wert von $\Delta_{\theta_a-\theta_r} = 30.8^\circ$ für die neutrale wässrige Lösung schon sehr hoch. Hohe Werte für die Kontaktwinkelhysterese sprechen normalerweise für raue oder verschmutzte Oberflächen. Die Rauigkeit der Oberfläche kann durch einen hohen Unordnungsgrad in der Monoschicht hervorgerufen werden. Da die Schichtdicke d mit 8.5 \AA dem kalkulierten Wert von 7.0 \AA für die 4-Pyridylmethanthiolat-Monoschicht sehr nahe kommt und somit von einer aufgerichteten Molekulanordnung auszugehen ist, sollte die Rauigkeit als Grund für die hohe Kontaktwinkelhysterese eine untergeordnete Rolle spielen. Die Kontaktwinkelhysterese der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht ist für die neutrale wässrige Lösung mit 35.4° am stärksten ausgeprägt. Sie ist damit um 5° größer als die Kontaktwinkelhysterese des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs (30.8°), was eine Folge des mit der *even*-Konfiguration der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-Monoschicht einhergehenden höheren Unordnungsgrades sein könnte.

Verschmutzungen können als Ursache für die hohen Werte der Kontaktwinkelhysterese aufgrund der vorherigen Aufreinigung des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) und 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) und der Verwendung frisch destillierten Ethanol ausgeschlossen werden. Vielmehr sind die Interaktionen der Pyridin-Kopfgruppen mit den Wassermolekülen als Ursache für die hohen

Kontaktwinkelhysteresen zu nennen. So kann die negative Partialladung am Stickstoffatom und die zum Teil vorliegenden Pyridiniumionen, welche aufgrund des basischen Charakters des Pyridins ($pK_a=5.25$) auch in neutralen Lösungen gebildet werden,^[32] im SAM eine gute Interaktion mit den Wassermolekülen ermöglichen, was eine große Kontaktwinkelhysterese nach sich zieht. Die Kontaktwinkelhysterese des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs für alkalische Lösungen betrug 28.0° und für saure Lösungen 31.4° . Dies zeigt, dass die Kontaktwinkelhysterese eine pH-unabhängige Größe darstellt.

Aufgrund der *even*-Konfiguration des 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs ist von einer geringeren Packungsdichte und einem etwas größeren Unordnungsgrad innerhalb des SAMs auszugehen, was eine Zunahme der Kontaktwinkelhysterese bedingt. Somit sollten die Kontaktwinkelhysteresewerte der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs für neutrale, saure und alkalische wässrige Lösungen größer sein als diejenigen des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs. Die erhaltenen Messergebnisse zeigen jedoch ein inverses Verhalten.

8.4.3 IR-spektroskopische Ergebnisse 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs

Die IR-spektroskopische Charakterisierung der 4-Pyridylmethanthiolat- und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs erfolgte in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Wöll an der Ruhr-Universität Bochum. Die Ergebnisse sind in der Veröffentlichung aufgeführt und ausführlich diskutiert.^[36] Dennoch sollen kurz die wichtigsten Ergebnisse erwähnt werden.

Insgesamt sprechen sowohl das IR-Spektrum des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs als auch das IR-Spektrum des 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs für die Ausbildung gut geordneter Monoschichten. Dabei kann die Auswertung der IR-Spektren das Vorhandensein eines *odd-even*-Effektes zwar nicht belegen, aber genauso wenig die Existenz dieses Effektes ausschließen.

Die detaillierte Betrachtung der IR-Spektren des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs zeigt, dass die detektierten Signale der SAM-Moleküle in ähnlichen Wellenzahlbereichen zu finden sind wie die Banden der reinen 4-Pyridylmethanthiol Molekül-Spektren. Unterschiede sind jedoch in den Intensitäten der IR-Banden zu erkennen. Während die Banden des

4-Pyridylmethanthiol-Molekül-Spektrums den berechneten Intensitäten entsprechen, sind die Banden des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs zum Teil deutlich schwächer ausgeprägt. Dieses Phänomen lässt sich mittels der Oberflächen-Auswahlregel erklären, welche besagt, dass die Intensität von IR-Banden abgeschwächt wird, sofern sie ein Übergangsdipolmoment parallel zur Metalloberfläche besitzen. Da die Banden zwar schwächer werden, jedoch nicht entfallen, spricht dies für eine geordnete Schichtstruktur und einen geringen Verkipfungswinkel der Moleküle. Des Weiteren ist die CH-Streckschwingungsbande des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs um 100 cm^{-1} rotverschoben, was ein Hinweis dafür ist, dass die Packung der PyCH_2S -Moleküle im SAM deutlich von der Packung der PyCH_2SH -Moleküle im KBr-Pressling abweicht.

Während bei den ellipsometrischen Untersuchungen und den Kontaktwinkelmessungen SAMs des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) genutzt wurden, erfolgte die IR-spektroskopische Charakterisierung, aufgrund der Instabilität von Verbindung **2**, an SAMs des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**). Im Gegensatz zu den 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs zeigen die 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs Zusatzbanden (1632 cm^{-1} , 1502 cm^{-1}), deren Intensität in den reinen 2-(4-Pyridyl)ethanthiol Molekül-Spektren stärker ausgeprägt war. Die Zusatzbanden bei 1632 cm^{-1} wurden letztlich der protonierten Spezies zugeordnet, welche zusätzlich zur deprotonierten Spezies (1599 cm^{-1}) vorliegt. Dass die Intensität der Bande bei 1632 cm^{-1} im 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs extrem klein ist würde bedeuten, dass während des Abscheidungsprozesses die Deprotonierung der Pyridin-Funktion erfolgen müsste. Um zu klären, ob während der SAM-Bildung mit 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (**3**) eine Deprotonierung stattfindet, wurden IR-Spektren eines Pulvers des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) und einer methanolischen Lösung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) aufgenommen (*Abbildung 8.6*). Es zeigt sich, dass beim Auflösen des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) in Methanol die Intensität der Bande bei 1599 cm^{-1} abnimmt (blaues Spektrum), welche in der Veröffentlichung^[36] der deprotonierten Spezies zugeordnet wurde.

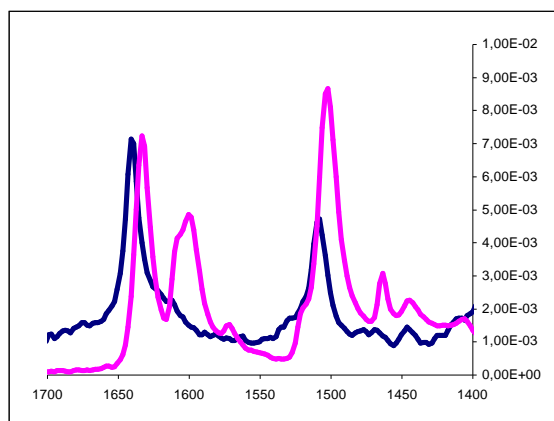


Abbildung 8.6: pink: IR-Spektrum des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) als Pulver.
blau: IR-Spektrum des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**) gelöst in Methanol.

Eine Deprotonierung der Pyridin-Funktion durch das verwendete Lösungsmittel Methanol erscheint jedoch recht unwahrscheinlich in Anbetracht der Tatsache, dass Methanol eine extrem schwache Base ist. Weiterhin besitzt Pyridin mit einem pK_a von 5.25 (Methanol $pK_a = 16$) einen leicht basischen Charakter und bildet daher in neutralen Lösungen Pyridinium-Ionen aus. Ein weiterer Erklärungsansatz geht davon aus, dass der Doppelpeak (1632 cm^{-1} und 1599 cm^{-1}) durch eine Schwingung in der Packung hervorgerufen wird. Während die Schwingungen im gelösten Zustand entartet sind weshalb nur eine Bande (1632 cm^{-1}) vorliegt, ist diese Entartung im Feststoff aufgehoben, was zur Ausbildung der Zusatzbande (1599 cm^{-1}) führt. Karagounis *et al.* zeigten, dass die Entartung der Schwingung auch durch die Adsorption eines Moleküls an eine Oberfläche aufgehoben werden kann,^[37] wodurch zusätzliche Banden im IR-Spektrum sichtbar werden.

8.5 Zusammenfassung und Diskussion Pyridin-terminierte SAMs

Im Rahmen dieses Projektes sollten die Moleküle 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**) und 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) synthetisiert und anschließend zur Präparation von SAMs auf Gold genutzt werden. Die Untersuchung der SAMs erfolgte per Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen. Weitere Charakterisierungen der Pyridin-terminierten SAMs wurden an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wöll per IR-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse sollen Aussagen darüber zulassen, ob die synthetisierten Moleküle zum Aufbau geordneter SAMs geeignet sind. Dies ist wichtig, da erst ein hoher Ordnungsgrad des SAMs eine selektive Abscheidung von Metallen ermöglicht.

Die synthetische Darstellung des 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) erfolgte ausgehend von 4-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid, welches über das Thiuroniumsalz in das 4-Pyridylmethanthiol umgewandelt wurde. Eine anschließende in situ durchgeführte Oxidation lieferte das gewünschte Endprodukt 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**). Die Darstellung des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) erfolgte zuerst, indem das 4-Vinylpyridin in das Zwischenprodukt 4-(Pyridyl)ethanthioacetat (**4**) überführt und anschließend unter basischen Bedingungen zum Endprodukt 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) umgesetzt wurde. Da es bei dieser Syntheseroute nicht möglich war, die gebildeten Nebenprodukte abzutrennen, fand im Anschluss die Darstellung des 4-(Pyridyl)ethanthiols über das Thiuroniumsalz ausgehend von 4-Vinylpyridin statt. Durch die Oxidation des 4-(Pyridyl)ethanthiols konnte das 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) erhalten und anschließend erfolgreich aufgereinigt werden. Da sich herausstellte, dass Verbindung (**2**) im ungeschützten Zustand instabil ist, wurde sie in das lagerbare 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (**3**) überführt. Die freie Base (**2**) konnte unter Verwendung eines Ionenaustauschers zurückerhalten werden.

Die Untersuchung der Pyridin-terminierten SAMs per Ellipsometrie zeigte, dass 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs mit einer Schichtdicke von $d = 8.5 \text{ \AA}$ ($d_{\text{SAM}}^{\text{calc}} = 7.0 \text{ \AA}$) und 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs mit einer Schichtdicke von $d = 7.6 \text{ \AA}$ ($d_{\text{SAM}}^{\text{calc}} = 7.9 \text{ \AA}$) jeweils gut mit den berechneten Werten übereinstimmten. Obwohl im 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAM die Moleküle eine um eine CH_2 -Gruppe verlängerte

Alkankette besitzen, ist die Schichtdicke um 0.9 Å kleiner als die des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs. Dies könnte durch das Auftreten eines *odd-even*-Effektes erklärt werden, welcher für geradzahlige Alkankettenlängen eine stärkere Verkippung der Kopfgruppe zum Substrat hin voraussagen lässt.

Die Kontaktwinkelmessungen ergaben im Falle neutraler wässriger Lösungen einen advancing Kontaktwinkel θ_a für den 4-Pyridylmethanthiolat-SAM von 60.3° und für den 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAM von 57.3°, was den hydrophilen Charakter der Pyridin-terminierten Oberflächen belegt. Bei den Kontaktwinkelmessungen saurer wässriger Lösungen ist zu vermuten, dass die Oberflächenenergie in Folge einer Protonierung der Pyridin-Kopfgruppe erhöht wird, was zu niedrigeren Kontaktwinkeln führen sollte. Für den 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAM konnte ein advancing Kontaktwinkel θ_a für saure Lösungen von 52.5° gemessen werden. Da der advancing Kontaktwinkel θ_a um 4.8° kleiner ist als der advancing Kontaktwinkel θ_a für neutrale Lösungen entspricht das Messergebnis den Erwartungen. Das jedoch der advancing Kontaktwinkel θ_a für saure Lösungen im Falle des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs mit 64.7° um 4.4 ° gegenüber dem advancing Kontaktwinkel θ_a für neutrale Lösungen ansteigt, ist nicht nachzuvollziehen. Alkalische wässrige Lösungen sollten durch Deprotonierung eine Abnahme der Oberflächenenergie bewirken, wodurch der Kontaktwinkel im Vergleich zu den Ergebnissen der sauren Lösungen zunehmen sollte. Für den 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAM konnte ein advancing Kontaktwinkel θ_a von 49.5° für alkalische Lösungen gemessen werden, was nicht dem zuvor erläuterten Sachverhalt entspricht. Auch im Falle der 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs war für alkalische Lösungen mit 56.9° ein Absinken des advancing Kontaktwinkels θ_a gegenüber den Messwerten für saure Lösungen zu ermitteln. Vielleicht führen die alkalischen Bedingungen und das damit erhöhte Vorkommen von Ionen zu einer verstärkten Interaktion der Pyridin-Kopfgruppe mit dem umgebenden Medium, was ein Abfallen des Kontaktwinkels nach sich zieht.

In Anbetracht der Möglichkeit, dass ein *odd-even*-Effekt vorliegt, sollte die Kontaktwinkelhysterese für 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs höhere Werte besitzen als für 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs. Durch die stärkere Verkippung der Kopfgruppe in den 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs (*even*-Konfiguration) ist die Packungsdichte und der Ordnungsgrad innerhalb der SAMs etwas reduziert, was

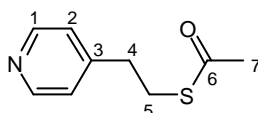
sich gewöhnlich in einer Vergrößerung der Kontaktwinkelhysterese äußert. Dies konnte mit einem Kontaktwinkelhysteresewert für 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs von 35.4° gegenüber einem Wert der Kontaktwinkelhysterese von 30.8° für 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs belegt werden. Die vergleichsweise kleineren Kontaktwinkelhysteresewerte der 2-(4-Pyridyl)ethanthiolat-SAMs für saure (27.6°) und alkalische Lösungen (24.9°) gegenüber den für 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs ermittelten Werten (saure Lösung 33.3° , alkalische Lösung 28.9°) zeigen wiederum eine dahingehend gegenläufige Tendenz. Möglicherweise könnte durch die aufrechter stehende Pyridin-Kopfgruppe im 4-Pyridylmethanthiolat-SAM eine bessere Interaktion der Pyridin-Funktion mit den polaren Medien erfolgen, wodurch die höheren Werte der Kontaktwinkelhysterese erklärbar wären.

Mittels IR-spektroskopischer Messungen wurde nachgewiesen, dass beide Pyridin-terminierten SAMs gut geordnete Monoschichten ausbilden. Dabei konnte ein Einfluss des *odd-even*-Effekts auf die Struktur der SAMs weder belegt noch ausgeschlossen werden. Die detektierten Banden des 4-Pyridylmethanthiolat-SAMs sind auch in den 4-Pyridylmethanthiol Festkörperspektren zu finden, unterscheiden sich jedoch in der Intensität. Dies ist mittels der Oberflächenwahlregel zu erklären, welche besagt, dass die Bandenintensität von Schwingungen abnimmt, sofern sie ein Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche besitzen. Die IR-Molekül-Spektren des 2-(4-Pyridyl)ethanthiols zeigen deutliche Peaks bei 1632 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} . Die erstgenannte Bande wurde der protonierten Spezies und die zweitgenannte Bande der deprotonierten Spezies zugeordnet. Die Deprotonierung des Pyridinium-Ions durch das Lösungsmittel erschien aufgrund der geringen Basizität der Lösungsmittel als unwahrscheinlich. Daher erfolgte die Aufnahme von IR-Spektren des 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorids (**3**), welches einmal als Pulver und einmal in Methanol gelöst vorlag. Während das IR-Spektrum des Pulvers einen Doppelpeak bei 1632 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} aufwies, zeigte das IR-Spektrum der Lösung lediglich einen Peak bei 1632 cm^{-1} . Dies legt die Vermutung nahe, dass der Doppelpeak ein Packungseffekt sein könnte, welcher zu einer Aufhebung der Schwingungsentartung führt, wodurch zwei Banden sichtbar werden.

8.6 Experimentalteil Pyridin-terminierte SAMs

Die erfolgreich durchgeführten Synthesen des 4,4`-(Dithiodimethyl)dipyridins (**1**) und des 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) werden durch den Experimentalteil der Veröffentlichung^[36] ausführlich dokumentiert. Nachfolgend sind alle Zusatzversuche, die der Ermittlung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung des 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridins (**2**) dienen und inhaltlich nicht in der Veröffentlichung^[36] unterzubringen waren, aufgeführt.

8.6.1 Darstellung von 2-(4-Pyridyl)ethanthioacetat (**4**)



Zu einer Lösung von 4-Vinylpyridin (2.3 g, 22 mmol) in absolutem THF (30 mL) wurde Thioessigsäure (6.3 g, 83 mmol) gegeben. Die Lösung wurde mit einer 150 W Quecksilberlampe für 4 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und wässriger NaHCO₃/Na₂CO₃-Lösung (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (3.9 g, 22 mmol) mittels einer Kugelrohrdestillation (80 °C) im Ölpumpenvakuum gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3.7 g (20 mmol, 93 %).

Summenformel: C₉H₁₁NOS

Molmasse: 181.3 g/mol

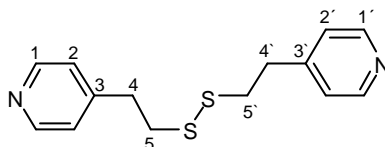
ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 2929 ($\nu_{(-\text{CH}_3), \nu_{(-\text{CH}_2)}$), 1691 ($\nu_{(\text{C}=\text{O})}$), 1601 ($\nu_{(\text{C}-\text{N ar})}$), 1561 ($\nu_{(\text{C}-\text{C ar})}$), 1416, 1355, 1134.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.38 (md, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, H₁), 7.01 (md, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, H₂), 3.05-2.91 (m, 2H, H₄), 2.72 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H₅), 2.18 (s, 3H, H₇).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 194.83 (C₆), 149.47 (C₁), 148.40 (C₃), 123.61 (C₂), 34.74 (C₄), 30.32 (C₅), 28.81 (C₇).

m/z (EI) 181 (6%, M⁺), 148 (31%), 106 (100%, C₇H₈N⁺), 93 (61%, C₆H₇N), 65 (8%), 43 (70%, C₃H₇⁺).

8.6.2 Darstellung von 4,4`-(Dithiodiethyl)dipyridin (2)



Eine Lösung von 2-(4-Pyridyl)ethanthioacetat (**4**) (1.7 g, 9.4 mmol) in Ammoniaklösung (25 %-ig, 12 mL) wurde für 3.5 h zum Sieden erhitzt und anschließend zur besseren Löslichkeit mit Ethanol (20 mL) versetzt. Nach der Zugabe von KOH (1.0 g, 18 mmol) wurde die Lösung für eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit H₂O₂ (30 %-ig, 2.5 mL), gelöst in Wasser (10 mL), aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde nach beendeter Oxidation zum Disulfid wiederum im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1 > 4:1 > 1:1 > 1:4; EE, EE + 1% MeOH, MeOH) gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelbes Öl erhalten (0.64 g, 2.3 mmol, 24 % Ausbeute). Da das Produkt noch immer leicht verunreinigt war, wurde ein weiterer Aufreinigungsversuch durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum vorgenommen. Dabei war eine Zersetzung des Produktes bei 170 °C zu beobachten.

Rohausbeute: 0.64 g (2.3 mmol, 24 %).

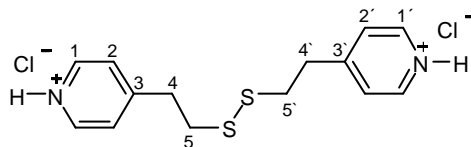
Summenformel: C₁₄H₁₆N₂S₂

Molmasse: 276.4 g/mol

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 3025 ($\nu_{\text{C-H ar}}$), 2918 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 1601 ($\nu_{\text{(C-N ar)}}$), 1559 ($\nu_{\text{(C-C ar)}}$), 1496, 1415, 1280, 1221, 1070, 993.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.46 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 4H, H_{1,1'}), 7.06 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, H_{2,2'}), 2.97-2.69 (m, 8H, H_{4,4',5,5'}).

8.6.3 Darstellung von 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin Dihydrochlorid (3)



NaCl (33 g, 564 mmol) wurde in einem Kolben vorgelegt und tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure (100 mL) versetzt. In einem anderen Kolben wurde 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin (**2**) (0.80 g, 2.9 mmol) in Chloroform (20 mL) gelöst. Über eine Gaseinleitungsapparatur wurde das entstandene HCl-Gas in die 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin-Lösung geleitet. Die Lösung wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum mit Hilfe einer Kühlfalle entfernt und versucht, das erhaltene Rohprodukt (hellgelber Feststoff) durch Umkristallisation in Ethanol versucht aufzureinigen. Es konnten nicht alle Verunreinigungen entfernt werden.

Rohausbeute: 0.65 g (1.9 mmol, 66 %).

Summenformel: C₁₄H₁₈Cl₂N₂S₂

Molmasse: 349.3 g/mol

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 3051 ($\nu_{\text{C-H ar}}$), 3024 ($\nu_{\text{C-H ar}}$), 2946 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{), V(-CH}_2\text{)}}$), 2889 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{), V(-CH}_2\text{)}}$), 2825 ($\nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 1634, 1607 ($\nu_{\text{C-N ar}}$), 1509 ($\nu_{\text{C-C ar}}$), 1411, 1259, 1214, 1190, 1062, 1005.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.81 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, H_{1,1'}), 8.09 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, H_{2,2'}), 3.32 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{5,5'}), 3.08 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, H_{4,4'}).

Literatur Pyridin-terminierte SAMs

- [1] M. A. Schneeweiss, H. Hagenström, M. J. Esplandiu, D. M. Kolb, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 537-551.
- [2] M. Manolova, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, A. Romanyuk, P. Oelhafen, *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 146-153.
- [3] V. Ivanova, T. Baunach, D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 4283-4288.
- [4] T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, P. Oelhafen, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 2024-2028.
- [5] H. G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedwald, V. Ivanova, D. M. Kolb, S. Sakong, A. Gross, A. Romanyuk, M. Büttner, P. Oelhafen, *Nature Materials* **2006**, *5*, 394-399.
- [6] G. C. Herdt, D. R. Jung, A. W. Czandema, *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *50*, 103-129.
- [7] Z. Zhu, T. A. Daniel, M. Maitani, O. M. Cabarcos, D. L. Allara, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13710-13719.
- [8] D. R. Jung, A. W. Czanderna, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1994**, *19*, 1-54.
- [9] W. Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, *Langmuir* **2004**, *20*, 4590-4595.
- [10] Y. Tai, A. Shaporenko, W. Eck, M. Grunze, M. Zharnikov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6257-6259.
- [11] C. M. Whelan, M. R. Smyth, C. J. Barnes, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *441*, 109-129.
- [12] B.-H. Huisman, J. J. P. Valetton, W. Nijssen, *Adv. Mater.* **2003**, *23*, 2002-2005.
- [13] A. M. Cuthill, D. J. Fabian, S. Shu-Shou-Shen, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2008-2011.
- [14] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [15] D. Oyamatsu, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 59-67.
- [16] M. Nishizawa, T. Sunagawa, H. Yoneyama, *Langmuir* **1997**, *13*, 5215-5217.
- [17] H. Hagenström, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Langmuir* **1999**, *15*, 7802-7809.
- [18] E. L. Smith, C. A. Alves, J. W. Anderegg, M. D. Porter, L. M. Siperko, *Langmuir* **1992**, *8*, 2707-2714.

- [19] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, 29, 141-152.
- [20] C. Winter, U. Weckenmann, R. A. Fischer, J. Käshammer, V. Scheumann, S. Mittler, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, 6, 199-205.
- [21] C. Zhou, G. Nagy, A. V. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12160-12161.
- [22] C. D. Zangmeister, R. D. van Zee, *Langmuir* **2003**, 19, 8065-8068.
- [23] H. Kind, A. M. Bittner, O. Cavalleri, K. Kern, T. Greber, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7582-7589.
- [24] O. Shekhah, H. Wang, T. Strunskus, P. Cyganik, D. Zacher, R. Fischer, C. Wöll, *Langmuir* **2007**, 23, 7440-7442.
- [25] C. Scherb, A. Schödel, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5777-5779.
- [26] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13744-13745.
- [27] Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu, W.-L. Lin, K.-C. Wu, C.-H. Chen, *Langmuir* **1997**, 13, 4018-4023.
- [28] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2001**, 17, 3689-3695.
- [29] T. Ishida, W. Mizutani, H. Azebara, K. Miyake, Y. Aya, S. Sasaki, H. Tokumoto, *Surf. Sci.* **2002**, 514, 187-193.
- [30] D. R. Grassetti, M. E. Brokke, J. F. Murray, *J. Med. Chem.* **1965**, 8, 753-756.
- [31] L. Bauer, L. A. Gardella, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 82-85.
- [32] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, *Langmuir* **2004**, 20, 11022-11029.
- [33] F. A. Armstrong, H. A. O. Hill, N. J. Walton, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 407-413.
- [34] J. Bowen, M. Manickam, P. Iqbal, S. D. Evans, K. Critchley, J. A. Preece, K. Kendall, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 3806-3812.
- [35] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, *Langmuir* **2009**, 25, 959-967.
- [36] J. Liu, L. Stratmann, S. Krakert, M. Kind, F. Olbrich, A. Terfort, C. Wöll, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2009**, 172, 120-127.
- [37] G. Karagounis, G. Papavassiliou, G. Makriyannis, *Chimika Chronika* **1972**, 1, 80-90.

9 Feldeffekt-Transistor (FET)

Transistoren sind Bauelemente, die zur Verstärkung und Schaltung von Signalen genutzt werden. Die herkömmlichen pnp- und npn-Transistoren nennt man bipolar, weil positive und negative Ladungen am Ladungstransport beteiligt sind. Im Jahre 1960 gelang durch die Entwicklung des Feldeffekt-Transistors (FET), bei dem es sich um einen unipolaren Transistortyp handelt, die erste Miniaturisierung dieser Art von Bauelementen. Beiden Transistortypen gemein ist ein Ladungstransport in halbleitenden Materialien. Während allerdings bei einem bipolaren Transistor ein Steuerstrom benötigt wird, ist bei einem unipolaren Transistor eine annähernd verlustfreie leistungslose Steuerung durch das Anlegen einer Spannung möglich.^[1] Dies ermöglicht nicht nur eine Reduktion der Bauteilgröße, sondern auch den Bau leistungsfähiger elektronischer Geräte. Ein weiterer Vorteil von Feldeffekt-Transistoren ist, dass sowohl das Halbleiter- als auch das Trägermaterial aus anorganischen und organischen Substanzen bestehen kann,^[2] wodurch sich vielerlei Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik (z.B. Haushaltsgeräte, Prozessoren für Computer) ergeben.^[3] Je nach der Art des verwendeten halbleitenden Materials und der Bauweise, werden Feldeffekt-Transistoren in unterschiedliche Kategorien unterteilt.

9.1 Metal Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET)

Das älteste Feldeffekt-Transistorsystem ist der Metal Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET), dessen Aufbau typisch für Feldeffekt-Transistoren ist (*Abbildung 9.1*). Ein MOSFET setzt sich zusammen aus drei Elektroden, der gate-, source- und der drain-Elektrode. Die gate-Elektrode besteht aus hochdotiertem Silicium oder Germanium, welches sich auf dem Trägermaterial befindet.^[4] Wenn ein elektrisch leitendes Substrat genutzt wird, lässt sich dieses auch direkt als gate-Elektrode verwenden. Die gate-Elektrode wird durch den gate-Isolator abgedeckt, eine nicht leitende Metalloxidschicht (> 100 nm) z.B. aus Aluminiumoxid^[5] oder Bariumtitanat.^[6] Die Metalloxidschicht isoliert das auf sie aufgebrauchte anorganische Halbleitermaterial von der gate-Elektrode. Bei dem anorganischen Halbleitermaterial handelt es sich um polykristalline Filme von halbleitenden anorganischen Substanzen wie z.B. hochdotiertes Silicium oder

Germanium,^[7] Galliumarsenid,^[5] Siliciumhydrid,^[2] SnO₂ oder ZnO.^[8] Das Aufbringen des Halbleitermaterials (aktive Schicht) auf die Isolatorschicht erfordert oft Temperaturen von mehreren hundert °C.^[2,8] Auf dem Halbleitermaterial wiederum sind die source- und drain-Elektroden angebracht, welche den ohmschen Kontakt zum Halbleiter herstellen. Diese Elektroden bestehen z.B. aus Titan, welches mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die Halbleiterschicht aufgebracht wird.^[8]

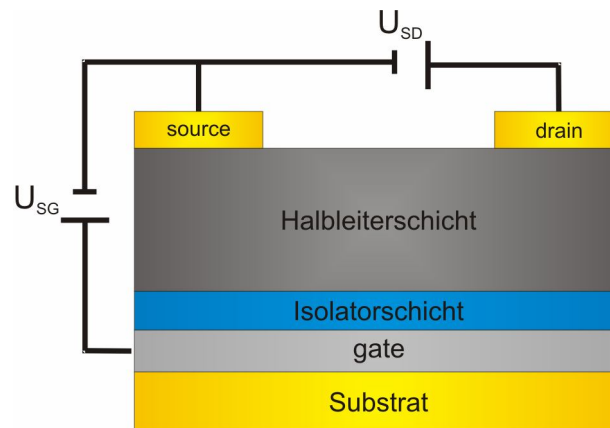


Abbildung 9.1: Schematischer Aufbau eines Feldeffekt-Transistors (FETs).

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung U_{SG} zwischen source- und gate-Elektrode baut sich ein elektrisches Feld auf. Dieses bewirkt eine Polarisation des Halbleitermaterials, wodurch freie Ladungsträger entstehen.^[1] Ein Anstieg der Feldstärke hat daher zur Folge, dass sich die Anzahl der beweglichen Ladungsträger erhöht. Wird zwischen der source- und drain-Elektrode eine Spannung U_{SD} angelegt, resultiert daraus ein in der Halbleiterschicht auftretender Strom I_{SD} , welcher von U_{SG} abhängig ist. Die Auftragung des Stromes I_{SD} gegen die Spannung U_{SG} ergibt typische Transistorkennlinien (*Abbildung 9.2*).^[1]

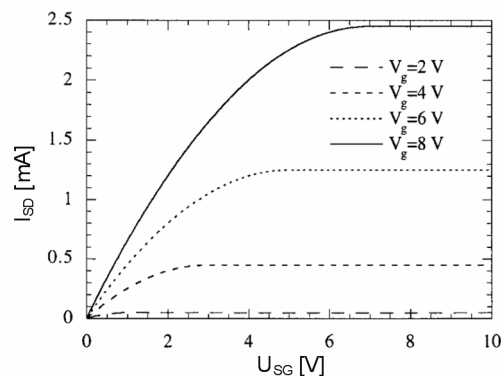


Abbildung 9.2: Transistorkennlinien eines MOSFETs.

Ein großer Vorteil der MOSFETs ist eine hohe Ladungsträgermobilität und eine geringe Schwellenspannung (gate-Spannung, unterhalb derer kein Strom I_{SD} nachzuweisen ist).^[8]

9.1.1 Organic Field-Effect Transistor (OFET)

Nachdem 1980 Polymere entdeckt wurden, die Halbleitereigenschaften besitzen, gelang im Jahre 1983 der Bau des ersten Organischen Feldeffekt-Transistors.^[9,10] Der Aufbau eines Organischen Feldeffekt-Transistors gleicht dem des MOSFET, jedoch ersetzen organische, halbleitende Materialien, wie z.B. Tetracen,^[11,12] Pentacen,^[2,13-15] Oligothiophen,^[16] Oligovinylen^[17] oder Oligophenylen^[18] das in einem MOSFET verwendete anorganische Halbleitermaterial. Die Vorteile, die die Verwendung organischer Moleküle interessant machen, sind zum einen die einfachere Verarbeitung und zum anderen die deutlich kleineren Temperaturen bei der OFET Herstellung. Die Moleküle können zum Teil bei Raumtemperatur aufgebracht werden, was den Aufbau von OFETs auf flexiblen Kunststoffen ermöglicht (electronic paper).^[2,14] Filme organischer Moleküle, die durch Vakuumsublimation^[14,15,17] auf dem gate-Oxid abgeschieden wurden, zeigen einen höheren Kristallisationsgrad als Filme anderer Abscheidungsverfahren. Die Vakuumsublimation eignet sich allerdings nur für kleine organisch-halbleitende Moleküle wie Pentacen. Das Oligothiophen, welches Polymercharakter besitzt, ist mittels spin coating^[16] oder aber durch Eintrocknen einer Lösung^[19-21] des betreffenden Moleküls auf die isolierende Oxidschicht aufzubringen. Source- und drain-Elektroden aus Gold werden mittels eines Hochvakuumverdampfers unter Verwendung einer Schattenmaske auf die organische Schicht aufgebracht.^[22] Auch im Falle eines OFETs kann hochdotiertes Silicium als gate-Material dienen, auf welchem durch Oxidation eine isolierende SiO_2 -Schicht entsteht.^[22]

Wie schon im Falle der MOSFETs hat auch bei den OFETs die Modulation der Stärke des auf das organische Material einwirkenden elektrischen Feldes eine Veränderung der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials zur Folge. Allerdings zeigt ein Vergleich der OFETs mit den MOSFETs, dass Erstere neben der deutlich höheren Schwellenspannung zudem eine deutlich geringere Ladungsträgermobilität aufweisen. Die elektrische Leitung kann in organischen Halbleiter-

materialien grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen. Der erste Leitungsmechanismus geht von einem bandartigen Ladungstransport aus. Daher müssen ähnlich den anorganischen Stoffen Leitungs- und Valenzbänder ausgebildet werden, in denen sich die Ladungsträger frei bewegen können. Diese über den ganzen Molekülverband delokalisierten Bänder, in denen der Ladungstransport erfolgen soll, entstehen, indem die Orbitale der Moleküle überlappen. Eine gute intermolekulare Orbitalüberlappung ist die Folge starker intermolekularer Wechselwirkungen der organischen Moleküle, wodurch eine hohe Ladungsträgermobilität ermöglicht wird. Entsprechend führen schwache intermolekulare Wechselwirkungen im Molekülverband dazu, dass die Orbitale schlechter überlappen, was letztlich in einer geringeren Ladungsträgermobilität resultiert.^[23-25] Die schwächeren Wechselwirkungen können sogar so gering sein, dass die Zustände lokal begrenzt bleiben. Der Transport der Ladungsträger erfolgt dann nach einem zweiten Mechanismus, dem Hopping-Mechanismus, bei dem die Ladungsträger von einem diskreten Zustand zum nächsten hüpfen.^[26,27] Durch Vakuumsublimation erzeugte kristalline Filme besitzen eine höhere Dichte als die amorphen Filme, welche aus Lösungen abgeschieden werden. Dies führt dazu, dass sie, im Vergleich zu den amorphen Filmen, meist eine höhere Ladungsträgermobilität besitzen. Allerdings wirkt einer hohen Ladungsträgermobilität eben diese polykristalline Form auch entgegen, da der über eine Bandleitung erfolgende Ladungstransport nur innerhalb der Kristallite möglich ist und das Überwinden der Kristallitgrenzen einen ladungstransport-limitierenden Faktor darstellt.^[2] Um die Ladungsträgermobilität in polykristallinen Filmen zu erhöhen, müssen einheitliche Filme mit großen Kristallen aufgebracht werden, was gleichzeitig eine Reduktion von Fehlstellen und Kristallitgrenzen nach sich zieht.

9.1.2 Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistor (SAMFET)

Prozessoren und Speichermedien müssen immer leistungsfähiger werden, um die heutigen Datenmengen verarbeiten zu können. Dazu sind jedoch der Platzbedarf und auch die Produktionskosten zu senken. Im Zuge dieser Miniaturisierungs-Bemühungen ist ein Ansatz, Feldeffekt-Transistor auf SAM-Basis herzustellen. Der Aufbau eines komplett integrierten SAMFETs ist

allerdings bisher noch nicht gelungen. Der Versuch, einen SAMFET mit 4,4'-Biphenyldithiol als halbleitende Monoschicht zwischen aus Gold bestehenden source- und drain-Elektroden aufzubauen, lieferte zumindest Erkenntnisse, welche Bedingungen erfüllt sein sollten, um einen funktionierenden Transistor erzeugen zu können.^[28] So muss neben dem Aufbau einer einheitlichen Halbleiter-Monoschicht, welche eine angemessene Ladungsträgermobilität ermöglicht, ein Abstand von 20-30 Å zwischen der source- und drain-Elektrode vorliegen. Zudem sollte der Abstand mindestens eineinhalb Mal so groß sein wie die Dicke der gate-Isolationsschicht.^[28] Dies soll die Entstehung von Tunnelströmen verhindern, welche zwischen der source- und drain-, source- und gate- oder aber zwischen der drain- und gate-Elektrode auftreten können. Ein weiterer Vorteil dieser Elektroden-Anordnung ist, dass die gate-Isolation das elektrische Feld nicht zu sehr abschwächt und somit das Auftreten eines Feldeffektes in der halbleitenden Schicht realistisch wird.

Eine Erweiterung dieses Konzepts wäre die Entwicklung eines SAMFET-Systems, bei dem Moleküle Verwendung finden, die sowohl die Halbleitereigenschaften als auch die isolierenden Merkmale eines gate-Oxids besitzen und zudem noch eine Ankergruppe enthalten, welche der Anbindung an die gate-Elektrode dient. Moleküle, die die geforderten strukturellen und elektronischen Voraussetzungen erfüllen, sind z.B. alkylsubstituierte Pentacene und Terphenyle (*Abbildung 9.3*). Dabei dient die aromatische Kopfgruppe als Halbleiter, die Alkylkette als gate-Isolation und die Ankergruppe als Anbindung an die gate-Elektrode. Der Vorteil von SAMs liegt dabei auf der Hand. Zum einen kann die Alkylkette so gewählt werden, dass dicht gepackte, hochgeordnete Filme entstehen.^[29] Zum anderen ist durch eine Variation der Kettenlänge eben dieser Alkylkette ein genaues Einstellen der gate-Isolationsschichtdicke möglich.^[30,31] Auch bezüglich der Ankergruppe bieten SAMs eine gewisse Flexibilität, da durch unterschiedliche Ankergruppen (*Abbildung 1.1*) SAMFETs auf den verschiedensten gate-Elektroden herstellbar sein sollten.

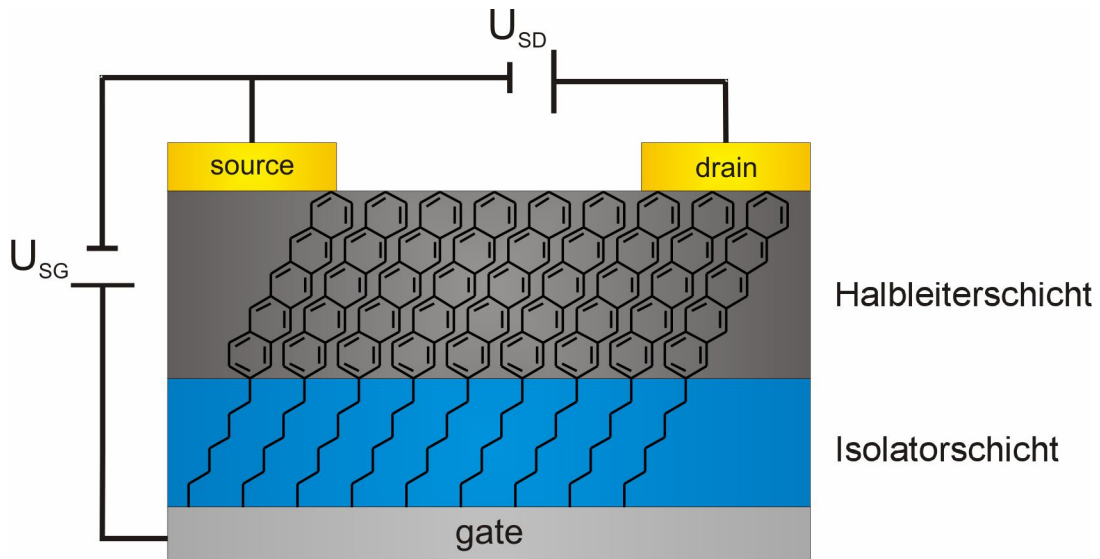


Abbildung 9.3: Schematischer Aufbau eines SAMFETs.

Eine Methode, mit der die source- und drain-Elektroden auf der organischen Halbleiterschicht aufgebracht werden sollen, ist die Gasphasenabscheidung der entsprechenden Metalle. Da die Metallabscheidung auf SAMs mit nicht-kordinierenden Kopfgruppen dazu führt, dass das Metall in den SAM diffundiert (siehe Kapitel 8) bietet es sich an, den SAM aus Molekülen mit thiolterminierten Kopfgruppen (z.B. Terphenyl-4,4'-dialkanthiol) aufzubauen. In diesem Fall könnte Gold auf die halbleitende Schicht aufgebracht werden, ohne die Schichteigenschaften negativ zu beeinflussen, da die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen der exponierten Thiofunktion und dem Gold eine Diffusion des Metalls in den SAM verhindert.^[32,33]

Obwohl zu erwarten ist, dass SAMFETs auch bei hohen Ordnungsgraden innerhalb der aktiven Schicht wegen ihrer geringen Dicke eine geringere Leitfähigkeit als „klassische“ OFETs (deren aktive Schicht üblicherweise dicker als 100 nm ist) aufweisen, bieten sie enormes Potential, Transistoren in Zukunft im Nanometerbereich produzieren zu können. Die Variation der Alkylkette ermöglicht eine präzise Modifikation der Isolatorschicht, während durch die Variation der Kopfgruppe unabhängig eine flexible Modulation der halbleitenden Schicht realisierbar sein sollte, was das große Interesse an der Verwendung von SAMs zur Transistorherstellung erklärt.

9.2 Zielsetzung Terphenyldithiol

Der Aufbau 4,4'-di(alkylthiol)-substituierter Terphenylmoleküle ist interessant, da sie sowohl eine Thiofunktion zur Anbindung an ein Goldsubstrat als auch eine Thiofunktion zur lokalen Metallabscheidung besitzen und somit die Bedingungen erfüllen, um als organischer Halbleiter in einem SAMFET (*Abbildung 9.3*) zum Einsatz zu kommen. Zu beachten ist, dass mit steigender Anzahl der Phenyleinheiten bei Oligophenyldi(alkylthiolen) die Löslichkeit zunehmend geringer wird. Dies bringt große Probleme mit sich, da nicht nur die synthetischen Arbeiten, sondern auch die Aufreinigung der Moleküle komplizierter werden. Daher ist es günstiger, das Terphenylgerüst erst gegen Ende der Syntheseroute aufzubauen. Weitere Probleme sind die Luftempfindlichkeit der Thiole (die Oxidation von Dithiolen führt zudem zu unlöslichen Polymeren), sowie die Vergiftung von Übergangsmetallkatalysatoren, welche für die C-C-Bindungsknüpfung des Terphenylgerüsts benötigt werden, durch Ausbildung von Metall-Schwefel-Bindungen. Daher sind vor der C-C-Bindungsknüpfung die Thiofunktionen mit Schutzgruppen zu versehen.

Nachdem es dem Arbeitskreis Terfort gelang, Terphenyl-4,4'-dithiol (**1**)^[34] und Terphenyl-4,4'-di(methanthiol) (**2**)^[35] herzustellen, sollte im Rahmen dieses Teilprojektes das Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) synthetisiert werden (*Abbildung 9.4*). Nach erfolgreicher Synthese sollten die Schichtbildungseigenschaften des Terphenyl-4,4'-di(ethanthiols) (**3**) mittels Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen untersucht werden. Die erhaltenen Daten für Verbindung **3** liefern durch den Vergleich mit den Messergebnissen des Terphenyl-4,4'-dithiols (**1**) und des Terphenyl-4,4'-di(methanthiols) (**2**) erste Hinweise, ob Verbindung **3** zum Aufbau eines SAMFETs geeignet ist. Zudem könnte untersucht werden, ob auch bei diesen kurzen Alkanketten ein *odd-even*-Effekt vorliegt und welche Folgen dieser für die Schichteigenschaften hat.

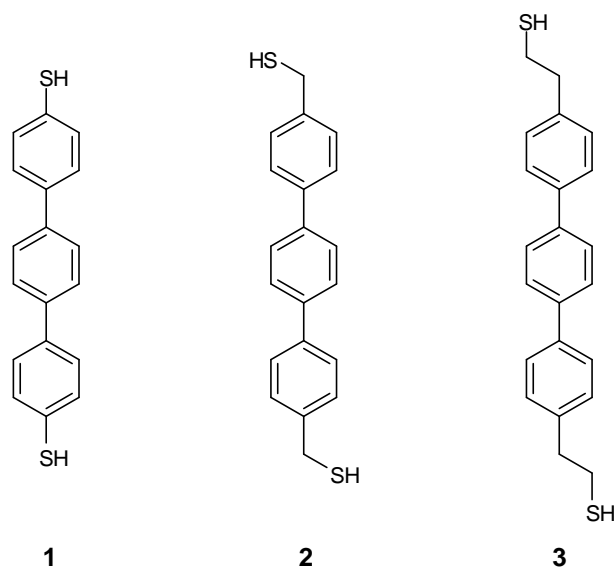


Abbildung 9.4: Übersicht der bekannten Terphenyl-4,4'-dithiole (1, 2) und des zu synthetisierenden Dithiols (3).

9.3 Ergebnisse Synthesen Terphenylprojekt

Im Folgenden wird erläutert, welche Beweggründe zu den entwickelten Syntheserouten führten. Anschließend sind die durchgeführten Reaktionen und die durch Probleme bei der Durchführung notwendigen Änderungen im Syntheseplan beschrieben.

Die Nummerierung der Produkte beginnt wieder bei der Nummer 1. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle befindet sich im Anhang.

9.3.1 Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3)

Das in *Abbildung 9.5* dargestellte Synthese-Konzept berücksichtigt die in der Zielsetzung erläuterten Überlegungen, dass das Terphenylgerüst gegen Ende der Syntheseroute aufgebaut und die Thiofunktionen geschützt werden sollen.

Daher mussten zunächst die Bausteine für den Aufbau des Terphenylgerüsts synthetisiert werden. Die anfänglich entwickelte Syntheseroute sah vor, den 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (4) mit zwei Äquivalenten des Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioesters (5) zum Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (6) umzusetzen. Verbindung (6) sollte im Anschluss zum Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3) entschützt werden.

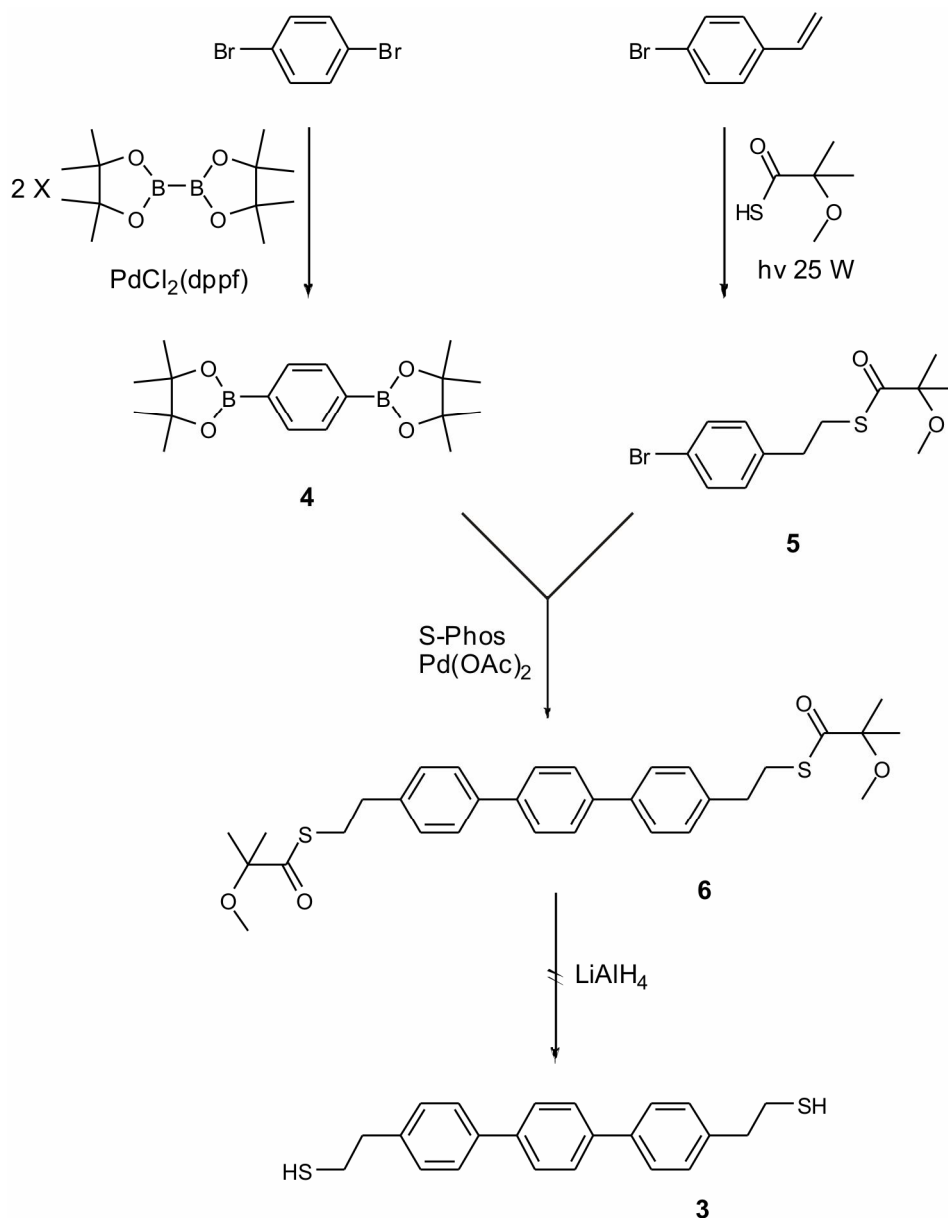


Abbildung 9.5: Erstes Synthese-Konzept zur Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3).

Die Darstellung des 1,4-Benzodiboronsäuredipinacolesters (4) erfolgte mittels einer Kreuz-Kupplung aus 1,4-Dibrombenzol und zwei Äquivalenten des Bis(pinacolato)diborans unter Verwendung des Katalysators $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ mit einer Ausbeute von 43%.^[36] Der zweite Baustein Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioester (5) konnte mittels einer Belichtungsreaktion aus dem 1-Brom-4-vinylbenzol und der Methoxyisothiobuttersäure erhalten werden.^[37,38] Die anschließende Suzuki-Kupplung zum Aufbau des Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioesters) (6) fand unter Verwendung des Prekatalysator-Systems S-Phos (2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ statt.^[39-43] Das NMR zeigte trotz säulenchromatographischer

Aufreinigung, dass ein Großteil der beiden Edukte nicht abzutrennen war und weitere starke Verunreinigungen vorlagen. Dieses Produktgemisch sollte trotzdem zum Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) entschützt werden. Zum einen erlaubte dies, die Reaktionsbedingungen für die Entschützungsreaktion zu testen, zum anderen sollte geprüft werden, ob sich die Verunreinigungen nach dem Entschützen entfernen ließen. Die Verbindung **3** konnte zwar dargestellt werden, jedoch gelang es nicht sie zu isolieren. Daher folgte die Entwicklung des zweiten Synthese-Konzepts.

9.3.2 Darstellung von 4,4'-Dimethylterphenyl (**7**)

Nachdem die Suzuki-Kupplung in der Syntheseroute 1 uneindeutig verlief, sollte überprüft werden, ob eine Kupplung zwischen 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (**4**) und bromsubstituierten Benzolderivaten überhaupt erfolgreich durchzuführen ist. Daher wurde versucht, 4,4'-Dimethylterphenyl (**7**) aus dem 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (**4**) und zwei Äquivalenten Bromtoluol mittels einer Suzuki-Kupplung unter den zuvor angewendeten Bedingungen darzustellen (*Abbildung 9.6*).^[39-43] Die zur Reaktionskontrolle eingesetzte Dünnschichtchromatographie zeigte, dass keine Umsetzung stattfand, woraufhin der Ansatz verworfen und eine alternative Synthesestrategie entwickelt wurde.

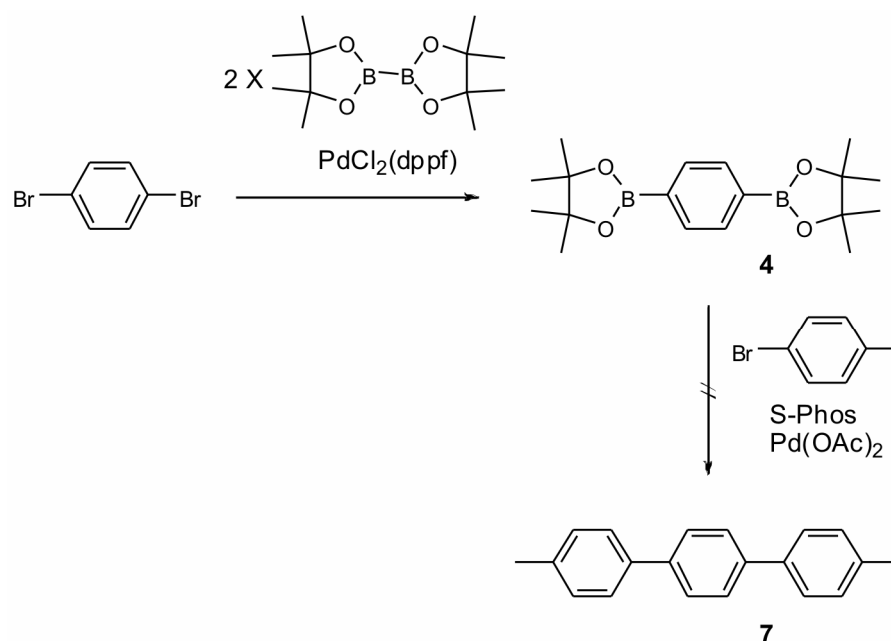


Abbildung 9.6: Darstellung von 4,4'-Dimethylterphenyl (**7**).

9.3.3 Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3)

Der Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (**6**) sollte dieses Mal aus dem Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäurepinacolester)-ethylthioester (**8**) und 1,4-Dibrombenzol dargestellt und anschließend zum Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) entschützt werden (*Abbildung 9.7*).

Die Darstellung des Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioesters (**5**) und dessen anschließende Kreuz-Kupplung mit Bis(pinacolato)diboran zum Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäurepinacolester)ethylthioester (**8**) erfolgte entsprechend den in Abschnitt 9.3.1 beschriebenen Synthesen.^[37,38] Verbindung **8** war nach der Aufreinigung mit 44% Ausbeute zu erhalten.^[36]

Die anschließende Suzuki-Kupplung aus 1,4-Dibrombenzol und zwei Äquivalenten des Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäurepinacolester)-ethylthioesters (**8**), zum Aufbau des geschützten Terphenyldi(ethanthiols) (**3**), erfolgte wiederum unter Verwendung des Prekatalysator-Systems S-Phos und Pd(OAc)₂.^[39-43] Auch dieses Mal zeigte das NMR, dass trotz säulenchromatographischer Aufreinigung starke Verunreinigungen vorlagen. Eine Umsetzung zum Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) erfolgte daher nicht.

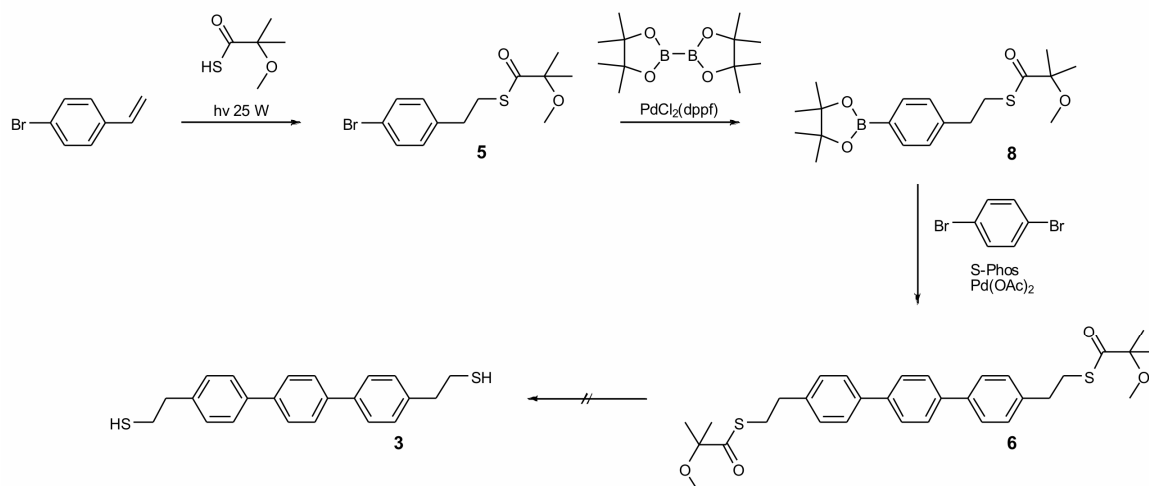


Abbildung 9.7: Zweites Synthese-Konzept zur Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**).

9.3.4 Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3)

Da das Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) über Suzuki-Kupplungen nicht synthetisch zugänglich war, erfolgte der Versuch, die Zielverbindung (**3**)

ausgehend von 4,4'-Di(brommethyl)-terphenyl darzustellen, obwohl die Terphenylverbindungen schlechte Lösungseigenschaften besitzen (Abbildung 9.8). Die Ausbildung der Di(ethanthiol)funktion sollte durch die Verlängerung der Alkylfunktionen um je ein Kohlenstoffatom ermöglicht werden. Es war vorgesehen die Kettenverlängerung nach einer im Arbeitskreis, bei Alkyl-Biphenylverbindungen, erprobten Umsetzung mit KCN durchzuführen (9).^[44] Das Terphenyl-4,4'-diacetonitril (9) sollte im sauren Milieu in die Terphenyl-4,4'-diessigsäure (10) überführt und im Anschluss mittels LiAlH₄ in das Terphenyl-4,4'-diethanol (11) umgesetzt werden. Das Terphenyl-4,4'-diethanol (11) wäre nach der Darstellung des 4,4'-Bis(2-brommethyl)-terphenyls in die Zielverbindung (3) zu überführen gewesen. Während der synthetischen Arbeiten zeigten sich die schlechten Löslichkeiten der Verbindungen 9, 10 und 11 sehr deutlich. Dies hatte zur Folge, dass bei allen Stufen keine sinnvolle Aufreinigungsmethode gefunden werden konnte und auch diese letzte Synthesestrategie nicht zum Erfolg führte.

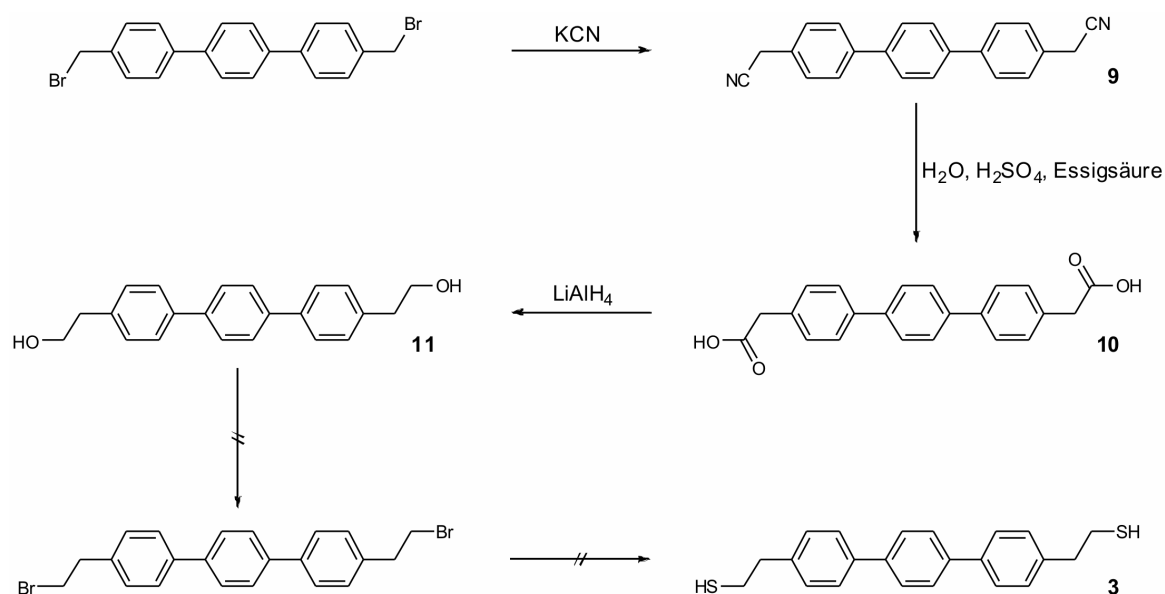


Abbildung 9.8: Syntheseroute 2 zur Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (3).

9.4 Zusammenfassung und Diskussion Terphenyldithiol

Im Rahmen dieses Projektes sollte das Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**) (*Abbildung 9.4*) synthetisiert und für den Aufbau von SAMFETs genutzt werden.

Zur Darstellung der Verbindung **3** erfolgte die Ausarbeitung von insgesamt drei Synthesestrategien. Die ersten beiden Strategien (*Abbildung 9.5* und *9.7*) sahen vor, das Terphenylgerüst mittels Suzuki-Kupplungsreaktionen aufzubauen. Dabei müssen die Thiolfunktionen mit einer Schutzgruppe versehen werden, um eine Deaktivierung des bei der Kupplung verwendeten Palladiumkatalysators zu vermeiden. Als Thiolschutzgruppe fand der im Arbeitskreis in früheren Projekten mit guten Resultaten eingesetzte Methoxyisobuttersäurethioester Verwendung.^[34]

Als Kopplungspartner wurden allerdings, wegen des deutlich geringeren Syntheseaufwands, statt der bisher verwendeten Boronsäuren deren Pinacolester genutzt. Diese ließen sich mit mittleren Ausbeuten aus den jeweiligen Bromarenen durch Kupplung mit Bis(pinacolato)diboran erhalten.

Die Kopplung des 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (**4**) sowohl mit einem geeignet funktionalisierten Baustein als auch der Modellverbindung 4-Bromtoluol gelang nicht, so dass die erste Synthesestrategie verworfen werden musste. Stattdessen wurde Verbindung **5** in das für die Kupplungsreaktion benötigte Boronsäurederivat (**8**) überführt. Die anschließende Suzuki-Kupplung des Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäurepinacolester)ethylthioester (**8**) mit 1,4-Dibrombenzol zum Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (**6**) konnte allerdings auch diesmal nicht erfolgreich durchgeführt werden (*Abbildung 9.7*).

Die zuletzt entwickelte Syntheseroute (*Abbildung 9.8*) sah vor, ein vorgeformtes 4,4'-methylsubstituiertes Terphenylgerüst um je eine CH₂-Gruppe zu erweitern und zum Schluss die terminalen Gruppen in Thiolfunktionen zu überführen. Da allerdings die schlechten Lösungseigenschaften der Terphenylmoleküle schon bei der synthetischen Umsetzung zu massiven Problemen führten, war eine Aufreinigung der jeweiligen Produkte mit den zu der Zeit zur Verfügung stehenden Aufreinigungsmethoden nicht möglich. Aufgrund der hohen Ausbeuteverluste bei der Darstellung der Verbindung **11** und der schlechten Lösungseigenschaften mit den verbundenen Aufreinigungsproblemen wurde auch diese Syntheseroute verworfen.

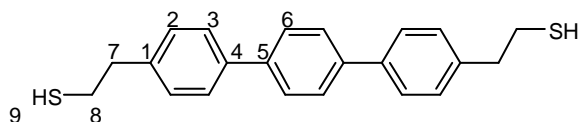
Aufgrund der Dringlichkeit anderer Projekte war das Terphenylprojekt an dieser Stelle zu unterbrechen und zu einem späteren Zeitpunkt fortzuführen.

Durch die Variation der Reaktionsparameter Lösungsmittel, Katalysatorliganden und -konzentrationen, der Basen, der Reaktionszeit und der Temperatur kann noch sehr viel an den Reaktionsbedingungen verändert werden, weshalb die Synthese-Konzepte 1 und 2 entsprechend zu überarbeiten sind. Zudem wäre zu überlegen, statt der Pinacolboronsäureester die Boronsäuren als Kopplungspartner zu verwenden.

9.5 Experimentalteil Terphenyldithiol

Nachfolgend werden die durchgeführten Synthesen zur Darstellung des Terphenyl-4,4'-di(ethanthiols) (**3**) vorgestellt.

9.5.1 Versuchte Darstellung von Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) (**3**)



Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0.2 g, 5.3 mmol) in absolutem THF (10 mL) wurde langsam und unter ständigem Rühren eine Lösung von Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (**6**) (0.57 g, 1.2 mmol) in absolutem THF (40 mL) getropft. Die Lösung wurde 1 h unter Reflux und 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit entgaster HCl angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (0.36 g, 1.0 mmol) und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.25 g (0.7 mmol).

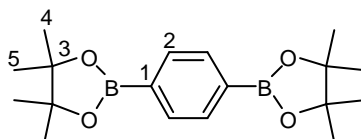
Summenformel: C₂₂H₂₂S₂

Molmasse: 350.5 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4H, H₃), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H, H₂), 7.31 (s, 4H, H₆), 3.23-2.72 (m, 8H, H_{7,8}).

Das NMR zeigt einen hohen Verschmutzungsgrad. Daher konnte der SH-Peak nicht identifiziert werden.

9.5.2 Darstellung von 1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (4)



Zu einer Mischung aus Bis(pinacolato)diboran (24.0 g, 94 mmol), Kaliumacetat (12.6 g, 128 mmol) und PdCl₂(dppf) (0.8 g, 1.1 mmol) in absolutem DMSO (70 mL) wurde eine Lösung von *p*-Dibrombenzol (10.0 g, 42 mmol) in absolutem DMSO (50 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 2 d auf 80 °C erhitzt und nach Abkühlen mit MC (200 mL) und Wasser (50 mL) versetzt. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1 > 1:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.0 g (18 mmol, 43 %).

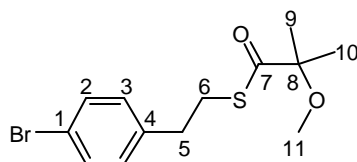
Summenformel: C₁₈H₂₈O₄B₂

Molmasse: 330.0 g/mol

Schmelzpunkt: 159-161 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.80 (s, 4H, H₂), 1.35 (s, 24H, H_{4,5}).

9.5.3 Darstellung von Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioester (5)



Zu einer Lösung von 1-Brom-4-vinylbenzol (5.0 g, 28 mmol) in absolutem THF (120 mL) wurde Methoxyisothiobuttersäure (11.0 g, 82 mmol) gegeben. Die Lösung wurde mit einer 25 W Quecksilberlampe für 5 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und

Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₃H₁₇Br O₂S

Molmasse: 317.2 g/mol

Schmelzpunkt: 40-42 °C.

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 3023 ($\nu_{\text{C-H ar}}$), 2990 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2956 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2930 ($\nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2828 ($\nu_{\text{(-OCH}_3\text{)}}$), 1679 ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1489 ($\nu_{\text{(C-C ar)}}$), 1456 ($\delta_{\text{(-CH}_2\text{)}}, \delta_{\text{(-CH}_3\text{)}}$), 1443, 1404, 1378, 1361, 1179, 1069, 1006, 985.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.41 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H₂), 7.10 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H₃), 3.29 (s, 3H, H₁₁), 3.11-2.97 (m, 2H, H₅), 2.88-2.73 (m, 2H, H₆), 1.36 (s, 6H, H_{9,10}).

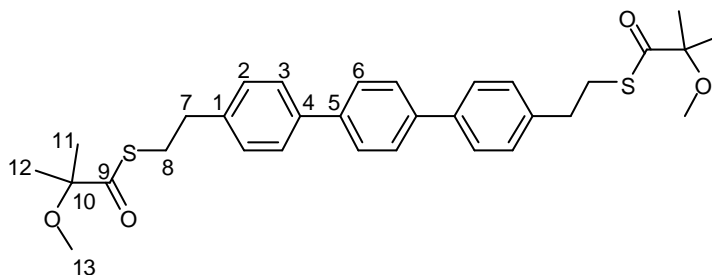
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 205.75 (C₇), 138.95 (C₄), 131.45 (C₂), 130.36 (C₃), 120.24 (C₁), 83.21 (C₈), 52.20 (C₁₁), 35.28, 29.30 (C_{5,6}), 23.97 (C_{9,10}).

m/z (EI) 316 (0.6%, M⁺), 290 (5%), 169 (6%, C₇H₇Br), 136 (5%, C₈H₈S⁺), 104 (6%, C₄H₈OS), 73 (100%, C₄H₉O⁺), 43 (8%, C₃H₇⁺).

Elementaranalyse [%]: Berechnet: C 49.22, H 5.40, S 10.11, O 10.09.

Gefunden: C 50.49, H 5.47, S 9.38.

9.5.4 Darstellung von Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (6)



1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (**4**) (0.5 g, 1.5 mmol), Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioester (**5**) (1.0 g, 3.2 mmol), trockenes Kaliumphosphat (0.5 g, 2.4 mmol), S-Phos (0.08 g, 0.2 mmol) und Pd(OAc)₂ (0.02 g, 0.09 mmol) wurden in absolutem Toluol (8 mL) suspendiert und für 48 h

auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Ether (200 mL) und Wasser (50 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit Ether (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (1.0 g, 2.0 mmol) und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.57 g (1.2 mmol).

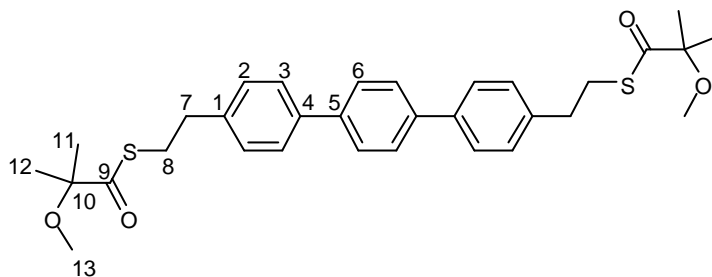
Summenformel: C₃₂H₃₈O₄S₂

Molmasse: 550.8 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4H, H₃), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H, H₂), 7.28 (s, 4H, H₆), 3.29 (s, 6H, H₁₃), 3.23-2.72 (m, 8H, H_{7,8}), 1.35 (s, 12H, H_{11,12}).

Das NMR zeigt einen hohen Verschmutzungsgrad.

9.5.4.1 Darstellung von Terphenyl-4,4'-bis(ethan- α -methoxyisobuttersäurethioester) (6)



1,4-Dibrombenzol (0.09 g, 0.4 mmol), trockenes Kaliumphosphat (0.24 g, 1.1 mmol), S-Phos (0.04 g, 1.0 mmol) und Pd(OAc)₂ (0.008 g, 0.4 mmol) wurden in absolutem Toluol (5 mL) suspendiert. Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäurepinacolester)ethylthioester (**8**) (0.3 g, 0.8 mmol) wurde in absolutem Toluol (5 mL) gelöst und zur vorherigen Lösung gegeben. Die Mischung wurde für 4 d auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Ether (100 mL) und Wasser (30 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit Ether (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt (0.4 g, 0.7 mmol) und das

Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.28 g (>100 %, da verunreinigt).

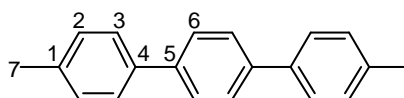
Summenformel: C₃₂H₃₈O₄S₂

Molmasse: 550.8 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, H₃), 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4H, H₂), 7.29 (s, 4H, H₆), 3.29 (s, 6H, H₁₃), 3.23-2.77 (m, 8H, H_{7,8}), 1.34 (s, 12H, H_{11,12}).

Das NMR zeigt einen hohen Verschmutzungsgrad.

9.5.5 Versuchte Darstellung von 4,4'-Dimethylterphenyl (7)

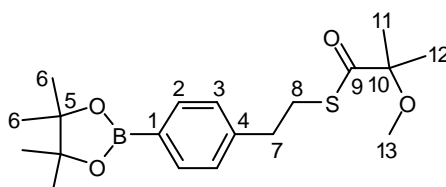


1,4-Benzoldiboronsäuredipinacolester (**4**) (0.5 g, 1.5 mmol), Bromtoluol (0.56 g, 3.3 mmol), trockenes Kaliumphosphat (0.5 g, 2.4 mmol), S-Phos (0.08 g, 0.2 mmol) und Pd(OAc)₂ (0.02 g, 0.09 mmol) wurden in absolutem Toluol (10 mL) suspendiert und für 48 h auf 100°C erhitzt. Das zur Reaktionskontrolle dienende DC zeigte, dass der Ansatz keinen Umsatz liefern würde, woraufhin der Ansatz verworfen wurde.

Summenformel: C₂₀H₁₈

Molmasse: 258.4 g/mol

9.5.6 Darstellung von Methoxyisobuttersäure-2-(4-benzolboronsäuredipinacolester)ethylthioester (**8**)



Zu einer Mischung aus Bis(pinacolato)diboran (1.0 g, 3.9 mmol), Kaliumacetat (1.8 g, 18.3 mmol) und PdCl₂(dppf) (0.17 g, 0.2 mmol) in absolutem DMSO (20

mL) wurde Methoxyisobuttersäure-2-(4-bromphenyl)ethylthioester (**5**) (1.0 g, 3.2 mmol) in absolutem DMSO (30 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 3 d auf 80 °C erhitzt, das Lösungsmittel nach dem Abkühlen im Vakuum entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/ EE (9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als hellbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.52 g (1.4 mmol, 44 %).

Summenformel: C₁₉H₂₉BO₄S

Molmasse: 364.3 g/mol

Schmelzpunkt: 94-97 °C.

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ 3022 ($\nu_{\text{C-H ar}}$), 2979 ($\nu_{\text{(-CH}_3\text{)}, \nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2930 ($\nu_{\text{(-CH}_2\text{)}}$), 2824 ($\nu_{\text{(-OCH}_3\text{)}}$), 1678 ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1613 ($\nu_{\text{(C-C ar)}}$), 1400, 1362, 1325, 1179, 1142, 1092, 1065, 1006.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H₂), 7.23 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H₃), 3.27 (s, 3H, H₁₃), 3.15-2.96 (m, 2H, H₇), 2.94-2.76 (m, 2H, H₈), 1.36 (s, 6H, H_{11,12}), 1.32 (s, 12H, H₆).

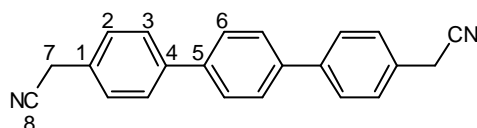
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 205.34 (C₉), 142.94 (C_{1,4}), 134.55 (C₂), 127.59 (C₃), 83.23 (C₁₀), 82.75 (C₅), 51.78 (C₁₃), 35.64 (C₇), 29.01 (C₈), 24.48 (C_{11,12}), 23.59 (C₆).

m/z (EI) 336 (7%, M⁺), 131 (9%), 83 (7%), 73 (100%, C₄H₉O⁺), 43 (10%, C₃H₇⁺).

Elementaranalyse [%]: Berechnet: C 62.64, H 8.02, S 8.80, O 17.57.

Gefunden: C 63.49, H 7.93, S 9.85.

9.5.7 Darstellung von Terphenyl-4,4'-diacetonitril (**9**)



Eine Lösung von 4,4'-Di(brommethyl)-terphenyl (1.3 g, 3.1 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch von DMSO/ EtOH (10 mL, 1:1) suspendiert und zu einer Lösung von KCN (0.48 g, 7.4 mmol) in Wasser (2 mL) getropft. Die Suspension wurde für 48 h unter Reflux erhitzt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum

entfernt und der Rückstand in MC (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit MC (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde als hellgelber Feststoff erhalten und aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht weiter aufgereinigt.

Ausbeute: 0.96 g (3.1 mmol, 100 % Rohprodukt).

Summenformel: C₂₂H₁₆N₂

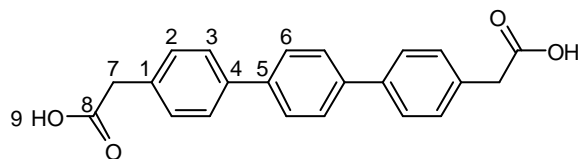
Molmasse: 308.4 g/mol

Schmelzpunkt: 238-240 °C.

DC (Kieselgel 60, MC/ PE 7:3, UV-aktiv): R_f = 0.32

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.68 (s, 4H, H₆), 7.66 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, H₃), 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 4H, H₂), 3.82 (s, 4H, H₇).

9.5.8 Darstellung von Terphenyl-4,4'-diessigsäure (10)



Terphenyl-4,4'-diacetonitril (**9**) (0.9 g, 2.9 mmol), Wasser (8.3 mL), konzentrierte H₂SO₄ (8.3 mL) und Essigsäure (8.3 mL) wurden 48 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde für weitere 48 h bei 70 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in Chloroform (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde als beiger Feststoff erhalten und aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht weiter aufgereinigt.

Ausbeute: 2.1 g (6.1 mmol, 197 % Rohprodukt).

Summenformel: C₂₂H₁₈O₄

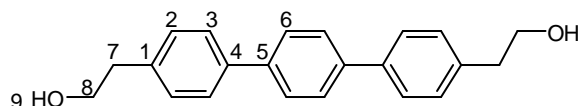
Molmasse: 346.4 g/mol

Schmelzpunkt: > 300 °C.

DC (Kieselgel 60, MC, UV-aktiv): R_f = 0.27

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.68 (s, 4H, H_6), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, H_3), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4H, H_2), 3.82 (s, 4H, H_7).

9.5.9 Darstellung von Terphenyl-4,4'-diethanol (11)



Zu einer Lösung von Terphenyl-4,4'-diessigsäure (**10**) (2.1 g, 6.1 mmol) in absolutem THF (80 mL) wurde Lithiumaluminiumhydrid (0.6 g, 15.8 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 72 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit entgaster HCl (25%-ig) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform (200 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde isoliert und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das beige Rohprodukt wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht weiter aufgereinigt.

Ausbeute: 0.08 g (0.3 mmol, 4.9 % Rohprodukt), beigefarbener Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Molmasse: 318.4 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.65 (s, 4H, H_6), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 4H, H_3), 7.33-7.21 (m, 4H, H_2), 3.81-3.69 (m, 4H, H_8), 2.41 (s, 4H, H_7).

Literatur Terphenyldithiol

- [1] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- [2] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [3] C. H. Ahn, J.-M. Triscone, J. Mannhart, *Nature* **2003**, *424*, 1015-1018.
- [4] D. S. Yu, C. H. Huang, A. Chin, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **2004**, *25*, 138-140.
- [5] P. D. Ye, G. D. Wilk, B. Yang, *J. Electron. Mater.* **2004**, *39*, 912-915.
- [6] C. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, *Science* **1999**, *283*, 822-824.
- [7] H. Shang, M. M. Frank, E. P. Gusev, J. O. Chu, S. W. Bedell, K. W. Guarini, M. Jeong, *IBM J. RES. & DEV.* **2006**, *50*, 377-386.
- [8] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 659-663.
- [9] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3255-3259.
- [10] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- [11] C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. A. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 422-424.
- [12] G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15048-15050.
- [13] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, C. Wöll, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114517(1)-114517(7).
- [14] J.-W. Lee, B.-K. Ju, J. Jang, Y.-S. Yoon, J.-K. Kim, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1026-1030.
- [15] D. H. Kim, H. S. Lee, H. Yang, L. Yang, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1363-1370.
- [16] B.-H. Huisman, J. J. P. Valetton, W. Nijssen, J. Lub, W. Hoeve, *Adv. Mater* **2003**, *23*, 2002-2005.
- [17] T. C. Gorjanc, I. Lévesque, M. D'lorio, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 930-932.
- [18] D. J. Gundlach, Y.-Y. Lin, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3853-3855.
- [19] F. L'Hereec, H. Cheng, Z. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9042-9047.
- [20] C. Huang, H. E. Katz, J. E. West, *Langmuir* **2007**, *23*, 13223-13231.

- [21] T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, S.-D. Wang, Y. Aoyagi, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda, K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 173301(1)-173301(3).
- [22] C. Rost, D. J. Gundlach, S. Karg, W. Rieß, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5782-5787.
- [23] P. Puschnig, K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl, G. Heimel, M. Oehzelt, R. Resel, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235321(1)-235321(7).
- [24] W.-Q. Deng, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 8614-8621.
- [25] M. Shimizu, H. Watanabe, K. Anazawa, T. Miyahara, C. Manabe, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 12116-12121.
- [26] M. Rehahn, Elektrisch leitfähige Kunststoffe, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30.
- [27] J. Ficker, *Dissertation* **2004**, Universität Darmstadt.
- [28] C. R. Kagan, A. Afzali, R. Martel, L. M. Gignac, P. M. Solomon, A. G. Schrott, B. Ek, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 119-124.
- [29] E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. A. H. A. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Nature* **2008**, *455*, 956-959.
- [30] R. Rawcliffe, M. Shkunov, M. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, A. Campbell, *Chem. Commun.* **2008**, 871-873.
- [31] P. Stoliar, R. Kshirsagar, M. Massi, P. Annibale, C. Albonetti, D. M. de Leeuw, F. Biscarini, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6477-6484.
- [32] B. de Boer, M. M. Frank, Y. J. Chabal, W. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *Langmuir* **2004**, *20*, 1539-1542.
- [33] C. Celle, C. Suspène, J.-P. Simonato, S. Lenfant, M. Ternisien, D. Vuillaume, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 119-126.
- [34] B. Zeysing, *Dissertation* **2004**, Universität Hamburg.
- [35] J. Müller, *Dissertation* **2007**, Universität Hamburg.
- [36] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [37] M. Brunnbauer, *Dissertation* **2003**, Universität Hamburg.
- [38] J. M. Kramer, K. Brückner, K. Irmischer, K.-H. Bork, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2803-2818.

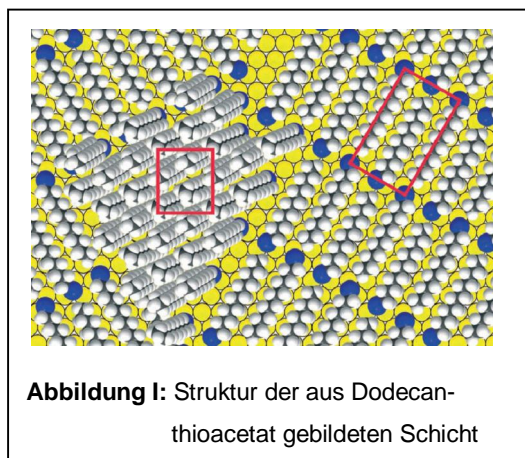
-
- [39] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem* **2004**, *116*, 1907-1912.
- [40] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
- [41] K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6173-6177.
- [42] T. E. Barder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 898-904.
- [43] A. Operamolla, O. H. Omar, F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10272-10275.
- [44] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582-1593.

10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt sieben Projekte bearbeitet. Jedes Projekt beinhaltete die Synthese projektspezifischer Moleküle, welche anschließend zur Präparation von selbstanordnenden Monoschichten (SAMs) genutzt wurden. Die Charakterisierung der Monoschichten erfolgte per Ellipsometrie und per Kontaktwinkelmessungen, sowie in Zusammenarbeit mit verschiedenen Kooperationspartnern durch diverse spektroskopische Methoden.

Projekt 1 Dodecanthiolat-SAMs

Das erste Projekt befasste sich mit der Darstellung von Dodecanthiolat-SAMs. Dabei sollte untersucht werden, ob geschützte Thiol-Spezies (Dodecanthioacetat, Dodecanthiopivalat) SAMs der gleichen Qualität ausbilden wie das ungeschützte Dodecanthiol. Weder das Dodecanthioacetat noch das Dodecanthiopivalat konnte die Schichtdicken- und Kontaktwinkelwerte des Dodecanthiols erreichen. Eine genauere Charakterisierung der aus Dodecanthioacetat gebildeten Schichten zeigte, dass eine neue, kinetisch stabile SAM-Struktur auf Goldoberflächen ausgebildet wird, obwohl die adsorbierte Spezies (Thiolat) die gleiche wie beim Dodecanthiol ist. Die vorliegende



gestreifte Phase besitzt eine $(p \times 2\sqrt{3})$ -Struktur und zeigt eine bisher nicht beobachtete antiparallele Anordnung der flachliegenden Thiolat-Moleküle. Somit konnte gezeigt werden, dass ein Abgangsgruppeneffekt einen Einfluss auf die Ausbildung der SAM-Struktur und -qualität besitzt.

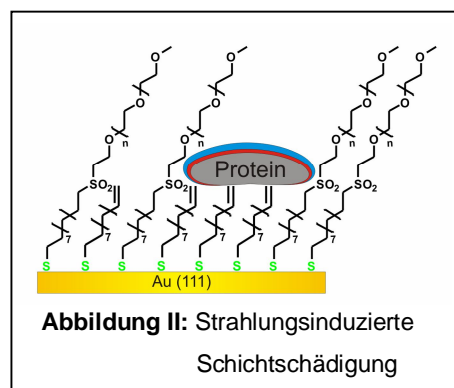
Projekt 2 Gemischte SAMs durch IPER

In Projekt 2 wurden die Moleküle 16-Mercaptohexadecansäure und 16-Mercaptohexadecanol dargestellt und als Substitutionsmoleküle für die

Elektronen-strahlungsinduzierte Austauschreaktion (IPER) zum Aufbau gemischter SAMs genutzt. Die hydrophilen Kopfgruppen (-COOH, -OH) dieser Moleküle erlaubten, den durch die Bestrahlung induzierten Austausch der hydrophoben Primär-Moleküle mittels einfacher Kontaktwinkelmessung zu kontrollieren. Es zeigte sich, dass mittels der IPER-Methode die Austauschrate und der Austauschumfang der Primärmoleküle präzise durch die Wahl einer definierten Elektronen-Strahlungsdosis einzustellen sind.

Projekt 3 Biorepulsive Oberflächen

Zu Beginn des Projekts 3 wurden Moleküle mit biorepulsiven Eigenschaften dargestellt, welche eine SO_2 -Gruppe enthalten, die sich durch Elektronen-Strahlung abspalten lässt. Mittels Ellipsometrie konnte nachgewiesen werden, dass SAMs dieser Moleküle auf Gold(111)-Substraten vollkommen biorepulsive Eigenschaften besitzen. Im Anschluss erfolgte das Erzeugen gradueller Defekte mittels variierender Elektronenstrahlungsdosen. Dabei zeigte sich, dass die strahlungssensitive SO_2 -Gruppe die Strahlungssensitivität der PEG-Thiolat-SAMs erhöht, dass dieser Effekt jedoch mit zunehmender EG-Kettenlänge an Intensität verliert. Dies beweist, dass der Abbau der EG-Einheiten immer durch die strahlungsinduzierte

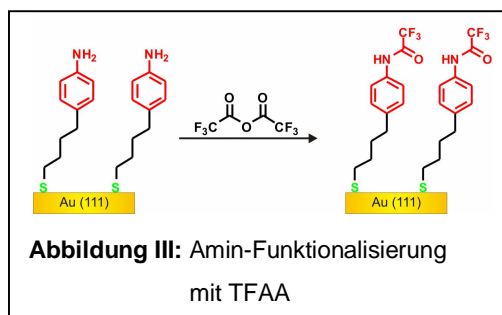


Fragmentierung der PEG-Ketten dominiert wird und daher PEG-SAMs sowohl mit als auch ohne spaltbare Gruppe für das Erzeugen von Protein-Gradienten geeignet sind. Vergleichbare PEG-Siloxan-SAMs zeigen schlechtere biorepulsive Eigenschaften, was auf einen inhomogeneren Schichtaufbau zurückgeführt wird.

Projekt 4 Amin-terminierte Oberfläche

Für den Aufbau einer Datenbank für Amin-terminierte Oberflächen zur Nutzung im Microarraybereich sollte das 4-(4-Aminophenyl)butanthiol synthetisiert werden, um dessen SAMs mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen, XPS- und NEXAFS-Messungen zu charakterisieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass

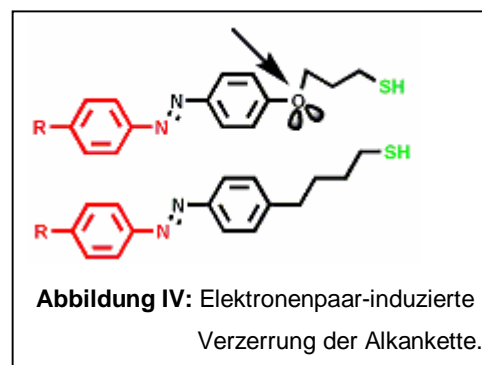
gut geordnete Monoschichten entstehen, bei denen die Moleküle eine aufrechte Konformation mit einem geringen Verkippungswinkel der Molekülachsen gegenüber der Oberflächennormalen besitzen. Da die 4-(4-Aminophenyl)butan-1-thiolat-SAMs zur Anknüpfung von biologisch relevanten Einheiten (DNA, Proteine, Zellen) dienen sollten, wurde anhand eines Modellversuchs überprüft, ob die Amin-Funktion funktionalisiert werden kann. Der Amin-terminierte SAM wurde mit TFAA behandelt und anschließend untersucht. Es zeigte sich, dass eine Funktionalisierung in einem zufriedenstellenden Ausmaß möglich ist.



Der Amin-terminierte SAM wurde mit TFAA behandelt und anschließend untersucht. Es zeigte sich, dass eine Funktionalisierung in einem zufriedenstellenden Ausmaß möglich ist.

Projekt 5 Azobenzol-terminierte Oberflächen

Zum Aufbau von photoschaltbaren SAMs erfolgte in Projekt 5 die Synthese von Azobenzolalkanthiolen. Um gut geordnete Monoschichten erhalten zu können, durfte der Alkyl-Aryl-Spacer kein Heteroatom enthalten, da freie Elektronenpaare eine Verzerrung der Alkankette bewirken. Die erarbeitete Syntheseroute sollte zudem die Darstellung zentraler Schlüssel-moleküle mit verschiedenen langen Alkanketten beinhalten, welche bereits die geschützte Thiol-Ankergruppe tragen und den Zugang zu



einer großen Vielfalt an Azobenzol-Kopfgruppen ermöglichen. Nachdem die Synthese der gewünschten Schlüssel-moleküle und deren Kupplung zu den Azobenzolalkanthioacetaten gelangen, erfolgte die Erarbeitung der Entschützungsbedingungen zu den entsprechenden Azobenzolalkanthiolen. Es zeigte sich, dass je nach Substituent der Azobenzol-Kopfgruppe eine Optimierung der Entschützungsbedingungen vorgenommen werden musste.

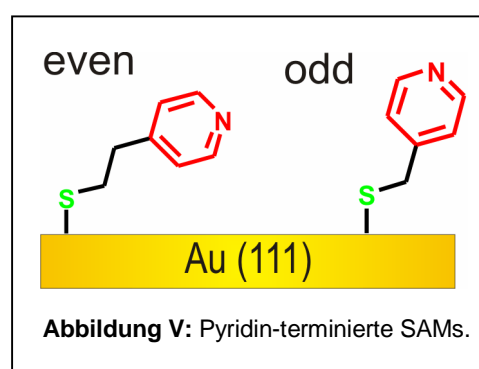
Die Charakterisierung der SAMs belegte, dass die Azobenzolalkanthiolat-SAMs, deren Moleküle aus drei CH₂-Gruppen bestehende Alkanketten besaßen, höhere Schichtdicken ausbildeten als die analogen Azobenzolalkanthiol-Moleküle, deren

Alkankette aus vier CH₂-Gruppen bestand, was sich auf einen *odd-even*-Effekt zurückführen lässt.

Projekt 6 Pyridin-terminierte Oberflächen

Da Pyridin-terminierte SAMs oft für selektive Metallabscheidungsprozesse verwendet werden, erfolgte im Rahmen dieses Projekts die Synthese der Moleküle 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin und 4,4'-(Dithiodiethyl)dipyridin. Um eine Penetration des SAMs mit Metallatomen zu verhindern, müssen die SAMs gut geordnete und dicht gepackte Schichtstrukturen aufweisen. Dementsprechend

wurden SAMs dieser beiden Verbindungen angefertigt und anschließend deren Schichteigenschaften detailliert untersucht. Es zeigte sich, dass beide Moleküle gut geordnete Monoschichten ausbilden und somit für Metallabscheidungsprozesse zur Anwendung kommen können. Da die



Moleküle unterschiedlich lange Alkanketten besitzen, wurde das Vorliegen eines *odd-even*-Effekts vermutet, welcher bisher allerdings weder belegt noch ausgeschlossen werden konnte.

Projekt 7 Terphenyldithiole

Für den Aufbau von SAMFETs sollte Terphenyl-4,4'-di(ethanthiol) synthetisiert werden. Die Darstellung dieser Verbindung wurde sowohl mittels Suzuki-Kupplungsreaktionen als auch ausgehend von einem vorgeformten 4,4'-methylsubstituierten Terphenylgerüsts versucht. Es gelang zwar die Synthese diverser Vorstufen, jedoch konnte im Gegensatz zu den anderen Projekten dieses Projekt nicht abgeschlossen werden.

11 Summary

This work consists of seven sub-projects in each of which project-specific molecules have been synthesized, followed by the preparation of the respective self-assembled monolayers (SAMs). The characterization of the monolayers was carried out by ellipsometry and contact angle measurements as well as by several spectroscopic methods in cooperation with other workgroups.

Project 1 Dodecanethiolate SAMs

The first project focused on the preparation of dodecanethiolate SAMs. It was of interest to investigate if protected thiol-species (dodecane thioacetate, dodecane thiopivalate) can be used to prepare SAMs with the same quality as unprotected dodecanethiol does. The ellipsometric and contact angle measurements showed that neither dodecane thioacetate nor dodecane thiopivalate were able to reach the thickness or contact angle values of the SAMs derived from dodecanethiol. A more detailed characterization of the monolayers formed from dodecane thioacetate showed that a new, kinetically stable SAM-structure was built on gold surfaces even if the adsorbed thiolate-species for dodecanethiolate and dodecanethiol are the same. The

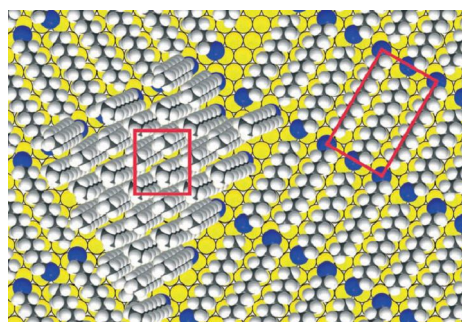


Figure I: SAM-structure of the adsorbed C12SAC-molecules.

obtained lying-down phase had a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -structure with the flat-lying thiolate-molecules next to each other with altering orientation. Therefore it could be shown that a leaving-group effect influences the SAM structure and quality.

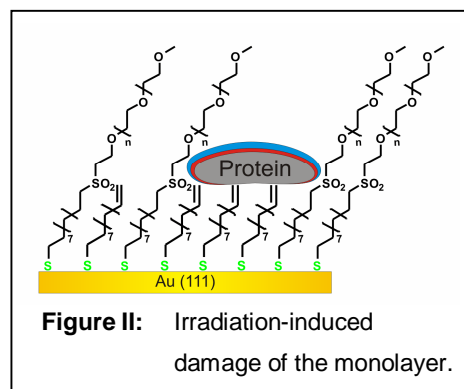
Project 2 Mixed SAMs tuned by IPER

In project 2, 16-mercaptohexadecanoic acid and 16-mercaptohexadecanol were synthesized and used as substitution molecules for the irradiation promoted exchange reaction (IPER) forming mixed SAMs. Because of the hydrophilic head groups (-COOH, -OH) it is possible to monitor the irradiation promoted exchange

reaction of the hydrophobic pristine molecules simply by contact angle measurements. The characterization of the SAMs showed that the IPER method can be used to tune precisely the rate and extent of the exchange reaction by selection of a definite irradiation dose.

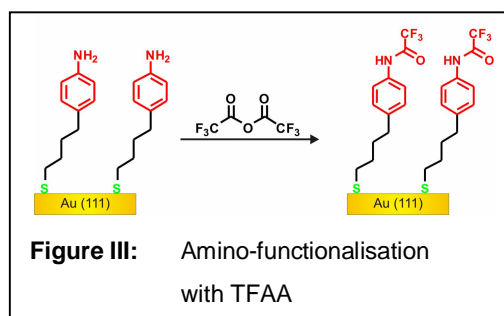
Project 3 Biorepulsive Surfaces

For the third project, molecules with protein repellent properties had to be synthesized. These molecules contained a sulfone-group ($-\text{SO}_2-$) which can be modified or cleaved efficiently by electron irradiation. Ellipsometric measurements proved that SAMs of the synthesized molecules on gold(111)-substrates are fully protein resistant. In these monolayers, gradual defects were formed by the use of various electron doses. It could be shown that the irradiation sensitive SO_2 group facilitated the cleavage of the PEG-thiolate SAMs. The significance of this effect decreased with increasing EG chainlength proving that the decomposition of the EG units is dominated by the irradiation induced fragmentation of the PEG chain. Therefore PEG-SAMs with and without irradiation sensitive groups can be used forming protein-gradients. The protein-resistant properties of comparable PEG-siloxane SAMs were not as good as the ones of PEG-thiolate SAMs. This can be explained with a more inhomogeneous monolayer composition.



Project 4 Amino-terminated Surfaces

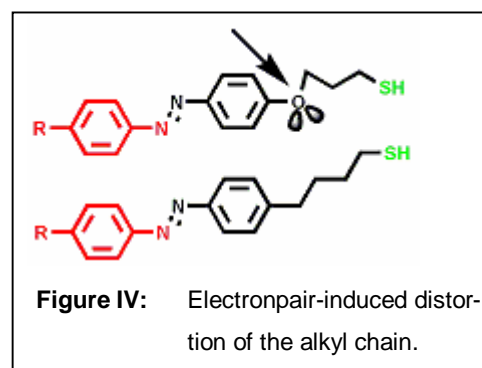
The aim of the project was to synthesize 4-(4-aminophenyl)butanethiol as part of a database project for amino-terminated SAMs applicable for microarray technologies. The respective monolayers were characterized by ellipsometry, contact angle goniometry, XPS- and NEXAFS-measurements. It could be shown that well-



ordered monolayers are formed in which the molecules were orientated in a nearly upright conformation with a small mean tilt angle relatively to the surface normal. Because 4-(4-aminophenyl)butanethiolate-SAMs may be used for the immobilization processes of biomolecules (DNA, proteins, cells), it was necessary to find out whether the amine-group is able to get functionalized or not. The exposure of the amino-terminated SAM to TFAA indicated that the functionalization worked out satisfactorily.

Project 5 Azobenzene-terminated Surfaces

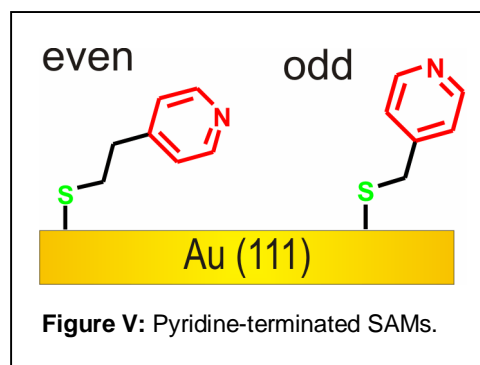
For the production of photoswitchable SAMs the synthesis of azobenzenealkanethiols had to be carried out. To obtain well ordered monolayers the alkyl chain of the molecules must not carry an oxygen atom since this would result in bond distortion and inhibit the formation of the desired *all-trans* conformation. The developed synthetic route should provide the preparation of node compounds with different alkyl chain length which already carry the sulfur atom in protected form.



These node compounds should also offer the access to a variety of azobenzene-headgroups. After the successful synthesis of the node compounds as well as the azobenzenealkanethiolate molecules, the deprotection details to generate the azobenzenealkanethiols had to be evaluated. It could be shown that the deprotection conditions depend on the substituent of the azobenzene-headgroup. The following characterization of the azobenzenealkanethiolate-SAMs proved that the monolayer thickness of molecules with three CH_2 -groups is higher than that of azobenzenealkanethiol-molecules containing four CH_2 -groups which indicates the existence of an *odd-even*-effect.

Project 6 Pyridine-terminated Surfaces

Since pyridine-terminated SAMs may be used for selective metal deposition processes, 4,4'-(dithiodimethylene)dipyridine und 4,4'-(dithiodiethylene)dipyridine were synthesized. To prevent a penetration of the SAMs by the metal atoms, the SAMs needed to have a well ordered and densely packed monolayer structure. For this reason SAMs of each molecule were prepared followed by a detailed characterization of the monolayer properties. The results showed that each molecule forms well ordered monolayers which can be used for metal deposition purpose. Because of the different alkyl chain length of the pyridinethiols, an *odd-even*-effect was assumed but could neither be proven nor rejected.



Project 7 Terphenyldithiol

The topic of this project was to synthesize terphenyl-4,4'-di(ethanethiol) for the fabrication of SAMFETs. To obtain the molecule two strategies were pursued. The first used a Suzuki coupling reaction while the second based on the modification of a 4,4'-methylenesubstituted terphenyl building block. While the syntheses of some precursor-molecules were successful, the project could not be completed.

II Allgemeines zu den Experimentalteilen

a. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien waren zum Teil Handelsprodukte der Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Sigma und Strem und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Triethylamin wurde unter Rückfluss über Natrium getrocknet, unter Inertgas abdestilliert und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Thioessigsäure und *Acetylchlorid* wurden unter Intergas destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

b. Lösungsmittel

Für Reaktionen, die unter Luft- und/oder Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden, wurden die Lösungsmittel nach folgenden Vorschriften absolutiert.

Dichlormethan, *Chloroform* und *N,N-Dimethylformamid* wurden mehrere Tage über CaH_2 bei Raumtemperatur gerührt und unter Inertgas abdestilliert.

Tetrahydrofuran, *Diethylether* und *n-Hexan* wurde mehrere Tage unter Rückfluss über einer Natrium-Kalium-Legierung getrocknet, unter Inertgas abdestilliert und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Toluol wurde unter Rückfluss über Natrium getrocknet, unter Inertgas abdestilliert und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Methanol und *Ethanol* wurden mit Magnesium umgesetzt, mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt und unter Inertgas abdestilliert.

c. Versuchsdurchführung

Alle durchgeführten Arbeiten wurden, wenn nicht speziell vermerkt, in Standardglasapparaturen durchgeführt. Für Reaktionen, die unter Inertgas durchgeführt werden mussten, wurde Stickstoff oder Argon als Inertgas

verwendet. Die für diese Reaktionen verwendeten Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch im evakuierten Zustand ausgeheizt.

d. Chromatographie

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie. Die verwendete Festphase war Kieselgel 60 (Korngröße 32-63 μm) oder neutrales Aluminiumoxid 90 (63-200 μm , Aktivität V). Die Säulen wurden mit Hilfe des entsprechenden Lösungsmittels gepackt.

Die Dünnschichtchromatographie diente als Reaktionskontrolle. Dabei wurden DC-Fertigfolien POLYGRAM® SIL G/UV254 der Firma MACHEREY-NAGEL vom Typ Kieselgel 60 F₂₅₄ oder Typ Aluminiumoxid 150 F₂₅₄ neutral (Typ T) verwendet.

e. Gaschromatographie

Gaschromatogramme wurden mit einem 8420 Kapillargaschromatographen der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Als Kapillarsäule diente eine 25 m lange quervernetzte Methylsilicon-Säule mit einer Schichtdicke von 0.33 μm und einem Außendurchmesser von 0.25 mm. Als Trägergas wurde N₂, später He verwendet. Für die Messungen wurde ein Temperaturprogramm mit 50 °C als Start- und 300°C als Endtemperatur gewählt. Die Heizrate betrug 10 °C pro Minute.

III Analytik

a. Schmelzpunkte

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde eine Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi verwendet. Die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

b. NMR-Spektroskopie: ^1H , ^{19}F und ^{13}C NMR-Spektren wurden an der Philipps-Universität Marburg mit einem Avance 300, DRX 400 Bruker und DRX 500 Bruker Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die an der Universität Hamburg durchgeführten NMR-Messungen wurden mit einem 200 MHz Multikern-Spektrometer „Varian Gemini 2000BB“ der Firma Varian sowie einem 400 MHz Multikern-Spektrometer „Bruker Avance 400“ der Firma Bruker mittels Puls-FT-Technik aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in ppm bezogen auf die δ -Skala. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz [Hz] angegeben. Zusätzlich wird bei NMR-Spektren das Lösungsmittel angegeben. Dieses dient als interner Standard. DEPT-Experimente halfen bei der Zuordnung von ^{13}C NMR-Signalen. Folgende Abkürzungen wurden zur Charakterisierung der ^1H -Kernresonanzspektren verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplet, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplet, br = breit.

Die Angaben erfolgen in nachstehender Reihenfolge: chemische Verschiebung (Spinmultiplizität, Kopplungskonstante, Anzahl der Protonen, Zuordnung).

c. Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden an der Philipps-Universität Marburg mit einem MAT TSQ 700 or MAT 95S der Firma Finnigan aufgenommen. An der Universität Hamburg erfolgten die Messungen an einem VG Analytical VG/70-250S-Spektrometer.

Die Angaben erfolgen in nachstehender Reihenfolge: m/z (relative Intensitäten, Zuordnung).

d. IR-Spektroskopie

IR-Spektren an der Philipps-Universität Marburg wurden an einem Bruker IFS 88 aufgenommen. An der Universität Hamburg wurden IR-Spektren mit einem FT-IR-Spektrometer PE1720 der Firma Perkin Elmer und einem FT-IR-Spektrometer „VERTEX 70“ der Firma Bruker durchgeführt.

e. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an dem Gerät „EA 1108 CHNS-O“ der Firma Carlo Erba Instruments an der Universität Hamburg durchgeführt.

IV Verwendete Substrate

a. Goldsubstrate

Die für die Ellipsometrie benötigten goldbeschichteten Substrate (Au(111)) wurden hergestellt, indem mittels eines Elektronenstrahlverdampfers zuerst 1.5 nm Cr als Haftvermittler und dann 200 nm Au auf Silicium(100)-Wafer der Firma Wacker Siltronic AG aufgedampft wurde.

b. SiO₂-Substrate

Als SiO₂-Substrate wurden Silicium(100)-Wafer mit nativer SiO₂-Schicht der Firma Wacker Siltronic AG verwendet.

V Vorbehandlung der Substrate

a. Goldsubstrate

Goldbedampfte Wafer wurden so gebrochen, dass 2 cm x 2 cm große Bruchstücke entstanden. Die Goldsubstrate wurden im Stickstoffstrom entstaubt, für 10 Minuten in eine ethanolische Hexadecanthiollösung gelegt, mit Ethanol gespült, im Stickstoff-

strom getrocknet und anschließend im Wasserstoffplasma für 20 Sekunden gereinigt.^[1] Hierzu wurde ein Plasma Cleaner/Sterilizer Modell PDG-32G der Firma Harrick benutzt.

Nach der Bestimmung der Substratparameter an drei verschiedenen, markierten Stellen des Substrates wurden die Goldsubstrate wie nachfolgend beschrieben mit der Thiollösung benetzt.

b. Siliciumsubstrate

Silicium-Wafer wurden so gebrochen, dass 2 cm x 2 cm große Bruchstücke entstanden. Die Entfernung organischer Verunreinigungen wurde bei den Siliciumsubstraten mit nativer Oxidschicht erreicht, indem diese für 30 Minuten mit einer frisch hergestellten Mischung (7:3 v/v) von konz. Schwefelsäure und H₂O₂-Lösung (30 % in H₂O) behandelt wurden. Im Anschluss wurden die gereinigten Substrate mit demineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Vor dem Einlegen der Substrate in die Trichlorsilanlösung erfolgte die Vermessung der SiO₂-Schichtdicke unter Verwendung der literaturbekannten Substratparameterwerte ($n = 3.858$, $k = 0.018$) für das unterliegende Si(100).

VI Bildung von selbstanordnenden Monoschichten

a. Monoschichten auf Goldsubstraten

Die Bildung der Thiolatmonoschichten erfolgte, indem die Goldsubstrate für 24 Stunden in eine ethanolische Lösung (absolutes EtOH) der entsprechenden SAM-bildenden Moleküle (1 mM) eingelegt wurden. Nach vollendeter SAM-Bildung wurden die Substrate entnommen, mit Ethanol gründlich gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend vermessen.

b. Monoschichten auf SiO₂-Substraten

^[1] K. Raiber, A. Terfort, C. Benndorf, N. Krings, H. H. Strehblow, *Surface Science* **2005**, 595, 56-63.

Die Bildung der Siloxanmonoschichten erfolgte, indem die Siliciumsubstrate für 24 Stunden in eine Lösung der entsprechenden SAM-bildenden Moleküle (1 mM) eingelegt wurden. Als Lösungsmittel für die Belegung wurde in diesem Fall absolutes Toluol verwendet. Nach vollendeter SAM-Bildung wurden die Substrate entnommen, mit Toluol gründlich gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend vermessen.

VII Proteinadsorption auf Monoschichten

Nach erfolgter SAM-Bildung wurden zwei Substrate für 2 h in eine konservierte Phosphatpufferlösung (10 mM $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, pH = 7.0, 0.1% NaN_3) eingelegt anschließend mit demineralisiertem Wasser (100 mL pro Probe) gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet, um physisorbierte Moleküle vor der Proteinadsorption zu entfernen. Auf die anschließende, ellipsometrische Messung der Schichtdicke folgte das erneute Einlegen der Substrate, jedoch diesmal in eine Lösung des jeweiligen Proteins ($c = 1 \text{ mg/mL}$) in konserviertem Phosphatpuffer (10 mM $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, pH = 7.0, 0.1% NaN_3). Die Substratpräparation bis zur ellipsometrischen Vermessung ist der zuvor beschriebenen analog.

VIII Charakterisierung der Monoschichten

a. Kontaktwinkel

Die Kontaktwinkelmessungen auf Goldsubstraten wurden mittels der *sessile-drop* Methode an einem Multiskop der Firma Optrel durchgeführt. Die aufgebrachtten Wassertropfen wurden mit einer CCD Kamera fotografiert. Die Berechnung des Umrisses und der Kontaktwinkel erfolgte unter Verwendung der entsprechenden Software.

b. Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke der Filme auf Gold- und Siliciumsubstraten erfolgte an einem Ellipsometer SE 400 der Firma Sentech Instruments unter einem Einfallswinkel von 70° bei einer Wellenlänge von 630 nm. Im Falle der Verwendung aliphatischer Moleküle für die organische Monoschicht wurde ein komplexer Brechungsindex von $n = 1.45$, im Falle aryl-alkyl-terminierter Moleküle ein Brechungsindex von $n = 1.50$ für den Realteil und $k = 0$ für den Imaginärteil angenommen.

Die Schichtdicke auf Goldsubstraten wurde an drei verschiedenen vormarkierten Stellen des Substrates, nach dem Einsetzen der zuvor bestimmten Substratparameter, gemessen. Aus diesen einzelnen Werten wurde durch Mittelwertbildung ein Gesamtwert für die Schichtdicke erstellt.

Die Schichtdicke auf Siliciumsubstraten wurde ebenso bestimmt, mit dem Unterschied, dass die literaturbekannten Substratparameter Verwendung fanden.

c. Ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke nach erfolgter Proteinadsorption

Die Schichtdicke nach erfolgter Proteinadsorption wurde auf beiden Substraten an drei verschiedenen vormarkierten Stellen des Substrates, nach dem Einsetzen der literaturbekannten (SiO_2) oder zuvor bestimmter Substratparameter (Au), gemessen. Aus diesen einzelnen Werten wurde durch Mittelwertbildung ein Gesamtwert für die Schichtdicke erstellt.

Um die Dicke der Proteinschicht bestimmen zu können, wurde von der Gesamtschichtdicke die Schichtdicke der Monoschicht und im Falle einer vorliegenden SiO_2 -Schicht auch deren Wert abgezogen.

IX Modifizierung von SAMs durch IPER

Dodecanthiolat- und Hexadecanthiolat-SAMs wurden an der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Zharnikov durch N. Ballav hergestellt und durch eine strahlungsinduzierte Austauschreaktion gezielt modifiziert. Die Charakte-

sierung der Monoschichten durch XPS- und NEXAFS-Messungen erfolgte durch N. Ballav.

Die IPER-Methode besteht aus einem zweistufigen Prozess.^[2-5] Im ersten Schritt wurden Dodecanthiolat- und Hexadecanthiolat-SAMs erstellt und diese im Anschluss durch Elektronenbeschuss geschädigt. Im zweiten Schritt wurden die geschädigten SAMs in ethanolische Lösungen von Mercaptohexadecanol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$: MHD) oder Mercaptohexadecansäure ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$: MHDA) eingelegt, wodurch ein Austausch der geschädigten Dodecan- und Hexadecanthiolmoleküle erfolgte.

a. Erzeugung gemischter SAMs durch Bestrahlen der Monoschichten mit Elektronen

Die Bestrahlung der Dodecanthiolat- und Hexadecanthiolat-SAMs erfolgte mit Elektronen einer Energie von 10 eV. Die verwendete Elektronenkanone wurde in einer Entfernung von 15 cm zum Substrat justiert. Die Stärke der SAM-Schädigung korreliert mit der Strahlendosis und kann somit über deren Intensität gesteuert

^[2] N. Ballav, A. Shaporenko, A. Terfort, M. Zharnikov, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 998-1000.

^[3] N. Ballav, A. Shaporenko, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7772-7782.

^[4] N. Ballav, T. Weidner, K. Rößler, H. Lang, M. Zharnikov, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 819-822.

^[5] T. Winkler, N. Ballav, H. Thomas, M. Zharnikov, A. Terfort, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7238-7241.

werden. Durch die Multiplikation der Bestrahlungszeit mit der Stromdichte (ca. 19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) konnten die jeweils verwendeten Strahlendosen abgeschätzt werden.

b. Prozedur der Austauschreaktion

Bei der Austauschreaktion wurde der geschädigte SAM unter Argonatmosphäre für 2 h in eine Lösung von Mercaptohexadecanol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$: MHD) oder Mercaptohexadecansäure ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$: MHDA) ($c = 1 \text{ mM}$, in abs. EtOH) eingelegt. Nach erfolgtem Austausch wurden die Substrate gründlich mit Ethanol gespült, im Argonstrom getrocknet und umgehend spektroskopisch untersucht.

X Darstellung von Gradienten durch Elektronenstrahlung

Zur Erzeugung von Proteingradienten wurden Thiolat- und Siloxan-SAMs entlang einer 3 μm breiten und 25 μm langen Strecke mit Elektronen einer Energie von 1 keV bestrahlt. Dazu wurde der fokussierte Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops genutzt. Das Mikroskop war mit einem pattern generator ausgestattet, wodurch die auf den SAM wirkende Strahlendosis entlang der bestrahlten Strecke variiert werden konnte.

XI Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

Name	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetaldehyd	F+, N	R: 12-36/37-40	S: 16-33-36/37
Aceton	F, Xi	R: 22-36-66-67	S: 9-16-26
Acetonitril	F, Xn	R: 11-20/21/22-36	S: (1/2)-16-36/37
Acetylchlorid	F, C	R: 11-14-34	S: (1/2)-9-16-26-45
4-Aminobenzonitril	Xn	R: 22-36	S: 26-36
Ammoniak	T, N	R: 10-23-34-50	S: (1/2)-9-16-26-36/37/39-45-61
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	Xi	R: 36/37/38	S: 26
Anilin	T, N	R: 23/24/25-40-41-43-48/23/24/25-50-68	S: 26-27-36/37/39-45-46-61-63
<i>p</i> -Anisidin	T+, N	R: 45-26/27/28-33-50	S: 53-28-36/37-45-61
Azobenzol	T, N	R: 45, 20/22-48/22-50/53-68	S: 53-45-60-61
Bariumhydroxid	C	R: 20/22-34	S: 26-36/37/39-45
Benzol	F, T	R: 45-46-48/23/24/25-11-36/38-65	S: 53-45
Borandimethylsulfid	F, Xi	R: 11-14-37/38-41	S: 16-26-36
4-Bromanilin	Xn	R: 21/22-36/37/38	S: 26-36/37
1-Bromhexadecan	Xi	R: 36/37/38	S: 26-36
Bromwasserstoff (48 %) in Eisessig	C	R: 35-37	S: 26-45-7/9

Calciumhydrid	F	R: 15	S: 7/8-24/25-43.6
4-Chloranilin	T, N	R: 45-23/24/25- 43-50/53	S: 53-45-60-61
4-Chlormethylpyridin Hydrochlorid	C	R: 34	S: 26-36/37/39-45
Chloroform	Xn	R: 22-38-40- 48/20/22	S: 36/37
Citronensäure	Xi	R: 36	S: 26
1,4-Dibrombenzol	Xi	R: 36/37/38	S: 26-36
Dichlormethan	Xn	R: 40	S: 23-24/25- 36/37
Diethylether	F+, Xn	R: 12-19-22- 66-67	S: 9-16-29-33
Diisopropylether	F	R: 11-19-66-67	S: (2)-9-16-29- 33
Diisopropylethylamin	F, C	R: 11-22-34- 52/53	S: 16-26- 36/37/39-45-61
Dimethylamin	F+, C	R: 12-20/22-34	S: (1/2)-3-16- 26-29-36/37/39- 45
1-Dodecanthiol	Xn	R: 37/38-41- 42/43	S: 23-26- 36/37/39-45
Di- <i>tert</i> -butylcarbonat	T+	R: 10-26- 36/37/38	S: 16-26-28- 36/37-45-7/9
Eisessig	C	R: 10-35	S: 26-36/37/39- 45
Essigsäureanhydrid	C	R: 10-20/22-34	S: (1/2)-26- 36/37/39-45

Ethanol	F	R: 11	S: 7-16
Ethylacetat	F, Xi	R: 11-36-66-67	S: (2)-16-23-29-33
4-Fluoranilin	C	R: 22-34	S: 26-36/37/39-45
Hexachloroplatinsäure	Xn	R: 34-42-43	S: 22-26-27-28-36-37-39
1-Hexadecanthiol	F, T, N	R: 22-50/53	S: 23.2-24/25-61
Hexan	F, Xn, N	R: 11-38-48/20-62-65-67-51/53	S: (2)-9-16-29-33-36/37-61-62
Hydrazin	T, N	R: 10-23/24/25-34-43-45-50/53	S: 45-53-60-61
Hydraziniumhydroxid	T	R: 45-45.3-23/24/25-43	S: 53-45
16-Hydroxyhexadecansäure			S: 22-24/25
Iod	Xn, N	R: 20/21-50	S: (2)-23-25-61
Isoamylnitrit	F, Xn	R: 10-20/22	S: 16-24-46
Isopropanol	F, Xi	R: 11-36-67	S: (2)-7-16-24/25-26
Kalium	F, C	R: 14/15-34	S: 8-43.12-45
Kaliumcarbonat	Xn	R: 22-36/37/38	S: 22-26
Kaliumcyanid	T+, N	R: 26/27/28-32-50/53	S: (1/2)-7-28-29-45-60-61
Kaliumhydroxid	C	R: 22-35	S: 26-36/37/39-45
Kaliumpermanganat	O, Xn, N	R: 8-22-50/53	S: (2)-60-61
Kaliumphosphat	Xi	R: 36/38	S: 26

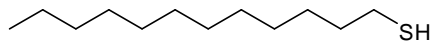
Kalium <i>tert</i> -butanolat	F, C	R: 11-14-35	S: 16-26-36/37/39-43-45-7/9
Lithiumaluminiumhydrid	F	R: 15	S: 7/8-24/25-43.6
Methanol	F, T	R: 11-23/24/25-39/23/24/25	S: 7-16-36/37-45
Magnesium	F	R: 11-15	S: (2)-7/8-43
Malonsäure	Xn	R: 22-36	S: 22-24
Methansulfonylchlorid	T+	R: 21/22-26-34-37-52/53	S: 26-28-36/37/39-45
4-Aminobenzoatmethyl- ester	Xi	R: 36/37/38	S: 26-37/39
Methylcyclohexan	F, Xn, N	R: 11-38-51/53-65-67	S: (2)-9-16-33-61-62
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	T	R: 61-20/21-36	S: 53-45
Natrium	F, C	R: 14/15-34	S: 8-43.12-45
Natriumboranat	F, T	R: 15-24/25-34	S: 22-26-36/37/39-43-45
Natriumhydroxid	C	R: 35	S: (1/2)-26-37/39-45
Natriumthiosulfat- Pentahydrat	Xi	R: 36/37/38	S: 26-36
4-Nitrobenzaldehyd	Xi	R: 36-43-52/53	S: 26-36/37-61
4-Nitrozimtaldehyd	Xi	R: 36/38	S: 26-36
Pentan	F+, Xn, N	R: 12-51/53-65-66-67	S: (2)-9-16-29-33-61-62
Petrolether	F, Xn, N	R: 11-38-65-67-51/53	S: 9-16-29-33-60-61-62
Phenol	T, C	R: 23/24/25-34-48/20/21/22-68	S: (1/2)-24/25-26-28-36/37/39-45
4-Phenylbuttersäure			S: 22-24/25
Piperidin	F, T	R: 11-23/24-34	S: 16-26-27-45

Pivalinsäurechlorid	F, T+	R: 11-14-22-26-34	S: 16-26-36/37/39-45
Pyridin	F, Xn	R: 11-20/21/22	S: (2)-26-28
Salpetersäure, konz.	C	R: 34	S: 26-36/37/39-45
Salzsäure (konzentriert)	C	R: 34-37	S: 26-36/37/39-45
Schwefelsäure (96 %)	C	R: 35	S: 26-30-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	R: 11-19-36/37	S: 16-29-33
Tetrafluorborsäure	C	R: 34	S: (1/2)-26-27-45
Thioessigsäure	F, C	R: 11-22-34-43	S: 26-36/37/39-45
Thioharnstoff	Xn, N	R: 22-40-51/53-63	S: (2)-36/37-61
Thionylchlorid	C	R: 14-20/22-29-35	S: (1/2)-26-36/37/39-45
Toluol	F, Xn	R: 11-20	S: 16-25-29-33
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	Xi	R: 36/37/38	S: (2)-26-37
<i>p</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	C	R: 34	S: 26-36/37/39-45
Tributylborat	Xn	R: 22-36/37/38	S: 26-36/37/39
Trichlorsilan	F+, C	R: 12-14-17-20/22-29-35	S: (2)-7/9-16-26-36/37/39-43-45
Trifluoressigsäure	C	R: 20-35-52/53	S: (1/2)-9-26-27-28-45-61
Triethylamin	F,C	R: 11-20/21/22-35	S: (1/2)-3-16-26-29-36/37/39-45
4-(Trifluormethoxy)-anilin	T	R: 24/25-33-38-41	S: 26-36/37/39-45
4-Trifluormethylanilin	T, N	R: 25-36-50/53	S: 26-45-60-61

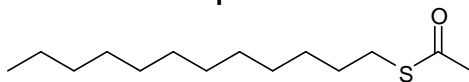
11-Undecenylbromid	Xi	R: 36/37/38	S: 26
Wasserstoff	F+	R: 12	S: 9-16-33
4-Vinylpyridin	T	R: 10-25-34- 42/43	S: 23-26- 36/37/39-45
Wasserstoffperoxid	O, C	R: 5-8-20/22-35	S: (1/2)-17-26- 28-36/37/39-45

XII Formelschema

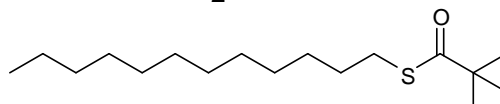
3. Kapitel



1

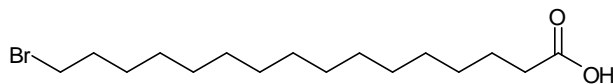


2

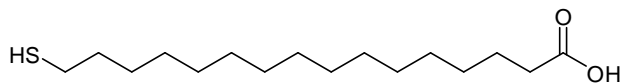


3

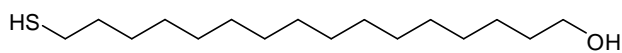
4. Kapitel



1

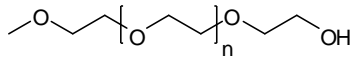


2

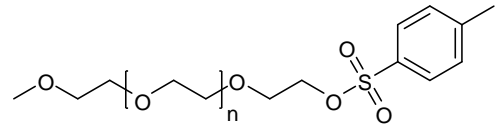


3

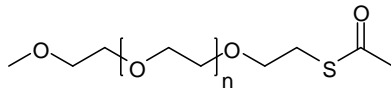
5. Kapitel



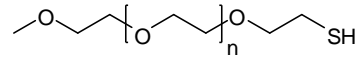
1a n= 1
1b n= 4



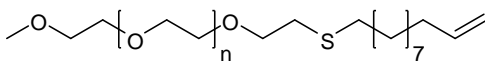
2a n= 1
2b n= 4



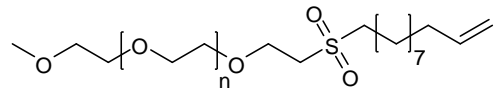
3a n= 1
3b n= 4



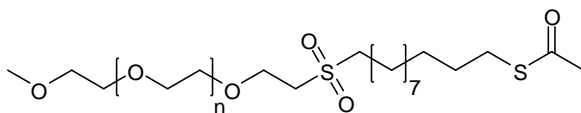
4a n= 1
4b n= 4



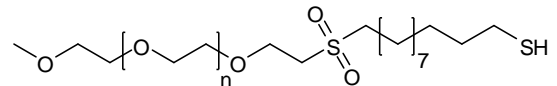
5a n= 1
5b n= 4



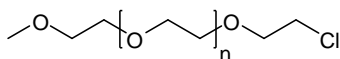
6a n= 1
6b n= 4



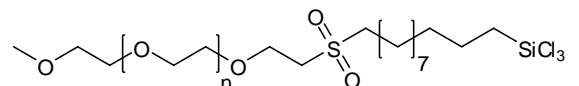
7a n= 1
7b n= 4



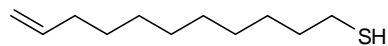
8a n= 1
8b n= 4



9a n= 1
9b n= 4

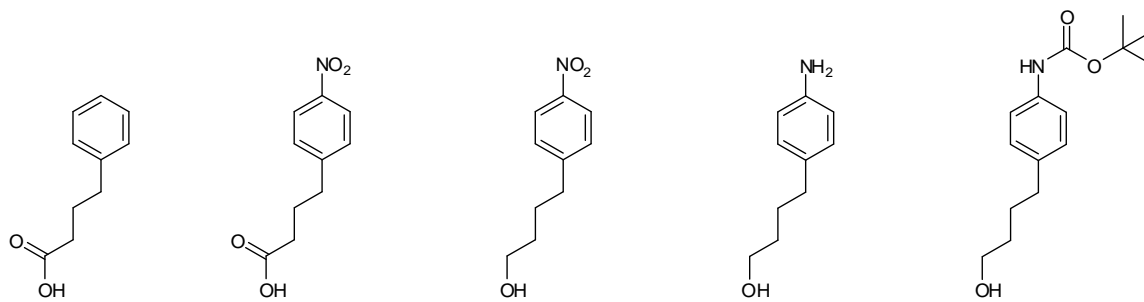


10a n= 1
10b n= 4



11

6. Kapitel



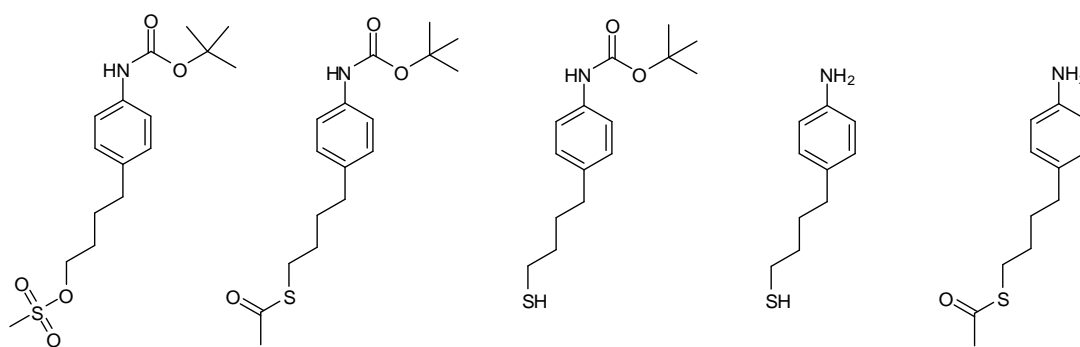
1

2

3

4

5



6

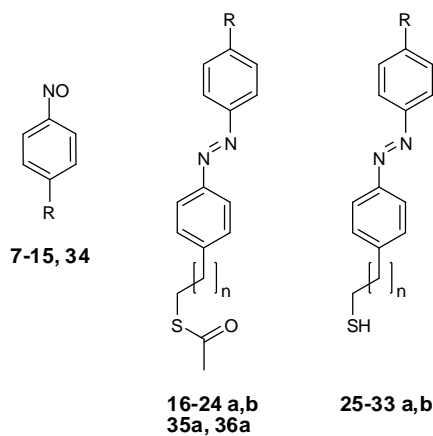
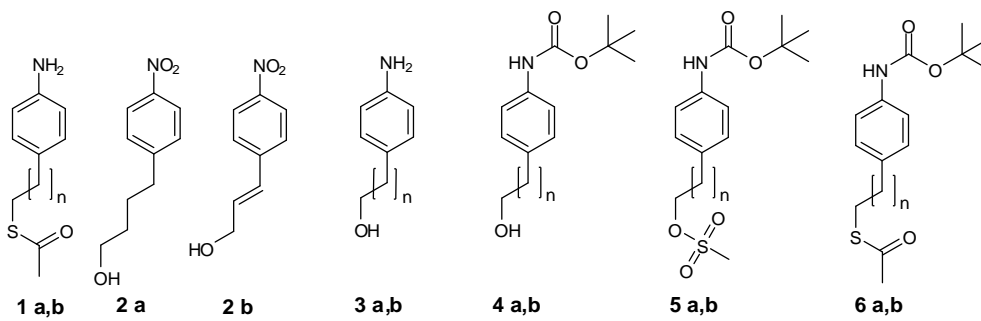
7

8

9

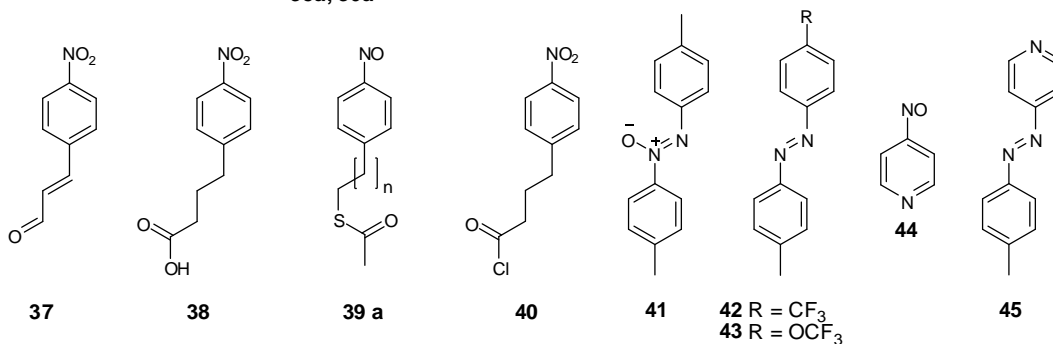
10

7. Kapitel

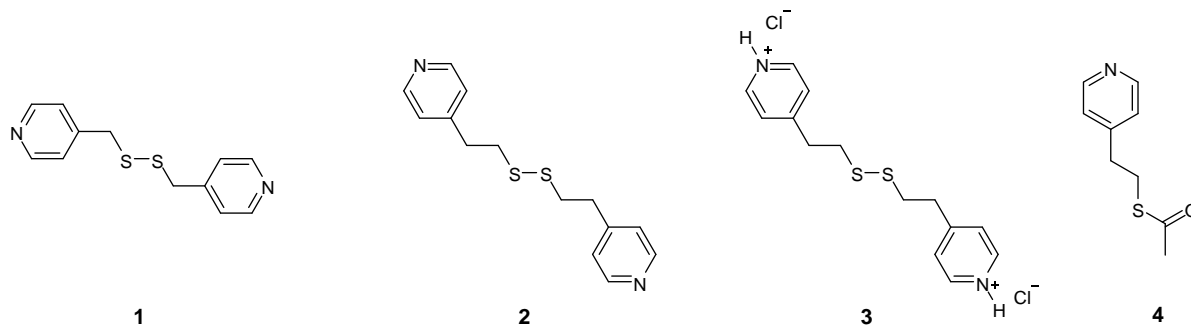


a n = 3
b n = 2

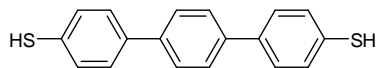
7,16,25 R = CH₃
8,17,26 R = OCF₃
9,18,27 R = CF₃
10,19,28 R = H
11,20,29 R = F
12,21,30 R = Cl
13,22,31 R = Br
14,23,32 R = COOMe
15,24,33 R = CN
34,36 R = OMe
35 R = OH



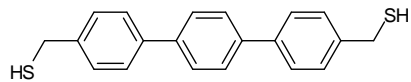
8. Kapitel



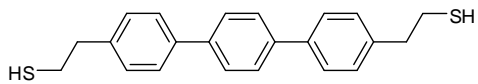
9. Kapitel



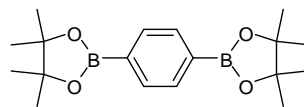
1



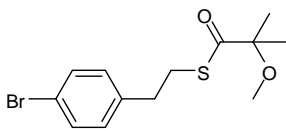
2



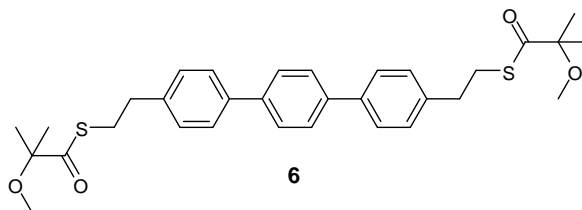
3



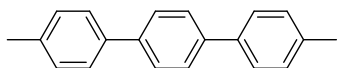
4



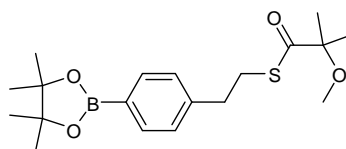
5



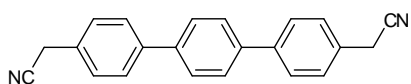
6



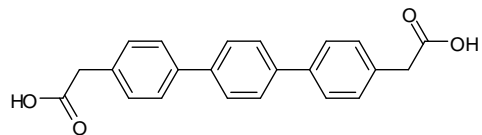
7



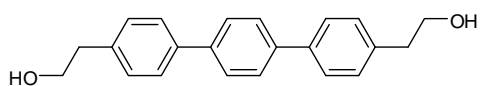
8



9



10



11

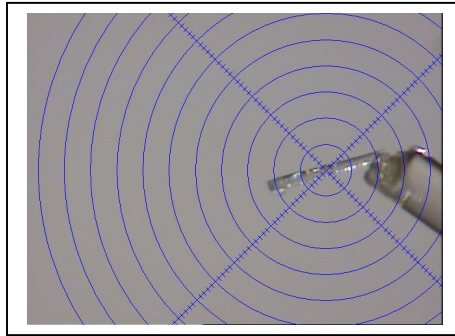
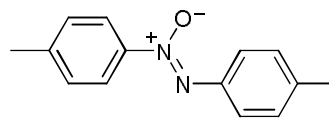
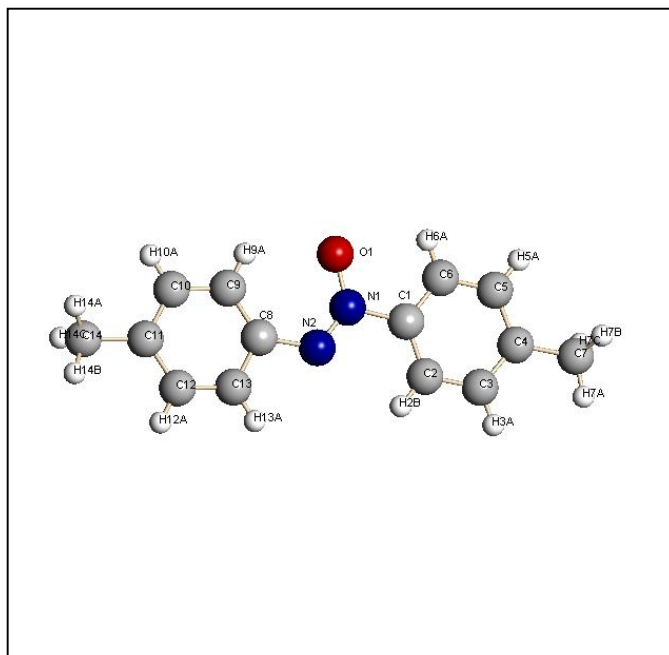
XIII Kristallstruktur von *p,p'*-Azoxytoluol (41)**Abbildung 1:** Untersuchter Kristall von *p,p'*-Azoxytoluol (41).**Abbildung 2:** Strukturformel von *p,p'*-Azoxytoluol (41).**Abbildung 3:** Struktur von *p,p'*-Azoxytoluol (41).

Table 1: Crystal and experimental data for the structure determination of *p,p'*-Azoxytoluol (**41**).

Identification code	nitro	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	
Formula weight	226.27	
Temperature	153 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.640(3) Å	α = 90°.
	b = 7.252(3) Å	β = 95.149(9)°.
	c = 21.494(10) Å	γ = 90°.
Volume	1186.2(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.267 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Crystal size	0.53 x 0.07 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.76 to 25.00°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 8, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	11302	
Independent reflections	2094 [R(int) = 0.1529]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9959 and 0.9581	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2094 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	0.868	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.0646	
R indices (all data)	R1 = 0.1716, wR2 = 0.0783	
Extinction coefficient	0	
Largest diff. peak and hole	0.174 and -0.206 e.Å ⁻³	

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *p,p'*-Azoxytoluol (**41**). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4747(5)	5768(5)	987(2)	45(1)
N(2)	4939(4)	6755(4)	534(2)	42(1)
O(1)	3321(4)	5013(4)	1153(1)	53(1)
C(1)	6356(5)	5406(5)	1410(2)	33(1)
C(2)	7971(5)	6068(5)	1270(2)	36(1)
C(3)	9441(5)	5679(5)	1676(2)	35(1)
C(4)	9314(5)	4669(5)	2211(2)	30(1)
C(5)	7668(5)	4029(5)	2331(2)	35(1)
C(6)	6189(6)	4379(5)	1935(2)	33(1)
C(7)	10904(4)	4265(5)	2663(2)	46(1)
C(8)	3410(6)	7233(5)	117(2)	36(1)
C(9)	1641(5)	6910(6)	168(2)	44(1)
C(10)	411(6)	7562(5)	-288(2)	39(1)
C(11)	899(6)	8564(5)	-792(2)	36(1)
C(12)	2676(6)	8878(5)	-832(2)	40(1)
C(13)	3910(6)	8227(5)	-383(2)	42(1)
C(14)	-492(5)	9272(5)	-1283(2)	46(1)

Table 3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for *p,p'*-Azoxytoluol (**41**).

N(1)-N(2)	1.229(4)	N(2)-N(1)-C(1)	115.9(4)
N(1)-O(1)	1.297(4)	O(1)-N(1)-C(1)	115.3(3)
N(1)-C(1)	1.486(4)	N(1)-N(2)-C(8)	118.9(4)
N(2)-C(8)	1.448(4)	C(6)-C(1)-C(2)	121.4(4)
C(1)-C(6)	1.367(5)	C(6)-C(1)-N(1)	117.9(4)
C(1)-C(2)	1.382(5)	C(2)-C(1)-N(1)	120.7(4)
C(2)-C(3)	1.389(5)	C(1)-C(2)-C(3)	118.6(4)
C(2)-H(2B)	0.9500	C(1)-C(2)-H(2B)	120.7
C(3)-C(4)	1.373(4)	C(3)-C(2)-H(2B)	120.7
C(3)-H(3A)	0.9500	C(4)-C(3)-C(2)	121.4(4)
C(4)-C(5)	1.386(5)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.3
C(4)-C(7)	1.514(4)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.3
C(5)-C(6)	1.376(5)	C(3)-C(4)-C(5)	117.8(4)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(3)-C(4)-C(7)	121.8(4)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(5)-C(4)-C(7)	120.3(3)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(6)-C(5)-C(4)	122.1(4)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(6)-C(5)-H(5A)	118.9
C(7)-H(7C)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5A)	118.9
C(8)-C(13)	1.377(5)	C(1)-C(6)-C(5)	118.6(4)
C(8)-C(9)	1.386(5)	C(1)-C(6)-H(6A)	120.7
C(9)-C(10)	1.379(4)	C(5)-C(6)-H(6A)	120.7
C(9)-H(9A)	0.9500	C(4)-C(7)-H(7A)	109.5
C(10)-C(11)	1.382(5)	C(4)-C(7)-H(7B)	109.5
C(10)-H(10A)	0.9500	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(11)-C(12)	1.387(5)	C(4)-C(7)-H(7C)	109.5
C(11)-C(14)	1.518(4)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
C(12)-C(13)	1.372(5)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9500	C(13)-C(8)-C(9)	119.4(4)
C(13)-H(13A)	0.9500	C(13)-C(8)-N(2)	110.1(4)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(9)-C(8)-N(2)	130.5(4)
C(14)-H(14B)	0.9800	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(4)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(10)-C(9)-H(9A)	120.2
		C(8)-C(9)-H(9A)	120.2
		C(9)-C(10)-C(11)	121.5(4)
N(2)-N(1)-O(1)	128.8(4)		

C(9)-C(10)-H(10A)	119.3	C(12)-C(13)-H(13A)	119.7
C(11)-C(10)-H(10A)	119.3	C(8)-C(13)-H(13A)	119.7
C(10)-C(11)-C(12)	118.0(4)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(10)-C(11)-C(14)	120.0(4)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(12)-C(11)-C(14)	122.0(4)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	121.0(4)	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	119.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	119.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(12)-C(13)-C(8)	120.6(5)		

Table 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *p,p'*-Azoxytoluol (**41**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	57(3)	35(3)	44(2)	-6(2)	17(2)	7(2)
N(2)	49(3)	42(3)	36(2)	0(2)	17(2)	-1(2)
O(1)	23(2)	78(2)	58(2)	28(2)	10(2)	-5(2)
C(1)	27(3)	38(3)	31(2)	-8(2)	-10(2)	7(2)
C(2)	43(3)	41(3)	27(2)	1(2)	13(2)	8(2)
C(3)	28(3)	41(3)	37(2)	1(2)	12(2)	-1(2)
C(4)	30(3)	32(3)	29(2)	0(2)	3(2)	4(2)
C(5)	37(3)	35(3)	34(2)	1(2)	7(2)	-4(2)
C(6)	28(3)	36(3)	35(2)	-4(2)	6(2)	0(2)
C(7)	28(3)	62(3)	49(3)	2(2)	0(2)	1(2)
C(8)	37(3)	37(3)	32(2)	-6(2)	-7(2)	12(2)
C(9)	44(3)	57(3)	31(3)	-3(2)	8(3)	7(3)
C(10)	26(3)	55(3)	37(2)	2(2)	4(2)	9(2)
C(11)	43(3)	33(3)	31(2)	-7(2)	-1(2)	4(2)
C(12)	49(3)	32(3)	41(3)	2(2)	4(3)	5(2)
C(13)	34(3)	40(3)	49(3)	-9(2)	-1(2)	1(2)
C(14)	47(3)	41(3)	49(3)	2(2)	-5(2)	11(2)

Table 5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *p,p'*-Azoxytoluol (**41**).

	x	y	z	U(eq)
H(2B)	8073	6773	902	52(13)
H(3A)	10558	6122	1583	25(10)
H(5A)	7558	3325	2698	35(11)
H(6A)	5075	3917	2024	82(17)
H(7A)	11952	4809	2506	70
H(7B)	11059	2928	2704	70
H(7C)	10728	4797	3072	70
H(9A)	1277	6244	514	64(15)
H(10A)	-799	7318	-256	27(11)
H(12A)	3043	9553	-1176	56(14)
H(13A)	5120	8465	-417	33(11)
H(14A)	-1396	8325	-1370	70
H(14B)	53	9559	-1667	70
H(14C)	-1031	10388	-1128	70

Table 6: Torsion angles [°] for *p,p'*-Azoxytoluol (**41**).

O(1)-N(1)-N(2)-C(8)	1.8(6)
C(1)-N(1)-N(2)-C(8)	-177.2(3)
N(2)-N(1)-C(1)-C(6)	177.3(4)
O(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-1.9(5)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	-3.6(5)
O(1)-N(1)-C(1)-C(2)	177.1(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.4(6)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-179.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2(6)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	179.4(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.8(6)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.6(6)
N(1)-N(2)-C(8)-C(13)	-175.7(4)
N(1)-N(2)-C(8)-C(9)	7.2(6)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.0(6)
N(2)-C(8)-C(9)-C(10)	178.0(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.1(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(14)	-179.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.6(6)
C(14)-C(11)-C(12)-C(13)	179.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.5(6)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.7(6)
N(2)-C(8)-C(13)-C(12)	-178.2(3)

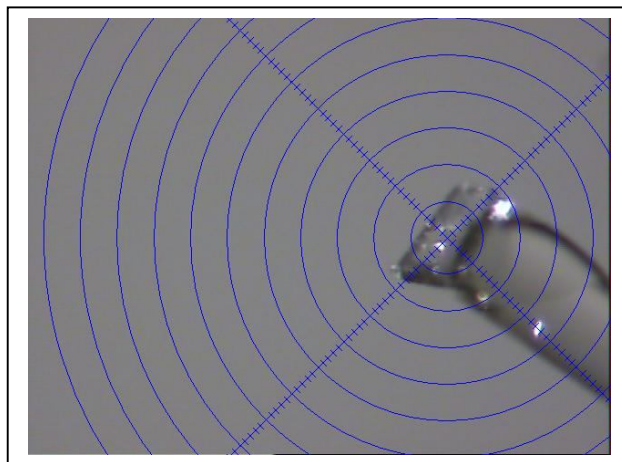
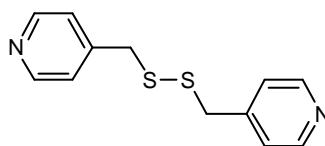
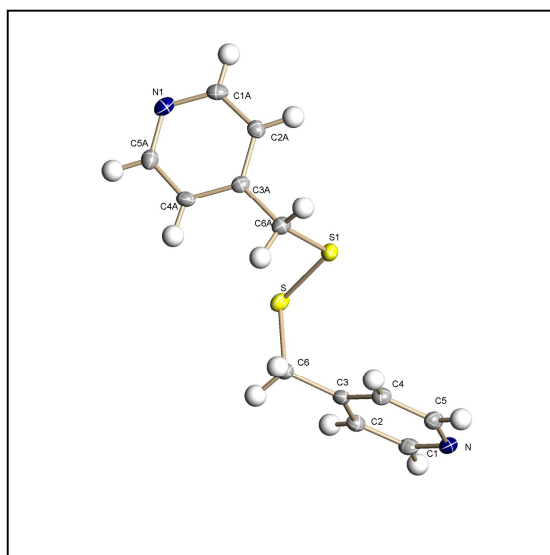
XIV Kristallstruktur von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (1)**Abbildung 1:** Untersucher Kristall von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (1).**Abbildung 2:** Strukturformel von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (1).**Abbildung 3:** Struktur von 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (1).

Table 1: Crystal and experimental data for the structure determination of 4,4'-(Di-thiodimethyl)dipyridin (**1**).

Identification code	pyr1c	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S ₂	
Formula weight	248.36	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	?	
Space group	?	
Unit cell dimensions	a = 12.7452(14) Å	α = 90°.
	b = 7.7412(9) Å	β = 96.786(2)°.
	c = 11.6514(13) Å	γ = 90°.
Volume	1141.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.438 mm ⁻¹	
F(000)	520	
Crystal size	0.41 x 0.22 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	3.08 to 27.47°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	6576	
Independent reflections	1301 [R(int) = 0.0388]	
Completeness to theta = 27.47°	99.3 %	
Max. and min. transmission	0.9494 and 0.8410	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1301 / 0 / 79	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0872	
R indices (all data)	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0900	
Largest diff. peak and hole	0.336 and -0.283 e.Å ⁻³	

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S	-26(1)	57(1)	3371(1)	22(1)
N	4143(1)	-56(1)	3638(1)	23(1)
C(1)	3603(1)	-574(2)	4505(1)	22(1)
C(2)	2579(1)	-41(2)	4620(1)	20(1)
C(3)	2067(1)	1102(2)	3817(1)	18(1)
C(4)	2622(1)	1655(2)	2924(1)	21(1)
C(5)	3644(1)	1039(2)	2872(1)	23(1)
C(6)	953(1)	1699(2)	3895(1)	21(1)

Table 3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**).

S-C(6)	1.8351(13)	C(2)-C(1)-H(1)	118.3
S-S#1	2.0378(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.62(13)
N-C(5)	1.3360(17)	C(1)-C(2)-H(2)	120.2
N-C(1)	1.3495(18)	C(3)-C(2)-H(2)	120.2
C(1)-C(2)	1.390(2)	C(2)-C(3)-C(4)	117.28(12)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)-C(6)	121.64(12)
C(2)-C(3)	1.3925(18)	C(4)-C(3)-C(6)	121.07(12)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)-C(5)	119.10(13)
C(3)-C(4)	1.3935(18)	C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(3)-C(6)	1.5057(17)	C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(4)-C(5)	1.3945(17)	N-C(5)-C(4)	124.15(13)
C(4)-H(4)	0.9500	N-C(5)-H(5)	117.9
C(5)-H(5)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	117.9
C(6)-H(6A)	0.9900	C(3)-C(6)-S	112.11(9)
C(6)-H(6B)	0.9900	C(3)-C(6)-H(6A)	109.2
		S-C(6)-H(6A)	109.2
C(6)-S-S#1	103.33(5)	C(3)-C(6)-H(6B)	109.2
C(5)-N-C(1)	116.35(12)	S-C(6)-H(6B)	109.2
N-C(1)-C(2)	123.50(13)	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
N-C(1)-H(1)	118.3		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

Table 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2\pi [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
S	17(1)	25(1)	23(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
N	17(1)	26(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	23(1)	22(1)	21(1)	0(1)	-4(1)	2(1)
C(2)	22(1)	21(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	17(1)	18(1)	17(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(4)	21(1)	21(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(5)	20(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
C(6)	18(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	1(1)

Table 5: Torsion angles [°] for 4,4'-(Dithiodimethyl)dipyridin (**1**).

C(5)-N-C(1)-C(2)	0.7(2)
N-C(1)-C(2)-C(3)	-0.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.17(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(6)	179.19(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.39(19)
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.63(11)
C(1)-N-C(5)-C(4)	-0.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-N	-0.5(2)
C(2)-C(3)-C(6)-S	-77.72(14)
C(4)-C(3)-C(6)-S	101.26(13)
S#1-S-C(6)-C(3)	-71.32(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

XV Kristallstruktur von 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**)

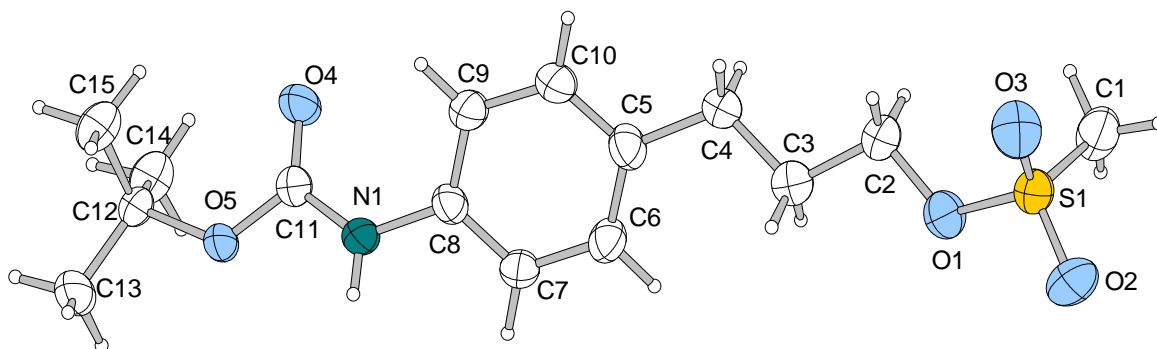


Abbildung 1a: Struktur von 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**) im Kristall (nur stark besetzte Lage der fehlgeordneten Baugruppe gezeichnet). Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

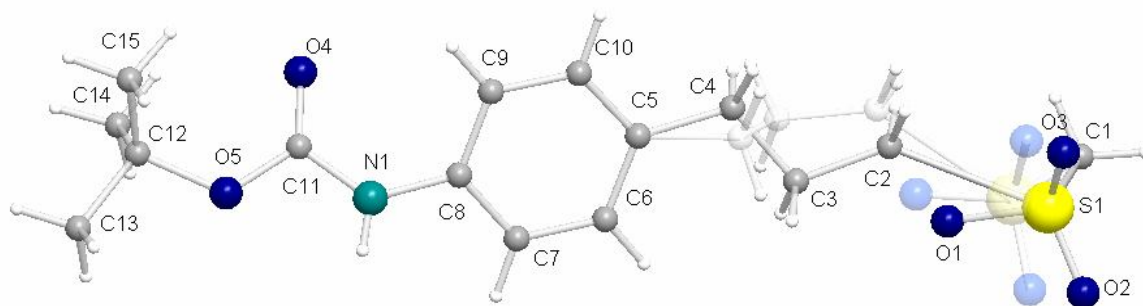


Abbildung 1b: Fehlordnung in der Struktur von 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**). Transparent gezeichnete alternative Konformation zu 18% besetzt.

Table 1: Crystal and experimental data for the structure determination of 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**).

Identification code	BMC3b	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₃ NO ₅ S	
Formula weight	329.40	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 5.4025(5) Å	α = 90°.
	b = 8.9104(7) Å	β = 92.496(12)°.
	c = 17.5515(18) Å	γ = 90°.
Volume	844.10(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.296 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.213 mm ⁻¹	
F(000)	352	
Crystal size	0.51 x 0.27 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	2.32 to 25.95°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	6684	
Independent reflections	3263 [R(int) = 0.0249]	
Completeness to theta = 25.95°	99.2 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.986 and 0.968	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3263 / 14 / 228	
Goodness-of-fit on F ²	0.864	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0498	
R indices (all data)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0528	
Absolute structure parameter	0.09(6)	
Largest diff. peak and hole	0.132 and -0.177 e.Å ⁻³	

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4583(2)	6762(1)	9542(1)	41(1)
O(1)	4171(4)	5537(2)	8919(1)	55(1)
O(2)	7113(3)	7167(2)	9497(1)	68(1)
O(3)	3781(4)	6239(2)	10251(1)	56(1)
O(4)	-3720(2)	-3696(1)	6499(1)	47(1)
O(5)	-672(2)	-5213(1)	6080(1)	37(1)
N(1)	387(3)	-3200(2)	6738(1)	39(1)
C(1)	2726(4)	8210(2)	9225(1)	54(1)
C(2)	1851(6)	4703(3)	8895(2)	52(1)
C(3)	2200(5)	3350(3)	8384(1)	46(1)
C(4)	-83(5)	2397(3)	8355(2)	47(1)
C(5)	173(4)	923(2)	7928(1)	41(1)
C(6)	2064(4)	578(2)	7447(1)	41(1)
C(7)	2096(3)	-774(2)	7049(1)	36(1)
C(8)	233(3)	-1808(2)	7123(1)	33(1)
C(9)	-1664(3)	-1489(2)	7608(1)	41(1)
C(10)	-1669(3)	-141(2)	8000(1)	43(1)
C(11)	-1562(3)	-4009(2)	6442(1)	35(1)
C(12)	-2363(3)	-6336(2)	5717(1)	34(1)
C(13)	-571(4)	-7447(2)	5392(1)	60(1)
C(14)	-3957(4)	-5627(2)	5092(1)	47(1)
C(15)	-3873(4)	-7086(2)	6312(1)	47(1)
S(1A)	4095(9)	6328(6)	9358(3)	41(1)
O(1A)	3065(17)	5365(13)	8687(5)	55(1)
O(2A)	6673(13)	6437(13)	9248(6)	68(1)
O(3A)	3180(20)	5819(14)	10053(5)	56(1)
C(2A)	439(19)	5005(12)	8653(7)	52(1)
C(3A)	30(20)	3645(11)	8136(5)	46(1)
C(4A)	970(30)	2209(10)	8491(7)	47(1)

Table 3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**).

S(1)-O(3)	1.4136(17)	C(4)-C(5)	1.521(3)
S(1)-O(2)	1.4193(19)	C(5)-C(10)	1.384(3)
S(1)-O(1)	1.5544(19)	C(5)-C(6)	1.388(3)
S(1)-C(1)	1.713(2)		
O(1)-C(2)	1.456(3)	O(3)-S(1)-O(2)	117.76(13)
O(4)-C(11)	1.207(2)	O(3)-S(1)-O(1)	110.36(12)
O(5)-C(11)	1.347(2)	O(2)-S(1)-O(1)	104.37(12)
O(5)-C(12)	1.480(2)	O(3)-S(1)-C(1)	109.67(14)
N(1)-C(11)	1.360(2)		
N(1)-C(8)	1.417(2)		
C(2)-C(3)	1.520(3)		
C(3)-C(4)	1.497(3)		
		S(1A)-O(1A)	1.541(7)
C(5)-C(4A)	1.561(8)	O(1A)-C(2A)	1.453(9)
C(6)-C(7)	1.393(3)	C(2A)-C(3A)	1.524(8)
C(7)-C(8)	1.375(3)	C(3A)-C(4A)	1.501(9)
C(8)-C(9)	1.390(2)		
C(9)-C(10)	1.385(3)		
C(12)-C(14)	1.504(3)		
C(12)-C(15)	1.509(2)	O(2)-S(1)-C(1)	109.99(13)
C(12)-C(13)	1.513(3)	O(1)-S(1)-C(1)	103.68(11)
S(1A)-O(3A)	1.412(7)	C(2)-O(1)-S(1)	118.37(15)
S(1A)-O(2A)	1.418(7)		

C(11)-O(5)-C(12)	121.04(13)		
C(11)-N(1)-C(8)	125.82(15)		
O(1)-C(2)-C(3)	107.0(2)	C(5)-C(10)-C(9)	122.14(17)
C(4)-C(3)-C(2)	110.3(2)	O(4)-C(11)-O(5)	126.08(16)
C(3)-C(4)-C(5)	114.5(2)	O(4)-C(11)-N(1)	125.51(16)
C(10)-C(5)-C(6)	117.09(17)	O(5)-C(11)-N(1)	108.42(15)
C(10)-C(5)-C(4)	117.72(18)	O(5)-C(12)-C(14)	110.69(14)
C(6)-C(5)-C(4)	125.15(19)	O(5)-C(12)-C(15)	110.10(14)
C(10)-C(5)-C(4A)	128.7(6)	C(14)-C(12)-C(15)	112.39(16)
C(6)-C(5)-C(4A)	110.9(6)	O(5)-C(12)-C(13)	102.20(14)
C(4)-C(5)-C(4A)	23.5(4)	C(14)-C(12)-C(13)	110.86(16)
C(5)-C(6)-C(7)	121.46(17)	C(15)-C(12)-C(13)	110.15(17)
C(8)-C(7)-C(6)	120.49(16)	O(3A)-S(1A)-O(2A)	121.5(7)
C(7)-C(8)-C(9)	118.87(17)	O(3A)-S(1A)-O(1A)	110.6(6)
C(7)-C(8)-N(1)	118.90(15)	O(2A)-S(1A)-O(1A)	105.0(6)
C(9)-C(8)-N(1)	122.13(17)	C(2A)-O(1A)-S(1A)	118.3(7)
C(10)-C(9)-C(8)	119.95(18)	O(1A)-C(2A)-C(3A)	108.5(8)
		C(4A)-C(3A)-C(2A)	113.2(8)
		C(3A)-C(4A)-C(5)	106.5(7)

Table 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)-phenyl]propylmethansulfonat (**5b**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
S(1)	41(1)	40(1)	43(1)	-5(1)	1(1)	-4(1)
O(1)	57(2)	55(1)	54(1)	-28(1)	14(1)	-12(1)
O(2)	38(1)	74(2)	90(2)	-16(1)	2(1)	-14(1)
O(3)	75(2)	57(2)	37(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
O(4)	30(1)	48(1)	62(1)	-19(1)	0(1)	4(1)
O(5)	28(1)	34(1)	50(1)	-15(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	27(1)	41(1)	50(1)	-15(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	50(1)	43(1)	68(1)	5(1)	-6(1)	-6(1)
C(2)	44(2)	45(2)	69(2)	-16(1)	11(1)	-12(2)
C(3)	45(1)	43(2)	51(1)	-6(1)	7(1)	-3(1)
C(4)	38(2)	42(2)	62(2)	-14(1)	13(2)	-4(1)
C(5)	52(1)	36(1)	36(1)	-8(1)	8(1)	-2(1)
C(6)	49(1)	35(1)	39(1)	0(1)	11(1)	-10(1)
C(7)	38(1)	38(1)	34(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(8)	33(1)	33(1)	33(1)	-7(1)	0(1)	2(1)
C(9)	36(1)	43(1)	44(1)	-11(1)	7(1)	-7(1)
C(10)	39(1)	45(1)	45(1)	-10(1)	10(1)	-2(1)
C(11)	35(1)	33(1)	37(1)	-6(1)	3(1)	-2(1)
C(12)	29(1)	33(1)	40(1)	-6(1)	-1(1)	-7(1)
C(13)	39(1)	54(1)	87(2)	-36(1)	5(1)	-3(1)
C(14)	52(1)	47(1)	41(1)	5(1)	-6(1)	-10(1)
C(15)	50(1)	48(1)	44(1)	7(1)	1(1)	-12(1)
S(1A)	41(1)	40(1)	43(1)	-5(1)	1(1)	-4(1)
O(1A)	57(2)	55(1)	54(1)	-28(1)	14(1)	-12(1)
O(2A)	38(1)	74(2)	90(2)	-16(1)	2(1)	-14(1)
O(3A)	75(2)	57(2)	37(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(2A)	44(2)	45(2)	69(2)	-16(1)	11(1)	-12(2)
C(3A)	45(1)	43(2)	51(1)	-6(1)	7(1)	-3(1)
C(4A)	38(2)	42(2)	62(2)	-14(1)	13(2)	-4(1)

Table 5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 3-[4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)phenyl]propylmethansulfonat (**5b**).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1790(30)	-3420(30)	6609(9)	47
H(1A)	3096	8454	8698	81
H(1B)	3036	9093	9549	81
H(1C)	984	7913	9248	81
H(2A)	481	5341	8687	63
H(2B)	1448	4375	9414	63
H(3A)	2554	3692	7863	55
H(3B)	3630	2751	8582	55
H(4A)	-1459	2978	8108	56
H(4B)	-537	2173	8883	56
H(6)	3366	1280	7388	49
H(7)	3415	-983	6725	43
H(9)	-2956	-2196	7671	49
H(10)	-2978	61	8330	51
H(13A)	451	-6938	5024	90
H(13B)	-1500	-8262	5137	90
H(13C)	497	-7861	5806	90
H(14A)	-5145	-4942	5316	70
H(14B)	-4856	-6411	4803	70
H(14C)	-2910	-5066	4750	70
H(15A)	-4972	-6346	6534	71
H(15B)	-2760	-7506	6713	71
H(15C)	-4866	-7894	6074	71
H(2C)	-527	5870	8447	63
H(2D)	-118	4779	9170	63
H(3C)	-1766	3541	8009	55
H(3D)	873	3816	7655	55
H(4C)	244	2051	8992	56
H(4D)	2797	2239	8564	56

Curriculum Vitae

Angaben zur Person

Geburtsdatum: 18.12.1979
Geburtsort: Bad Friedrichshall
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Schulbildung

1986 – 1990 Grundsule Mackenzell
1990 – 1999 Wigbert- Gymnasium Hünfeld
16.06.1999 Allgemeine Hochschulreife (Wigbert- Gymnasium Hünfeld)

Hochschulausbildung

02.11.1999 Studienbeginn Rechtswissenschaften an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

01.05.2000 Studium Lehramt für gymnasiale Oberstufe Biologie/ Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

- 21.09.2001 Zwischenprüfung Biologie
- 10.04.2002 Zwischenprüfung Chemie
- 31.05.2004 Abgabe der Zulassungsarbeit in der Organischen Chemie

Arbeitstitel: Synthese und Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften kronenether-modifizierter Bistriarylamine

- 15.07.2005 Erstes Staatsexamen

01.12.2005 Anmeldung zur Promotion in der Anorganischen Chemie an der Universität Hamburg

Arbeitstitel: Synthese aliphatisch- und alkyl-aryl-terminierter Moleküle zur Darstellung und Charakterisierung von selbstanordnenden Monoschichten (SAMs)

Auslandsaufenthalt

08.2005- 10.2005 Praktikum am Entoxinstitut in Brisbane (Australien)

*Arbeitstitel: Investigation to the accumulation of
cylindrospermopsin in aquatic organisms*

Berufserfahrung

02.2003 Studentische Hilfskraft am Zoologischen Institut der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität Würzburg

- theoretische und praktische Ausbildung von Studenten

03.2004- 05.2004 Praktikum in der Mikrobiologischen Qualitätskontrolle bei Fresenius Kabi in Friedberg

- Validierung von Soft- und Hardware zur Identifizierung von Mikroorganismen
- Mitarbeit in thematisch unterschiedlichen Bereichen der Qualitätskontrolle

12.2005-03.2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie der Universität Hamburg

- theoretische und praktische Ausbildung von Studenten

03.2007-07.2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Philipps-Universität Marburg

- theoretische und praktische Ausbildung von Studenten

Seit 07.2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

- theoretische und praktische Ausbildung von Studenten

Veröffentlichung

Paper

M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, Kinetically Stable, Flat-Lying Thiolate Monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3762-3764.

N. Ballav, A. Shaporenko, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, Tuning the Exchange Reaction between a Self-assembled Monolayer and Potential Substituents by Electron Irradiation, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7772-7782.

N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2849-2860.

J. Liu, L. Stratmann, S. Krakert, M. Kind, F. Olbrich, A. Terfort, C. Wöll, IR spectroscopic characterization of SAMs made from a homologous series of pyridine disulfides, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 120-127.

S. Krakert, A. Terfort, Preparation of Azobenzenealkanethiols for Self-Assembled Monolayers with Photoswitchable Properties, *Austra. J. Chem.* **2009**, in print.

S. Krakert, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Terfort, Adjustment of the Bioresistivity by Electron Irradiation: Self-Assembled Monolayers of Oligo(ethyleneglycol)-Terminated Alkanethiols with Embedded Cleavable Group, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, in print.

Poster

Preparation of Azobenzeneethiols for Self-Assembled Monolayers with Photoswitchable Properties, 21. Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie, Oktober **2008**, Bielefeld.

