

# Systemische Chemie an Grenzflächen: Fernsteuerung von Oberflächeneigenschaften

Christof Wöll\*

Azoverbindungen · Grenzflächen · Monoschichten · Oberflächenchemie

Die Kontrolle der Funktionalität exponierter Oberflächen ist eine Grundvoraussetzung für die Manipulation von Objekteigenschaften. Diese Feststellung gilt besonders für Nanopartikel, da hier die relative Bedeutung der Atome oder molekularen Untereinheiten, die an der Oberfläche exponiert sind, wesentlich größer als bei Makropartikeln ist. Die zuverlässige Kontrolle grenzflächengesteuerter Phänomene erfordert zunächst die Herstellung von Oberflächen mit vordefinierten statischen Eigenschaften. Für fortgeschrittene Anwendungen ist es aber außerdem wünschenswert, eine Möglichkeit zur Fernsteuerung zu integrieren, d. h., die Voraussetzung dafür zu schaffen, dass einige oder mehrere Oberflächeneigenschaften durch ein externes Signal gesteuert werden können. Die hierfür erforderliche Molekülarchitektur ist ein anschauliches Beispiel für die Themen, die im sich gerade entwickelnden Bereich der Grenzflächen-Systemchemie behandelt werden.

In Zellen löst die Natur diese Anforderungen mithilfe spezieller Membranproteine, die jeweils für die Bewältigung verschiedener Aufgaben optimiert wurden. In vielen Fällen sind die Eigenschaften der aus der Zelle herausragenden Teile von Transmembranproteinen nicht fest definiert, sondern können vom Zellinneren aus gesteuert und modifiziert werden.

Sofern sich die gewünschte statische Funktionalität einer Oberfläche mit organischen Molekülen oder Molekülfragmenten erzeugen lässt, besteht die einfachste Möglichkeit zur Realisierung dieser Oberflächeneigenschaften darin, entsprechende Zielmoleküle auf einem Substrat zu verankern. Gegenwärtig gibt es zwei wichtige Zugänge zu einer derartigen Oberflächenmodifikation: die thiolatbasierte Selbstorganisation auf Goldsubstraten<sup>[1,2]</sup> und den silanbasierten Zugang, der sich vor allem für hydroxylierte Isolatoren oder Halbleiteroberflächen eignet.<sup>[3,4]</sup> Beide Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung beruhen auf Monomeren des Typs A-L-F, wobei A als Anker fungiert, der eine kovalente Bindung mit dem Substrat eingeht, L die Rolle des Bindeglieds (Ankerkette) übernimmt und F der Zielrest mit der gewünschten Funktionalität ist. Grundsätzlich handelt es sich

hierbei um eine sehr unkomplizierte und flexible Strategie zur Herstellung so genannter selbstorganisierter organischer Monoschichten (SAMs, self-assembled monolayers). In den vergangenen Jahren wurden bereits viele verschiedene Moleküle synthetisiert, mit denen derartige wohldefinierte organische Monoschichten erzeugt werden können. In den meisten Fällen ergaben sich organische Oberflächen, die die gewünschten, aus der Funktion F resultierenden Eigenschaften aufwiesen.<sup>[1,2]</sup> Der momentan wichtigste Verankerungsmechanismus ist die Bildung von Thiolat- (d. h. S-Au) oder Siloxanbindungen (d. h. Si-O-X) mithilfe von Thiolen bzw. Silanen (Chlor-, Ethoxy- oder Methoxysilane).<sup>[5]</sup>

Eine eingehendere Untersuchung der chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften zeigte allerdings in vielen Fällen, dass die tatsächliche Funktionalität der durch die Anlagerung von Monomeren an Substrate hergestellten SAMs nicht jener entspricht, die man aufgrund des Verhaltens des Zielmoleküls F in Lösung erwarten würde. Ein anschauliches Beispiel für diesen ausgeprägten Unterschied zwischen den tatsächlichen und vorausgesagten Oberflächeneigenschaften ist die chemische Aktivität von Thioacetaten. Während sich Thioacetate in Lösung leicht unter Bildung freier SH-Gruppen spalten lassen, werden Thioacetat-terminierte organische Oberflächen kaum von den für die Spaltung in Lösung verwendeten basischen Lösungen angegriffen.<sup>[6]</sup> Die Ursache für diese unerwarteten und bisher noch nicht vollständig verstandenen Abweichungen von den normalen Eigenschaften der funktionellen Gruppen ist sterischer Natur und resultiert aus der dichten, zweidimensionalen Anordnung der Zielmoleküle F. In der SAM steht den Molekülen deutlich weniger Raum zur Verfügung als in Lösung.

Der experimentelle Befund, dass sich die chemischen Eigenschaften von Molekülen, die auf einer Oberfläche verankert sind, deutlich von denen in Lösung unterscheiden können, lässt erwarten, dass sich die entsprechenden dynamischen Eigenschaften – wie sie etwa für eine Fernsteuerung von Oberflächeneigenschaften (z. B. Umschalten zwischen verschiedenen Konformationen eines Moleküls) erforderlich sind – ebenfalls erheblich ändern, wenn die entsprechenden Funktionalitäten als Bestandteil einer SAM vorliegen.

Azobenzol ist der Prototyp eines Moleküls, das mithilfe sichtbaren und ultravioletten Lichts zwischen zwei Konfigurationen hin und her geschaltet werden kann, und kommt daher – zumindest prinzipiell – für die Steuerung von Oberflächeneigenschaften wie der Austrittsarbeit, Benetzbarkeit

[\*] Prof. C. Wöll  
Institut für Funktionelle Grenzflächen  
Forschungszentrum Karlsruhe  
76021 Karlsruhe (Deutschland)  
E-Mail: christof.woell@ifg.fzk.de

oder chemischen Reaktivität infrage. Unter Anwendung der oben dargelegten Strategie müsste man dafür lediglich einen Anker A an der  $\alpha$ -Position des Azobenzols sowie eine weitere funktionale Gruppe an dessen  $\omega$ -Position anknüpfen.

Die Herstellung „intelligenter“ Oberflächen, die durch ein externes Signal geschaltet werden können, ist für Oberflächenchemiker schon lange eine reizvolle Aufgabe. Während das Schalten der Azobenzolmoleküle in Lösung sehr effektiv vonstatten geht, ist im Molekulkristall ein Schalten vom *trans*- in den *cis*-Zustand praktisch unmöglich – selbst nach längeren Belichtungszeiten liegen alle Moleküle in der *trans*-Konfiguration vor.

Dieselbe sterische Hinderung tritt bei der Anwendung der SAM-Methode auf. In einigen wenigen Fällen wurde zwar von einem erfolgreichen Umschalten in azobenzolbasierten Thiolat-SAMs berichtet,<sup>[7]</sup> meist wurde aber gefunden, dass das Umschalten durch sterische Einschränkungen behindert wird – innerhalb einer geordneten zweidimensionalen Anordnung ist die Packungsdichte für einen einfachen Übergang vom *trans*- in den *cis*-Zustand einfach zu hoch.<sup>[8]</sup>

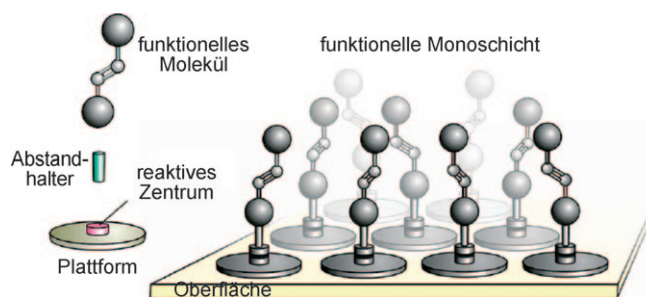
In einigen Fällen wurde von einem unvollständigen Umschalten Azobenzol-basierter SAMs berichtet. Als Erklärung hierfür wurde der größere Freiraum angeführt, der einem kleinen Anteil der Moleküle zur Verfügung stand – nämlich den an Substratdefekten (Stufenkanten, Fehlstellen) oder in der Nähe von Kontaminationen adsorbierten Thiolen.<sup>[9]</sup> Für die zweidimensional perfekt gepackte Mehrheit der Moleküle in SAMs ergeben sich hingegen dieselben Einschränkungen wie bei dreidimensionalen Festkörpern. Dies bedeutet, dass nur ein Teil der Oberflächenfunktionalitäten geschaltet werden kann.

In der jüngeren Vergangenheit wurde eine Reihe von Verfahren zur Bewältigung dieses Problems vorgeschlagen. Am nächstliegenden ist die Verdünnung funktionalisierter Thiolate in einer Matrix aus nicht funktionalisierten, kürzeren Thiolen, wodurch genügend Freiraum für das Umschalten zwischen den beiden Azobenzolkonfigurationen vorhanden sein sollte. Allerdings hat diese Methode zahlreiche Nachteile; z. B. beobachtet man häufig eine Phasentrennung, wenn SAMs aus einer Mischung zweier verschiedener Thiole hergestellt werden; erst kürzlich wurden Strategien zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen.<sup>[10]</sup> Ein anderer Ansatz besteht in der Verwendung von Thiolen mit größeren Resten, die die Grundfläche pro verankerter Thiolatart deutlich vergrößern. Der größere Freiraum pro Azobenzoleinheit sollte dann zu einem besseren Schaltverhalten führen, allerdings wurde bislang noch von keiner Implementierung dieser Methode berichtet.

Kürzlich haben Herges und Mitarbeiter<sup>[11]</sup> eine neue Strategie entwickelt, bei welcher der Freiraum, den die Azobenzoleinheiten für ihre Funktion benötigen (d. h. die Rotation der nach oben zeigenden Phenylgruppe nach unten und damit von der *trans*- in die *cis*-Position), durch die Verwendung eines neuartigen Ankers geschaffen wurde, der auf einem Triacatriangulinium-Ion ( $TATA^+$ ) basiert, an das Ethinyl- oder Phenylgruppen als Brückenglied für die Befestigung des Zielmoleküls, z. B. Azobenzol, angebracht wurden.

Die Anbindung des Ankers an das Substrat erfolgt dabei nicht durch das Knüpfen einer kovalenten Bindung wie bei den Au-Thiolaten oder den Siloxanen. Stattdessen werden diese „molekularen Plattformen“ durch eine Kombination der recht starken nichtkovalenten (Van-der-Waals-)Wechselwirkungen [der typischen Anziehungskräfte zwischen planaren, aromatischen Molekülsystemen und einer Metalloberfläche (die zu einer relativ starken Bindung von Graphitsegmenten an Au führen<sup>[12,13])</sup>] mit nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den drei Stickstoffatomen und dem Au-Substrat an die Oberfläche gebunden. Dass sich derartige Wechselwirkungen zu relativ hohen Werten aufsummieren können und dann mit der Stärke von Au-Thiolat-Bindungen vergleichbar werden, wurde erst kürzlich in einer Arbeit demonstriert, in der zwei planare organische Moleküle, Melamin und Perylentetracarboxydiimid (PTCDI), ebenfalls auf einem Au(111)-Substrat adsorbiert wurden; wie sich zeigte, bilden sie ein hoch geordnetes, zweidimensionales Netz.<sup>[14]</sup> Das anschließende Einlegen in eine Thiollösung führte nicht zur Entfernung des H-Brücken-gebundenen Netzes; stattdessen wurden nur die noch unbesetzten Stellen des Au-Substrats innerhalb des offenen Melamin-PTCDI-Netzes mit Thiolen aufgefüllt.

Die Grundfläche der TATA-Plattformen von Baisch et al.<sup>[11]</sup> ist recht groß, sodass die Azobenzoleinheit, die mit der Plattform durch eine geeignete Brücke verbunden ist, über genügend Freiraum verfügt, um von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration umzuschalten. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung haben Testexperimente gezeigt, dass die Konfiguration des Moleküls erwartungsgemäß durch Bestrahlung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht umgeschaltet werden kann.<sup>[11]</sup> Eine schematische Darstellung dieser neuartigen und vielversprechenden Strategie findet sich in Abbildung 1. Mithilfe rastertunnelmikroskopischer (STM-)Daten in molekularer Auflösung demonstrieren die Autoren, dass die  $TATA^+$ -Ionen auf dem sauberen Au(111)-Goldsubstrat ein wohldefiniertes Netz bilden. Die Bildung derartiger zweidimensionaler supramolekularer Strukturen auf Festkörperoberflächen durch Adsorption organischer Liganden ist schon für sich ein sehr interessantes Thema, dem in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit zuteil wurde.<sup>[15]</sup> Derartige poröse zweidimensionale Gitterstrukturen zeigen bereits eine gewisse Funktionalität; so können Metallatome durch Bildung koor-



**Abbildung 1.** Plattformmethode nach Baisch et al. Die Größe der Plattform bestimmt den Abstand zwischen den funktionalen Molekülen  $F$ , die mithilfe einer Brückeneinheit (oder eines Abstandhalters) mit den an die Substratoberfläche gebundenen Plattformen verknüpft sind. Wiedergabe aus Lit. [11] mit Genehmigung.

dinativer Carboxylat-Metall-Bindungen oder Insertion in Porphyrine<sup>[16]</sup> eingefügt werden. In einigen Fällen gelang es sogar, die Untereinheiten zu polymerisieren und so kovalent gebundene zweidimensionale Netze zu erzeugen.<sup>[17]</sup>

Der Ansatz von Herges und Mitarbeitern geht indes noch erheblich über diese auf zweidimensionale Netze beschränkten Methoden hinaus, indem hier ein „Fahnenmast“ auf der planaren Untereinheit verankert wurde, der eine Befestigung zusätzlicher funktioneller Moleküle und somit eine Erweiterung auf drei Dimensionen ermöglicht. Diese Plattformmethode birgt großes Potenzial für andere Anwendungen, z.B. die Herstellung organischer Template für das epitaktische Aufwachsen metall-organischer Gerüststrukturen auf Au-Oberflächen.<sup>[18,19]</sup> Im Hinblick auf solche zukünftigen Anwendungen wäre es allerdings wünschenswert, weitere Informationen zur Art und Weise der Verankerung des TATA<sup>+</sup>-Carbokations auf dem Au-Substrat und insbesondere zur Position des BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenions zu sammeln. Außerdem werden genauere experimentelle Daten zu den Bindungsenergien benötigt, um die Art der Wechselwirkung der TATA<sup>+</sup>-Einheiten mit dem Goldsubstrat besser verstehen zu können. So geht aus den STM-Daten nicht hervor, ob die Rekonstruktion der Goldoberfläche<sup>[20]</sup> durch die Adsorption der Moleküle aufgehoben wird oder ob diese relativ komplizierte Rekonstruktion des Substrats wie im Falle der Adsorption von Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (planaren Graphitsegmenten) bestehen bleibt.<sup>[12,13]</sup> Außerdem lässt die relativ hohe Unordnung, die aus den STM-Daten ersichtlich ist, darauf schließen, dass die laterale Ordnung der TATA<sup>+</sup>-Monoschichten deutlich geringer als in thiolatbasierten SAMs<sup>[21]</sup> ist. In zukünftigen Arbeiten gilt es zu klären, ob sich dieser Nachteil durch eine Optimierung der TATA<sup>+</sup>-Einheit beheben lässt.

Die Plattformmethode von Herges und Mitarbeitern birgt großes Potenzial für die Entwicklung einer flexiblen Strategie zur Funktionalisierung von Oberflächen. Der Einsatz dieser Methode empfiehlt sich vor allem für solche funktionellen Gruppen, die zum Ausüben ihrer Funktion mehr Platz benötigen, als in mit der SAM-Methode hergestellten zweidimensionalen organischen Dünnschichten zur Verfügung steht.

Online veröffentlicht am 2. Oktober 2009

- 
- [1] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.  
 [2] F. Schreiber, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R881–R900.

- [3] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98.  
 [4] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647–1651.  
 [5] Die Bezeichnung „SAM“ wird momentan in der Literatur nicht einheitlich gebraucht. Für thiolatbasierte SAMs ist das Verankern der Monomere so flexibel, dass sich ein hohes Maß an lateraler Ordnung entwickeln kann. Demgegenüber ist die Verankerung im Fall der Silane, z. B. auf SiO<sub>2</sub>, so stark, dass sich üblicherweise keine langreichweitige Ordnung herausbildet. Aus diesem Grund lehnen viele Autoren den Gebrauch der Bezeichnung SAM für silanbasierte molekulare Dünnschichten ab.  
 [6] K. Rajalingam, A. Bashir, M. Badin, F. Schröder, N. Hardman, T. Strunskus, R. A. Fischer, C. Wöll, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 657–660.  
 [7] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3455–3457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407–3409, zit. Lit.  
 [8] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Eisen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Steaner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619*, 152–158.  
 [9] U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Träger, F. Vogel, W. Azzam, M. Badin, T. Strunskus, C. Wöll, *Dalton Trans.* **2009**, DOI: 10.1039/B905025F.  
 [10] G. Pace, A. Petitjean, M. N. Lalloz-Vogel, J. Harrowfield, J. M. Lehn, P. Samori, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2518–2522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2484–2488.  
 [11] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442.  
 [12] F. Sellam, T. Schmitz-Hubsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, K. Mullen, *Surf. Sci.* **2001**, *478*, 113–121.  
 [13] H. Proehl, M. Toerker, F. Sellam, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, K. Mullen, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205409.  
 [14] R. Madueno, M. T. Rasanen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, *454*, 618–621.  
 [15] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375–407.  
 [16] W. Auwärter, F. Klappenberger, A. Weber-Bargioni, A. Schiffrin, T. Strunskus, C. Wöll, Y. Pennek, A. Riemann, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11279–11285.  
 [17] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlborn, B. Hammer, E. Lagsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9387–9390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9227–9230.  
 [18] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118.  
 [19] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481–484.  
 [20] U. Harten, J. P. Toennies, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2947.  
 [21] P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5960–5961.