

Von zweidimensionalen Oberflächenbeschichtungen über dreidimensionale Netzwerke zu freistehenden Nanomembranen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Peter Lindemann

aus

Groß - Gerau

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

Koreferent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015

Diese Arbeit wurde am Institut für funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie, nationales Forschungszentrum der Helmholtzgemeinschaft unter der Anleitung von Herrn Professor Wöll angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt habe und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung der Universität Karlsruhe (TH) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 01.06.2015

Peter Lindemann

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen und Methoden	3
2.1	Selbstassemblierende Monolagen (SAMs).....	3
2.1.1	Einführung.....	3
2.1.2	Struktur und Aufbau	4
2.1.3	Wachstum.....	5
2.2	Click-Chemie.....	8
2.2.1	Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition.....	8
2.2.2	Thiol-Yne Reaktion.....	10
2.3	Infrarotspektroskopie	12
2.3.1	Theoretische Grundlagen	12
2.3.2	Instrumentelle Grundlagen	16
2.3.3	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	20
2.3.4	Abgeschwächte Total Reflektion (ATR).....	22
2.3.5	IR-Messparameter	24
2.4	Weitere Analyseverfahren	27
2.4.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	27
2.4.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	27
2.4.3	Ellipsometrie	28
2.4.4	Fluoreszenzmikroskopie.....	29
2.4.5	Kontaktwinkelmessung	29
2.4.6	Flugzeit – Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)	30
2.4.7	Elektrochemie.....	30
2.4.8	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	31
2.4.9	Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS).....	32
2.4.10	Helium-Ionen Mikroskopie (HIM).....	32

2.4.11	Environmental Rasterelektronenmikroskop (ESEM).....	32
2.4.12	Gaspermeationsmessung	33
2.5	Chemikalien, Materialien und Substrate	37
2.5.1	Chemikalien	37
2.5.2	Materialien	38
2.5.3	Substrate	38
3	Untersuchte Systeme und Materialien.....	41
3.1	Oberflächenreaktionen kleiner Moleküle	41
3.1.1	Alkinterminierte SAMs	41
3.1.2	Azid-terminierte SAMs	51
3.1.3	Vergleich Click-Chemie in Lösung und anschließende SAM-Bildung	54
3.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	61
3.2	Strukturaufklärung elastinartiger Proteine (ELPs) mit IRRAS	62
3.2.1	Einführung Proteine	62
3.2.2	IR-Spektroskopie an Proteinen.....	63
3.2.3	Sequenz und Struktur von ELP	64
3.2.4	Herstellung der ELP-modifizierten Oberfläche	66
3.2.5	IR-Untersuchungen an den ELP-modifizierten Oberflächen	66
3.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	76
3.3	Poröse organische Gerüststrukturen	77
3.3.1	Einführung.....	77
3.3.2	Filmherstellung.....	78
3.3.3	Membranherstellung.....	87
3.3.4	Oberflächenmodifikation Endcapping	101
3.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	107
3.4	Polymermonolagen - 2D Netzwerke	108
3.4.1	Einführung.....	108

3.4.2	Ergebnisse	108
3.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	124
4	Zusammenfassung und Ausblick	125
5	Literaturverzeichnis.....	127
6	Abkürzungsverzeichnis	141
7	Danksagung	144
8	Publikationsliste	146
9	Lebenslauf	148

1 Einleitung

Die stetig wachsende Bevölkerung⁽¹⁾, der Klimawandel^(2, 3) und die begrenzte Verfügbarkeit von wichtigen Rohstoffen, wie zum Beispiel Erdöl⁽⁴⁻⁶⁾, entwickeln sich zu neuen Herausforderungen für die Menschheit. Der schonende Umgang mit den Ressourcen, die Senkung des Energieverbrauches und die Vermeidung von klimaschädlichen Gasen^(7, 8) gehören zu den wichtigsten Ansatzpunkten zur Bewältigung dieser Herausforderungen.

Zum Erhalt der knapper werdenden Ressourcen hat die Verringerung des Materialverbrauchs, die Verkleinerung und Gewichtsreduzierung technischer Bausteine, sowie die Steigerung der Effizienz vorhandener Technik eine hohe Priorität⁽⁹⁾. Der Einsatz von nur wenige Nanometer dicken Oberflächenbeschichtungen, sogenannten Dünnschichten, z. B. selbstassemblierenden Monolagen (SAMs, self-assembled monolayers)⁽¹⁰⁻¹⁴⁾, Polymernanosheets⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ und porösen organischen Gerüststrukturen (POFs, *porous organic frameworks*)⁽¹⁸⁻²¹⁾, bietet hier die Möglichkeit, metallische und metalloxidische Substrate mit Eigenschaften zu versehen, welche sonst nur von organischen Werkstoffen bekannt sind. So können gezielt die chemischen (Reaktivität, Korrosionsverhalten, usw.)^(9, 22, 23) und physikalischen Eigenschaften (Benetzungsverhalten, Reflektivität, Leitfähigkeit, usw.)^(9, 24, 25) der Oberfläche verändert werden. Dadurch kann der Einsatz von organischen Substanzen, welche unter anderem aus Erdöl gewonnen werden, reduziert werden.

Ein weiterer Vertreter dieser dünnen Materialien stellen die Membranen dar, diese sind Strukturen deren seitliche Ausdehnung wesentlich größer ist als ihre Höhe und durch die ein Massentransport stattfinden kann^(26, 27). Membranen bieten den Vorteil aufwendige Reinigungsprozesse in der Industrie mit geringerem Energiebedarf durchführen zu können^(28, 29). Zum Beispiel ist die Aufbereitung von Wasser durch den Einsatz von Membranen⁽³⁰⁾ mit deutlich geringerem Energieverbrauch möglich, als durch Destillation. Die Dicke von Membranen auf die Größenordnung der zu trennenden Stoffe zu reduzieren⁽³¹⁻³⁴⁾, ist ein interessanter Ansatzpunkt, um die Effizienz bei der zurzeit viel diskutierten Abtrennung des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid⁽³⁵⁾ aus den Abgasen von Kohlekraftwerken mittels solcher Membranen zu verbessern⁽³⁶⁻³⁸⁾.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Ansätze zur Herstellung innovativer Oberflächenbeschichtungen aus gemischten SAMs, dünnen Polymerfilmen und die Herstellung freistehender Nanomembranen entwickelt. Die so hergestellten Polymerfilme und Nanomembranen wurden anschließend, vor allem durch Infrarotspektroskopie, charakterisiert.

Ein neuer Weg zur Herstellung von SAMs, die aus zwei verschiedenen Molekülen bestehen, sogenannten gemischten SAMs, wurde erforscht. Der Ansatz beruht auf der Verwendung von Molekülen mit unterschiedlich schnellen SAM-Bildungskinetiken, die dem Substrat zeitlich verzögert zugeführt wurden. Die unterschiedlichen SAM-Bildungskinetiken beruhen auf der Verwendung von zwei verschiedenen Ankergruppen, also eine Thiol-Gruppe oder eine Thioacetylgruppe⁽³⁹⁻⁴¹⁾.

Zur Herstellung der dünnen Polymerfilme wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einem wurde das Polymer durch abwechselndes Aufbringen zweier unterschiedlicher molekularer Bausteine, bestehend aus Tetraphenylderivaten, direkt auf der Oberfläche als Dünnschicht hergestellt. Dadurch wurden dreidimensionale oberflächengebundene Netzwerke aus diesem Material erhalten⁽⁴²⁾. Bis auf zwei erst kürzlich veröffentlichte Ausnahmen, konnten die porösen organischen Gerüststrukturen bisher nur als unlösliches Pulver erhalten werden, welches schlecht weiterzuverarbeiten ist⁽¹⁹⁾. Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden war es möglich, freistehende mikroporöse Nanomembranen dieser Materialklasse zu erhalten. Erste Ergebnisse zum Einsatz dieser Membran zur Gastrennung waren erfolgreich.

Zum anderen erfolgte die Herstellung der Polymerschicht durch Aufbringen von Monomeren auf der Oberfläche und anschließender Quervernetzung dieser Monomere. Der Nachweis der erfolgreichen Reaktion konnte durch den Einsatz der Infrarotspektroskopie erbracht werden⁽⁴³⁾. Die Anwendung von mit Siliciumdioxid beschichteten goldbedampften Siliciumwafer^(44, 45) als neue Substrate für die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS, *infrared-reflection-absorption-spectroscopy*)^(46, 47) zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses zu erlangen konnte erfolgreich gezeigt werden.

2 Allgemeine Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel folgt eine kurze Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken und Analysemethoden. Als Erstes werden die selbstassemblierenden Monolagen⁽¹⁰⁾ (SAMs, *self-assembled monolayers*) vorgestellt, welche bei fast allen hier vorgestellten und untersuchten Systemen als erste Beschichtung auf das Substrat aufgebracht wurden. Danach wird die Click-Chemie⁽⁴⁸⁾ eingeführt, welcher der am meisten in dieser Arbeit verwendete Reaktionstyp ist. Im Anschluss erfolgt eine kurze Einführung in die Infrarotspektroskopie⁽⁴⁹⁾, als für diese Arbeit wichtigste Analysemethode zur Untersuchung der Oberflächen. Am Ende dieses Kapitels werden weitere Analysemethoden vorgestellt und die eingesetzten Chemikalien und Substrate beschrieben.

2.1 Selbstassemblierende Monolagen (SAMs)

2.1.1 Einführung

Selbstassemblierende Monolagen sind seit längerer Zeit bekannt, schon 1946 wurden die ersten Publikationen auf diesem Gebiet von Zisman veröffentlicht⁽⁵⁰⁾. Das Konzept der Selbstorganisation ist weit verbreitet und auch in der Natur anzutreffen, zum Beispiel die Ausbildung von Zellmembranen oder die Anordnung der Zellen in einem Körper⁽¹³⁾. Das Interesse und das Verständnis an SAMs ist seit 1980 gestiegen, vor allem durch die Entwicklung von neuen Analysemethoden, wie z.B. Rastersondenmikroskopie (SPM, *scanning probe microscopy*)⁽¹³⁾. SAMs eignen sich zur Oberflächenbeschichtung und damit zur Anpassung der Oberflächeneigenschaften, wie z. B. Benetzung, chemische Reaktivität oder Biokompatibilität^(22, 24) der Oberfläche. Gerade im Bereich der biologischen Anwendung konnten durch die Anbindung von Peptiden oder Proteinen an eine Oberfläche erste Erfolge, zum Beispiel bei Zellanhaftung an die Oberfläche oder antifouling Oberflächen, erzielt werden^(14, 51).

2.1.2 Struktur und Aufbau

Der klassische Aufbau von Molekülen für SAMs umfasst drei Teile, wie in Abbildung 1 gezeigt sind dies: (a) Die Ankergruppe (in blau), welche zur Fixierung des Moleküls auf der Oberfläche dient, (b) das „Rückgrat“ (in schwarz), welches hauptsächlich die Struktur und die Anordnung auf der Oberfläche bestimmt und (c) die funktionelle Gruppe (in rot), diese bestimmt die Oberflächeneigenschaften des SAMs⁽¹³⁾.

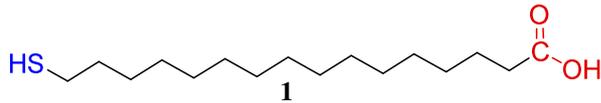


Abbildung 1: Aufbau eines Moleküls zur Ausbildung von SAMs. Die **Ankergruppe** ist in blau, das **Rückgrat** ist in schwarz und die **funktionelle Gruppe** ist in rot dargestellt.

Typische Ankergruppen sind zum Beispiel Thiol (HS-), Triethoxysilyl ((EtO)₃Si-), Trichlorosilyl (Cl₃Si-) oder Carboxyl (HOOC-) Gruppen. Die Wahl der Ankergruppe richtet sich nach dem eingesetzten Substrat⁽⁵¹⁾. Für oxydische Oberflächen, wie Siliciumdioxid werden hauptsächlich Triethoxysilyl und Trichlorosilylgruppen verwendet^(52, 53).

Auf Grund der kovalenten und damit starken Schwefel-Metall Bindung (ca. 210 kJ/mol für S-Au⁽⁵⁴⁾) finden sich in der Literatur hauptsächlich SAMs mit schwefelbasierter Ankergruppe auf Metallen^(14, 55). Das meist untersuchte Metall für SAMs auf Thiolbasis ist Gold. Zu den Vorteilen von Gold gehört, dass es keine natürliche Oxidschicht besitzt⁽⁵⁶⁾ und somit die Vorbehandlung vor der Beschichtung weniger Aufwand, im Vergleich zu Kupfer oder Silber, benötigt. Ein weiterer Vorteil ist die starke Schwefel-Gold Bindung^(12, 57).

Als Rückgrat werden je nach gewünschter Eigenschaft verschiedene Gruppen verwendet (siehe Abbildung 2). Sehr oft kommen Alkylketten zum Einsatz. Diese weisen ab einer Länge von vier Kohlenstoffatomen selbst assemblierende Eigenschaften auf. Die Alkylketten sind flexibel und können ihre Konformation verändern. In einem perfekten Alkyl-SAM befinden sich alle Methylen-Gruppen in trans Ausrichtung, stehen CH₂-Gruppen cis zueinander wird dies als gauche Defekt bezeichnet⁽¹²⁾. Für starre SAMs werden oft Biphenyl- oder Triphenylgruppen verwendet. Diese sind linear und können sich nicht „verbiegen“⁽⁵⁸⁾. Zu den weiteren Gerüststrukturen gehören zum Beispiel die Tripticenderivate, diese sind recht groß und werden meistens verwendet um die Flächendichte funktioneller Gruppen auf der Oberfläche zu reduzieren⁽⁵⁹⁾.

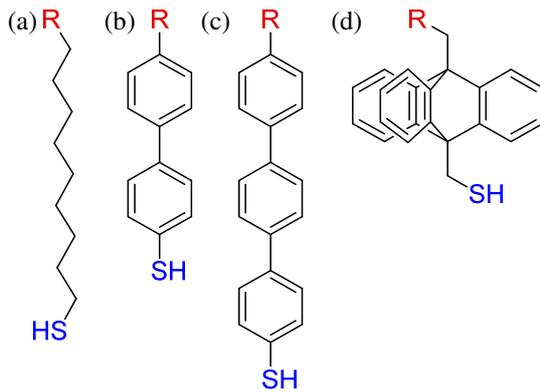


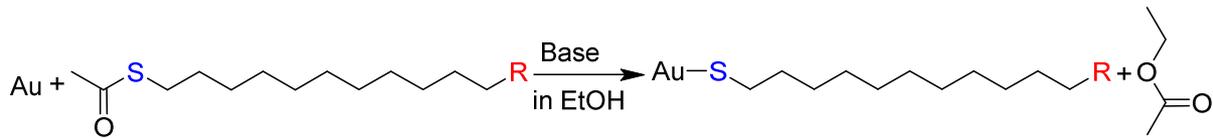
Abbildung 2: (a) Alkyl, (b) Biphenyl, (c) Triphenyl und (d) Triptycyl -Gerüststruktur.

Für die Auswahl der funktionellen Gruppen gibt es fast keine Einschränkungen. Bei Verwendung von Dithiolen besteht die Gefahr, dass beide Thiolgruppen an die Oberfläche binden, so dass das Molekül auf der Oberfläche liegt und sich keine geordnete Struktur ausbildet. Die funktionelle Gruppe kann im Anschluss an die SAM-Herstellung modifiziert werden. Eine Beispielreaktion hierfür ist die Reaktion eines bromterminierten SAM mit Natriumazid. Hierbei wird durch Substitution des Broms mit Azid ein azidterminiertes SAM erhalten^(12, 60).

2.1.3 Wachstum

Das Wachstum des Thiol-SAMs auf der Goldoberfläche erfolgt in mehreren Schritten^(12, 13, 61). Die genaue Anzahl an Schritten ist in der Literatur immer noch umstritten, drei Schritte gelten als gesichert (siehe Abbildung 3). Der erste Schritt ist eine schnelle Physisorption der Moleküle auf der Oberfläche, teilweise liegend. Anschließend bildet sich die striped Phase aus, in der die Moleküle geordnet und flach auf der Oberfläche liegen. Der letzte Schritt beinhaltet Reorganisation und Aufrichtung der Moleküle, dabei werden die freiwerdenden Adsorptionsstellen mit Molekülen aus der Lösung aufgefüllt. Dieser Schritt ist langsamer und kann von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen dauern.

Einen weiteren Einfluss auf die Struktur und den Wachstumsmechanismus hat die Ankergruppe. Bei der Herstellung von SAMs werden durch die Verwendung von Molekülen mit freier Thiol-Gruppe besser geordnete Monolagen erhalten, als bei der Verwendung von acetatgeschützten Thiol-Verbindungen⁽⁴¹⁾. Die Reaktion der Thiol-Gruppe mit der Oberfläche ist in Schema 1 gezeigt. Während der Reaktion wird das Gold unter Freisetzung von Wasserstoff oxidiert. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel reagiert der freiwerdende Wasserstoff mit dem Sauerstoff weiter zu Wasser⁽¹²⁾.



Schema 2: Die Reaktion einer acetatgeschützten Thiol-Gruppe an der Goldoberfläche in Anwesenheit einer Base.

Zur Charakterisierung der Anordnung der Moleküle eines SAMs auf der Oberfläche werden die beiden Winkel α und β benutzt. Alpha bezeichnet den Winkel zwischen der Achse durch die Gerüststruktur und der Oberflächennormalen. Mit Beta wird die Verdrehung der Kette angegeben, in Bezug auf eine Ebene durch die C-C-C Ketten und auf die Ebene, die durch die Oberflächennormale und die Molekülachse definiert wird⁽¹²⁾ (siehe Abbildung 4).

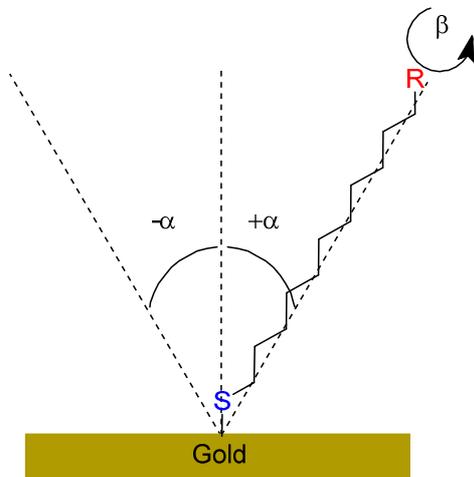


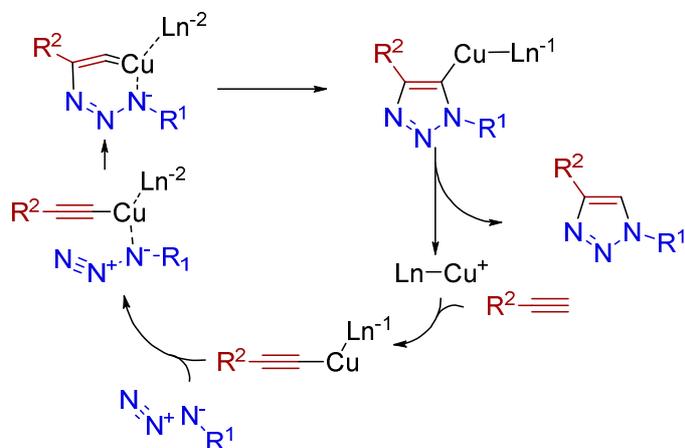
Abbildung 4: Struktur von SAMs (Abbildung nach⁽¹²⁾).

2.2 Click-Chemie

In ihrem Artikel von 2001 definieren Kolb, Finn und Sharpless den Begriff Click-Chemie für eine bestimmte Gruppe von Reaktionen. Folgende Kriterien müssen diese Reaktionen dafür erfüllen: modular und breit anwendbar, sehr hohe Ausbeuten, leichte Reinigung des Produkts (d.h. nur wenige Nebenprodukte, die über nicht-chromatographische Verfahren wie Destillation oder Umkristallisation abgetrennt werden können), stereospezifisch, einfache Reaktionsbedingungen, leicht erhältliche Ausgangsmaterialien und gut abtrennbare Lösungsmittel⁽⁴⁸⁾. Als Beispielreaktionen wurden von Kolb, Finn und Sharpless die Cycloadditionen (1,3-Dipolare Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen⁽⁶⁴⁾), nucleophile Substitutionen (Ringöffnungs-Reaktionen von gespannten heterocyclischen Elektrophilen), nicht-aldolartige Carbonyl-Reaktionen (Bildung von Harnstoffen, Thioharnstoffen) und Additionen an C-C-Mehrfachbindungen (Epoxidierungen, Dihydroxylierungen) benannt.

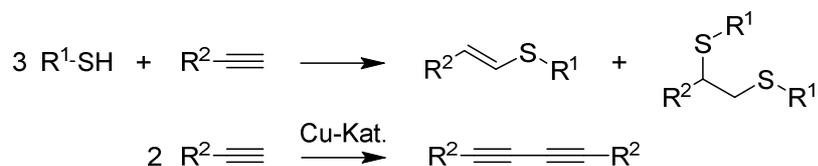
2.2.1 Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition

Eine heutzutage häufig verwendete Click-Reaktion ist die auf der Huisgen-Reaktion⁽⁶⁵⁾ (Reaktion zwischen Aziden und Alkinen) basierende kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC, *copper-catalyzed azide-alkyne cyclo addition*)⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾. Im Gegensatz zur Huisgen-Reaktion läuft diese nicht mehr konzertiert, sondern in einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus ab. Von Sharpless und seinen Mitarbeitern wurde der in Schema 3 gezeigte Reaktionsmechanismus aufgestellt⁽⁶⁶⁾.



Schema 3: Reaktionsmechanismus für die CuAAC (Abbildung nach⁽⁶⁶⁾).

Der Vorteil der CuAAC ist ihre große Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, als Ausnahmen sind hier Thiol-Gruppen, Cyanide, andere Alkin-Gruppen und Azid-Reste zu nennen⁽⁶⁹⁾. Bei Anwesenheit von Thiolen findet eine Additionsreaktion zwischen der Thiol-Gruppe und der Alkin-Gruppe als Nebenreaktion statt, die so genannte Thiol-Yne Reaktion⁽⁷⁰⁾. Als weitere Nebenreaktion kann die kupferkatalysierte, intermolekulare Addition von zwei Alkinen auftreten, Glaser-Kupplung^(71, 72). Die Nebenreaktionen sind in Schema 5 gezeigt. Für die Thiol-Yne Reaktion wird UV-Licht zur Aktivierung benötigt, siehe dazu auch Kapitel 2.2.2 und die Addition zweier Alkine untereinander verläuft langsamer als die Click-Reaktion und die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, zum Beispiel Sauerstoff ist nötig⁽⁷³⁾.



Schema 4: Mögliche Nebenreaktionen während der Click-Reaktion.

Die CuAAC bietet sich auf Grund der geringen Nebenreaktionen und den einfachen Bedingungen gut für nachträgliche Oberflächenmodifikation an^(60, 74, 75). Wegen der großen Toleranz gegenüber den meisten funktionellen Gruppen ist die Reaktion auch gut zur Anbindung von Proteinen an die Oberfläche geeignet^(76, 77). Der Einsatz von zusätzlichen Liganden zur Stabilisierung von Kupfer (I) kann die Ausbeute erhöhen und das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen unterdrücken⁽⁶⁹⁾.

Wegen der bakteriziden Wirkung von Kupfer kann die CuAAC nicht für Reaktionen in lebenden Zellen angewendet werden. Die Herstellung von Molekülen zur Untersuchung von lebenden Organismen, zum Beispiel Fluoreszenzfarbstoffen zur Einfärbung von Zellbestandteilen, ist mit der CuAAC wegen der sehr aufwendigen vollständigen Abtrennung des Kupferkatalysators auch nur eingeschränkt möglich. Aus diesen Gründen wird die kupferfreie Click-Chemie intensiv erforscht⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾. Der Einsatz von aktivierten Alkinen ermöglicht es auf einen Katalysator zu verzichten. Die Reaktivität der Alkin-Gruppe kann entweder durch Ringspannung erhöht werden, zum Beispiel Cyclooctin^(78, 81-83) (vgl. Abbildung 5 (a)) oder durch in Nachbarschaft befindliche elektronenziehende Gruppen, zum Beispiel Ester der Propiolsäure^(84, 85) (vgl. Abbildung 5 (b)).

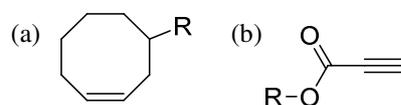
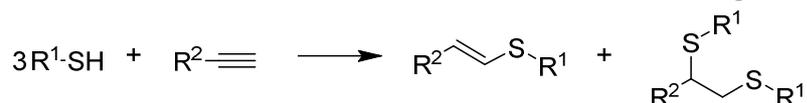


Abbildung 5: (a) Ein Cyclooctinderivat und (b) Ester der Propiolsäure für die kupferfreie Click-Chemie.

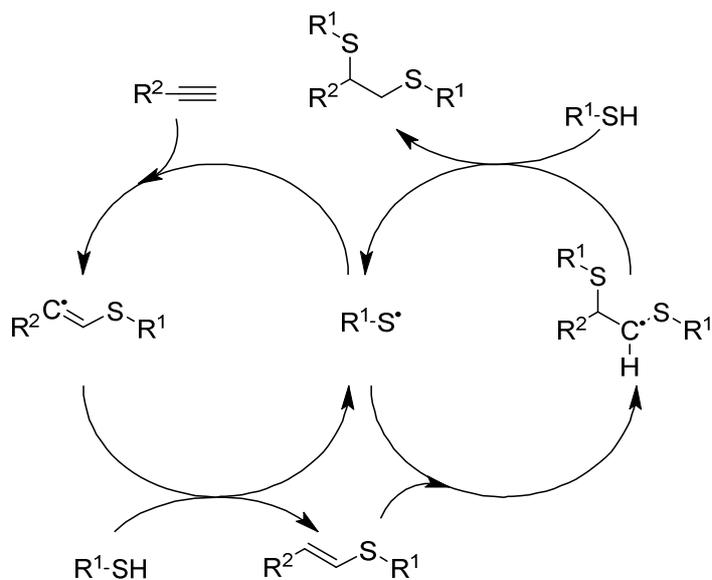
2.2.2 Thiol-Yne Reaktion

Eine weitere während dieser Arbeit verwendete Click-Reaktion ist die Thiol-Yne Reaktion⁽⁷⁰⁾, diese wurde in Kapitel 2.2.1 als Nebenreaktion der CuAAC schon vorgestellt. Bei dieser Reaktion reagieren Thiol-Gruppen mit der Dreifachbindung von Alkinen (siehe Schema 5) unter Aktivierung durch UV-Licht. Reaktionszeiten von unter einer Minute sind häufig⁽⁸⁶⁾. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei dieser Reaktion kein Katalysator benötigt wird^(87, 88). Teilweise wird ein Photoinitiator für die Reaktion benötigt⁽⁸³⁾.



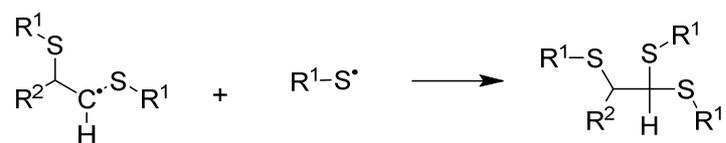
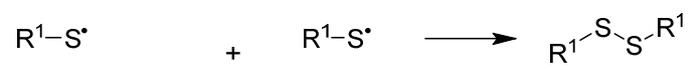
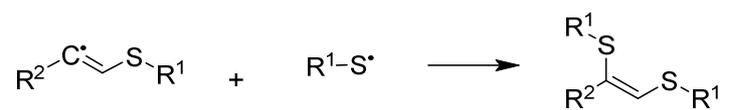
Schema 5: Die Thiol-Yne Reaktion, dabei entstehen sowohl Produkte mit einfach Addition als auch Produkte mit zweifacher Addition an die Dreifachbindung.

Wie im Reaktionsmechanismus in Schema 6 gezeigt, handelt es sich bei der Reaktion um eine radikalische Addition und es kann zur einfach oder zweifach Addition kommen.



Schema 6: Reaktionsmechanismus für die Thiol-Yne Reaktion nach⁽⁸⁹⁾.

In Schema 6 sind die Kettentransferreaktionen gezeigt, die zum Fortlaufen der Reaktion führen. Durch die Rekombination zweier Radikale kommt die Reaktion zum Erliegen, dies sind die so genannten Kettenabbruchreaktionen (siehe Schema 7).



Schema 7: Kettenabbruchreaktionen bei der Thiol-Yne Reaktion, am Beispiel für das R₁-S Radikal.

2.3 Infrarotspektroskopie

2.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Infrarotspektroskopie ist eine Analysenmethode, welche auf der Verwendung von infraroter Strahlung und deren Wechselwirkung mit Materie beruht. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dazu kurz vorgestellt^(46, 49, 90-95). Bei infraroter (IR, *infrared*) Strahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 780 nm bis 1 mm⁽⁴⁹⁾. Dieser Bereich wird weiter unterteilt in nahes, mittleres und fernes Infrarot, wobei für fernes Infrarot mittlerweile die Bezeichnung Terrahertz-Bereich verwendet wird, $1 \text{ THz} = 33 \text{ cm}^{-1}$. Die Bezeichnungen nah, mittel und fern beziehen sich auf die Lage zum sichtbaren Licht, dementsprechend schließt der Bereich des nahen Infrarots direkt an den sichtbaren Bereich des Lichtes an (vgl. Abbildung 6). Für die vorliegende Arbeit wurde nur der mittlere Infrarot-Bereich verwendet, dieser erstreckt sich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} und in diesem Bereich können Informationen über die Molekülschwingungen, insbesondere von organischen Molekülen, erhalten werden.

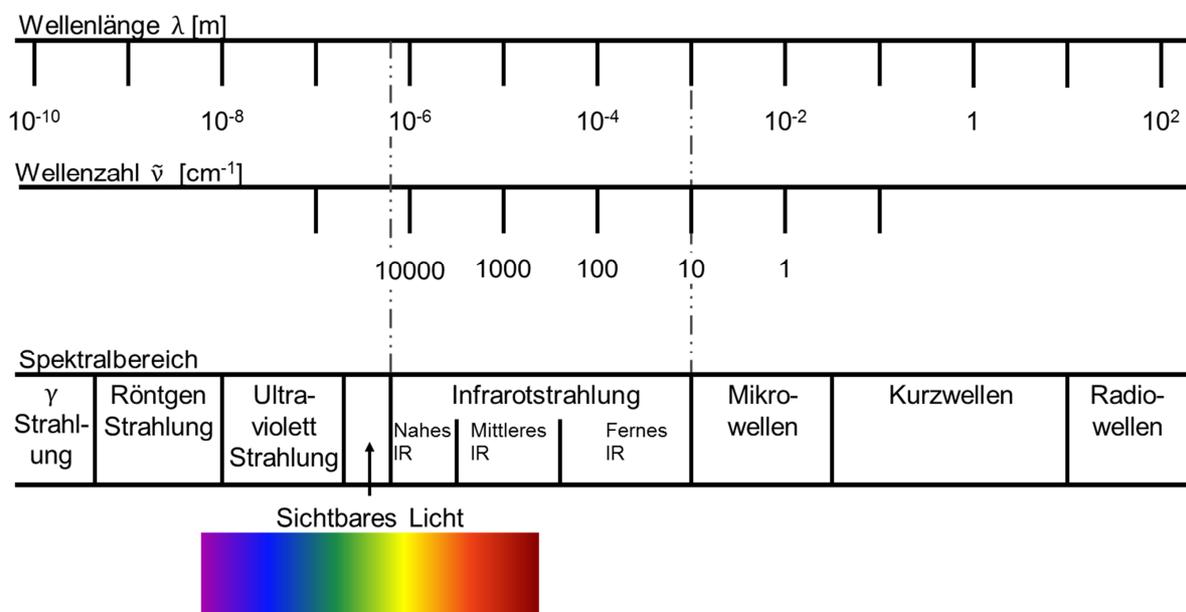


Abbildung 6: Einteilung elektromagnetischer Strahlung in verschiedene Bereiche, die Infrarotstrahlung liegt im Bereich von 780 nm bis 1000 μm .

Die elektromagnetischen Wellen können auf verschiedene Art und Weise mit Materie wechselwirken⁽⁹⁴⁾. IR-Strahlung führt zur Anregung von Schwingungen in einem Molekül.

Die möglichen Freiheitsgrade an Schwingungen in einem Molekül sind begrenzt. In einem Molekül kann sich jedes Atom in drei voneinander unabhängige Richtungen bewegen, von daher gibt es $3N$ (N = Anzahl der Atome) mögliche unabhängige Bewegungen. Davon werden für die Translationen 3 Freiheitsgrade abgezogen (Verschiebung des ganzen Moleküls in X, Y und Z Richtung) $3N - 3$. Für die Rotation der Moleküle gibt es je nachdem ob es sich um ein lineares oder nicht lineares Molekül handelt unterschiedlich viele Freiheitsgrade. Für lineare Moleküle kann eine Rotation um jeweils die beiden Achsen senkrecht zum Molekül erfolgen, eine Rotation um die Achse durch das Molekül erfolgt nicht. Somit bleiben für lineare Moleküle $3N - 3 - 2 = 3N - 5$ Freiheitsgrade für Schwingungen übrig. Bei nicht linearen Molekülen kann die Rotation um drei voneinander unabhängige Achsen erfolgen, daraus folgt für die Freiheitsgrade an Schwingungen $3N - 3 - 3 = 3N - 6$. Zum Beispiel werden für Wasser (H_2O , gewinkelt) $3 \cdot 3 - 6 = 3$ Schwingungen erhalten (siehe Abbildung 7) und für Kohlenstoffdioxid (CO_2 , linear) $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungen (siehe Abbildung 8). Es gibt zwei Hauptformen an Schwingungen: Deformationsschwingungen, dabei ändert sich der Winkel zwischen den Atomen und Streckschwingungen, bei denen sich die Bindungslänge ändert. Bei Wasser gibt es zwei unabhängige Streckschwingungen (Abbildung 7(a) und (b)) und eine Deformationsschwingung (Abbildung 7(c)).

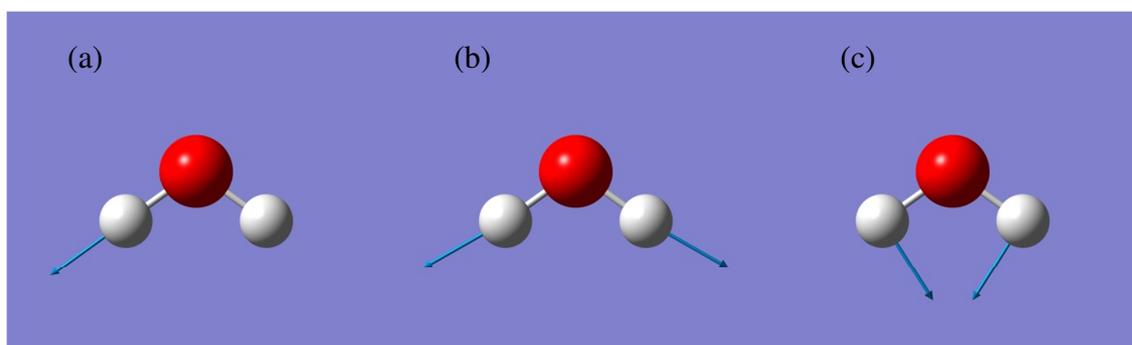


Abbildung 7: Molekülschwingungen für H_2O (a) asymmetrische Streckschwingung (Verschiebungsvektor innerhalb der Bindung, (b) symmetrische Streckschwingung und (c) Deformationsschwingung.

Nicht alle Schwingungen sind IR-Aktiv. Die Auswahlregel für die Anregung von Schwingungen mit IR-Photonen lautet: Eine Anregung kann nur erfolgen, wenn während der Schwingung des Moleküls eine Dipolmomentsänderung auftritt. Dazu muss das Molekül aber kein permanentes Dipolmoment besitzen, wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid. Für die symmetrische Schwingung des Kohlenstoffdioxids (siehe Abbildung 8(b)) ändert sich das Dipolmoment während der Schwingung nicht, folglich ist diese Schwingung IR-inaktiv. Bei

der asymmetrischen Schwingung (siehe Abbildung 8(a)) wird ein Dipolmoment induziert, diese Schwingung ist demnach IR-aktiv.

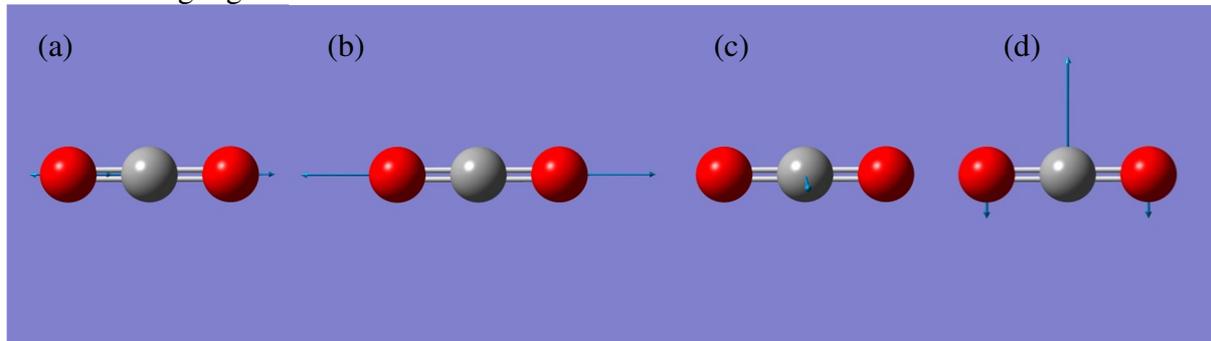


Abbildung 8: Molekülschwingungen für CO₂ (a) asymmetrische Streckerschwingung die Sauerstoffatome schwingen gleichzeitig in eine Richtung (entlang der Molekülachse durch die Bindungen) und das Kohlenstoffatom in die andere Richtung, (b) symmetrische Streckerschwingung, die Sauerstoffatome schwingen in entgegengesetzte Richtung und die Lage des Kohlenstoffatoms bleibt unverändert, (c) und (d) entartete Deformationsschwingungen, bei (c) schwingen die Sauerstoffatome in die Papierebene hinein.

Die in Abbildung 8(c) und (d) gezeigten Deformations-schwingungen sind entartet, das heißt sie können im Spektrum unter normalen Bedingungen nicht voneinander unterschieden werden.

Für ein zweiatomiges Molekül kann die Schwingung vereinfacht als die Schwingung einer Feder zwischen einem Fixpunkt und einem Gewicht angesehen werden. Damit gilt das aus der Mechanik bekannte Hooksche Gesetz, das die Rückstellkraft F proportional zur Auslenkung x ist⁽⁹⁴⁾.

$$F = k \cdot x \quad (1)$$

Das System ist ein harmonischer Oszillator und die Proportionalitätskonstante k wird als Kraftkonstante bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen potentieller Energie V und Kraft ist über die Gleichung $F = dV/dx$ gegeben. Daraus wird für die potentielle Energie die Parabelfunktion

$$V(x) = \frac{1}{2} k \cdot x^2 \quad (2)$$

erhalten. Die Quantisierung erfolgt durch Berücksichtigung der Randbedingungen, zum Beispiel dass die Auslenkung nicht unendlich sein kann⁽⁹⁴⁾. Für die Energie des Systems gilt dadurch die Gleichung:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

$$\text{mit } \omega = (k/\mu)^{1/2} \quad (4)$$

wobei k die Kraftkonstante ist und μ die reduzierte Masse:

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2 \quad (5)$$

Aus der Formel für die Energieniveaus ergibt sich, dass alle Energieniveaus den gleichen Abstand haben.

$$E_{v+1} - E_v = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (6)$$

Für $v = 0$ wird die Nullpunktsenergie erhalten, $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$, diese kann damit erklärt werden, dass die Moleküle im Ruhezustand um ihre Ruhelage schwingen.

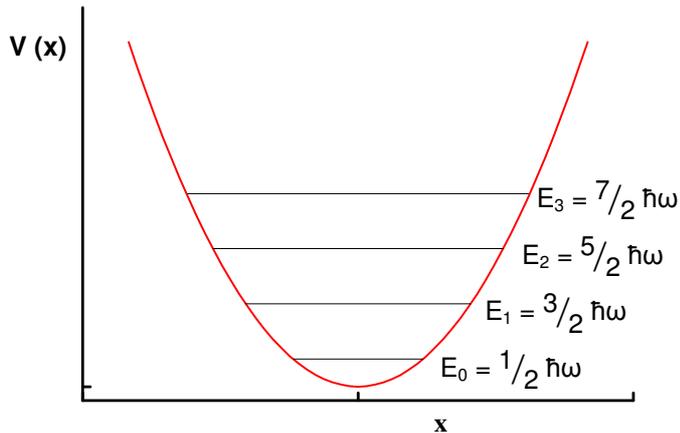


Abbildung 9: Auftragung Potential gegenüber Auslenkung für den harmonischen Oszillator mit eingezeichneten Energieniveaus.

Für die spezielle Auswahlregel gilt, dass die Anregung nur in das nächst höhere Energieniveau, bzw. die Emission nur in das nächst tiefere Energieniveau erfolgen kann, also $\Delta v = \pm 1$. Die spezielle Auswahlregel folgt aus einer näheren Betrachtung des Übergangsdipolmoments und den integrierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators⁽⁹⁴⁾. In Abbildung 9 ist die Potentialkurve eines harmonischen Oszillators mit eingezeichneten Energieniveaus dargestellt.

Die Beschreibung der Schwingungen von Molekülen mit dem harmonischen Oszillator ist nicht ausreichend, zum Beispiel kann damit die Dissoziation von Molekülen nicht erklärt werden⁽⁹⁴⁾. Für eine bessere Wiedergabe der Schwingung wird der anharmonische Oszillator verwendet, bei dem die Rückstellkraft nicht mehr proportional zur Auslenkung ist. Zur Darstellung der Potentialkurve dient das Morse-Potential, welches relativ genau das tatsächliche Potential für zweiatomige Moleküle wiedergibt. Die Formel dafür lautet:

$$V(R) = D_e \cdot (1 - \exp(-a \cdot (R - R_e)^2)) \quad (7)$$

$$\text{mit } a = (\mu \omega^2 / 2hcD_e)^{1/2} \quad (8)$$

Dabei steht D_e für die Tiefe der Potentialmulde, R für den Abstand der Atome und R_e für den Gleichgewichtsabstand. Die Dissoziationsenergie D_0 kann aus D_e durch Subtraktion von E_0 erhalten werden. Eine weitere Folge der Anharmonizität ist, dass die spezielle Auswahlregel nicht mehr gilt, weil diese so nur für den harmonischen Oszillator gültig ist. Als Folge davon können auch Übergänge mit $\Delta v > \pm 1$ stattfinden. Diese Übergänge erfolgen aber nur stark

abgeschwächt und sind im Spektrum als Obertöne zu beobachten. Die Abstände der Energieniveaus des harmonischen Oszillators sind nicht mehr alle gleich, sondern der Abstand zwischen zwei Niveaus nimmt mit steigender Energie ab bis hin zum Kontinuum. Deswegen ist auch die Anzahl an Energieniveaus endlich, dargestellt in Abbildung 10.

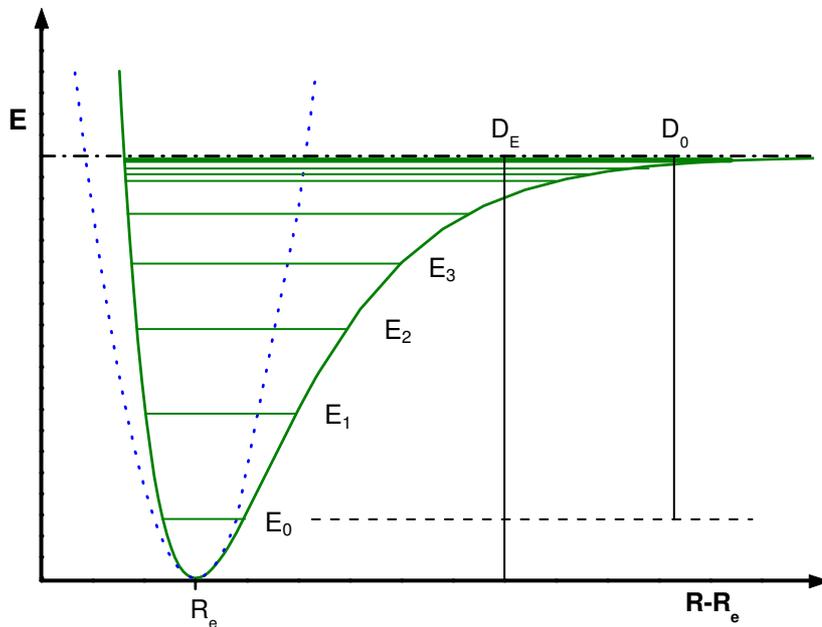


Abbildung 10: Morsepotential für einen anharmonischen Oszillator (grüne Kurve) mit eingezeichneten Energieniveaus, zum Vergleich ist auch der harmonische Oszillator eingezeichnet (blaue gestrichelte Kurve).

2.3.2 Instrumentelle Grundlagen

Heutzutage sind fast ausschließlich Fourier-Transformation Infrarot (FTIR, *Fourier transformation infrared*) Spektrometer in Benutzung. Diese konnten die früher verwendeten dispersiven Infrarotspektrometer nahezu vollständig verdrängen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde nur mit FTIR-Instrumenten gearbeitet.

Im Allgemeinen ist ein FTIR-Spektrometer aus folgenden Bestandteilen aufgebaut: Quelle, Interferometer, Probenraum, Detektor und Computer/Datenverarbeitung (siehe Abbildung 11).

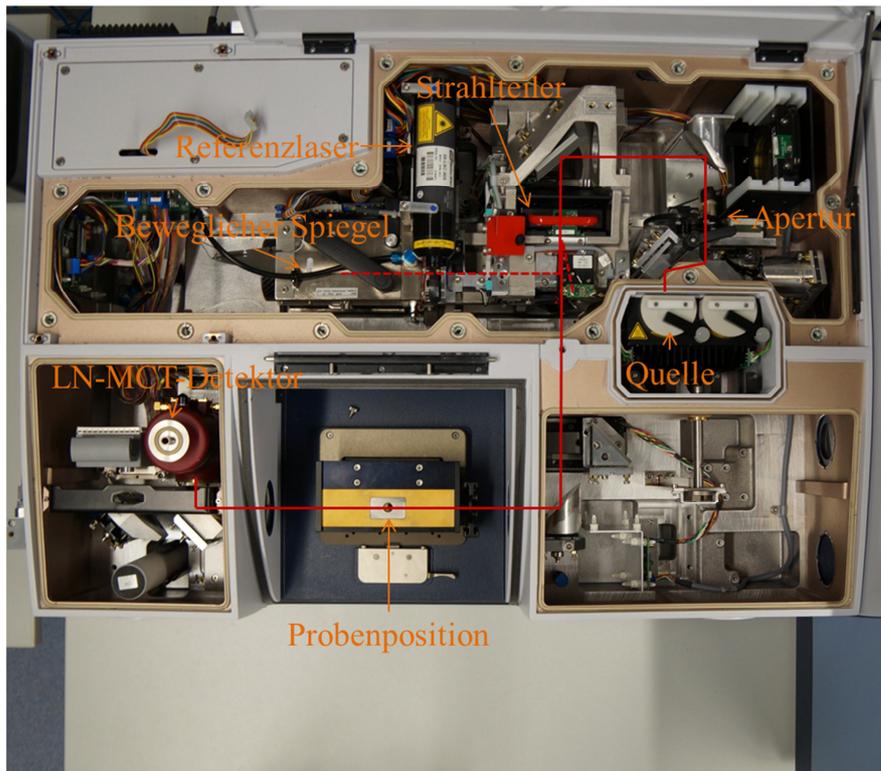


Abbildung 11: Aufbau des IR-Spektrometers Vertex 80 und Strahlenverlauf

Als Quelle dient in den meisten Fällen ein Globalar. Dabei handelt es sich um einen keramischen Stab aus Siliciumcarbid, dessen Strahlungseigenschaften denen eines schwarzen Strahlers recht gut entsprechen. Die Keramik stellt einen ohmschen Widerstand dar und die Lichterzeugung findet über eine Widerstandheizung statt.

Von der Quelle aus gelangt der Strahl nach Durchquerung der Apertur in das Interferometer (siehe Abbildung 12). Die Apertur dient zur Regulierung des Strahlquerschnitts.

Das Interferometer besteht aus einem Strahlteiler und zwei Spiegeln, wovon ein Spiegel starr ist und der andere beweglich. Der Infrarotstrahl wird durch den Strahlteiler in zwei Strahlbündel geteilt, eines davon wird auf den starren Spiegel reflektiert und der transmittierte Teil trifft auf den beweglichen Spiegel und wird von dort wieder zurückreflektiert. Mittels des Strahlteilers werden die Strahlbündel wieder überlagert und es kommt zur Interferenz der Teilstrahlen. Dabei ist es abhängig vom Wegunterschied Δx (auf Grund des bewegten Spiegels) ob die Interferenz konstruktiv oder destruktiv ist. Als Referenz für die Position des beweglichen Spiegels und zur Frequenzbestimmung dient ein He-Ne-Laser mit einer fixen Wellenlänge von 632,8 nm.

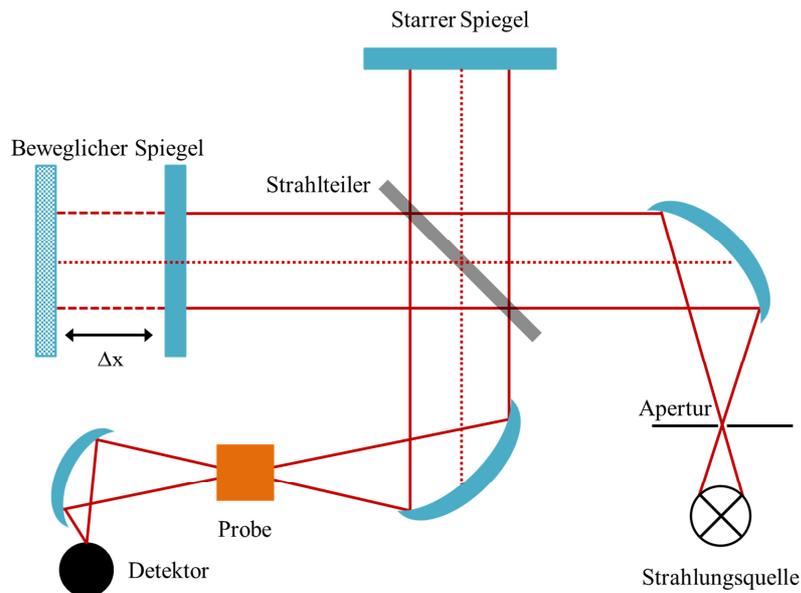


Abbildung 12: Aufbau und Schema eines Interferometers. Die punktierte Linie steht für den Strahlenverlauf im Interferometer (Abbildung nach⁽⁴⁹⁾).

Nach dem Interferometer wird der Strahl auf die Probenposition fokussiert. Je nach Probenform, bzw. Fragestellung stehen verschiedene Messzubehöre zur Verfügung, in dieser Arbeit wurden die Platinum-ATR und die IRRAS-Einheit am häufigsten verwendet. Nach Wechselwirkung mit der Probe wird der Strahl auf den Detektor geführt.

Es stehen verschiedene Detektoren zur Verfügung je nach gewünschter Empfindlichkeit und benötigtem Messbereich. Für diese Arbeit wurden ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Quecksilber-Cadmium-Tellurid Schmalband Detektor (LN-MCT narrow, *liquid nitrogen-mercury cadmium tellurid narrow band*) und ein bei Raumtemperatur betriebener mit deuterierten L-Alanin dotierter Triglycinsulfat Detektor (RT-DLaTGS, *room temperature deuterated L-alanine doped triglycine sulfate*) verwendet. Beim LN-MCT handelt es sich um einen Halbleiterdetektor und der RT-DLaTGS funktioniert nach dem pyroelektrischen Prinzip.

Vom Detektor werden die Signale digitalisiert an den Computer ausgegeben und dort verarbeitet. Bei den FTIR-Spektrometern erfolgt hier die Umrechnung des Interferogramms in die Einkanäle und das Spektrum. Bei den FTIR-Geräten wird das Detektorsignal in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels gemessen und ein Interferogramm erhalten. Jede Position des Spiegels entspricht aber auch gleichzeitig einer bestimmten Wellenzahl, mit Hilfe der Fourier-Transformation erfolgt die Umrechnung des Interferogramms in den Einkanal (SC, *single channel*). Im Interferogramm ist das Detektorsignal in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen und nach Fourier-Transformation wird

der Einkanal erhalten in dem das Detektorsignal in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt ist. Der Einkanal enthält noch alle Einflüsse des Spektrometers. Diese Einflüsse werden durch Division des aufgenommenen Probeneinkanals (SSC, *sample single channel*) durch einen vorher aufgenommenen Referenzeinkanal (RSC, *reference single channel*) herausgerechnet, bzw. allgemein durch Division der Intensität der Strahlung nach Wechselwirkung mit einer Probe (I) durch die Intensität der Strahlung ohne Wechselwirkung mit einer Probe (I_0). Dadurch wird ein Transmissionsspektrum (T) der Probe erhalten, dieses kann dann in das Absorbanzspektrum (Abs) umgerechnet werden⁽⁴⁹⁾ (vgl. Abbildung 13).

$$\text{Abs} = -\lg(T) = -\lg(I/I_0) \quad (9)$$

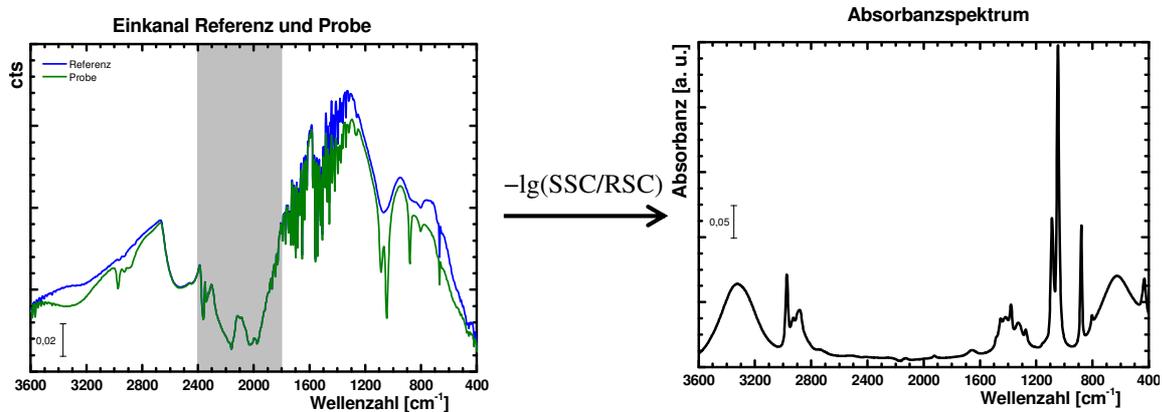


Abbildung 13: Berechnung des Absorbanzspektrum aus den Einkanälen. Hier gezeigt am Beispiel von Ethanol aufgenommen mit einer Diamant-ATR, deutlich zu sehen ist die Eigenabsorption des Diamanten im Bereich von ca. $2400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, grau markiert.

Im Fall von SAMs sind die Unterschiede in den Einkanälen wegen der sehr geringen Probenmenge nicht mehr so deutlich zu erkennen, sondern erst wenn das Spektrum berechnet wurde (siehe Abbildung 14).

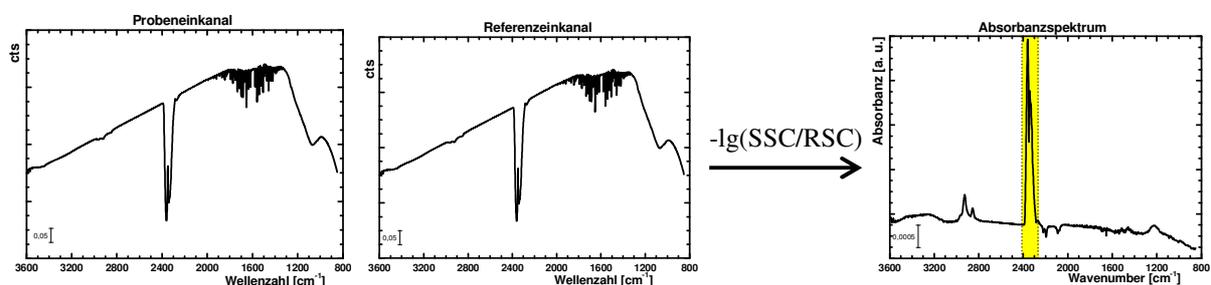


Abbildung 14: Berechnung des Absorbanzspektrum aus den Einkanälen, hier gezeigt am Beispiel für Monolagen aufgenommen mit IRRAS, erst nach Berechnung des Spektrums sind die Banden für die CH_2 -Schwingungen vom SAM zu erkennen und von den CH_2 -Hintergrundschwingungen zu unterscheiden. Die starke Bande bei 2390 cm^{-1} , gelb markiert, stammt von Kohlenstoffdioxid aus der Luft.

2.3.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Monolagen sind mit IR-Spektroskopie nur schwer zu messen, wegen der geringen Probemenge ist die Nachweisempfindlichkeit schnell unterschritten. Durch die Verwendung von IRRAS konnte die Sensitivität verbessert werden⁽⁴⁶⁾. Hierbei kommen mehrere Effekte zum Tragen durch den streifenden Einfall wird die Probenfläche vergrößert und bei Verwendung von Metallsubstraten kommt noch ein zusätzlicher Verstärkungseffekt durch die Metalloberfläche dazu^(47, 96). IRRAS gehört zu den Verfahren die auf externe Reflektion beruhen.

Als Background für IRRAS-Messungen an SAMs auf Gold wird ein Gold-Si-Wafer mit perdeuteriertem Hexadecanethiol-SAM (dC_{16} , *perdeuterated hexadecanethiol*) verwendet (siehe Abbildung 15).

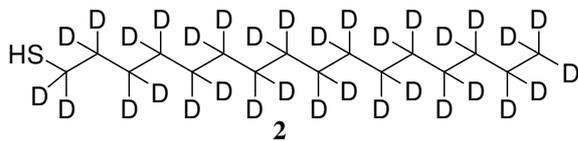


Abbildung 15: Perdeuteriertes Hexadecanethiol dC_{16}

Ein reiner Gold-Si-Wafer ist als Background nicht geeignet, da Gold eine hohe Affinität zu organischen Molekülen besitzt. Deswegen ist schon nach wenigen Minuten an Luft eine messbare organische Verunreinigung auf der Oberfläche vorhanden⁽⁹⁷⁾. Die CD_2 und CD_3 Schwingungen der Referenzprobe liegen auf Grund der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse der beteiligten Atome bei niedrigeren Wellenzahlen, als die CH_2 und CH_3 Schwingungen. Nur wenige andere funktionelle Gruppen haben Schwingungsfrequenzen, welche im Bereich der CD Schwingungen ($2250 - 2050 \text{ cm}^{-1}$) liegen. Diese Gruppen haben oft Dreifachbindungen, Beispiele hierfür sind Azide ($R-N_3$), Alkine ($R-C\equiv C$), Isocyanate ($R-C=N=O$) und Cyanide ($R-C\equiv N$).

2.3.3.1 Oberflächenauswahlregel

Die Reflektivität von IR-Strahlung ist abhängig von der Wellenlänge, dem Einfallswinkel und der Polarisationssebene des einfallenden Lichts⁽⁴⁷⁾, sowie von den Eigenschaften des Substrats (siehe Abbildung 16(a)). Misst man im streifenden Einfall auf einer Probe, kann man die Polarisation des Lichtes in zwei Fälle aufteilen. Im einen Fall ist das E-Feld senkrecht zur Einfallsebene, also s-polarisiert (s-pol, *s-polarized*) und im anderem Fall ist das E-Feld

parallel zur Einfallsebene, dementsprechend p-polarisiert (p-pol, *p-polarized*) (siehe Abbildung 16(b)).

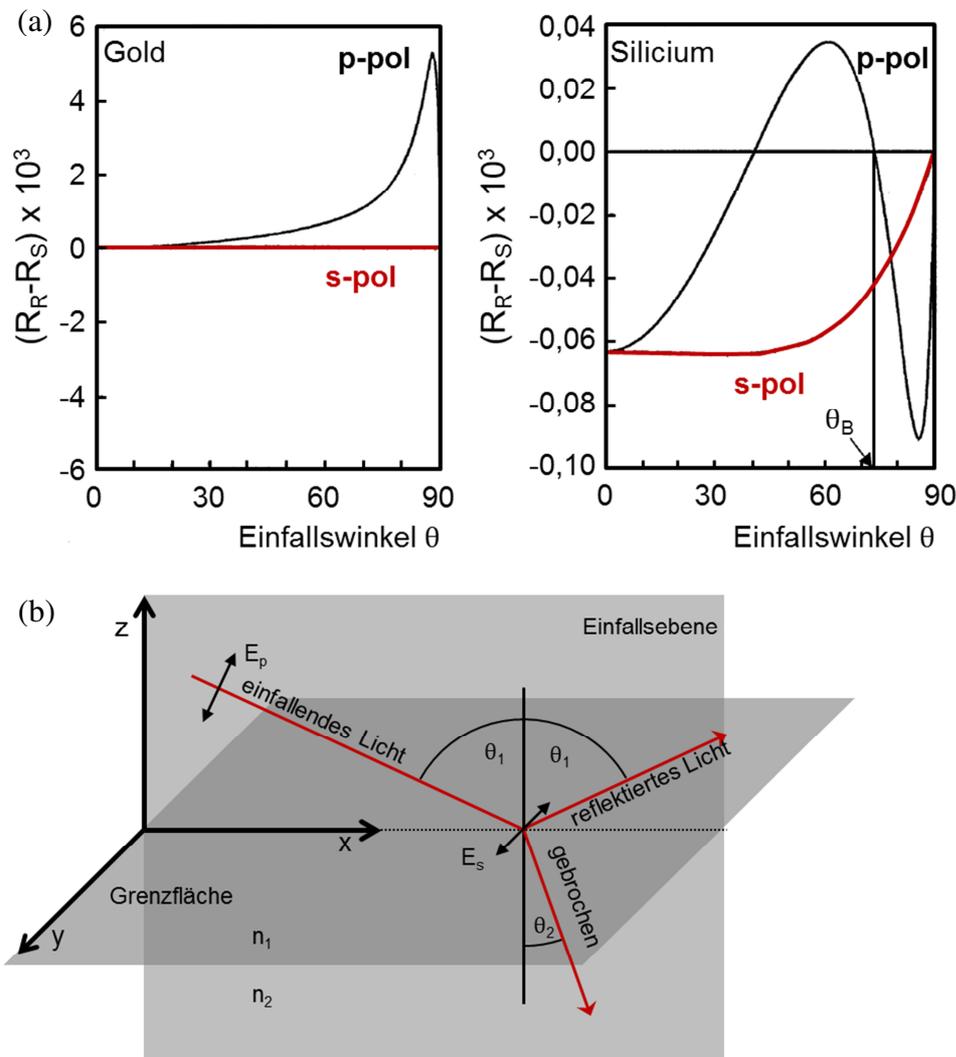


Abbildung 16: (a) Abhängigkeit der Fähigkeit zur Wechselwirkung mit Probemolekülen auf der Oberfläche, vom Einfallswinkel, der Polarisation und vom Substrat. θ_B bezeichnet den Brewster Winkel. (b) Bezeichnung der Polarisationsebenen des einfallenden Lichtstrahls auf einer Probe (Abbildung nach⁽⁴⁷⁾).

Bei Metallsubstraten findet keine Wechselwirkung von s-polarisiertem Licht mit den Probemolekülen statt, dies kann mit der Oberflächenauswahlregel erklärt werden^(46, 47). Das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung bewirkt eine Ladungsverteilung innerhalb des metallischen Substrats. Je nachdem wie der E-Feldvektor zu dem Substrat steht, kommt es zu zwei verschiedenen Effekten (siehe Abbildung 17). Ein senkrecht zur Oberfläche des Metalls stehender E-Feldvektor führt zu einer Ladungsverteilung der Elektronen im Metall die dem E-Feld entspricht und insgesamt in einer Verstärkung resultiert. Bei parallel zur Oberfläche liegendem E-Feldvektor verschieben sich die Elektronen zum positiven Pol und am negativen Pol entsteht eine positive Ladung, d.h. innerhalb des Metalls bildet sich ein dem

äußeren Feld entgegengesetztes E-Feld. Diese beiden E-Felder kompensieren sich gegenseitig und daraus resultiert die Auslöschung der beiden E-Felder⁽⁹⁸⁾. Die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und dem Molekül kann nur erfolgen, wenn der E-Feldvektor und der Übergangsdipolmomentvektor (TDM, *transition dipole moment*) parallel zueinander sind, daraus ergibt sich die Oberflächenauswahlregel, dass auf Metallsubstraten nur Schwingungen mit einem TDM-Anteil senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden können⁽⁹⁹⁾.

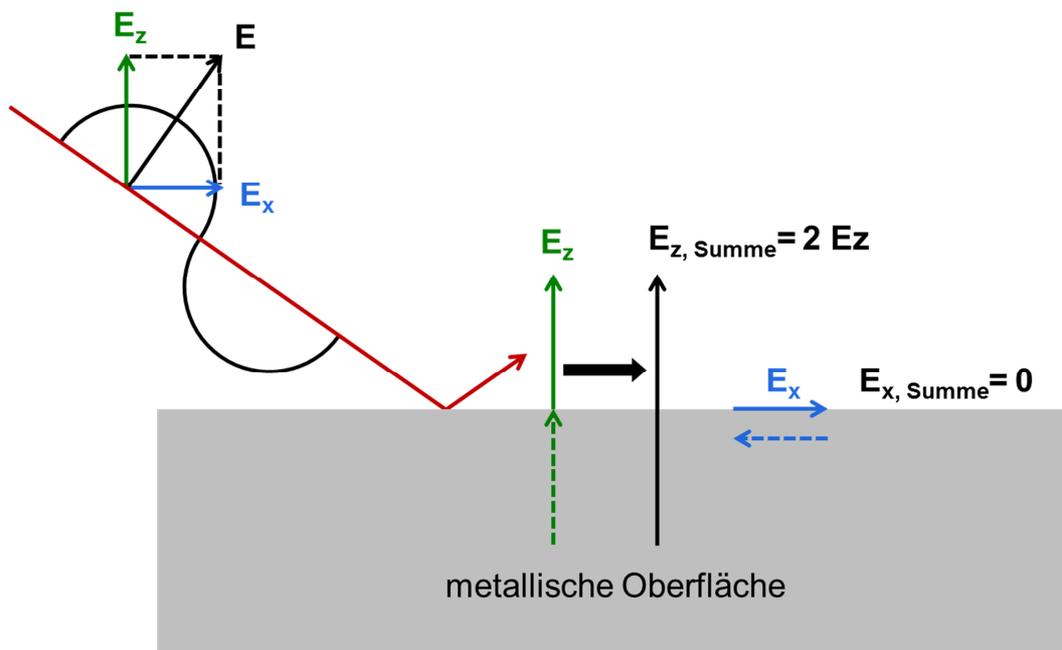


Abbildung 17: Oberflächenauswahlregel und Verschiebung der Ladung durch das E-Feld der elektromagnetischen Strahlung (Abbildung nach⁽¹⁰⁰⁾).

2.3.4 Abgeschwächte Total Reflektion (ATR)

Der ATR-Effekt und die Möglichkeit zur Nutzung für die Spektroskopie wurden schon 1960 von Harrick beschrieben⁽¹⁰¹⁾. Im Gegensatz zur IRRAS wird bei der ATR die interne Reflexion ausgenutzt. Durchquert ein Lichtstrahl die Grenzfläche zweier optisch unterschiedlich dichten Medien senkrecht, kommt es zur kompletten Transmission. Ändert sich beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium der Winkel in Bezug auf die Normale, wird ein Teil des Strahls reflektiert und der andere Teil wird transmittiert. Wird dabei der kritische Winkel θ_c überschritten, kommt es zur Totalreflektion. Zur Berechnung des kritischen Winkels kann die Formel

$$\theta_c = \sin^{-1} (n_2/n_1) \quad (10)$$

verwendet werden, mit n_2 dem Brechungsindex des optisch dünneren Mediums, also der Probe und n_1 dem Brechungsindex des optisch dichteren Mediums, dem Kristall⁽⁴⁹⁾. Damit es zur abgeschwächten Totalreflektion kommt, muss die ATR-Bedingung $n_1 > n_2$ erfüllt sein.

Der Effekt des Eindringens des Lichtstrahls in das optisch dünnere Medium wurde von Goos und Hänchen experimentell untersucht⁽⁹²⁾, sie beschäftigten sich dabei vor allem mit der in Abbildung 18 dargestellten Verschiebung des Strahls aufgrund der Totalreflektion.

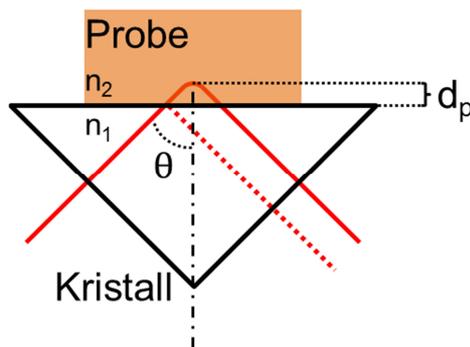


Abbildung 18: Schema des ATR-Effekts, der Lichtstrahl dringt bei der Reflexion in die Probe ein, $n_2 < n_1$ (Abbildung nach⁽⁴⁹⁾), die gestrichelte Linie zeigt den Lichtstrahl bei metallischer Reflexion.

Die Eindringtiefe d_p ist dabei abhängig von der Wellenlänge und dem Verhältnis der beiden Brechungsindizes $n_{21} = n_2/n_1$ und ist definiert als die Tiefe in welcher der Strahl auf $1/e$ seiner Intensität an der Grenzfläche abgeschwächt wurde⁽⁴⁹⁾ mit folgender Beziehung.

$$d_p = \lambda_1 / [2\pi n_1 (\sin^2\theta - (n_{21}^2)]^{1/2} \quad (11)$$

Die Eindringtiefe variiert nur mit der Wellenlänge und dem Verhältnis der Brechungsindizes, sie ist also konstant für Proben mit gleichem Brechungsindex. Zur Quantifizierung kann dann in das Gesetz von Lambert – Beer d_p als Schichtdicke eingesetzt werden. Für die Auswertung von ATR-Spektren ist zu beachten, dass mit kleinerer Wellenzahl die Eindringtiefe des IR-Strahls größer wird. Dadurch verschieben sich die Intensitätsverhältnisse der Banden in ATR-Spektren im Vergleich beispielsweise zu den Intensitätsverhältnissen der Banden in Transmissionsspektren.

Je kleiner der Unterschied der beiden Brechungsindizes ist, desto größer ist die Eindringtiefe des IR-Strahls. Beispiele für oft verwendete Materialien für ATR-Kristalle sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Gängige Materialien für ATR-Kristalle und deren Brechungsindex⁽⁹⁰⁾

Material	Brechungsindex (2000 cm ⁻¹)
Silicium	3,42
Diamant	2,40
Germanium	4,01
Zinkselenid	2,43

Der Diamant hat einen relativ kleinen Brechungsindex im Vergleich zu den anderen aufgeführten Materialien, wird aber häufig wegen der hohen chemischen Beständigkeit, der großen Härte und der mechanischen Belastbarkeit verwendet.

2.3.5 IR-Messparameter

Die IRRAS-Messungen wurden auf einem Vertex 80 von Bruker durchgeführt (siehe Abbildung 19). Die Messungen erfolgten im streifenden Einfall bei 80° (siehe Abbildung 20). Als Background wurden mit dC₁₆-SAMs beschichtete Gold-Si-Wafer verwendet (siehe Abbildung 15) und 1024 Scans wurden aufgenommen. Die weiteren Parameter waren wie folgt: Auflösung 2 cm⁻¹, Detektor: LN-MCT (narrow), Scans (Probe): 800 – 1500, Wartezeit vor Messung: 300 s, Apertur: 2 mm, Wellenzahlbereich: 4000 cm⁻¹ – 850 cm⁻¹. Die Anzahl an Scans für die Probe variiert, da die Messungen gestoppt werden, wenn die Wasserbanden vom Wasserdampf nicht mehr von der Basislinie zu unterscheiden sind.

**Abbildung 19:** FTIR Spektrometer (Bruker Vertex 80) mit RAM II Modul.

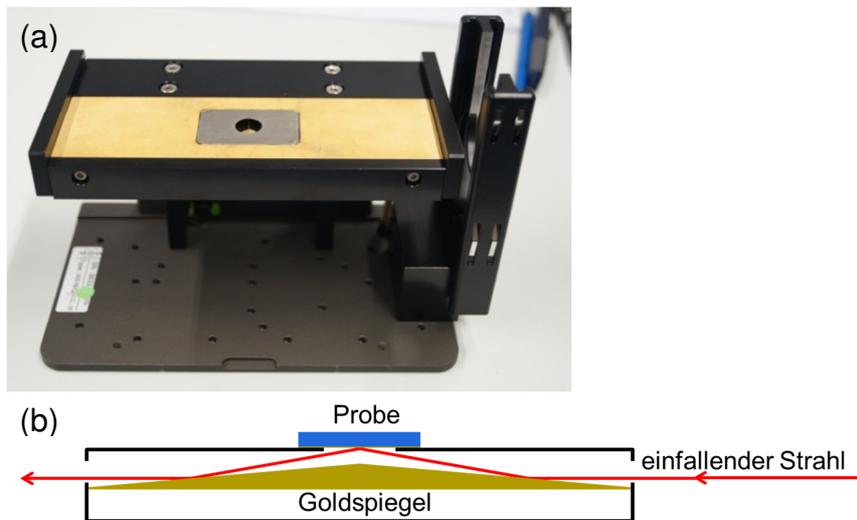


Abbildung 20: (a) Die verwendete IRRAS-Einheit A518 von Bruker und (b) Schema des Strahlengangs.

ATR-Messungen wurden auf einem Tensor 27 von Bruker, ausgestattet mit dem Platinum ATR Zubehör mit Diamantkristall, durchgeführt (siehe Abbildung 21(a)). Als Background wurde der leere Kristall gegen Luft gemessen und 64 Scans wurden aufgenommen. Die weiteren Parameter waren wie folgt: Auflösung 4 cm^{-1} , Detektor: RT-DLaTGS, Scans (Probe): 64, Wartezeit vor Messung: 1 s, Apertur: 6 mm, Wellenzahlbereich: $4000 \text{ cm}^{-1} - 370 \text{ cm}^{-1}$.

ATR-Mikroskop Messungen wurden auf einem Hyperion 3000 von Bruker mit dem Tensor 27 von Bruker als IR-Lichtquelle durchgeführt und einem zwanzigfach ATR-Objektiv mit Germaniumkristall (siehe Abbildung 21(b)). Als Background wurde der leere Kristall gegen Luft gemessen und 64 Scans wurden aufgenommen. Die weiteren Parameter waren wie folgt: Auflösung 4 cm^{-1} , Detektor: LN-MCT, Scans (Probe): 64, Apertur: 6 mm, Messbereich: $4000 \text{ cm}^{-1} - 650 \text{ cm}^{-1}$.

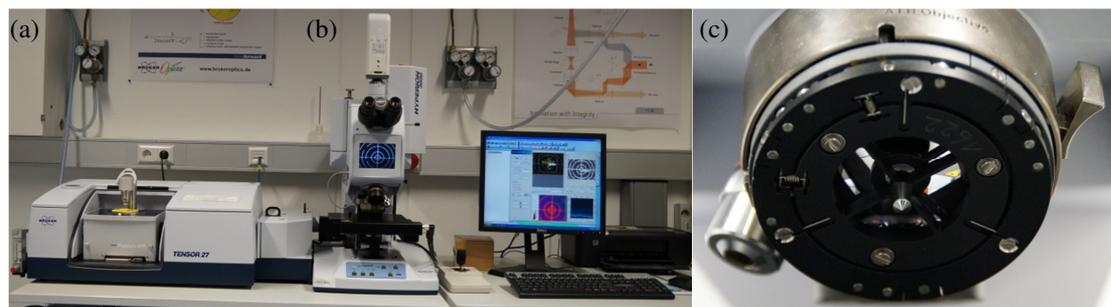


Abbildung 21: (a) FTIR Spektrometer (Bruker Tensor 27) mit Platinum-ATR Einheit für ATR-Messungen, (b) IR-Mikroskop Hyperion 3000 für ATR-Messungen von geringen Probenmengen und IR-Imaging und (c) ATR-Objektiv mit Germaniumkristall.

Die Spektren wurden mit OPUS 6.5 bzw. OPUS 7.2, von Bruker ausgewertet. Als Basislinienkorrektur wurde die Subtraktion einer Geraden durchgeführt. Für die Angaben der Schwingungen wurde folgende Nomenklatur verwendet:

Tabelle 2: Für die Bezeichnung der Schwingungen verwendete Symbole⁽⁹⁵⁾.

Symbol	Schwingung
ν	Streckschwingung
ν_{as}/ν_s	Asymmetrische und symmetrische Streckschwingung
δ	Deformationsschwingung mit Wasserstoff
ω	Wagging Schwingung und Streckschwingung von Gerüstatomen ohne Wasserstoff
r	Rocking Schwingung
β	Deformationsschwingung, allgemein

2.4 Weitere Analyseverfahren

2.4.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) werden durch Röntgenstrahlen Elektronen aus Atomen herausgeschlagen⁽⁹⁾. Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen wird im Analysator gemessen. Die Energie der Röntgenstrahlung ist bekannt und aus der Differenz der Energie der Röntgenstrahlung und der kinetischen Energie des Elektrons kann die Bindungsenergie des Elektrons berechnet werden. Die XPS-Messungen wurden am Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS), auf einem K-Alpha XPS, von Thermo Fischer Scientific, durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit mikrofokussierter, monochromatisierter $AlK\alpha$ -Röntgenstrahlung. Der Anregungsfleckdurchmesser betrug 400 μm . Zur Vermeidung von lokaler Aufladung auf der Probe wurden Argon Ionen niedriger Energie und Elektronen von 8 eV Energie benutzt. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo Advantage Software durchgeführt⁽¹⁰²⁾, die Peakanpassung erfolgte dabei mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen. Zur Quantifizierung wurden die Transmissionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt⁽¹⁰³⁾. Alle Spektren wurden auf die $Au\ 4f_{7/2} = 84,0\ \text{eV}$ Gold-Photoelektronenlinie bzw. auf die $C\ 1s = 285,0\ \text{eV}$ Photoelektronenlinie (C-C, C-H) referenziert. Die Energieskala wurde über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Energieauflösung bei einer Durchlassenergie von 50 eV ist 1,0 eV Halbwertsbreite der $Ag\ 3d_{5/2}$ Linie. Die experimentelle Unsicherheit betrug 0,2 eV.

2.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) wird die Wechselwirkung einer feinen Spitze mit der Probenoberfläche untersucht. Nähert sich die Spitze der Probe an, wirken ab einem gewissen Abstand Kräfte auf die Spitze⁽⁹⁾. Die Auslenkung des Cantilevers an dem die Spitze befestigt ist, kann auf verschiedene Arten gemessen werden. Im Fall der für diese Arbeit verwendeten Geräte wird der Cantilever mit einem Laser abgetastet (siehe Abbildung 22) und mit einer Fotodiode wird die Auslenkung bestimmt. Die Fotodiode ist in

vier Zonen aufgeteilt und gehört zu den positionssensitiven Detektoren (PSD, *position sensitive devices*). Mit einem AFM kann ein Höhenprofil aufgenommen werden, es liefert keine Aussagen über die chemische Zusammensetzung.

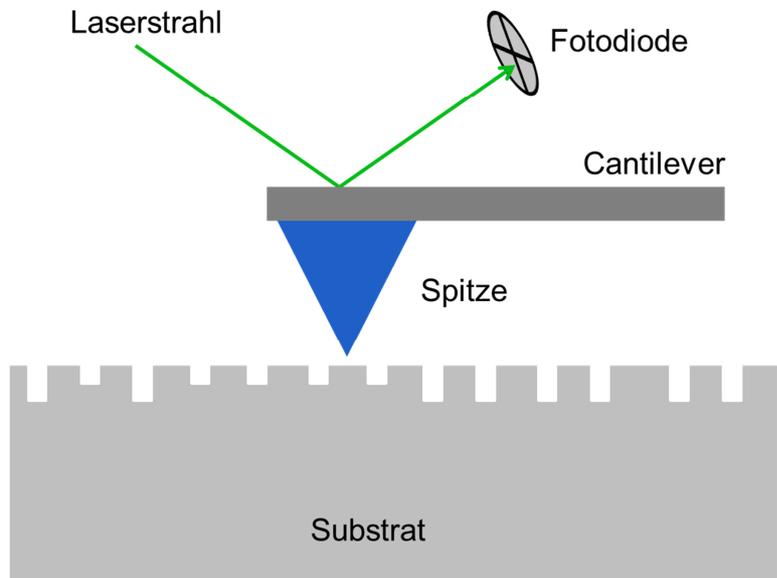


Abbildung 22: Funktionsweise eines AFM, mit der Spitze wird die Oberfläche abgetastet und die Auslenkung des Cantilevers wird mit dem Laserstrahl erfasst (Abbildung nach⁽⁹⁴⁾).

Die AFM-Messungen wurden am IFG auf einem Rasterkraftmikroskop, MPF 3D-Bio, von Asylum durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 25 °C in einer isolierten Kabine im Wechselspannungsmodus. Details zu den verwendeten Cantilever sind im Kapitel 2.5.2 Materialien erwähnt.

2.4.3 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Messmethode zur Bestimmung von Schichtdicken dünner Oberflächenbeschichtungen⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾. Die Methode beruht auf der Phasenverschiebung von zirkular polarisiertem Licht bei Reflektion an der beschichteten Probe⁽¹⁰⁷⁾. Darüber kann der Brechungsindex, sowohl Realteil n als auch Imaginärteil k , bestimmt werden^(108, 109).

Die Messungen wurden auf einem spektroskopischen Ellipsometer (M-44) von Woollam, mit festem Einfallswinkel von 75°, durchgeführt. Der Spektralbereich des Ellipsometers erstreckt sich von 414 bis 752 Nanometer und es wird bei 44 verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die Daten wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software WVASE 32 verwendet und die Filmdicken wurden mit einem Zweischicht Model berechnet. Zuerst wurde das blanke Substrat vermessen und mit dem VOID-Model berechnet,

anschließend erfolgt die Messung der Beschichtung, diese wird mit der Cauchyfunktion berechnet (vgl. Abbildung 23). Die optischen Konstanten wurden entsprechend der Literatur⁽¹⁰⁵⁾ zu $n = 1,45$ und $k = 0$ gesetzt.

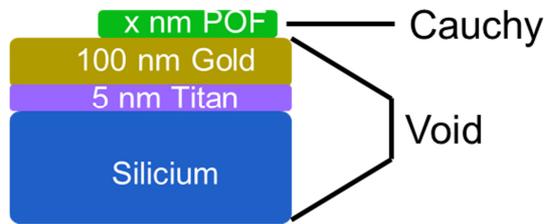


Abbildung 23: Verwendetes Modell zur Schichtdickenbestimmung des POF-Films mit Ellipsometrie.

2.4.4 Fluoreszenzmikroskopie

Mit der Fluoreszenzmikroskopie kann die Fluoreszenz von Farbstoffen Ortsaufgelöst detektiert werden. Dazu erfolgt die Anregung mit einer für den Fluoreszenzfarbstoff geeigneten Wellenlänge. Die Bildaufnahme erfolgte über ein Lichtmikroskop Axioplan 2 imaging von Zeiss, ausgerüstet mit einer Axio CAM MRm. Für die Fluoreszenzaufnahmen wurde der Filter Nummer 15 (Rhod) verwendet. Die Fluoreszenzmikroskopie wurde am IFG in der Abteilung „Mikrobiologie an natürlichen und technischen Grenzflächen“ durchgeführt.

2.4.5 Kontaktwinkelmessung

Kontaktwinkelmessungen geben einen Rückschluss über Oberflächeneigenschaften eines Substrats. Meistens wird Wasser verwendet, also kann man im einfachsten Fall unterscheiden zwischen hydrophilen ($< 90^\circ$) und hydrophoben ($>90^\circ$) Oberflächen. Aus dem gemessenen Kontaktwinkel kann die Oberflächenenergie bestimmt werden. Zur Kontaktwinkelmessung braucht man eine Kamera, ein definiertes Volumen der Testflüssigkeit und eine Auswertungssoftware⁽¹¹⁰⁾.

Die Kontaktwinkelmessungen wurden auf einem DSA 100 der Firma Krüss durchgeführt und mit der Software DSA 3 ausgewertet. Die Messungen wurden statisch durchgeführt. Als Standardparameter wurde eine Tropfengröße von $3 \mu\text{L}$ mit einer Depositionsrate von $10 \mu\text{L}/\text{min}$. verwendet.

2.4.6 Flugzeit – Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)

Bei der Flugzeit – Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS, *Time of flight – Secondary ion mass spectrometry*) handelt es sich um eine Kopplung eines hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometers mit einer Sekundärionenquelle. Bei der Massenspektrometrie wird immer das Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) untersucht. Die Verfahren unterscheiden sich dabei hauptsächlich in den Ionenquellen und den Massenanalysatoren. Bei TOF-SIMS wird ein hochauflösendes Flugzeitmassenspektrometer zur Trennung der Sekundärionen genutzt, welche durch Beschuss mit Primärionen erzeugt werden. Die Primärionen haben nur eine geringe Eindringtiefe in das Substrat, dadurch gehört TOF-SIMS zu den sehr oberflächensensitiven Analysemethoden⁽¹¹¹⁾. Gegenüber anderen Ionisierungsmethoden, wie zum Beispiel Elektronensprayionisation (ESI), zeigt TOF-SIMS, je nach Primärionenquelle, eine geringe Fragmentierung⁽¹¹²⁾.

Die Messungen wurden am IAM auf einem TOF.SIMS 5, von ION-TOF durchgeführt. Als Primärquelle diente eine 25 keV Bismut Feldemissionsquelle⁽¹¹³⁾, welche im high current bunched Modus betrieben wurde.

2.4.7 Elektrochemie

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen die Leitfähigkeit einer Beschichtung, zum Beispiel der später vorgestellten POF-Filme, bzw. das Redoxverhalten. Es können auch Rückschlüsse über das Diffusionsverhalten in der Lösung gezogen werden, bzw. ob durch eine Beschichtung die Probenmoleküle schnell genug an die Elektroden diffundieren⁽⁸⁸⁾. Dabei werden drei Fälle unterschieden reversibler, irreversibler und quasi-reversibler Fall⁽¹¹⁴⁾.

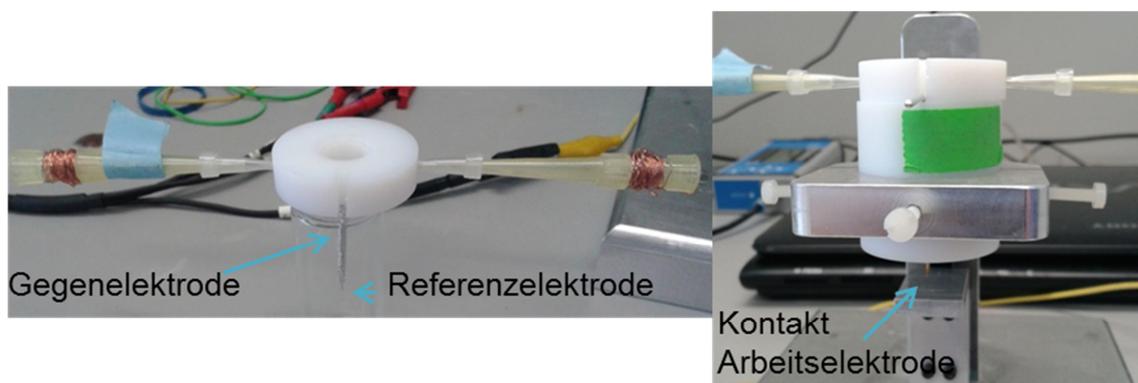


Abbildung 24: Für die Elektrochemie verwendete Zelle mit drei Elektroden setup.

Die Cyclovoltammetrie (CV, cyclic voltammetry) wurde auf einem Potentiostat der Firma Palm Sens, in einer selbstgebauten Elektrochemiezelle mit einem drei Elektroden-Setup (vgl. Abbildung 24) gemessen⁽⁸⁸⁾. Als Arbeitselektrode wurde der beschichtete Gold-Si-Wafer verwendet, als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode wurde ebenfalls ein Platindraht verwendet. Die Scanrate betrug 0,1 V/s. Als unterstützender Elektrolyt wurde eine ionische Flüssigkeit, 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid ([BMIM][NTf₂], *1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imide*) mit 4 % Ethanol verwendet. Die elektroaktive Spezies war Ferrocen ($c = 2,85 \text{ mmol/l}$). Die CV-Messungen erfolgten am IFG.

2.4.8 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) ist eine Methode zur Strukturaufklärung. Bei dieser Technik wird der magnetische Spin von Atomkernen ausgenutzt. Atomkerne mit einem Kernspin größer als Null richten sich entlang eines äußeren Magnetfelds aus. Die Ausrichtung des magnetischen Dipolmoments des Atomkerns kann parallel oder antiparallel zu den Feldlinien des Magnetfeldes erfolgen. Die Größe des effektiven magnetischen Dipolmoments eines Atomkerns ist abhängig von der chemischen Umgebung des Atomkerns. Durch die Einstrahlung von kurzen Radiowellenpulsen können die Atomkerne in ihrer Ausrichtung im Magnetfeld gestört werden. Beim Zurückkehren in den ausgerichteten Zustand werden ebenfalls Radiowellen von den Atomkernen emittiert und diese werden dann detektiert. Wegen den auf Grund der chemischen Umgebung unterschiedlichen lokalen Magnetfeldern an den Atomkernen ist die Energie die zur Störung der ausgerichteten Lage benötigt wird, unterschiedlich groß und damit können Rückschlüsse auf die Struktur und die Lage des Atomkerns innerhalb eines Moleküls gezogen werden. Häufig wird NMR an ¹H und ¹³C Kernen durchgeführt^(64, 115).

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte am Institut für Nanotechnologie (INT) auf folgendem Gerät: Avance III (500 MHz) von Bruker.

Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde perdeutiertes Chloroform von VWR BDH Prolabo verwendet: Chloroform-*d*₁.

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgte in parts per million (ppm), bezogen auf das Restprotonsignal des verwendeten Lösungsmittels als Referenz⁽¹¹⁶⁾.

Die Auswertung der Spektren erfolgte über das Programm MestReC.

Die Aufspaltung der Signale wurde wie folgt bezeichnet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, bs = breites Signal, m = Multiplett, dt = Dublett vom Triplett, dd = Dublett vom Dublett. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach 1. Ordnung. Die Angabe der Kopplungskonstante erfolgte in Hertz (Hz).

2.4.9 Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

Die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS, *high resolution mass spectrometry*) ist eine Methode zur Bestimmung der Summenformel eines Moleküls, dabei wird die Masse auf vier oder mehr Nachkommastellen genau bestimmt. Aus der exakten Messung der Masse eines Moleküls kann die Zusammensetzung der Isotope dieses Moleküls zurückgerechnet werden⁽¹¹⁷⁾. Zum Beispiel haben Sauerstoff (O₂) und Schwefel (S) beide eine molekulare Masse von 32 g/mol. Bei hochauflösender Messung wird für Sauerstoff die Masse 31,98984 und für Schwefel die Masse 31,97207 erhalten. Dadurch kann gut zwischen den beiden Formeleinheiten unterschieden werden⁽⁶⁴⁾.

Die hochauflösten Massen wurden am Institut für organische Chemie auf einem Massenspektrometer MAT 95 (70 eV), von Finnigan aufgenommen. Die Angabe der Masse erfolgt für die Molekülonen mit zusätzlichem Wasserstoff [M⁺ + H].

2.4.10 Helium-Ionen Mikroskopie (HIM)

Helium-Ionen Mikroskopie (HIM) Messungen wurden auf einem Carl Zeiss Orion Plus® Instrument⁽¹¹⁸⁾ durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung für den He⁺-Strahl betrug 25,1 kV bei Stromstärken unter 0,5 pA. Aufladungen bei isolierenden Proben wurden mit einer Elektronenflusskanone (*electron flood gun*) bei 550 eV und einer Flusszeit von 1000µs im Linienmodus kompensiert. Die HIM Aufnahmen wurden mit einem Everhardt-Thornley Detektor mit 500 V Gitterspannung durchgeführt. Um Sekundärelektronen von den Proben zu messen, betrug die Haltezeit 0,2 µs⁽³¹⁾. Die HIM-Messungen erfolgten am AK „Physik supramolekularer Systeme und Oberflächen“ an der Fakultät Physik, Universität Bielefeld.

2.4.11 Environmental Rasterelektronenmikroskop (ESEM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (SEM, *scanning electron microscopy*) wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Die Energie der Elektronen ist hoch genug

um beim Auftreffen auf der Oberfläche, Sekundärelektronen aus der Oberfläche rauszuschlagen. Die Sekundärelektronen werden mit einem Detektor aufgefangen und in Bezug zur Position des Elektronenstrahls auf der Oberfläche gesetzt. Da sich die Oberfläche durch die Emission der Sekundärelektronen auflädt, müssen die zu untersuchenden Proben leitfähig sein. Das kann entweder eine Materialeigenschaft der Probe sein oder durch aufdampfen weniger Nanometer eines leitfähigen Materials erreicht werden. Normalerweise wird für SEM Aufnahmen Vakuum benötigt um eine Streuung der Elektronen zu verhindern. Bei Environmental-SEMS (ESEM) sind Drücke bis maximal 30 mbar möglich und damit können unterdruckempfindliche Proben schonender gemessen werden. Erreicht wird das durch Trennung der Proben- und Detektorkammer vom restlichen System in dem weiter Hochvakuum genützt wird^(56, 110).

Die SEM-Aufnahmen wurden am IFG mit einem Feld Emissionskanone Environmental Rasterelektronenmikroskop (FEG-ESEM, *Field Emission Gun Environmental Scanning Electron Microscope*) FEI Philips XL 30, von Philips durchgeführt.

2.4.12 Gaspermeationsmessung

Gaspermeation bezeichnet den Durchtritt eines Gases durch einen Feststoff. Anstatt direkt die Permeation zu vermessen, wird die besser vergleichbare Permeanz K gemessen. Die Permeanz ist abhängig von der Durchflussmenge des Gases, der Membranfläche, der Zeit und der Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran⁽¹¹⁹⁾. Das einfachste Modell zur Beschreibung der Permeation beruht auf folgenden Vorgängen. Als erstes lagert sich das Gas an der Oberfläche der Membran an, dann diffundiert es durch die Membran und löst sich im letzten Schritt wieder von der Membran ab^(32, 120).

Um zu verstehen wie die Permeation eines Gases durch eine Membran vonstattengeht, ist eine genauere Betrachtung der Transportvorgänge durch die Membran nötig. Abhängig von der Porengröße geschieht der Transport nach verschiedenen Mechanismen⁽¹²¹⁾. Eine grobe Einteilung der verschiedenen Transportmechanismen erfolgt nach dem Verhältnis der Porengröße zur mittleren freien Weglänge λ der Moleküle (vgl. Abbildung 25). Ist die Porengröße kleiner als λ stoßen die Moleküle öfters an die Porenwände, als an andere Moleküle und die Diffusion wird durch die Wechselwirkung Molekül zu Porenwand dominiert, dies ist der sogenannte Knudsen-Bereich^(33, 121). Im Molsiebbereich können einzelne Moleküle die Poren auf Grund ihrer Größe nicht durchdringen, es findet ein Größenausschluss statt^(120, 122).

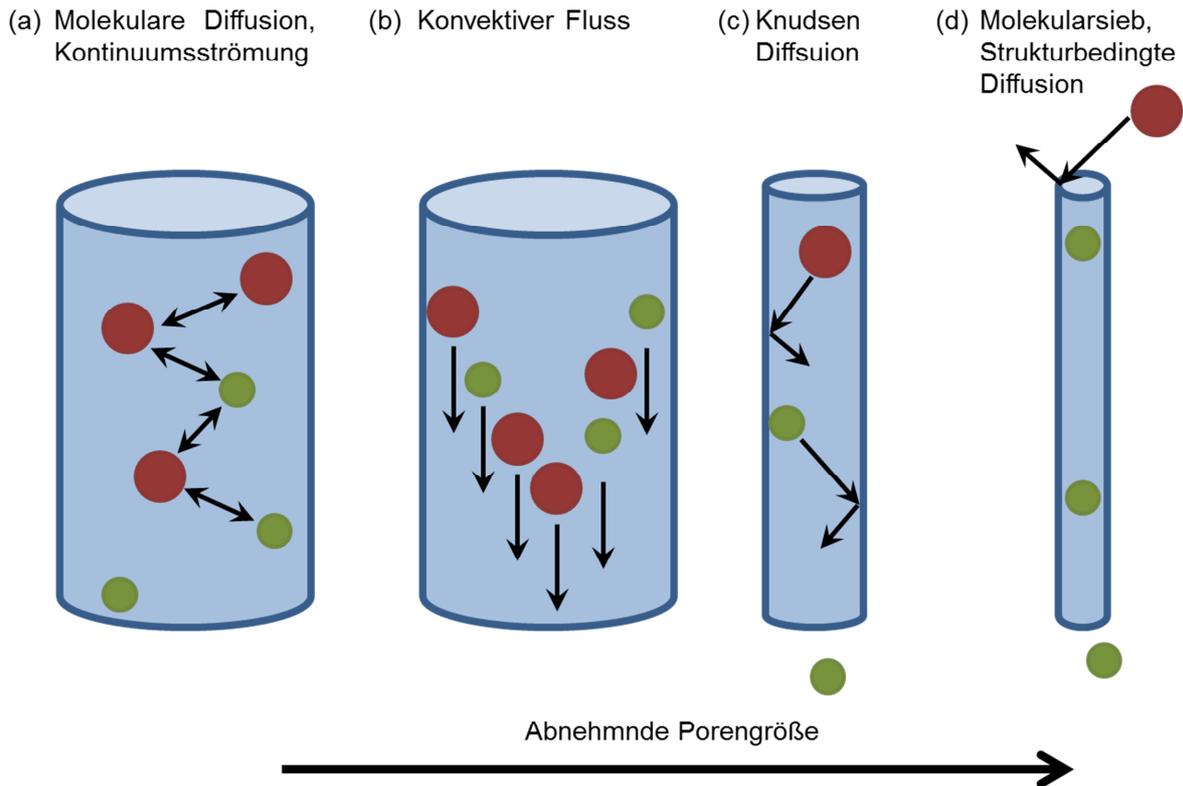


Abbildung 25: Verschiedene Transportmechanismen für poröse Materialien (Abbildung nach⁽¹²¹⁾).

Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 26 und in Abbildung 27 (c) dargestellt. Über die zusätzliche Einspeisung kann Dampf, beispielsweise Wasserdampf, zum Testen der Permeation in die Messapparatur eingeleitet werden.

Auf der Feedseite kann mit Drücken von 0,3 – 2 bar gearbeitet werden und auf der Permeatseite beträgt der Druckbereich 0 – 100 mbar. Die Membranfläche, welche in Kontakt mit den Gasen kommt, kann über den Einsatz von Metallplatten variiert werden (vgl. Abbildung 27 (a) und (b)). Im Rahmen dieser Arbeit betrug der Durchmesser der Öffnung 1,06 cm und damit ist die Größe der untersuchten Fläche 0,89 cm².

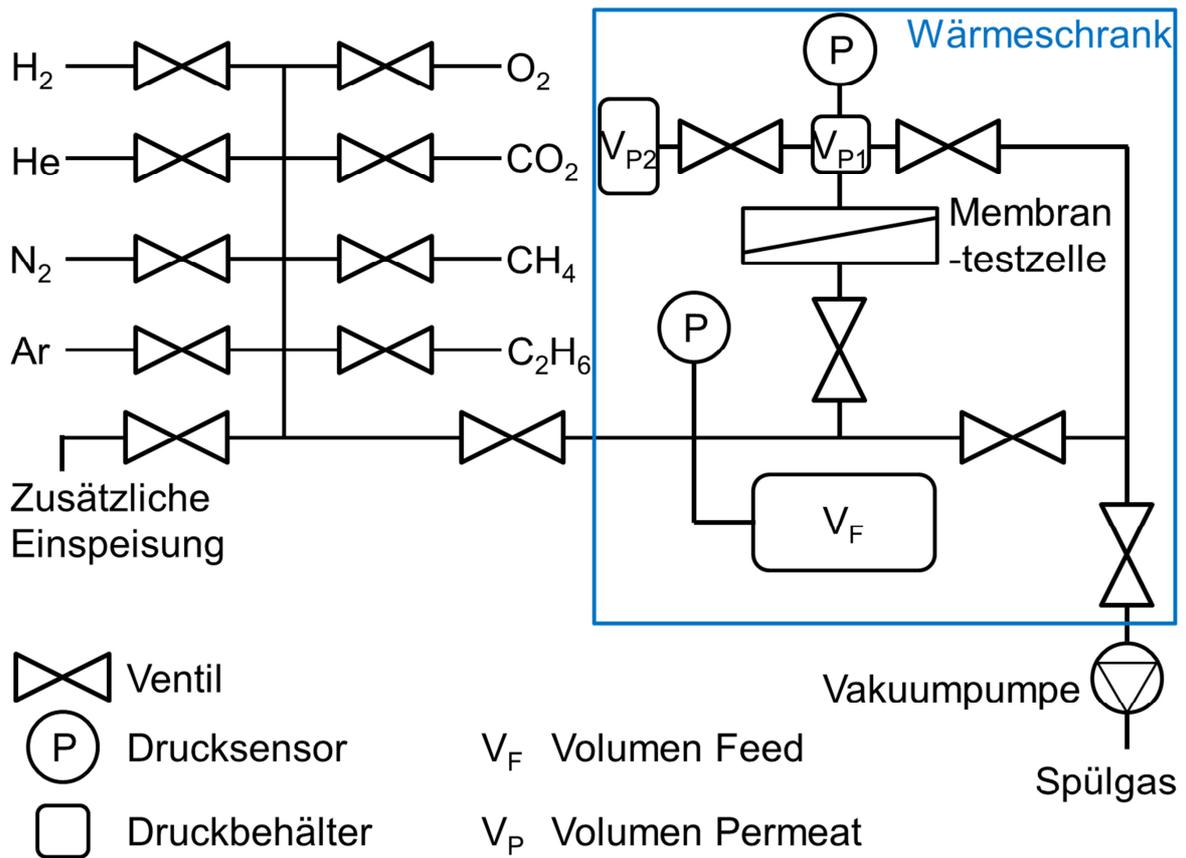


Abbildung 26: Skizze des Aufbaus der Messapparatur für die Gaspermeationsmessungen (Abbildung nach⁽³⁵⁾).

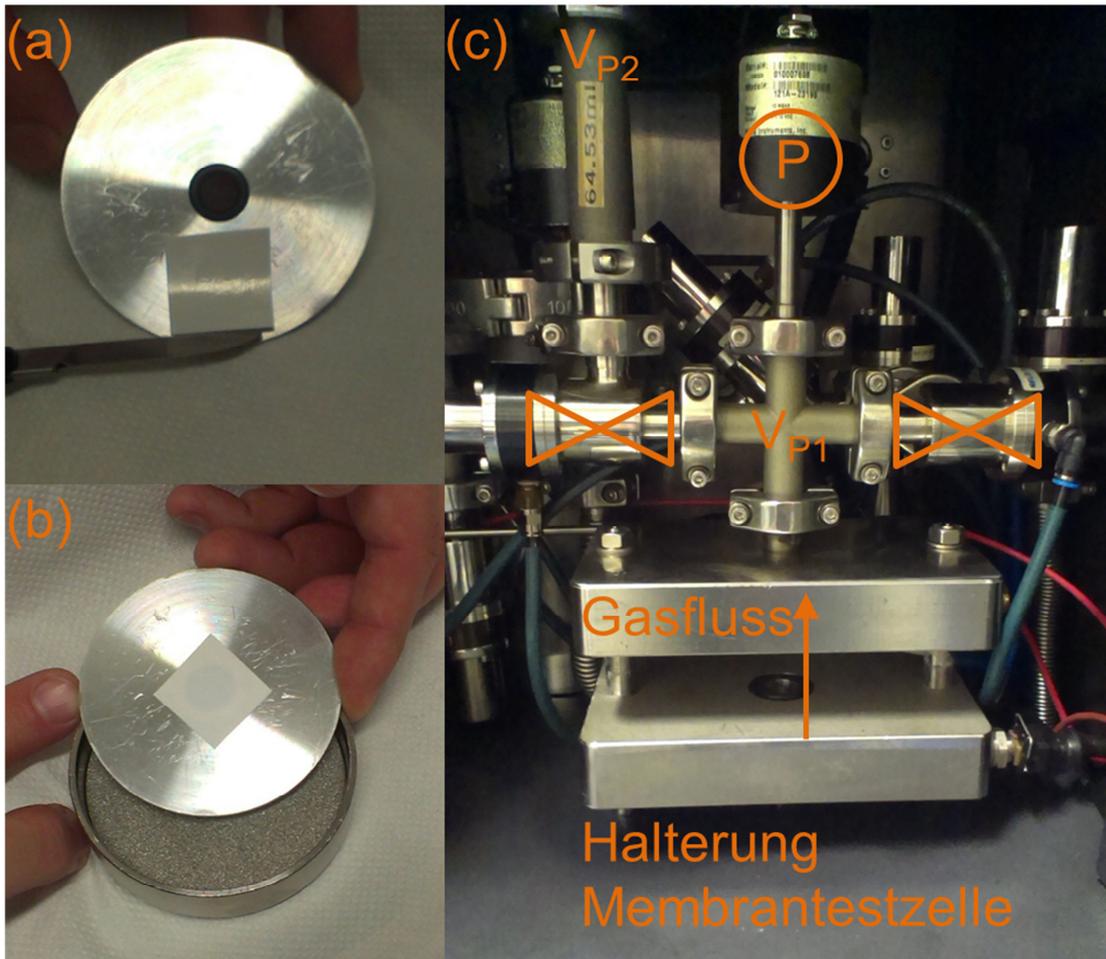


Abbildung 27: (a) Metallplatte zur Reduzierung der Messfläche und (b) Testzelle für die Gaspermeationsmessungen. (c) Messinstrument für die Gaspermeationsmessungen.

Die Gaspermeationsmessungen wurden für acht verschiedene Gase mit unterschiedlichem kinetischen Durchmesser durchgeführt: Helium (2,60 Å), Wasserstoff (2,89 Å), Kohlenstoffdioxid (3,30 Å), Argon (3,42 Å), Sauerstoff (3,46 Å), Stickstoff (3,64 Å), Methan (3,80 Å) und Ethan (4,43 Å)⁽¹²³⁾. Die Permeationen der einzelnen Gase wurden nacheinander bei konstantem Volumen, bei 30 °C und bei variablen Drücken gemessen⁽¹²⁴⁾. Nach einem Durchlauf aller acht Gase wurde erneut Stickstoff gemessen um die Konstanz der Messungen zu überprüfen.

Die Gaspermeationsmessungen wurden in der Abteilung Verfahrenstechnik am Institut für Polymerforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht auf einem dort selbst aufgebauten Messinstrument durchgeführt⁽³⁵⁾.

2.5 Chemikalien, Materialien und Substrate

2.5.1 Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben wurden die verwendeten Chemikalien kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Aceton, Dichlormethan (DCM), Essigsäureethylester (EE), Ethanol (absolut) und Kaliumiodid jeweils „AnalR NORMAPUR®“, n-Heptan „GPR Rectapur“, Tetrahydrofuran (THF) „HiPerSolv® CHROMANORM®“ und Chloroform D wurden von VWR BDH Prolabo bezogen.

THF (wasserfrei) „SeccoSolv®“ wurde von Merck Millipore erworben.

S-(4-Azidobutyl)thioacetat, 4-Azidtoluol 0,5 mol/l in *tert*-Butyl-methyl-ether, 11-Azido-1-undecanthiol, n-Decan-1-thiol, Ethynylferrocen, Iod, Kupfer(I)-Iodid, (+)-Natrium L-Ascorbat Polymethylmethacrylat (PMMA) 996 kDa und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat wurden bei Sigma-Aldrich erworben.

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Kieselgel 60, Octadecan-1-thiol und Kupfersulfat Pentahydrat, *tert*-Butanol beide „EMSURE®, Reag Ph. Eur. zur Analyse“ wurden von Merck KGaA erworben.

1-Ethynyl-4-fluorbenzol und n-Octadecyltrichlorosilan wurden von Alfa Aesar bezogen.

1.1.1.1 Methantetrayltetrakis(4-azidobenzol) (TPM-Azid), 1.1.1.1 Methantetrayltetrakis(4-acetylenbenzol) (TPM-Alkin) und 11-Thioacetyl-undecansäurepropargylamid (TAUSP) wurden hergestellt im AK Bräse, Institut für organische Chemie (IOC), Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Die elastinartigen Proteine (ELPs) V20, E20 und F20, sowie Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) wurden zur Verfügung gestellt vom AK Schiller, Uni Freiburg.

Trimethacryloylthioundecanoat (TMTU) wurde hergestellt im AK Barner-Kowollik, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP), KIT.

Rhodamin-thiol, 3-Mercapto-propionsäure, 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluordecanthiol und Cysteamin Hydrochlorid, wurden zur Verfügung gestellt vom AK Levkin, Institut für Toxikologie und Genetik (ITG), KIT.

Ethynyl-bis-((triisopropyl)silyl)-pentacen (E-TIPSPn) wurde erhalten vom AK Bunz, Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg.

Perdeuteriertes 1-Hexadecanethiol (dC_{16}) wurde synthetisiert im AK Terfort, Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt.

Zum Spülen der Substrate und zum Verdünnen wurde milli-Q Wasser verwendet, verkürzend nur als Wasser bezeichnet.

2.5.2 Materialien

Dünnschichtchromatographie

Für die DC wurden DC-Platten von Merck auf Aluminium mit Kieselgel 60 und Fluoreszenzindikator 254 nm verwendet.

TEM-Netz

Für die ESEM-Aufnahmen wurden TEM-Netze 2000 Square Mesh Copper 2,05 nm von Agar Scientific verwendet.

AFM Cantilever

Die Cantilever wurden von Ultrasharptm MikroMasch bezogen. Drei verschiedene Cantilevertypen wurden verwendet, NSC-35 (Resonanzfrequenz 315 kHz; Federkonstante 14 N/m), NSC-36 (Resonanzfrequenz 105 kHz; Federkonstante 0,95 N/m) und NSC-18 (Resonanzfrequenz 75 kHz; Federkonstante 3,5 N/m)

2.5.3 Substrate

2.5.3.1 *Siliciumwafer*

Die Siliciumwafer wurden von SilChem erworben. Die Vorzugsrichtung der Kristallstruktur ist (100). Die Wafer sind p-dotiert und einseitig poliert.

2.5.3.2 *Goldsubstrate*

2.5.3.2.1 *Gold auf Siliciumwafer*

Die verwendeten Goldsubstrate wurden von Georg Albert, Physical Vapor Deposition (76857 Silz) bezogen und bestehen aus Silicium-Wafern (100) auf die erst eine fünf Nanometer dicke Titanschicht und anschließend eine hundert Nanometer dicke Goldschicht (111) über physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD, *physical vapor deposition*) aufgebracht werden. Die Titanschicht sorgt für eine höhere Haftung des Goldfilms auf dem Substrat. In der vorliegenden Arbeit werden die Goldsubstrate vereinfacht als Gold-Si-Wafer bezeichnet.

2.5.3.2.2 Gold auf Glimmer

Zwei verschiedene Arten von Glimmersubstraten wurden verwendet. Beide Varianten wurden von Georg Albert, Physical Vapor Deposition (76857 Silz) bezogen. Bei beiden Glimmern handelt es sich um Muskovit, der Unterschied zwischen den beiden Substraten ist die Behandlung nach dem Aufdampfen des Goldfilms. Bei Variante eins, später Au-Glimmer fa genannt, dabei steht das fa für *flame annealed* (flammenvergütet) wurde der 300 nm Goldfilm nach dem Aufbringen durch Einwirkung von Hitze vergütet, d.h. die Oberfläche wird glatter und es bilden sich größere Kristalldomänen. Bei der Variante zwei, Au-Glimmer, wurden 150 nm Gold auf den Glimmer aufgedampft. Auf eine weitere Nachbehandlung wurde verzichtet. Dadurch konnte der Aufwand der Herstellung reduziert werden und es standen mehr Substrate zur Verfügung.

2.5.3.2.3 Siliciumdioxidbeschichtete Gold-Si-Wafer

Zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses bei den IRRAS-Messungen für silanbasierte SAMs wurden am Institut für Angewandte Materialien (IAM) in der Abteilung Angewandte Werkstoffphysik (AWP) Gold-Si-Wafer (Siliciumwafer mit 100 nm Goldschicht und 5 nm Titan als Zwischenschicht) mit einer zehn, bzw. zwanzig Nanometer dicken Schicht Siliciumdioxid beschichtet. Die Beschichtung erfolgte über physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, *physical vapor deposition*), ausgehend von einem Quarzglastarget. Die Herstellung von dünnen SiO_2 -Schichten auf Gold ist Literaturbekannt⁽¹²⁵⁻¹²⁸⁾, aber bisher gibt es zu deren Einsatz als Substrat für IRRAS nur wenige Publikationen^(44, 45, 129). Die Infrarotstrahlung durchdringt die Siliciumdioxidschicht und wird am Gold reflektiert. Die Oberflächenauswahlregel für Metalle ist in diesem Fall gültig und somit wird ein verstärktes Signal für p-pol Licht erhalten⁽⁴⁵⁾. Für die Verwendung als Substrat für IRRAS gab es am IFG bisher noch keine Erfahrungen mit diesem System.

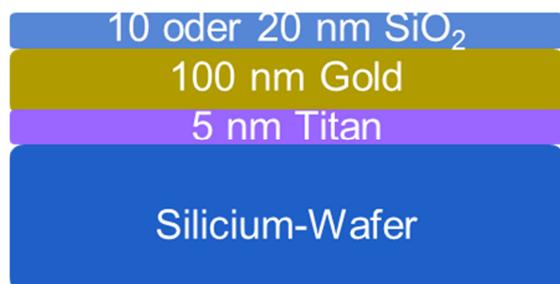


Abbildung 28: Aufbau der SiO₂ Gold-Si-Wafer.

2.5.3.3 Dünnschichtkomposit-Membranen

Für die Gaspermeationsmessungen wurden Dünnschichtkomposit-Membranen (TFC-Membran, *thin film composite membrane*) als Trägermaterialien verwendet, diese bestehen aus einer dünnen selektiven Schicht, um die 1000 nm, auf einem hochporösen Material⁽³⁸⁾. Für diese Arbeit wurde als selektive Schicht 200 nm Polydimethylsiloxan (PDMS) auf Polyacrylnitril (PAN) verwendet. Die PAN-Schicht hat eine durchschnittliche Porengröße von 20 nm und die Oberflächenporosität liegt bei ca. 15,5 %.

Die TFC-Membranen wurden von der Abteilung Verfahrenstechnik am Institut für Polymerforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht zur Verfügung gestellt.

2.5.3.4 SURMOFs als Substrat

Metallorganische Gerüststrukturen (MOFs, *metal organic frameworks*) sind Koordinationsverbindungen bestehend aus Metallionen und organischen Liganden⁽¹³⁰⁾. Diese Materialien sind porös und zeichnen sich durch ihre große Oberfläche aus, die größer als bei Aktivkohle oder Zeolithen ist⁽¹³¹⁾. Mögliche Anwendungen von MOFs sind in der Katalyse, dabei können die Metallzentren der MOFs katalytische Aktivität zeigen^(71, 132) oder die MOFs dienen als Trägermaterial des Katalysators⁽¹³³⁾. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt im Bereich des Medikamententransport, in den Poren der MOFs können die Medikamente eingelagert werden und anschließend zur Therapie wieder gezielt freigesetzt werden⁽¹³⁴⁾.

Zur besseren Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von MOFs werden SURMOFs verwendet⁽¹³⁵⁾. SURMOFs sind im Schicht bei Schicht Verfahren, bzw. in Flüssigphasen Epitaxy auf der Oberfläche hergestellte MOFs. Durch die Variation des Substrates auf den die MOFs aufwachsen, kann die Wachstumsrichtung der Kristallstruktur des SURMOFs beeinflusst werden⁽⁵⁹⁾.

Als Substrat für die POF-Film Herstellung wurde ein am IFG hergestellter SURMOF-2 aus Diazido-stilbene dicarbonsäure **4** (DA-SBDC, *diazido-stilbenedicarboxylic azid*) als Linker und Kupferacetat als Metallquelle verwendet^(82, 84).

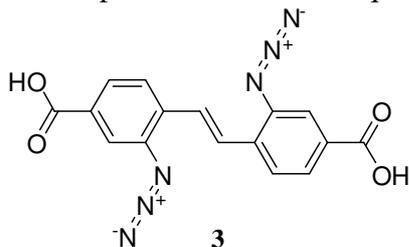


Abbildung 29: Als Linker für den SURMOF wurde Diazido-stilbene dicarbonsäure verwendet.

3 Untersuchte Systeme und Materialien

3.1 Oberflächenreaktionen kleiner Moleküle

SAMs eignen sich sehr gut um Oberflächen zu beschichten und zu funktionalisieren^(13, 22, 24, 51). Damit können auch SAMs mit reaktiven Gruppen auf die Oberfläche aufgebracht werden, um im Anschluss durch chemische Reaktionen weitere Modifikationen an den SAMs vorzunehmen^(11, 60, 75, 136, 137). In diesem Kapitel erfolgten Voruntersuchungen zur Modifizierung von SAMs durch Click-Reaktion, genauer durch die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC), sowohl an azidterminierten als auch an alkinterminierten SAMs⁽⁷⁴⁾. Des Weiteren wurde zum Vergleich die Reaktion der freien Reaktionspartner in Lösung durchgeführt und im Anschluss die daraus resultierenden Reaktionsprodukte als SAMs auf dem Substrat immobilisiert.

3.1.1 Alkinterminierte SAMs

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu Click-Reaktionen an alkinterminierten SAMs vorgestellt. Für die Herstellung des SAM wurde 11-Thioacetyl-undecansäurepropargylamid (TAUSP) (**4**) verwendet⁽¹³⁸⁾, mit dem im Arbeitskreis Wöll schon Erfahrungen gesammelt wurden⁽⁷⁵⁾. Bei diesem Molekül ist der Schwefel durch eine Acetylgruppe geschützt. Zur Herstellung des SAM wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mmol/L an TAUSP (**4**) in Ethanol angesetzt und der gereinigte Gold-Si-Wafer für 18 h darin eingelegt. Nach der Entnahme wurde der Wafer gründlich mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

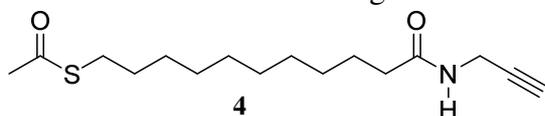


Abbildung 30: Das für die alkinterminierten SAMs verwendete Molekül (11-Thioacetylundecansäurepropargylamid (TAUSP)).

Die Charakterisierung des SAMs erfolgte über IRRAS, TOF-SIMS und XPS. Zum besseren Verständnis der Kinetik und des Wachstums des SAMs wurden Messreihen mit unterschiedlich langen Inkubationszeiten der Wafer in der Alkin-Lösung und Experimente mit gemischten SAMs durchgeführt.

3.1.1.1 Abhängigkeit der SAM-Bildung von der Inkubationszeit

In Abbildung 31 sind IRRA-Spektren von Alkin-SAMs mit unterschiedlich langen Inkubationszeiten in der TAUSP-Lösung gezeigt. Es wurde jeweils ein Wafer nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 8 h, 17 h und 49 h entnommen. Nach Entnahme wurden die Wafer mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach zwei Stunden ist die Alkin-Bande (1) bei ca. 3325 cm^{-1} eindeutig zu beobachten. Dies weist auf eine Aufrichtung der SAMs hin, da das Übergangsdipolmoment (TDM) der Alkin-H Schwingung entlang der Bindungsachse verläuft. Deswegen ist diese Schwingung in IRRA-Spektren erst zu beobachten, wenn die Alkin-Gruppe senkrecht zur Oberfläche steht. Im Gegensatz dazu, können die Banden für die Schwingungen der CH_2 -Gruppe (2a und 2b) schon im Spektrum nach 15 min beobachtet werden. Diese Gruppe kann auch in der liegenden Phase beobachtet werden. Die Bande bei (3) kann von der Carbonylschwingung kommen, eine genaue Interpretation gestaltet sich aber wegen den überlagernden Wasserbanden schwierig. Die langsamere Kinetik beim Wachstum von SAMs mit Acetyl-Schutzgruppe wurde auch schon in der Literatur für reine Alkyl-SAMs untersucht⁽¹³⁹⁾.

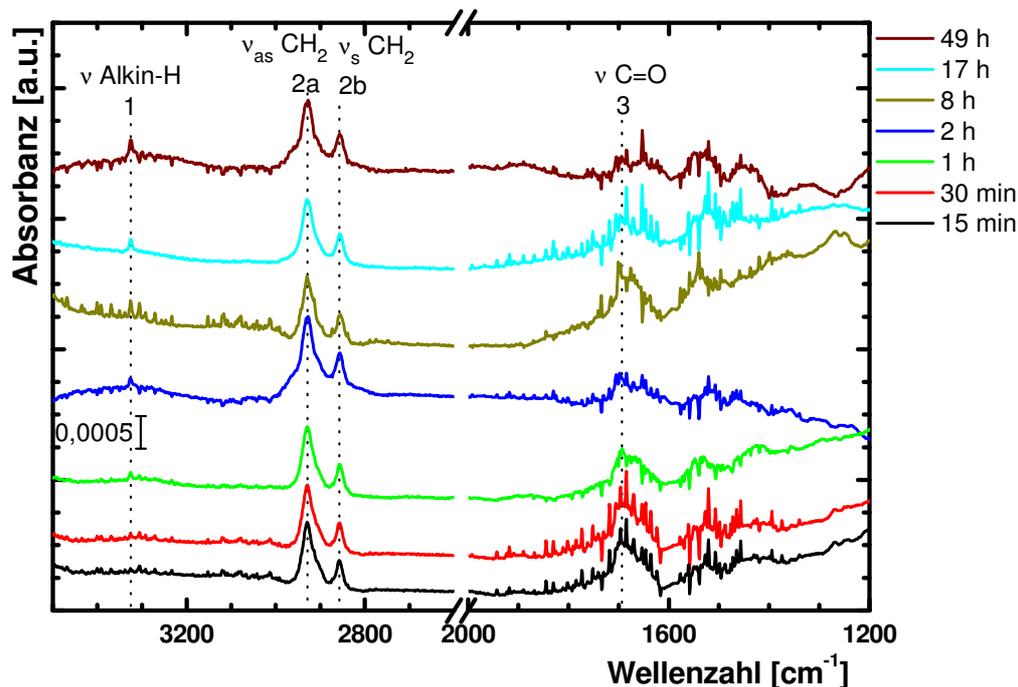


Abbildung 31: Zeitreihe für die Herstellung von Alkin-SAMs. Nach 2 h ist die Bande (1) bei 3325 cm^{-1} zu beobachten.

3.1.1.2 Herstellung von gemischten SAMs direkt aus Mischungen der Lösungen

Die Herstellung von gemischten SAMs ist für viele Anwendungen von Interesse, z.B. zur Ausdünnung der reaktiven Zentren⁽¹³⁸⁾ oder zum Einstellen der Benetzbarkeit der Oberfläche⁽¹⁴⁰⁾. Zur Herstellung von gemischten SAMs wurden Lösungen von TAUSP (4) und n-Decan-1-thiol mit einer Gesamtkonzentration von 1 mmol/l an SAM-bildenden Molekülen angesetzt. Der Stoffmengenanteil an TAUSP (4) in Lösung variierte von 90 %, 98%, 99% bis 100%. Die Gold-Si-Wafer (Siliciumwafer mit 100 nm Goldschicht und 5 nm Titan als Zwischenschicht) wurden vor dem Einlegen mit Ethanol gespült und nach ca. 18 h entnommen, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

In Abbildung 32 sind die IRRA-Spektren für die gemischten SAMs aus Lösung mit 98% und 99% TAUSP (4) und für die reinen Alkin-SAMs dargestellt. Die Bande für die Alkin-H Schwingung (1) konnte nur bei dem reinen Alkin-SAM beobachtet werden. Die Carbonylschwingung (4) bei 1696 cm^{-1} war bei dem reinen Alkin-SAM gut zu beobachten, im Falle der gemischten SAMs war die Bande nur schwach zu erkennen.

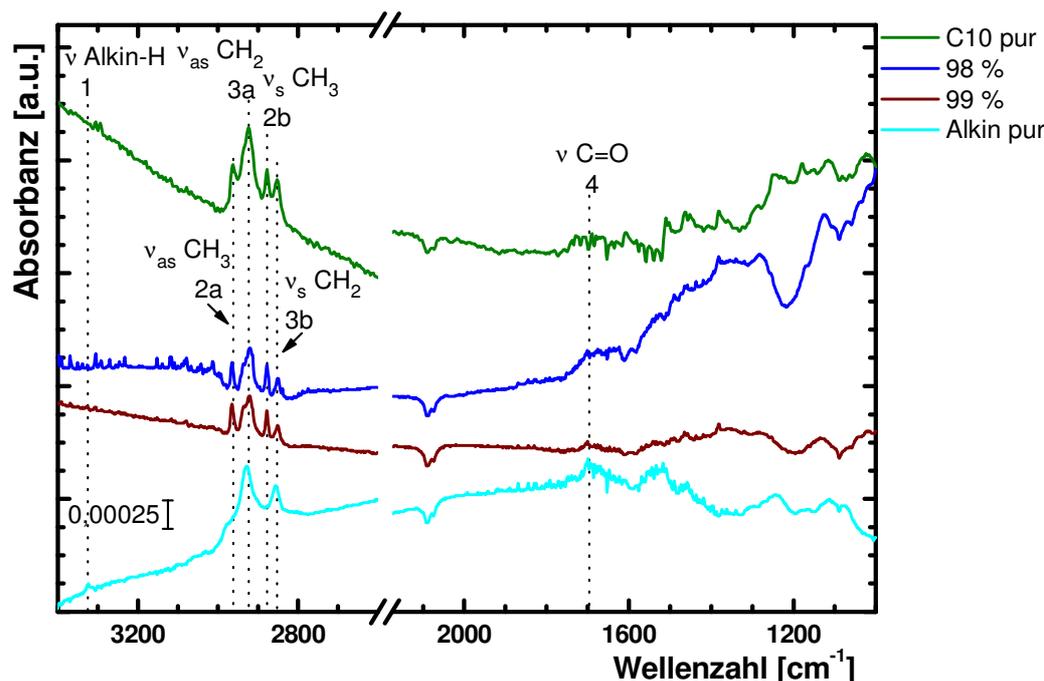


Abbildung 32: IRRA-Spektren für gemischte SAMs, in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses Alkin/C₁₀ der Inkubationslösung.

In Abbildung 33 sind TOF-SIMS Daten von Proben gemischter SAMs, gemessen nach Einlegen der Gold-Si-Wafer in Lösung mit $\chi = 90\%$ TAUSP (4) und $\chi = 10\%$ n-Undecan-1-thiol und in eine Lösung von TAUSP (4), dargestellt. Die Masse von 75 g/mol kann der Acetyl-Schwefel (Ac-S) Gruppe zugeordnet werden. Die Masse von 648,1 g/mol, entspricht

der Summenformel von $\text{Au}_2\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$ und kann dem TAUSP nach Abspalten der Schutzgruppe und Anbindung an das Gold zugeordnet werden. Bei den Wafern aus der Lösung mit $\text{C}_{10}\text{-SH}$ können so gut wie keine Fragmente mit $m/z = 648,1$ detektiert werden. Der Peak mit $m/z = 648,9$ kann der Summenformel Au_3SCN zugeordnet werden, diese Verbindung ist oft auf Goldoberflächen zu finden. Der Masse von $647,9 \text{ g/mol}$ konnte keiner Summenformel zugeordnet werden.

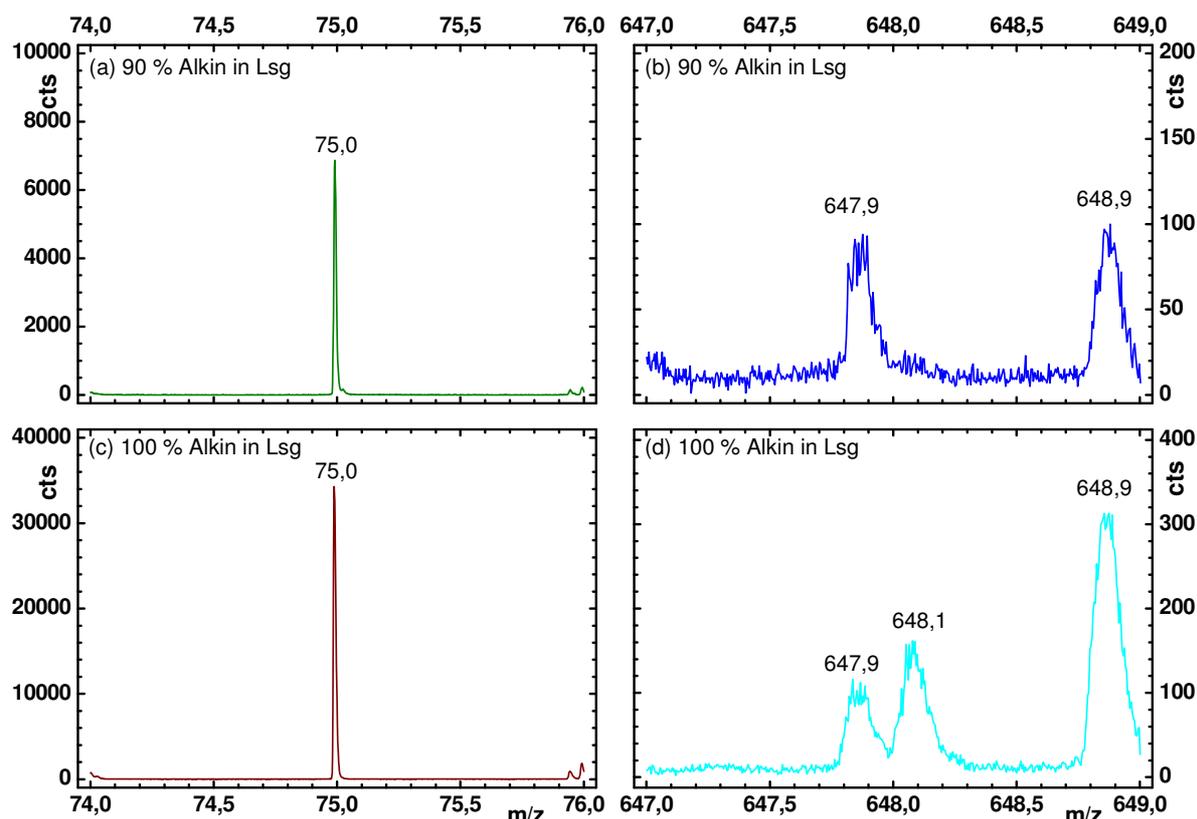


Abbildung 33: TOF-SIMS Daten von Wafern beschichtet mit (a, b) Alkin/ C_{10} SAMs aus Lösung mit 90% Alkin/10% $\text{C}_{10}\text{-SH}$ und von Wafern (c, d) eingelegt in 100 % Alkin-Lösung. Bei $75,0 \text{ m/z}$ wird das Fragment Ac-S gemessen und $648,1 \text{ m/z}$ kann der Summenformel $\text{Au}_2\text{SC}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$ zugeordnet werden.

Durch die IRRAS-Messungen und TOF-SIMS Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass unabhängig vom Mischungsverhältnis TAUSP (**4**) zu $\text{C}_{10}\text{-SH}$ in der Lösung der erhaltene SAM auf der Goldoberfläche mehrheitlich aus $\text{C}_{10}\text{-SAM}$ besteht. Die Reaktion von mit Acetyl geschütztem TAUSP verläuft langsamer, vor allem wegen der Abspaltung der Schutzgruppe. Die Anbindung des Schwefels an das Gold erfolgt beim C_{10} schneller, daher wird das sich noch in der Physisorptionsphase befindliche TAUSP vom C_{10} verdrängt. Diese Methode zur Herstellung von Alkin-SAMs, gemischt mit Alkyl-SAMs, direkt aus gemischten Lösungen wurde nicht weiter verfolgt.

3.1.1.3 Herstellung von gemischten SAMs durch zeitversetztes Einlegen der Gold-Si-Wafer

Durch die Messungen der Zeitabhängigkeit des Wachstums des Alkin-SAM konnte gezeigt werden, dass erst nach zwei Stunden Inkubationszeit die Alkin-Bande zu beobachten ist (IRRA-Spektren siehe Abbildung 31). Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Bildung von Alkylthiol-SAMs zeigten, dass diese nur wenige Minuten für das Wachstum benötigten⁽⁵⁷⁾. Die Alkylthiole reagieren also schneller mit der Oberfläche als die geschützten Acetylthiole. Zur Herstellung von gemischten SAMs aus TAUSP (4) und C₁₀-SH wurde versucht das langsamere Wachstum von TAUSP (4) auszunutzen. Dazu wurde eine Messreihe angefertigt, bei der die Gold-Si-Wafer erst in eine Lösung von TAUSP (4) eingelegt wurden und nach X Stunden wurde das gleiche Volumen einer Lösung von n-Decan-1-thiol in Ethanol zugegeben.

Tabelle 3: Herstellung der Proben mit Zeitversatz bei der Zugabe der Thiollösungen.

Alkin 4	C10	X h	Herstellungsmethode	Beobachtung
50	50	32		
50	50	8	Gold-Si-Wafer wurden erst in TAUSP-Lsg. eingelegt, nach x h wurde gleiches Volumen an C ₁₀ -Lsg zugegeben, c (TAUSP) = c (C ₁₀) = 1 mmol/l.	Kein Abperlen von Ethanol
50	50	6		
50	50	4		
50	50	2		
50	50	1		
50	50	0	Mischung mit χ (TAUSP) = 50% zeitgleich	Ethanol perlt ab
100	0	32	Reiner Alkin-SAM	Kein Abperlen von Ethanol

Nach Zugabe der C₁₀-Lösung wurden die Wafer für weitere 20 h in der SAM-Lösung gelassen. Im Anschluss daran wurden die Wafer entnommen, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden zwei Messreihen angefertigt, abweichend von Tabelle 3 betrug bei Messreihe 1 der maximale Zeitversatz nur 8 h. Messreihe 1 wurde mit XPS analysiert und an den Proben der Messreihe 2 wurde XPS und IRRAS gemessen.

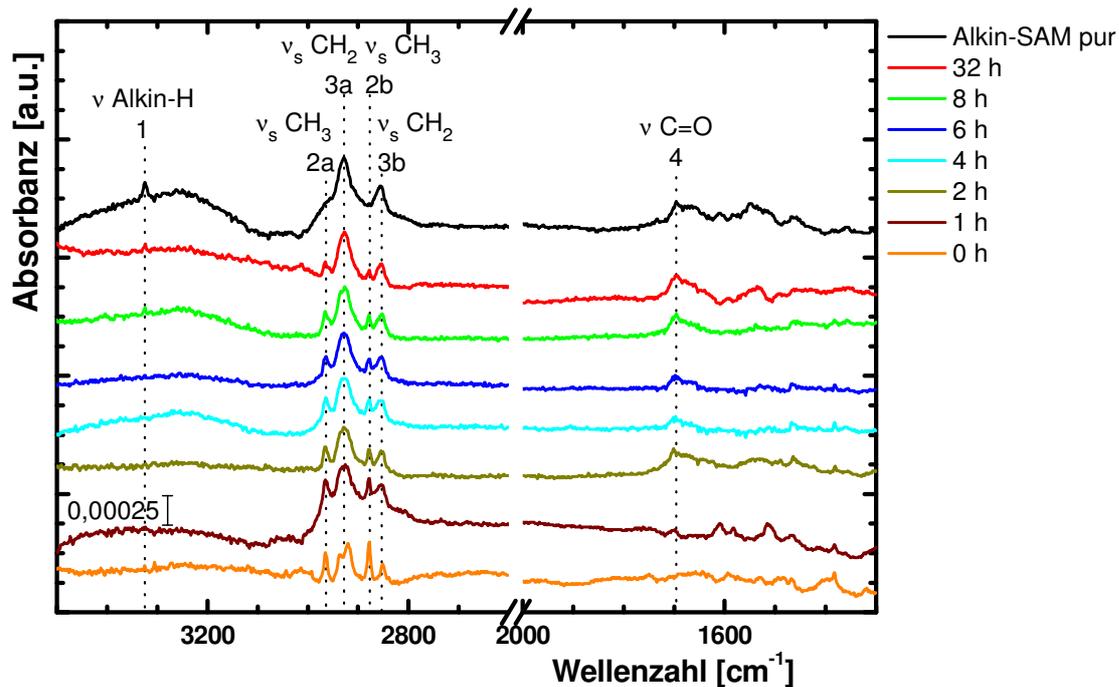


Abbildung 34: IRRA-Spektren der Proben mit Zeitversatz bei Zugabe von C10-Lösung.

Die Alkin-Bande (1) bei 3325 cm^{-1} ist erst bei den Proben mit mehr als 6 h Versatz gut zu beobachten (siehe Abbildung 34). Die Verhältnisse der Banden von $\nu(\text{CH}_3)$ (2a, 2b) zu $\nu(\text{CH}_2)$ (3a, 3b) verschieben sich mehr in Richtung der CH_2 -Banden bei längeren Versatzzeiten von Alkin-SAM, bevor Zugabe von $\text{C}_{10}\text{-SH}$. Die Schwingung für die Carbonylbande (4) bei 1696 cm^{-1} ist schon bei Versatz von einer Stunde zu beobachten. Diese Bande ist ein Hinweis darauf, dass sich nach einer Stunde schon TAUSP auf der Goldoberfläche befindet. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass erst nach sechs Stunden eine geordnete Struktur mit einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Alkin-Gruppe erreicht wird. Die Bande für die Alkin-Gruppe ist vorher nicht in den Spektren zu beobachten.

Für die Quantifizierung der Mischungsverhältnisse bei den gemischten SAMs auf der Oberfläche wurde am IAM XPS gemessen. Die gemessenen Proben wurden zusammen mit den Proben für die IRRAS-Messungen angefertigt.

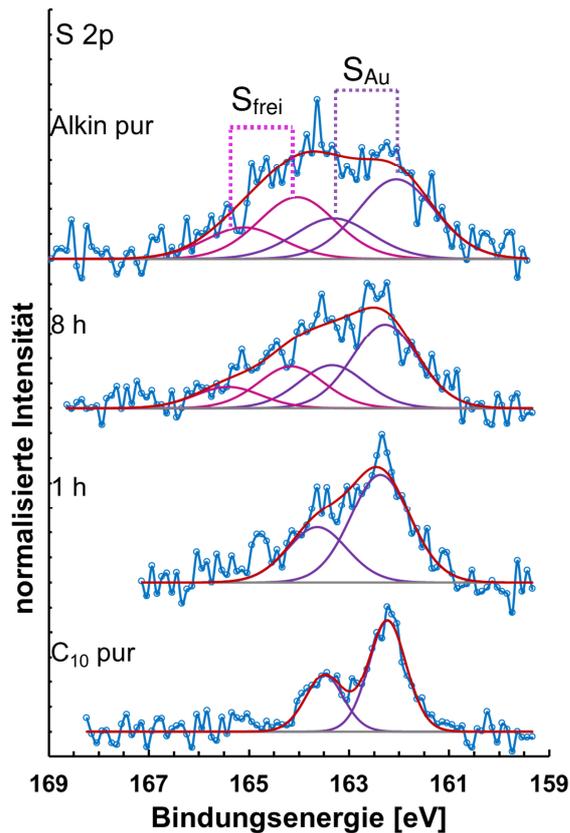


Abbildung 35: XP-Spektren: S 2p Signal von reinem alkinterminiertem SAM, von einer Mischung mit Zeitversatz von 8 h und 1 h und von C₁₀-SAM pur.

In Abbildung 35 sind die Schwefelsignale (S2p) eines reinen Alkin-SAM, von gemischten SAMs und von einem reinen C₁₀-SAM gegenüber gestellt. Die Messungen wurden an den Proben aus der 1. Messreihe durchgeführt. Für den Alkin-SAM erhält man zwei Dubletts für den Schwefel, die Komponente bei 162,2 eV kann dem an Gold gebundenem Schwefel zugeordnet werden⁽¹⁴¹⁾ und das Signal bei 164,1 eV gehört zum ungebundenen Schwefel⁽⁶³⁾. Bei dem reinen Alkyl-SAM wurde kein Signal für ungebundenen Schwefel beobachtet. Die Quantifizierung der Mischungsverhältnisse erfolgte über die Auswertung des Verhältnisses der Konzentration von freiem Schwefel zu der Konzentration von an der Oberfläche gebundenem Schwefel. In Abbildung 36 sind die gemessenen Werte für $S_{\text{frei}}/S_{\text{Au}}$ gegen den Zeitversatz für die zwei Messreihen gezeigt. Aus der Grafik geht hervor, dass bei Einlegen des Wafers in eine fertige Lösung von TAUSP und C₁₀-SH (im gleichen Stoffmengenverhältnis) kein freier Schwefel zu beobachten ist. Für die Proben ab einer Stunde Zeitversatz, für Messreihe 2, bzw. ab 2 Stunden Zeitversatz bei Messreihe 1, kann ungebundener Schwefel auf der Oberfläche nachgewiesen werden und damit die Anwesenheit von TAUSP bestätigt werden. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung der Carbonylschwingung in den IRRA-Spektren (siehe Abbildung 34). Das Verhältnis von

$S_{\text{frei}}/S_{\text{Au}}$ beträgt für die Proben mit Zeitversatz von 2h, 4h, 6h und 8h ungefähr 0,40 (gestrichelte Linie). Nach 32 h ist das Verhältnis $S_{\text{frei}}/S_{\text{Au}}$ auf 0,57 gestiegen, erreicht aber nicht den Wert von reinem Alkin-SAM (0,81).

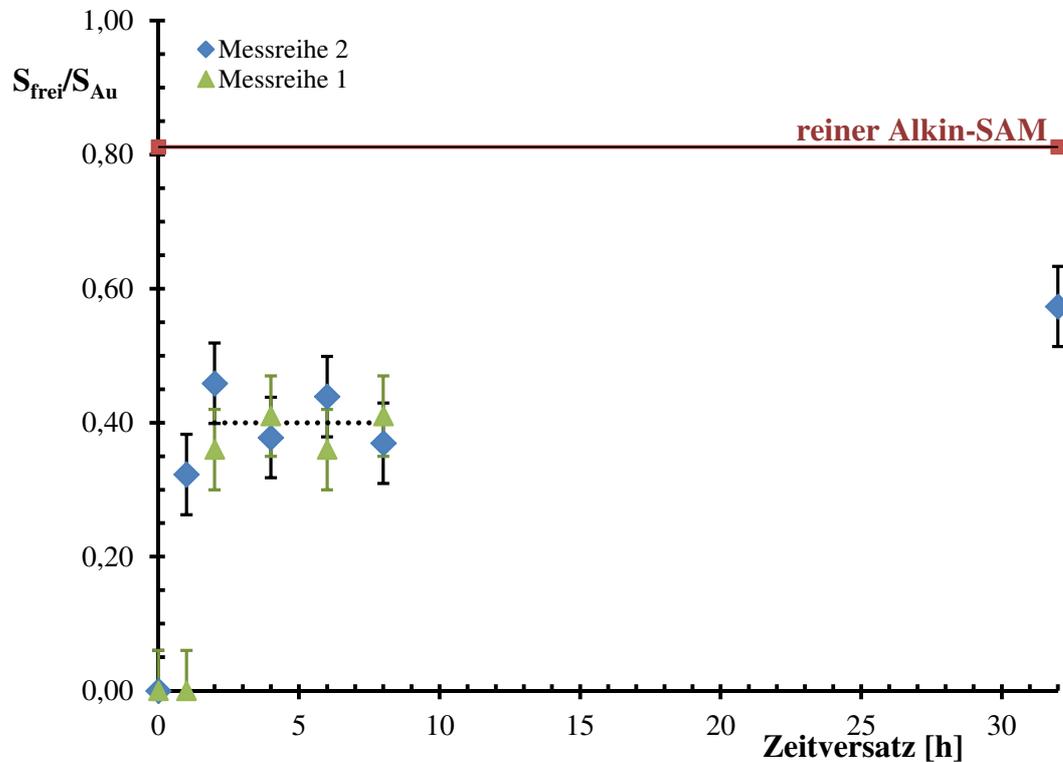


Abbildung 36: Verhältnis von ungebunden zu gebundenem Schwefel aufgetragen gegenüber dem Zeitversatz vor Zugabe von C_{10} -SH Lösung zur TAUSP Lösung.

Zur Überprüfung, dass der Alkin-SAM auf der Oberfläche vorhanden war, wurde die Konzentration an Stickstoff auf der Oberfläche bestimmt. In Abbildung 37 ist die Stickstoffkonzentration auf der Oberfläche in Abhängigkeit zum Zeitversatz X dargestellt. Im Gegensatz zum Verhältnis $S_{\text{frei}}/S_{\text{Au}}$ steigt die Stickstoffkonzentration kontinuierlich an und es gibt kein Plateau. Auch für die Stickstoffkonzentration wird der Wert von reinem Alkin-SAM nicht erreicht.

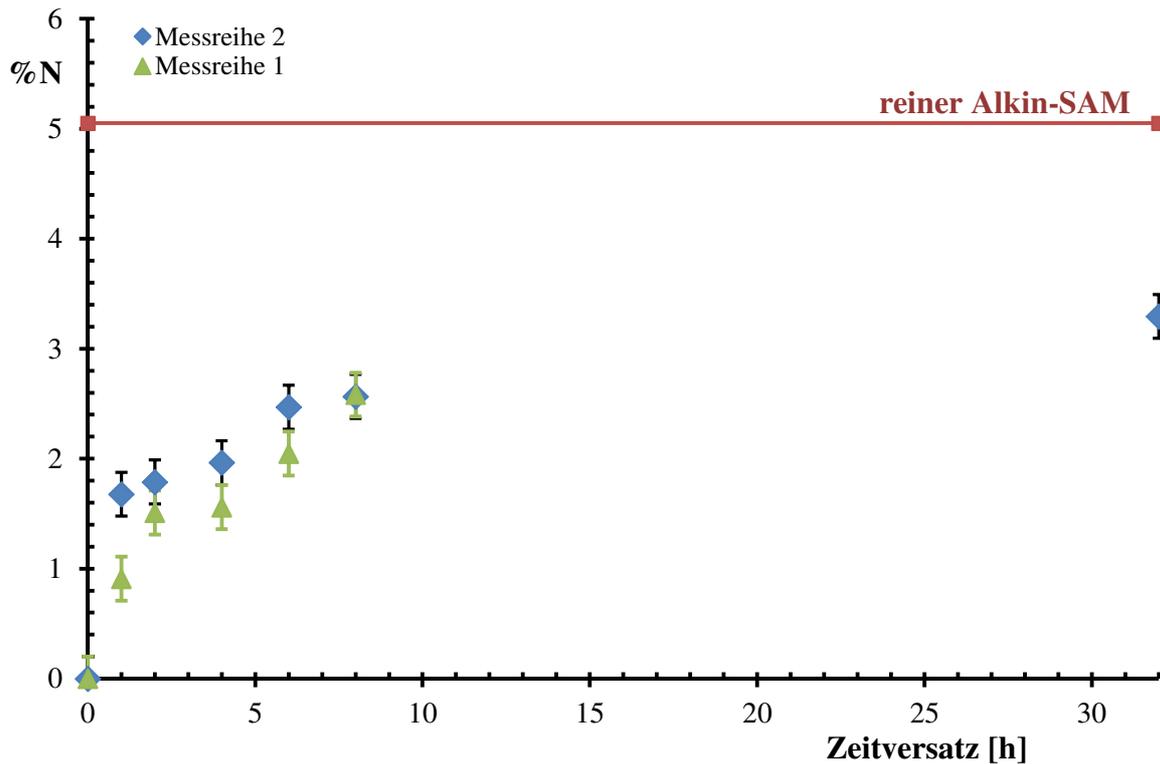


Abbildung 37: Konzentration an Stickstoff auf der Oberfläche aufgetragen gegenüber dem Zeitversatz vor Zugabe von C₁₀-SH Lösung zur TAUSP Lösung.

Zaba et al. veröffentlichten kürzlich die Herstellung von SAMs auf Gold, welche über die Alkin-Gruppe ans Gold binden⁽¹⁴²⁾. Die in dieser Arbeit mit XPS und IRRAS erhaltenen Ergebnisse, geben einen Hinweis darauf, dass die Alkin-Gruppe und die Schwefelgruppe um die Anbindung an das Gold konkurrieren, dies kann einen zusätzlichen Einfluss auf das durch die Acetyl-Schutzgruppe schon verlangsamte Wachstum haben. Das nahezu gleichbleibende Verhältnis von $S_{\text{frei}}/S_{\text{Au}}$ und damit ein gleich bleibendes Verhältnis von C₁₀ zu TAUSP auf der Oberfläche kann dadurch erklärt werden, dass der Übergang von Physisorption und striped Phase zur geordneten Phase relativ langsam voran geht. Nach Zugabe von C₁₀-Thiol Lösung werden die durch das Aufrichten der SAM-Moleküle frei gewordenen Bindungsstellen auf der Goldoberfläche hauptsächlich von C₁₀-SH belegt. Das immer noch vorhandene Signal für freien Schwefel kann durch das Auftreten von Molekülen, die über die Alkin-Gruppe an das Gold gebunden bleiben, erklärt werden (siehe Abbildung 38). Dafür spricht auch die Detektion des Acetyl-Schwefel Fragments bei 75 m/z mit TOF-SIMS (vgl. Abbildung 33). Für Alkylthiole mit angebondenen Fullerene sind solche Anordnungen bekannt⁽⁶³⁾. Für säureterminierten SAMs ist der Effekt der Wechselwirkung der Endgruppe mit Gold ebenfalls bekannt⁽¹⁴³⁾.

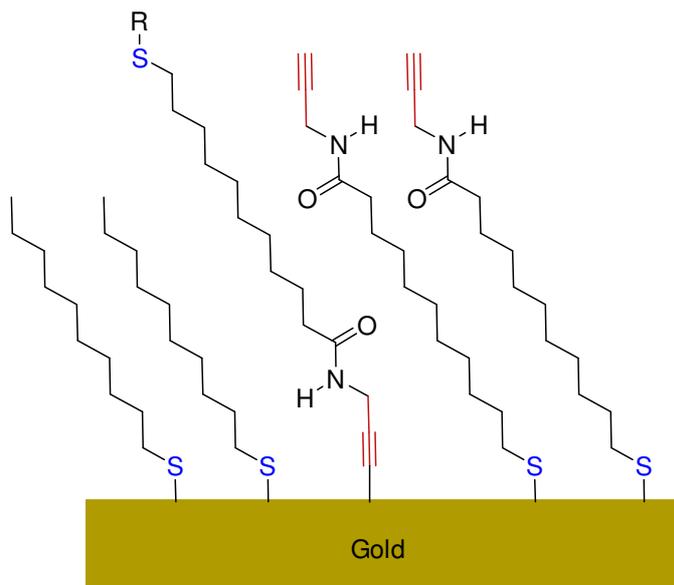
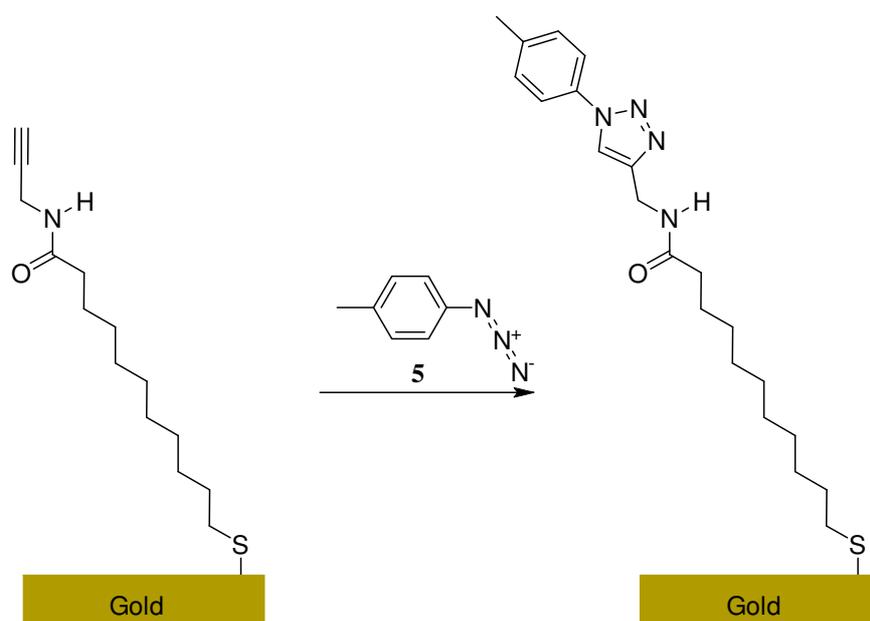


Abbildung 38: Vorgeschlagene Struktur für die gemischten SAMs mit über Alkin gebundenen Molekülen. R = H, Ac.

3.1.1.4 Click Reaktion

An den Alkin-SAMs wurden erste Tests zur Click-Reaktion durchgeführt (siehe Schema 8). Für die Herstellung der Reaktionslösung wurden 9,52 mg (0,05 mmol) Kupfer(I)iodid in 50 ml tert-Butanol/Wasser (1:1) gelöst und 0,5 ml (0,25 mmol) 4-Azidotoluol (**6**) gelöst in tert-Butyl-Methyl-Ether wurde zugegeben. Der Reaktionsmischung wurde ein mit Alkin **4** –SAM funktionalisierter Gold-Si-Wafer zugefügt. Die Reaktion erfolgte über 17 Stunden bei 60 °C.



Schema 8: Click-Reaktion mit Toluolazid auf Alkin-SAM.

In Abbildung 39 sind die Spektren nach der Reaktion gezeigt.

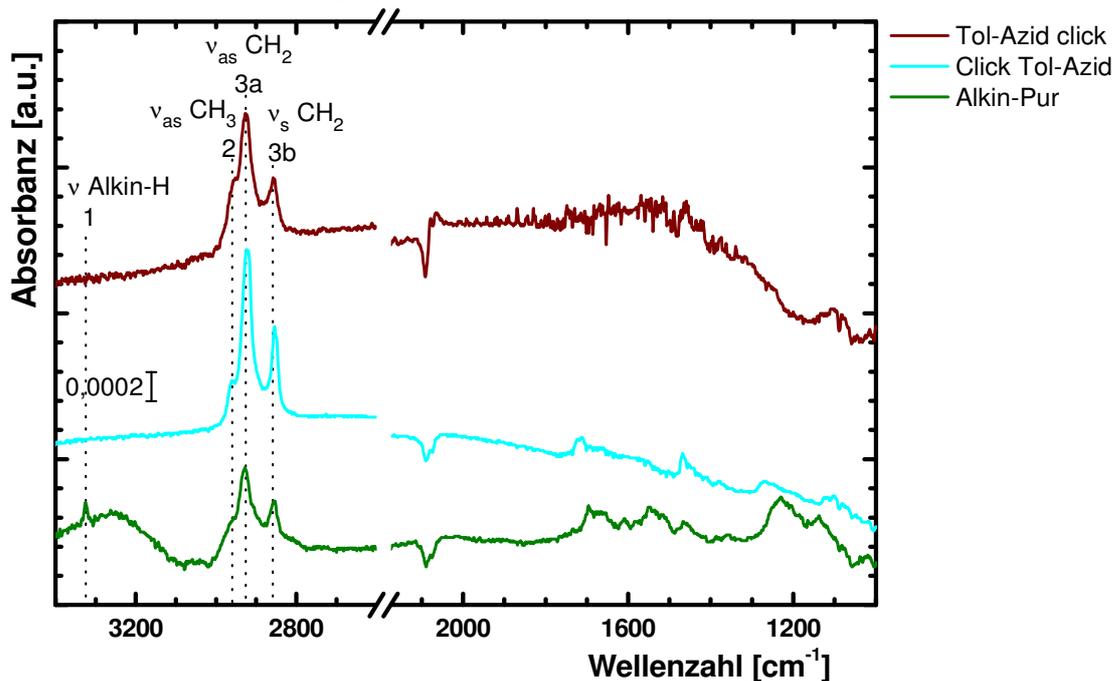


Abbildung 39: IRRA-Spektren nach Click-Reaktion an alkinterminierten SAMs.

In den Spektren nach der Reaktion ist die Bande (1) der Alkin-H Schwingung nicht mehr zu beobachten. Die Intensität der Bande (2) für die CH₃ Schwingung hat sich erhöht. Die Banden für die Methylengruppen (3a und 3b) können in allen 3 Spektren beobachtet werden und zeigen, dass der SAM stabil und immer noch auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Banden für das aromatische System sind in diesem Fall nicht nachweisbar, weil das Übergangsdipolmoment relativ schwach und parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist (vgl. Kapitel 2.3.3.1 Oberflächenauswahlregel).

3.1.2 Azid-terminierte SAMs

Für die azidterminierten Oberflächen wurden zwei verschiedene Moleküle verwendet, 11-Azidoundecan-1-thiol (**6**) (siehe Abbildung 40, links)^(76, 136) und S-(4-Azidobutyl)thioacetate (**7**) (siehe Abbildung 40).

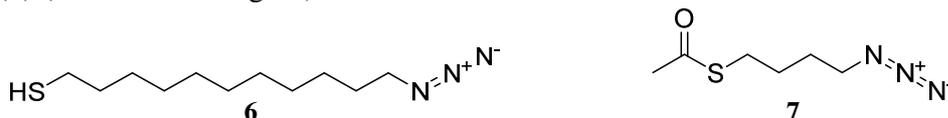


Abbildung 40: Für die azidterminierten SAMs verwendete Moleküle links mit freier Thiolgruppe und rechts mit geschützter Thiolgruppe.

Das 11-Azidoundecan-1-thiol (**6**) wurde für die Herstellung von SAMs und für die Click-Reaktion auf der Oberfläche verwendet. Für Click-Chemie in Lösung wurde S-(4-

Azidobutyl)thioacetate (**7**) wegen der enthaltenen Schutzgruppe verwendet. Die Schutzgruppe wurde benötigt, damit während der Click-Reaktion keine unerwünschten Nebenreaktionen mit der Alkin-Gruppe stattfinden.

3.1.2.1 Click-Chemie auf der Oberfläche

Die Azid-SAMs wurden nach Standardverfahren hergestellt. Gereinigte Gold-Si-Wafer wurden in eine Lösung von 11-Azidoundecan-1-thiol (**6**) in Ethanol ($c = 1 \text{ mmol/l}$) für ca. 18 h eingelegt und anschließend mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Für die Click-Reaktion an Azid-SAMs wurden die drei Alkine Ethynyl-bis-((triisopropyl)silyl)-pentacen (**8**); 4-Fluorphenylethylen (**9**) und Alkinferrocen (**10**) eingesetzt (siehe Abbildung 41). Die Reaktion von Alkinferrocen **10** mit Azid-SAM ist literaturbekannt^(75, 144).

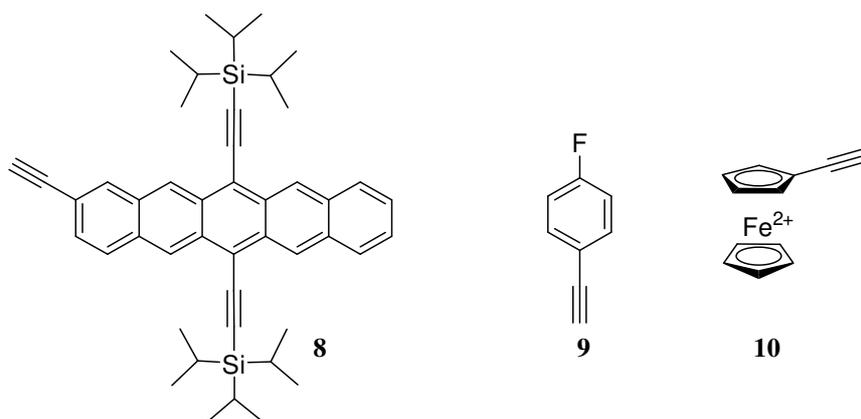


Abbildung 41: Für die Click Reaktion an Azid-SAMs eingesetzte Alkine.

Dazu wurden 0,025 mmol Alkin **8**, **9** oder **10** in 10 ml THF (wasserfrei) gelöst und 3,73 mg (0,01 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer (I) hexafluorophosphat zugegeben. Die Lösung wurde mit Stickstoff entgast und der azidfunktionalisierte Wafer zugegeben. Die Reaktion erfolgte bei 60 °C für 20 Stunden unter Stickstoff. Anschließend wurde der Wafer entnommen, gründlich mit THF und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte mit IRRAS.

In Abbildung 42 sind die IRRA-Spektren des Azid-SAMs vor und nach erfolgter Click-Reaktion mit den drei Alkinen **8**, **9** und **10** gezeigt.

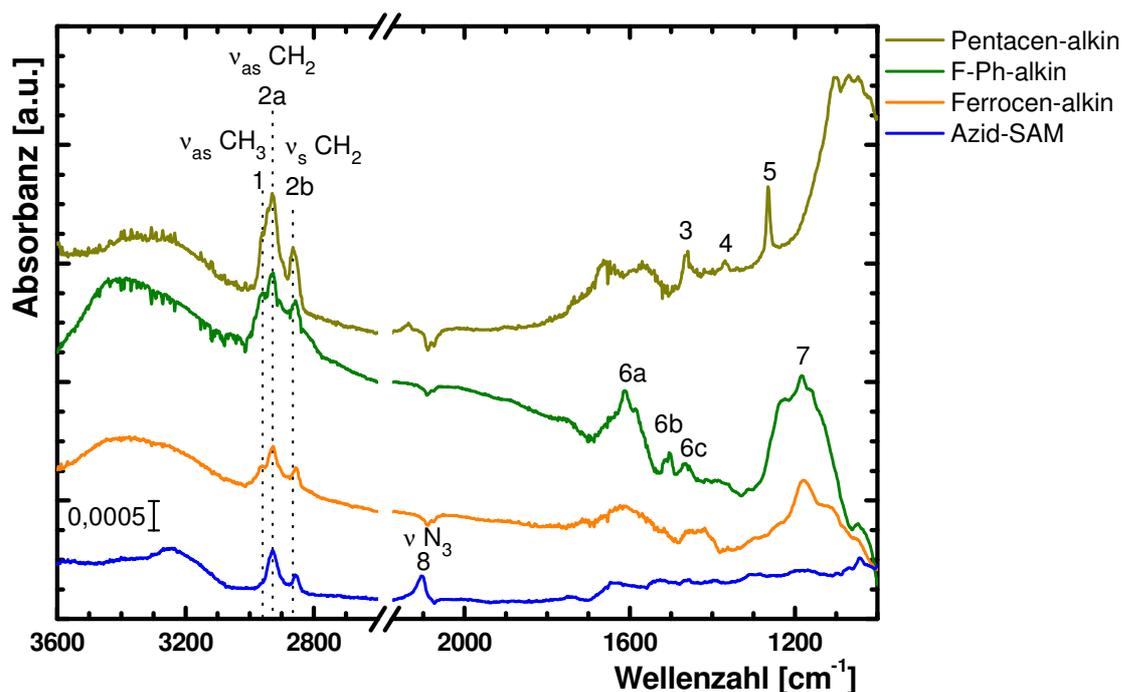


Abbildung 42: IRRA-Spektren von azidterminierten SAMs vor und nach Click-Reaktion. Die Zuordnungen zu den Banden sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Nach der Reaktion war die Azid-Bande (10) bei 2103 cm^{-1} nicht mehr zu beobachten. Banden für die Schwingungen von aromatischen Ringen (3, 6, 7 und 8) waren nach Reaktion mit Pentacen-Alkin **8** und Fluorophenylethylen **9** zu beobachten. Im Spektrum nach Reaktion mit Ferrocenderivat **10** konnten keine spezifischen Banden zugeordnet werden (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Bandenzuordnung für die in Abbildung 42 gezeigten Spektren.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/ funktionelle Gruppe	Spektrum
1	2960	ν_{as} CH_3	E-TIPSPn
2 a/b	2929/ 2865	$\nu_{\text{as/s}}$ CH_2	E-TIPSPn; F-Ph; Fc; Azid-SAM
3	1458	ν $=\text{C-H}$ und Ring $\text{C}=\text{C}$ δ CH_2	E-TIPSPn
4	1369	δ CH_3	E-TIPSPn
5	1265	δ $=\text{C-H}$ aromatisch	E-TIPSPn
6 a/b/c	1615/1504/1464	ν $=\text{C-H}$ und Ring $\text{C}=\text{C}$	F-Ph
7	1183	δ Ar-F	F-Ph
8	2103	ν $-\text{N}_3$	Azid-SAM

Auf Grund der erhaltenen IRRA-Spektren konnte die Click-Reaktion für Pentacen-Alkin **8** und Fluorophenylethylen **9** nachgewiesen werden.

3.1.3 Vergleich Click-Chemie in Lösung und anschließende SAM-Bildung

Die Click-Reaktionen wurden auch in Lösung durchgeführt und das Click-Produkt anschließend isoliert. Das ermöglichte es Bulk-ATR Spektren aufzunehmen und diese mit den IRRAS-Daten zu vergleichen. Die IRRA-Spektren von SAMs mit Click-Reaktion auf der Oberfläche und von SAMs, die durch Moleküle aus Click-Reaktionen in Lösung erhalten wurden, sollten keine Unterschiede zeigen.

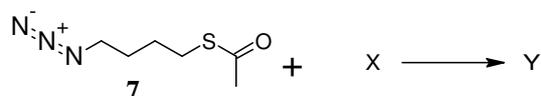
Für die Click-Reaktion in Lösung wurde das kommerziell erhältliche S-(4-Azidobutyl)thioacetat (**7**) verwendet. Die Schutzgruppe verhinderte ungewünschte Nebenreaktionen der Thiol-Gruppe mit der Alkin-Gruppe, zum Beispiel Thiol-Yne Reaktion oder Oxidation des Schwefels.

3.1.3.1 Synthese

Die Synthese erfolgt analog den Bedingungen für die Click-Reaktion auf der Oberfläche. Die Reaktionen erfolgen ebenfalls in THF und mit $[\text{Cu}(\text{CN})_4] \text{PF}_6$ als Katalysator. Das Azid wurde im leichten Überschuss eingesetzt. Die Reaktion erfolgt bei 45 °C unter Stickstoff über 18 Stunden.

Generelle Synthesemethode für die Click-Chemie in Lösung: Vom Alkin wurden 0,40 mmol zusammen mit 0,040 mmol $[\text{Cu}(\text{CN})_4] \text{PF}_6$ in ein Reaktionsröhrchen vorgelegt und dieses mit Stickstoff gespült. Danach wurden 10 ml wasserfreies THF zugefügt und 0,42 mmol an S-(4-Azidobutyl)thioacetat (**7**) zugegeben. Die Reaktion erfolgte bei 45 °C über Nacht. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Wasser und Dichlormethan. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingeengt.

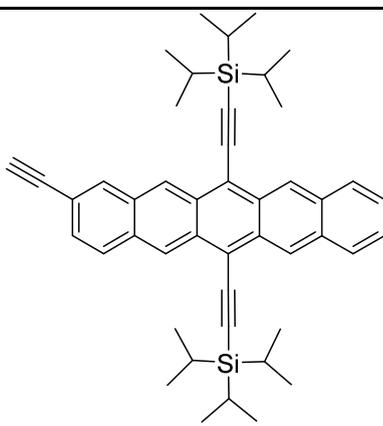
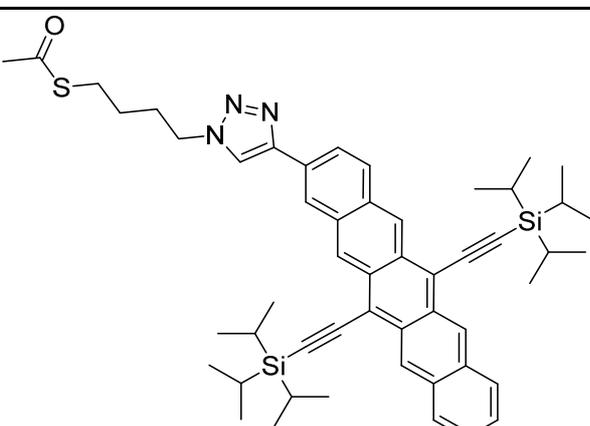
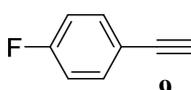
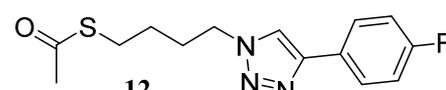
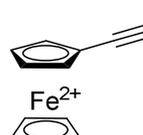
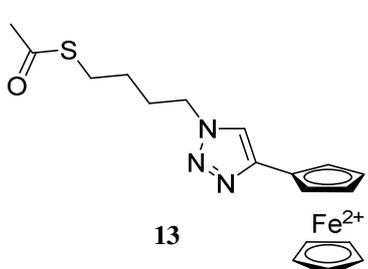
Die Rohprodukte wurden per Säulenchromatographie über eine Kieselgelsäule mit n-Heptan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent gereinigt.



Schema 9: Click-Reaktion in Lösung, X steht für das verwendete Alkin und Y für das Produkt (siehe Tabelle 5).

In Tabelle 5 sind die eingesetzten Alkine X und die entsprechenden Reaktionsprodukte Y aufgeführt.

Tabelle 5: Eingesetzte Reaktanden und erhaltene Produkte für Click-Reaktion in Lösung.

Nr.	X	Y	Ausbeute
1	 <p>8 663,09 g/mol</p>	 <p>11 836,33 g/mol</p>	67%
2	 <p>9 120,12 g/mol</p>	 <p>12 293,36 g/mol</p>	23%
3	 <p>10 210,05 g/mol</p>	 <p>13 385,30 g/mol</p>	70%

Acetyl-S-butyl-pentacenderivat **11**

Die Synthese erfolgte nach der beschriebenen generellen Methode für Click-Chemie, aber nur mit 1/5 der dort beschriebenen Ansatzgröße. Für die Reaktion wurden 53,0 mg (0,08 mmol) Ethynyl-bis-((triisopropyl)silyl)-pentacen **8** eingewogen. Nach Aufarbeitung und Trocknen konnten 45 mg (0,054 mmol; 67%) Acetyl-S-butyl-pentacenderivat **11** als grüner Feststoff erhalten werden.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 1,35 – 1,43 (m, 36 H, $\text{Si-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,68 – 1,74 (m, 2 H, CH_2), 2,07 – 2,13 (m, 2 H, CH_2), 2,36 (s, 3 H, CO-CH_3), 2,96 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, N-CH_2), 4,51 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, S-CH_2), 7,41 – 7,43 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7,9 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, CH_{Ar}), 7,97 – 7,98 (m, 3 H, CH_{Ar} , N-CH=), 8,0 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, CH_{Ar}), 8,46 (s, 1 H, CH_{Ar}), 9,31 (dd, $^3J = 9.7$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2 H, CH_{Ar}) ppm.

R_f (*n*-Heptan/Essigsäureethylester 1:1) = 0,76

HRMS (ESI): $[\text{M}^+ + \text{H}]$ ($\text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_1^{32}\text{S}^{28}\text{Si}_2$) gefunden: 835,4384, berechnet: 835,4381.

Acetyl-S-butyl-triazol-4-fluorphenyl **12**

Die Synthese erfolgte nach der beschriebenen generellen Methode für Click-Chemie. Für die Reaktion wurden 46,3 μL (0,400 mmol) Flourphenylethylen **9** zugegeben. Nach Aufarbeitung und Trocknen konnten 27 mg (0,092 mmol; 23%) Acetyl-S-butyl-triazol-4-fluorphenyl **12** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 1,62 – 1,68 (m, 2 H, CH_2), 2,00 – 2,05 (m, 2 H, CH_2), 2,33 (s, 3 H, CO-CH_3), 2,91 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, N-CH_2), 4,43 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, S-CH_2), 7,09 – 7,14 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7,74 (s, 1 H, N-CH=), 7,80 (td, $^3J = 5.9$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, CH_{Ar}) ppm.

R_f (*n*-Heptan/Essigsäureethylester 1:1) = 0,81

HRMS (ESI): $[\text{M}^+ + \text{H}]$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}^{32}\text{S}$) gefunden: 293,0992; berechnet: 293,0993.

Acetyl-S-butyl-triazol-ferrocenderivat **13**

Die Synthese erfolgte nach der beschriebenen generellen Methode für Click-Chemie. Für die Reaktion wurden 86,6 mg (0,400 mmol) Ethynylferrocen **10** eingewogen. Nach Aufarbeitung und Trocknen konnten 108 mg (0,281 mmol; 70 %) Acetyl-S-butyl-triazol-ferrocenderivat **13** als gelber Feststoff erhalten werden.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 1,60 – 1,63 (m, 2 H, CH_2), 1,97 – 2,00 (m, 2 H, CH_2), 2,33 (s, 3 H, CO-CH_3), 2,90 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, N-CH_2), 4,20 (s, 5 H, CP), 4,46 (s, 2 H, CP), 4,88 (s, 2 H, CP), 4,35 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, S-CH_2), 7,09 – 7,14 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7,37 (s, 1 H, N-CH=) ppm.

R_f (*n*-Heptan/Essigsäureethylester 1:1) = 0,49

HRMS (ESI): $[\text{M}^+ + \text{H}]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}^{32}\text{S}^{56}\text{Fe}$) gefunden: 383,0927; berechnet: 383,0755.

3.1.3.2 Herstellung der SAMs aus den in Lösung hergestellten Produkten.

Für die Herstellung der SAMs wurden die mit Acetyl geschützten Produkte in Ethanol gelöst, soweit nicht anders angegeben, betrug die Konzentration 1,0 mmol/l, und die Wafer wurden für 18 h eingelegt. Nach der Entnahme wurden die Wafer mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die SAM-Herstellung wurde mit Zugabe von 0,1 ml Ammoniumhydroxid Lösung ($w(\text{NH}_3) = 25\%$) pro 10 ml der SAM-Lösung wiederholt. Dies diente der in situ Abspaltung der Acetyl Schutzgruppe.

Für Acetyl-S-butyl-pentacenderivat **11** wurde in beiden Fällen eine 0,5 mmol/l konzentrierte Lösung angesetzt.

Die Proben wurden anschließend mit IRRAS untersucht und von den Produkten wurden Bulk-ATR Spektren aufgenommen.

In Abbildung 43 sind das ATR-Spektrum und die IRRA-Spektren der SAMs von Acetyl-S-butyl-pentacenderivat **11** dargestellt. Die C-H Schwingungen konnten sowohl im ATR-Spektrum als auch in den IRRA-Spektren beobachtet werden. Im NMR-Spektrum waren keine Verunreinigungen erkennbar, aber im ATR-Spektrum waren noch Banden für die Alkin-, bzw. Azid-Schwingung zu beobachten. Auch für die Moleküle auf der Oberfläche war noch die Schwingung (3b) bei 2094 cm^{-1} zu beobachten.

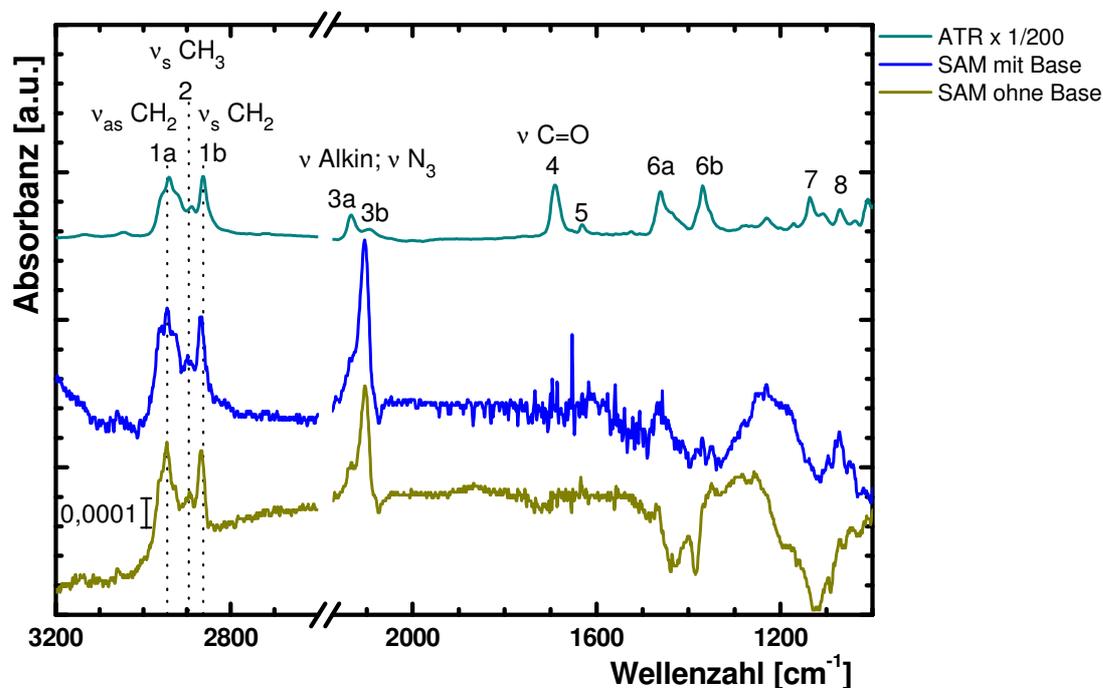


Abbildung 43: IR-Spektren für Acetyl-S-butyl-pentacenderivat **11** in Cyan ist das ATR-Spektrum und in blau und ocker die IRRA-Spektren nach SAM-Bildung dargestellt (Bandenzuordnung siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Bandenzuordnung für die in Abbildung 43 gezeigten Spektren von Acetyl-S-butyl-pentacenderivat 11.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung /funktionelle Gruppe	Spektrum
1a/b	2941/2862	$\nu_{\text{as/s}}$ CH_2	ATR
2	2889	ν_{s} CH_3	ATR
3a/b	2133/2094	ν Alkin und $-\text{N}_3$	ATR
4	1689	ν $\text{C}=\text{O}$ in $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{S}-\text{R}$	ATR
5	1631	Ringschwingungen Pentacen	ATR
6a/b	1461/1369	δ_{as} CH_3	ATR
7	1136	r CH_3	ATR
8	1070	ν $\text{C}=\text{C}$ und S-Ac	ATR

In Abbildung 44 sind die ATR-Bulk Spektren und die IRRA-Spektren von Acetyl-S-butyl-triazol-4-fluorphenyl **12** gezeigt. Auf Grund der Oberflächenauswahlregel (Kapitel 2.3.3.1) können nicht alle Banden, welche im ATR-Spektrum zu erkennen sind, auch in den IRRA-Spektren beobachtet werden. Die wichtigsten Banden sind in Tabelle 7 aufgeführt. Charakteristisch sind die Kohlenstoff-Fluor Schwingungen bei 1241 cm^{-1} (9) und 1141 cm^{-1} (10). Die Bande für die Acetyl-Schwefel Gruppe bei 1693 cm^{-1} (3), konnte im IRRA-Spektrum nicht mehr beobachtet werden.

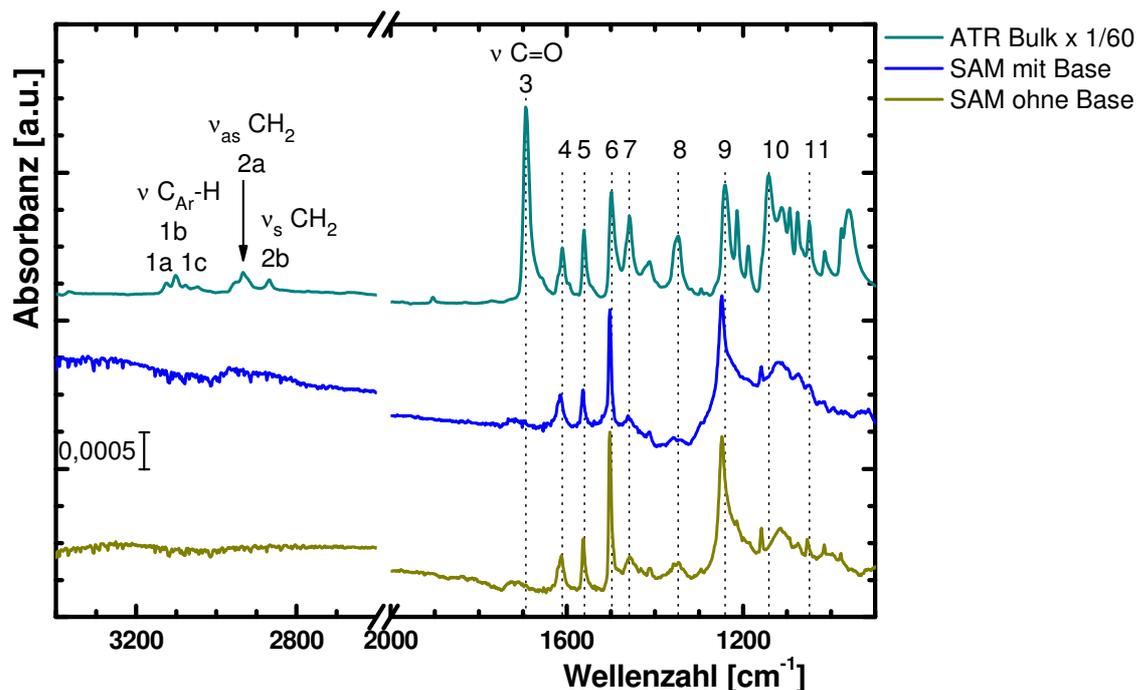


Abbildung 44: IR-Spektren für Acetyl-S-butyl-triazol-4-fluorphenyl **12**, in Cyan ist das ATR-Spektrum und in blau und ocker die IRRA-Spektren nach SAM-Bildung dargestellt (Bandenzuordnung siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Bandenzuordnung für die in Abbildung 44 gezeigten Spektren von Acetyl-S-butyl-triazol-4-fluorphenyl **12**.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung /funktionelle Gruppe	Spektrum
1a/b/c	3124/ 3101/3078	ν CH _{Ar}	ATR
2 a/b	2932/ 2867	$\nu_{as/s}$ CH ₂	ATR
3	1693	ν C=O in CH ₃ -(C=O)-S-R	ATR
4	1610	ν =C-H und Ring C=C	ATR; IRRAS
5	1560	ν (N=N)	ATR; IRRAS
6	1498	ν =C-H und Ring C=C	ATR; IRRAS
7	1458	ν =C-H und Ring C=C δ CH ₂	ATR
8	1347	δ CH ₃ und S-Ac ν C-F	ATR
9	1241	δ Ar-F	ATR; IRRAS
10	1141	δ Ar-F ν C=C und S-Ac	ATR
11	1049		ATR

In Abbildung 45 ist das ATR-Spektrum von Acetyl-S-butyl-triazol-ferrocenderivat **13** gezeigt.

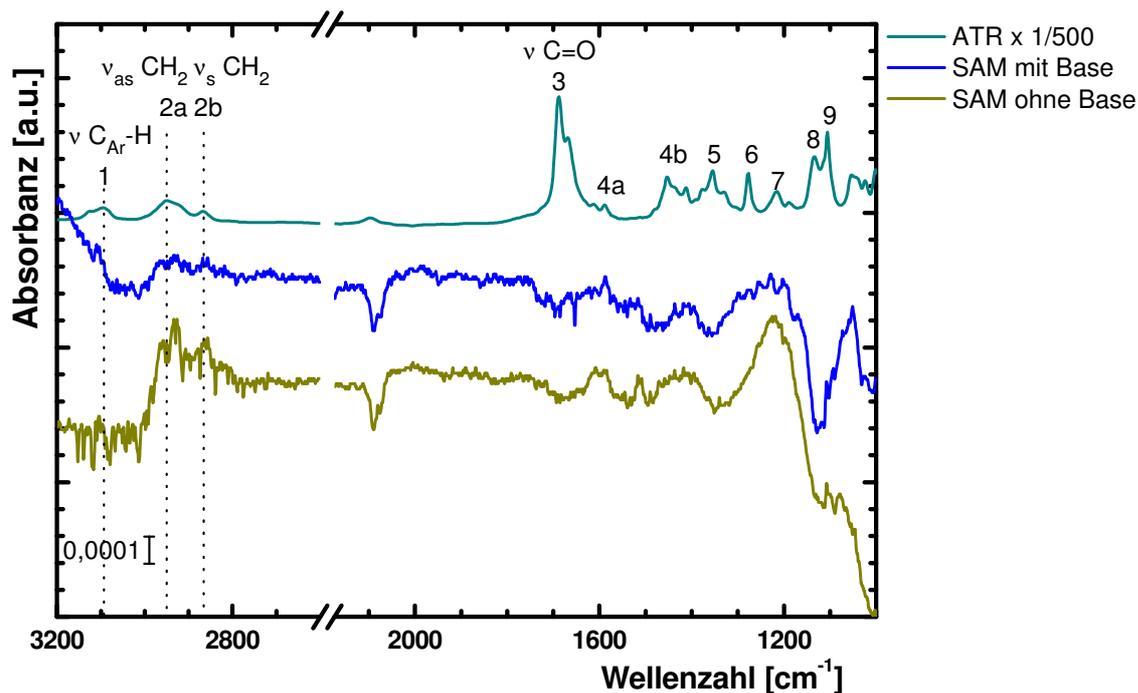


Abbildung 45: IR-Spektren für Acetyl-S-butyl-triazol-ferrocenderivat **13**, in Cyan ist das ATR-Spektrum und in blau und ocker die IRRA-Spektren nach SAM-Bildung. In den IRRA-Spektren konnten keine Banden für Ferrocen nachgewiesen werden (Bandenzuordnung siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Zuordnung der in Abbildung 45 gezeigten Bande.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung /funktionelle Gruppe	Spektrum
1	3093	v CH _{Ar}	ATR
2 a/b	2950/2866	v CH ₂	ATR
3	1687	v C=O in CH ₃ -(C=O)-S-R	ATR
4a/b	1589/1454	v =C-H und Ring C=C	ATR
5	1353		ATR
6	1276		ATR
7	1215		ATR
8	1134	v C=C und S-Ac	ATR
9	1105		ATR

Nach Herstellung des SAMs, konnten auf den Wafern keine spezifischen Banden des Ferrocenderivats **13** nachgewiesen werden. Die Ferrocengruppe ist sterisch anspruchsvoller als die Fluorphenylgruppe und wegen der kurzen Alkylkette ist die Drehbarkeit des Ferrocens

eingeschränkt. Dies ist eine mögliche Erklärung für das schlechtere SAM-Wachstum in diesem Fall.

3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass durch Eingelegen von Gold-Si-Wafern in Lösungen von (TAUSP) (**4**) und zeitversetzter Zugabe von n-Decan-1-thiol Lösung gemischte SAMs hergestellt werden können. Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Inkubationszeit von Gold-Si-Wafern in Lösungen aus (TAUSP) (**4**) zeigten, dass schon nach zwei Stunden Alkin-Banden auf der Oberfläche vorhanden waren, dies weist auf einen aufrecht stehenden SAM hin. Für die Ausbildung eines geordneten SAMs wurden aber bis zu 32 Stunden benötigt. Die erfolgreiche Durchführung von Click-Reaktionen konnte ebenfalls an den Alkin-SAMs gezeigt werden. Für die weiteren Untersuchungen ist die Anwesenheit von den reaktiven Alkin-Gruppen auf der Oberfläche wichtiger, als die Ausbildung eines perfekten SAMs. Deswegen wurden meistens Einlegezeiten von 18 Stunden gewählt.

Für die Azidterminierten SAMs konnte die erfolgreiche Durchführung von Click-Reaktionen an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Darstellung von Acetyl-Schwefel-Verbindungen über Click-Chemie in Lösung wurden gezeigt. Der Nachweis der erfolgreichen Funktionalisierung von Gold-Si-Wafern konnte nicht für alle diese Verbindungen erbracht werden. Im Falle von Acetyl-S-butyl-triazol-ferrocenderivat **13** wurde kein aussagekräftiges IRRA-Spektrum erhalten.

3.2 Strukturaufklärung elastinartiger Proteine (ELPs) mit IRRAS

Elastin ist ein natürliches Protein, welches als Stützgewebe bei Tieren und auch beim Menschen vorkommt und interessante Eigenschaften besitzt⁽¹⁴⁵⁾. Die Entwicklung von künstlichem Elastin führte zu den elastinartigen Polypeptiden (ELPs, *elastin like proteines*), welche ähnliche Eigenschaften wie Elastin aufweisen⁽¹⁴⁶⁾. Ungewöhnlich ist die Existenz der niedrigsten kritischen Löslichkeitstemperatur (LCST, *lowest critical solution temperature*). Unterhalb dieser ist das Protein homogen gelöst und oberhalb der LCST finden Strukturänderungen des Proteins statt und es fällt aus^(147, 148). ELPs finden Anwendung in der Entwicklung künstlicher Zellen^(149, 150) und Anwendungen im Bereich der Biomedizin, zum Beispiel Herstellung von Gewebe und Medikamententransport^(151, 152). Zu den Eigenschaften von ELPs in wässriger Lösung und in fester Phase gibt es aktuelle Untersuchungen^(145, 147, 153), dagegen ist bisher nur wenig über die Eigenschaften von an die Oberfläche angebindenem ELP bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden kovalent an die Oberfläche angebundene ELPs untersucht. Dabei wurden die Sekundärstruktur und der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Sekundärstruktur analysiert. Dadurch soll das Verständnis über die Struktur und der Einfluss der verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Struktur vertieft werden.

IRRAS bietet sich hierfür als Untersuchungsmethode besonders an. Die Infrarotspektroskopie ist sensitiv auf die Sekundärstruktur von Proteinen⁽¹⁴⁵⁾. Durch die Arbeiten von Goormaghtigh sind geeignete IR-Spektroskopie Datenbanken für Proteine vorhanden⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾.

3.2.1 Einführung Proteine

Die Struktur von Proteinen lässt sich in primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Strukturelemente unterteilen⁽⁶⁴⁾. Mit der primären Struktur des Proteins wird die Aminosäuresequenz angegeben, diese enthält die genaue Abfolge der spezifischen Aminosäuren⁽¹⁵⁷⁾. Lokal begrenzte sich wiederholende dreidimensionale Formen des Proteins werden durch die Sekundärstruktur beschrieben, die bekanntesten davon sind α -Helix und β -Faltblatt⁽¹⁵⁷⁾ (vgl. Abbildung 47). Da es sich um lokale Strukturen handelt, können innerhalb eines Proteins mehrere verschiedene sekundäre Strukturen vorkommen. Die Gesamtstruktur eines Proteins aus dem Zusammenschluss von verschiedenen Sekundärstrukturen zu einer komplexeren, funktionellen Struktur wird als Tertiärstruktur bezeichnet. Bilden mehrere

Proteine eine gemeinsame funktionelle Struktur, so wird dies als quartäre Struktur bezeichnet. Das Hämoglobin wird zum Beispiel aus vier Untereinheiten von Proteinen gebildet^(157, 158). Verantwortlich für die Ausbildung von sekundärer, tertiärer und quartärer Struktur sind zwischenmolekulare Kräfte, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch kovalente Bindungen, zum Beispiel Disulfidbrücken.

3.2.2 IR-Spektroskopie an Proteinen

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lassen sich funktionelle Gruppen eines organischen Moleküls identifizieren⁽⁹¹⁾. Die genaue Bandenlage der Schwingung der Gruppe ist abhängig von ihrer chemischen Umgebung und eventuell auftretenden zwischenmolekularen Kräften. Zum Beispiel kann zwischen einer freien Carbonsäure und einer über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückten Carbonsäure unterschieden werden⁽¹⁴³⁾. Bei Proteinen können aus der Lage der Amid-Bande Rückschlüsse auf die sekundäre Struktur gezogen werden. Die Amid-I-Bande gehört zur Schwingung der Carbonylgruppe in der Amidgruppe und die Amid-II-Bande zu der Streckschwingung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und zur Deformationsschwingung der Kohlenstoff-Stickstoff-Wasserstoffgruppe⁽⁴⁹⁾ (siehe Abbildung 46).

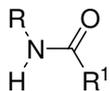


Abbildung 46: Amidgruppe.

In Abbildung 47 sind die Bandenformen und die Bandenlage für die drei gebräuchlichsten Sekundärstrukturen dargestellt. Für ungeordnete Proteinen sind die Banden breit und das Maximum liegt bei ungefähr 1645 cm^{-1} , bei α -Helix Strukturen ist die Bandenform schmal und das Maximum liegt bei 1652 cm^{-1} . Bei der Untersuchung von Proteinen mit β -Faltblatt Struktur sind bei 1680 cm^{-1} und bei 1630 cm^{-1} zwei schmale Banden zu beobachten, die sich hinsichtlich ihrer Intensität unterscheiden.

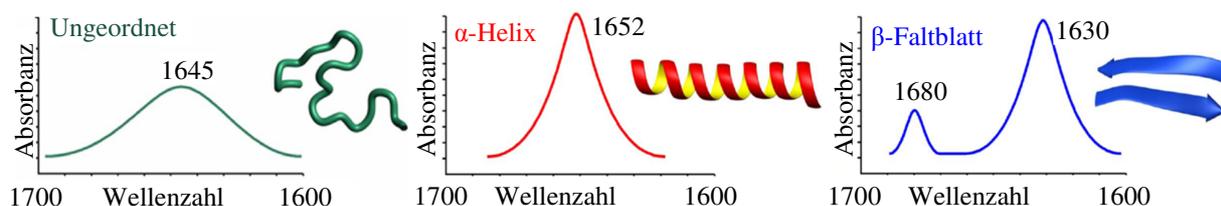


Abbildung 47: Einfluss der Sekundärstruktur auf die Bandenform und Bandenlage der Amid I Bande^(155, 159).

Für die Untersuchung von ELPs wurde eine entsprechende Tabelle mit den Maxima der Amid-1-Bande für die zugehörigen Sekundärstrukturen von Nicolini et al.⁽¹⁴⁵⁾ publiziert. Bei Anwesenheit von mehreren Sekundärstrukturen innerhalb eines Proteines überlagern sich die einzelnen Schwingungen zu einer Bande. Die einfachste Methode, um den Anteil der verschiedenen sekundären Formen an der Gesamtstruktur zu bestimmen, ist es die Bande mittels Software zu Fitten, zum Beispiel mit Peakfit^(153, 160). Für genauere Ergebnisse sind aufwendigere Rechnungen notwendig⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾.

Tabelle 9: Literaturdaten^(145, 153) zu den Bandenlagen der Amid-1-Bande von verschiedenen Sekundärstrukturen.

Sekundärstruktur	Bereich Bande ⁽¹⁴⁵⁾ (cm ⁻¹)	Bande ⁽¹⁵³⁾ (cm ⁻¹)
β-Faltblatt	1620 – 1640	1619
ungeordnet	1640 – 1650	1644
α-Helix oder Schleife und Turn	1650 – 1658	
Turn (β- und γ- Turn)	1660 – 1690	1663

3.2.3 Sequenz und Struktur von ELP

ELPs zeichnen sich durch eine sich wiederholende Aminosäuresequenz aus^(145, 146, 151, 152, 161). Wie in Abbildung 48 gezeigt, besteht die Aminosäuresequenz aus den Aminosäuren Valin (V), Prolin (P) und Glycin (G) und einer nahezu beliebigen vierten Aminosäure X. Die Reihenfolge ist dabei (VPGXG)_n⁽¹⁴⁷⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Systeme untersucht, V20, E20 und F20.

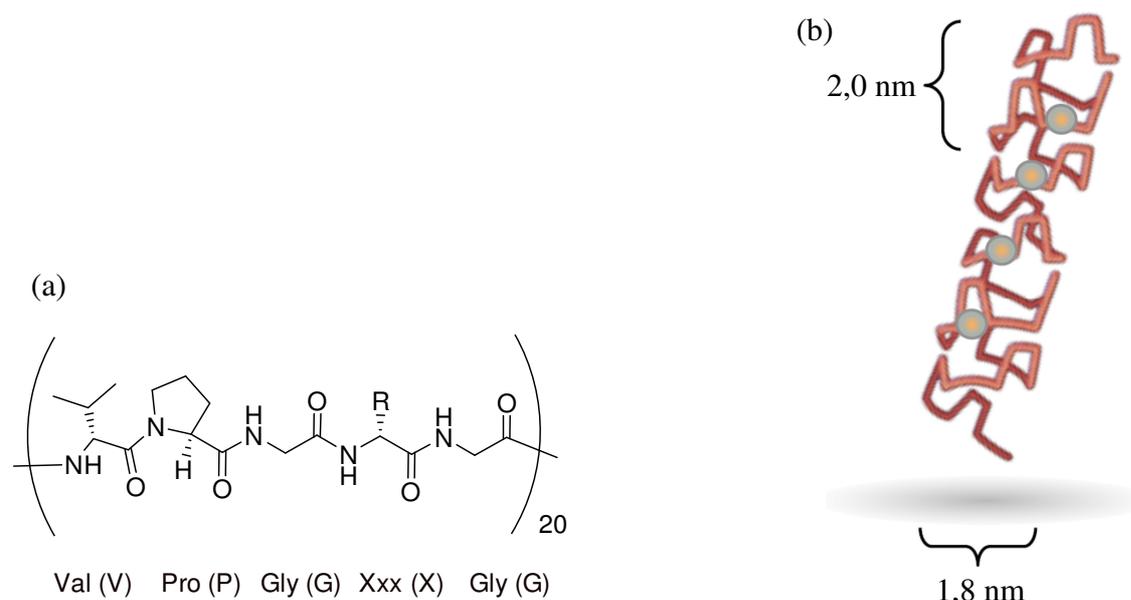


Abbildung 48: (a) Aminosäuresequenz von ELP und (b) β-Spiral Struktur von ELPs (Abbildung nach⁽¹⁶¹⁾).

Der Buchstabe steht für die an der Stelle X verwendete Aminosäure und die Zahl für die Anzahl der Wiederholungen der Sequenz. In Tabelle 10 sind die verwendeten Aminosäuren angegeben.

Tabelle 10: Bezeichnung der Aminosäure X.

ELP	Name	Xxx (X)	R
V20	Valin	Val (V)	(CH ₃) ₂ CH
F20	Phenylalanin	Phe (F)	PhCH ₂
E20	Glutaminsäure	Glu (E)	HOOCCH ₂

Unterhalb der LCST sind ELPs ungeordnet und gut in Wasser löslich⁽¹⁶¹⁾. Bei Erreichen der LCST findet eine Strukturänderung des Proteins statt, ein größerer Anteil an β -Turn und β -Spiral Strukturen (siehe Abbildung 48(b)) bildet sich aus⁽¹⁴⁸⁾. Die Struktur motive sind in beiden Strukturformen, also sowohl in der löslichen Form unterhalb der LCST, als auch in der aggregierten Form oberhalb der LCST zu finden, es verschiebt sich lediglich deren Anteil⁽¹⁵³⁾. Es wird angenommen, dass die β -Turn Struktur durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe der ersten und der HN-Gruppe der vierten Aminosäure zustande kommt⁽¹⁵³⁾. Die ELPs aggregieren und fallen aus.

Die in dieser Arbeit eingesetzten ELPs hatten am N- und am O-Terminus noch zusätzliche Aminosäuresequenzen. Am N-terminus wurde die Azidgruppe eingeführt und am O-terminus wurde eine Histidinsequenz zur besseren Aufarbeitung angefügt. Die eingesetzte Sequenz war für alle ELPs: MA(pAzF)SSSG(VPGXG)₂₀GREASSHHHHHH*, entsprechend mit V, F oder E für X. Bei (pAzF) handelte es sich um eine unnatürliche Aminosäure mit einer Azidgruppe und * bezeichnet das Stopcodon.

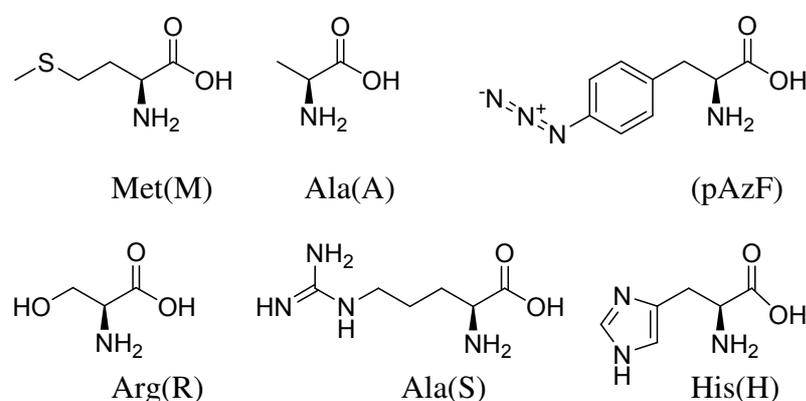


Abbildung 49: Die für die Aminosäuresequenz der ELPs zusätzlich benötigten Aminosäuren.

3.2.4 Herstellung der ELP-modifizierten Oberfläche

Zur Charakterisierung des ELPs wurde dieses auf die Goldoberfläche aufgebracht. Die Verankerung erfolgte über Click-Reaktion an den in Kapitel 3.1.1 gezeigten alkinterminierten SAMs. Dazu wurde am N-terminus, vor der eigentlichen ELP-Aminosäuresequenz, die Aminosäuresequenz MA(pAzF)SSSG mit Azidophenylalanin (pAzF) zusätzlich eingefügt.

Für die Click Reaktion wurden sechs Gold-Si-Wafer 30 min im UV/Ozon Cleaner gereinigt, anschließend mit Ethanol gespült und in eine Lösung von 11-Thioacetylundecansäurepropargylamid (**4**) (c(TAUSP) = 1 mmol/l) für 22 h eingelegt. In einen Kolben wurden 2,25 mg (0,009 mmol) Kupfersulfat pentahydrat, 8,96 mg (0,015 mmol) Natriumascorbat und 9,55 mg (0,018 mmol) Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) eingewogen und in 30 ml Wasser/tert-Butanol (1:1) gelöst. Die Lösung wurde auf drei Reaktionsröhrchen aufgeteilt und mit Schutzgas entgast. In jedes Reaktionsröhrchen wurden je zwei der vorbereiteten Gold-Si-Wafer mit Alkin-SAM gegeben. Danach wurden die Proteine zugefügt. Pro Reagenzglas wurde je ein Protein, 1,31 mg (0,12 μ mol) E20-His, 0,65 mg (0,064 μ mol) V20-His und 0,65 mg (0,059 μ mol) F20-His zugegeben. Nach 24 h bei 40 °C wurde jeweils ein Gold-Si-Wafer entnommen und mit Ethanol, Wasser und wieder Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Diese Wafer werden im Folgenden mit E1, V1, bzw. F1 bezeichnet. Die zweiten Gold-Si-Wafer wurden nach 72 h bei 40 °C entnommen und ebenfalls mit Ethanol, Wasser und wieder Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Diese Proben werden im Folgenden mit E2, V2, bzw. F2 bezeichnet.

3.2.5 IR-Untersuchungen an den ELP-modifizierten Oberflächen

Die ELP-modifizierten Gold-Si-Wafer wurden mit IRRAS und ATR-Mikroskopie untersucht. Die IRRAS-Messungen wurden nach der Click-Reaktion an dem Alkin-SAM, nach Trocknung der Wafer bei 50 °C und nach Einlegen in Wasser aufgenommen. Die ATR Messungen wurden so durchgeführt, dass ein Wassertropfen auf der Probe platziert wurde und dann mit dem Ge-Kristall im Flüssigkeitsfilm gemessen wurde. Damit konnte in situ der Einfluss von Wasser auf die Struktur des ELP gemessen werden. Um den Einfluss des Drucks, der durch den ATR-Kristall ausgeübt wird, möglichst klein zu halten, wurde in der niedrigsten Druckstufe mit 0,5 Newton gemessen. Der Durchmesser der Kontaktfläche zwischen Probe und Ge-Kristall betrug 100 μ m, mit dem IR-Strahl wurde davon ein Bereich mit 40 μ m Durchmesser ausgeleuchtet.

In Abbildung 50 sind die IRRAS-Spektren für E20 gezeigt. Vergleicht man die Spektren von der Messung vor Einlegen in Wasser mit denen danach, gibt es zwei wesentliche Unterschiede. Zum einem erschien bei 1744 cm^{-1} eine neue Bande, die den Carbonylschwingungen von monomeren Carbonsäuren zugeordnet werden konnte⁽¹⁴³⁾. Das ließ darauf schließen, dass bestehende Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen wurden. Zum anderem hatten sich die Intensitäts-Verhältnisse $v_{\text{as}}(\text{CH}_3)/v_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ im Bereich der CH_3 und CH_2 Banden verändert. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die räumliche Lage der CH_3 - und der CH_2 -Banden, bzw. bei zumindest einer von beiden Gruppen, bei der Behandlung mit Wasser ändert. Es konnte gezeigt werden, dass diese Effekte reversible sind. Nach Trocknung der Probe bei 50 °C im Trockenschrank glich das Spektrum wieder dem Spektrum vor Behandlung mit Wasser. Nach erneutem Einlegen der Probe in Wasser, konnten die Carbonylschwingung und die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses wieder beobachtet werden.

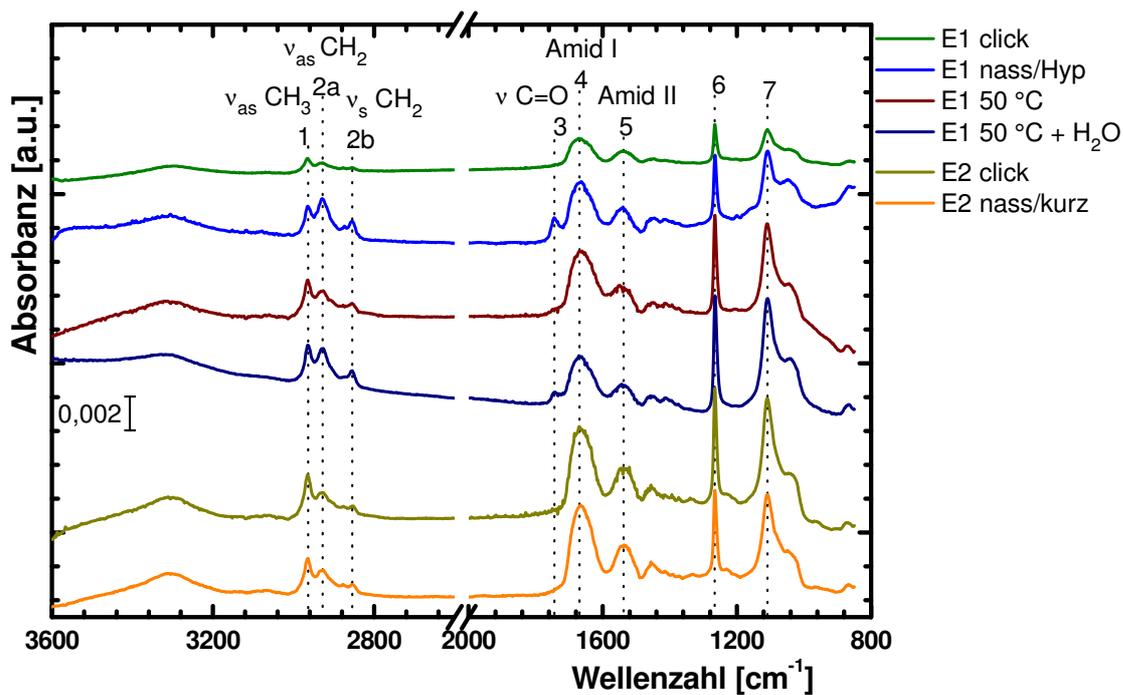


Abbildung 50: IRRAS-Spektren von E20 auf Goldoberfläche (Bandenzuordnung siehe Tabelle 11).

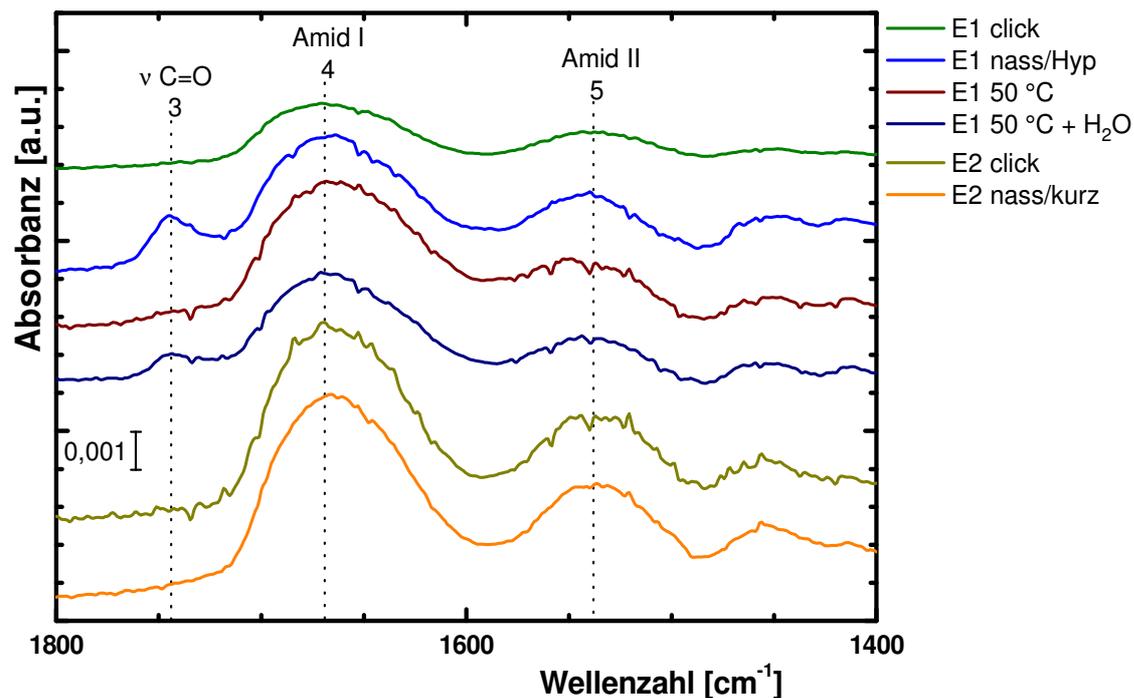


Abbildung 51: IRRA-Spektren von E20 auf Goldoberfläche, gezeigt ist hier der Bereich der Amidschwingungen (Bandenzuordnung siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Zuordnung der Banden des IRRA-Spektrum von E20 in Abbildung 50 und Abbildung 51.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1	2964	ν_{as} CH_3	
2a/b	2928/2854	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ CH_2	
3	1744	ν $\text{C}=\text{O}$	Nur nach Behandlung mit Wasser sichtbar
4	1669	Amid I	
5	1538	Amid II	
6	1266	β $\text{C}-\text{OH}$	Vom Serin (S)
7	1108		

In Abbildung 52 sind die IRRA-Spektren für V20 gezeigt. Analog zu den IRRA-Spektren von E20 zeigte sich auch für die V20 Messreihe das nach Einlegen in Wasser eine neue Bande bei 1744 cm^{-1} für die Carbonylschwingungen von monomeren Carbonsäuren zu beobachten war⁽¹⁴³⁾. Im Bereich der CH_3 und CH_2 Banden konnte die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ auch wieder beobachtet werden.

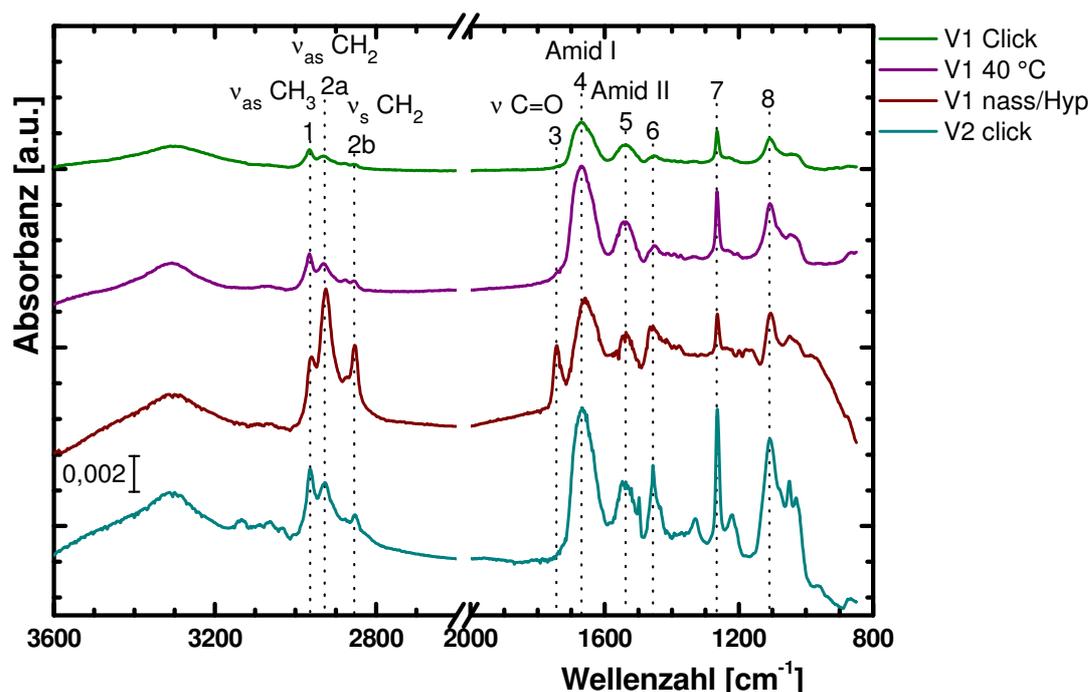


Abbildung 52: IRRA-Spektren von V20 (Bandenzuordnung siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Zuordnung der Banden des IRRA-Spektrum von V20 in Abbildung 52.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1	2965	ν_{as} CH ₃	
2a/b	2929/2855	ν_{as}/ν_s CH ₂	
3	1743	ν C=O	Nur nach Behandlung mit Wasser sichtbar
4	1669	Amid I	
5	1534	Amid II	
6	1454	δ CH ₃	
7	1265	β C-OH	Vom Serin (S)
8	1107		

Im Gegensatz zu E20 sind bei V20 keine freien Säuregruppen innerhalb der ELP-Sequenz vorhanden. Innerhalb der GREASSHHHHHH Sequenz am O-Terminus ist eine Glutaminsäure vorhanden.

In Abbildung 53 sind die IRRA-Spektren für die F20 modifizierten Goldoberflächen gezeigt. Bei F20 sind nur die Säuregruppen der Glutaminsäure im His-Tag am O-terminus vorhanden. An der austauschbaren Aminosäure X ist für F20 eine Benzylgruppe vorhanden. Durch die Benzylgruppe ist das Protein hydrophober im Vergleich zu E20 und V20. Hydrophobere

ELPs besitzen im Allgemeinen eine kleinere LCST, da hier der Übergang in die hydrophobere, geordnete und aggregierte Form einfacher möglich ist^(147, 153).

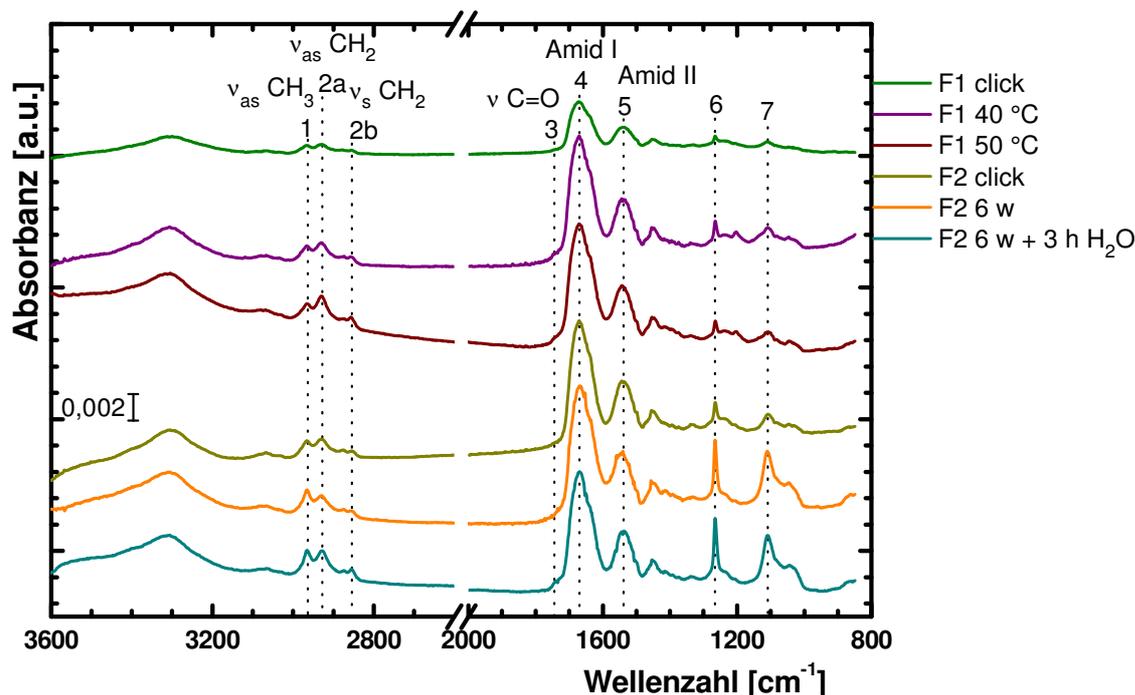


Abbildung 53: IRRA-Spektren von F20 (Bandenzuordnung in Tabelle 13).

Für F20 konnten keine C=O-Bande nach Einlegen in Wasser beobachtet werden. Die Verhältnisse der Banden von CH₃/CH₂ änderten sich ebenfalls nicht in einem feststellbaren Maß. Das Verhältnis ist ähnlich zu dem Verhältnis von CH₃/CH₂ bei F20 und E20 nach Behandlung mit Wasser.

Tabelle 13: Zuordnung der Banden des IRRA-Spektrum von F20 in Abbildung 53.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1	2966	v _{as} CH ₃	
2a/b	2929/2855	v _{as} /v _s CH ₂	
3	1744	v C=O	Bei F20 nicht vorhanden
4	1670	Amid I	
5	1542	Amid II	
6	1265	β C-OH	Vom Serin (S)
7	1109		

In Abbildung 55 sind die Spektren von den Messungen mit dem Germanium Kristall des ATR-Objektivs vom IR-Mikroskop gezeigt. Das in Rot dargestellte Spektrum wurde vor der Zugabe des Wassertropfens gemessen. Die restlichen Spektren wurden nach Zugabe des Wassertropfens gemessen. Das Spektrum von Wasser auf einem sauberen Wafer wurde

aufgenommen und die Spektren wurden gegen das reine Wasserspektrum korrigiert. Dazu wurde der Spektrenrechner von Opus 7.2 verwendet. Für die Korrektur wurde folgende Rechnung ausgeführt.

$$\text{Spektrum(Probe)} - \frac{H(\text{Probe})}{H(\text{Wasser})} \times \text{Spektrum(Wasser)} \quad (12)$$

Für die Bestimmung der Höhe des Bandensignals der Wasserbande, sowohl im Spektrum der Probe $H(\text{Probe})$, als auch im Spektrum von Wasser $H(\text{Wasser})$, wurde die in Opus (Bruker, Version 7.2) enthaltene Funktion, „Integrationsmethode K“ verwendet.

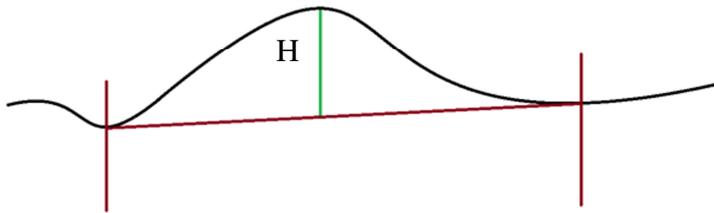


Abbildung 54: Funktionsweise der Integrationsmethode K zur Höhenbestimmung H einer Bande. Im vom Nutzer definierten Bereich wird eine Basislinie gezogen und von dieser aus die Höhe bis zum Maximum der Bande bestimmt.

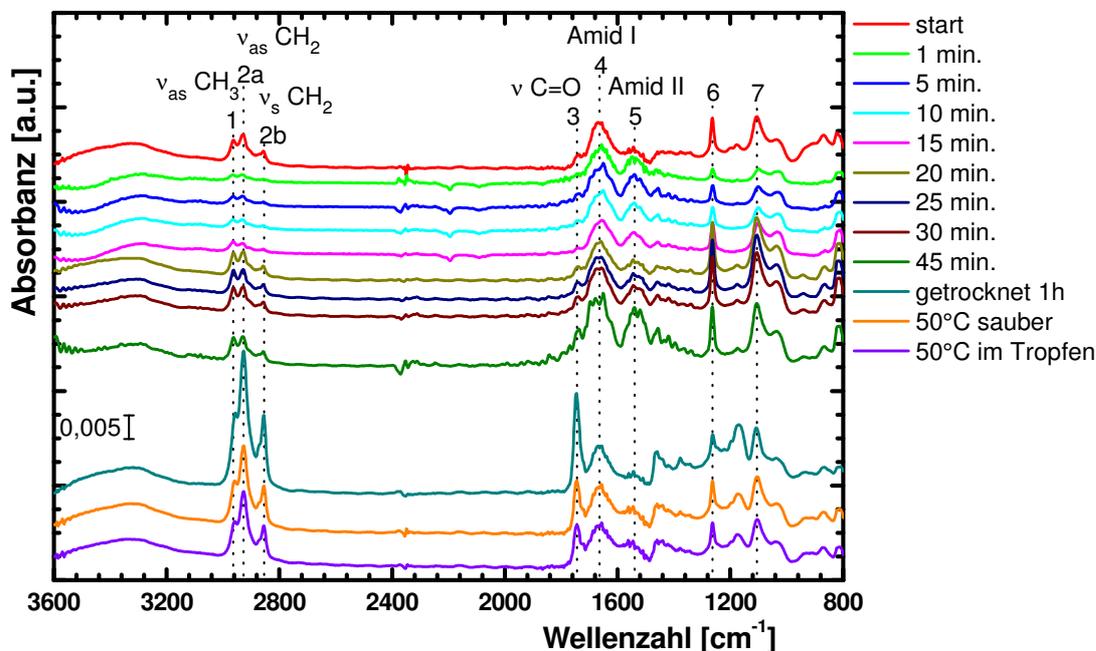


Abbildung 55: ATR Spektren gemessen mit ATR-Mikroskop Hyperion von E20 nach Korrektur der Wasserbande, gemäß Gleichung (12) (Bandenzuordnung in Tabelle 14).

Tabelle 14: Zuordnung der Banden der ATR-Spektren von E20 in Abbildung 55 und Abbildung 56.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1	2964	ν_{as} CH_3	
2a/b	2929/2856	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ CH_2	
3	1745	ν $\text{C}=\text{O}$	Nur nach Behandlung mit Wasser sichtbar
4	1664	Amid I	
5	1540	Amid II	
6	1263	β $\text{C}-\text{OH}$	Vom Serin (S)
7	1106		

Die nicht korrigierten Spektren sind in Abbildung 56 gezeigt. Nach 15 Minuten wurde der Wassertropfen mit einem fusselfreien Tuch von der Oberfläche entfernt. Dies ist durch den hohen Intensitätsunterschied in den Spektren zu sehen (Vergleich pinkfarbenedes Spektrum zu goldenem Spektrum). In lila ist das Spektrum eines Wassertropfens auf einem mit dC_{16} -SAM beschichteten Gold-Si-Wafer gezeigt, welches dann als Referenz zur Korrekturrechnung genommen wurde.

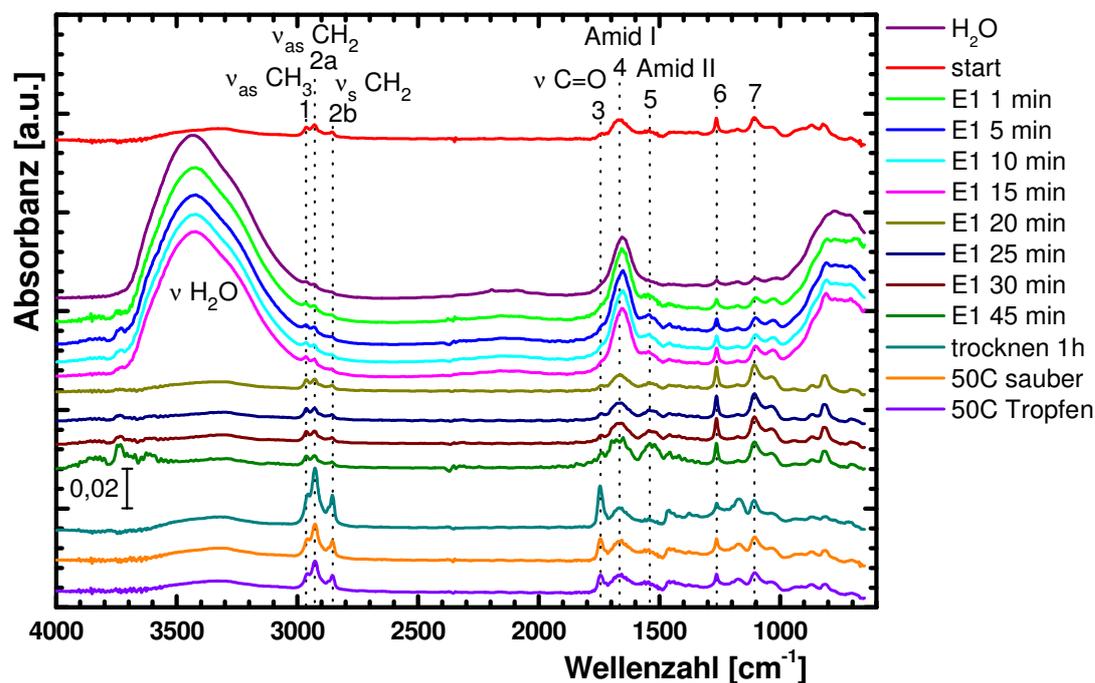


Abbildung 56: Ge-ATR-Spektren von E20 ohne Korrektur der Wasserbanden (Bandenzuordnung siehe Tabelle 14).

Für die V20-Probe wurde der analoge Versuch durchgeführt, die nicht korrigierten Spektren sind in Abbildung 58 gezeigt. Die Korrektur erfolgte ebenfalls gegen das Wasserspektrum auf dem Referenzwafer entsprechend Gleichung (12). Der Wassertropfen wurde wieder nach 15

Minuten mit einem Kleenex vorsichtig von der Oberfläche entfernt. Am Kristall verblieb ein geringer Wasserrest.

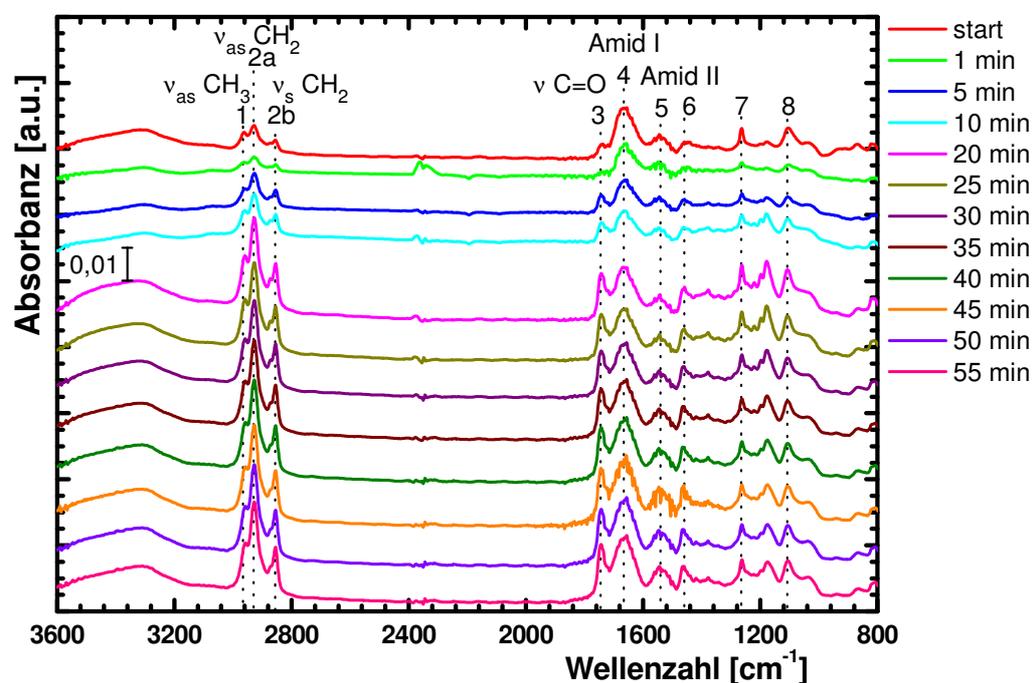


Abbildung 57: ATR-Spektren gemessen mit ATR-Mikroskop Hyperion von V20 nach Korrektur der Wasserbande gemäß Gleichung (12) (Bandenzuordnung siehe Tabelle 15).

Die Spektren nach Korrektur sind in Abbildung 57 dargestellt.

Tabelle 15: Zuordnung der Banden der ATR-Spektren von V20 in Abbildung 58 und Abbildung 57.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1	2962	ν_{as} CH_3	
2a/b	2927/2856	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ CH_2	
3	1743	ν $\text{C}=\text{O}$	Nur nach Behandlung mit Wasser sichtbar
4	1664	Amid I	
5	1544	Amid II	
6	1459	δ CH_3	
7	1263	β $\text{C}-\text{OH}$	Vom Serin (S)
8	1104		

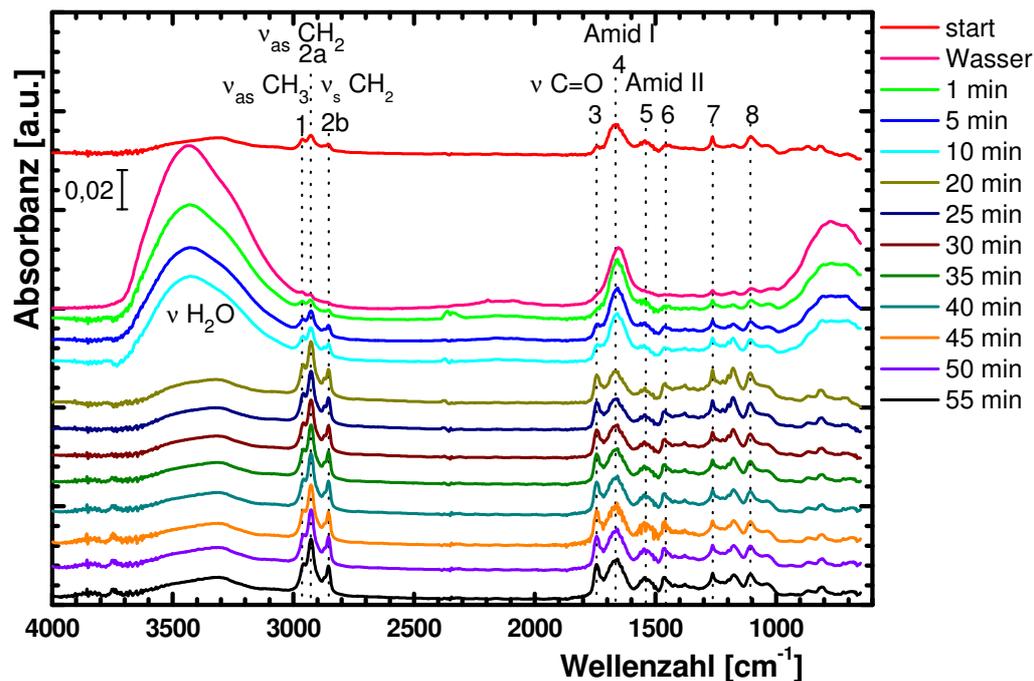


Abbildung 58: Ge-ATR-Spektren von V20 ohne Korrektur der Wasserbanden (Bandenzuordnung siehe Tabelle 15).

In den Spektren, Abbildung 57, ist die Entstehung der C=O-Bande schon nach fünf Minuten zu beobachten. Im Gegensatz zu den IRRA-Spektren sind in den ATR-Spektren die Verhältnisse der CH₃/CH₂-Banden annähernd konstant. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die räumliche Lage der CH₃- und der CH₂-Banden, bzw. bei zumindest einer von beiden Gruppen, bei der Behandlung mit Wasser ändert. Wie schon in Kapitel 2.3.3.1 gezeigt, ist die IRRAS-Methode empfindlich auf die Lage des TDM-Vektors in Bezug auf die Oberfläche. Daraus folgt, dass die TDM-Vektoren ihre Richtung/Position ändern. Inwieweit beide Gruppen von der Konformationsänderung betroffen sind, d.h. dass die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse nur durch die Änderung in der Intensität der Bande von einer der beiden Gruppen, während die Bande der anderen Gruppe konstant bleibt, kann durch die IRRAS-Untersuchungen alleine nicht geklärt werden. Die Carbonylbande bei 1744 cm⁻¹ kann freien Carbonsäuren zugeordnet werden⁽⁴⁹⁾. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bestehende Wasserstoffbrückenbindungen von Carbonsäuren durch die Zugabe von Wasser aufgebrochen werden. Durch die schwächeren zwischenmolekularen Kräfte werden die Proteine in ihrer Struktur flexibler und neue Sekundärstrukturen bilden sich aus⁽¹⁵⁷⁾.

Zur Bestimmung im welchen Verhältnis die verschiedenen Sekundärstrukturen, wie zum Beispiel β -Turn, β -Faltblatt oder ungeordnete Bereiche, zur Gesamtstruktur des ELP beitragen, wurde die Amid-I-Bande gefittet. Entsprechend der Literatur wurden 4 Banden zum Fit verwendet, die den einzelnen Sekundärstrukturen entsprechend den in Tabelle 9

gezeigten Werten zugeordnet werden konnten. Dementsprechend können die Banden bei 1620 cm^{-1} und 1664 cm^{-1} β -Faltblatt und β -Turn zugeordnet werden, die Bande bei 1642 cm^{-1} tritt für ungeordnete Strukturen auf und die Bande bei 1684 cm^{-1} entspricht β -Turn Typ II Strukturen und β -Spiral^(145, 153, 160). Zum Fitten wurde die Software PeakFit (Version 4.12; SeaSolve Software Inc.) verwendet und die Banden wurden über Gaussian-Funktionen gefittet. Die Auswertung erfolgte über die Fläche der Banden. Von E20, V20 und F20 wurde je ein IRRA-Spektrum einer mit Wasser behandelten und einer trockenen Probe für das Fitten verwendet.

Als allgemeine Tendenz lässt sich aus den Werten in der Tabelle 16 ableiten, dass für die trocknen Proben der Anteil an ungeordneten Sekundärstrukturen (Bande bei 1642 cm^{-1}) geringer und der Anteil von β -Turn Strukturen (Bande bei 1684 cm^{-1}) höher ist, als bei den nassen Proben. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Struktur der ELPs bei den trocknen Proben, eher der Struktur oberhalb der LCST entspricht und die Struktur der nassen Proben eher der Struktur unterhalb der LCST zuzuordnen ist. Von Urry et al. wurde berechnet, dass der Massenanteil von Wasser im poly(GVGVP)-Wasser System unterhalb der LCST bei ungefähr 90 % liegt und über der LCST auf 63 % abfällt⁽¹⁶¹⁾. Diese Ergebnisse stützen das Resultat, dass bei Anwesenheit von Wasser der an der Oberfläche angebundene ELP eine ähnliche Struktur wie das wasserlösliche ELP unterhalb der LCST hat. Bei Trocknung der Proben findet der vergleichbare Phasengang in die aggregierte Struktur statt.

Tabelle 16: Durch Fitten der Amid-I-Bande errechneter Flächenanteil der gefitteten Banden an der Amid-I-Bande.

Probe	A% (1620 cm^{-1})	A% (1642 cm^{-1})	A% (1664 cm^{-1})	A% (1684 cm^{-1})
E1 trocken	10,1	18,4	44,2	27,3
E1 nass	10,3	23,2	10,3	56,2
F2 trocken	4,0	29,6	42,3	24,1
F2 nass	2,4	31,7	23,0	43,0
V1 trocken	6,6	21,7	38,7	33,7
V1 nass	8,0	34,2	23,7	34,0

Zum besseren Verständnis der Strukturänderung werden in der Gruppe „Biomolecular Simulation“ am Institut für Nanotechnologie (INT) die ELPs simuliert. Die Modellierung der Struktur und Berechnung der Spektren war zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen und konnte deswegen nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigt werden.

3.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Anbindung von elastinartigen Proteinen an eine mit Alkin-SAM modifizierte Goldoberfläche nachgewiesen werden.

Durch Zugabe von Wasser konnte eine Umwandlung der Sekundärstruktur beobachtet werden. Dabei konnte ein Übergang von einer Struktur mit mehr ungeordneten Anteilen zu einer Struktur mit mehr β -Faltblatt und β -Turn Strukturanteilen beobachtet werden. Die Strukturumwandlung kommt durch das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen zustande und freie Carbonsäure-gruppen konnten in den ELPs detektiert werden. Mit IR-Spektroskopie konnten diese freien Säuregruppen in den mit Wasser behandelten Proben durch eine neue Bande für die Carbonylschwingung bei 1744 cm^{-1} nachgewiesen werden. Durch die Verschiebung der Verhältnisse der Banden von den CH_2 und CH_3 Gruppen in den IRRA-Spektren, zeigt sich auch eine räumliche Umorientierung dieser Gruppen. Die Bestätigung der Ergebnisse mittels Computersimulationen steht noch aus.

3.3 Poröse organische Gerüststrukturen

Ausgehend von den in Kapitel 3.1 gezeigten alkin- und azidterminierten SAMs und der schon vorgestellten Click-Reaktion (Kapitel 2.2.1) wird in diesem Kapitel die Herstellung einer 3D-Struktur auf der Oberfläche beschrieben.

3.3.1 Einführung

Poröse Strukturen eignen sich für Anwendungen in Bereichen, wie zum Beispiel Gasspeicherung und Gastrennung, Filtration und Katalyse und sind deswegen von Interesse für Wissenschaft und Technik^(130, 133, 162-164). Durch die IUPAC wurde folgende Nomenklatur vorgegeben, Poren größer 50 nm sind Makroporen, Poren mit Größen zwischen 2 nm und 50 nm sind Mesoporen und Poren kleiner 2 nm sind Mikroporen⁽¹⁶⁵⁾. Zusätzlich findet man in der Literatur noch den Begriff Nanoporen als Zusammenfassung von Mesoporen und Mikroporen⁽²¹⁾. Zusätzlich zur Einteilung nach Porengröße, werden die porösen Materialien auch nach Stoffklasse in anorganische, organische und Hybridmaterialien unterteilt^(21, 164). Zu den anorganischen porösen Materialien gehören zum Beispiel die Zeolithe⁽¹⁶⁶⁾, welche breite Anwendungen, unter anderem als Molekularsieb zum Trocknen von Gasen und Lösemitteln, als Ionenaustauscher oder als Katalysator, entweder direkt oder als Träger des aktiven Katalysators, finden^(167, 168). Die schon erwähnten (Kapitel 2.5.3.4) Metallorganischen Gerüststrukturen gehören zu den Hybridmaterialien und sind Koordinationsverbindungen aus anorganischen Materialien (Metallverbindungen) und organischen Liganden (z.B. Dicarbonsäuren)^(130, 133). Diese Arbeit befasst sich mit den aus organischen Molekülen aufgebauten porösen organischen Netzwerken. Die Benennung dieser porösen Materialien erfolgt nach den Eigenschaften des erhaltenen Systems, z.B. werden komplett konjugierte Netzwerke entsprechend „konjugiertes mikroporöses Polymer“ (CMP, *conjugated microporous polymer*) genannt^(169, 170). Weitere Bezeichnungen sind: „kovalentes organisches Netzwerk“ (COF, *covalent organic framework*) für kristalline organische Gerüststrukturen⁽¹⁷¹⁾ und „poröse aromatische Gerüststruktur“ (PAF, *porous aromatic framework*) für Materialien die aromatisch sind⁽¹⁷²⁾. Jedoch gibt es keine einheitliche und verbindliche Nomenklatur für diese Materialklasse, so dass es auch Überschneidungen der Begriffe gibt und Mehrfachbezeichnungen für das gleiche System existieren. Die organischen Systeme sind im Gegensatz zu den anorganischen Materialien und den Hybridmaterialien nur aus den

leichteren Elementen des Periodensystems aufgebaut und zeigen deswegen eine geringere Dichte, bei ungefähr gleichen, teilweise auch größeren inneren Oberflächen⁽¹⁷³⁾.

Die vorausgesagten Vorteile der porösen organischen Gerüststrukturen (POFs, *porous organic framework*) sind zum Beispiel gute Eigenschaften im Bereich Gasspeicherung, Gastrennung und Sensorik^(21, 162). Einer der Nachteile bei POFs ist, dass sie nur schlecht löslich sind und die Weiterverarbeitung deswegen eingeschränkt ist. Häufig verwendete Verfahren zum Auftragen von dünnen Filmen auf Oberflächen, wie z.B. Spincoating, sind deswegen nicht benutzbar⁽²¹⁾.

3.3.2 Filmherstellung

Spincoating ist, bis auf zwei erst kürzlich publizierte Ausnahmen^(170, 174), mit POF-Systemen nicht möglich, aber dünne POF-Filme auf der Oberfläche sind für Sensorik oder als Ausgangsmaterial zur Membranherstellung von Interesse⁽¹⁷⁵⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Synthesemethoden zur Filmherstellung entwickelt. Am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) in der Abteilung Chemie oxydischer und organischer Grenzflächen (COOG) ist viel Erfahrung in der Herstellung von dünnen MOF-Filmen auf Oberflächen vorhanden^(59, 135, 176). Damit ein möglichst homogener und kristalliner MOF auf die Oberfläche aufgebracht werden kann, werden das Metall und die Linker abwechselnd Lage-für-Lage (*lbl, layer by layer*) auf das Substrat aufgebracht. Zwischen den Schritten werden überschüssige Reagenzien von der Oberfläche abgewaschen. Dieses Verfahren bietet sich auch für die POF-Filmherstellung an⁽¹⁷⁷⁾. Dazu müssen die POF-Systeme bestimmte Kriterien erfüllen. Das System muss aus unterschiedlichen, starren Bausteinen bestehen. Die Reaktion zum Verknüpfen der Bausteine sollte ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen. Die Click-Reaktion, insbesondere die CuAAC, erfüllt diese Bedingungen. Mit den Azid- und Alkin-Gruppen sind zwei funktionelle Gruppen vorhanden und damit auch zwei verschiedene Moleküle als Bausteine möglich. In Kapitel 2.2 wurde schon darauf hingewiesen, dass eines der Kriterien für Click-Reaktionen die geringe Neigung zu Nebenreaktionen ist, damit ist auch die zweite Bedingung für POF-Filme im *lbl*-Verfahren erfüllt.

Ein aus der Literatur als Pulver-POF bekanntes System^(18, 19, 178, 179), welches auch am Institut für Organische Chemie (IOC)^(18, 19) hergestellt und untersucht wurde, bot sich als geeignetes System an. Dieses POF-System besteht aus Derivaten von 1.1.1.1 Methantetrayltetrakisbenzol, vereinfacht als Tetraphenylmethan (TPM) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 1.1.1.1 Methantetrayltetrakis(4-azidobenzol) (TPM-Azid) (**14**)

(siehe Abbildung 59) und 1.1.1.1 Methantetrayltetrakis(4-acetylenbenzol) (TPM-Alkin) (**15**) eingesetzt (siehe Abbildung 60). In der Literatur sind weitere Bezeichnungen für diese POF-Variante geläufig, zum Beispiel konjugiertes mikroporöses Polymer (CMP, *conjugated microporous polymer*)⁽¹⁷⁸⁾ und poröses organisches Polymer (POP, *porous organic polymer*)⁽¹⁷⁹⁾.

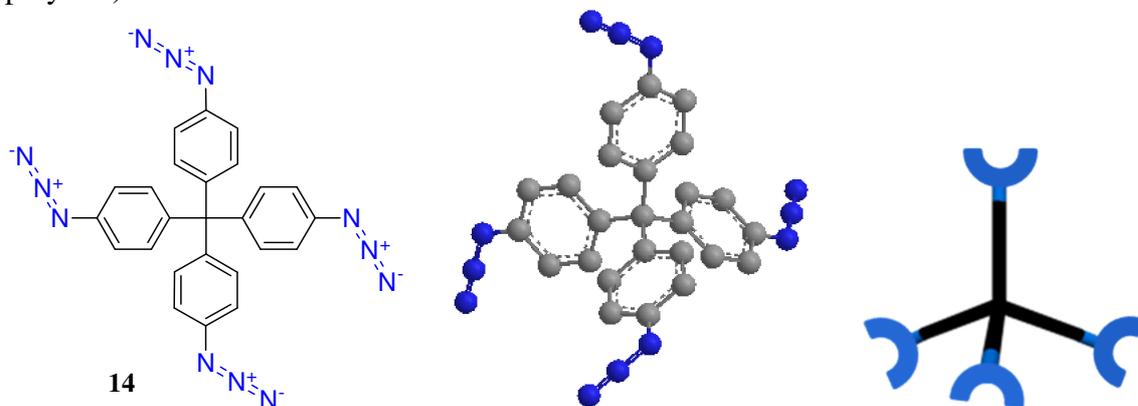


Abbildung 59: Struktur von TPM-AZID als zwei-dimensionales Schema, drei-dimensionale Struktur und vereinfachtes 3D-Modell.

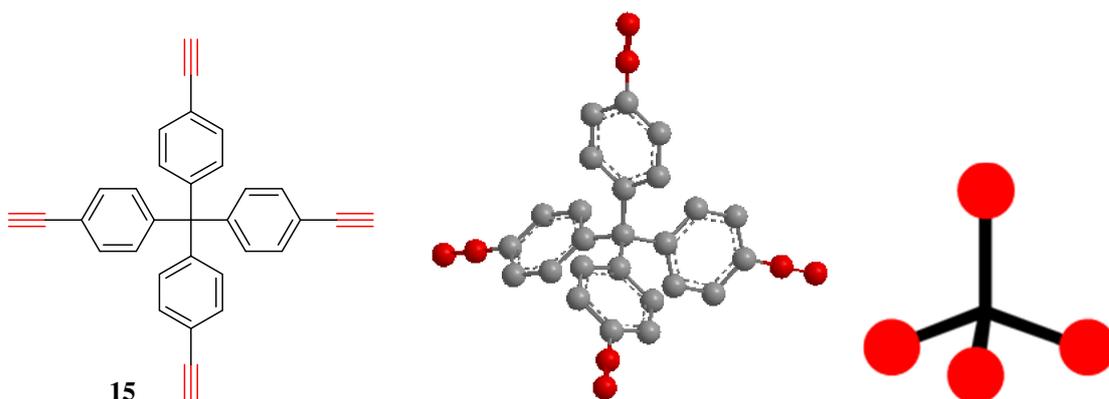
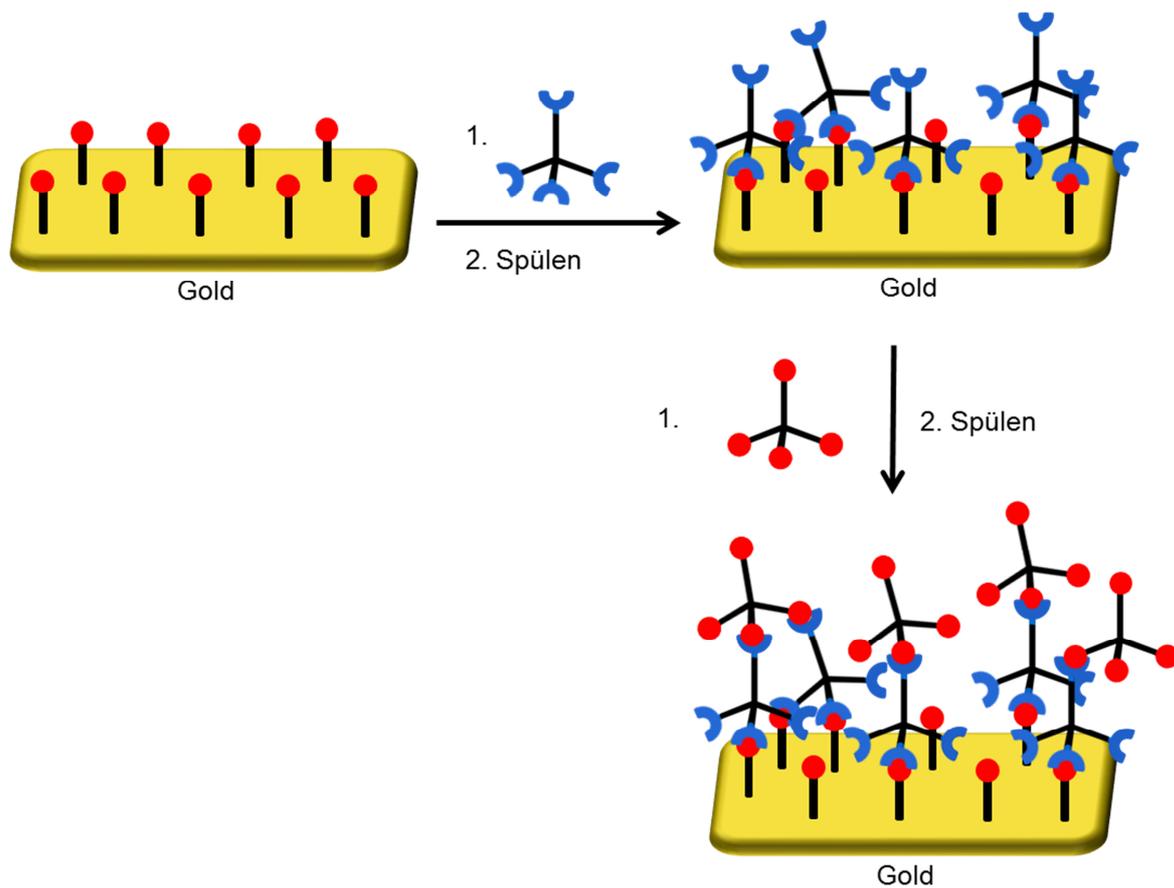


Abbildung 60: Struktur von TPM-Alkin als zwei-dimensionales Schema, drei-dimensionale Struktur und vereinfachtes 3D-Modell.

Grundsätzlich muss zur Herstellung des POF-Films das Substrat entsprechend funktionalisiert sein, d.h. entweder azid- oder alkinterminiert. Für die Herstellung der POF-Filme wurden zwei verschiedene Oberflächenbeschichtungen auf Gold als Startlage getestet, zum einem SURMOF mit Azidgruppen und zum anderem SAMs entweder mit Azid- oder Alkinterminierung. Die erste Schicht wird entsprechend mit dem Gegenstück aufgebaut (siehe Schema 10). Da die Reaktion unter diesen Bedingungen⁽¹⁸⁰⁾ irreversibel ist, kann keine Neuorientierung der Moleküle stattfinden, wenn die Bindung geknüpft ist, deswegen erhält man mit dieser Methode nur amorphe Filme⁽²⁰⁾. Nach dem Aufbringen der ersten Lage, wird gespült und anschließend wird die zweite Schicht aufgebracht. Diese beiden Vorgänge werden wiederholt bis die gewünschte Anzahl an Lagen erhalten wurde.



Schema 10: Aufwachsen des POF-Films im Ibl Verfahren, dargestellt sind die ersten beiden Schritte. Durch Wiederholung dieser beiden Schritte, kann eine beliebige Anzahl an Lagen auf der Oberfläche aufgebracht werden.

In Abbildung 61 sind die für die Ausgangssubstanzen TPM-Azid (14) und TPM-Alkin (15) mit ATR gemessenen Bulk-Spektren gezeigt. Die unterschiedlichen Intensitäten der Banden im ATR-Spektrum beruht auf der unterschiedlichen Opazität der Stoffe. Auf Grund des unterschiedlichen Brechungsindex ist die Eindringtiefe des Infrarotstrahls verschieden (vgl. Kapitel 2.3.4). Die Zuordnungen der Banden sind in Tabelle 17 aufgeführt.

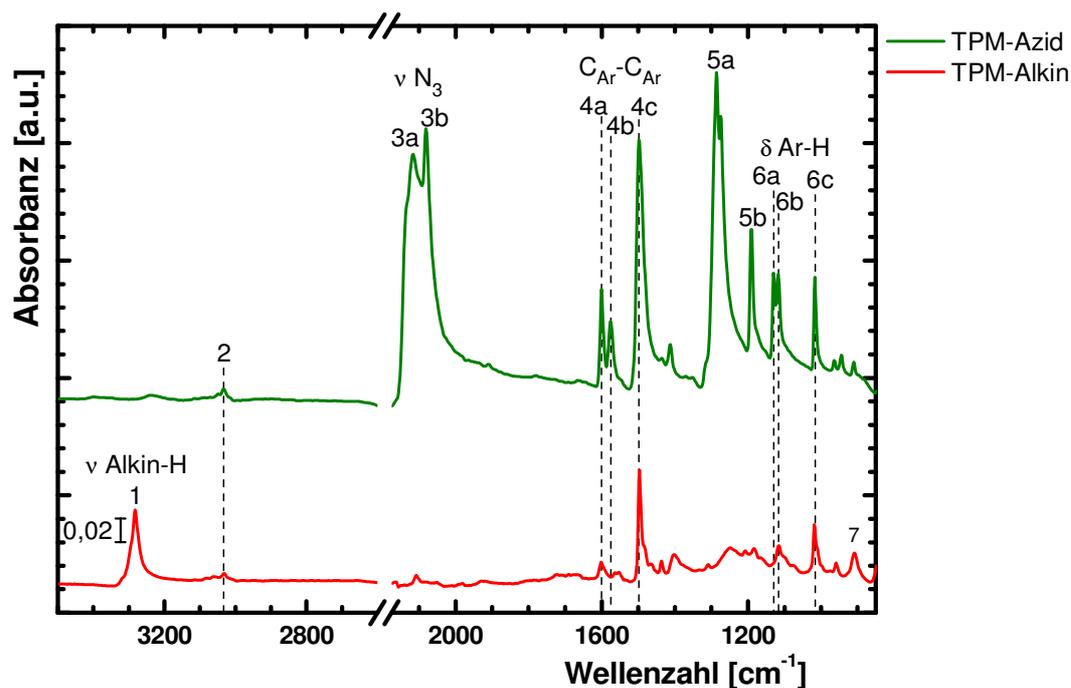


Abbildung 61: ATR-Spektren der Ausgangsmaterialien TPM-Azid (grün) und TPM-Alkin (rot) (Bandenzurordnung in Tabelle 17).

Tabelle 17: Bandenzurordnung für die ATR-Spektren (Abbildung 61) der Ausgangsmaterialien.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung /funktionelle Gruppe	Molekül
1	3283	v Alkin-H	TPM-Alkin
2	3034	v CH _{Ar}	TPM-AZID, TPM-Alkin
3a/b	2116/ 2081	v _{as} -N ₃	TPM-AZID
4a/b/c	1601/ 1575/1499	=C-H und Ring C=C	TPM-AZID, TPM-Alkin
5a/b	1286, 1189	v _s -N ₃	TPM-AZID
6a/b/c	1130, 1116, 1016	δ Ar-H	TPM-AZID, TPM-Alkin
7	908	Alkin	TPM-Alkin

3.3.2.1 Generelle Methode

Die Herstellung der POF-Filme im lbl-Verfahren erfolgte in einer dafür angepassten Apparatur (siehe Abbildung 62). Während der Synthese wurde im unteren Kolben THF am Rückfluss gehalten, der THF-Dampf stieg über das Dampfrohr auf und kondensierte im Rückflusskühler. Das Kondensat wurde im Probenraum gesammelt. Die Reaktanden und der Katalysator wurden über ein Septum konzentriert in den Probenraum zugegeben und wurden dann im Verlaufe der Reaktion durch das kondensierte THF verdünnt. Zwischen den einzelnen Reaktionsschritten wurde die Probe mit THF gespült, dazu wurde das kondensierte

THF im Probenraum gesammelt und vor Zugabe der nächsten Reagenzien wieder abgelassen. Die Synthese erfolgte unter Schutzgas und die Apparatur war an eine Schlenk-Linie angeschlossen, auch die Reaktanden und der Katalysator wurden in THF gelöst unter Stickstoff und Ausschluss von Licht aufbewahrt. Der Kupferkatalysator wurde getrennt von den Reaktanden aufbewahrt, um die im Kapitel 2.2.1 erwähnten ungewünschten Nebenreaktionen beim TPM-Alkin zu vermeiden⁽⁷¹⁾.

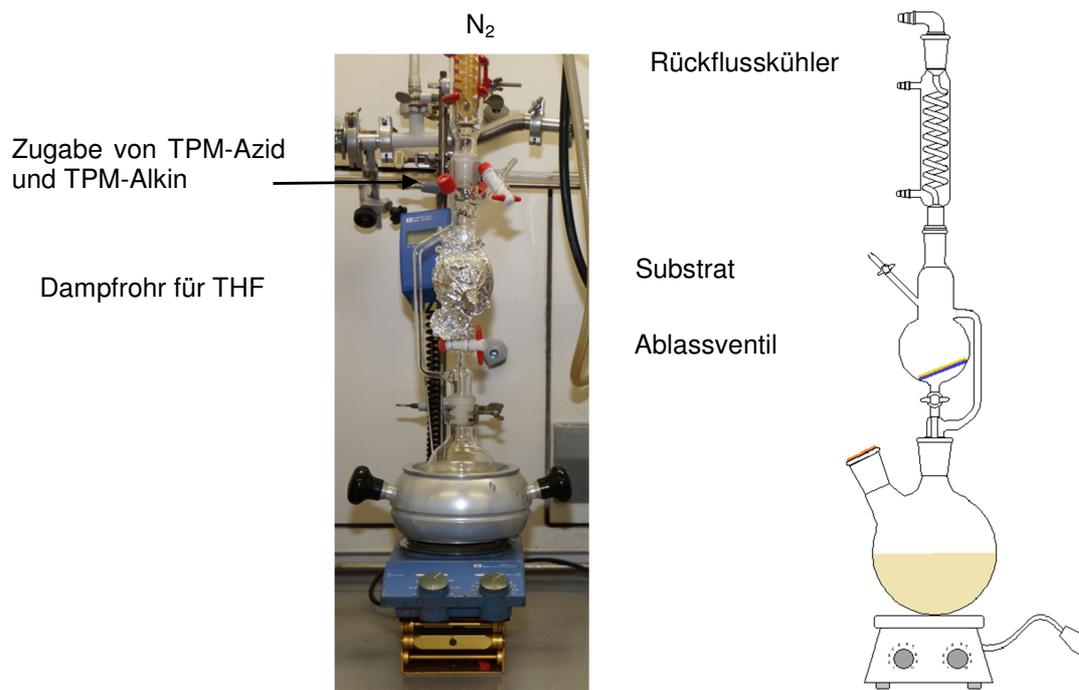


Abbildung 62: Bild und schematische Darstellung der für die POF-Filmsynthese verwendeten Apparatur.

Zur Herstellung der POF-Filme wurden 20,83 mg (0,05 mmol) TPM-Alkin (**15**), 24,22 mg (0,05 mmol) TPM-Azid (**14**) und 18,64 mg (0,05 mmol) Tetrakisacetonitril-kupfer (I) hexafluorophosphat (Cu(I) Kat) jeweils in 50 ml Schlenkkolben eingewogen. Die Kolben wurden je dreimal evakuiert und mit Stickstoff wieder geflutet bevor die Substanzen in jeweils 25 ml wasserfreiem THF gelöst wurden. Die Konzentration der Lösungen betrug 2 mmol/l. In den unteren Kolben der Reaktionsapparatur wurden 300 ml THF vorgelegt und das zu beschichtende Substrat wurde in den Probenraum gebracht. Anschließend wurde die Apparatur dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Beschichtung erfolgte unter Rückfluss des THF und Auffangen des Kondensats im Probenraum. Je nach Startlage auf dem Substrat wurden 1 ml von der Lösung des Reaktanden (entweder TPM-Alkin (**15**) für azidterminiertes Substrat oder TPM-Azid (**14**) für alkinterminiertes Substrat) und 0,5 ml der Cu(I)Kat Lösung zugegeben. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung abgelassen und die Probe durch Auffangen des THF-Kondensats gespült. Wiederum nach 30

Minuten wurde das THF abgelassen und 1 ml der Lösung des folgenden Reaktanden (TPM-Azid (**14**) nach voriger Schicht von TPM-Alkin (**15**) oder TPM-Alkin (**15**) nach voriger Schicht von TPM-Azid (**14**)) und 0,5 ml Cu(I)Kat Lösung wurden in den Probenraum gegeben. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung wieder abgelassen und die vorher beschriebenen Schritte, Spülen und Zugabe neuer Reagenzien, wurden so oft wiederholt bis die gewünschte Anzahl an Lagen erreicht wurde. So weit nicht anders angegeben, wurden acht Lagen auf das Substrat aufgebracht.

Nach erfolgter Beschichtung wurde das Substrat aus der Apparatur entnommen und gründlich mit THF und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

3.3.2.2 *Aufbau auf SURMOF*

Die am IFG hergestellten SURMOFs können mit unterschiedlichen Funktionalisierungen hergestellt werden, unter anderem mit Azid-Gruppen⁽⁸²⁾. Dadurch bieten sich diese SURMOFs als Startschicht für die POF-Synthese an.

Die Beschichtung erfolgte nach der in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen generellen Methode mit TPM-Alkin (**15**) als erste Schicht. Eine mögliche Indizierung der Kristallstruktur auf die Struktur des POF-Films wurde mittels XRD überprüft. Die Struktur des SURMOF zeigte keine Veränderung in der Kristallstruktur nach der Beschichtung, für den POF-Film konnte keine kristalline Struktur nachgewiesen werden.

Für die in Abbildung 63 gezeigten IRRA-Spektren wurden acht Lagen POF auf einen DABDC SURMOF2 aufgebracht. Die IRRA-Messung erfolgte an zwei verschiedenen Stellen des Wafers. Das Spektrum für den unbehandelten SURMOF ist in blau dargestellt. Gegenüber den in etwa 100 nm dicken MOF-Film ist die POF-Schicht mit 8-10 nm relativ dünn und die Intensitäten der Banden ebenfalls recht schwach. In Tabelle 18 sind die Änderungen zwischen den Spektren für SURMOF und POF auf SURMOF angegeben. Bei 2126 cm^{-1} ist eine Schulter zu erkennen, welche den nicht reagierten Azid-, bzw. Alkingruppen zugeordnet werden kann und bei 1017 cm^{-1} ist neben der Bande bei 1026 cm^{-1} eine neue Bande für die Deformationsschwingungen von an aromatischen Molekülen gebundenem Wasserstoff zu erkennen.

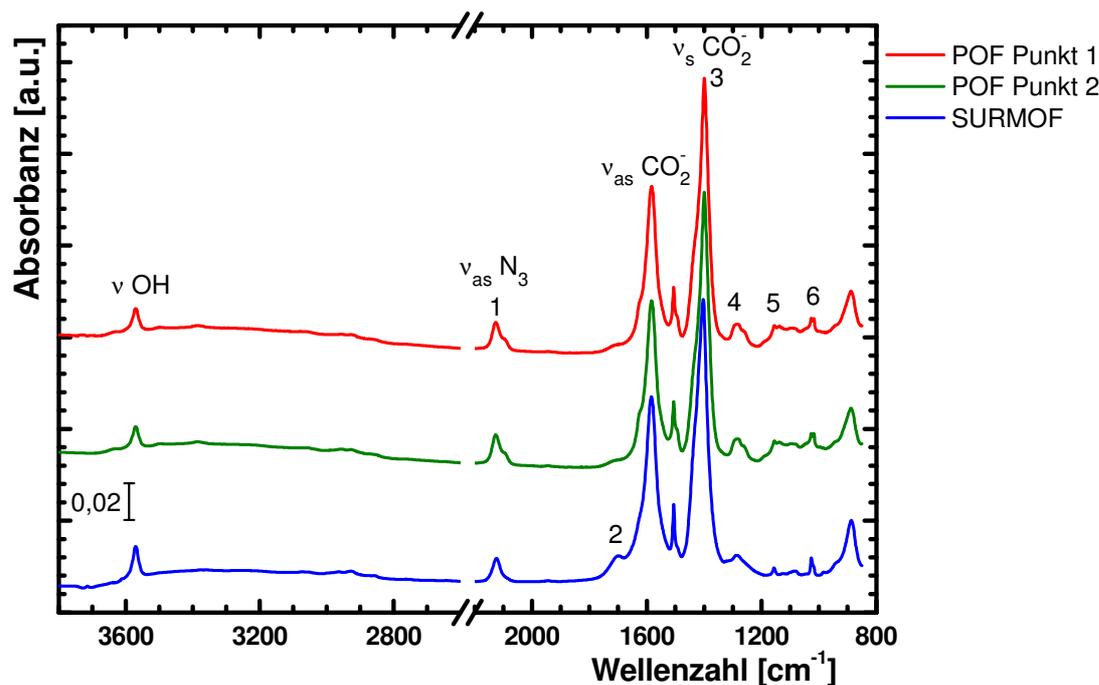


Abbildung 63: IRRA-Spektren eines acht Lagen POF-Film (rot und grün) aufgewachsen auf einen SURMOF, es wurde an 2 verschiedene Punkte gemessen (Bandenzuordnung siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Unterschiede zwischen den Spektren von SURMOF (blau) und SURMOF mit POF-Film (rot und grün) gezeigt in Abbildung 63.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Veränderung gegenüber SURMOF-Spektrum
1	2126	ν_{as} $-\text{N}_3$	Zusätzliche Schulter bei 2093 cm^{-1}
2	1718	ν COOH	Diese Bande kann bei POF auf MOF nicht beobachtet werden
3	1399	ν_{s} COO^-	um 4 cm^{-1} rot verschoben
4	1281	ν_{s} $-\text{N}_3$ ω Alkin-H	Bande breiter und Schulter bei 1261 cm^{-1}
5	1138	δ CH_2 in THF und COOH ν C=O	Neue Bande evtl. von THF in den Poren
6	1017	δ Ar-H	Neue Bande (Doppelbande)

3.3.2.3 Aufbau auf azid- oder alkin-terminierten SAM

In Kapitel 3.1 wurde gezeigt, dass die Oberflächenmodifizierung von alkin- oder azidterminierten SAMs mittels Click-Chemie gut funktioniert. Diese SAMs wurden dann auch als Substrat zur POF-Film Herstellung verwendet. Die Beschichtung erfolgte nach der in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen generellen Methode mit TPM-Alkin (**15**) als erste Schicht für

11-Azidundecanthiol-SAMs (**6**) oder mit TPM-Azid (**14**) als erste Schicht für SAMs von 11-Thioacetyl-undecansäurepropargylamid (**4**). In Abbildung 64 sind die IRRA-Spektren für POF-Filme aufgebaut auf Azid-SAM, blaues Spektrum und auf Alkin-SAM, grünes Spektrum dargestellt. Das Spektrum des POF-Films auf alkinterminierten SAM wurde mit p-pol Licht gemessen und zeigt deswegen höhere Intensitäten und ein besseres S/N. In Tabelle 19 sind die Zuordnungen der Banden aufgeführt.

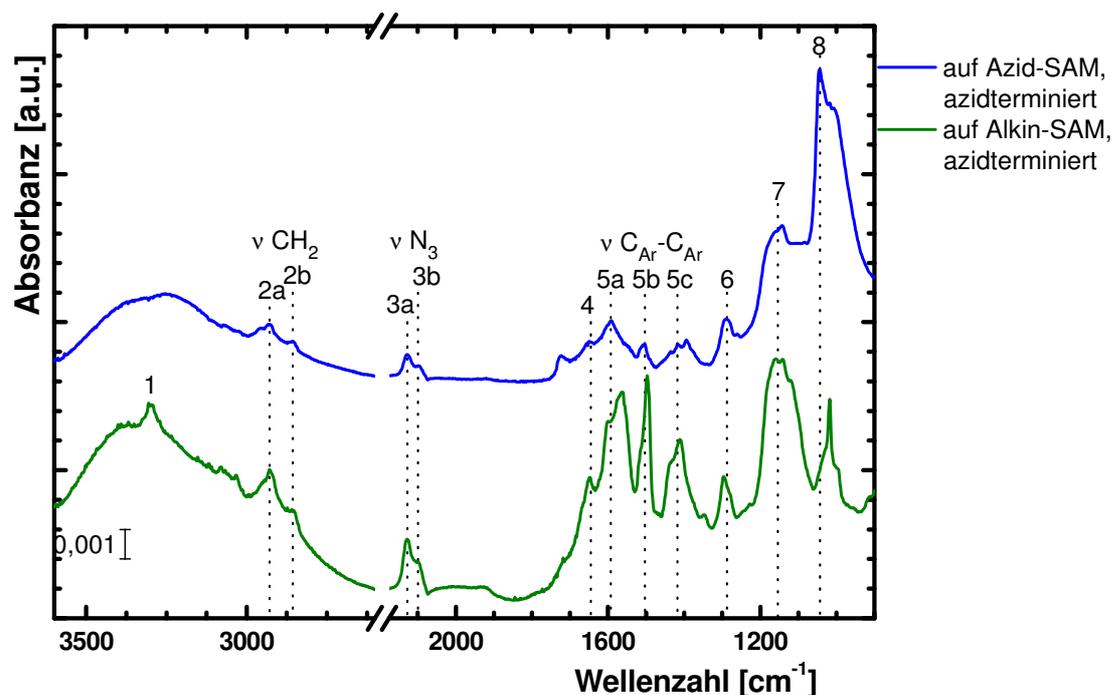


Abbildung 64: IRRA-Spektren von POF-Filmen ausgehend von (a) azidterminierten SAM und (b) alkinterminierten SAM (Bandenzuordnung siehe Tabelle 19) (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

Tabelle 19: Bandenzuordnung für die IRRA-Spektren der POF-Filme auf SAMs (siehe Abbildung 64).

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung / funktionelle Gruppe
1	3300	ν_s Alkin-H
2a/b	2929/2857	ν_{as} CH ₂
3a/b	2128, 2100	ν_{as} -N ₃ ν C≡C
4	1646	ν C=C
5a/b/c	1593, 1504, 1418	=C-H und Ring C=C
6	1288	ν_s , -N ₃ ω C≡C-H
7	1154	δ CH _{Ar}
8	1044	β CH _{Ar}

Zur Bestimmung der Schichtdicke des POF-Films wurde mittels Mikrokontaktstempeln (μcp , *micro contact printing*)^(181, 182) eine strukturierte SAM-Oberfläche angefertigt. Dazu wurde zuerst Decanthiol in Ethanol gelöst und auf einen, mit Linienmuster strukturierten, PDMS-Stempel aufgebracht. Nachdem das Ethanol getrocknet war, wurde der Stempel für 20 Sekunden auf die Oberfläche gedrückt. Anschließend wurde der Stempel vorsichtig wieder angehoben und weggenommen, um das Linienmuster nicht zu zerstören. Überschüssiges Thiol wurde mit viel Ethanol abgewaschen. Danach wurden die Lücken mit Thiolacetatundecansäurepropargylamid aufgefüllt. Auf der CH_3 -Endgruppe des Decanthiol SAMs kann der POF nicht wachsen. Dadurch erhält man klar definierte Bereiche von POF und SAM. Nach Messung mit AFM wurde die Höhe der POF-Schicht über die Auswertung des Höhenprofils bestimmt.

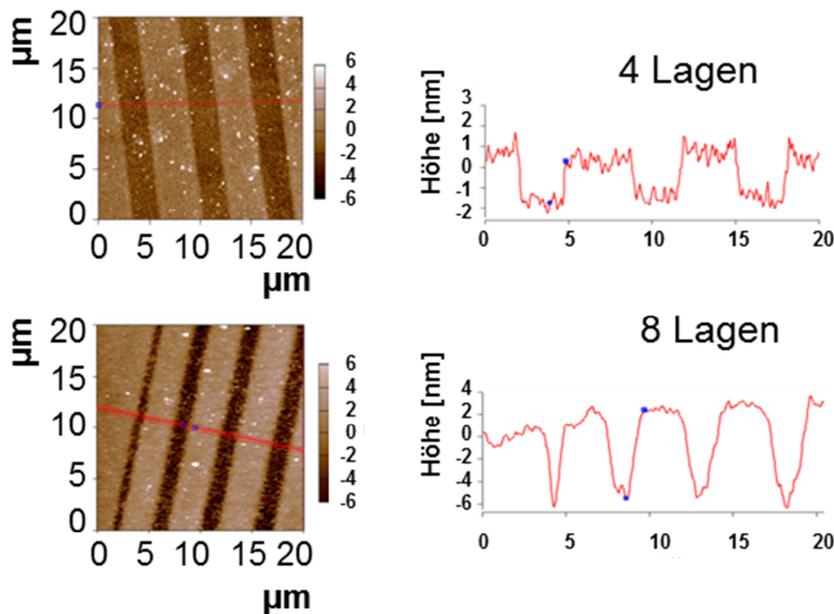


Abbildung 65: Höhenmessung des POF-Films mit AFM an einer strukturierten Probe (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

In Abbildung 65 sind die Ergebnisse für zwei verschiedene POF-Filme gezeigt nach vier Zyklen und nach acht Zyklen. Für den POF-Film nach vier Lagen erhält man drei bis vier Nanometer als Höhe und für den POF-Film nach acht Lagen wurde eine Höhe von acht Nanometer gemessen.

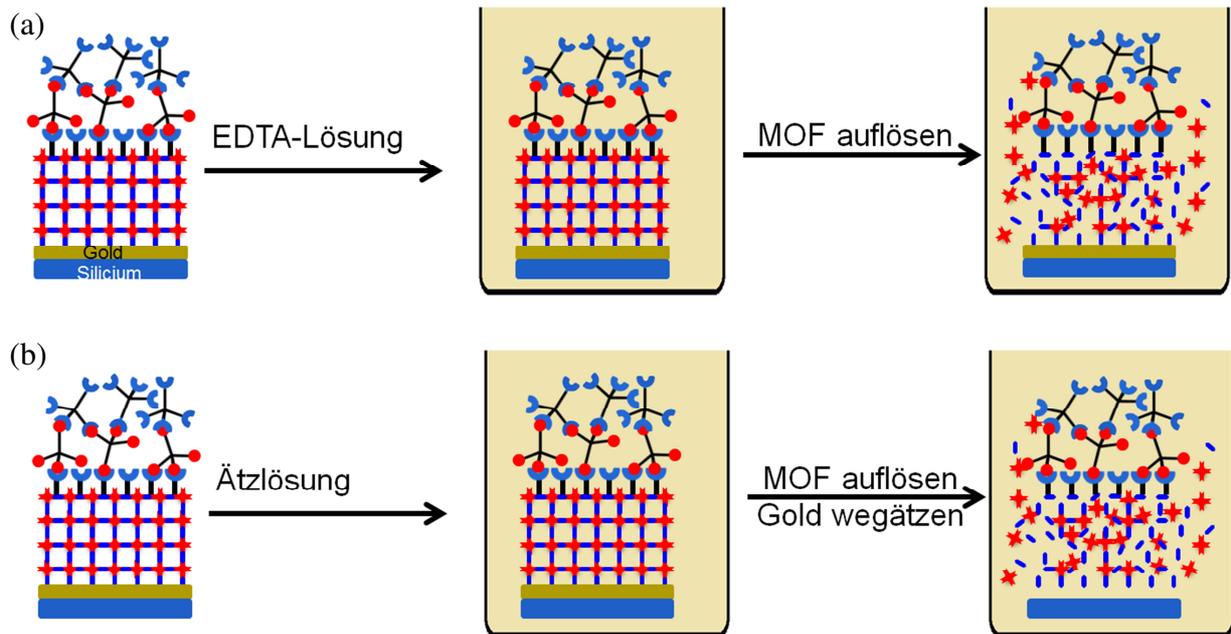
3.3.3 Membranherstellung

Zu Herstellung der Membranen wurden die POF-Filme auf Substrate aufgewachsen, die über eine Opferschicht verfügen. Als Opferschicht wurden SURMOF beschichtete Gold-Si-Wafer getestet. Als Substrate, die selbst eine ablösbare Opferschicht enthalten, wurden Gold-Filme auf Glimmer und Silicium Wafer mit einer Goldschicht aber ohne Titan als Zwischenschicht verwendet (Au/Si). Es zeigte sich, dass die Au/Si Wafer nicht geeignet waren, da die Goldschicht zu schwach an den Siliciumwafer gebunden war und beim Schneiden der Wafer das Gold zum Teil abblätterte. Die Glimmersubstrate haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie mit einer Schere geschnitten werden können und damit einfacher zu bearbeiten sind.

3.3.3.1 SURMOF als Opfersubstrat

Wie schon im Kapitel 3.3.2 Filmherstellung beschrieben, konnte der POF-Film auf einen DA-SBDC-SURMOF 2 aufgewachsen werden. Dieser SURMOF kann gleichzeitig auch als Opferschicht verwendet werden, entweder durch Auflösen in einer mit EDTA⁽⁸⁴⁾ (siehe Schema 11) gesättigten Lösung in Wasser/Ethanol (1:1) oder durch gleichzeitiges Auflösen des SURMOF und der Goldschicht in einer Ätzlösung aus 760 mg (4,81 mmol) Natriumthiosulfat, 13,2 mg (0,031 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(II) trihydrat, 132 mg (0,401 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 1,6 g (28,5 mmol) Kaliumhydroxid⁽¹⁸³⁾ in 40 ml Wasser.

Mit beiden Verfahren konnte ein Ablösen der Membran erreicht werden. Der Nachteil bei diesen Verfahren war, dass die Wafer mit der Membran vollständig in der Lösung untergingen. Nach dem Ablösen schwamm die Membran nicht auf der Lösung auf, sondern blieb in der Nähe des Substrats, bzw. schwamm nach sanftem Rühren in der Lösung. Das Auffangen der Membran gestaltete sich schwierig, da durch die entstehenden Strömungen die Membran anfang sich zu falten. Dadurch konnten häufig nur gerissene oder defekte Membranen erhalten werden.



Schema 11: Membranherstellung durch (a) Auflösen von SURMOF mit EDTA und (b) Wegätzen von Gold und Auflösen des SURMOFs mit Ätzlösung.

In Abbildung 66 ist die ESEM-Aufnahme einer auf einem TEM-Netz aufgefangenen Membran gezeigt. Die Quadrate des TEM-Netzes haben eine Kantenlänge von ca. 50 μm , und mehr als die Hälfte war von der POF-Membran vollständig bedeckt. Gut zu erkennen sind auch die Löcher und Risse in der zum Teil gefalteten Membran. Diese Defekte lassen sich auf Grund des verwendeten Verfahrens nur sehr schwer vermeiden.

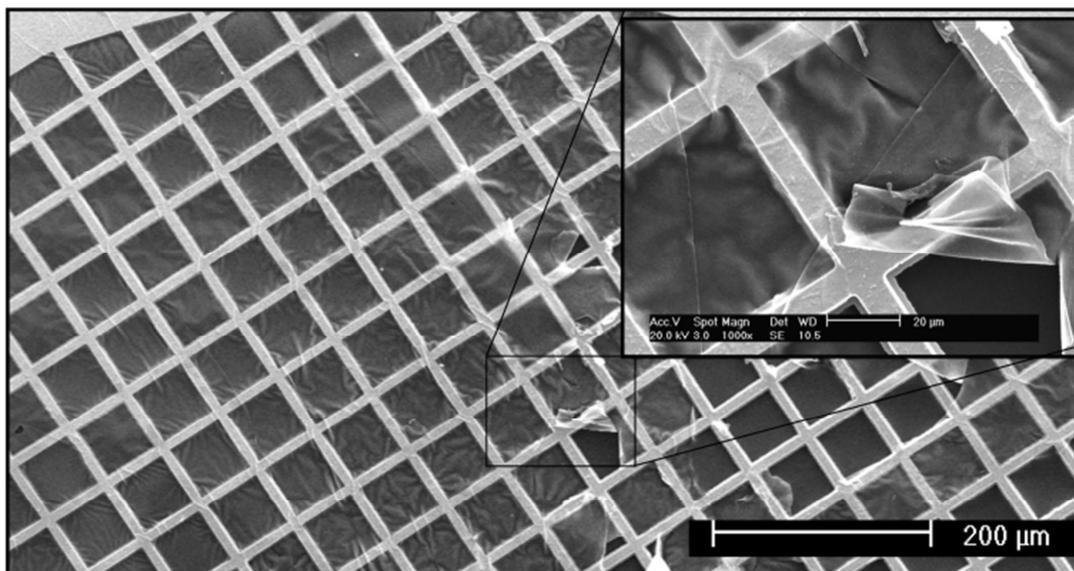
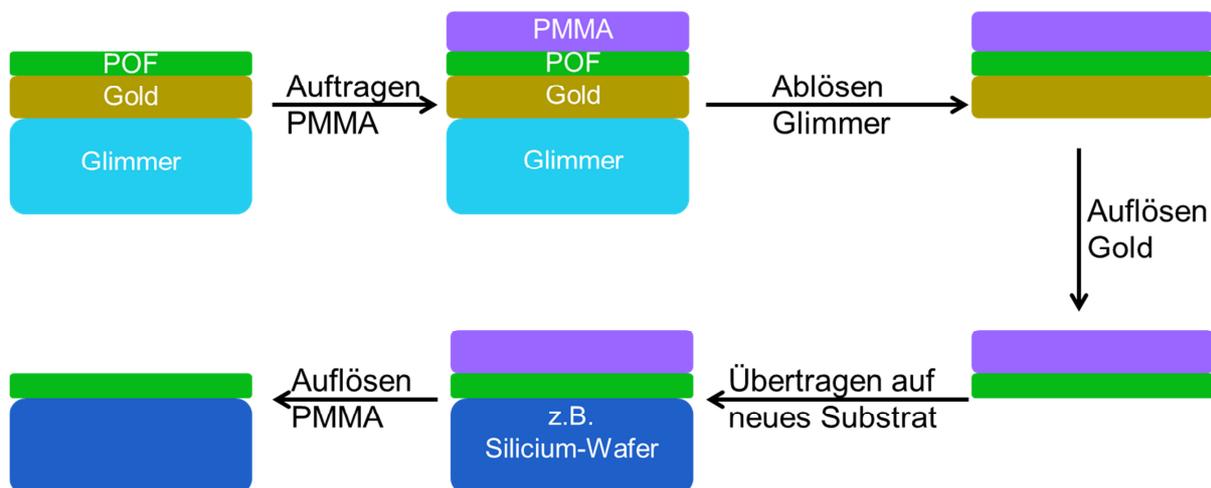


Abbildung 66: ESEM-Aufnahmen einer POF-Membran nach acht Zyklen auf ein TEM-Netz übertragen. Die Übertragung erfolgte mittels der ersten Variante durch auflösen eines SURMOFs (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

3.3.3.2 Glimmer-Substrate mit Gold-Schicht als Opfersubstrat

Auf Grund der Nachteile bei der Herstellung der Membran ausgehend von SURMOF als Opferschicht wurde zusätzlich auch ein erst vor kurzem von Ai et al. veröffentlichtes Verfahren⁽³¹⁾ getestet. Der große Unterschied zu dem vorigen Verfahren ist, dass die Membran während der Übertragung durch ein Polymer geschützt wird. Für das Ablösen wird Gold auf Glimmer als Substrat benötigt. Die Kombination aus Schutzschicht für die Membran und Auflösen von SURMOF mit EDTA, bzw. Ätzlösung, brachte keine guten Ergebnisse. Der SURMOF wurde durch die Schutzschicht gegenüber den Ätzlösungen geschützt und der SURMOF löste sich nur langsam oder gar nicht auf. Deswegen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Das Verfahren mit Polymerschicht und Gold auf Glimmer als Substrat umfasst fünf Schritte: 1. Aufbringen einer Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht zur Unterstützung und zum Schutz der Membran, 2. Ablösen des Glimmer-Substrats von der Goldschicht, 3. Auflösen der Goldschicht und Waschen der Membran, 4. Übertragen der Membran auf das gewünschte Substrat und 5. Auflösen der PMMA-Schutzschicht mit Aceton⁽⁴²⁾ (siehe Schema 12).



Schema 12: Übertragen der POF-Membran ausgehend vom Glimmer-Substrat (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

Für die PMMA-Schicht wurde PMMA (996 kDa) in Ethylacetat ($w(\text{PMMA}) = 4\%$) gelöst. Das Aufbringen erfolgte durch Spincoating. Dazu wurde ein dynamisches Programm verwendet, 10 Sekunden Zeit für die Beschleunigung von 0 auf 4000 u/min, 40 Sekunden halten bei dieser Drehzahl und dann wieder 10 Sekunden Zeit bis zum Stillstand. Das gelöste PMMA wurde auf den Wafer gegeben, bis eine gleichmäßige Benetzung des Substrats

erreicht wurde und sich ein Meniskus ausgebildet hatte. Anschließend wurde das Substrat für 5 Minuten auf 90 °C erwärmt um eine vollständige Verknüpfung und Ausbildung des Polymers zu erlangen. Die Ränder des Glimmers wurden ca. 1 mm breit abgeschnitten, da das PMMA um die Kante fließt und dies die spätere Ablösung des Glimmer-Substrats beeinträchtigt hätte.

Zum Abtrennen des Goldfilms mit POF-Membran und PMMA-Schicht vom Glimmer-Substrat, wurde der Wafer zuerst 5 Minuten auf einer Lösung aus Iod, Kaliumiodid und Wasser (1:4:40 m/m/m) schwimmen gelassen. Danach wurde das beschichtete Glimmer-Substrat weitere 5 Minuten auf einer Lösung aus Kaliumiodid und Wasser (1:10 m/m) ruhen gelassen. Das eigentliche Spalten der Goldschicht vom Glimmer erfolgte, wie in Abbildung 67 gezeigt, durch langsames Eintauchen des Substrates in milli-Q Wasser, dabei löste sich die Gold/POF/PMMA - Membran ab und trieb auf dem Wasser weiter, während der Glimmer zu Boden sank.

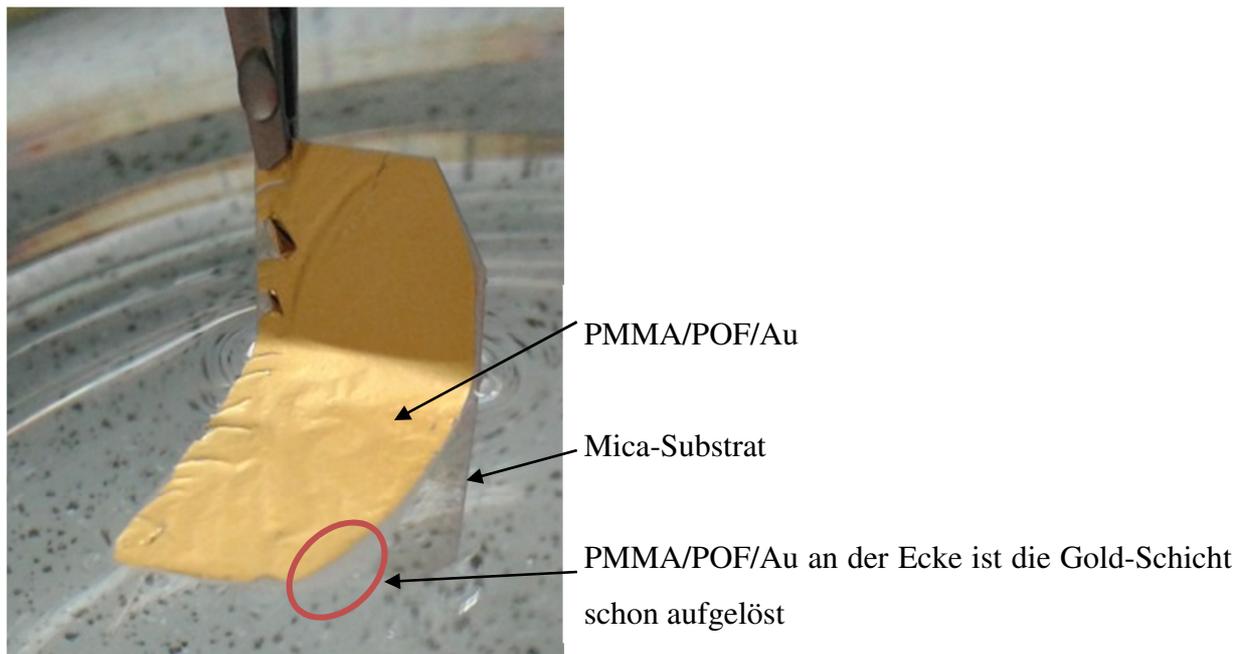


Abbildung 67: Ablösen der PMMA/POF/Au-Schicht vom Glimmer. Die PMMA/POF/Au-Schicht schwimmt auf dem Wasser auf und das Glimmer-Substrat sinkt zu Boden.

Das Gold wurde in der im zweiten Schritt verwendeten Iod-Lösung aufgelöst. Die Übertragung erfolgte durch Aufnehmen der Membran mit einem vorher gereinigtem Siliciumwafer und Transferieren in die Iodlösung. Nach ungefähr 15 Minuten war die Goldschicht komplett aufgelöst und die POF/PMMA - Membranen waren transparent, zeigten aber noch eine Gelbfärbung. Nach dreimaligem Transferieren auf milli-Q Wasser und jeweils

10 Minuten auf der Oberfläche schwimmen lassen, wurden farblose, transparente Membranen erhalten.

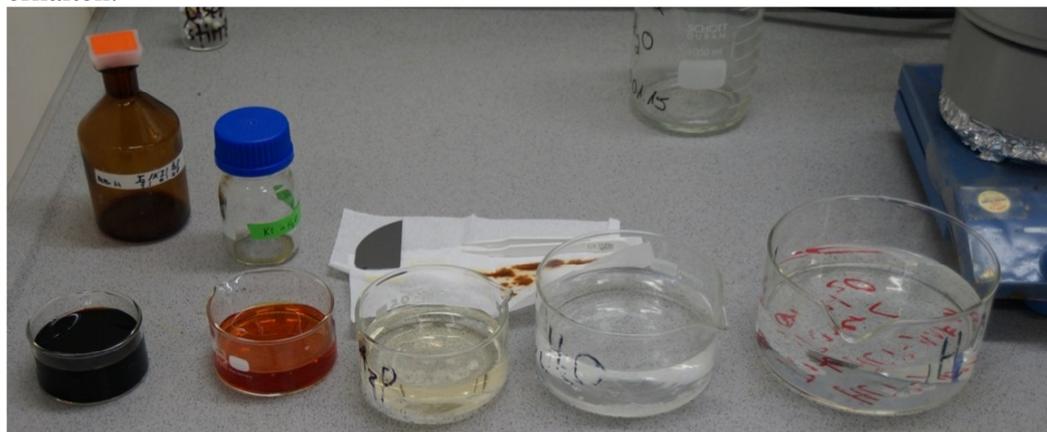


Abbildung 68: Anordnung zum Übertragen der PMMA/POF/Au-Schicht vom Glimmer auf ein gewünschtes Substrat. Links Iod-Lösung, daneben Kaliumiodid-Lösung. Rechts 3 Wasserbehälter zum Abspalten des Glimmers und waschen der Membran.

Die POF/PMMA - Membran konnte auf nahezu alle gewünschten wasserstabilen Substrate übertragen werden. Dazu wurde die POF/PMMA - Membran mit dem Substrat aus dem Wasser aufgenommen. Das PMMA wurde, nach Trocknen der POF/PMMA - Membran auf dem Substrat, mit Aceton aufgelöst. Dazu wurde das Substrat mit der POF/PMMA - Membran dreimal je 10 Minuten in Aceton eingelegt und anschließend mit Aceton und Ethanol gespült, sowie im Stickstoffstrom getrocknet. Bisher zum Übertragen der POF-Membran verwendete Substrate waren: PAN/PDMS TLC-Materialien für die Permeationsmessungen, TEM-Netzchen für die HIM- und die ESEM-Bilder, Au/Ti/Si-Wafer für IRRAS-, Raman- und Kontaktwinkelmessungen, Objektträger für die Fluoreszenzmikroskopie.

3.3.3.3 Analytik der POF-Membranen

Die erhaltenen POF-Membranen wurden mit Hilfe von Infrarotspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Ellipsometrie, Gaspermeationsmessungen, Elektrochemie und Helium-Ionen-Mikroskopie charakterisiert.

3.3.3.3.1 Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung der Membran wurden IRRA-Spektren aufgenommen und mit den direkt auf Gold gewachsenen POF-Filmen verglichen. In Abbildung 69 ist das IRRA-Spektrum einer Membran nach acht Lagen übertragen per Glimmer-Methode auf einen Gold-Si-Wafer dargestellt. Die Membran wurde nach der generellen Methode auf einen Alkin-SAM

hergestellt. Es sind die gleichen Banden zu beobachten wie bei den POF-Filmen (vgl. Abbildung 64). Die Bandenzuordnungen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

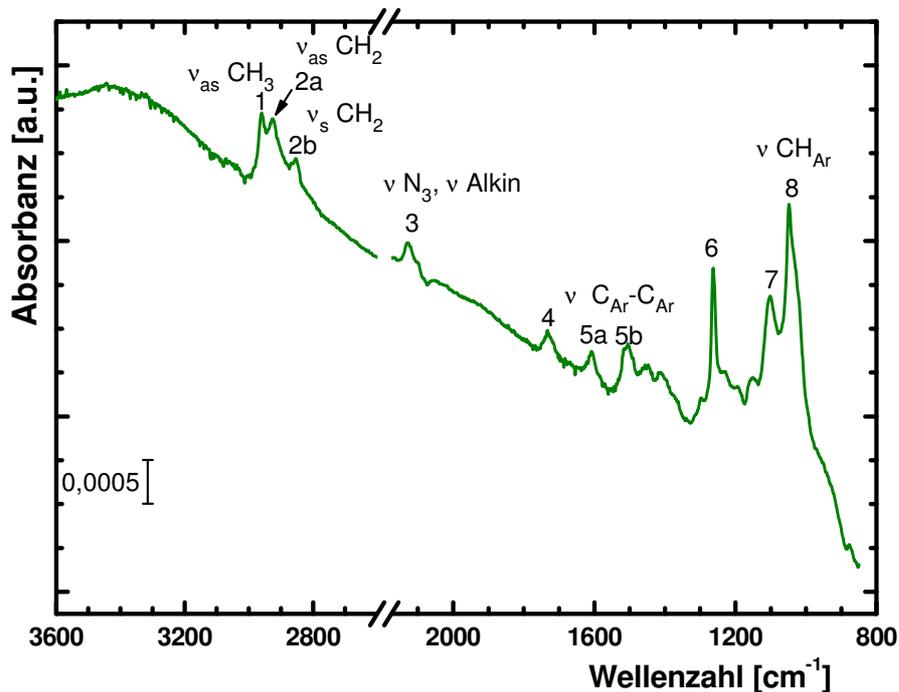


Abbildung 69: IRRA-Spektrum einer acht Lagen POF-Membran übertragen mit der Glimmer-Methode auf einen Gold-Si-Wafer (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

Tabelle 20: Bandenzuordnung für das in Abbildung 69 gezeigte IRRA-Spektrum einer POF-Membran.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung / funktionelle Gruppe	
1	2960	v	CH ₂ von THF-Resten
2a/b	2925/2853	v _{as} /v _s	CH ₂
3	2128	v _{as}	-N ₃
		v	C≡C
4	1732	v	C=O
5a/b	1607, 1504		=C-H und Ring C=C
6	1262	v _s	-N ₃
		ω	C≡C-H
7	1102	v	C-O von THF-Resten
8	1048	β	CH _{Ar}

In Abbildung 70 sind die IRRA-Spektren für einen SURMOF und für eine POF-Membran hergestellt nach der generellen Methode ausgehend von einem SURMOF als Substrat gezeigt. Die Übertragung der POF-SURMOF Membran erfolgte nach der Glimmer-Methode. Das blaue Spektrum zeigt den reinen SURMOF vor der POF-Beschichtung. Das Grüne Spektrum

wurde für die übertragene POF-SURMOF Membran erhalten. Die Banden des SURMOF sind in beiden Spektren deutlich zu beobachten. Analog der POF-Filme auf SURMOF können die Banden des POF-Films wegen der Intensitätsunterschiede nicht gut beobachtet werden (vgl. Abbildung 63).

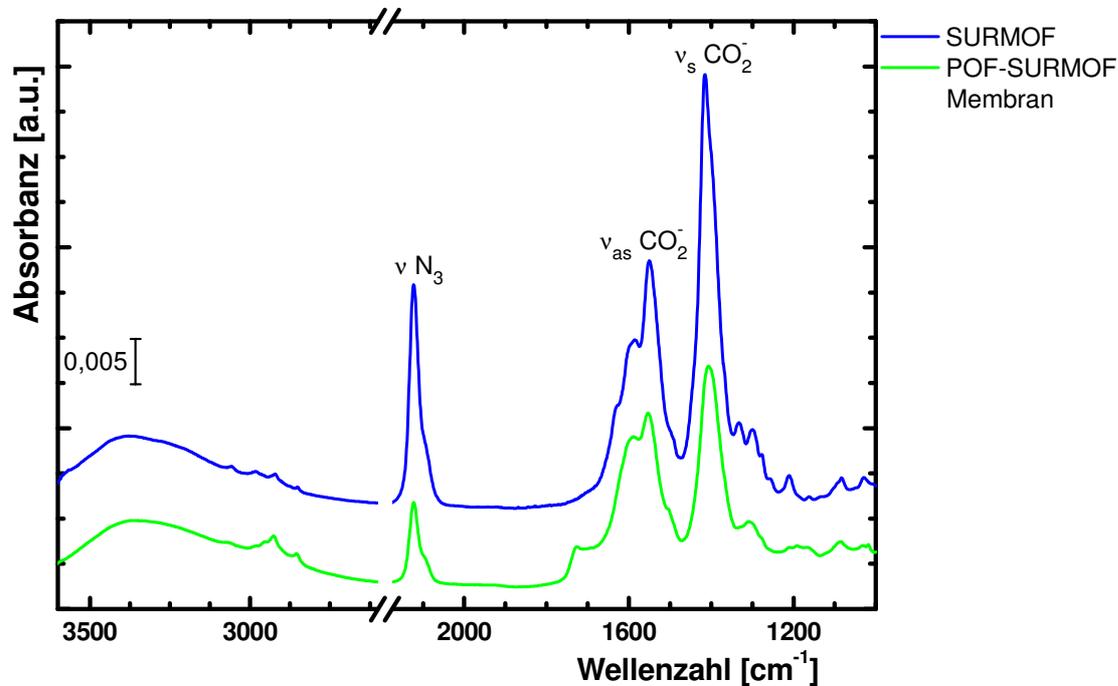


Abbildung 70: IRRA-Spektrum einer acht Lagen POF-Membran (grün) aufgewachsen auf einen SURMOF nach übertragen mit der Glimmer-Methode auf einen Gold-Si-Wafer. Der SURMOF ist auch nach der Übertragung noch vorhanden und die Banden sind deutlich im Spektrum zu erkennen. Zum Vergleich ist in blau das Spektrum des reinen SURMOFs gezeigt.

3.3.3.3.2 AFM-Messungen

Zur Bestimmung der Dicke einer Membran wurden AFM-Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine Membran mit acht Lagen auf einen Gold-Si-Wafer übertragen. Die Messung erfolgte über die Kante der Membran. Wie in Abbildung 71 und Abbildung 72 zu sehen, beträgt die Höhendifferenz zwischen der Goldoberfläche und der Oberfläche der Membran ca. 10 nm.

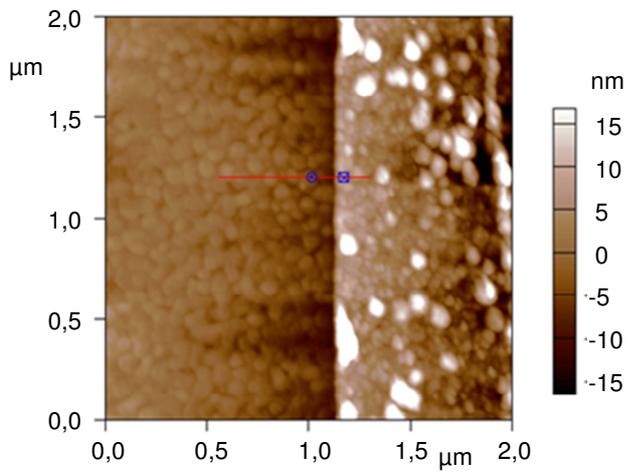
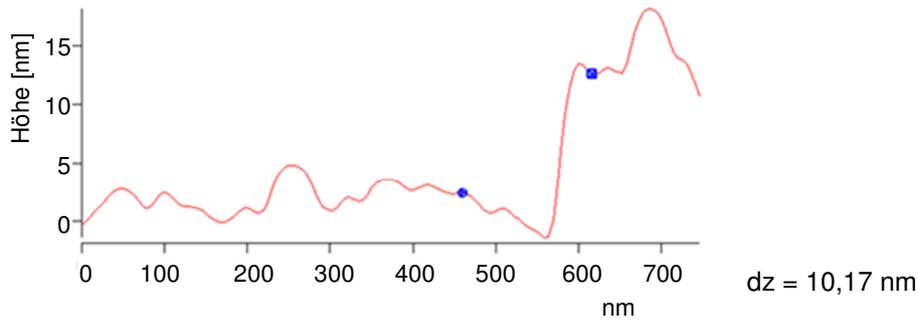


Abbildung 71: Höhenmessung des POF-Films mit AFM an einer Kante von einer Membran übertragen auf einen Gold-Si-Wafer (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

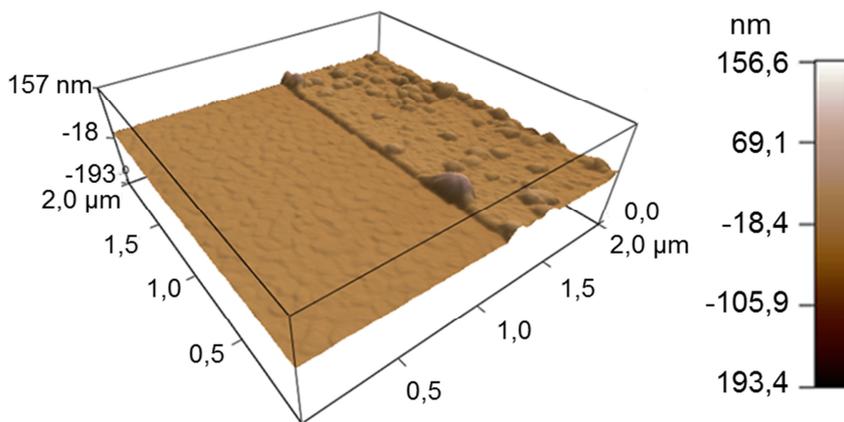


Abbildung 72: 3D AFM Bild einer 8 Zyklen Membran übertragen auf einen Gold-Si-Wafer, klar zu erkennen ist die Kante der Membran (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

3.3.3.3 Ellipsometrie

Zusätzlich zu den AFM-Messungen wurden Ellipsometriemessungen zur Bestimmung der Dicke einer POF-Membran nach acht Lagen eingesetzt. Dazu wurde die Membran auf einen Gold-Si-Wafer übertragen. Eine Hälfte des Gold-Si-Wafers blieb unbedeckt und diente als Referenz und Basisschicht für die späteren Berechnungen der Void-Schicht. Der freie Teil des Gold-Si-Wafers wurde einmal gemessen, die Membran wurde an sechs verschiedenen Positionen gemessen, dazu wurde der Wafer auch gedreht. Das Modell wurde wie in den Grundlagen beschrieben aufgebaut (vgl. Kapitel 2.4.3 und Abbildung 23).

In Tabelle 21 sind die Messwerte für die einzelnen Punkte gezeigt. Die große Streuung kommt unter anderem durch während der Übertragung eingeschlossene Luftblasen unter der Membran oder durch Falten und damit einhergehenden Änderungen im Brechungsindex zustande. Bei solch dünnen Systemen, mit Dicken kleiner zehn Nanometer, ist die gleichzeitige Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke nicht möglich⁽¹⁰⁵⁾. Daher muss zur Schichtdickenbestimmung der Wert für n abgeschätzt werden, damit entsteht dann auch eine gewisse Unsicherheit des Verfahrens. Der Wert für den Absorptionsindex k wird auf null gesetzt, weil davon ausgegangen wurde, dass der Film transparent ist und keine Strahlung, im verwendeten Wellenlängenbereich von 414,4 nm bis 751,8 nm, absorbiert wurde.

Tabelle 21: Einzelergebnisse der Ellipsometriemessungen für eine Membran mit acht Lagen.

Messpunkt	Dicke (nm)
1	10,7
2	5,7
3	3,2
4	8,6
5	6,1
6	8,5
Durchschnitt	$7,1 \pm 2,4$

Der Durchschnittswert von $7,1 \text{ nm} \pm 2,4 \text{ nm}$ liegt im Bereich der aus den AFM-Messungen erhaltenen Höhe.

3.3.3.3.4 Gaspermeationsmessungen

Die abgelösten Membranen können aufgrund ihrer Eigenschaften für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden. Eine der denkbaren Anwendungen sind Gastrennungen und Gasreinigung⁽¹⁹⁾.

Um die Möglichkeiten zur Gastrennung zu testen, sind Gaspermeationsmessungen nötig. Diese Gaspermeationsmessungen wurden am Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung durchgeführt⁽⁴²⁾. Zur Durchführung der Messungen wurden die Membranen, wie im Kapitel 3.3.3.2 beschrieben, auf Trägermembranen übertragen.

Die Permeationsmessungen wurden für acht verschiedene Gase mit unterschiedlichem kinetischen Durchmesser durchgeführt: Helium (2,60 Å), Wasserstoff (2,89 Å), Kohlenstoffdioxid (3,30 Å), Argon (3,42 Å), Sauerstoff (3,46 Å), Stickstoff (3,64 Å), Methan (3,80 Å) und Ethan (4,43 Å)⁽¹²³⁾.

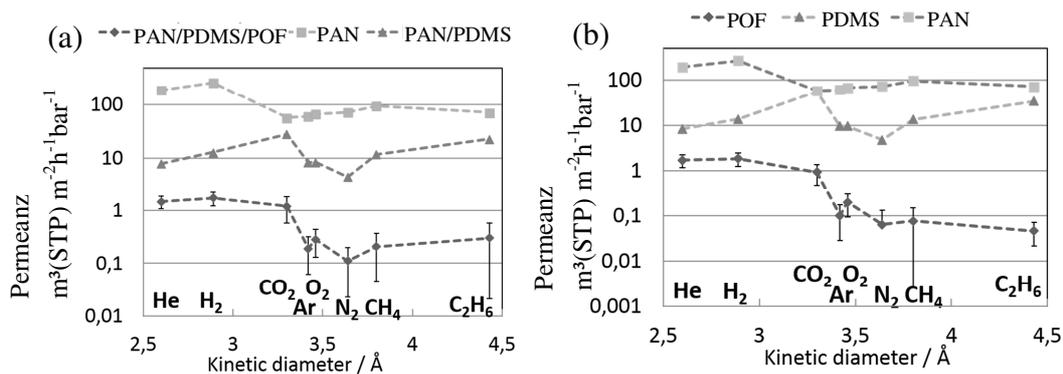


Abbildung 73: Ergebnisse für die Gaspermeationsmessungen. In (a) ist die Permeation der verschiedenen Gase für die 3 verschiedenen TFC-Systeme, POF auf PDMS und PAN, PDMS auf PAN und PAN alleine, dargestellt. In (b) werden die Werte nach Korrektur gezeigt, d.h. der Einfluss der PDMS/PAN Trägerschicht, bzw. der PAN Trägerschicht auf die oberste Schicht wurde rausgerechnet, um die Werte zu erlangen, die man für die POF-Membran, bzw. PDMS-Membran ohne Trägerschicht bekommen würde⁽⁴²⁾.

Die erhaltenen Messwerte geben die Permeanz K ⁽¹²¹⁾ für das 3-Schicht System POF/PDMS/PAN wieder (siehe Abbildung 73(a)). Die Werte für die POF-Membran alleine, können durch folgende Beziehung berechnet werden, analog zu in Serie geschalteten Widerständen⁽³¹⁾.

$$1/K_{\text{POF/PDMS/PAN}} = 1/K_{\text{POF}} + 1/K_{\text{PDMS/PAN}} \quad (13)$$

Die korrigierten Werte sind in Abbildung 73(b) dargestellt.

Beim Übertragen der Membran auf die Supportmembran können Defekte entstehen. Dadurch ist dann die Bedeckung des Trägermaterials nicht mehr bei 100% und die gemessene

Permeanz entspricht nicht der Permeanz von POF/PDMS/PAN. Zur Korrektur der Werte wird folgende Formel verwendet⁽³¹⁾:

$$K_{\text{Messung}} = K_{\text{POF/PDMS/PAN}} \cdot A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}} + K_{\text{PDMS/PAN}} \cdot (1 - A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}}) \quad (14)$$

Bzw. nach Umstellung zu $K_{\text{POF/PDMS/PAN}}$ ergibt sich:

$$K_{\text{POF/PDMS/PAN}} = [K_{\text{Messung}} - K_{\text{PDMS/PAN}} \cdot (1 - A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}})] / (A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}}) \quad (15)$$

Das Verhältnis $A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}}$ gibt den Bedeckungsgrad der POF-Membran auf dem Trägermaterial an. Dieser Wert kann nur geschätzt werden, aber bei zu niedrigen Werten werden die errechneten Werte negativ (siehe Abbildung 74). Bei der dort getesteten Membran werden die Permeanzwerte von Ethan für ein Verhältnis von $A_{\text{POF/A_{PDMS/PAN}}}$ < 98,4 % negativ und somit muss mehr als 98,4 % der Trägermembran mit der POF-Membran bedeckt sein, soweit die Annahmen für die verwendete Formel zutreffen. Die Gaspermeanzmessungen wurden für mehrere POF-Membranen auf PDMS/PAN durchgeführt, dabei wurden auch Bedeckungsraten von 100% erreicht. Für jede Membran wurden beim Aufbau acht Zyklen durchgeführt.

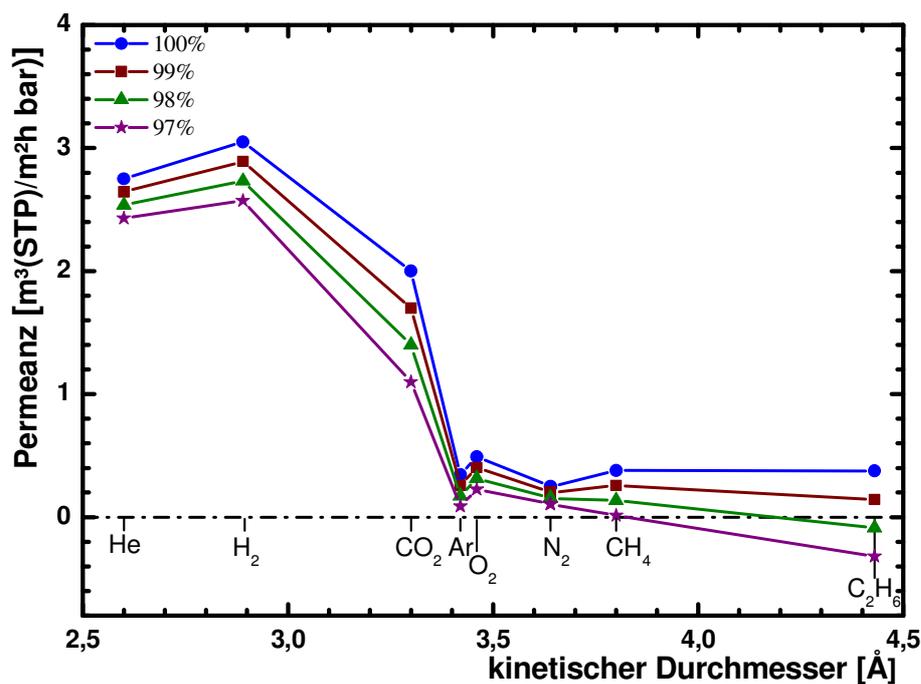


Abbildung 74: Berechnung der Permeanz einer POF-Membran Korrektur der Bedeckung, für zu kleine Bedeckungsgrade werden die Werte negativ, grüne und lilafarbene Kurve.

Um verschiedene Membranmaterialien miteinander vergleichen zu können, wird in der Literatur die Gaspermeabilität P verwendet^(32, 184), diese ergibt sich aus der Permeanz K (auch als Durchlässigkeit bezeichnet)^(185, 186) durch Multiplikation mit der Membrandicke d .

$$P = d \cdot K \quad (16)$$

Die Einheit der Gaspermeabilität ist das Barrer, bzw. in SI-Einheiten:

$$1 \text{ Barrer} = 7,50062 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ s/kg} \quad (17)$$

Die Angabe STP bezieht sich auf die Verwendung von Normbedingungen für das Gasvolumen, damit kann $\text{m}^3(\text{STP})$ auch als Stoffmenge angesehen werden.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung von Membranen ist die Selektivität $\alpha_{A/B}$ ⁽³²⁾. In Abbildung 75 sind die idealen Selektivitäten von $\text{H}_2/\text{Gas(X)}$ aufgeführt.

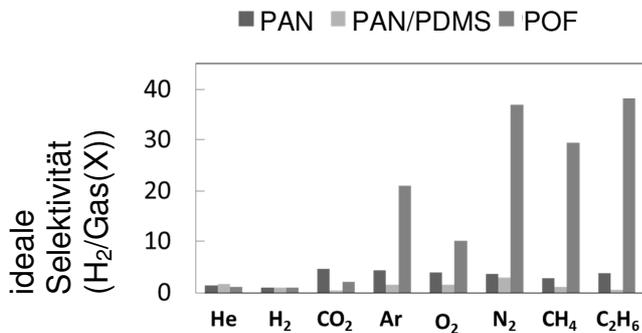


Abbildung 75: Gezeigt sind die ideale Selektivitäten der POF-Membran für Wasserstoff im Vergleich zu Gas(X) (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

Die ideale Selektivität gibt das Verhältnis der Permeabilität zweier einzeln gemessenen Gase zueinander an und ist ein wichtiger Wert zur Beurteilung wie geeignet eine Membran für die Gastrennung ist⁽¹²¹⁾.

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B \quad (18)$$

Von Robeson wurde 1991 eine empirische obere Grenze für das Verhältnis von Selektivität zur Permeabilität für Polymermembranen gefunden⁽¹⁸⁷⁾, Freeman gelang es 1999 die dazugehörige Theorie zu entwickeln⁽³²⁾. Die obere Grenze wurde 2008 von Robeson angepasst an neue Forschungsergebnisse, da mit neuen Polymersysteme höhere Werte mittlerweile möglich sind⁽³³⁾. Trägt man die Selektivität über die Permeabilität auf, entspricht die obere Grenze einer Linearen mit negativer Steigung, d.h. für größere Permeabilitätswerte sinkt die Selektivität. Diese Grenze wurde für viele Trennprobleme zweier Gase aufgestellt auch für die in dieser Arbeit untersuchten Gemische O_2/N_2 und H_2/N_2 . Für die ideale Selektivität von H_2/N_2 erhält man für die vorgestellte Membran einen Wert von ca. 36 (siehe auch Abbildung 73c). Wird die gemessene Permeabilität von ca. vier Barrer mit einbezogen, ist die POF-Membran für das System H_2/N_2 noch weit entfernt vom momentan Stand der Technik mit Selektivitätswerten um die tausend für solche kleine Permeabilität, dargestellt als grüner Punkt in Abbildung 76(a).

Betrachtet man jedoch das System O_2/N_2 mit dem Wert 6 für die ideale Selektivität bei ca. 0,6 Barrer an Permeabilität liegt die entwickelte Membran im Bereich der bis 2008 veröffentlichten Werte⁽³³⁾, dargestellt in Abbildung 76(b) als grüner Punkt.

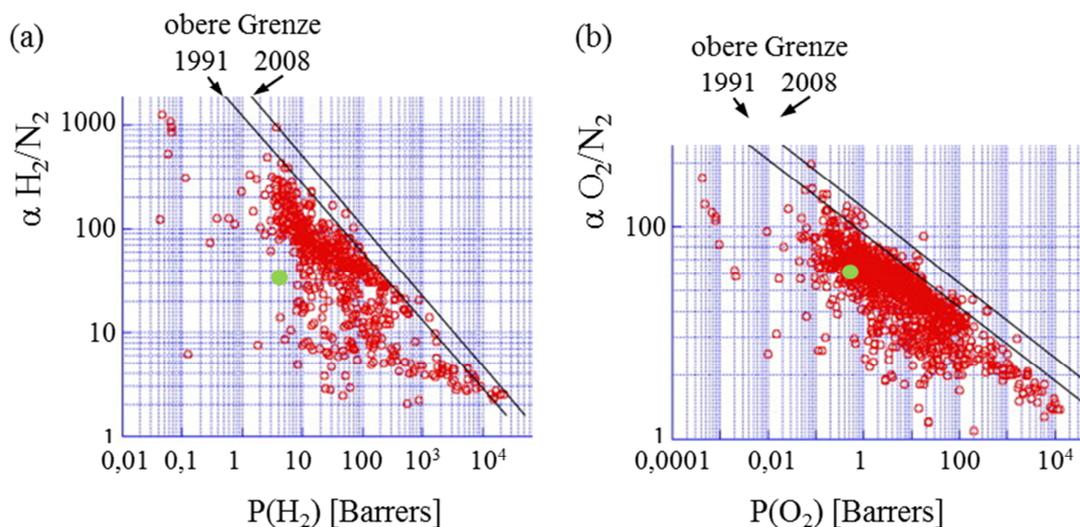


Abbildung 76: Oberes Limit für Selektivität gegen Permeabilität für (a) $\alpha H_2/N_2$ vs. $P(H_2)$ und (b) $\alpha O_2/N_2$ vs. $P(O_2)$, der grüne Punkt entspricht den gemessenen Werten für POF-Membranen (Abbildung modifiziert aus Literatur⁽³³⁾).

3.3.3.3.5 Elektrochemie - Cyclovoltammetrie

In Kapitel 3.3.3.3.4 konnte bei den Gaspermeationsmessungen schon gezeigt werden, dass die Membran nahezu defektfrei auf die gewünschten Substrate übertragen wurden. Zur weiteren Überprüfung wurden in der Gruppe „Elektrochemie mit SURMOFs“ cyclovoltammetrische Messungen an übertragenen Membranen durchgeführt. Die Messungen wurden mit einer Scanrate von 0,1 V/s durchgeführt. Die Porengröße der Membran war für die verwendete elektroaktive Spezies, Ferrocen 2,85 mmol/L, in 4% Ethanol, bzw. für den unterstützenden Elektrolyt [BMIM][NTf₂] zu gering. Solange die Membran defektfrei war, konnte das Ferrocen die Elektrodenoberfläche nicht erreichen und weder oxidiert noch reduziert werden. Dadurch konnte auch kein Stromfluss im Cyclovoltammogramm (CV) beobachtet werden. Bei Defekten wäre die Membran durchlässig für den Stofftransport und dies würde sich durch einen ansteigenden Stromfluss bemerkbar machen. In Abbildung 77 ist das Cyclovoltammogramm von reinem Gold (weiße Kreise (○)) gezeigt, der Oxidations- und der Reduktionspeak sind deutlich zu erkennen, das Cyclovoltammogramm an einem mit POF-Membran belegtem Gold-Si-Wafer (graue Punkte ●) zeigt im Vergleich dazu keine Maxima oder Minima.

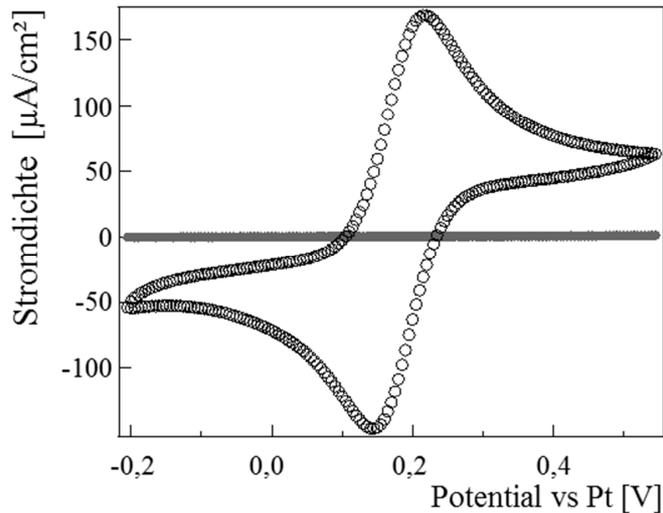


Abbildung 77: CV von reinem Gold (weiße Kreise (○)) und Gold mit POF-Membran (graue ausgefüllte Kreise (●)). Scanrate für beide Messungen bei 0,1 V/s (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

In Abbildung 78 ist das CV des Gold-Si-Wafers mit POF-Membran vergrößert dargestellt. Der Stromfluss war nur sehr gering, in der Größenordnung von wenigen hundert Nanoampere pro Quadratzentimeter.

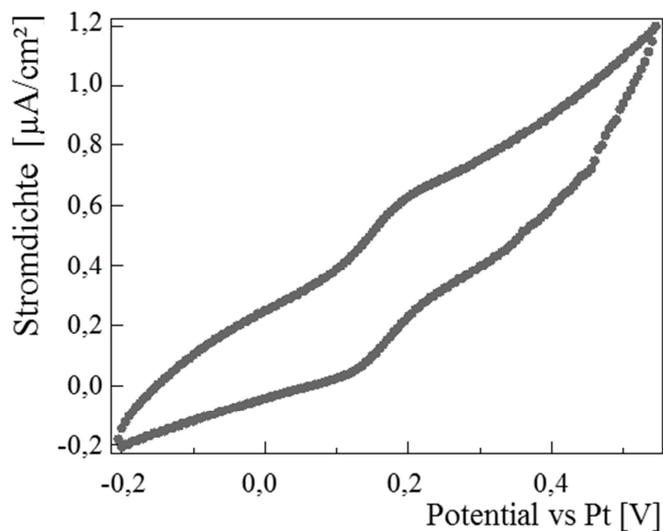


Abbildung 78: CV an einem Gold-Substrate auf das eine POF-Membran übertragen wurde. Es kann nur ein sehr geringer Stromfluss beobachtet werden (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

Dieser sehr geringe Stromfluss ist ein Hinweis, dass die Membran nahezu defektfrei, d.h. ohne Risse oder Löcher, übertragen wurde. Dies ist in Übereinstimmung mit den schon in Kapitel 3.3.3.3.4 ermittelten Wert von mindestens 98,4% für die Bedeckungsrate der POF-Membran auf dem Trägermaterial.

3.3.3.3.6 Helium-Ionen Mikroskopie (HIM)

Für die HIM-Aufnahmen wurde die Membran auf ein TEM-Netz übertragen. Das PMMA wurde mit Aceton aufgelöst und die Trocknung erfolgte in einem Kritischen-Punkt-Trockner mit überkritischem Kohlenstoffdioxid. Die Messung und die Trocknung wurden an der Universität Bielefeld durchgeführt.

Auf den Bildern ist die freistehende Membran zu erkennen, die Öffnungen des TEM-Netz werden überspannt und es sind nur wenige Risse zu erkennen, kleinere Löcher oder andere Defekte sind auf den HIM-Bildern nicht zu erkennen (vgl. Abbildung 79).

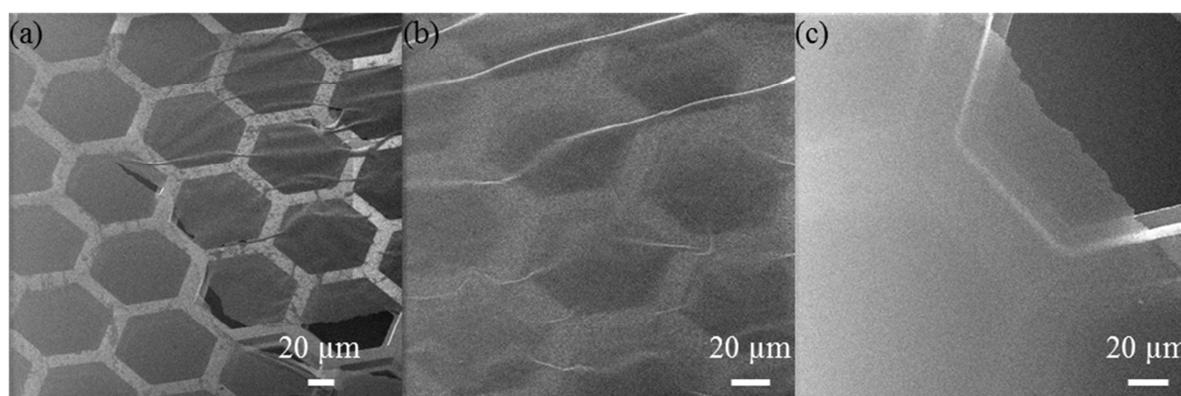


Abbildung 79: HIM-Aufnahmen einer POF-Membran nach 8 Zyklen übertragen auf ein TEM-Netz (Abbildung nach Lindemann et al.⁽⁴²⁾).

3.3.4 Oberflächenmodifikation Endcapping

Zur nachträglichen Modifizierung der POF-Oberfläche und somit zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel der Benetzbarkeit, wurde die Thiol-Yne Reaktion eingesetzt⁽⁷⁰⁾. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche ist für viele Anwendungen interessant, zum Beispiel Anwuchs verhindernd (*antifouling*)⁽¹⁸⁸⁻¹⁹⁰⁾. Durch die nachträgliche Oberflächenmodifikation kann man diese gezielt steuern^(24, 191).

3.3.4.1 Oberflächenmodifikation über Thiol-Yne Reaktion

Für die Thiol-Yne Reaktion wurde ein Tropfen einer thiolhaltigen Lösung auf die Membran aufgebracht und anschließend mit einem Quarzglas abgedeckt. Dadurch wurde der Tropfen gleichmäßig über die komplette Probe verteilt. Die Reaktion erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 250 \text{ nm}$; $E = 4,1 \text{ MW/cm}^2$) für 60 Sekunden. Im Anschluss wurde die Membran sorgfältig mit Lösungsmittel gespült und im Stickstoffstrom getrocknet⁽¹⁹¹⁾.

Die Modifikationen der Membranen wurden sowohl vor Übertragung, als auch nach der Übertragung auf andere Substrate, wie zum Beispiel Gold-Si-Wafer oder Objektträger getestet.

Zur Herstellung einer hydrophoben Oberfläche wurde eine Lösung von 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluordecanthiol 10%_{v/v} in Ethanol verwendet und im Anschluss wurde mit Ethanol und Aceton gespült.

Zur Herstellung von hydrophilen Oberflächen wurden zwei verschiedene Thiole verwendet, mit denen unterschiedlich hydrophile Oberflächen erzeugt wurden. In Methode Eins wurde eine Lösung von 2-Aimonthanthiol hydrochlorid 10%_w in Ethanol/Wasser (25%/75%) verwendet und im Anschluss mit Ethanol gespült. Bei der zweiten Methode wurde eine Lösung von 3-Mercapto-propionsäure 10%_{v/v} in Ethanol benutzt und anschließend wurde die Probe sorgfältig mit Ethanol gespült.

Um zu zeigen, dass die Reaktion abläuft, wurde ein Fluoreszenzfarbstoff (Thiol-modifiziertes Rhodamin⁽¹⁹²⁾) verwendet. Dazu wurde die Membran mit einer Lösung des thiolmodifiziertem Rhodamins benetzt und mit einer Photomaske abgedeckt. Die verwendeten Photomasken sind in Abbildung 81 gezeigt. Die Maske mit Linienmuster hat eine Linienweite von 50 µm und beim Wabenmuster ist der Abstand von Kante zu Kante 100 µm. Nach Bestrahlung wurde die Membran sorgfältig mit Ethanol und Aceton gespült.

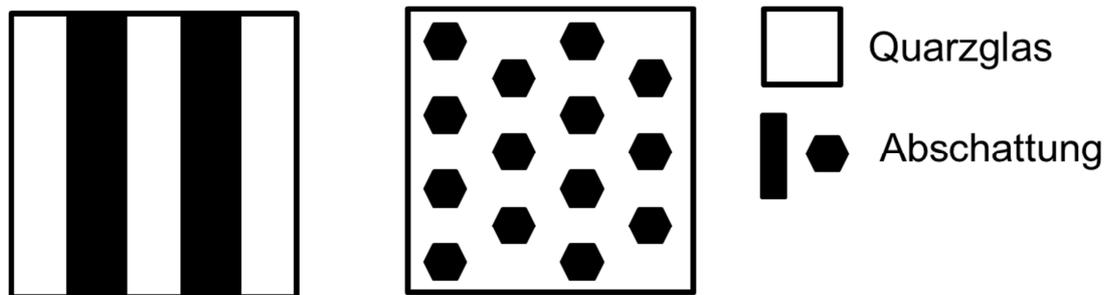
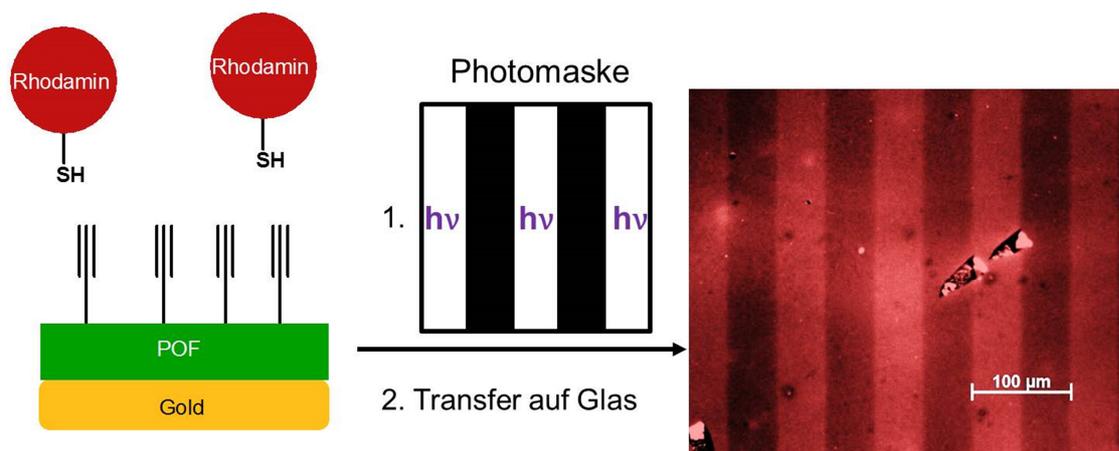


Abbildung 80: Verwendete Photomasken mit Linienmuster und Wabenmuster, die hellen Bereiche lassen das Licht durch und die schwarzen Bereiche schatten das Licht ab.

In Schema 13 ist die Herstellung der strukturierten Proben an Hand der Photomaske mit Linienmuster gezeigt.



Schema 13: Schema der Thiol-Yne Reaktion zur Herstellung von strukturierten Proben durch Verwendung einer Photomaske und Fluoreszenzmikroskopaufnahme des mit Thiolrhodamin modifizierten POF-Films nach Übertragung auf ein Deckgläschen.

3.3.4.2 Ergebnisse

Zu Charakterisierung der modifizierten Membranen wurden, nach der Modifizierung mit Farbstoff, Aufnahmen mit dem Fluoreszenzmikroskop gemacht. Die Überprüfung der Benetzbarkeit erfolgte durch Messen der Kontaktwinkel. Der Nachweis über die nach Modifizierung auf der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen wurde mit IRRAS erbracht.

3.3.4.2.1 Fluoreszenzaufnahmen

Zum Nachweis der durch die Photomasken erzeugten Muster wurde die Fluoreszenzmikroskopie angewendet. In Schema 13 ist eine Fluoreszenzaufnahme einer Membran zu sehen. Diese Membran wurde zuerst mit dem Farbstoff modifiziert und anschließend auf ein Deckgläschen übertragen. Damit konnte die erfolgreiche Modifikation via Thiol-Yne Reaktion nachgewiesen werden.

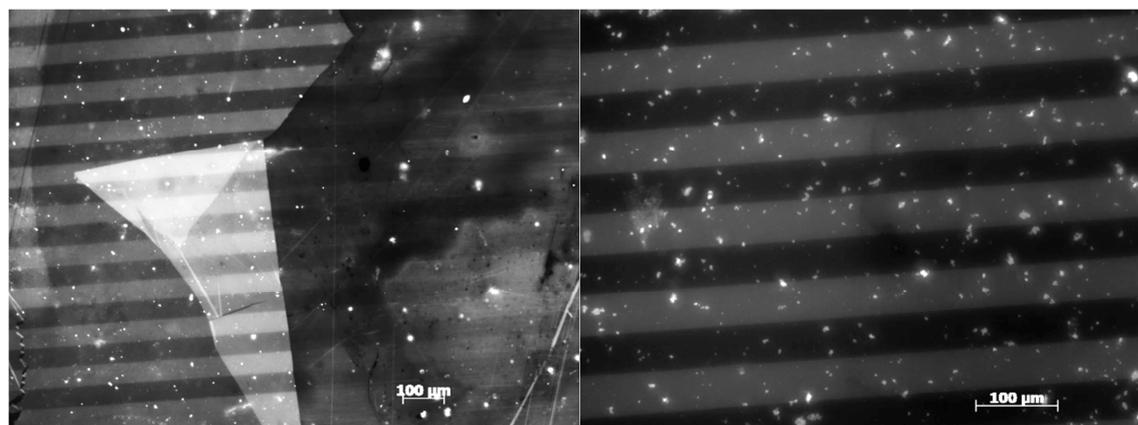
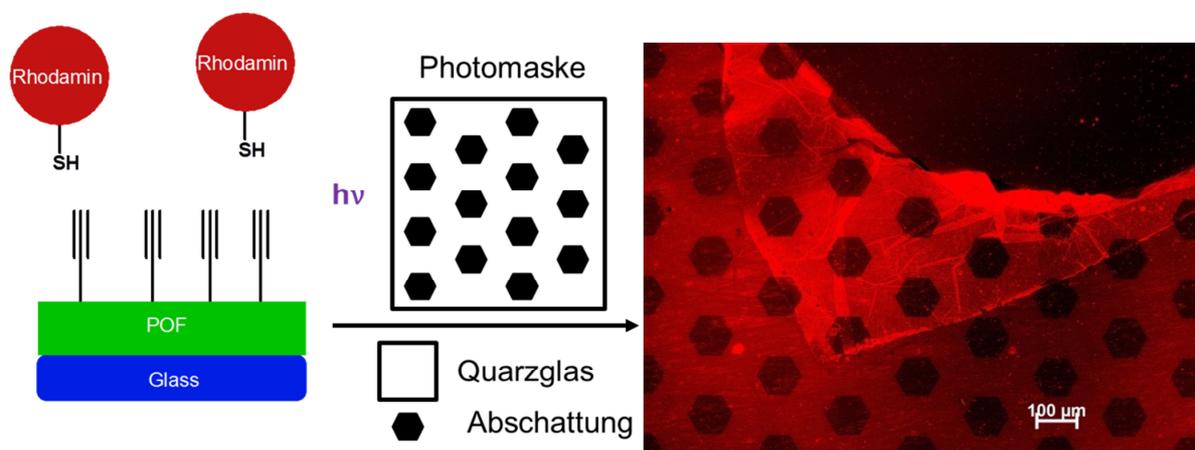


Abbildung 81: Fluoreszenzmikroskopaufnahmen einer Membran die nach Übertragung durch Thiol-Yne Reaktion mit Rhodamin modifiziert wurde.

Um zu zeigen, dass die Membranen auch noch nach der Übertragung reaktionsfähig sind, wurde für die in Abbildung 81 gezeigten Aufnahmen, die Membran zunächst auf einen Objektträger übertragen und erst anschließend modifiziert. Mit dem erhaltenen Linienmuster konnte gezeigt werden, dass die reaktiven Gruppen der Membran den Transferprozess überstehen. In der Abbildung 81a ist auch im Bereich ohne Membran das Linienmuster schwach zu erkennen, dies kann durch die Thiol-OI Reaktion erklärt werden⁽¹⁹²⁾. Bei dieser Reaktion reagieren die Thiol-Gruppen in Anwesenheit von Sauerstoff mit den Hydroxyl-Gruppen der Oberfläche zu Sulfonsäureestern.



Schema 14: Für die Strukturierung der Membran mit Wabenmuster, wurde die Membran zuerst auf einen Objektträger übertragen, anschließend erfolgte die Funktionalisierung mit thiolmodifiziertem Rhodamin.

Um auszuschließen, dass der Farbstoff nur physisorbiert und durch die UV-Strahlung zerstört wurde, das heißt, dass die unbelichteten Linien fluoreszieren, wurde eine andere Photomaske verwendet. In Schema 14 ist die Modifizierung mit Wabenmuster gezeigt, auch in diesem Fall wurde die POF-Membran vor der Funktionalisierung übertragen. Bei der in Schema 14 gezeigten Fluoreszenzmikroskopaufnahme ist das Wabenmuster gut zu erkennen und die nicht bestrahlten Waben zeigen weniger Fluoreszenz. Da nur die oberste Schicht mit Fluoreszenzfarbstoff modifiziert wurde, ist der Kontrast schwach ausgeprägt.

3.3.4.2.2 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten mit Wasser am ruhenden Tropfen. In Abbildung 82 ist der Wassertropfen auf der nicht modifizierten POF-Membran gezeigt. Der Kontaktwinkel von $54^\circ \pm 5^\circ$ für den alkinterminierte POF hat gezeigt, dass dieser leicht hydrophil ist.

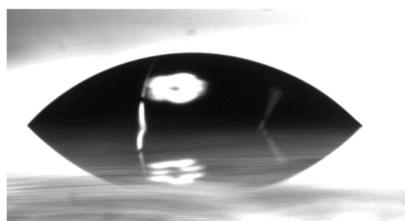


Abbildung 82: Kontaktwinkelmessung ($54^\circ \pm 5^\circ$) eines POE-Films nach 8 Zyklen mit TMP-Alkin als letzte Lage.

Für die modifizierten POE-Membranen betragen die Kontaktwinkel $104^\circ \pm 8^\circ$ bei Behandlung mit 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluordecanthiol, $42^\circ \pm 2^\circ$ nach Modifikation mit 3-Mercaptopropionsäure und $34^\circ \pm 7^\circ$ nach Reaktion mit 2-Aimonthanthiol hydrochlorid. Somit ist die erste Oberfläche hydrophob und die anderen Beiden sind hydrophil. Die Änderung in der Benetzungseigenschaft ist ein Hinweis darauf, dass die Oberflächenmodifikation erfolgreich war.

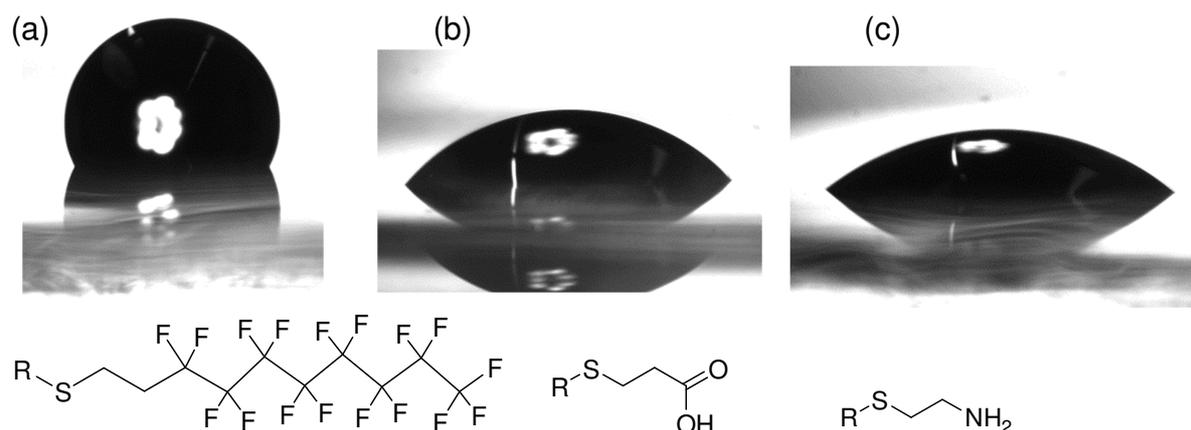


Abbildung 83: Kontaktwinkelmessung nach Thiol-Yne Reaktion an einem alkin terminierten POE-Film (8 Zyklen): (a) Reaktion mit HS-(CH₂)₂-(CF₂)₇-CF₃ Kontaktwinkel $104^\circ \pm 8^\circ$, (b) Reaktion mit HS-(CH₂)₂-COOH Kontaktwinkel $42^\circ \pm 2^\circ$, (c) Reaktion mit HS-(CH₂)₂-NH₂ Kontaktwinkel $34^\circ \pm 7^\circ$.

3.3.4.2.3 IRRAS

Die modifizierten Membranen und eine nicht modifizierte Membran zum Vergleich wurden mit IRRAS untersucht. Das IRRAS-Spektrum der hydrophoben Oberfläche (CF₃) wurde an einem mit Thiol-Yne Reaktion modifiziertem POE-Film auf Gold-Si-Wafer gemessen. In den Spektren (siehe Abbildung 84) sind die funktionellen Gruppen der Modifikationen eindeutig zu erkennen. Ebenfalls ersichtlich ist, dass die Banden der POE-Membran auch bei den modifizierten Membranen vorhanden sind. Die Zuordnung der Banden zu den entsprechenden funktionellen Gruppen ist in Tabelle 22 aufgeführt.

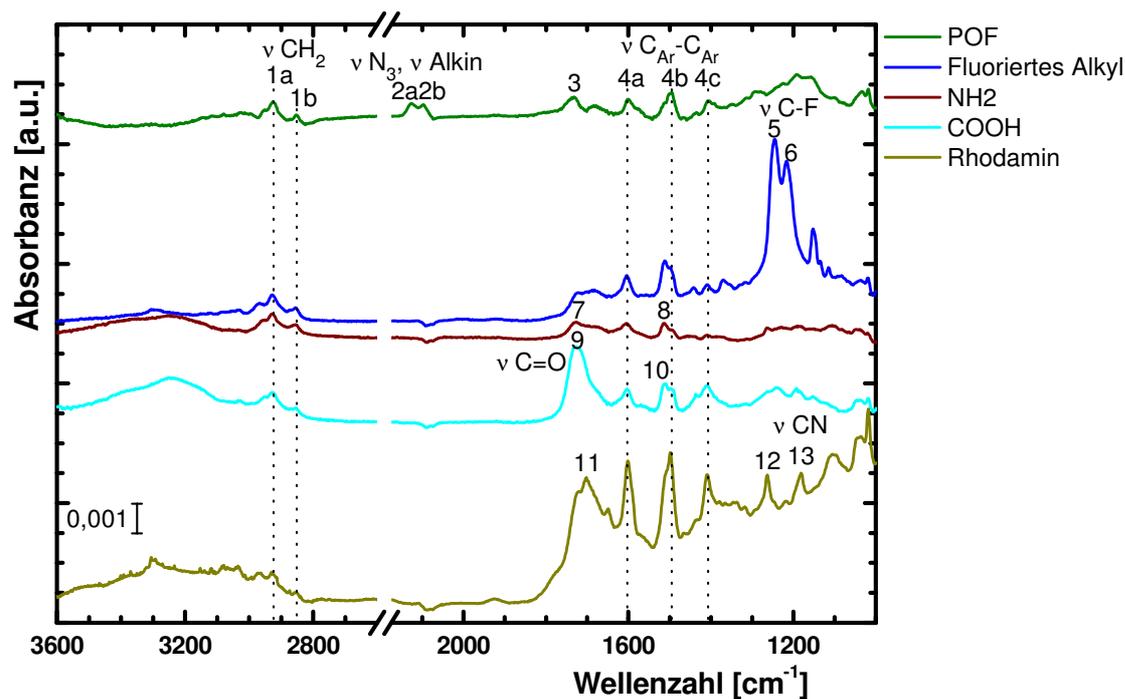


Abbildung 84: IRRA-Spektren von einer nicht modifizierten POF-Membran (grün) und IRRA-Spektren einer nach Übertragung auf Gold Wafer mittels Thiol-Yne Reaktion funktionalisierte Membranen. Blaues Spektrum Funktionalisierung mit fluoriertem Alkylthiol, dunkelrot: Reaktion Cysteamin; Cyan: Reaktion mit 3-Mercaptopropionsäure und in ocker nach Reaktion mit Rhodaminthiol (Bandenzuordnung siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Zuordnung der Banden der in Abbildung 84 gezeigten Spektren.

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1a/b	2925/2852	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ CH_2	POF
2a/b	2126/2098	ν_{as} $-\text{N}_3$	POF
		ν $\text{C}\equiv\text{C}$	
3	1729		POF
4a/b/c	1603/1495/1407	$=\text{C}-\text{H}$ und Ring $\text{C}=\text{C}$	POF
5	1248	ν CF_3	CF_3
6	1219	ν CF	CF_3
7	1727		NH_2
8	1515	δ NH_3^+	NH_2
9	1729	ν $\text{C}=\text{O}$	COOH
10	1512	ν $=\text{C}-\text{H}$ und Ring $\text{C}=\text{C}$	COOH
11	1702	ν $\text{C}=\text{O}$	Rhodamin
12	1263	δ $=\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$	Rhodamin
13	1181	ν CN	Rhodamin

3.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von POF-Filmen aus TPM-Azid und TPM-Alkin auf entsprechend modifizierten Substraten gezeigt. Diese POF-Filme konnten erfolgreich vom Substrat abgelöst werden, um freistehende Membranen zu erhalten. Die Membranen wurden auf Gaspermeanz getestet und die idealen Selektivitäten für verschiedene Gasmischungen wurden bestimmt. Weiterhin wurde die erfolgreiche Modifizierung der Membran mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen gezeigt.

3.4 Polymermonolagen - 2D Netzwerke

Wie schon in Kapitel 3.3.1 dargestellt, sind für Polymerschichten mit wenigen Nanometern Dicke interessante Eigenschaften im Bereich Gastrennung und -speicherung vorhergesagt⁽¹⁷⁵⁾. Auch für Anwendungen im Bereich von Nanosensoren⁽¹⁹³⁾ oder nanoskaligen elektronischen Bausteinen, wie zum Beispiel organische Feldeffekttransistoren (OFET, *organic field-effect transistor*), ist großes Potential vorhanden⁽¹⁹⁴⁾. Neben dem dort vorgestellten Verfahren zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks, wurde noch eine weitere Methode untersucht. Dabei soll das Monomer auf der Oberfläche verankert und im Anschluss daran zum zweidimensionalen Polymer vernetzt werden, dies entspricht der sogenannten bottom-up Methode^(15, 16).

3.4.1 Einführung

Dieses Kapitel erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Präparative Makromolekulare Chemie am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP). Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte der Nachweis für das erfolgreiche Vernetzen der Monomere auf Oberflächen. Dazu wurden die Proben mit IRRAS untersucht, vor allem die Schwingung für die Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung bei 1640 cm^{-1} war dabei von großem Interesse. Um Spektren mit besserem Signal zu Rausch Verhältnis (S/N, *signal to noise ratio*) aufzunehmen, wurden spezielle Substrate mit einer Siliciumdioxidschicht auf Gold-Si-Wafern (Siliciumwafer mit 100 nm Goldschicht und 5 nm Titan als Zwischenschicht) getestet, im Weiteren werden diese Substrate als SiO₂ Gold-Si-Wafer bezeichnet. Zusätzlich wurden Gold-Si-Wafer mit den thiolhaltigen Monomeren beschichtet.

3.4.2 Ergebnisse

Nachfolgend sind die Ergebnisse der IRRAS-Untersuchungen dargestellt. Die ersten Messungen erfolgten an silanbasierten Dünnschichten, welche auf Siliciumsubstraten hergestellt wurden. Aufgrund des schlechten Signals zu Rausch Verhältnisses, wurden die Monolagen anschließend auf mit Siliciumdioxid beschichteten Gold-Si-Wafern hergestellt^(45, 127). Hierdurch konnte das S/N verbessert werden. Es zeigte sich, dass die Anhaftung der Siliciumdioxidschicht bei hohen Temperaturen nicht stabil ist. Deswegen konnte die

erfolgreiche Vernetzung auf diesen Substraten nicht nachgewiesen werden. Um die erfolgreiche Vernetzung zu überprüfen, wurde Trimethacryloylthioundecanoat (TMTU) **17** direkt auf Gold-Si-Wafer aufgebracht. Mit IRRAS kann die Reaktion der Doppelbindung verfolgt werden. Gerade für den Fall, dass bei der Vernetzung keine weiteren funktionellen Gruppen eingeführt werden, ist die IR-Spektroskopie hilfreich. Die direkte Betrachtung der Doppelbindung ist mit den weiteren eingesetzten Untersuchungsmethoden, XPS, TOF-SIMS und AFM nicht möglich, dafür bieten diese Methoden weitere Möglichkeiten, wie zum Beispiel die Detektion der örtlichen Verteilung der Moleküle zur Analyse strukturierter Proben.

3.4.2.1 IRRAS-Untersuchungen der Proben auf Silicium

Die Herstellung der Proben auf Silicium-Substraten erfolgte am Institut für technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) und die Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie erfolgten am IFG. Die Monomerschichten wurden wie in Schema 15 gezeigt hergestellt. Der zweite Schritt, die Einführung von TMTU **17** und die Ausbildung der Disulfidgruppe erfolgte photoinduziert. Dies konnte zur Erzeugung von Mustern auf der Oberfläche mit Hilfe von Photomasken genutzt werden⁽⁴³⁾.

Die Untersuchung der Proben erfolgte mit IRRAS unter einem Winkel von 80 Grad mit s-polarisiertem Licht. Bei denen in Abbildung 85 gezeigten Spektren ist eine geringe Intensität in der Größenordnung von 0,0005 Extinktionseinheiten zu erkennen. Die Proben von Stufe 1, bzw. Stufe 2 wurden 2 mal gemessen, gekennzeichnet mit sp1 für die erste Messung und sp2 für die zweite Messung. Deutlich zu erkennen ist, dass die zugehörigen Spektren einer Messreihe nahezu identisch sind. Die Banden sind Artefakte, welche durch starke Unterschiede in den Einkanälen der Referenz und der Probe auf Grund von (a) unterschiedlicher Lage der Wafer und (b) unterschiedlicher Temperatur des Detektors zum Zeitpunkt der Messung entstehen. Zudem ist wegen der geringen Reflektivität des Silicium-Substrats die Intensität der am Detektor ankommenden Strahlung nur sehr niedrig^(47, 195). Dass nahezu kein Unterschied zwischen den Spektren besteht, wird durch Bildung des Referenzspektrums deutlich, in Abbildung 85 in Rot gezeigt. Ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei den gezeigten Spektren nicht um „echte“ Banden, sondern um Artefakte aufgrund der verwendeten Messbedingungen handelt, ist die Tatsache, dass sich die Spektren, welche für die 2. Messreihe erhalten wurden, von denen der 1. Messreihe signifikant unterscheiden.

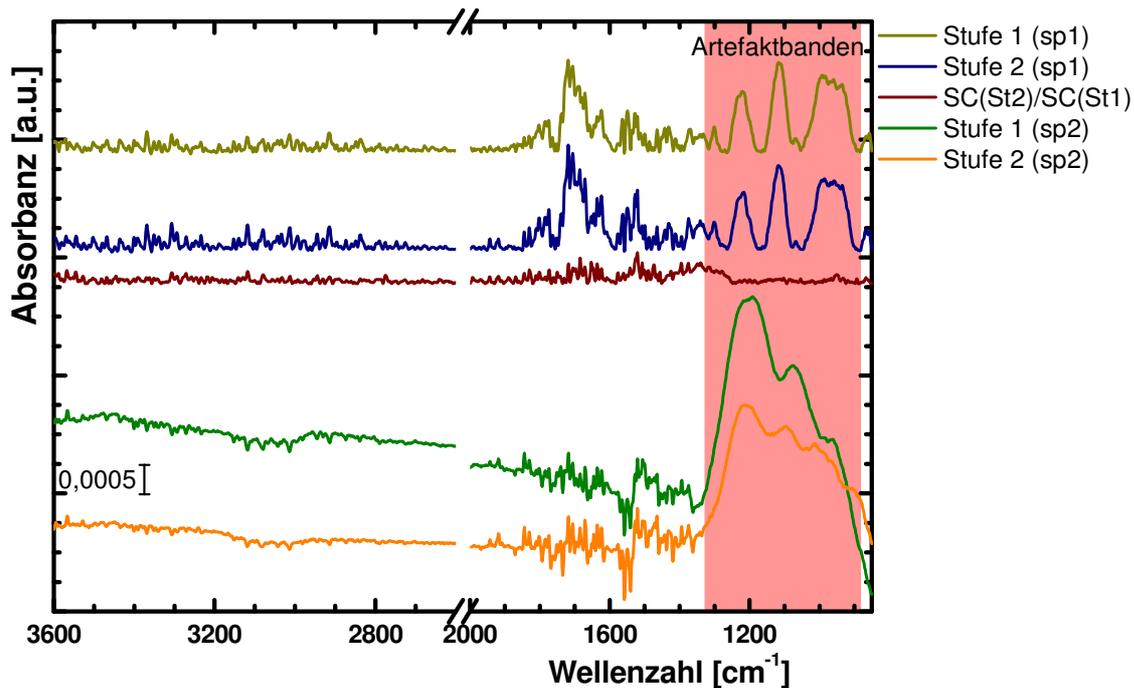


Abbildung 85: IRRA-Spektren an Si-Substraten nach Durchführung der in Schema 15 gezeigten Reaktionen.

Aus diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die Silicium-Wafer nicht geeignet waren, um das angestrebte Ziel, den Nachweis der Polymerisation auf der mit Monomer beschichteten Oberfläche zu erreichen.

3.4.2.2 IRRAS-Untersuchungen der Proben auf siliciumdioxidbeschichteten Gold-Si-Wafern

Um höhere Reflektivität des Substrats und damit höhere Intensitäten zu erreichen, wurden am Institut für Angewandte Materialien (IAM) in der Abteilung Angewandte Werkstoffphysik (AWP) Gold-Si-Wafer (Siliciumwafer mit 100 nm Goldschicht und 5 nm Titan als Zwischenschicht) mit einer zehn Nanometer dicken Schicht Siliciumdioxid beschichtet (siehe Abbildung 28).

3.4.2.2.1 Charakterisierung der SiO_2 Gold-Si-Wafer

Bisher gab es am IFG noch keine Erfahrung mit der Verwendung von mit Siliciumdioxid beschichteten Gold-Si-Wafern, auch in der Literatur sind nur wenige Artikel über die Untersuchung dieser Substrate IRRAS^(44, 45, 129). Deswegen erfolgten weitere Experimente, um die Eignung der Substrate für IRRAS zu überprüfen und die Stabilität gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln, der Temperatur, sowie den physikalischen Reinigungsverfahren zu testen. Zusätzlich zu den Substraten mit 10 nm SiO_2 Schicht wurden am IAM Substrate mit 20 nm SiO_2 Schicht hergestellt. So weit nicht anders beschrieben, wurden die Untersuchungen für beide Substratdicken vorgenommen.

In Abbildung 86 sind die Spektren für je einen Wafer mit 10 nm SiO₂ und 20 nm SiO₂ auf Gold gezeigt. Die IRRA-Spektren wurden direkt nach Schneiden (dunkelrotes und dunkelblaues Spektrum) aufgenommen. Nach der Messung wurden die Wafer mit Ethanol gespült (rotes und cyanes Spektrum) und im Anschluss an die Messung in Dichlormethan (DCM) für 10 min, 10 nm SiO₂ und 35 min, 20 nm SiO₂ eingelegt. Danach wurden die Proben mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet (orangenes und türkises Spektrum). In allen Spektren zeigt sich keine Veränderung an der Bande für Si₂O, die Beschichtung ist gegenüber diesen Bedingungen stabil.

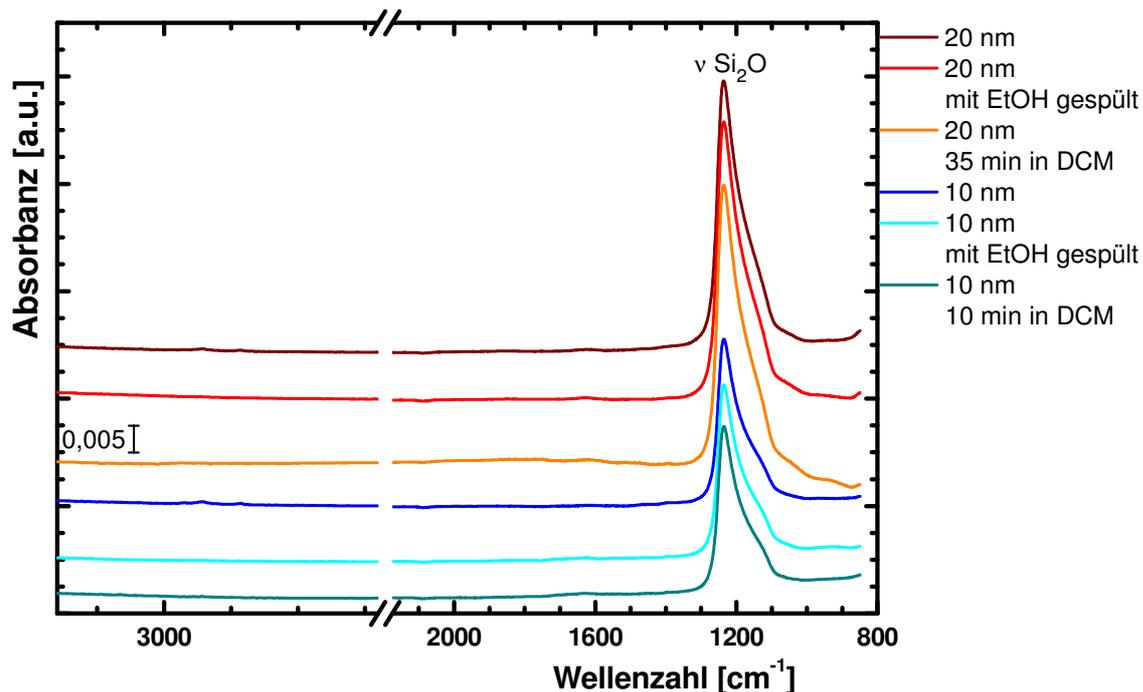


Abbildung 86: IRRA-Spektren nach Einlegen in Lösungsmitteln.

Zur Reinigung der Wafer werden oft physikalische Verfahren eingesetzt, zum Beispiel Snow-Jet⁽¹⁹⁶⁾. Dabei wird Kohlenstoffdioxid durch eine entsprechende Düse geleitet und beim Expandieren des Gases entsteht Trockeneis⁽¹⁹⁷⁾. Die Mischung aus Trockeneis, gasförmigen Kohlenstoffdioxid und kurzzeitig auf der Oberfläche entstehendem flüssigem Kohlenstoffdioxid entfernt Partikel und auch teilweise organische Verunreinigungen von der Oberfläche⁽¹⁹⁸⁾. Die Eignung von Snow-Jet für die SiO₂ Gold-Si-Wafer wurde an den Gold-Si-Wafern mit 10 nm SiO₂ überprüft. Dafür wurde die Probe auf 90 °C erwärmt und für eine Minute mit dem Snow-Jet gereinigt. Im erhaltenen IRRA-Spektrum war kein Unterschied in der Intensität der Si-O-Si Bande im Vergleich zu unbehandelten SiO₂ Gold-Si-Wafern zu beobachten. In Tabelle 23 sind die Flächen der Si₂O Banden nach den einzelnen Behandlungsschritten aufgeführt. Die Haftung der Beschichtung war demnach stabil gegenüber der Snow-Jet Behandlung.

Ein weiteres Verfahren zu Reinigung von Substraten ist das Einlegen der Wafer in Lösungsmitteln und Behandlung mit Ultraschall. Zum Testen wurden die SiO₂ Gold-Si-Wafer nach den in Abbildung 86 gezeigten Messungen für 5 Minuten in Dichlormethan im Ultraschallbad eingelegt. Auch hier konnte an der Si₂O-Bande keine Veränderung festgestellt werden (siehe Tabelle 23).

Um die Temperatureinflüsse zu untersuchen, wurden SiO₂ Gold-Si-Wafer für 90 min bei 80 °C in Ethanol unter Rückfluss eingelegt. Die Langzeitstabilität wurde durch Einlegen in Ethanol bei Raumtemperatur getestet. Anschließend wurden die Wafer entnommen, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach 80 °C waren auf den Wafern einzelne weiße Punkte zu erkennen, die nach Trocknung nicht mehr zu beobachten waren. In den in Abbildung 87 gezeigten IRRA-Spektren waren für die Proben bei RT noch Si₂O Banden zu beobachten. Dagegen zeigten die bei 80 °C eingelegten Proben für die 10 nm dicke Schicht keine Si₂O Banden mehr. Bei dem Wafer mit 20 nm SiO₂-Schicht war die Si₂O Bande noch vorhanden, obwohl der optische Eindruck nach Entnahme des Wafers ein Ablösen der Si₂O-Schicht vermuten ließ.

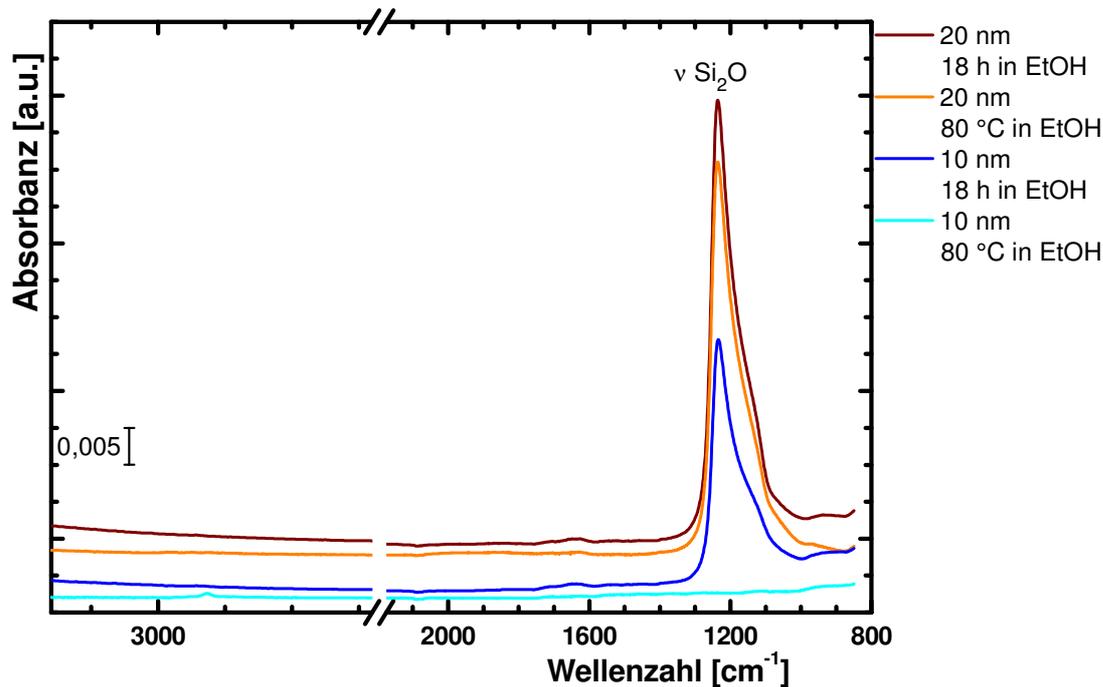


Abbildung 87: IRRA-Spektren nach einlegen in Ethanol für 18 h bei (a) Raumtemperatur und (b) bei 80 °C.

Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Haftung zwischen Au und SiO₂ bei dünnen Schichten nicht stabil genug für die Anwendung bei hohen Temperaturen ist.

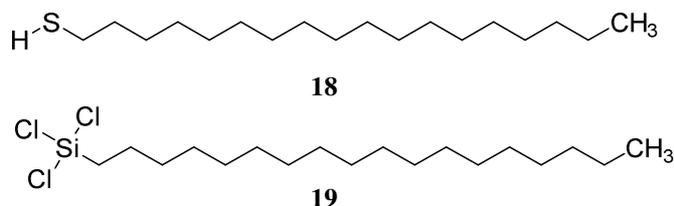
Tabelle 23: Fläche der Si₂O-Bande nach den einzelnen Untersuchungen.

Behandlung	A(Si ₂ O) 10 nm SiO ₂	A(Si ₂ O) 20 nm SiO ₂
Unbehandelt	2,37	4,01
Spülen Ethanol	2,50	4,22
Einlegen DCM	2,39	4,37
DCM mit US	2,41	4,23
Snow-Jet	3,03	nicht getestet
18 h EtOH RT	2,54	4,83
1 ½ h EtOH 80 °C	0,06	4,28

Die Eignung als Substrat für IRRAS-Messungen wurde an mit Trichlorosilyl-octadecan **19** (TSOD) beschichteten SiO₂ Gold-Si-Wafern getestet.

Drei Herstellungsverfahren zur Präparation der C₁₈-Silan beschichteten SiO₂ Gold-Si-Wafer wurden angewendet. Die Wafer wurden mit Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend in (a) eine 0,1 %ige Lösung von TSOD in Ethanol und (b) eine 0,1 %ige Lösung von TSOD in Toluol für jeweils 18 h eingelegt. Anschließend wurden die Wafer mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Bei den Wafern, die in TSOD/Ethanol eingelegt waren, zeigten sich Blasen auf der Oberfläche.

Bei der dritten Variante (c) wurden die gereinigten Wafer in eine 0,1 %ige Lösung von TSOD in Toluol eingelegt und für 5 Minuten im Ultraschallbad (US) behandelt. Danach wurden die Wafer für 2 Minuten in reinem Toluol im Ultraschallbad gereinigt, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Zum Vergleich wurde ein C₁₈-SAM auf einem Gold-Si-Wafer hergestellt. Dazu wurde der Wafer frisch entnommen, unter Argon ein 3 cm x 3 cm großes Stück herausgeschnitten und in eine Lösung von n-Octadecan-1-thiol **18** (ODT) in Ethanol (c(ODT) ≈ 1 mmol/L) für 18 h eingelegt. Anschließend wurde das Waferstück entnommen, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom gereinigt.


Abbildung 88: Für die IRRAS Testmessungen verwendeten Moleküle n-Octadecan-1-thiol (**18**) und n-Octadecyltrichlorosilan (**19**).

Die IRRA-Spektren sind in Abbildung 89 gezeigt. Bei den Proben von TSOD in Ethanol war die Si_2O -Bande nicht mehr zu beobachten, auch waren keine Schwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen zu erkennen. Der SiO_2 -Film ist folglich nicht stabil gegenüber der Kombination TSOD und Ethanol. Für die restlichen Proben waren die Banden für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen deutlich zu erkennen. Bei den Proben mit TSOD in Toluol für 18 h ist die hohe Intensität der Banden für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen ein klarer Hinweis, dass sich Multilagen ausgebildet haben, dafür spricht auch ein trüber Film, welcher auf den Wafern zu beobachten war. Bei der Probe TSOD Toluol Ultraschall war nur ein dünner Film, Monolage oder Bilage auf dem SiO_2 Gold-Si-Wafer aufgewachsen.

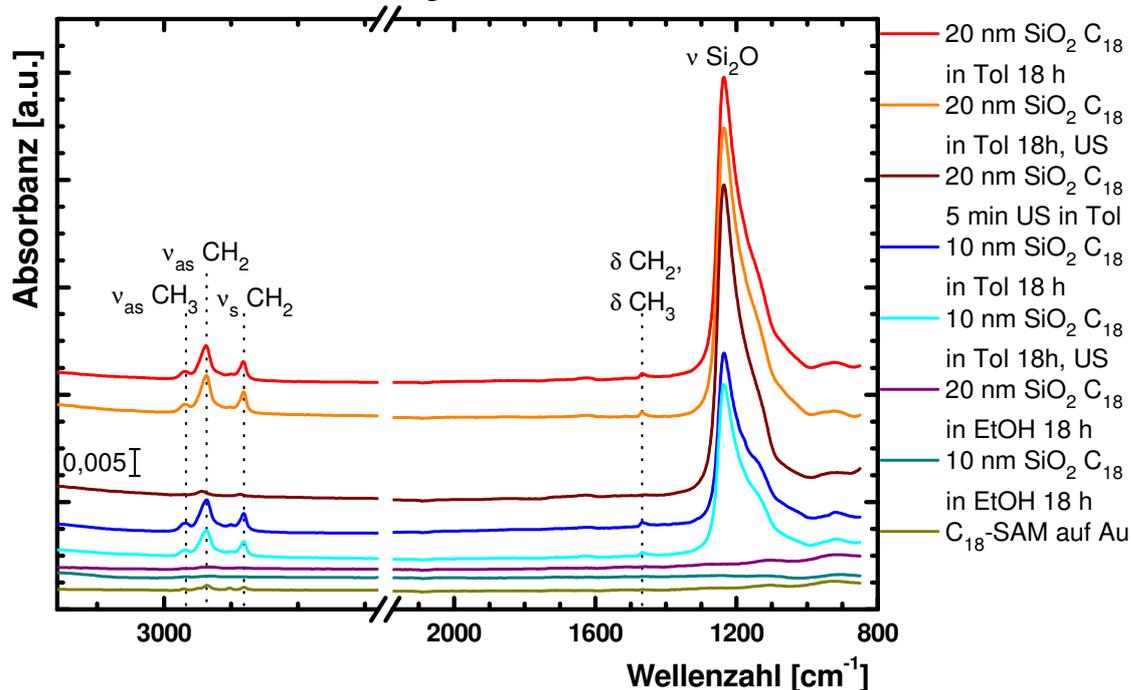


Abbildung 89: Vergleich von IRRA-Spektren von C₁₈-SAM auf Gold-Si-Wafer und auf SiO₂-Au Substraten.

Durch Messungen mit p-polarisiertem und s-polarisiertem Licht, wurde die Gültigkeit der Oberflächenauswahlregel für metallische Substrate (vgl. Kapitel 2.3.3.1) für die SiO_2 Gold-Si-Wafer bestätigt. Bei wenigen Nanometern dicken Filmen sollten nach der Oberflächenauswahlregel bei metallischen Materialien nur mit p-polarisiertem Licht Banden zu sehen sein, mit s-polarisiertem Licht sollten hingegen keine Banden zu beobachten sein.

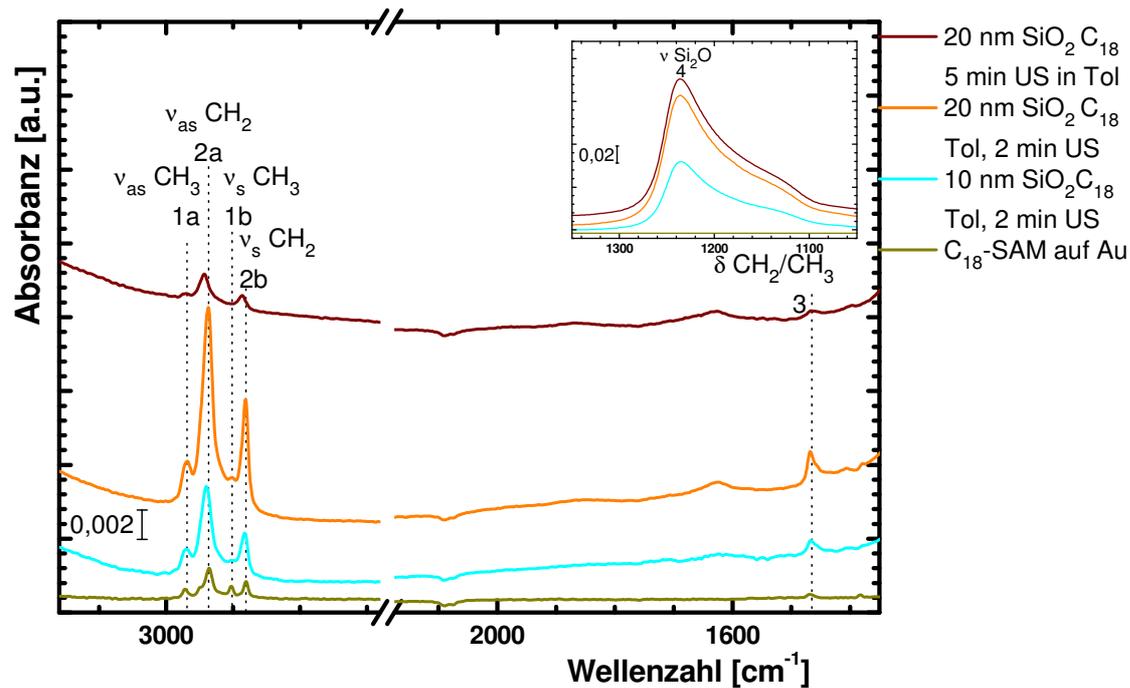


Abbildung 90: Mit p-polarisiertem Licht gemessene IRRA-Spektren, zum Überprüfen der Gültigkeit der Oberflächenauswahlregel für SiO₂ Gold-Si-Wafer (Bandenzuordnung siehe Tabelle 24).

Wie in Abbildung 90 und Abbildung 91 zu sehen ist, wurde diese Regel für die Proben mit C18-SAM auf Gold und für TSOD auf Si₂O Gold-Si-Wafer, hergestellt nach Methode (c), bestätigt.

Tabelle 24: Bandenzuordnung für die in Abbildung 90 gezeigten Spektren.

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung/funktionelle Gruppe
1a/b	2961/2877	v _{as} /v _s CH ₃
2a/b	2921/2851	v _{as} /v _s CH ₂
3	1468	δ CH ₂ und CH ₃
4	1235	v Si ₂ O

Ebenfalls gut zu beobachten war, dass die Si₂O-Bande im s-polarisiertem Infrarotlicht nicht nachzuweisen war.

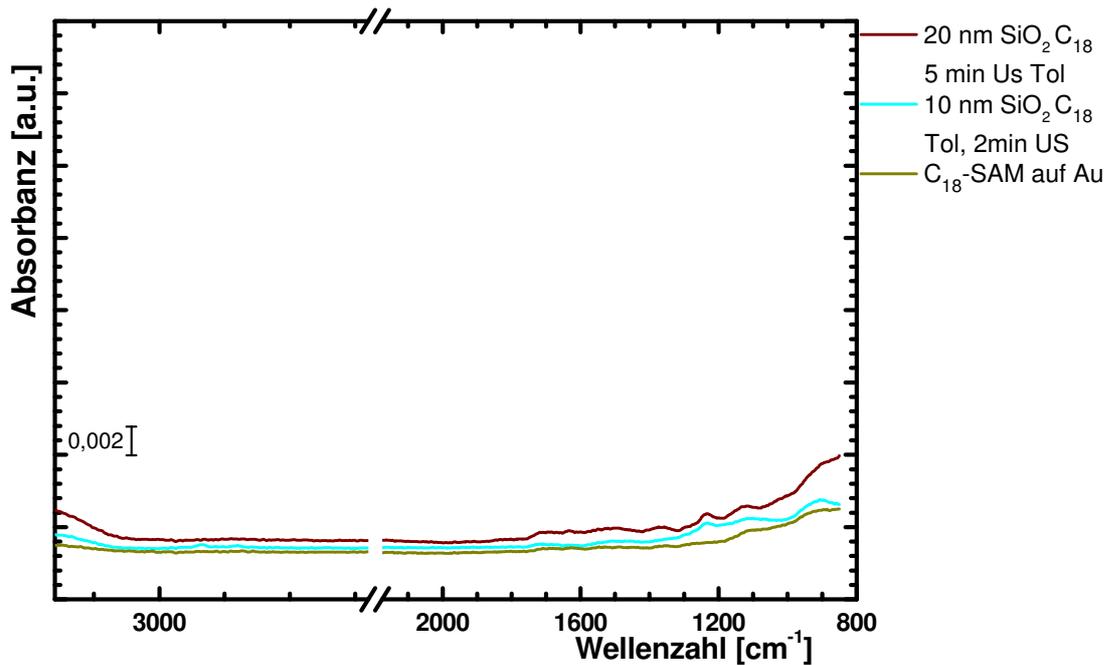


Abbildung 91: Mit s-polarisiertem Licht gemessene IRRA-Spektren an C_{18} beschichteten Wafern, im Vergleich zu den Messungen mit p-pol Licht (vgl. Abbildung 90) sind keine Banden zu beobachten.

3.4.2.2.2 IRRAS-Messung an mit Monomer und Polymer modifizierten SiO_2 Gold-Si-Wafern

Nach den oben beschriebenen Untersuchungen zeigten sich die SiO_2 Gold-Si-Wafer als geeignet für die Herstellung von Silanproben auf Oxydischen Oberflächen und deren Charakterisierung mittels IRRAS. Die in Schema 15 gezeigten Reaktionen wurden am ITPC auf SiO_2 Gold-Si-Wafern wiederholt und anschließend mit IRRAS untersucht.

In den in Abbildung 92 Einschub dargestellten Spektren ist die Si_2O Bande bei 1205 cm^{-1} für den reinen SiO_2 Gold-Si-Wafer und für die Substrate nach Durchführung der ersten Stufe und zweiten Stufen weiterhin zu beobachten. Im Spektrum nach Behandlung mit Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN, *azobisisobutyronitrile*) bei 60 °C ist diese Bande nicht mehr zu erkennen, d.h. die Siliciumdioxidbeschichtung hat sich abgelöst. Wie schon bei der Charakterisierung der SiO_2 Gold-Si-Wafer gezeigt, war die Haftung der SiO_2 Schicht auf dem Gold nicht stabil gegenüber hohen Temperaturen. Deswegen konnte die Polymerisierung der Monomere (TMTU) mit diesen Substraten nicht verfolgt werden.

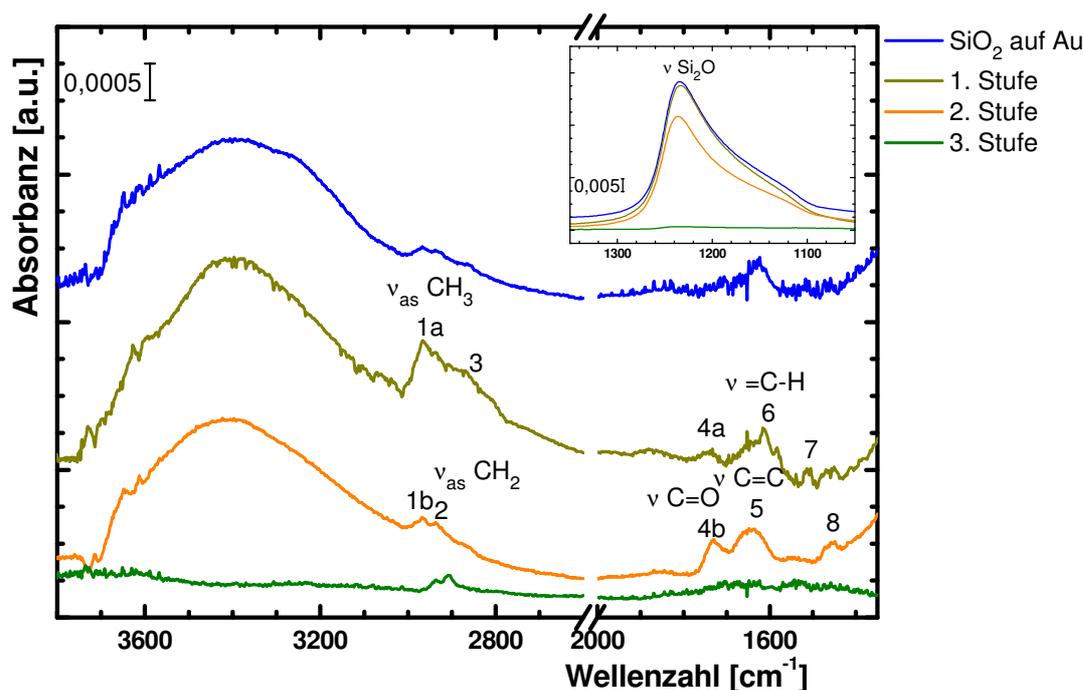


Abbildung 92: IRRA-Spektren an SiO₂ Gold-Si-Wafer nach Funktionalisierung mit den in Schema 15 gezeigten Reaktionen. (Bandenzuordnung siehe Tabelle 25).

Für die Interpretation der ersten zwei Reaktionsstufen sind in Abbildung 92 die entsprechenden Spektren vergrößert dargestellt und die Si₂O Bande ausgeblendet. Nach der ersten Reaktionsstufe konnten bei 1616 cm⁻¹ und 1514 cm⁻¹ Banden für das aromatische System beobachtet werden (ockerfarbenes Spektrum). Die Carbonylschwingungen, von den im Phenylsilan **16** vorhanden C=O Gruppen, waren bei 1737 cm⁻¹ vorhanden. Der Nachweis dieser Banden lieferte einen Hinweis auf die erfolgreiche Anbindung des Phenylsilan **16** an die Oberfläche des SiO₂ Gold-Si-Wafers. Nach der Reaktion mit TMTU **17** konnte die charakteristische Bande der Kohlenstoff – Kohlenstoff Doppelbindung⁽⁹¹⁾ bei 1636 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Die für Methylmethacrylatderivate typische Carbonylschwingung bei 1730 cm⁻¹ war auch vorhanden⁽¹⁹⁹⁾. Die für das Silan **16** vorhandene C=O Schwingung bei 1730 cm⁻¹ war von der breiten C=O Schwingung des Monomerthiols **17** überlagert. Die Schwingungen für das aromatische Gerüstsystem konnten nach der zweiten Reaktionsstufe nicht mehr beobachtet werden, orangenes Spektrum. Nach der dritten Reaktionsstufe, grünes Spektrum, war die Bande der Si₂O Schwingung nicht mehr vorhanden. Wegen des nicht für die Reaktion geeigneten Substrats konnten aus diesem Spektrum keine Informationen über das erfolgreiche Vernetzen der Doppelbindung erhalten werden. In Tabelle 25 ist die Zuordnung der Banden zu den Spektren aufgeführt.

Tabelle 25: Zuordnung der Schwingungen zu den Banden der in Abbildung 92 gezeigten IRRA-Spektren

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung/funkt. Gruppe	Spektrum	Bemerkung
1a/b	2966/2968	ν_{as} CH ₃	1. / 2. Stufe	
2	2936	ν_{as} CH ₂	2. Stufe	
3	2868	ν_{s} CH ₃	1. Stufe	Breit
4a/b	1737/1730	ν_{s} C=O	1. / 2. Stufe	
5	1636	ν C=C	2. Stufe	Breit
6/7	1616/1514	ν =C-H und Ring C=C	1. Stufe	
8	1458	δ CH ₃ und CH ₂	2. Stufe	Breit

Die gezeigten Ergebnisse der IRRAS-Messungen sind zusammen mit den am IAM durchgeführten TOF-SIMS und XPS-Untersuchungen (siehe dazu Publikation Fuchise, K., Lindemann, P. et al.⁽⁴³⁾) ein Beweis dafür, dass die Synthese bis zur zweiten Reaktionsstufe funktioniert.

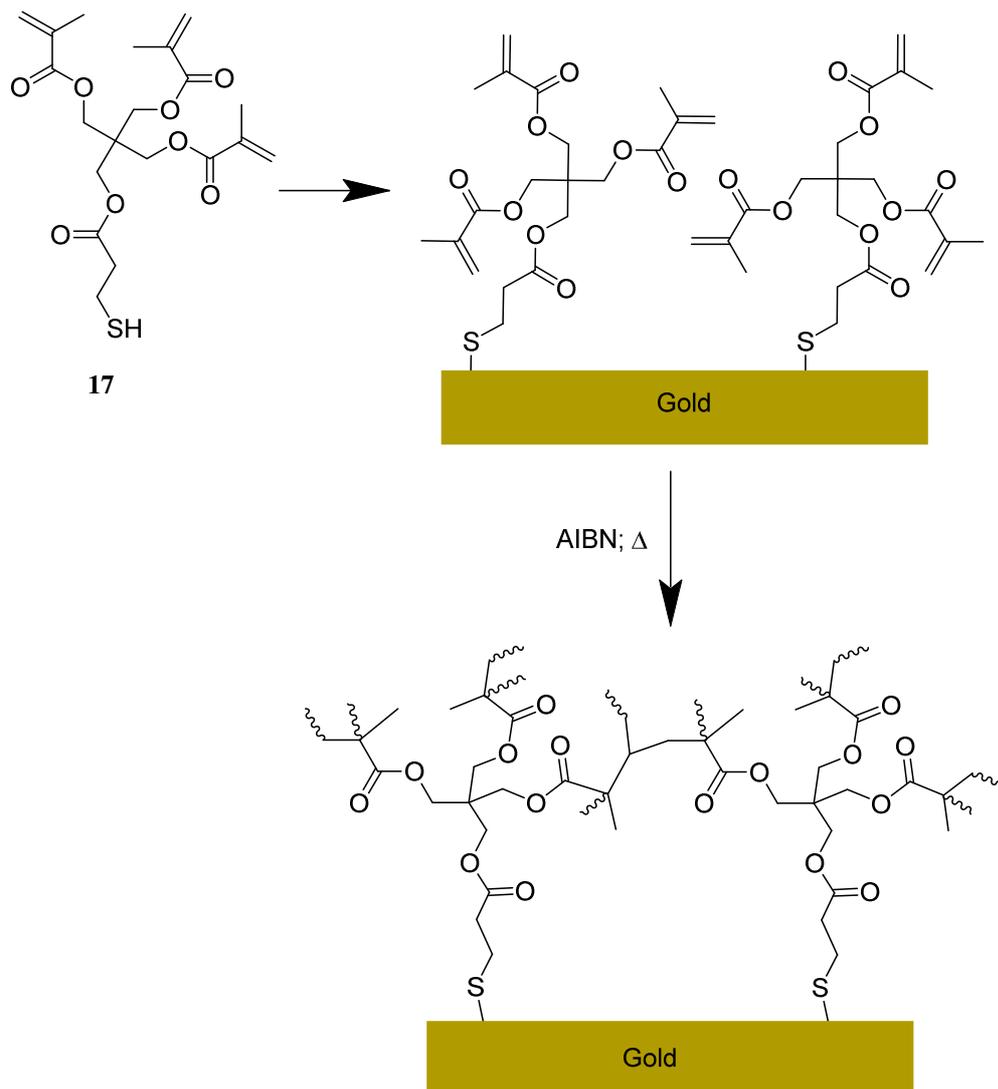
3.4.2.3 Herstellung der Proben auf Goldsubstraten und IRRAS-Untersuchung

In Schema 16 ist der geplante Weg zur Synthese der Polymerschicht auf Gold-Substraten gezeigt. Zuerst wird TMTU **17** über die Thiol-Gruppe an das Gold gebunden, im zweiten Schritt erfolgt dann die Quervernetzung der Doppelbindungen.

Zum Nachweis, dass der 3. Verfahrensschritt wie geplant funktioniert, wurde das Monomers **17** direkt auf das Goldsubstrat aufgebracht. Die Gold-Si-Wafer wurden unter Argon verpackt geliefert und erst direkt vor der Verwendung entnommen und in ca. 1,5 cm x 2 cm große Stücke zurechtgeschnitten. Für die Beschichtungen wurden die Gold-Si-Wafer in eine Lösung von TMTU mit $\beta(\text{TMTU } \mathbf{17}) = 0,5 \text{ mg/ml}$ über Nacht (ca. 18 h) eingelegt. Anschließend wurden die Substrate entnommen, mit Ethanol gespült und unter Stickstoffstrom getrocknet. Die Charakterisierung der Monolagen erfolgte mit IRRAS.

Für die Vernetzung wurde der mit Monomer beschichtete Wafer für 72 h Stunden in 15 ml wasserfreies THF mit einer Spatelspitze AIBN bei 60 °C eingelegt. Anschließend wurde der Wafer mit THF und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die IRRA-Spektren von einem mit TMTU **17** beschichteten Gold-Si-Wafer, ockerfarbenes Spektrum und von einem beschichteten Gold-Si-Wafer nach Vernetzung, grünes Spektrum, sind in Abbildung 93 gezeigt.



Schema 16: Aufbringen des Monomers und Vernetzung des Monomers auf der Oberfläche um eine Monolage Polymer zu erhalten⁽⁴³⁾.

In dem IRRA-Spektrum (siehe Abbildung 93) des TMTU **17** auf Gold-Si-Wafer sind die charakteristischen Banden für Methylmethacrylat (MMA) zu erkennen⁽⁴⁹⁾, diese Zuordnungen sind in Tabelle 26 angegeben. Die Doppelbindung konnte über die Schwingung der C=C Gruppe bei 1640 cm^{-1} und die Bande für die =C-H Schwingung bei 1327 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Bande für die Carbonylschwingung (1731 cm^{-1}) ist durch Konjugation mit der Doppelbindung rot verschoben. Gegenüber dem Spektrum für TMTU **17** sind im Spektrum nach Vernetzung mit AIBN die Banden für das MMA nicht mehr nachzuweisen. Die Schwingung der Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung bei 1640 cm^{-1} ist ebenfalls nicht mehr zu beobachten.

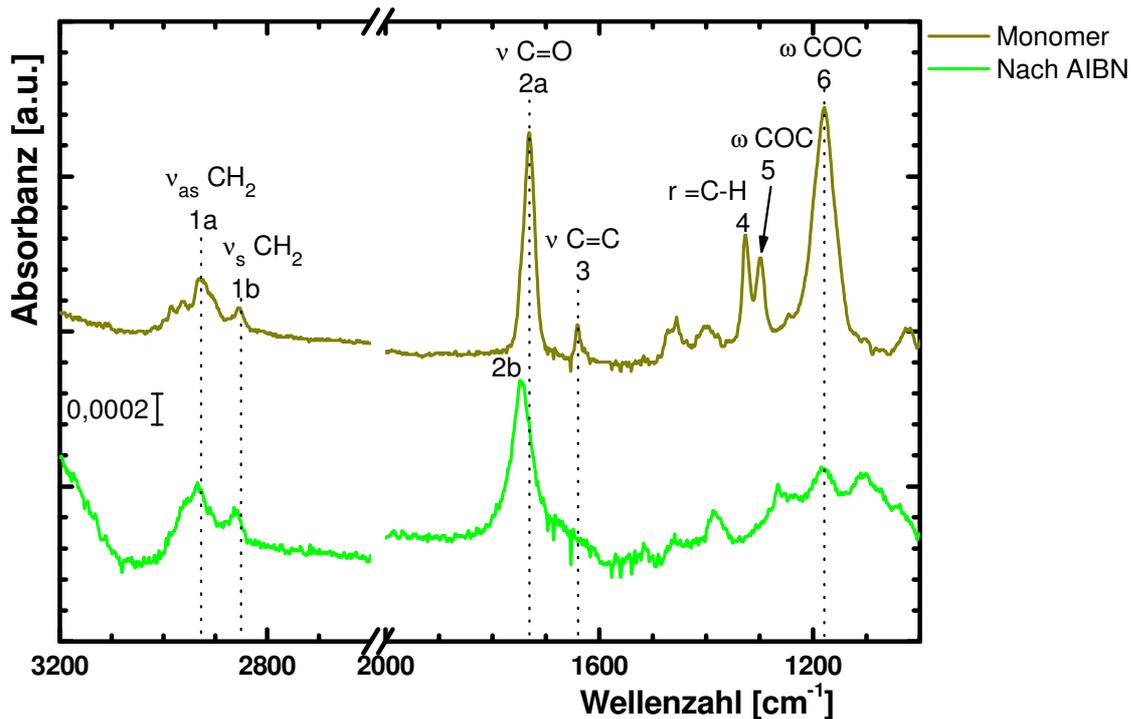


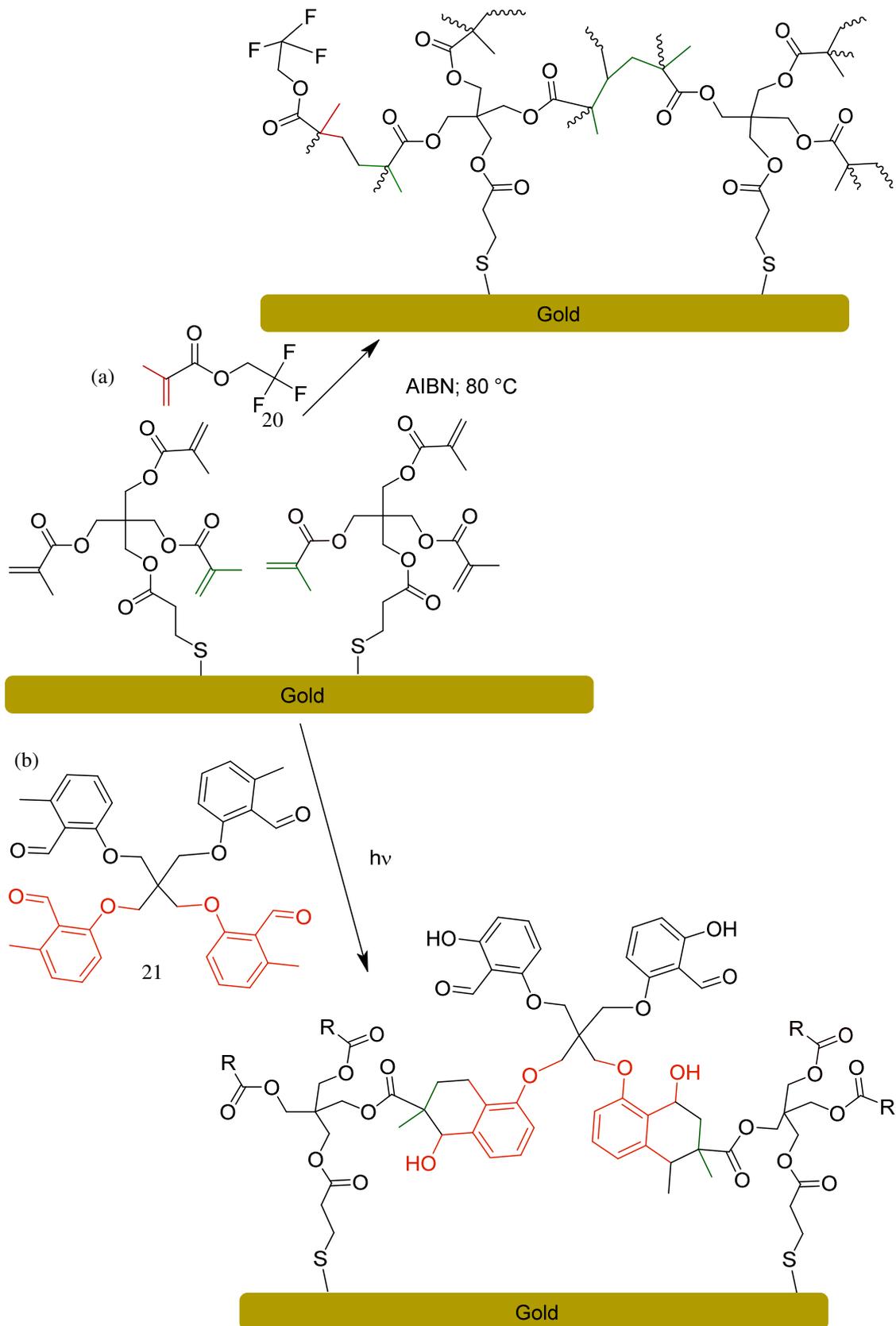
Abbildung 93: IRRA-Spektren des Monomers **17** als Film auf Gold-Si-Wafer vor (in ocker) und nach Behandlung mit AIBN bei 60 °C in THF (grün) (Bandenzuordnung siehe Tabelle 26).

Durch die nicht mehr vorhandene Konjugation mit der Doppelbindung ist die Carbonylbande um 17 Wellenzahlen blau verschoben^(49, 91). Anhand dieser Veränderungen kann man belegen, dass die Vernetzung erfolgreich war.

Tabelle 26: Zuordnung der Schwingungen zu den Banden der in Abbildung 93 gezeigten IRRA-Spektren

Nr.	Bande (cm ⁻¹)	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1a/1b	2927/2850	ν_{as}/ν_s CH ₂	
2a/2b	1731/1748	ν_s C=O	Blauverschiebung um 17 cm ⁻¹
3	1640	ν C=C	Nach AIBN nicht nachweisbar
4	1327	r =CH	Charakteristisch für MMA
5	1298	ω COC	Charakteristisch für MMA
6	1179	ω COC	Charakteristisch für MMA

An den mit Monomer beschichteten Gold-Si-Wafern wurden am ITCP weitere Möglichkeiten zur Vernetzung durchgeführt und mit IRRAS untersucht. Die Reaktionen sind in Schema 17 gezeigt. Bei Reaktion (a) wurde zusätzlich zu AIBN Trifluorethylmethacrylate **20** (TFEMA, *trifluoroethyl methacrylate*) zugegeben. Bei Reaktion (b) handelte es um eine photoinduzierte Diels-Alder Reaktion, dafür wurde 6,6'-((2,2-bis((2-formyl-3-methylphenoxy)methyl)propane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(2-methylbenzaldehyde)⁽²⁰⁰⁾ (TBA) **21** zugegeben.



Schema 17: Zwei weitere Varianten zur Quervernetzung des Monomers **17**, (a) über radikalische Reaktion mit TFEMA **20** als zusätzlichem Monomer und (b) über photoinduzierte Diels-Alder Reaktion mit TBA **21**.

In Abbildung 94 sind die Spektren aufgenommen vor und nach Vernetzung dargestellt. Im Vergleich zur ursprünglichen Monomer **17** Schicht sind die zusätzlichen Banden für die neu eingeführten funktionellen Gruppen gut zu erkennen. Durch die Zugabe von TFEMA wurden CF_3 -Gruppen in die Polymerschicht eingebaut. Die charakteristischen Schwingungen von an Kohlenstoff gebundenem Fluor konnten bei 1287 cm^{-1} und 1188 cm^{-1} im Spektrum (ocker) beobachtet werden⁽⁴⁹⁾. Die charakteristischen Banden für das MMA sind nicht mehr zu beobachten.

Für die photoinduzierte Diels-Alder-Reaktion konnte im Spektrum (orange) die Banden für die aromatischen Gerüstschwingungen (10) beobachtet werden. Das aromatische System (TBA **21**) bietet vier funktionelle Gruppe über welche die Anbindung erfolgen kann. Aus sterischen Gründen konnten nicht alle reaktiven Zentren mit dem auf der Oberfläche fixierten Monomer **17** reagieren. Die freien Aldehydgruppen konnten in den IRRA-Spektren bei 1700 cm^{-1} und 1169 cm^{-1} beobachtet werden.

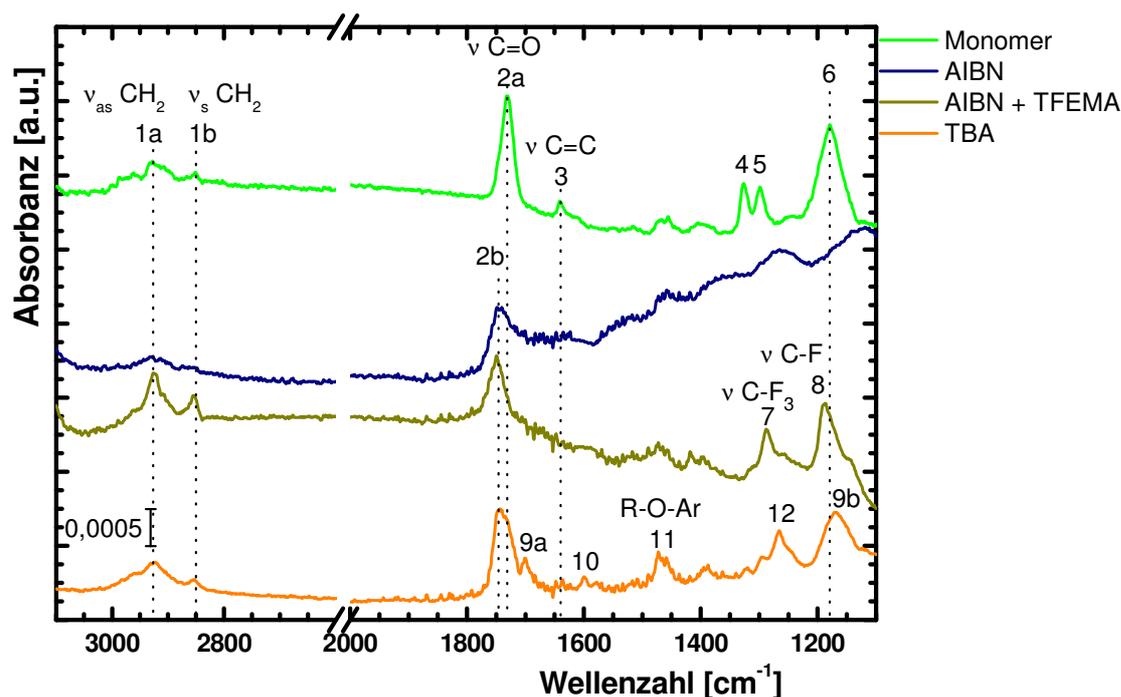


Abbildung 94: IRRA-Spektren nach Vernetzung des Monomers **17** mit den in Schema 17 gezeigten Reaktionen (Bandenzuordnung siehe Tabelle 27).

In allen drei gezeigten Fällen waren nach erfolgter Vernetzung die charakteristischen Banden für die MMA-Gruppe von TMTU **17** nicht mehr nachzuweisen (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Zuordnung der Schwingungen zu den Banden der in Abbildung 94 gezeigten IRRA-Spektren

Nr.	Bande (cm^{-1})	Schwingung/funktionelle Gruppe	Bemerkung
1a/b	2927/2850	$\nu_{\text{as/s}}$ CH ₂	
2a/b	1731/1746	ν_s C=O	Blauverschiebung um 15 cm^{-1}
3	1640	ν C=C	Nach Vernetzung nicht nachweisbar
4	1327	r =CH	Charakteristisch für MMA
5	1298	ω COC	Charakteristisch für MMA
6	1179	ω COC	Charakteristisch für MMA
7	1287	ν CF ₃	Nach AIBN + TFEMA
8	1188	ν CF	Nach AIBN + TFEMA
9a/b	1700/1169	ν Ar-C=O	Nach TBA
10	1599	=C-H und Ring C=C	Nach TBA
11	1472	δ -C-CH ₃	Nach TBA
12	1266	R-O-Ar	Nach TBA

3.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Herstellung eines zweidimensionalen Polymers auf Siliciumsubstraten, bzw. auf Gold-Si-Wafern ausgehend vom Bottom-up Verfahren gezeigt werden. Die Erfolgreiche Polymerisierung mit AIBN konnte mittels IRRAS nachgewiesen werden. Weitere Polymerisierungen durch Zugabe zusätzlicher Monomere, zum einem war das die Polymerisierung mit AIBN und Zugabe von TFEMA **20** und zum anderem war es die Quervernetzung durch photoinduzierte Diels-Alder Reaktion mit Tetrabenzaldehyd (TBA) **21**, konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.

SiO₂ beschichtete Gold-Si-Wafern konnten als neues Substrat für die IRRA-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt werden. Damit wurde die hohe Reflektivität von Gold-Si-Wafern mit den Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung von Siliciumsubstraten kombiniert. Die SiO₂ Gold-Si-Wafer zeigten sich stabil gegenüber einlegen in Dichlormethan und Ethanol und gegenüber physikalischen Reinigungsverfahren wie Snow-Jet und Ultraschall. Für Verwendung mit Trichlorosilanen in Ethanol und für Benutzung bei höheren Temperaturen zeigten sich die Substrate nicht geeignet.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die erfolgreiche Beschichtung von Oberflächen mit neuartigen, dünnen Polymerfilmen mit Schichtdicken kleiner zehn Nanometer und die Herstellung von freistehenden Nanomembranen gezeigt. Die Infrarotspektroskopie war das primär genutzte Verfahren zur Charakterisierung der dünnen Polymerfilme und der freistehenden Nanomembran.

Ein neuer Weg zur Herstellung von gemischten SAMs, bestehend aus 11-Thioacetylundecansäurepropargylamid (**4**) und n-Decan-1-thiol, wurde entwickelt. Auf Grund der zwei verschiedenen Ankergruppen, also der Thioacetylgruppe und der Thiol-Gruppe⁽³⁹⁻⁴¹⁾, besitzen diese beiden Moleküle unterschiedlich schnelle SAM-Bildungskinetiken. Der gemischte SAM wurde durch die zeitlich verzögerte Zugabe des Alkylthiols zu dem in einer Lösung des Thioacetyl-Moleküls befindlichen Substrats hergestellt. Die Untersuchungen zur Herstellung von gemischten SAMs durch die Verwendung anderer Moleküle stehen noch aus.

Die zur Herstellung von proteinbasierten Polymeren und künstlichen Zellen verwendeten elastinartigen Polypeptide (ELPs)^(146, 152) konnten erfolgreich an alkinterminierten SAMs auf Gold-Si-Wafern gebunden werden. Dadurch wurden Erkenntnisse über die Proteinstruktur, insbesondere über die Veränderung des Verhältnisses von β -Turn und β -Faltblatt zu ungeordneten Sekundärstrukturen bei Zugabe von Wasser für das an die Oberfläche gebundene ELP mittels Infrarotspektroskopie erlangt. Theoretische Simulationen zu den Schwingungsspektren von ELPs, welche am INT durchgeführt werden und zum momentan Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen waren, sollen zusammen mit den gemessenen IR-Spektren zusätzliche Einblicke in die Struktur liefern.

Die Herstellung von dünnen porösen organischen Gerüststrukturen (POFs) auf Oberflächen, konnte durch den Einsatz von Click-Chemie realisiert werden. Die Filmdicke der POF-Filme konnte durch den schrittweisen Aufbau kontrolliert werden. Pro aufgebauter Lage konnte eine Höhe von einem Nanometer erzeugt werden. Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden war es möglich, freistehende mikroporöse Nanomembranen dieser Materialklasse zu erhalten. Erste Ergebnisse zum Einsatz dieser Membran zur Gastrennung waren erfolgreich und zeigten ein dem Molekularsieb ähnliches Trennverhalten⁽⁴²⁾. Die Automatisierung der Synthese ist geplant und durch Einsatz von Bausteinen mit verschiedenen Längen soll die Porengröße variiert werden. Durch die Variation der Porengröße wäre es möglich, die

Membranen an die unterschiedlichen Anforderungen der jeweiligen Trennungverfahren anzupassen.

Zweidimensionale Netzwerke wurden auf Gold-, Silicium- und Siliciumdioxid/Gold Oberflächen aufgebaut. Mittels Infrarotspektroskopie wurde das erfolgreiche Polymerisieren von Monomeren auf der Oberfläche eindeutig nachgewiesen⁽⁴³⁾. Durch die Verwendung von mit Siliciumdioxid beschichteten Gold-Si-Wafern konnten IRRA-Spektren mit gutem Signal zu Rausch Verhältnis (S/N) gemessen werden. Damit konnte die hohe Reflektivität von Gold für IR-Strahlung mit den für Silicium möglichen Oberflächenreaktionen erfolgreich kombiniert werden. Als nächster Schritt ist die Ablösung des zweidimensionalen Netzwerks von der Oberfläche geplant. Durch die Ablösung wäre es möglich, die so erhaltenen Netzwerke als neuartige Membranen einzusetzen

5 Literaturverzeichnis

1. T. Kaiser, "Kann die Erde sieben Milliarden Menschen ernähren?," *Die Welt*, 2011.
2. R. Pielke, T. Wigley, C. Green, Dangerous assumptions. *Nature* **452**, 531 (2008).
3. J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, A. Lacis, V. Oinas, Global Warming in the Twenty-First Century: An Alternative Scenario. *Proc Natl Acad Sci U S A* **97**, 9875 (2000).
4. Y. Chisti, Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol.* **26**, 126 (2008).
5. R. D. Misra, M. S. Murthy, Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine—A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **14**, 3005 (2010).
6. A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, Hydrogen: the future energy carrier. *Phil. Trans. R.Soc. A* **368**, 3329 (2010).
7. M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. D. Harvey, S. D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T. M. L. Wigley, D. J. Wuebbles, Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *Nature* **395**, 881 (1998).
8. J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, G. Russell, D. W. Lea, M. Siddall, Climate change and trace gases. *Phil. Trans. R. Soc. A* **365**, 1925 (2007).
9. *Springer Handbook of Nanotechnology*. B. Bhushan, Ed., SpringerLink : Bücher (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007), pp. Online-Ressource (XLIV, 1916p. 1593 illus. in color. eReference, digital).
10. M. Kind, C. Wöll, Maßgeschneiderte Organische Oberflächen. Dünnschichten. *Chem. Unserer Zeit* **42**, 128 (2008).
11. M. Kind, C. Wöll, Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application. *Prog. Surf. Sci.* **84**, 230 (2009).
12. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
13. F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 106 (2000).
14. F. Schreiber, Self-assembled monolayers: from simple model systems to biofunctionalized interfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R881 (2004).
15. J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 1030 (2009).
16. J. W. Colson, W. R. Dichtel, Rationally synthesized two-dimensional polymers. *Nat. Chem.* **5**, 453 (2013).

17. Y. Zang, T. Aoki, M. Teraguchi, T. Kaneko, L. Ma, H. Jia, Two-Dimensional and Related Polymers: Concepts, Synthesis, and their Potential Application as Separation Membrane Materials. *Polym. Rev.* **55**, 57 (2015).
18. O. Plietzsch, C. I. Schilling, M. Tolev, M. Nieger, C. Richert, T. Muller, S. Bräse, Four-fold click reactions: Generation of tetrahedral methane- and adamantane-based building blocks for higher-order molecular assemblies. *Org. Biomol. Chem.* **7**, 10 (2009).
19. T. Muller, S. Bräse, Click Chemistry Finds Its Way into Covalent Porous Organic Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 11844 (2011).
20. A. Trewin, A. I. Cooper, Porous organic polymers: distinction from disorder? *Angew. Chem.* **49**, 1533 (2010).
21. R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, Nanoporous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 530 (2012).
22. C. D. Bain, G. M. Whitesides, Modeling Organic Surfaces with Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **28**, 506 (1989).
23. L. Xia, R. L. McCreery, Structure and Function of Ferricyanide in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Aircraft Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3696 (1999).
24. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n- Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152 (1991).
25. A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser, One Nanometer Thin Carbon Nanosheets with Tunable Conductivity and Stiffness. *Adv. Mater.* **21**, 1233 (2009).
26. W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, in *Pure Appl. Chem.* (1996), vol. 68, pp. 1479.
27. L. T. Minassian-Saraga, in *Pure Appl. Chem.* (1994), vol. 66, pp. 1667.
28. M. G. Buonomenna, Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Adv.* **3**, 5694 (2013).
29. J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado, J. Coronas, Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. *Chem. Mater.* **24**, 2829 (2012).
30. M. Peter-Varbanets, C. Zurbrügg, C. Swartz, W. Pronk, Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. *Water Res* **43**, 245 (2009).
31. M. Ai, S. Shishatskiy, J. Wind, X. Zhang, C. T. Nottbohm, N. Mellech, A. Winter, H. Vieker, J. Qiu, K.-J. Dietz, A. Götzhäuser, A. Beyer, Carbon Nanomembranes (CNMs) Supported by Polymer: Mechanics and Gas Permeation. *Adv. Mater.* **26**, 3421 (2014).

32. B. D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules* **32**, 375 (1999).
33. L. M. Robeson, The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **320**, 390 (2008).
34. D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* **54**, 4729 (2013).
35. C. Nistor, S. Shishatskiy, M. Popa, S. P. Nunes, Organic-Inorganic CO₂ Selective Membranes Prepared by the Sol-Gel Process. *Sep. Sci. Technol.* **44**, 3392 (2009).
36. J. M. Matter, P. B. Kelemen, Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geosci* **2**, 837 (2009).
37. E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, J. Kitchin, The outlook for improved carbon capture technology. *Prog. Energy Combust. Sci.* **38**, 630 (2012).
38. W. Yave, A. Car, J. Wind, K.-V. Peinemann, Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO₂ capture. *Nanotechnology* **21**, 395301 (2010).
39. J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols; alpha, omega-Dithiols and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529 (1995).
40. A. A. Farah, R. Voicu, R. Barjovanu, F. Bensebaa, K. Tufa, K. Faid, Synthesis and surface characterization of alkylthioacetyl-capped self-assembled monolayers on gold surface. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5158 (2006).
41. M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, Kinetically Stable, Flat-Lying Thiolate Monolayers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3762 (2007).
42. P. Lindemann, M. Tsotsalas, S. Shishatskiy, V. Abetz, P. Krolla-Sidenstein, C. Azucena, L. Monnereau, A. Beyer, A. Gölzhäuser, V. Mugnaini, H. Gliemann, S. Bräse, C. Wöll, Preparation of Freestanding Conjugated Microporous Polymer Nanomembranes for Gas Separation. *Chem. Mater.* **26**, 7189 (2014).
43. K. Fuchise, P. Lindemann, S. Heißler, H. Gliemann, V. Trouillet, A. Welle, J. Berson, S. Walheim, T. Schimmel, M. A. R. Meier, C. Barner-Kowollik, A Photolithographic Approach to Spatially Resolved Cross-Linked Nanolayers. *Langmuir* **31**, 3242 (2015).
44. M. I. A. Ramin, G. n. I. Le Bourdon, N. Daugey, B. Bennetau, L. Vellutini, T. Buffeteau, PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO₂/Au Substrates. *Langmuir* **27**, 6076 (2011).
45. I. Zawisza, G. Wittstock, R. Boukherroub, S. Szunerits, PM IRRAS Investigation of Thin Silica Films Deposited on Gold. Part 1. Theory and Proof of Concept. *Langmuir* **23**, 9303 (2007).

46. R. G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
47. J. Kattner, H. Hoffmann, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, Eds. (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002), pp. 20.
48. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen. *Angew. Chem.* **113**, 2056 (2001).
49. H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., 2003), pp. XIII, 352 S.
50. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Sci.* **1**, 513 (1946).
51. A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
52. J. Sagiv, Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980).
53. S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* **5**, 1074 (1989).
54. L. B. Newcomb, I. D. Tevis, M. B. J. Atkinson, S. M. Gathiaka, R. E. Luna, M. Thuo, Odd–Even Effect in the Hydrophobicity of n-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers Depends upon the Roughness of the Substrate and the Orientation of the Terminal Moiety. *Langmuir* **30**, 11985 (2014).
55. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
56. A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. (Academic Pr., Boston [u.a.], 1991), pp. XXIII, 442 S.
57. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 15 (1989).
58. C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, Structural Characterization of Organothioliolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones. *Langmuir* **17**, 3689 (2001).
59. J. Liu, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, B. Liu, B. Schüpbach, A. Terfort, C. Wöll, Deposition of Metal-Organic Frameworks by Liquid-Phase Epitaxy: The Influence of Substrate Functional Group Density on Film Orientation. *Materials* **5**, 1581 (2012).
60. C. Haensch, S. Hoepfener, U. S. Schubert, Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2323 (2010).

61. V. S. Dilimon, S. Rajalingam, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Self-assembly mechanism of thiol, dithiol, dithiocarboxylic acid, disulfide and diselenide on gold: an electrochemical impedance study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16648 (2013).
62. K. H. A. Lau, C. Huang, N. Yakovlev, Z. K. Chen, S. J. O'Shea, Direct Adsorption and Monolayer Self-Assembly of Acetyl-Protected Dithiols. *Langmuir* **22**, 2968 (2006).
63. Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J. M. Tour, Characterization of Self-Assembled Monolayers of Fullerene Derivatives on Gold Surfaces: Implications for Device Evaluations. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13479 (2006).
64. *Organic chemistry*. J. Clayden, Ed., (Oxford University Press, Oxford, ed. Repr. (with corr.), 2001), pp. 1512 S.
65. R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, 1,3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967).
66. F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 210 (2005).
67. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem.* **114**, 2708 (2002).
68. M. Gil, M. Arévalo, Ó. López, Click Chemistry - What's in a Name? Triazole Synthesis and Beyond. *Synthesis* **2007**, 1589 (2007).
69. W. H. Binder, R. Sachsenhofer, 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 15 (2007).
70. A. B. Lowe, C. E. Hoyle, C. N. Bowman, Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis. *J. Mater. Chem.* **20**, 4745 (2010).
71. I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: "Click" reactions with Cu-MOF catalysts. *J. Catal.* **276**, 134 (2010).
72. P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **39**, 2632 (2000).
73. F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen, G. Grau, Polyacetylenverbindungen, LII. Über den Mechanismus der oxydativen Dimerisierung von Acetylenverbindungen. *Chem. Ber.* **97**, 794 (1964).
74. N. K. Devaraj, J. P. Collman, Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions on Solid Surfaces: Applications and Future Directions. *QSAR Comb. Sci.* **26**, 1253 (2007).

75. R. Chelmowski, D. Käfer, S. D. Köster, T. Klasen, T. Winkler, A. Terfort, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, Postformation Modification of SAMs: using click chemistry to functionalize organic surfaces. *Langmuir* **25**, 11480 (2009).
76. L. Wang, Q. Ran, Y. Tian, J. Xu, Y. Xian, R. Peng, L. Jin, Covalent immobilization of redox protein via click chemistry and carbodiimide reaction: direct electron transfer and biocatalysis. *J. Colloid Interface Sci.* **350**, 544 (2010).
77. I. F. Gallardo, L. J. Webb, Demonstration of alpha-helical structure of peptides tethered to gold surfaces using surface infrared and circular dichroic spectroscopies. *Langmuir* **28**, 3510 (2012).
78. J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli, C. R. Bertozzi, Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging. *Proc Natl Acad Sci U S A* **104**, 16793 (2007).
79. S. V. Orski, A. A. Poloukhine, S. Arumugam, L. Mao, V. V. Popik, J. Locklin, High Density Orthogonal Surface Immobilization via Photoactivated Copper-Free Click Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11024 (2010).
80. A. Kuzmin, A. Poloukhine, M. A. Wolfert, V. V. Popik, Surface Functionalization Using Catalyst-Free Azide–Alkyne Cycloaddition. *Bioconjugate Chemistry* **21**, 2076 (2010).
81. G. de Almeida, E. M. Sletten, H. Nakamura, K. K. Palaniappan, C. R. Bertozzi, Thiacycloalkynes for Copper-Free Click Chemistry. *Angew. Chem.* **124**, 2493 (2012).
82. Z. Wang, J. Liu, H. K. Arslan, S. Grosjean, T. Hagendorn, H. Gliemann, S. Bräse, C. Wöll, Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Framework Thin Films Using Click Chemistry: The Importance of Strained C–C Triple Bonds. *Langmuir*, (2013).
83. A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, Ultra Rapid Approaches to Mild Macromolecular Conjugation. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 1247 (2010).
84. M. Tsotsalas, J. Liu, B. Tettmann, S. Grosjean, A. Shahnas, Z. Wang, C. Azucena, M. Addicoat, T. Heine, J. Lahann, J. Overhage, S. Bräse, H. Gliemann, C. Wöll, Fabrication of Highly Uniform Gel Coatings by the Conversion of Surface-Anchored Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8 (2014).
85. X. Deng, C. Friedmann, J. Lahann, Bio-orthogonal “Double-Click” Chemistry Based on Multifunctional Coatings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 6522 (2011).
86. A. B. Lowe, Thiol-yne ‘click’/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification. *Polymer* **55**, 5517 (2014).
87. B. Yao, J. Mei, J. Li, J. Wang, H. Wu, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, Catalyst-Free Thiol–Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s. *Macromolecules* **47**, 1325 (2014).
88. V. Mugnaini, M. Tsotsalas, F. Bebensee, S. Grosjean, A. Shahnas, S. Bräse, J. Lahann, M. Buck, C. Wöll, Electrochemical investigation of covalently post-synthetic modified SURGEL coatings. *Chem. Commun.* **50**, 11129 (2014).

89. B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, Thiol–Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks. *Macromolecules* **42**, 211 (2008).
90. *Almanac 2012 - Analytical Tables and Product Overview*. (Bruker, 2012), pp. 208.
91. J. Coates, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Ed. (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000), pp. 10815 - 10837.
92. F. Goos, H. Hänchen, Über das Eindringen des totalreflektierten Lichtes in das dünnere Medium. *Ann. Phys.* **435**, 383 (1943).
93. N. J. Harrick, Electric Field Strengths at Totally Reflecting Interfaces. *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 851 (1965).
94. P. W. Atkins, d. P. Julio, *Physikalische Chemie*. P. W. Atkins, Ed., (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 4., vollst. überarb. Aufl., 2006), pp. XXXII, 1188 S.
95. R. Arnold, www.ir-spektroskopie.de, (1999), eingesehen am: 21.05.2015.
96. T. Lummerstorfer, J. Kattner, H. Hoffmann, Monolayers at solid-solid interfaces probed with infrared spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 55 (2007).
97. D. E. King, Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25 °C. *J. Vac. Sci. Technol., A* **13**, 7 (1995).
98. M. Osawa, K.-I. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles. *Appl. Spectrosc.* **47**, 1497 (1993).
99. J. Fan, M. Trenary, Symmetry and the Surface Infrared Selection Rule for the determination of the Structure of Molecules on Metal Surfaces. *Langmuir* **10**, 3649 (1994).
100. R. Arnold, *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2001).
101. N. J. Harrick, Surface Chemistry From Spectral Analysis of Totally Internally Reflected Radiation*. *J. Phys. Chem.* **64**, 1110 (1960).
102. K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients. *Surf. Interface Anal.* **38**, 1497 (2006).
103. J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
104. R. R. Bhat, J. Genzer, Using spectroscopic ellipsometry for quick prediction of number density of nanoparticles bound to non-transparent solid surfaces. *Surf. Sci.* **596**, 187 (2005).
105. M. Sastry, A note on the use of ellipsometry for studying the kinetics of formation of self-assembled monolayers. *Bull. Mater. Sci.* **23**, 5 (2000).

106. A. C. Hall, A century of ellipsometry. *Surf. Sci.* **16**, 1 (1969).
107. R. M. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. (North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1977), pp. XVII, 529 S.
108. R. H. Muller, Definitions and conventions in ellipsometry. *Surf. Sci.* **16**, 14 (1969).
109. P. H. Smith, A theoretical and experimental analysis of the ellipsometer. *Surf. Sci.* **16**, 34 (1969).
110. H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 3., rev. and enlarg. ed., 2013), pp. XIV, 461 S.
111. A. M. Belu, D. J. Graham, D. G. Castner, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces. *Biomaterials* **24**, 3635 (2003).
112. D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, J. C. Vickerman, A C60 Primary Ion Beam System for Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: Its Development and Secondary Ion Yield Characteristics. *Anal. Chem.* **75**, 1754 (2003).
113. D. Touboul, F. Kollmer, E. Niehuis, A. Brunelle, O. Lapr evote, Improvement of Biological Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging with a Bismuth Cluster Ion Source. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 1608 (2005).
114. J. Heinze, Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25). *Angew. Chem., Int. Ed.* **23**, 831 (1984).
115. *Organikum : organisch-chemisches Grundpraktikum*. H. G. O. Becker, R. Beckert, Eds., (Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], ed. 21., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, 2001), pp. XXI, 852 S.
116. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **62**, 7512 (1997).
117. E. Kendrick, A Mass Scale Based on CH₂ = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Anal. Chem.* **35**, 2146 (1963).
118. M. T. Postek, A. Vlad ar, C. Archie, B. Ming, Review of current progress in nanometrology with the helium ion microscope. *Meas. Sci. Technol.* **22**, 024004 (2011).
119. P. M. Budd, N. B. McKeown, Highly permeable polymers for gas separation membranes. *Polym. Chem.* **1**, 63 (2010).
120. P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J. Mater. Chem.* **15**, 1977 (2005).
121. T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; mit 76 Tab.* Chemische Technik, Verfahrenstechnik (Springer, Berlin, ed. 3., aktualisierte u. erw. Aufl., 2007), pp. XV, 583 S.
122. M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, An Efficient Polymer Molecular Sieve for Membrane Gas Separations. *Science* **339**, 303 (2013).

123. N. Mehio, S. Dai, D.-e. Jiang, Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules. *J. Phys. Chem. A* **118**, 1150 (2014).
124. D. G. Pye, H. H. Hoehn, M. Panar, Measurement of gas permeability of polymers. I. Permeabilities in constant volume/variable pressure apparatus. *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 1921 (1976).
125. S. Bharathi, M. Nogami, S. Ikeda, Novel Electrochemical Interfaces with a Tunable Kinetic Barrier by Self-Assembling Organically Modified Silica Gel and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **17**, 1 (2000).
126. H. B. Liao, W. Wen, G. K. L. Wong, Preparation and optical characterization of Au/SiO₂ composite films with multilayer structure. *J. Appl. Phys.* **93**, 4485 (2003).
127. S. Szunerits, Y. Coffinier, S. Janel, R. Boukherroub, Stability of the Gold/Silica Thin Film Interface: Electrochemical and Surface Plasmon Resonance Studies†. *Langmuir* **22**, 10716 (2006).
128. A. Pfuch, A. Heft, R. Weidl, K. Lang, Characterization of SiO₂ thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 189 (2006).
129. I. Zawisza, G. Wittstock, R. Boukherroub, S. Szunerits, Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Investigations of Thin Silica Films Deposited on Gold. 2. Structural Analysis of a 1,2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine Bilayer. *Langmuir* **24**, 3922 (2008).
130. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **341**, (2013).
131. O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, Growth Mechanism of Metal–Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route. *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 5038 (2009).
132. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450 (2009).
133. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
134. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6774 (2008).
135. O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15118 (2007).
136. J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, “Clicking” Functionality onto Electrode Surfaces. *Langmuir* **20**, 3 (2004).
137. T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, Reactions on Monolayers Organic Synthesis in Two Dimensions. *Org. Chem.*, 13 (2003).

138. M. Kleinert, T. Winkler, A. Terfort, T. K. Lindhorst, A modular approach for the construction and modification of glyco-SAMs utilizing 1,3-dipolar cycloaddition. *Org. Biomol. Chem.* **6**, 2118 (2008).
139. M. I. Béthencourt, L.-o. Srisombat, P. Chinwangso, T. R. Lee, SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates Are Inferior to Those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols. *Langmuir* **25**, 1265 (2009).
140. P. E. Laibinis, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Structure of monolayers formed by coadsorption of two n-alkanethiols of different chain lengths on gold and its relation to wetting. *J. Phys. Chem.* **96**, 5097 (1992).
141. S. Engin, V. Trouillet, C. M. Franz, A. Welle, M. Bruns, D. Wedlich, Benzylguanine Thiol Self-Assembled Monolayers for the Immobilization of SNAP-tag Proteins on Microcontact-Printed Surface Structures. *Langmuir* **26**, 6097 (2010).
142. T. Zaba, A. Noworolska, C. M. Bowers, B. Breiten, G. M. Whitesides, P. Cyganik, Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au(111) Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11918 (2014).
143. R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **18**, 3980 (2002).
144. J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **22**, 2457 (2006).
145. C. Nicolini, R. Ravindra, B. Ludolph, R. Winter, Characterization of the Temperature- and Pressure-Induced Inverse and Reentrant Transition of the Minimum Elastin-Like Polypeptide GVG(VPGVG) by DSC, PPC, CD, and FT-IR Spectroscopy. *Biophys. J.* **86**, 1385 (2004).
146. T. Kowalczyk, K. Hnatuszko-Konka, A. Gerszberg, A. Kononowicz, Elastin-like polypeptides as a promising family of genetically-engineered protein based polymers. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **30**, 2141 (2014).
147. P. Schmidt, J. Dybal, J. C. Rodriguez-Cabello, V. Rebozo, Role of Water in Structural Changes of Poly(AVGVP) and Poly(GVGVP) Studied by FTIR and Raman Spectroscopy and ab Initio Calculations. *Biomacromolecules* **6**, 697 (2005).
148. T. Christensen, W. Hassouneh, K. Trabbic-Carlson, A. Chilkoti, Predicting Transition Temperatures of Elastin-Like Polypeptide Fusion Proteins. *Biomacromolecules* **14**, 1514 (2013).
149. M. C. Huber, A. Schreiber, P. von Olshausen, B. R. Varga, O. Kretz, B. Joch, S. Barnert, R. Schubert, S. Eimer, P. Kele, S. M. Schiller, Designer amphiphilic proteins as building blocks for the intracellular formation of organelle-like compartments. *Nat. Mater.* **14**, 125 (2015).

150. M. C. Huber, A. Schreiber, W. Wild, K. Benz, S. M. Schiller, Introducing a combinatorial DNA-toolbox platform constituting defined protein-based biohybrid-materials. *Biomaterials* **35**, 8767 (2014).
151. N. Annabi, S. M. Mithieux, G. Camci-Unal, M. R. Dokmeci, A. S. Weiss, A. Khademhosseini, Elastomeric recombinant protein-based biomaterials. *Biochem. Eng. J.* **77**, 110 (2013).
152. D. M. Floss, K. Schallau, S. Rose-John, U. Conrad, J. Scheller, Elastin-like polypeptides revolutionize recombinant protein expression and their biomedical application. *Trends Biotechnol.* **28**, 37 (2010).
153. Y. Cho, L. B. Sagle, S. Iimura, Y. Zhang, J. Kherb, A. Chilkoti, J. M. Scholtz, P. S. Cremer, Hydrogen Bonding of β -Turn Structure Is Stabilized in D₂O. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15188 (2009).
154. K. A. Oberg, J.-M. Ruyschaert, E. Goormaghtigh, The optimization of protein secondary structure determination with infrared and circular dichroism spectra. *Eur. J. Biochem.* **271**, 2937 (2004).
155. E. Goormaghtigh, J.-M. Ruyschaert, V. Raussens, Evaluation of the Information Content in Infrared Spectra for Protein Secondary Structure Determination. *Biophys. J.* **90**, 2946 (2006).
156. K. A. Oberg, J.-M. Ruyschaert, E. Goormaghtigh, Rationally selected basis proteins: A new approach to selecting proteins for spectroscopic secondary structure analysis. *Protein Sci.* **12**, 2015 (2003).
157. *Biochemie*. Biochemie ; [Buch] (Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, ed. 2. Aufl., 2011), pp. XX, 738, [32] S.
158. *Naturstoffchemie : eine Einführung*. G. G. K. Habermehl, Ed., Springer-Lehrbuch (Springer, Berlin, ed. 3., vollst. überarb. und erw. Aufl., 2008), pp. XV, 698 S.
159. A. Schmidt, "FT-IR-Spektroskopie an Proteinen", Bruker Optik, 05.03.2010 Vortrag.
160. I. Brand, F. Habecker, M. Ahlers, T. Klüner, Structure of collagen adsorbed on a model implant surface resolved by polarization modulation infrared reflection-absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **138**, 216 (2015).
161. D. W. Urry, T. Hugel, M. Seitz, H. E. Gaub, L. Sheiba, J. Dea, J. Xu, T. Parker, Elastin: A Representative Ideal Protein Elastomer. *Philos. Trans. R. Soc., B* **357**, 169 (2002).
162. J.-X. Jiang, A. I. Cooper, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, M. Schröder, Ed. (Springer Berlin Heidelberg, 2010), vol. 293, pp. 1-33.
163. T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nat. Mater.* **14**, 48 (2015).

164. M. E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **417**, 813 (2002).
165. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
166. Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib, A review of zeolite-like porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **37**, 243 (2000).
167. C. Perego, R. Millini, Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3956 (2013).
168. M. Zhu, M. A. Carreon, Porous crystals as active catalysts for the synthesis of cyclic carbonates. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, n/a (2014).
169. C. Gu, N. Huang, J. Gao, F. Xu, Y. Xu, D. Jiang, Controlled Synthesis of Conjugated Microporous Polymer Films: Versatile Platforms for Highly Sensitive and Label-Free Chemo- and Biosensing. *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 4850 (2014).
170. G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, Soluble Conjugated Microporous Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 12727 (2012).
171. S. Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W. G. Song, C. Y. Su, W. Wang, Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19816 (2011).
172. T. Ben, S. Qiu, Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions. *CrystEngComm* **15**, 17 (2013).
173. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 9457 (2009).
174. G. Cheng, B. Bonillo, R. S. Sprick, D. J. Adams, T. Hasell, A. I. Cooper, Conjugated Polymers of Intrinsic Microporosity (C-PIMs). *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5219 (2014).
175. B. W. Rowe, B. D. Freeman, D. R. Paul, Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. *Polymer* **50**, 5565 (2009).
176. O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, MOF thin films: existing and future applications. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1081 (2011).
177. M. Kim, M. Byeon, J.-S. Bae, S.-Y. Moon, G. Yu, K. Shin, F. Basarir, T.-H. Yoon, J.-W. Park, Preparation of Ultrathin Films of Molecular Networks through Layer-by-Layer Cross-Linking Polymerization of Tetrafunctional Monomers. *Macromolecules* **44**, 7092 (2011).
178. J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and “Click” Chemistry. *Macromolecules* **43**, 8531 (2010).

-
179. P. Pandey, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, A “click-based” porous organic polymer from tetrahedral building blocks. *J. Mater. Chem.* **21**, 1700 (2011).
180. J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, Unclicking the click: mechanically facilitated 1,3-dipolar cycloreversions. *Science* **333**, 1606 (2011).
181. A. Petershans, A. Lyapin, S. Reichlmaier, S. Kalinina, D. Wedlich, H. Gliemann, TOF-SIMS analysis of structured surfaces biofunctionalized by a one-step coupling of a spacer-linked GRGDS peptide. *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 30 (2010).
182. Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153 (1998).
183. Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, A Selective Etching Solution for Use with Patterned Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold. *Chem. Mater.* **7**, 2332 (1995).
184. G. J. Van Amerongen, The Permeability of Different Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility. *J. Appl. Phys.* **17**, 972 (1946).
185. A. P. Korikov, K. K. Sirkar, Membrane gas permeance in gas–liquid membrane contactor systems for solutions containing a highly reactive absorbent. *J. Membr. Sci.* **246**, 27 (2005).
186. L. W. Lund, B. G. Hattler, W. J. Federspiel, Gas permeance measurement of hollow fiber membranes in gas-liquid environment. *AIChE Journal* **48**, 635 (2002).
187. L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* **62**, 165 (1991).
188. K. Hilpert, M. Elliott, H. Jenssen, J. Kindrachuk, C. D. Fjell, J. Korner, D. F. Winkler, L. L. Weaver, P. Henklein, A. S. Ulrich, S. H. Chiang, S. W. Farmer, N. Pante, R. Volkmer, R. E. Hancock, Screening and characterization of surface-tethered cationic peptides for antimicrobial activity. *Chem. Biol.* **16**, 58 (2009).
189. I. F. Gallardo, L. J. Webb, Tethering hydrophobic peptides to functionalized self-assembled monolayers on gold through two chemical linkers using the Huisgen cycloaddition. *Langmuir* **26**, 18959 (2010).
190. N. A. Ahmad, C. P. Leo, A. L. Ahmad, W. K. W. Ramli, Membranes with Great Hydrophobicity: A Review on Preparation and Characterization. *Sep. Purif. Rev.* **44**, 109 (2014).
191. W. Feng, L. Li, E. Ueda, J. Li, S. Heißler, A. Welle, O. Trapp, P. A. Levkin, Surface Patterning via Thiol-Yne Click Chemistry: An Extremely Fast and Versatile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, DOI: 10.1002/admi.201400269 (2014).
192. L. Li, J. Li, X. Du, A. Welle, M. Grunze, O. Trapp, P. A. Levkin, Direct UV-Induced Functionalization of Surface Hydroxy Groups by Thiol–Ol Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 3835 (2014).

193. B. Yang, B. Aksak, Q. Lin, M. Sitti, Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes. *Sens. Actuators, B* **114**, 254 (2006).
194. A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M.-M. Titirici, M. Antonietti, Porous Polymers: Enabling Solutions for Energy Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 221 (2009).
195. H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, External Reflection Infrared Spectroscopy of Anisotropic Adsorbate Layers on Dielectric Substrates. *Appl. Spectrosc.* **51**, 209 (1997).
196. J. T. Hugall, J. J. Baumberg, S. Mahajan, Disentangling the Peak and Background Signals in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6184 (2012).
197. R. Sherman, D. Hirt, R. Vane, Surface cleaning with the carbon dioxide snow jet. *J. Vac. Sci. Technol., A* **12**, 1876 (1994).
198. C. Huang, M. Moosmann, J. Jin, T. Heiler, S. Walheim, T. Schimmel, Polymer blend lithography: A versatile method to fabricate nanopatterned self-assembled monolayers. *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 620 (2012).
199. *Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection.*(Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US)).
200. A. S. Quick, H. Rothfuss, A. Welle, B. Richter, J. Fischer, M. Wegener, C. Barner-Kowollik, Fabrication and Spatially Resolved Functionalization of 3D Microstructures via Multiphoton-Induced Diels–Alder Chemistry. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3571 (2014).

6 Abkürzungsverzeichnis

θ :	Einfallswinkel (<i>angle of incidence</i>)
θ_B :	Brewsterwinkel (<i>Brewster's angle</i>)
μ CP:	mikrokontaktstempeln (<i>micro contact printing</i>)
AFM:	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
AIBN:	Azo-bis-(isobutyronitril) (<i>azobisisobutyronitrile</i>)
ATR:	abgeschwächte Totalreflektion (<i>attenuated total reflection</i>)
BG:	Referenz (<i>background</i>)
bs:	breites Signal (<i>broad signal</i>)
CMP	konjugiertes mikroporöses Polymer (<i>conjugated microporous polymer</i>)
CuAAC:	Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (<i>copper-catalyzed azide-alkyne cyclo addition</i>)
CV:	Cyclovoltammetrie (<i>cyclic voltammetry</i>)
d:	Dublett (<i>doublet</i>)
DA-SBDC:	Diazido-stilbene dicarbonsäure (<i>diazido-stilbenedicarboxylic azid</i>)
dC ₁₆ :	perdeutertes Hexadecanthiol (<i>perdeuterated hexadecanethiol</i>)
DC:	Dünnschichtchromatographie (<i>thin-layer chromatography</i>)
DCM:	Dichlormethan (<i>dichloromethane</i>)
D ₀ :	Dissoziationsenergie (<i>dissociation energy</i>)
D _e :	Tiefe der Potentialmulde (<i>well depth</i>)
DFT:	Dichtefunktionaltheorie (<i>density functional theory</i>)
DLaTGS:	deutertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat (<i>deuterated L-alanine doped triglycine sulfate</i>)
E-TIPS-Pn:	Ethynyl-bis-((triisopropyl)silyl)-pentacen
EDTA:	Ethylenediamintetraessigsäure (<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i>)
EE:	Essigsäureethylester (<i>ethyl acetate</i>)
ELP:	elastinartiges Protein (<i>elastine like protein</i>)
ESEM:	Environmental Rasterelektronenmikroskop (<i>environmental scanning electron microscope</i>)
ESI:	Elektronensprayionisation (<i>electron spray ionization</i>)
F:	Rückstellkraft
fa:	flammenvergütet (<i>flame annealed</i>)

FC:	Ferrocen (<i>ferrocene</i>)
FEG:	Feld Emission Kanone (<i>field emission gun</i>)
FTIR:	Fourier Transformation – Infrarot (<i>fourier transformation infrared</i>)
HIM:	Heliumionen Mikroskopie (<i>helium ion microscopy</i>)
HRMS:	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
IR:	Infrarot (<i>infrared</i>)
IRRAS:	Infrarot Reflektion Absorption Spektroskopie (<i>infrared reflection absorption spectroscopy</i>)
lbl:	Lage-für-Lage (<i>layer by layer</i>)
LCST:	niedrigste kritische Löslichkeitstemperatur (<i>lowest critical solution temperature</i>)
LN:	flüssiger Stickstoff (<i>liquid nitrogen</i>)
m:	Multipllett (<i>multiplet</i>)
MCT:	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (<i>nitrogen-mercury cadmium tellurid</i>)
MOF:	metalorganische Gerüststruktur (<i>metal organic framework</i>)
MMA:	Methacrylsäuremethylester (<i>Methylmethacrylat</i>)
n:	Brechungsindex (<i>refractive index</i>)
NMR:	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
ODT:	n-Octadecan-1-thiol
OFET:	organische Feldeffekttransistor (<i>organic field effect transistor</i>)
p-pol:	parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht, p-polarisiert (<i>p-polarized</i>)
PAF:	poröse aromatische Gerüststruktur (<i>porous aromatic framework</i>)
PAN:	Polyacrylnitril
pAzF:	para-Azidphenylalanin
PDMS:	Polydimethylsiloxan
PM:	Phasenmodulation
PMMA:	Polymethylmethacrylat
POF:	poröse organische Gerüststruktur (<i>porous organic framework</i>)
PVD:	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapour deposition</i>)
PSD:	positionssensitiver Detektor (<i>position sensitive devices</i>)
q:	Quartett (<i>quartet</i>)
R _e :	Gleichgewichtsabstand (<i>equilibrium bond distance</i>)
R _f -Wert:	Retentionsfaktor (<i>retardation factor</i>)
RSC:	Referenzeinkanal (<i>reference single channel</i>)

RT:	Raumtemperatur (<i>room temperature</i>)
s:	Singulett (<i>singlet</i>)
s-pol:	senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht, s-polarisiert (<i>s-polarized</i>)
S/N:	Signal zu Rauschen (<i>signal to noise</i>)
SAM:	selbstassemblierende Monolage (<i>self-assembled monolayer</i>)
SC:	Einkanal (<i>single channel</i>)
SSC:	Probeneinkanal (<i>sample single channel</i>)
SIMS:	Sekundärionenmassenspektrometrie (<i>secondary ion mass spectrometry</i>)
SPM:	Rastersondenmikroskopie (<i>scanning probe microscopy</i>)
t:	Triplet (<i>triplet</i>)
TAUSP:	11-Thioacetyl-undecansäurepropargylamid
TBA:	6,6'-((2,2-bis((2-formyl-3-methylphenoxy)methyl) propane-1,3-diyl)bis(oxy)) bis(2-methylbenzaldehyde)
TBTA:	Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin
TDM:	Übergangsdipolmoment (<i>transition dipole moment</i>)
TFC:	Dünnschichtkomposit (<i>thin film composite</i>)
TFEMA:	Trifluorethylmethacrylate (<i>trifluoroethyl methacrylate</i>)
THF:	Tetrahydrofuran (<i>tetrahydrofuran</i>)
TMTU:	Trimethacryloylthioundecanoat
TOF:	Flugzeit (<i>time of flight</i>)
TPM:	1.1.1.1 Methantetrayltetrakisbenzol
TSOD:	Trichlorsilyl-octadecan
US:	Ultraschallbad
UV:	Ultraviolett (<i>ultraviolet</i>)
V:	potentielle Energie
XPS:	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>)

7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich im Verlaufe meiner Promotion unterstützt haben.

Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Christof Wöll, für die gute Betreuung und die Möglichkeit die Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Vielen Dank für die großen Freiheiten bei der Gestaltung des Themas und die gute Anleitung zur Lösung von wissenschaftlichen Fragestellungen. Bei Prof. Dr. Stefan Bräse bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Vielen Dank an meinen Betreuer Dr. Hartmut Gliemann, für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für mich hatte. Die guten wissenschaftlichen Diskussionen und Tipps waren eine wertvolle Hilfe im Verlaufe meiner Promotion.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Stefan Heißler für die vielen Tipps, Tricks und Hilfen nicht nur zur Infrarotspektroskopie, sondern auch zu Freizeittipps in und rund um Karlsruhe. Du bist in der Zeit immer ein guter Kollege gewesen und auch ein guter Freund geworden. Vielen Dank fürs Korrekturlesen und für die vielen aufbauenden Worte.

Meinem Gruppenleiter Dr. Manuel Tsotsalas gebührt ebenfalls großer Dank für die sehr gute Betreuung, die erfolgreiche Zusammenarbeit und die gute Verpflegung während der Gruppentreffen☺.

Bei Vanessa Trouillet bedanke ich mich herzlich für die XPS-Messungen und die sehr hilfreichen Ergebnisdiskussionen. Für die TOF-SIMS Messungen und die wertvollen Diskussionen bedanke ich mich bei Dr. Alexander Welle.

Ich danke meinen Kooperationspartnern, Prof. Dr. Stefan Bräse, Dr. Alexandra Schade, Dr. Thierry Muller und Dr. Laure Monnereau (IOC, KIT), Dr. André Beyer und Prof. Dr. Armin Götzhäuser (Universität Bielefeld), Dr. Sergeij Shishatskiy und Prof. Dr. Volker Abetz (Helmholtz-Zentrum Geesthacht), Wenqian Feng und Dr. Pavel Levkin (ITG, KIT), sowie Dr. Veronica Mugnaini, Dr. Carlos Azucena, Silke Kirchen und Peter Krolla-Sidenstein (IFG, KIT) herzlich für die gute Zusammenarbeit und für die interessanten und wertvollen Diskussionen rund um die Herstellung und Funktionalisierung der POF-Membranen. Auch für die Durchführung der Messungen (HIM, Gaspermeation, AFM, Fluoreszenzmikroskopie,

Kontaktwinkel, Elektrochemie) und die Herstellung der Bausteine bedanke ich mich herzlichst.

Für die Unterstützung bei den Untersuchungen an den elastinartigen Proteinen bedanke ich mich herzlich bei meinen Kooperationspartnern Dr. Stefan Schiller, Dr. Matthias Huber und Wiltrud Wild (Universität Freiburg) und Prof. Dr. Wolfgang Wenzel (INT, KIT), Hartmut Gliemann und Stefan Heißler. Vielen Dank für die Synthese der ELPs.

Für die gute Zusammenarbeit bei der Herstellung und Charakterisierung der 2-D Netzwerke danke ich Dr. Keita Fuchise, Professor Christoph Barner-Kowollik (ITCP, KIT), Dr. Hartmut Gliemann und Stefan Heißler.

Dem Betreuer des Spektroskopielabors danke ich für die gute Einweisung in die Geräte und für die vielen hilfreichen Tipps und Tricks rund um die Molekülspektroskopie.

Bei den Mitgliedern der Abteilung COOG bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in die Abteilung, die stete Hilfsbereitschaft und für die gute Atmosphäre. Bei Sophia Schmitt, Peter Weidler, Peter Krolla-Sidenstein, Steffi Sellheim-Ret, Astrid Biedermann, Maria Buchholz, Jinxuan Liu, Christine Dietrich, Jianxi Liu, Fabian Bebensee und ... möchte ich mich für ihren Beitrag zu einer schönen Zeit am IFG bedanken.

Für die stetige Unterstützung und den Glauben an mich bedanke ich mich bei meinen Freunden.

Ein ganz besonderer und großer Dank geht an meine Familie für die vielfältige Unterstützung und den guten Zusammenhalt. Ohne diese Hilfe wären das Studium und die Promotion so nicht möglich gewesen.

8 Publikationsliste

Artikel

- 1) R'kyek, O.; Halland, N.; Lindenschmidt, A.; Alonso, J.; Lindemann, P.; Urmann, M.; Nazare, M., *Chem. Eur. J.* 2010, **16** (33), 9986-9989. *A general palladium-catalyzed sonogashira coupling of aryl and heteroaryl tosylates.*
- 2) Lindemann, P.; Tsotsalas M.; Shishatsky, S.; Abetz, V.; Krolla-Sidenstein, P.; Azucena, C.; Monnereau, L.; Beyer, A.; Götzhäuser, A.; Mugnaini, V.; Gliemann, H.; Bräse, S.; Wöll, C., *Chem. Mater.*, 2014, **26** (24), 7189 - 7193. *Preparation of Freestanding Conjugated Microporous Polymer Nanomembranes for Gas Separation.*
- 3) Fuchise, K.; Lindemann, P.; Heißler, S.; Gliemann, H.; Trouillet, V.; Welle, A.; Berson, J.; Walheim, S.; Schimmel, T.; Meier, M. A. R.; Barner-Kowollik, C., *Langmuir*, 2015, **31** (10), 3242 - 3253. *A Photolithographic Approach to Spatially Resolved Cross-Linked Nanolayers.*
- 4) Liu, J.; Zhou, W.; Walheim, S.; Wang, Z.; Lindemann, P.; Heißler, S.; Liu, J.; Weidler, P. G.; Schimmel, T.; Wöll, C.; Redel, E., *opt. Express*, 2015, **23** (11), 13725 - 13733. *Electrochromic Switching of Monolithic Prussian Blue Thin Film Devices.*
- 5) Liu, J.; Zhou, W.; Liu, J.; Howard, I.; Kilibarda, G.; Schlabach, S.; Coupry, D.; Addicoat, M.; Yoneda, S.; Tsutsui, Y.; Sakurai, T.; Seki, S.; Wang, Z.; Lindemann, P.; Redel, E.; Heine, T.; Wöll, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, DOI: 10.1002/anie.201501862. *Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap.*
- 6) Lindemann, P.; Träutlein, Y.; Wöll, C.; Tsotsalas, M., *J. Visualized Exp.*, 2015, accepted. *Layer-by-layer Synthesis and Transfer of Freestanding Conjugated Microporous Polymer Nanomembranes.*

- 7) Lindemann, P.; Tsotsalas M.; Schade, A.; Monnereau, L.; Feng, W.; Träutlein, Y.; Gliemann, H.; Levkin, P. A.; Bräse, S.; Wöll, C., *submitted*, 2015. *Photopatterning of Freestanding Conjugated Microporous Polymer Nanomembranes using Orthogonal Chemistries*.
- 8) Blumenstein, N. J.; Hofmeister, C. G.; Baier, J.; Lindemann, P.; Leineweber, A.; Wahlheim, S.; Schimmel, T.; Bill, J., *in preparation*. *Chemical Bath Deposition of Zinc Oxide (ZnO) thin films on vinyl terminated polystyrene brushes*.

Vorträge:

- 1) „Thin porous organic frameworks fashioned layer by layer via click-chemistry on SAMs“
European Conference on Surface Science **2014**, Antalya (Türkei).