

Direkte Beobachtung der oberflächenkontrollierten Selbstorganisation von Koordinationskäfigen mittels AFM als „molekularem Lineal“^{**}

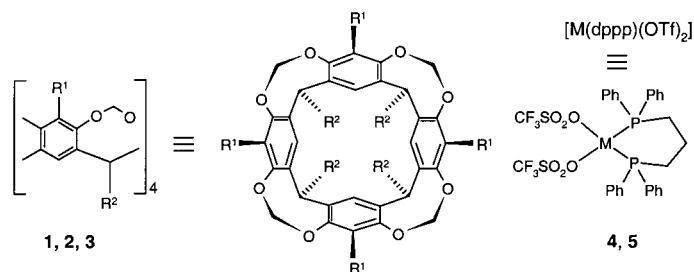
Stefano A. Levi, Paolo Guatteri,
Frank C. J. M. van Veggel, G. Julius Vancso,
Enrico Dalcanale* und David N. Reinhoudt*

Die Entwicklung der Nanotechnologie erfordert sowohl die Miniaturisierung komplexer Systeme als auch die Beschäftigung mit Problemen auf der molekularen Ebene.^[1] Die Überwindung der Grenzen der gegenwärtigen routinemäßig angewandten Mikrofertigungstechnologien, deren Ziel darin besteht, in den Nanometerbereich vorzustoßen, verlangt nach neuen Methoden für den kontrollierten, direkten Aufbau dreidimensionaler Strukturen auf festen Trägern.^[2]

In den letzten Jahren hat sich die Selbstorganisation in der Konstruktion vielfältiger molekularer Architekturen als eine wertvolle Alternative zur kovalenten Synthese erwiesen. Die gewünschten Verbindungen werden durch einfaches Mischen der programmierten Komponenten unter thermodynamischer Kontrolle in quantitativer Ausbeute erhalten.^[3] Im Unterschied zur kovalenten Synthese handelt es sich bei der Selbstorganisation um einen reversiblen Prozess. Dies ist eine sehr attraktive Eigenschaft, denn sie ermöglicht es dem System, strukturelle Mängel selbst zu korrigieren. Unter den Konzepten zur Selbstorganisation, die bislang entwickelt wurden, ist die metallgesteuerte Selbstorganisation aufgrund der großen Zahl verschiedener Strukturmotive und Bindungsenergien der Koordinationschemie^[3a] besonders ansprechend. Bislang blieb der Ansatz der Selbstorganisation jedoch vorwiegend auf die Chemie in Lösung beschränkt, und nur wenige Versuche zu einer direkten Anwendung auf Oberflächen wurden unternommen.^[4]

Molekulare Behälter bilden wegen ihrer Fähigkeit zur Einkapselung von Ionen und neutralen Molekülen eine sehr interessante Substanzklasse.^[5] Diese Strukturen können in einer bestimmten Umgebung prinzipiell individuell adressiert werden.^[6] Außerdem sind sie groß genug, um mittels Raster-Kraftfeldmikroskopie (scanning force microscopy, SFM) detektiert zu werden.^[7] In früheren Arbeiten haben wir die Bildung auf Cavitanden basierender Koordinationskäfige in Lösung^[8] sowie die Immobilisierung kovalenter molekularer Behälter auf Gold beschrieben.^[9] Im Folgenden stellen wir eine einfache Möglichkeit vor, Koordinationskäfige direkt auf Oberflächen herzustellen, wobei selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) als molekulare Plattform dienen. In Kombination mit Oberflächen, die durch Mikrokontakt-Drucken (microcontact printing, μCP) modifiziert wurden, ermöglicht dieser Ansatz die direkte Messung der Bildung solcher Anordnungen auf Gold, ohne dass bestimmte Parameter gegeben sein müssten.

Monoschichten aus **1** wurden durch mindestens zwölfständige Adsorption aus einer Lösung in EtOH/CHCl₃ (3/1; c = 0.1 mM) bei 60 °C hergestellt.^[10] Mit diesen Schichten wurde die metallinduzierte Capping-Reaktion durchgeführt: Monoschichten aus dem Käfig **6** wurden durch Eintauchen von SAMs der Verbindung **1** in eine Lösung von **2** und **4** in CH₂Cl₂ erhalten, SAMs aus **7** wurden auf gleiche Weise aus **2** und **5** hergestellt (Schema 1).



- | | |
|------------------------|---|
| 1: R ¹ = CN | R ² = C ₁₁ H ₂₂ -S-C ₁₀ H ₂₁ |
| 2: R ¹ = CN | R ² = C ₆ H ₁₃ |
| 3: R ¹ = H | R ² = C ₁₁ H ₂₂ -S-C ₁₀ H ₂₁ |
| 4: M = Pt | |
| 5: M = Pd | |

Schema 1. Die molekularen Bausteine: Die Cavitanden **1** und **2** bilden die oberen und unteren Hälften der Käfige, die Verbindungen **4** und **5** sind die Metallkomplexe, welche die Selbstorganisation steuern. dppp = 1,3-Bis(di-phenylphosphanyl)propan; Tf = F₃CSO₂.

Experimente in Lösung ergaben, dass unterschiedliche Substituenten R² das Ergebnis der Selbstorganisation nicht zugunsten eines Käfigs beeinflussen. Unter den beschriebenen Bedingungen entsteht in Lösung der Homokäfig von **2**, während an der Oberfläche der SAM die Käfige **6** und **7** gebildet werden (Schema 2).

Die Bildung der Käfige **6** und **7** auf SAMs von **1** wurde durch Kontaktwinkelmessungen, Elektrochemie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Kraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen. Die geringen Variationen in den Kontaktwinkeln, die für SAMs aus **1** und **6** bzw. **7** gemessenen wurden, deuten darauf hin, dass die Ordnung der SAMs nach dem Aufbau der Käfige erhalten bleibt (Tabelle 1), was mit

[*] Prof. Dr. ir. D. N. Reinhoudt, Dr. S. A. Levi,
Dr. ir. F. C. J. M. van Veggel
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
MESA⁺ Research Institute, University of Twente
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede (Niederlande)

Fax: (+31) 53-4894645

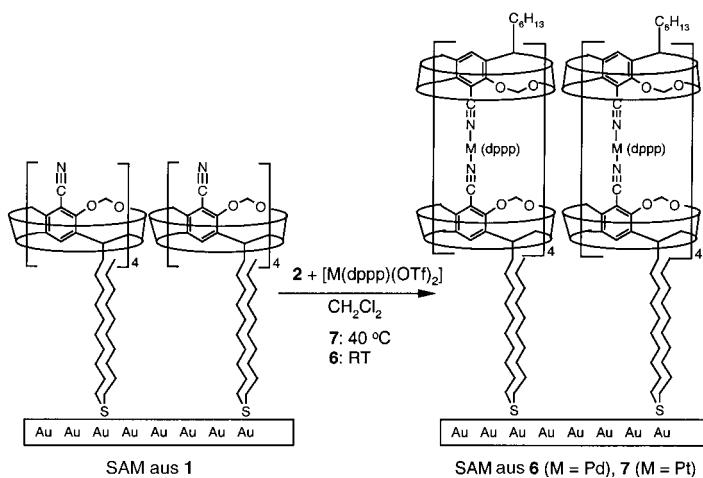
E-mail: smct@ct.utwente.nl

Dr. E. Dalcanale, Dr. P. Guatteri
Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale
Università degli Studi di Parma
Parco Area delle Scienze 17/A, 43100 Parma (Italien)
E-mail: enrico.dalcanale@unipr.it

Prof. G. J. Vancso
Laboratory of Material Science and Polymer Technology
MESA⁺ Research Institute, University of Twente
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Nanolink-Programm vom MESA⁺ Research Institute (University of Twente), durch das CNR Nanotechnology Programme und vom MURST (Projekt „Molecular Nanoelectronics“) gefördert. Wir danken Dr. Maik Liebau (University of Twente) für die Herstellung der μCP-modifizierten Substrate und Dr. Frank Geurts (AKZO NOBEL, Central Research Arnhem, NL) für die XPS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Darstellung des Selbstorganisationsprozesses, der zur Bildung von Käfigen auf der SAM führt.

früheren Ergebnissen an ähnlichen Monoschichten übereinstimmt.^[9] Der Wert für die Kapazität Q_{ml} ($\text{ml} = \text{monolayer}$, Monoschicht), wie er durch Cyclovoltammetrie (CV) erhalten wurde,^[11] beträgt ca. $2.3 \mu\text{F cm}^{-2}$ für Monoschichten des Adsorbats **1** und ähnelt damit demjenigen dichtgepackter Monoschichten gleicher Schichtdicke wie SAMs von Cavitanden ($1.5 - 2.5 \mu\text{F cm}^{-2}$).^[10a]

Tabelle 1. Ergebnisse der elektrochemischen und der Kontaktwinkelmesungen.

| SAMs | $Q_{\text{ml}}^{\text{[a]}}$ [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | $R_{\text{ml}}^{\text{[b]}}$ [$10^3 \Omega$] | $i_{\text{HET}}^{\text{[c]}}$ [μA] | $\Theta_{\text{adv}}^{\text{[d]}}$ [$^\circ$] | $\Theta_{\text{rec}}^{\text{[d]}}$ [$^\circ$] |
|----------|---|---|--|--|--|
| 1 | 2.3 ± 0.3 | 348 | 0.20 ± 0.05 | 89 ± 2 | 50 ± 2 |
| 3 | 2.5 ± 0.3 | 180 | 0.50 ± 0.05 | 105 ± 2 | 81 ± 2 |
| 6 | 2.0 ± 0.2 | 634 | 0.13 ± 0.03 | 95 ± 2 | 42 ± 2 |
| 7 | 1.9 ± 0.2 | 532 | 0.10 ± 0.03 | 88 ± 2 | 53 ± 2 |

[a] Kapazität der Monoschicht, cyclovoltammetrisch (CV) gemessen in Abwesenheit eines Redoxpaars. [b] Widerstand der Monoschicht, gemessen durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). [c] Heterogener Elektronentransfer (HET), gemessen in Gegenwart eines Redoxpaars. [d] Kontaktwinkel (Fortschreit- (adv) und Rückzugsinkel (rec)) eines Wassertropfens auf der Oberfläche der Monoschicht.

Nach dem metallinduzierten Zusammenbau der Käfige sind die Werte für die Kapazität kleiner (Tabelle 1), was eine Zunahme der effektiven Schichtdicke d_m ^[12] anzeigen und mit der Käfigbildung an der Oberfläche erklärt werden kann. Messungen des heterogenen Elektronentransfers (HET)^[13] und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)^[14] ergeben eine Abnahme der Stromstärke bzw. eine Zunahme des Widerstandes in SAMs aus **6** und **7**. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit den bereits genannten Resultaten sowie mit den CV-Ergebnissen.^[15c] Darüber hinaus wurden durch XPS-Messungen an den SAMs aus **6** und **7** alle Elemente nachgewiesen, die aufgrund der molekularen Struktur zu erwarten waren (Tabelle 2).^[15]

Eine Reihe von Kontrollexperimenten wurde durchgeführt, um nachzuweisen, dass die Selbstorganisation zu den Käfigen tatsächlich an der Oberfläche der SAM über die Koordination des Metalls stattfindet. Bei Versuchen zur Bildung von

Tabelle 2. Ergebnisse der XPS-Elementaranalyse.

| Peak | SAM aus 1 | | SAM aus 6 | | SAM aus 7 | |
|-------|------------------|-------------|---------------------|-------------|------------------|-------------|
| | gef. [%] | ber. [%] | gef. [%] | ber. [%] | gef. [%] | ber. [%] |
| C-1s | 84.4 | 87.9 | 74.4 | 75.2 | 74.1 | 75.2 |
| O-1s | 11.0 | 6.1 | 13.9 | 10.3 | 14.4 | 10.3 |
| N-1s | 3.1 | 3.0 | 2.6 | 2.1 | 2.8 | 2.1 |
| S-2p | 2.3 | 3.0 | 4.6 | 3.1 | 3.4 | 3.1 |
| Pd-3d | – | – | n.b. ^[a] | 1.0 | – | – |
| Pt-4f | – | – | – | – | 0.5 | 1.0 |
| P-2p | – | – | 2.6 | 2.1 | 2.4 | 2.1 |
| F-1s | – | – | 5.1 | 6.1 | 4.5 | 6.1 |

[a] Pd-Werte für den Käfig **6** konnten aufgrund der Signalüberlappung mit den wesentlich intensiveren Au-Signalen des Substrates nicht bestimmt (n.b.) werden.

Käfigen auf der SAM aus dem Cavitanden **3** blieb, wie durch elektrochemische Messungen nachgewiesen wurde, die Monoschicht unverändert, da **3** aufgrund des Fehlens von Nitrilfunktionalitäten keine Metalle koordinieren kann. Ein weiteres Kontrollexperiment bestand darin, die SAM aus **6** mit Triethylamin zu versetzen, welches in der Lage ist, das Gleichgewicht in Richtung der Bildung von $[M(dppp)-(\text{NET}_3)_2(\text{OTf})_2]$ und nicht umgesetztem Cavitand **1** zu verschieben.^[8] Der erwartete vollständige Zerfall der Käfige auf der SAM wurde elektrochemisch nachgewiesen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Elektrochemische Analyse der Kontrollexperimente.^[a]

| SAM | Q_{ml} [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | i_{HET} [μA] | R_{ml} [$10^3 \Omega$] |
|--------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 3 | 2.5 ± 0.20 | 0.50 ± 0.05 | 180 |
| 3+Metallkomplex | 2.8 ± 0.20 | 0.53 ± 0.05 | 150 |
| 6 | 2.1 ± 0.20 | 0.08 ± 0.02 | 650 |
| 6+Et₄N | 2.3 ± 0.20 | 0.17 ± 0.02 | 350 |

[a] Zur Erklärung der aufgeführten Größen siehe die Fußnoten [a]–[c] im Tabelle 1

Die Bildung der molekularen Käfige konnte mittels Kraft-mikroskopie (atomic force microscopy, AFM) direkt verfolgt werden (siehe Hintergrundinformationen für experimentelle Einzelheiten). Zu diesem Zweck wurden durch eine Standard-Softlithographie-Methode^[16] – das Mikrokontakt-Drucken (μ CP) – mikrostrukturierte Template hergestellt. Diese weisen über große Bereiche hinweg überaus regelmäßige Strukturen auf (Abbildung 1). Durch Nassätzen^[16] wurden Rillen mit frei zugänglicher Goldoberfläche und einer willkürlich festgelegten Tiefe von 6.9 nm erhalten.^[17] Die Probe wies somit Streifen geringer Höhe, bei denen es sich um Regionen mit frei zugänglicher Goldoberfläche handelte, und topographisch höher liegende Streifen auf, die mit einer SAM aus 11-Sulfanylundecanol bedeckt waren.^[18] Nach Aufbringen einer Monoschicht aus dem Cavitanden **1** auf die Goldrillen wurden die Höhenänderungen der so modifizierten Rillen (4.3 nm) direkt mittels AFM gemessen. Der Höhenunter-

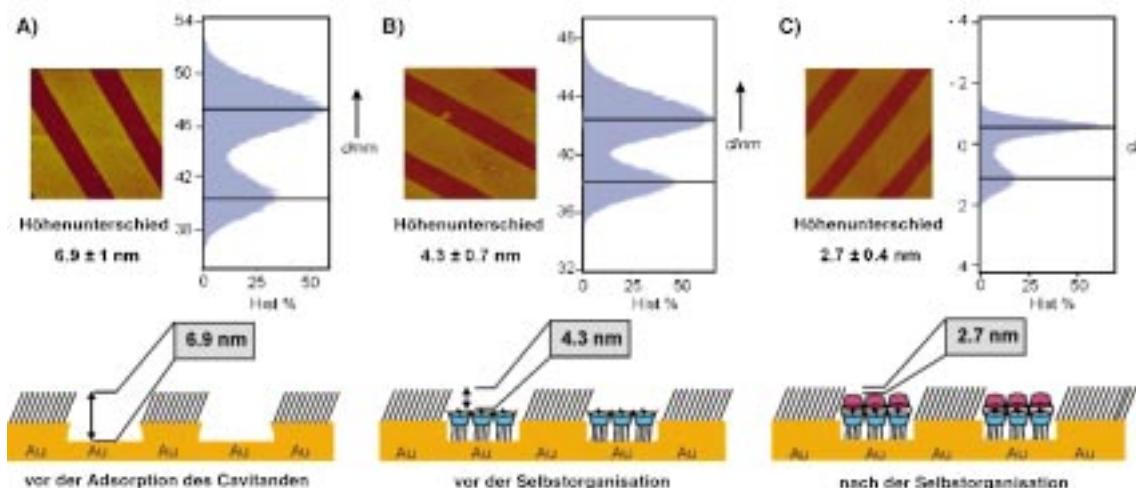


Abbildung 1. A)–C) Selbstorganisation von Koordinationskäfigen auf μCP -modifizierten Substraten. Die Rillen auf den Substraten wurden durch Mikrokontakt-Drucken und anschließendes Nassätzen erhalten. Dargestellt ist jeweils das AFM-Bild, das zugehörige Histogramm und eine schematische Darstellung der Oberfläche.

schied von 2.6 nm (Abbildungen 1A und B) entspricht der Bildung einer Monoschicht aus **1**. Die Bildung der molekularen Käfige auf den μCP -modifizierten Schichten wurde nach der gleichen Vorschrift durchgeführt, wie sie auch für die geschlossenen Monoschichten Anwendung fand. Nach der Bildung der Käfige (Abbildung 1C) wurde eine Höhenzunahme von 4.2 nm gemessen, was mit den berechneten Abmessungen des Aggregats übereinstimmt. Durch Vergleich der relativen Höhenunterschiede konnte die Selbstorganisation der Käfige somit gut verfolgt werden.

Die Attraktivität dieser sehr einfachen Methode liegt in der Möglichkeit, Veränderungen auf der Nanometerskala direkt zu verfolgen.^[19] Im Unterschied zu anderen Methoden der Schichtdickenmessung (z.B. Ellipsometrie, Elektrochemie) sind für die AFM-Messungen keine anderen, zuvor zu bestimmenden Parameter (z.B. Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex der SAM) erforderlich, die nur schwer zu ermitteln sind und darum Näherungen erforderlich machen. Aufgrund der festen internen Höhenreferenz – d.h. der Rillen in den μCP -modifizierten Substraten – können die Änderungen der Dicke der adsorbierten organischen Schicht statistisch analysiert werden. Aus einer Auftragung der mittels AFM erhaltenen Höhen gegen die z -Achse ging hervor, dass die gemessenen Höhen einer Gauß-Verteilung folgen, was die Abschätzung des statistischen Fehlers erlaubt.^[20] Auf diese Weise kann AFM als „molekulares Lineal“ zur Schichtdickenmessung von Monoschichten genutzt werden.^[21]

Die Insertion von Sulfiden in SAMs aus Thiolen ist vor kurzem in unserer Gruppe untersucht worden.^[22] Um die Bildung der Koordinationskäfige auf der Ebene von Einzelmolekülen zu untersuchen, stellten wir eine SAM her, in der einzelne Cavitanden in großen Abständen voneinander mittels AFM detektiert werden konnten. Der Einbau des Cavitanden **1** in eine Monoschicht aus Sulfanylundecanol gelang durch einstündiges Einwirkenlassen einer 0.1 mM Lösung von **1** in Ethanol auf die Thiol-SAM. Dabei wurden durchschnittlich 20–25 Moleküle pro μm^2 in die SAM eingebaut.^[23] Durch ausgiebiges Waschen mit großen Lö-

sungsmittelmengen konnte jegliches physisorbiertes Material sicher entfernt werden. AFM-Experimenten und Profilanalyse zufolge lagen einzelne, runde Objekte vor, die aus der ebenen Monoschicht herausragten.^[24] Eine Höhenprofilanalyse ergab, dass all diese Objekte die erwartete Größe von ca. 2 nm aufwiesen.^[25] Die Bildung der Käfige **6** und **7** nach Zugabe von **2** und **4** bzw. **5** wurde mit diesen Substraten auf die gleiche Weise durchgeführt, wie oben für die geschlossenen SAMs beschrieben. Der AFM-Analyse der neuen Proben zufolge liegen zwei Arten von Strukturen vor: 1) einzelne Punkte mit einer Höhe von ca. 4 nm und 2) solche mit einer Höhe von ca. 2 nm (Abbildung 2). Wir erklären diese beiden Objekttypen mit den beiden, auf der Goldoberfläche adsorbiert vorliegenden Spezies: dem Cavitanden und dem Koordinationskäfig.^[26]

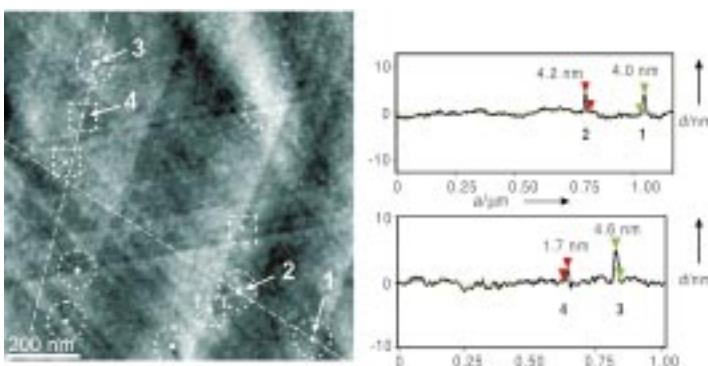


Abbildung 2. AFM-Bild und Höhenprofile individueller Käfige entlang der Schnitte *a* und *b*. Tempern der Goldsubstrate vor Bildung der SAM lieferte atomar ebene Terassen. Niedrigere Objekte (gestrichelte Quadrate) werden den nicht umgesetzten Molekülen des Cavitanden **1** zugeordnet, höhere (gestrichelte Kreise) einzelnen Käfigen **6**.

Es war uns somit möglich, die Selbstorganisation zu Koordinationskäfigen in SAMs auf Goldoberflächen direkt zu beobachten. Der Selbstorganisationsprozess wurde durch

direkte Messung der Höhe dieser Käfige mittels AFM unter Verwendung von Substraten mit internen Höhenreferenzen verfolgt, die durch Mikrokontakt-Drucken hergestellt worden waren. Darüber hinaus verfolgten wir die Bildung der Aggregate auf der Ebene der Einzelmoleküle, wobei sowohl die nicht umgesetzten Cavitanden als auch die durch metallinduzierte Koordination gebildeten Käfige beobachtet wurden.

Experimentelles

Der Cavitand **1** wurde aus dem entsprechenden Tetrabromderivat hergestellt.^[27] Alle Monoschichten wurden nach Standardvorschriften erhalten.^[28] Vor Verwendung wurden die Goldsubstrate im Sauerstoffplasma gereinigt und 10 min mit reinem Ethanol gespült.^[29] Die μCP-modifizierten Substrate wurden entsprechend bekannter lithographischer Techniken hergestellt.^[16] Die elektrochemischen Experimente wurden nach Lit. [30] durchgeführt und die Spektren mit dem Softwarepaket „Equivalent Circuit“^[31] ausgewertet. Detaillierte Beschreibungen der Experimente sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 20. Dezember 2000 [Z16310]

- [1] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172–1175.
- [2] *Nanotechnology, Towards a Molecular Construction Kit* (Hrsg.: A. ten Wolde), Netherlands Study Center for Technology Trends, The Hague, **1998**, S. 225–229.
- [3] a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; b) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668.
- [4] a) I. Weissbuch, P. N. W. Baxter, S. Cohen, H. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, G. S. Hanan, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4850–4860; b) A. Hatzor, T. Moav, H. Cohen, S. Matlis, J. Libman, A. Vaskovich, A. Shanzer, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13469–13477; c) A. Hatzor, T. van der Boom-Moav, S. Yochelis, A. Vaskovich, A. Shanzer, I. Rubinstein, *Langmuir* **2000**, *16*, 4420–4423.
- [5] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 4; b) A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 931–967; c) T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3327–3329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3142–3144; d) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1397–1398.
- [6] a) A. J. Parola, F. Pina, E. Ferreira, M. Maestri, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11610–11616; b) S. Mendoza, P. D. Davidov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 864–870.
- [7] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, A. Farran, W. Verboom F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2*, 269–274.
- [8] P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615.
- [9] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523–3524.
- [10] a) E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, P. J. de Lange, J. W. Mahy, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6853–6862; b) B.-H. Huisman, E. U. Thoden van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3273–3276.
- [11] H. O. Finklea, A. J. Bard, I. Rubinstein, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 19, Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 109–355.
- [12] Die effektive Dicke der Monoschicht, d_{ml} [Å], kann im Prinzip nach $d_{\text{eff}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{rel}} / C_{\text{ml}}$ berechnet werden, wobei ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ($8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) und ϵ_{rel} die relative Permittivität sind. Der Wert für ϵ_{rel} ist allerdings nicht bekannt und kann je nach Polarität der SAM zwischen 2 und 10 liegen.
- [13] K. Takehara, H. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1289–1296.
- [14] a) R. P. Janek, W. R. Fawcett, A. Ulman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8550–8558; b) R. P. Janek, W. R. Fawcett, A. Ulman, *Langmuir* **1998**, *14*, 3011–3018.
- [15] a) E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1998**, *4*, 365–385; b) T. Moav, A. Hatzor, H. Cohen, J. Libman, I. Rubinstein, A. Shanzer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 502–507; c) M. W. J. Beulen, J. Bügler, B. Lammerink, F. A. J. Geurts, E. M. E. F. Biemond, K. G. C. van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1998**, *14*, 6424–6429.
- [16] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575, zit. Lit.
- [17] Die Standardabweichungen σ der gemessenen Werte wurden auf Grundlage der Höhe bei 68% der Gauß-Verteilungshistogramme berechnet.
- [18] a) Die mittels AFM bestimmte Rauigkeit der Au-Oberfläche (2 nm) änderte sich bei Einwirkung der Ätzlösung nicht. b) Sulfanylundecanol wurde verwendet, um nichtspezifische Wechselwirkungen während des Selbstorganisationsprozesses zu verhindern. Alkylterminierte Thiole geben stärker verunreinigte Substrate. c) Die Ätzprozedur wurde angewendet, um einen stärkeren Kontrast in den AFM-Bildern und damit eine bessere statistische Analyse zu erhalten.
- [19] Der AFM-Piezoscanner wurde unter Verwendung getempelter Goldsubstrate als Referenz kalibriert. Durch Messung der monoatomaren Stufen auf den Goldoberflächen war es möglich, die Genauigkeit der Kalibrierung zu bestimmen und entsprechend zu korrigieren. Ein Durchschnittswert von 2.9 Å wurde nach Messung von Stufen aus 5 oder 6 Atomschichten berechnet. Die Standardabweichung lag innerhalb von 10%.
- [20] Eine Reihe von Kontrollexperimenten wurde durchgeführt, um die Abhängigkeit des mittels AFM erhaltenen Höhensignals zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die Scan-Bedingungen geändert und verschiedene Blattfedern (Cantilever) verwendet. Eine Verdoppelung der Kraft führte für alle Federn zu Variationen < 5% in der gemessenen Höhe.
- [21] Ein direkter Vergleich zwischen den SAMs, die in den Rillen adsorbiert wurden, und den durch Mikrokontakt-Drucken modifizierten Alkylthiolschichten ist möglich, da keine Randeffekte auftreten und die Rauigkeiten der beiden Oberflächen gleich sind.
- [22] A. Friggeri, H. Schönher, H.-J. van Manen, B.-H. Huisman, G. J. Vancso, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **2000**, *16*, 7757–7763.
- [23] Die Zahl der adsorbierten Moleküle nimmt mit der Einwirkungszeit zu.
- [24] In diesem Stadium kann anhand der AFM-Ergebnisse nicht geklärt werden, ob alle vier Sulfideinheiten an die Goldoberfläche koordiniert sind.
- [25] Alle gemessenen separat vorliegenden Cavitanden weisen eine etwas geringere Höhe auf, da die Cavitandenmoleküle in einer 8 Å dicke Thiolmonoschicht eingeschlossen sind.
- [26] Der Messung zufolge geht nur die Hälfte der Cavitandenmoleküle dieser Probe die Capping-Reaktion ein. Dies ist nicht überraschend, bedenkt man die hohe Verdünnung, die den Kooperativitätsfaktor ausschließt, der in Selbstorganisationsprozessen von Bedeutung ist.
- [27] a) Die vollständige Beschreibung der Synthese und der analytischen Daten findet sich in den Hintergrundinformationen; b) E. U. Thoden van Velzen, Dissertation, University of Twente, Niederlande, **1994**.
- [28] a) D. A. Dobbs, R. G. Bergman, K. H. Theopolis, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*(17), 2; b) T. Wnuk, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*(26), 2; c) S. L. Matlow, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*(30), 2.
- [29] H. Ron, I. Rubinstein, *Langmuir* **1994**, *10*, 4566–4573.
- [30] a) Der detaillierte und vollständige experimentelle Teil findet sich in den Hintergrundinformationen; b) M. W. J. Beulen, M. I. Kastenberg, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1998**, *14*, 7463–7467.
- [31] a) B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit*, Version 4.55, University of Twente, Department of Chemical Technology, Enschede, Niederlande, **1996**; b) B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, *18–19*, 136–140; c) B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 31–44.