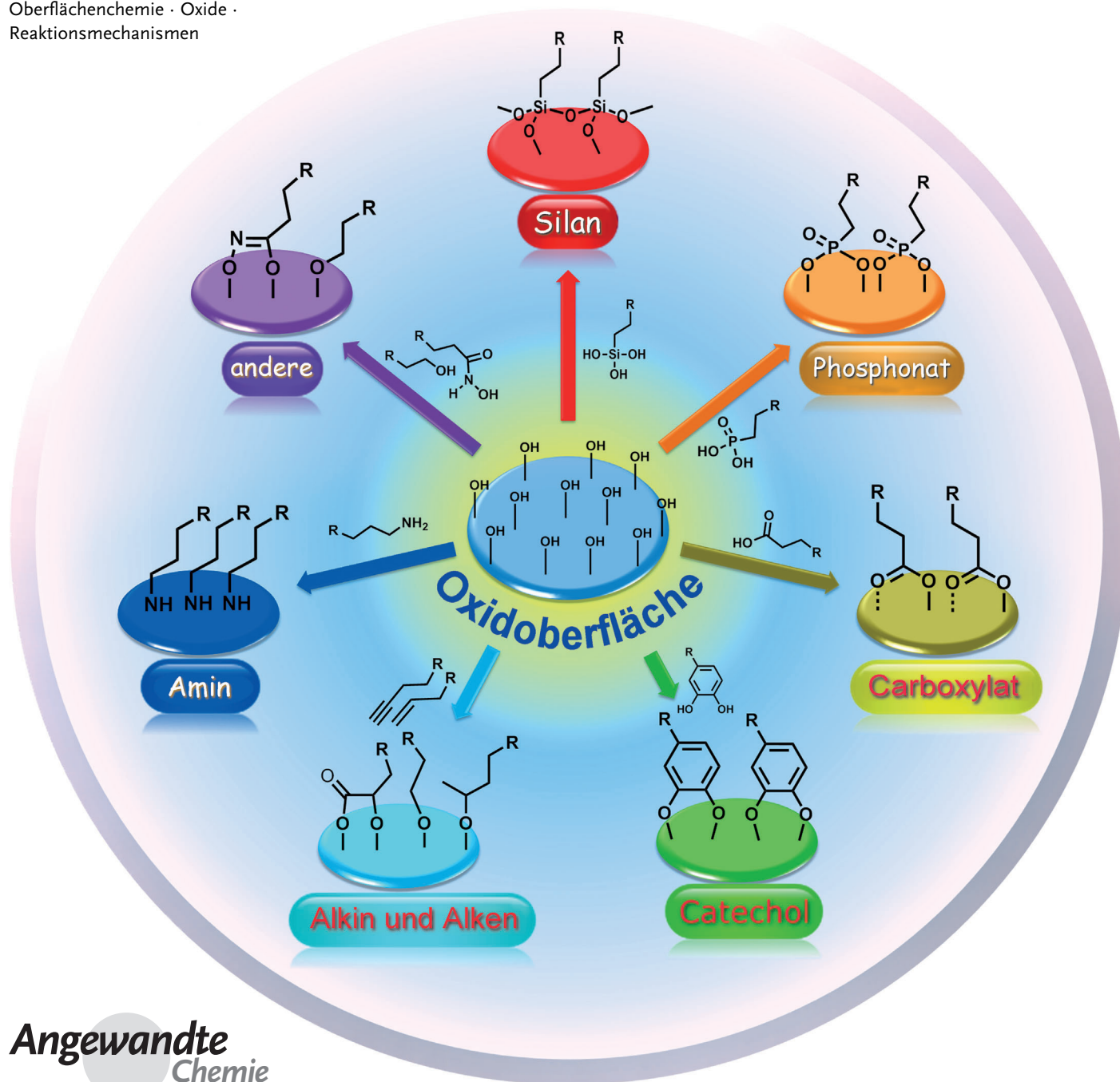


# Kovalente Oberflächenmodifikationen von Oxiden

Sidharam P. Pujari, Luc Scheres, Antonius T. M. Marcelis und Han Zuilhof\*

## Stichwörter:

Kovalente Bindungen · Monoschichten ·  
Oberflächenchemie · Oxide ·  
Reaktionsmechanismen



**Die** Modifizierung von Oberflächen durch robuste Abscheidung einer Deckschicht bietet eine hervorragende Möglichkeit, die Eigenschaften eines sterisch anspruchsvollen Substrats auf die eigenen Interessen abzustimmen. Eine solche Kontrolle über die Oberflächeneigenschaften gewinnt immer mehr an Bedeutung mit der stetigen Verkleinerung aktiver Bestandteile in allen möglichen optoelektronischen Geräten ebenso wie mit dem entsprechend größeren Oberfläche/Volumen-Verhältnis. Eine relevante einzustellende Eigenschaft ist z. B. das Ausmaß, in dem eine Oberfläche durch Wasser oder Öl benetzt wird. Zudem besteht für Anwendungen in der Biosensorik ein wachsendes Interesse an „romantischen Oberflächen“ – Oberflächen, die alle möglichen biologischen Entitäten abweisen, mit einer Ausnahme, die von ihnen stark gebunden wird. Solche Systeme erfordern eine nachhaltige wie auch hochspezifische Einstellung der Oberflächeneigenschaften. Dieser Aufsatz erläutert eine Vorgehensweise für die Herstellung widerstandsfähiger Oberflächenmodifikationen an Oxiden, nämlich die kovalente Anbindung von Monoschichten.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6439
2. Silane	6441
3. Phosphonate	6444
4. Carboxylate	6448
5. Catechole	6452
6. Alkene und Alkine	6457
7. Amine	6462
8. Andere Monoschichten	6464
9. Zusammenfassung und Ausblick	6468

## 1. Einleitung

Grob gesagt gibt es zwei Vorgehensweisen zur Oberflächenmodifizierung: Das Anbinden von (selbstorganisierten) Monoschichten (SAMs)<sup>[1]</sup> und die Abscheidung polymerer oder mehrlageriger Schichten.<sup>[2]</sup> Beide haben ihre Vor- und Nachteile. Monoschichten bieten üblicherweise eine höhere molekulare Kontrolle, sind aber chemisch und mechanisch weniger widerstandsfähig. Dies ist am offensichtlichsten bei den bestuntersuchten SAMs, nämlich solchen von Thiolen auf Gold.<sup>[3]</sup> Die Bildung der Au-S-Bindung ermöglicht eine einfache Funktionalisierung mit einer hervorragenden Kontrolle über die Struktur der Monoschicht, was zu einer enormen Menge an Anwendungen geführt hat. Die resultierende Struktur hat bei Verwendung einzähniger Liganden wegen der relativ schwachen Au-S-Bindung allerdings nicht einmal bei einfachem Abwischen mit Baumwolle Bestand. Stabilere Monoschichten können allerdings gebildet werden, wenn stärkere, kovalente Bindungen beteiligt sind. Neue Beispiele hierzu umfassen die Bildung von C-C-gebundenen Monoschichten auf Diamant<sup>[4]</sup> und von Si-C-gebundenen Monoschichten auf oxidfreiem Silicium.<sup>[5]</sup> Diese Monoschichten sind zwar wahrscheinlich die stabilsten,<sup>[6]</sup> ihre Bildung erfordert jedoch üblicherweise eine gewisse Aktivierungsenergie oder speziell synthetisierte reaktive Reste, sofern Reaktivität bei Raumtemperatur erwünscht ist.<sup>[7]</sup>

Für eine ganze Reihe einfach hergestellter Monoschichten auf Oxiden wurden mittlere Stabilitäten beobachtet; sie sind der Schwerpunkt des vorliegenden Aufsatzes. Bei den Oxiden werden wir uns auf die gesamte Materialklasse beziehen, die als  $\text{MO}_x$  bezeichnet werden kann und in der M ein Metall (z. B. Al, Fe, Cr), ein Halbleiter (z. B. Si) oder ein Material sein kann, das eine sauerstofffreie Volumenphase aufweist, aber an der Luft oder durch eine Aktivierungsreaktion oberflächengebundene Hydroxygruppen (-OH) bildet (z. B. auf SiC oder CrN). Oxide sind interessant, da sie im

Allgemeinen einfach zugänglich und thermodynamisch stabil sind sowie darüber hinaus in verschiedensten Nanostrukturen hergestellt werden können. Während sich Oxide in nahezu jeder Eigenschaft (mechanische Stabilität, chemische Stabilität, Härte, Leitfähigkeit, Wärmetransport usw.) sowie in ihren Kosten deutlich unterscheiden können, ist es doch bei vielen von ihnen möglich, ihre Oberfläche zu funktionalisieren, indem oberflächengebundene OH-Gruppen als Verankerungspunkte zur Bildung dicht gepackter Monoschichten genutzt werden. Prinzipiell kann eine Aktivierung auf verschiedenste Weise erreicht werden. Drei davon werden besonders häufig im Labormaßstab angewendet, nämlich das Nassätzen, das Trockenätzen und die Plasmaaktivierung. Optimale Aktivierungsmethoden variieren mit dem Oxid, in vielen Fällen wurden aber Aktivierungsmethoden entwickelt, die die Verwendung vielfältiger chemischer Verfahren zur Anbindung ermöglichen. Die Struktur diverser Oxide wurde vor kurzem detailliert erläutert, einschließlich der möglichen Strukturen reaktiver, sauerstoffhaltiger Komponenten auf mehreren Oxiden.<sup>[8]</sup>

Der vorliegende Aufsatz ist wie folgt aufgebaut: Wir beginnen mit einem Überblick über verschiedene chemische Verfahren, die zur kovalenten Anbindung organischer Monoschichten auf Oxiden eingesetzt wurden. Sechs Verfahren werden detailliert abgehandelt, und zwar die Verwendung

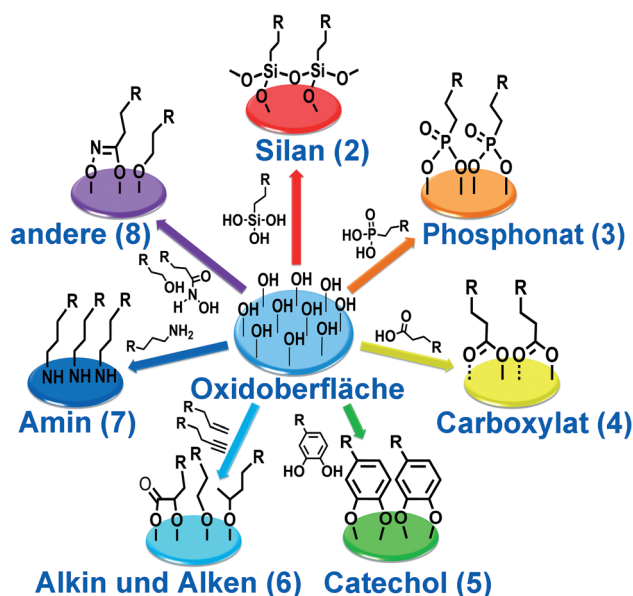
[\*] Dr. S. P. Pujari, Dr. A. T. M. Marcelis, Prof. Dr. H. Zuilhof  
Laboratory of Organic Chemistry, Wageningen University  
P.O. Box 26, 6703 HB Wageningen (Niederlande)  
E-Mail: han.zuilhof@wur.nl

Dr. L. Scheres  
Surfix B.V., Wageningen (Niederlande)

Prof. Dr. H. Zuilhof  
Department of Chemical and Materials Engineering  
King Abdulaziz University  
Jeddah (Saudi-Arabien)

von Silanen (Abschnitt 2), Phosphonaten (Abschnitt 3), Carboxylaten (Abschnitt 4), Catecholen (Abschnitt 5), Alkenen/Alkinen (Abschnitt 6) und Aminen (Abschnitt 7); darüber hinaus werden noch einige weitere, weniger häufig genutzte chemische Anbindungsmethoden diskutiert (Abschnitt 8; siehe Abbildung 1). Wir beschreiben den Mechanismus der Reaktion sowie die resultierenden Strukturen und konzentrieren uns auf die Aspekte, die bestimmte chemische Verfahren interessant machen (z.B. eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, eine einfache Handhabung, die Möglichkeit zur Photostrukturierung oder auch eine hohe Stabilität der resultierenden Monoschichten). Als Nächstes skizzieren wir einige Vorteile und Einschränkungen jeder dieser Vorgehensweisen. Ziel hierbei ist, sie derart zusammenzufassen, dass charakteristische Eigenschaften hervorgehoben werden – einige der Gebiete (z.B. Silane auf Siliciumoxiden) sind so umfangreich, dass sie bereits selbst vollständige Aufsätze ergeben haben,<sup>[9]</sup> weshalb der Schwerpunkt nicht auf einer umfassenden Wiedergabe, sondern vielmehr auf besonderen Merkmalen liegt.

All dies mündet in eine Tabelle im letzten Abschnitt, die einige charakteristische Eigenschaften für jedes der vorgestellten Verfahren bei Anbindung an jedes der genannten Oxide aufzeigt. Obwohl zugegebenermaßen grob vereinfachend, kann eine solche Tabelle dem Leser helfen, eine für seine eigenen Zwecke optimale Kombination aus Monoschicht und Oberfläche auszuwählen. Wir schließen diesen



**Abbildung 1.** Anbindungsmethoden und resultierende modifizierte Oxidoberflächen (die Nummer in Klammern kennzeichnet den Abschnitt des Aufsatzes, in dem das jeweilige Verfahren diskutiert wird).

Aufsatz mit der Nennung einiger aktueller Trends, bemerkenswerter Eigenschaften und Chancen dieses Gebiets in Bezug auf Mechanismen und Anwendungen.



Sidharam P. Pujari erhielt seinen B.Sc. in Chemie an der Shivaji University und seinen M.Sc. an der University of Pune (beide Indien). Anschließend arbeitete er am National Chemical Laboratory in Pune und an der National Taiwan University of Science and Technology (NTUST) in Taipei unter Anleitung von Prof. D.-J. Liaw. Vor kurzem promovierte er im Arbeitskreis von Prof. H. Zuilhof zur Stabilität und Tribologie kovalent gebundener fluorierter Monoschichten auf Silicium- und Oxidoberflächen. Zurzeit ist er als Postdoktorand bei Prof. H. Zuilhof auf dem Gebiet der Oberflächen-/Materialchemie tätig.



Antonius T. M. Marcelis promovierte 1982 an der Leiden University unter Anleitung von Prof. J. Reedijk. Im gleichen Jahr wechselte er an die Wageningen University, wo er derzeit als Assistant Professor für organische Chemie beschäftigt ist. Seine Forschungen umfassen die organische Synthese, die supramolekulare Chemie und die physikalisch-organische Chemie.



Luc Scheres erhielt 2005 seinen M.Sc.-Abschluss in Chemie und Physik an der Utrecht University. Er promovierte 2010 an der Wageningen University unter Anleitung von Prof. H. Zuilhof. Nach einem Postdoktorat an der Technical University of Eindhoven bei Prof. A. Schenning gründete er Surfix BV, dessen Geschäftsführer er ist.



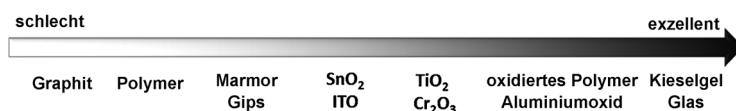
Han Zuilhof erhielt sowohl einen M.Sc. in Chemie als auch einen MA in Philosophie. Nach seiner Promotion in Chemie (Leiden University, 1994, bei J. Cornelissen) war er Postdoktorand an der University of Rochester bei Profs. J. P. Dinnocenzo und S. Shaik sowie der Columbia University bei Profs. N. J. Turro und J. K. Barton, bevor er an die Wageningen University wechselte. Er ist Distinguished Adjunct Professor of Chemical Engineering an der King Abdulaziz University in Jeddah (Saudi-Arabien), Gründer von Surfix, Mitglied der Editorial Advisory Boards von Langmuir, Advanced Materials Interfaces sowie Applied Surface Science. Er hat seit 2007 den Lehrstuhl für Organische Chemie in Wageningen inne.



## 2. Silane

### 2.1. Reagentien und Strukturen

Die Oberflächenmodifizierung mit Alkylsilanen ist eine der verbreitetsten Methoden zur Herstellung von Monoschichten auf Oxiden. Reaktionen von Organosilanen ( $\text{RSiX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  oder  $\text{R}_3\text{SiX}$ , wobei R eine Alkyl- und X eine Abgangsgruppe wie Chlorid, Alkoxid oder Hydrid ist) mit OH-tragenden Oberflächen kamen in unterschiedlichsten Bereichen zur Anwendung.<sup>[9c,10]</sup> Der Hauptvorteil bei der Verwendung von Silanen zur Bildung von Monoschichten auf Oxidoberflächen ist die rasche kovalente Verknüpfung zwischen Substrat und Ankergruppe. Diese kovalente Bindung stabilisiert die Monoschicht und ermöglicht außerdem eine einfache weitere chemische Modifizierung, ohne die Integrität der Monoschicht zu beeinflussen.<sup>[11]</sup> Die Eigenschaften dieses Films (chemische Zusammensetzung, Dicke, Ausrichtung und laterale Anordnung der Alkylketten) wurden auf unterschiedlichen Oberflächen wie Siliciumoxid, Aluminiumoxid oder Zinkoxid detailliert erforscht (Abbildung 2).<sup>[9c,12,13]</sup> Hervorragende Substrate für Modifizierungen sind Oberflächen, die Si-OH-Gruppen aufweisen, und gut eignen sich üblicherweise auch Metalloxide.



**Abbildung 2.** Effektivität der Silanmodifizierung diverser anorganischer Substrate. ITO = Indium-Zinn-Oxid.

Für die Oberflächenmodifizierung mit Silanen sind zwei Vorgehensweisen möglich, nämlich Reaktionen in Lösung oder in der Gasphase. Bei Reaktionen in Lösung, die üblicherweise bei Raumtemperatur stattfinden, sind die Viskosität und Polarität des Lösungsmittels sowie die Wassermenge im flüssigen Medium zur Hydrolyse der Silanmoleküle entscheidend. Für Modifizierungen in der Gasphase wird die Oberfläche typischerweise mehrere Stunden oder Tage bei erhöhten Temperaturen (50–120 °C) einem Silan ausgesetzt. Kompaktere (d.h. dichter gepackte) Monoschichten werden eher unter Gasphasenbedingungen gebildet als in Lösung.<sup>[14]</sup> Trotz ausführlicher Forschungen auf diesem Gebiet sind einheitliche Silanmonoschichten noch immer schwer erhältlich.<sup>[9b]</sup>

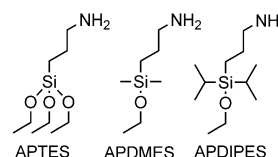
Für eine optimale Handhabbarkeit in Kombination mit kurzen Reaktionszeiten werden Chlorsilane und Methoxysilane als Reagentien empfohlen, die hoch bzw. mäßig reaktive Monoschichten bilden. Bessere Abgangsgruppen (z. B.  $\text{X} = \text{I}$ ) bewirken eine ausgeprägte Bildung mehrlageriger Schichten.<sup>[15]</sup> Schlechtere Abgangsgruppen (z. B.  $\text{R} = \text{H}$ ) können mehrere Vorteile haben (für  $\text{R} = \text{H}$  ist das Nebenprodukt gasförmiger Wasserstoff, was ein sauberes Reaktionsumfeld bietet),<sup>[16]</sup> manchmal aber natürlich nicht ausreichend reaktiv sein. Da der einzige Unterschied in der Abgangsgruppe besteht, ist die Struktur der Monoschichten prinzipiell gleich. Diese Struktur

wird durch die Zahl der reaktiven Abgangsgruppen beeinflusst, von denen üblicherweise eine oder drei eingesetzt werden, wie in  $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiX}$  und  $\text{RSiX}_3$ . Beide haben charakteristische Merkmale in der resultierenden Struktur der Monoschicht zur Folge.

Der Schlüsselschritt des Reaktionsmechanismus (siehe Abschnitt 2.4 für Details) ist die Reaktion mit auf der Oberfläche des Metalloxids adsorbiertem Wasser, wodurch erste Silanolgruppen generiert werden. Monofunktionelle Organosilane ( $\text{R}_3\text{SiX}$ , im Allgemeinen  $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiX}$ ) mit nur einer hydrolysierbaren Gruppe (Abgangsgruppe) im Molekül (üblicherweise  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NMe}_2$ ) sind hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der resultierenden Oberflächenstrukturen vielversprechend, da nur eine Art von Propfbindung ( $\text{Si}_{\text{Oberfläche}}\text{-O-Si}_{\text{Silan}}$ ) für das kovalente Verknüpfen mit der Oberfläche möglich ist. Die größte Einschränkung dieser Silanmodifizierung ist die geringere Oberflächenbedeckung, die durch die Größe der Dimethylsilylgruppe begrenzt wird, da diese aus der Monoschicht herausragt: Die Querschnittsfläche von Alkyldimethylsilylgruppen in einer dicht gepackten Monoschicht beträgt 32–38 Å<sup>2</sup> und ist damit bis zu zweimal größer als die einer *n*-Alkylkette. Trifunktionelle Organosilane sind nicht durch diesen zusätzlichen sterischen Anspruch beeinträchtigt, sondern zeichnen sich dadurch aus,

dass alle drei Abgangsgruppen reagieren können. Dies führt zur inneren Vernetzung der Monoschichten, die die Stabilität erhöht, aber üblicherweise auch zu Oligomerisierung (Homokondensation) in Lösung vor oder gleichzeitig mit der kovalenten Anbindung, was ungeordnete Strukturen zur Folge hat (siehe auch Abbildung 6 in Abschnitt 2.4 für mechanistische Details).<sup>[17]</sup>

Außer der Zahl reaktiver Gruppen beeinflusst auch die Molekülstruktur des Silans die Stabilität der Monoschicht, was von Linfords Arbeitsgruppe anhand der deutlich erhöhten Hydrolysestabilität adsorbierter Aminosilane gezeigt wurde, wenn sperrige, hydrophobe Seitengruppen an das Silan gebunden sind.<sup>[18]</sup> Das sterisch anspruchsvolle Silan APDIPES trägt nur eine reaktive Gruppe (Abbildung 3), was sogar bei höheren Konzentrationen eine Polymerisation verhindert (wogegen diese im Falle des häufiger verwendeten APTES stattfinden kann).

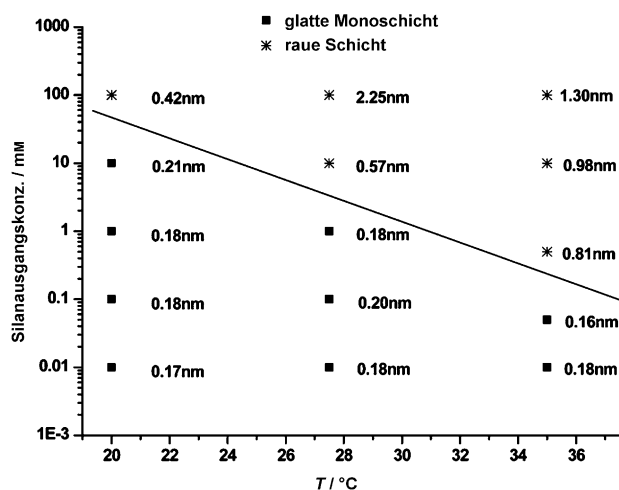


**Abbildung 3.** Sperrige monofunktionelle Silane, wie APDIPES, verbessern die Stabilität der Monoschicht gegenüber solchen aus den Referenzsubstanzen APTES und APDMES.<sup>[18]</sup>

### 2.2. Bildung von Silanmonoschichten aus der Lösung

Seit Sagivs erstem Bericht über die Herstellung von Silanmonoschichten aus Lösung<sup>[12c]</sup> wurden der Weiterentwicklung verschiedener Methoden zahlreiche Untersuchun-

gen gewidmet.<sup>[9c]</sup> Das gegenwärtige Standardverfahren zur am besten reproduzierbaren und schnellsten (Sekunden bis Minuten) Herstellung von Silan-SAMs ist das Eintauchen eines sauberen, frisch hergestellten polaren Substrats in eine frisch zubereitete millimolare Lösung der Trichlorsilanvorstufe mit langen Resten in absolutem, gereinigtem Bicyclohexan ( $C_6H_{11}-C_6H_{11}$ ).<sup>[12d,19]</sup> Die Silankonzentration ist äußerst wichtig, was von Zhang et al. anhand des polaren *N*-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)trimethoxysilans (EDA) bei verschiedenen Silankonzentrationen und Temperaturen, wie in Abbildung 4 gezeigt, belegt wurde.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 4.** Rauigkeit von bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gewachsenen EDA-Schichten. Die Zahl neben dem Messpunkt ist das quadratische Mittel der unter diesen Bedingungen gewachsenen EDA-Schicht. Die Trennlinie zwischen glatten und rauen Oberflächen dient lediglich der Augenführung.<sup>[20]</sup>

Trichlorsilane erfordern üblicherweise wasserfreie Lösungsmittel, auch wenn eine geringe Menge adsorbierten Wassers auf der Oberfläche entscheidend für den Erhalt einer glatten Monoschicht ist.<sup>[21]</sup> Es wurde festgestellt, dass mit sehr geringen Wassermengen unvollständige Monoschichten gebildet werden; bei zu viel Wasser polymerisiert das Silan allerdings in der Volumenphase, und die resultierende Schicht wird rau.<sup>[12d,14b,19a,b,22]</sup> Zu diesem Thema ist umfangreiche, aber in sich nicht vollständig stimmige Literatur vorhanden. Die Arbeitsgruppe von Sagiv schlug Bicyclohexan als ideales Lösungsmittel vor,<sup>[12d,19a-c]</sup> und zwar wegen seiner hohen Oberflächenspannung, geringen Flüchtigkeit und geringen Neigung zur Solubilisierung von Wasser und polare Monoschichten bildenden Spezies, die bei der Hydrolyse von Vorstufenmolekülen zu Chlorsilanen an der Fest-flüssig-Grenzfläche entstehen. Darüber hinaus ist es wegen seiner räumlichen Struktur inkompatibel mit einem Einbau in die Bereiche der Alkylreste einer dicht gepackten Monoschicht.<sup>[12d,19a-c]</sup> Es wurden allerdings viele Alternativen vorgeschlagen; unter den verwendeten Lösungsmitteln<sup>[22a]</sup> befinden sich Heptan,<sup>[14c]</sup> Toluol, Cyclohexan, Benzol und Hexadecan.<sup>[23]</sup> Üblicherweise erwiesen sich 0.15 mg Wasser in 100 mL Lösungs-

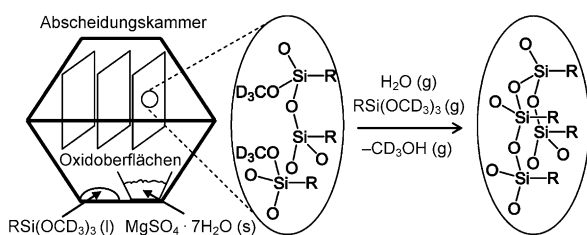
mittel als optimale Wasserkonzentration.<sup>[22a]</sup> Lösungsmittel, in denen sich Wasser gut oder sehr schlecht löst, (z. B. 1,4-Dioxan,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ <sup>[22b,23]</sup> oder Pentan) sind nicht ideal, da sie die Alkyltrisilanolspezies überstabilisieren und die Polymerisation auf der Substratoberfläche fördern können bzw. keine ausreichende Menge an Wasser zur Generierung der optimalen Alkyltrisilanolmenge bereitstellen können. Anac et al. beobachteten, dass die Gegenwart von Ethyldiisopropylamin die kovalente Anbindung von Chlorsilanen an die Oberfläche durch Neutralisation des im Laufe der Verknüpfung gebildeten HCl vereinfacht, ohne dass eine Silylierung des Amins stattfindet, wie sie mit sterisch weniger überfrachteten Aminen erfolgt.<sup>[14c]</sup>

Andere Faktoren, wie die Kettenlänge der Alkylgruppe,<sup>[24]</sup> beeinflussen ebenfalls die Qualität der Monoschicht, und sowohl ein Tempern nach der Schichtbildung<sup>[25]</sup> als auch ein Vorglühen des Siliciumoxids ( $SiO_2$ ) verbessern die Qualität des Films deutlich und verringern die Zahl nichtumgesetzter Positionen.<sup>[26]</sup>

Vor kurzem entwickelten Cao et al. eine neue Strategie zur Anfertigung strukturierter Organosilanfilme auf anorganischen Substraten durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 254 nm.<sup>[27]</sup> Sie beobachteten bei Verwendung eines Silans in Gegenwart von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) innerhalb einiger Minuten bei Raumtemperatur die Bildung einer Silanmonoschicht. Sie schlugen vor, dass die Carbonylgruppe von DMF das UV-Licht absorbiert und anschließend dissoziiert, wodurch die Base  $HN(CH_3)_2$  generiert wird, die an die Oberfläche diffundieren kann und dort die Hydrolyse des Silans und die nachfolgende Verknüpfung mit der Glasoberfläche fördert.<sup>[27]</sup>

### 2.3. Bildung von Silanmonoschichten aus der Gasphase

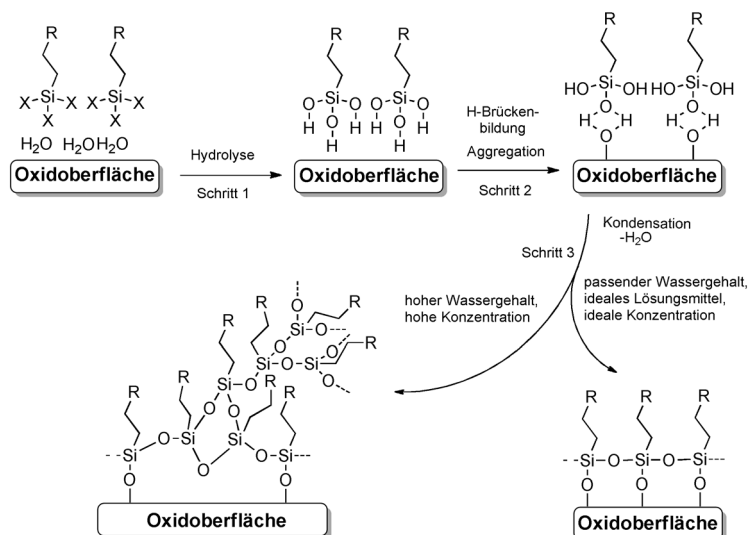
In den meisten Fällen weisen die aus Lösung hergestellten Silanfilme morphologische Unregelmäßigkeiten auf, die die Effektivität der Monoschicht für technische Anwendungen einschränken.<sup>[28]</sup> Wie zuerst von Haller beschrieben, ist eine Alternative die Abscheidung aus der Gasphase.<sup>[29]</sup> Eine Gasphasenabscheidung von Monoschichten ist wegen der verminderten Siloxanologomerbildung und Oberflächenkontamination durch Partikel vielversprechend<sup>[30]</sup> und erwies sich in der Tat als hocheffektive und reproduzierbare Methode zur Generierung hochwertiger Monoschichten.<sup>[17a,18,31]</sup> Es scheint, dass ein limitierender Faktor in der begrenzten Erfahrung vieler Chemiker mit Reaktionen in der Gasphase besteht und nicht in den Besonderheiten des Verfahrens selbst. Chidsey und Mitarbeiter erforschten eine neue Methode der Gasphasenabscheidung von Siloxanmonoschichten bei 110°C unter vermindertem Druck (1 Torr) und Verwendung von Wasser aus der Dehydrierung von  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  sowie dem Dampf von  $CH_3(CH_2)_{13}Si(CD_3O)_3$  (Abbildung 5). IR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge waren zunächst nichthydrolysierte  $OCD_3$ -Gruppen vorhanden, die mit einem Überschuss an Silan und Wasser unter Bildung dichter und optimal gebundener Monoschichten verschwanden.<sup>[31b]</sup> Des Weiteren wurde überkritisches  $CO_2$  als Medium zur Bildung von Silan-SAMs verwendet.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 5.** Synthese von Siloxanmonoschichten auf Oxidoberflächen ausgehend von Silanen und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  durch Abscheidung aus der Gasphase. Mitte: unvollständige Monoschicht mit nicht hydrolysierten Methoxygruppen; rechts: dichte, vollständig hydrolysierte Monoschicht.<sup>[31b]</sup>

## 2.4. Mechanismus der Bildung von Silan-SAMs

Die Kombination umfangreicher Literaturdaten führt zum folgenden dreistufigen Mechanismus für die Bildung von Monoschichten von Silanen des  $\text{RSiX}_3$ -Typs ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) (Abbildung 6). Im ersten Schritt werden die Organosilane durch Wassermoleküle hydrolysiert, die bereits an der polaren Oxidoberfläche adsorbiert vorliegen, wobei die entsprechenden Hydroxysilane generiert werden (üblicherweise  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ). Im zweiten Schritt findet eine umfangreiche laterale Anordnung statt: Die Hydroxysilane werden über Wasserstoffbrücken an die polare Oxidoberfläche gebunden, können sich aber noch lateral entlang der Oberfläche bewegen. Dies führt zu einer Aggregation, die durch anziehende Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten, Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen usw. angetrieben wird. Sobald die Monomere aggregiert sind, verringert sich ihre Mobilität deutlich. Abschließend findet eine Kondensation der Si-OH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen statt, und zwar nicht nur mit den OH-



**Abbildung 6.** Dreistufiger Mechanismus der Bildung von Monoschichten durch Silane auf OH-terminierten Oberflächen. Man beachte, dass in Schritt 3 die Kondensation idealerweise unter Bildung einer kovalent gebundenen Monoschicht verläuft, die auch lateral vernetzt ist (unten rechts); eine unzureichende Kontrolle über den Wassergehalt und andere Reaktionsbedingungen kann aber fehlgeordnete, inhomogene mehrlagige Schichten ergeben (unten links).

Gruppen der Oberfläche, sondern auch mit benachbarten Silanolgruppen. Auf diese Weise wird ein Netzwerk zwischen den Silanen gebildet, das auch viele kovalente Bindungen zum Substrat enthält.

Die zunächst stattfindende Hydrolyse von Si-Cl- oder Si-OR-Bindungen erzeugt demnach das Hydroxysilan, das die Selbstorganisation möglich macht.<sup>[33]</sup> Wahrscheinlich ist dieser Schritt der entscheidende und derjenige, der die Endqualität sowie die Morphologie der SAM bestimmt. Die häufigen Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Herstellung hochwertiger Monoschichten haben ihre Ursache in diesem Schritt, da eine unvollständige bzw. übermäßige Hydrolyse zu unvollständigen Monoschichten bzw. der Bildung von Polysiloxanen auf der Oberfläche führt. Dies bedeutet auch, dass Oberflächen ohne adsorbierte Wassermoleküle, wie Metalloxide ohne OH-Gruppen oder auch Silicium, Kohlenstoff und organische Polymere, nur eine geringe Reaktivität aufweisen,<sup>[16a]</sup> was ihre Position auf der in Abbildung 2 gezeigten Reaktivitätsskala erklärt. Wenn die Dichte der Oberflächen-OH-Gruppen ungenügend ist, kann eine Plasmaaktivierung eine ausreichende Menge an Hydroxyresten zum Aufbau hochstabiler und hochwertiger Monoschichten zur Verfügung stellen, und zwar sogar auf Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat und Polystyrol.<sup>[34]</sup>

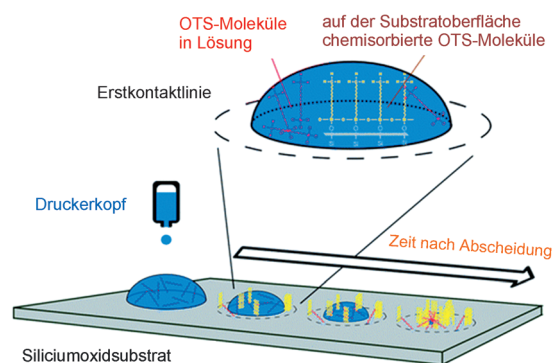
## 2.5. Charakterisierung und Anwendung von Silan-SAMs

Die verschiedenen Modi, in denen Silane an die Oberfläche gebunden sein können, lassen sich mithilfe verschiedener technischer Verfahren unterscheiden. Nicht umgesetzte Chlorid- oder Methoxyreste sind im Allgemeinen z.B. durch IR-Spektroskopie<sup>[31b]</sup> oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erkennbar. Für die direkte Beobachtung der Bildung von Si-O-Bindungen an der Oberfläche erwies sich besonders die IR-Spektroskopie als hilfreich. Die SAM-Bildung auf  $\text{SiO}_x$  kann anhand der longitudinalen optischen (LO-)Absorptionsbanden beobachtet werden, die aus den Schwingungen der Si-O-Bindungen senkrecht zur SAM/ $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche hervorgehen. Diese Untersuchung des Bereichs von  $950$  bis  $1255\text{ cm}^{-1}$ , der oberflächengebundene und intern vernetzte Si-O-Si-Schwingungsmoden umfasst,<sup>[26,35]</sup> kann zwischen Silanen, die stark an die Oberfläche chemisorbiert werden, und schwach adsorbierten Polysilanolen unterscheiden.<sup>[35b,36]</sup> Speziell können sowohl die genaue Position als auch die Intensität dieser LO-Bande um  $1200$ – $1255\text{ cm}^{-1}$  dazu verwendet werden, den Bildungsprozess der Monoschicht abzuschätzen.<sup>[35b]</sup> Dieses Verfahren wurde beispielsweise von Aissaoui et al. eingesetzt, um die Bildung von APTES-Schichten zu untersuchen.<sup>[37]</sup>

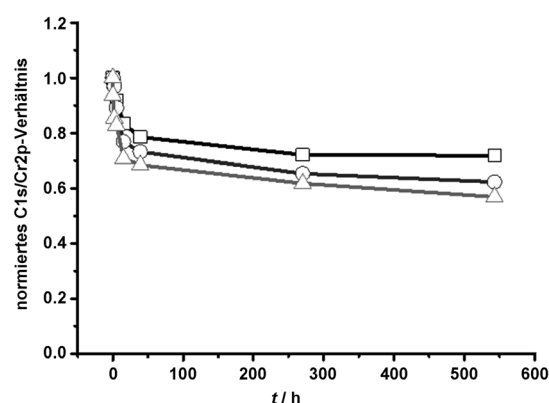
Die chemische Funktionalisierung von Oxidoberflächen mit Silanmolekülen ist zu einem wichtigen Verfahren für die Herstellung einer Reihe von Funktionseinheiten geworden.<sup>[12b,38]</sup> Zwei Strategien wurden verfolgt, um eine breite Vielfalt an Oberflächengruppen und Eigenschaften unter Verwen-

dung von Silanen zu erzielen: Zum einen können Silane verwendet werden, die bereits die notwendige Gruppe am Ende der Alkylkette tragen. Zum anderen kann die letztlich erforderliche terminale Gruppe durch eine chemische Reaktion an der endständigen Gruppe einer bereits gebildeten Silanoberflächenschicht erhalten werden.<sup>[9a,39]</sup> Beide Vorgehensweisen finden derzeit in der Industrie und Forschung häufige Anwendung. Beispielsweise wird APTES<sup>[40]</sup> weithin dazu genutzt, Amin-terminierte Oberflächen zu erhalten, die zur Förderung der Proteinadhäsion und des Zellwachstums auf biologischen Implantaten eingesetzt werden,<sup>[41]</sup> und spielt auch eine Rolle in Lab-on-a-Chip-Anwendungen.<sup>[42]</sup> Andere terminale funktionelle Gruppen, wie Alkene oder Carbonsäuren, wurden zur Anknüpfung verschiedener Biomoleküle eingesetzt.<sup>[43]</sup> Zur Herstellung von Oberflächen mit verbesserten wasser- und ölabweisenden Eigenschaften wurden oftmals fluorierte Silane verwendet, um sowohl ebene als auch nanostrukturierte Oberflächen zu modifizieren. Es gibt mehrere Beispiele zu sehr gut skalierbaren Silan-basierten Modifizierungen für die Verbesserung der Materialbeständigkeit. Walker et al. zeigten, dass eine gleichmäßige Modifizierung der Oberfläche von Calcit mithilfe von SAMs aus natürlichen Fettsäuren in Kombination mit Submonoschichten aus fluorierten Alkylsilanen hydrophobe (HP) und superhydrophobe (SHP) Beschichtungen ergab. Ziel dabei war es, die Resistenz von Kalksteinen gegenüber Sulfatierung zum Schutz historischer Gebäude vor saurem Regen zu erhöhen.<sup>[44]</sup> Analog setzten Deng et al. die Silanisierung kalzinierter Ruß als einfaches Mittel zur Herstellung superamphiphober Oberflächen ein,<sup>[45]</sup> während ein Nanokomposit aus silanisierten Siliciumoxidnanopartikeln und Hexadecyltriethoxysilan vor kurzem zur Produktion widerstandsfähiger, superhydrophober beschichteter Textilien genutzt wurde.<sup>[46]</sup> Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von Silanen nutzend, wurden mithilfe von Tintenstrahldruckern SAM-Strukturen mit  $(115 \pm 5)$  µm kleinen Strukturmerkmalen erhalten. Kontaktzeiten in der Größenordnung von 100 ms reichen aus, um eine Struktur (inhomogener) selbstorganisierter Octadecyltrichlorsilan(OTS)-Monoschichten zu bilden (Abbildung 7).<sup>[47]</sup>

Silan-basierte Monoschichten haben sich somit als sehr nützlich erwiesen, allerdings können zwei Aspekte ihrer Anwendung entgegenstehen: die mangelnde Reproduzierbarkeit, die mit der Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber den Reaktionsbedingungen zusammenhängt, sowie die begrenzte Hydrolysestabilität.<sup>[22b,37,48]</sup> Fadeev und Marcinko zeigten, dass OTS-Monoschichten sowohl auf  $\text{TiO}_2$  als auch auf  $\text{ZrO}_2$  innerhalb von 3–24 h sogar unter neutralen pH-Bedingungen bei 25 °C nahezu vollständig hydrolysiert werden; saure und basische Lösungen hydrolysieren die Monoschichten sogar noch schneller.<sup>[49]</sup> Analog zeigten Pujari et al., dass Silanmonoschichten auf OH-terminierten CrN-Oberflächen in wässrigen Medien verschiedener pH-Werte instabil sind (Abbildung 8).<sup>[50]</sup> Sind Monoschichten hoher Stabilität erforderlich, sind die von Alkylphosphonaten (Abschnitt 3), Catechol (Abschnitt 5) und Alkenen/Alkinen (Abschnitt 6) abgeleiteten Monoschichten üblicherweise vielversprechender. Aureau et al. verwendeten Silanmonoschichten zur Abscheidung von Au-Nanopartikeln, wiesen



**Abbildung 7.** Prinzip für die Züchtung von OTS-Monoschichten aus mittels Tintenstrahlen aufgetragenen, festsitzenden Tropfen.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 8.** XPS-abgeleitete Desorptionskinetik von OTS-Monoschichten auf CrN-Oberflächen in deionisiertem Wasser (□) sowie bei pH 3 (○) und 11 (△).<sup>[50]</sup>

aber nach, dass Si-C-verknüpfte Monoschichten diesen eindeutig überlegen waren.<sup>[35c]</sup> Chabal und Mitarbeiter zeigten im Anschluss daran, dass die gleichzeitige Verwendung von OTS und Alkenen zur selektiven Reaktion mit einem Feldeffekttransistor (FET), der sowohl  $\text{SiO}_x$  als auch H-terminierte Si-Bereiche aufweist, recht gut funktioniert und die gewünschte räumliche Selektivität hervorbringt.<sup>[35a]</sup>

### 3. Phosphonate

#### 3.1. Reagentien und Methoden

Seit der grundlegenden Arbeit von Ries und Cook<sup>[51]</sup> haben sich Phosphonsäuren ( $\text{RPO}_3\text{H}_2$ ) und Phosphonate ( $\text{RPO}_3\text{R}_2$ ; R = Alkyl, mitunter Aryl; Abbildung 9) zu einer interessanten Ankergruppe für hydroxylierte Oberflächen entwickelt. Trotz der immensen Menge an Literatur zu Phosphonat-basierten Metall-organischen Gerüsten (MOFs), auch als Metallphosphonate bezeichnet,<sup>[52]</sup> ist der Gebrauch von Alkylphosphonaten zum Aufbau von Monoschichten noch in der Entwicklung. Das gängigste Verfahren zur Generierung von Alkylphosphonatmonoschichten ist die Tauchbeschichtung unter Flüssigphasen-Reaktionsbedingun-



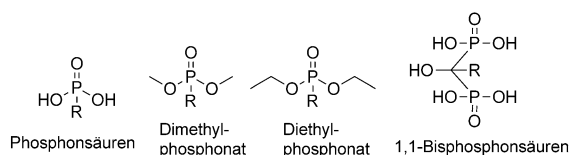


Abbildung 9. Häufig eingesetzte Phosphonsäuren und Derivate.

gen mit Eintauchzeiten von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden oder gar Tagen.<sup>[53]</sup> Da sowohl Phosphonsäuren als auch Phosphonate die Fähigkeit zur Selbstorganisation auf ebenso wie zur Reaktion mit anorganischen Substraten haben, können zahlreiche Lösungsmittel einschließlich Wasser Verwendung finden.<sup>[54]</sup> Wasser kann für Phosphonsäuren mit geringer Löslichkeit in nichtwässrigen Lösungsmitteln von Bedeutung sein; allerdings ist diese Variante nur praktikabel, wenn das Metalloxid in wässriger Lösung stabil und unlöslich ist.<sup>[52a,55]</sup> Auch bei Verwendung organischer Lösungsmittel ist die Wahl des Lösungsmittels wichtig für die Qualität und Stabilität der endgültigen Monoschicht. So kam eine Studie zu Lösungsmittelleffekten während der Anordnung von Phosphonsäuren auf ITO zu dem Schluss, dass Lösungsmittel mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante und daher schwachen oder vernachlässigbaren Wechselwirkungen mit der Oxidoberfläche dichtere, stabilere Monoschichten begünstigen als solche mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, d.h. stark wechselwirkenden Lösungsmitteln.<sup>[54c]</sup>

Im Allgemeinen funktioniert eine Oberflächenmodifizierung durch Eintauchen mit zahlreichen Oxidsubstraten gut und reproduzierbar, Probleme können allerdings bei der Modifizierung von Siliciumoxiden auftreten.<sup>[56]</sup> Auf  $\text{SiO}_x$  adsorbieren Phosphonsäuren nur über schwache physikalische Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken, und können daher einfach abgewaschen werden. Zur Vermeidung dieses Problems führten Hanson et al. und Thissen et al.<sup>[56]</sup> die so genannte „T-BAG“-Methode ein (T-Bag = Tethering By Aggregation and Growth). Diese umfasst die Selbstorganisation eines schwach physisorbierten Alkylphosphonats auf einem vertikalen  $\text{SiO}_2$ -Substrat durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels und nachfolgendes Erhitzen bei 140 °C bei niedriger Luftfeuchtigkeit, um die Chemisorption der Phosphonsäuren am  $\text{SiO}_2$  zu induzieren (Abbildung 10).<sup>[56b]</sup> Eine Alternative ist die Schleuderbeschichtung von Glimmer und Aluminium mit Octadecylphosphonsäure (ODPA).<sup>[57]</sup> Mit geeigneten unpolaren Lösungsmitteln kann die Wechselwirkung zwischen der Kopfgruppe der Phosphonsäure und dem hydrophilen Substrat

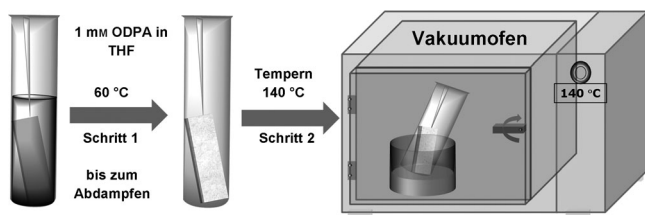


Abbildung 10. T-BAG-Verfahren.<sup>[56b]</sup>

erhöht werden, wodurch innerhalb von Minuten flächendeckende Monoschichten hergestellt werden. Auch hierbei hängt der Prozess stark von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels ab, die bevorzugt um 4 liegt (z.B. Trichlorethylen), wogegen polare Lösungsmittel wie Ethanol die Bildung von Monoschichten erschweren und die Bildung von flüssigkeitsähnlichen, mehrlagigen Schichten oder Aggregaten bewirken können.<sup>[56a,58]</sup> Es gibt mehrere Methoden zur Herstellung gleichmäßiger Monoschichten, allerdings ist in den meisten Fällen ein abschließendes Tempern erforderlich, um die Bildung der kovalenten chemischen Bindung zu induzieren, d.h., eine Heterokondensation mit den Oxidsubstraten. Zur Verringerung der Bearbeitungsschritte und -zeit erforschten Graham et al.<sup>[59]</sup> das Aufsprühen von Pentafluorbenzylphosphonsäure auf erwärmte Oxidoberflächen. Das Verfahren beruht auf der Generierung kleiner Flüssigkeitströpfchen, die auf das erhitzte Oxid aufprallen und so eine Verdampfung des Lösungsmittels sowie die Abscheidung der Phosphonsäuremoleküle bewirken. Dies initiiert zugleich die Bildung kovalenter Verknüpfungen mit dem Substrat, wodurch kein zusätzlicher Heizschritt mehr nötig ist.

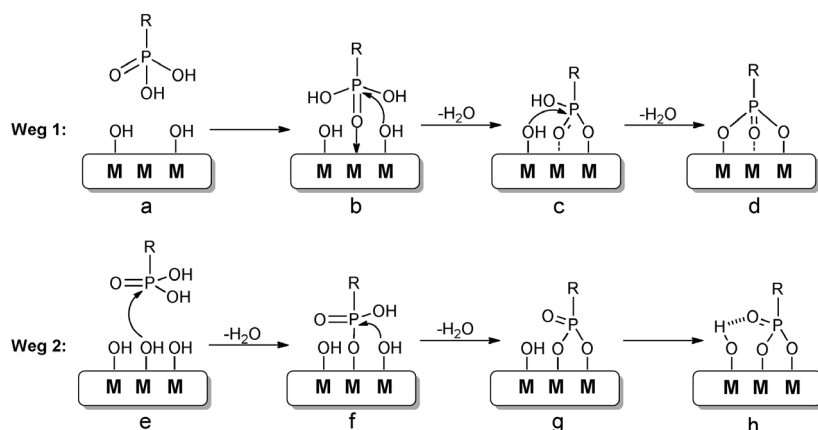
Eine alternative Vorgehensweise, um die schwachen physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Phosphonsäurevorstufe und  $\text{SiO}_x$  zu umgehen, ist die Abscheidung einer ultradünnen Schicht von Aluminiumoxid/-hydroxid, um die Anbindung der Phosphonsäure zu fördern.<sup>[60]</sup> Mithilfe differentieller IR-Spektroskopie wurde die Kondensation von Octadecylphosphonsäure mit diesem Aluminiumoxid/-hydroxid-Substrat über den Rückgang der Al-O-H-Deformationsschwingung ( $840\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Entstehung der Al-O-P-Streckschwingung ( $1080\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$ ; siehe Abbildung 14 in Abschnitt 3.2) verfolgt.

Zusätzlich zu den oben erwähnten nasschemischen Reaktionsbedingungen wurden auch „trockene“ Gasphasenreaktionen beschrieben, beispielsweise für Phenylphosphonsäure auf amorphem Aluminium.<sup>[61]</sup> Bei hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten ( $>0.05\text{ ML min}^{-1}$ ; ML = Monoschicht) wurden mehrlagige Schichten gebildet, bei geringeren dagegen Monoschichten. Octylphosphonsäure tendiert ebenfalls dazu, unter Gasphasenbedingungen mehrlagige Schichten zu bilden,<sup>[60b]</sup> diese physisorbierten Moleküle konnten aber durch eine ausgedehnte thermische Desorption entfernt werden, was letztlich ausschließlich zur kovalent gebundenen Monoschicht führte, wie anhand ihrer Dicke und hervorragenden elektronischen Eigenschaften nachgewiesen wurde.

### 3.2. Mechanismus und Bindungsmodi

Der Mechanismus der Chemisorption von Phosphonsäuren auf Metalloxidsubstraten wird stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst, wie Temperatur, pH-Wert, Konzentration, Lösungsmittel sowie Art des Oxids. Auf Lewis-aciden Metalloxidoberflächen erfolgt die Bindung über eine zunächst stattfindende Koordination des Phosphoryl-Sauerstoffatoms ( $\text{P}=\text{O}$ ) an eine Lewis-acide Oberflächenposition. Als Folge davon wird das P-Atom elektrophiler und bewirkt





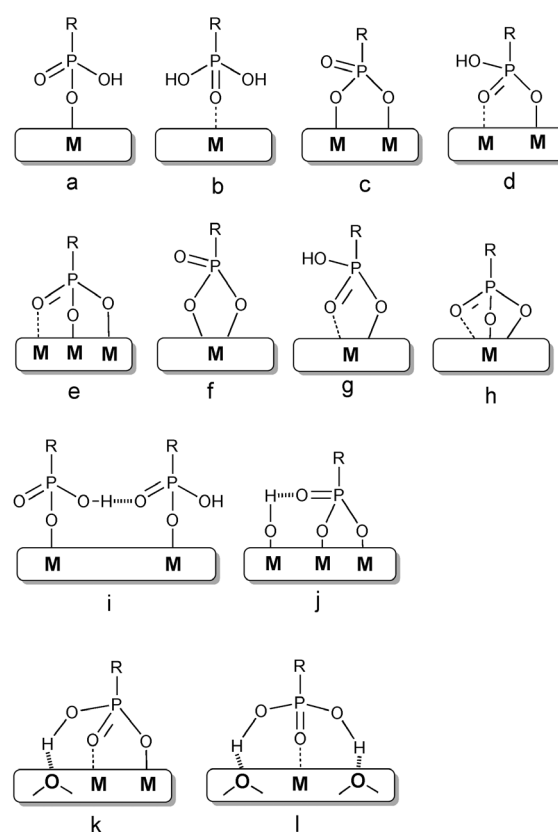
**Abbildung 11.** Mechanismus der Anbindung von Phosphonsäure 1) an Lewis-acide Metalloxide und 2) an wenig Lewis-acide Metalloxide.<sup>[62b]</sup>

die nachfolgende Heterokondensation mit den benachbarten Hydroxygruppen der Oberfläche, was zu einer starken kovalenten P-O-M-Verankerung führt (Abbildung 11, Weg 1).<sup>[52a,54a,62]</sup> Es wird allgemein angenommen, dass auf Metalloxiden, denen Lewis-Acidität fehlt, die Koordination des Phosphoryl-Sauerstoffatoms minimal ist und dass zunächst gebildete Wasserstoffbrücken die Heterokondensation fördern (Abbildung 11, Weg 2); diese Reaktion könnte durch Erhitzen beschleunigt werden, da dies die Geschwindigkeit der Deprotonierung des P-OH-Rests erhöhen kann.<sup>[52a,54a,62]</sup> Die Tatsache, dass Phosphonate diese Heterokondensation unter Eintauchbedingungen ebenfalls eingehen, ist bemerkenswert, da die Hydrolyse der P-O-C-Bindungen in Lösung relativ harsche Bedingungen erfordert, aber wahrscheinlich auf die gleiche Weise katalysiert wird.<sup>[62a,63]</sup> Wie durch die Arbeit von Giza et al. bestätigt, ist in allen Fällen die Dichte der Hydroxygruppen auf der Oberfläche ein Schlüsselparame-ter: Durch den Einsatz eines Wasserplasmas vor der Modifizierung wurde die Zahl der Hydroxygruppen auf der Oberfläche von oxidbedecktem Aluminium beträchtlich erhöht, was zu einer deutlich beschleunigten Adsorption von ODPa führte.<sup>[64]</sup>

Ähnlich dem Aufbaumechanismus hängen auch die endgültigen Bindungsmodi von der Beschaffenheit des Oxidsubstrats und den Reaktionsbedingungen (z. B. Tempern) ab. Das Vorhandensein dreier Sauerstoffatome in den Phosphonaten ermöglicht ein-, zwei- und dreizähnige Bindungsmodi in Kombination mit möglichen elektrostatischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken. Darüber hinaus können alle drei Sauerstoffatome an dasselbe Metallzentrum (Chelatbildung) oder an verschiedene Metallatome auf der Oberfläche binden.<sup>[65]</sup> Ein Überblick über die resultierende Komplexität der Bindungsmodi ist in Abbildung 12 gezeigt.

Für ein besseres Verständnis der Bindungsmodi von Phosphonsäuren nutzten Mutin et al. die Hochfeld- $^{17}\text{O}$ -MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Rotation im magischen Winkel; 24 h bei 17.6 T), um die Bindung von  $^{17}\text{O}$ -angereicherten, auf einem Anatasträger aufgetragenen Phosphonsäuren zu untersuchen (Abbildung 13).<sup>[65,66]</sup> Das eindeutige Signal bei  $\delta = 185$  ppm liefert einen direkten Beleg für die Bildung der P-O-Ti-Verknüpfung, während die beiden benachbarten Si-

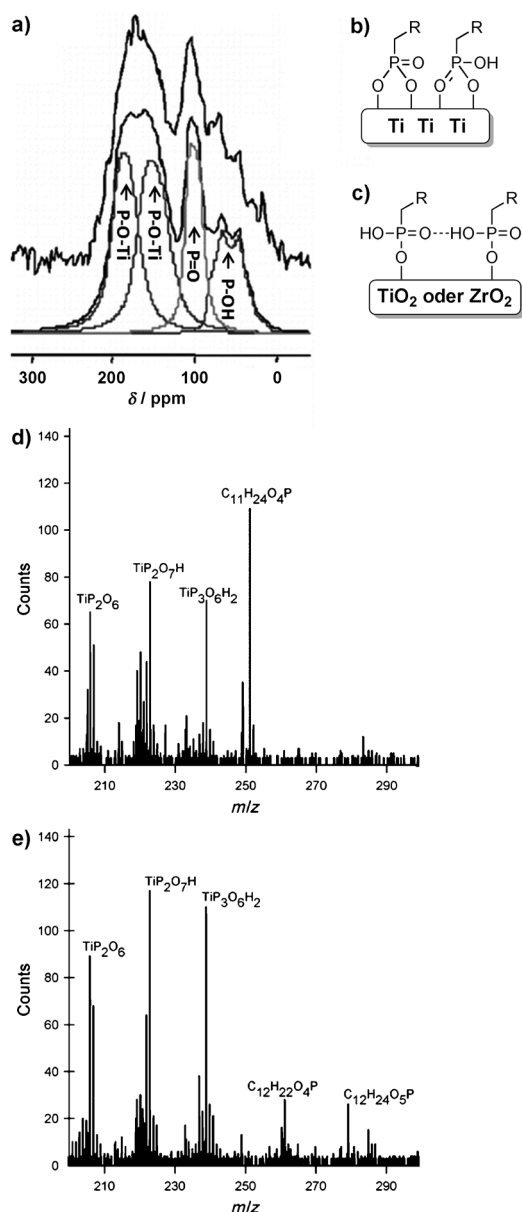
gnale bei hohem Feld den verbleibenden P=O- und P-OH-Funktionen entsprechen, was auf das Vorhandensein mehrerer Bindungsmodi schließen lässt.<sup>[65]</sup> Spiess et al. nutzten die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zur Erforschung der Wasserstoffbrücken an der Oberfläche Carbonsäure-terminierter Phosphonate auf Zirkonium- und Titandioxid und klärten die Wasserstoffbrücken zwischen den P-OH-Gruppen an der Monoschicht-Substrat-Grenzfläche auf.<sup>[67]</sup> Solche P-O-Ti-Bindungen wurden auch von Menzel und Mitarbeitern durch Time-of-Flight-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) beobachtet,<sup>[68]</sup> und zwar auf Titan, das mithilfe der T-BAG-Methode modifiziert worden war.<sup>[56,69]</sup> Wie in Abbildung 13 d, e



**Abbildung 12.** Bindungsmodi von Phosphonsäuren an eine Metalloxidoberfläche mit M = Metall: einzähnig (a und b), verbrückend zweizähnig (c und d), verbrückend dreizähnig (e), chelatisierend zweizähnig (f und g), chelatisierend dreizähnig (h) und mit zusätzlichen Wasserstoffbrücken (i–l).<sup>[62b,65,66]</sup>

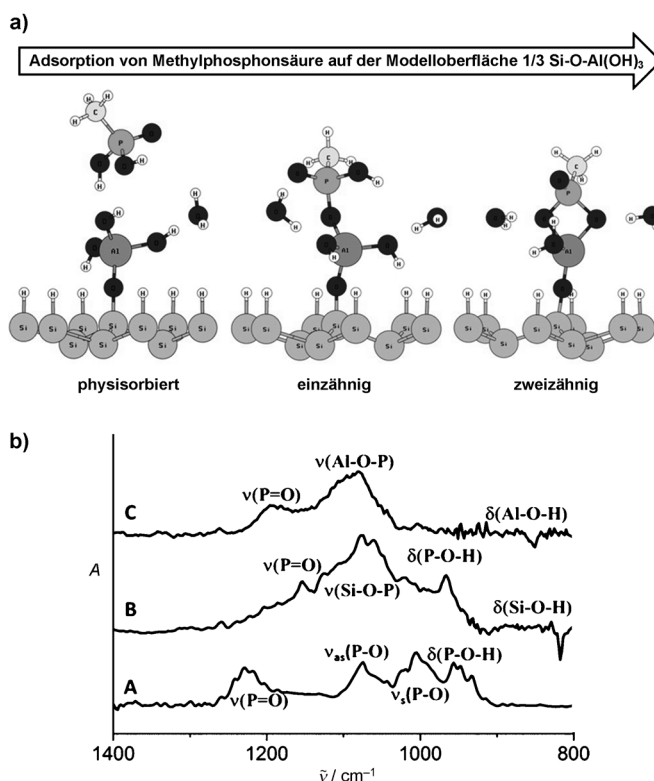
gezeigt, wurden im Negativ-Ionen-Modus die für den Nachweis der Chemisorption notwendigen charakteristischen Fragmente, d. h.  $\text{TiP}_2\text{O}_6$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{H}$  und  $\text{TiP}_3\text{O}_6\text{H}_2$ , beobachtet.<sup>[68]</sup>

Zusätzlich zu den zahlreichen Verfahren für die Oberflächencharakterisierung erweisen sich auch Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen als effizientes Mittel, besonders in



**Abbildung 13.** a,b) Hochfeld- $^{17}\text{O}$ -MAS-NMR-Spektrum einer  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Phosphonsäuremonoschicht auf  $\text{TiO}_2$  (Anatas);<sup>[65]</sup> c) Wasserstoffbrücken zwischen den benachbarten Phosphonatgruppen; d,e) ToF-SIMS-Daten von d) Hydroxy- und e) Carboxy-terminierten Phosphonsäuremonoschichten auf  $\text{Ti90}/\text{Al6V4}$ .<sup>[68]</sup>

Kombination mit empirischen Daten, um Erkenntnisse über chemische Prozesse oder Strukturen zu gewinnen. Beispielsweise untersuchten Thissen et al. IR-spektroskopisch die Bindungsmodi von ODPa auf speziell abgestimmten oxidfreien  $\text{Si}(111)$ -Oberflächen, die zu einem Drittel mit einer Hydroxy- ( $\frac{1}{3}$  ML OH; ML = Monoschicht) oder einer Aluminiumhydroxidmonoschicht ( $\frac{1}{3}$  ML O-Al(OH) $_3$ ) belegt sind, wobei in beiden Fällen die übrigen zwei Drittel der  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche H-terminiert sind (Abbildung 14). Für die isolierten Si-OH-Positionen auf dem  $\frac{1}{3}$ -ML-OH-Substrat wurde eine einzählige Bindung beobachtet, während nach Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  bemerkenswerterweise ein zweizähliger Bindungsmodus (anstelle eines dreizähligen) für die



**Abbildung 14.** a) Mechanismus der Heterokondensation von Methylphosphonsäure auf der Modelloberfläche  $\frac{1}{3}$  ML O-Al(OH) $_3$ , die zu einer zweizähligen Bindung führt. b) A) DRIFT-Spektrum von ODPa-Pulver und differenzielle IR-Spektren der ODPa-Monoschicht B) auf  $\frac{1}{3}$  ML OH (einzählige Bindung), C) auf  $\frac{1}{3}$  ML O-Al(OH) $_3$  (zweizählige Bindung), beide mit der spezifischen nicht-ODPa-modifizierten Oberfläche als Referenz.<sup>[60a]</sup>

isolierten Si-O-Al(OH) $_3$ -Positionen aufgedeckt wurde, was gut mit DFT-Rechnungen übereinstimmt.<sup>[60a]</sup> Analoge kombinierte experimentelle und rechnerische Untersuchungen wurden mit hervorragender Übereinstimmung zwischen Experiment (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS), polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS)) und Theorie zur Ausrichtung und den Bindungsmodi von Phenylphosphonsäure auf transparentem leitfähigem Indium-Zink-Oxid (IZO) durchgeführt.<sup>[70]</sup> Auf dieselbe Weise gelang es Smecca et al., zwischen der Bindung des Carbonsäure- oder des Phosphonsäurerests von Carboxyalkylphosphonsäuren auf ZnO-Nanostäbchen zu unterscheiden. DFT-gestützte XPS- und IR-spektroskopische Daten lieferten einen klaren Beleg für eine mehrzählige Bindung ausschließlich des Phosphonsäureterminus, d.h. mit vernachlässigbarer Bindung über die Carbonsäure-Einheit.<sup>[71]</sup>

### 3.3. Anwendungen von Phosphonatmonoschichten

Phosphonsäuremonoschichten fanden auf vielen Gebieten Anwendung, z.B. in Trennverfahren, in der organischen Elektronik, in der Katalyse, in Solarzellen, in optischen Bauteilen, in Biosensoren und in medizinischen Implan-

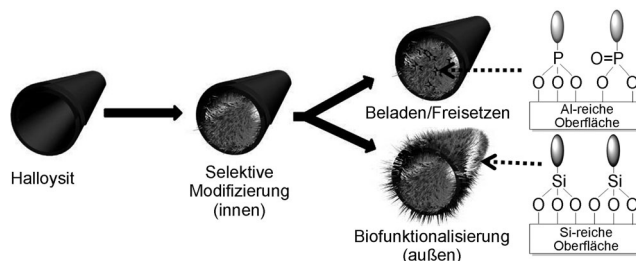
ten.<sup>[52a,62,72]</sup> Besonders auf Metallen und Lewis-aciden Metalloxiden<sup>[49]</sup> sind Phosphonsäuren und Phosphonate für die Bildung von Monoschichten aus mindestens drei Gründen von Interesse:

- 1) Ihre Synthese ist verhältnismäßig einfach. Phosphonate liegen bei Raumtemperatur als viskose Öle vor und sind in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Ihre nachfolgende Umwandlung zu Phosphonsäuren gelingt relativ leicht, und es wurden mehrere Synthesevorschriften beschrieben.<sup>[52a,54a,62a,73]</sup>
- 2) Phosphonatderivate sind deutlich weniger anfällig für Selbstkondensationen, die nur unter dehydrierenden Hochtemperaturbedingungen ablaufen, als z.B. ihre Silananaloga.<sup>[62a]</sup> Dies macht ihre Handhabbarkeit und Aufbewahrung unter Umgebungsbedingungen einfach. Darüber hinaus ist kein strenger Wasserausschluss bei der Oberflächenmodifizierung erforderlich, was bedeutet, dass diese sogar in wässrigen Lösungen möglich ist.<sup>[52a,54a,62]</sup>
- 3) Phosphonsäuren und Phosphonate haben besonders auf Metallen und Metalloxiden hoher Oxidationsstufen außergewöhnliche Bindungseigenschaften (+ V vierfach koordiniert und höher), und wegen der Hydrolysestabilität der P-O-Metall-Verknüpfungen sind diese Monoschichten hydrolyseresistenter als Silan- oder Carbonsäure-abgeleitete<sup>[49,52a,54a,62,74]</sup> und nahezu vergleichbar mit Catechol- oder Alken-/Alkinmonoschichten (siehe Abschnitte 5 und 6).

Diese Vorteile führten zu ihrer Anwendung als Korrosionsschutzschichten; dabei wird die Sauerstoffdiffusion in Richtung einer Metalloberfläche durch Erzeugung schwerlöslicher Metallkomplexe (mit Ca, Mg, Zn usw.) auf Phosphonat-behandelten Substraten verhindert.<sup>[75]</sup>

Phosphonate haben jedoch auch Nachteile, z.B. kann ein konkurrierender Prozess aus Auflösung und Niederschlagsbildung im Laufe von Phosphonsäure-Oberflächenmodifizierungen stattfinden. Bei diesem Prozess können Metallionen eines instabilen Oxids durch Komplexbildung mit der Phosphonsäure aus der Oberflächenstruktur entfernt werden, was die Bildung unlöslicher Metallphosphonatsalze zur Folge hat. Das Ausmaß dieser unerwünschten Nebenreaktion hängt hauptsächlich von der Stabilität des Metalloxids und den Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur) ab. Verwendet man stattdessen ein Phosphonat oder variiert den pH-Wert, kann dieses Problem umgangen werden.<sup>[52a,62a]</sup> Ein weiterer Nachteil, der ebenfalls den komplementären Charakter von beispielsweise Silanen und Phosphonaten betont, ist die begrenzte Reaktivität von Phosphonaten gegenüber SiO<sub>2</sub>, auf dem sie nur schwach physisorbieren und von dem sie daher einfach heruntergewaschen werden können.<sup>[56]</sup> Michel et al.<sup>[72a]</sup> nutzten diese Einschränkungen sogar zur selektiven Bisfunktionalisierung von Metalloxidsubstraten aus TiO<sub>2</sub> in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix. Um proteinadhäsive Eigenschaften auf dem TiO<sub>2</sub> zu erreichen, wurden die TiO<sub>2</sub>-Bereiche selektiv mit einer wässrigen Lösung von Dodecylphosphonsäure (DPA) bedeckt. Im Anschluss daran wurde das verbleibende SiO<sub>2</sub> mit Poly(L-lysine)-g-Poly(ethylenglycol) (g = graft (Pfropf)) modifiziert, um

proteinabweisende Eigenschaften zu erzielen.<sup>[72a]</sup> Dasselbe Prinzip wurde zur selektiven Modifizierung der inneren (hauptsächlich Si-O-Si) und äußeren Oberfläche (hauptsächlich Al-OH) von Halloysit-Tonröhren durch Silane bzw. Phosphonsäuren sowie zum Aufbau einer anorganischen, Micellen-artigen Architektur genutzt (Abbildung 15).<sup>[76]</sup>



**Abbildung 15.** Selektive Modifizierung der inneren und äußeren Oberfläche von Halloysit-Tonröhren.<sup>[76]</sup>

Oberflächenmodifikationen auf Phosphonatbasis sind auch für biomedizinische Anwendungen von großem Interesse, beispielsweise für die Entwicklung neuer Kontrastmittel auf Grundlage magnetischer, anorganischer, mit isotonenmarkierten Bisphosphonaten modifizierter Nanopartikel. Solche multimodalen Nanopartikel ermöglichen eine simultane Magnetresonanztomographie (MRT) und optische Bildgebung in vivo.<sup>[77]</sup> Aber auch für Edelstahl oder medizinische Titanimplantate ist die Oberflächenmodifizierung durch Verankerung von (Bis)phosphonat ein vielversprechender Weg z.B. zur Verbesserung der Adhäsion von Knochengewebe und Zellen, zur Erhöhung der Langzeitstabilität und zur Vorbeugung von Infektionen durch Inhibierung der bakteriellen Adhäsion.<sup>[52a,78]</sup> Des Weiteren entwickelten Wong und Mitarbeiter einen Glycan-Array durch direkte Immobilisierung synthetischer Glycane mit Phosphonsäureterminus auf Aluminiumoxid-beschichtetem Glas und nutzten diese neue Plattform für die Hochdurchsatzanalyse von Protein-Glycan-Wechselwirkungen.<sup>[79]</sup>

## 4. Carboxylate

### 4.1. Reagentien und Methoden

Carbonsäure-SAMs zählen zu den ältesten systematisch untersuchten SAMs,<sup>[10b,c,80]</sup> wobei der Schwerpunkt auf langkettigen aliphatischen Carbonsäuren liegt, da bereits früh erkannt wurde, dass diese dicht gepackte, hochorganisierte Filme aus Monoschichten bilden.<sup>[80c,d,f]</sup> Die zentrale Metall-Carbonsäure-Einheit in solchen Schichten wurde als „Innensphären-Adsorptionskomplex“ bezeichnet,<sup>[81]</sup> da sie Carboxylat-Metall-Bindungen bilden kann. Diese Bindungen werden beispielsweise anhand massenspektrometrischer Daten einer mit Laurinsäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH) beschichteten Oberfläche einer Al-Mg-Legierung erkennbar, die Signale für CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOMg<sup>+</sup> einschließlich der <sup>25</sup>Mg- und <sup>26</sup>Mg-Isotope der Seife erkennen lassen.<sup>[82]</sup> Diese Metall-oxidbindung ist gewöhnlich nicht besonders stark,<sup>[83]</sup> was

Monoschichten mit ein- oder zweizähliger Bindung in wässrigen Medien üblicherweise sehr instabil macht.<sup>[84]</sup> Die Freisetzung von Wasser wird allerdings bei höheren Temperaturen oder im Vakuum gefördert, was die Bildung stabiler SAMs beim Ausglühen/Aushärten erklärt. Die Oberseite dieser Schichten besteht natürlich aus sehr vielen verschiedenen Carboxylaten. Darüber hinaus macht die meist gute Umweltverträglichkeit von Carboxylaten Carbonsäuremonoschichten zu einer der „grünsten“ Varianten für die Bildung von Monoschichten.

Es gibt drei Methoden zur Anbindung von Monoschichten aus aliphatischen Carbonsäuren auf Metalloxidoberflächen:<sup>[86]</sup> Das Langmuir-Blodgett (LB)-Verfahren, das Auftragen aus einer verdünnten Lösung sowie Gasphasenverfahren, z. B. das Gasphasenwachstum und die Aerosol-Spray-Ab-scheidung.

Je nach gewähltem Prozess zur Bildung dieser Monoschichten (siehe Abschnitt 4.1.1–4.1.3) können sowohl Carbonsäuren als auch Carboxylationen (üblicherweise in Form ihrer Li-, Na- oder  $\text{NBu}_4$ -Salze) verwendet werden, und in beiden Fällen besteht der größte Beitrag zur Triebkraft aus der Bindungsbildung zwischen dem Carboxylatanion und einem Metallkation der Oberfläche.<sup>[85]</sup>

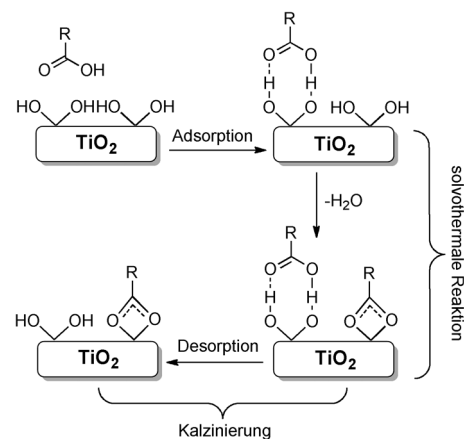
#### 4.1.1. Langmuir-Blodgett-Verfahren

Die traditionelle Methode zur Bildung von Monoschichten aliphatischer Carbonsäuren besteht aus der Übertragung einer auf Wasser befindlichen, mechanisch komprimierten, dicht gepackten, gerichteten Monoschicht auf ein festes Substrat mithilfe des LB-Verfahrens.<sup>[87]</sup> Ein Vorteil von LB-Monoschichten ist die hohe Ordnung, die diese Filme haben können. Ein Nachteil sind dagegen die relativ schwachen Wechselwirkungen mit dem Substrat wegen des vorhandenen Wassers, was dazu führt, dass die übertragene Monoschicht noch nicht einmal gegenüber einfachem Abspülen mit Lösungsmittel beständig sein mag. Außerdem ist es möglich, dass die hohe Ordnung auf der Wasseroberfläche nur metastabil ist und daher auf dem festen Substrat unter Entstehung verschiedener Strukturformen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften abgebaut wird.

#### 4.1.2. Lösungsverfahren

In den meisten Berichten beruht die Herstellung von SAMs auf Lösungsverfahren mit einer Carbonsäurekonzentration von 0.1 bis 100 mM in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. THF).<sup>[88]</sup> Das Wachstum in Lösung ist zwar sehr kostengünstig, hat aber auch große technische Nachteile, nämlich seine Langsamkeit und die Notwendigkeit organischer Lösungsmittel. Man fand, dass ein nachträgliches Erhitzen auf 120 °C bedingt durch zweizähliges Anbinden des Carboxylats die Stabilität der Monoschicht erhöhte.<sup>[88]</sup> Vor kurzem behandelten Kim et al.  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit wässriger Salpetersäure (pH 1) vor, um effektiv die Kollisionsfrequenz der Carboxylationen mit der nun positiv geladenen Oberfläche zu erhöhen, und erreichten eine 18-mal schnellere Adsorption der Carboxylatgruppen von Rutheniumfarbstoffen.<sup>[89]</sup> Die Adsorption von Carbonsäuren auf  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln aus

der Lösung führt normalerweise zu einer schwachen und instabilen Bindung der Carbonsäuremoleküle. Qu et al. setzten eine solvothermale Strategie zur Modifizierung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit Carbonsäuren in einem 1:4-Ethanol/Wasser-Gemisch in einem Autoklaven bei 100 °C ein, um Carbonsäure-modifizierte  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit einer deutlich höheren Modifizierungseffizienz zu erhalten, als es das konventionelle Eintauchen bei Raumtemperatur ermöglicht (Abbildung 16).<sup>[90]</sup> Bei dieser Methode scheint es sich um eine gute und allgemein anwendbare Methode zur Herstellung hochwertiger Carbonsäure-SAMs auf Oxidoberflächen zu handeln.

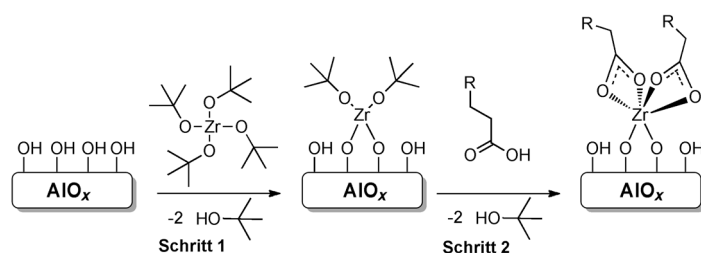


**Abbildung 16.** Modifizierung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit Carbonsäuren mithilfe einer solvothermalen Strategie.<sup>[90]</sup>

#### 4.1.3. Gasphasenverfahren

Martz et al. entwickelten eine Methode des Gasphasenwachstums geeigneter carboxylierter Derivate auf ITO und Al sowie plasmabehandelten GaAs-Substraten.<sup>[91]</sup> Die Methode beruht darauf, aktivierte Oberflächen dem Dampf der Pfropfmoleküle unter Hochvakuum auszusetzen. Im Wesentlichen hat diese Methode drei Vorteile: Es wird kein Lösungsmittel benötigt, die resultierenden Monoschichten sind homogener als die aus der Lösung gewachsenen (in denen interkalierende Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche koadsorbiert und die Oberflächendipole abschirmen oder mit dem Substrat reagieren können), und die Gasphasenmethoden sind üblicherweise schneller und besser skalierbar.<sup>[91b,92]</sup> Bernasek und Mitarbeiter entwickelten eine neue Methode zur Herstellung von Carbonsäure-SAMs auf nativen Metalloxiden.<sup>[93]</sup> Als erstes ließen die Wissenschaftler Tetra(*tert*-butoxy)zirkonium ( $(t\text{BuO})_4\text{Zr}$ ) mit einer hydroxylierten Metalloxidoberfläche reagieren, wobei das Zr unter Abspaltung von zwei Äquivalenten *t*BuOH stark bindet. Als nächstes wurde die Oberfläche mit Carbonsäuren in Kontakt gebracht, die die beiden verbliebenen Hydroxygruppen ersetzen (Abbildung 17). Dies ergibt eine deutlich höhere Stabilität der Monoschicht. Bei einer anderen Gasphasenmethode zur Herstellung von SAMs wurden Lösungen von Carbonsäuren in THF mit einem Aerosol-Sprayer auf eisge-





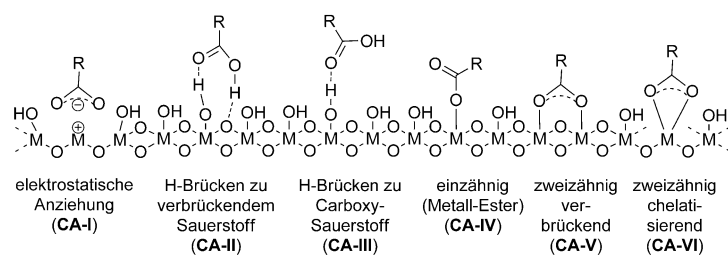
**Abbildung 17.** Deutlich verbesserte Bindung von *n*-Octansäure auf mit Zr-Alkoxid vorbehandelten, hydroxylierten Al-Oberflächen durch Bildung eines Zr- $\eta^2$ -Carboxylats.<sup>[93]</sup>

kühlte Metalloxydflächen aufgesprüht, wonach die Oberfläche unmittelbar darauf 30–45 min in einen 100–150 °C heißen Ofen überführt wurde.<sup>[80b,86a]</sup> Für eine optimale SAM-Bildung erwies es sich als notwendig, die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Säurekonzentration, Zahl der Spraybeschichtungen, Trocknungsbedingungen) jedes Mal zu optimieren.<sup>[80b]</sup>

#### 4.2. Bindungsmodi und Mechanismus

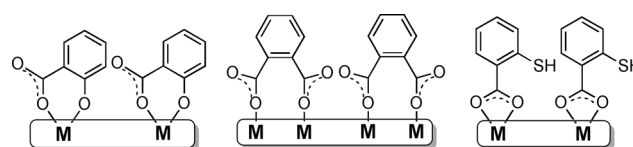
Es wurden mehrere Bindungsmodi von Carbonsäuren auf Oxidoberflächen beschrieben.<sup>[82,83,85a,b,94]</sup> Carbonsäurereste haben die Fähigkeit, mit der Oxidoberfläche über Außensphären- und Innensphären-Adsorptionskomplexe zu binden. Im ersten Fall spielen Wasserstoffbrücken eine bedeutende Rolle (**CA-II** oder **CA-III**; Abbildung 18), wohingegen im zweiten koordinative Bindungen zwischen dem Sauerstoff des Carboxylats und den Metallionen vorhanden sind. Hierbei kann es sich um eine einzählige Metall-Ester-Koordination handeln (**CA-IV**) oder um eine zweizählige Koordination, bei der entweder zwei Metallzentren verbrückt werden (**CA-V**) oder ein Chelatkomplex gebildet wird, d. h., eine Koordination an ein Metallzentrum stattfindet (**CA-VI**). Darüber hinaus kann die Adsorption über eine Säure-Base-Reaktion verlaufen, bei der die konjugierte Base  $\text{COO}^-$  an eine Lewis-Säure gebunden an der Oberfläche verbleibt (**CA-I**).

Der beobachtete Bindungsmodus ist abhängig vom Substrat, der Carbonsäure und den Herstellungsbedingungen. Die Art und Weise der Adsorption an der Oberfläche wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht, letzteres üblicherweise IR-spektroskopisch.<sup>[95]</sup> In solchen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in einer LB-transferrierten Monoschicht nur über Wasserstoffbrücken gebundene



**Abbildung 18.** Mögliche Bindungsmodi von  $\text{COOH}$ - oder  $\text{COO}^-$ -Gruppen an Metalloxydflächen.

Carbonsäuren vorhanden waren, während Monoschichten, die unter Vakuumbedingungen oder Wärmebehandlung übertragen wurden, Innensphären-Oberflächenkomplexe ergaben. Dobson und McQuillan beschrieben eine IR-spektroskopische In-Situ-Analyse der Adsorption aromatischer Carbonsäuren auf  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  aus wässrigen Lösungen.<sup>[95a]</sup> Benzoesäure adsorbierte sehr stark in verbrückender, zweizähliger Form an  $\text{ZrO}_2$ , wies aber nur eine schwache Adsorption an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf. Salicyl- und Phthalsäuren adsorbierten zweizählig an die Metalloxide, wobei eine Koordination über beide Carboxylatreste bzw. eine über die *ortho*-Hydroxy- und die Carboxylatgruppen erfolgte. Thiosalicylsäure adsorbierte als chelatisierendes, zweizähliges Carboxylat an die Metalloxide ohne Koordination über den Thiolsubstituenten (Abbildung 19).<sup>[95a]</sup> Dies ist insofern nicht überraschend, als keine



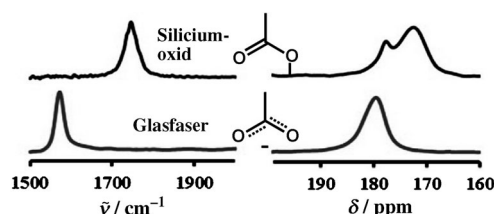
**Abbildung 19.** Bindungsmodi von Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure), Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure) und Thiosalicylsäure an Metalloxydflächen.<sup>[95a]</sup>

Beteiligung des Substituenten, der das weiche Schwefelatom enthält, an der Koordination an harte Metallionen in einem hohem Oxidationszustand zu erwarten ist.

Es wurde eine interessante Substratabhängigkeit für die Adsorption von Bernsteinsäure ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) an oxidierte Zn- und Fe-Oberflächen nachgewiesen.<sup>[96]</sup> Beim Abspülen der mit Bernsteinsäure modifizierten Oberflächen mit THF ging ein Großteil des adsorbierten Materials verloren. Im Falle von Zn-Substraten wurde allerdings keine O-H-Streckschwingung beobachtet, und auch die C=O-Streckschwingung ließ darauf schließen, dass beide Carboxylatgruppen an die Metallionen koordinierten. Im Unterschied dazu war mit dem Fe-Substrat eindeutig eine O-H-Streckschwingung nachzuweisen, und die Position der C=O-Schwingung belegte, dass Wasserstoffbrücken-gebundenes Material vorhanden war.<sup>[96]</sup> Eine andere Art von Substratabhängigkeit wurde für die Adsorption von Essigsäure auf Oberflächen aus Siliciumoxid- und Aluminiumborosilicat-Glasfasern gefunden. Stapleton et al. untersuchten die Adsorption von Essigsäure auf Aluminiumborosilicat-Glasfasern und reinem Siliciumoxid durch FTIR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie im Vakuum bei 125 °C.<sup>[97]</sup>

Auf Siliciumoxid konnten Silylesterverknüpfungen detektiert werden, wohingegen sich auf Aluminiumborosilicat bevorzugt Natriumcarboxylate (und vielleicht andere Carboxylate) anstelle von Esterverknüpfungen bilden (Abbildung 20). Dieser Unterschied wurde dem Fehlen isolierter Silanole auf der Aluminiumborosilicat-Oberfläche zugeschrieben.<sup>[97]</sup>

Cho und Tao<sup>[98]</sup> erforschten die Filmdicke und den Verkippungswinkel von fluorierten, aus einer organi-



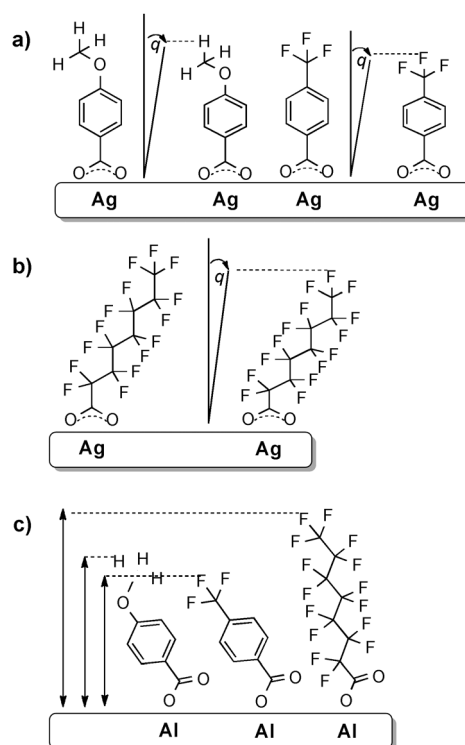
**Abbildung 20.** FTIR- (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (rechts) des Carboxylbereichs bei der Adsorption von Essigsäure auf Siliciumoxid und Aluminiumborosilicat.<sup>[97]</sup>

schen Lösung adsorbierten Carbonsäuren und beobachteten, dass die Bindungsmodi der Carbonsäure-SAMs auf Al und Ag unterschiedlich sind: Auf einer Al-Oberfläche bindet die Kopfgruppe auf einzählige Weise, was zu einer nahezu unverkippten, linearen Säurekette führt, wohingegen auf Ag die Kopfgruppe zweizählige bindet, was eine eher geneigte Kettenkonformation zur Folge hat (Abbildung 21). Die einzählige Bindung, wie beispielsweise von Ting et al. für SAMs von Stearinsäure (SA) auf Sol-Gel- $\text{HfO}_2$  beobachtet, wird durch eine Carbonyl- $\text{C}=\text{O}$ -Stretschwingung bei ca.  $1740\text{ cm}^{-1}$  offenbart.<sup>[94b]</sup>

Chernyshova et al. führten eine umfangreiche spektroskopische und theoretische Untersuchung zur Adsorption von Natriumlaurat,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ , an Hämatitnanopartikeln ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aus wässriger Lösung durch.<sup>[85a, b]</sup> Das FTIR-Spektrum des Materials (Abbildung 22) zeichnet sich durch die Banden für die antisymmetrische  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  und die symmetrische  $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$ -Stretschwingung der Carboxylatgruppe bei  $1540$  bzw.  $1410\text{ cm}^{-1}$  aus. Diese Banden wurden einem einzähligen, einkernigen Innensphärenkomplex (ISMM) mit einem Wasserstoffbrücken-gebundenen zweiten Carboxylat-Sauerstoffatom ( $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\cdots\text{H}-\text{O}-\text{M}$ ) zugeordnet. Die Asymmetrie dieser Banden lässt auf die Gegenwart von mindestens einem weiteren Paar Banden bei  $1530$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  schließen, die einem Außensphärenkomplex zugeschrieben wurden, in dem das Alkanolat durch ein Wassermolekül protoniert ist, das an das Eisen(III)-Kation koordiniert.<sup>[85a]</sup> Daraus wurde geschlossen, dass unter diesen Bedingungen ein Gemisch aus Innen- und Außensphärenkomplexen vorhanden ist.

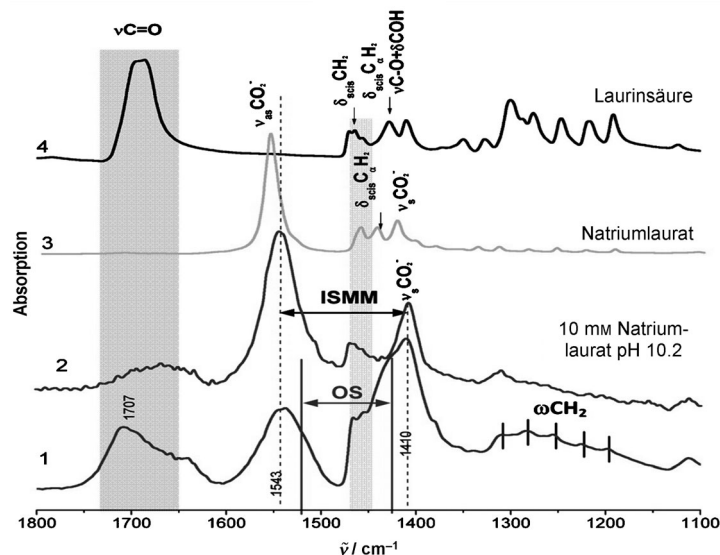
#### 4.3. Anwendungen von Carboxylatmonoschichten

Carboxylatmonoschichten waren die Option erster Wahl zur Beschichtung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln für die Forschung im Bereich der Farbstoffsolarzellen.<sup>[99]</sup> Gründe hierfür sind wahrscheinlich die präparative Zugänglichkeit und die einfache Anwendbarkeit, trotz ihrer wohldokumentierten, Hydrolyse-bedingten Instabilität über größere Zeiträume.<sup>[100]</sup> Die Bindung von Carboxylaten an eine Oxidoberfläche ist üblicherweise schwächer und Hydrolyse-empfindlicher als diejenige von nahezu jedem anderen in diesem Aufsatz beschriebenen Adsorptionsmittel. Ihre Verwendung als einzählige, an eine Oberfläche bindende Reagentien



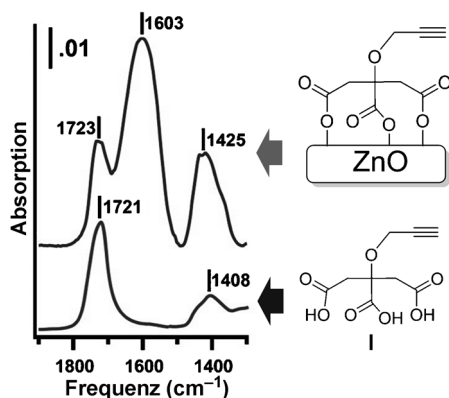
**Abbildung 21.** Adsorptionsarten und Verkipfungswinkel ( $q$ ) von aromatischen und Fluoralkylcarbonsäuren auf Ag- und Al-Oxidoberflächen.<sup>[98]</sup>

wird daher wahrscheinlich durch andere Verfahren ersetzt, es sei denn, diese Einschränkungen können umgangen oder durch andersartige Eigenschaften der resultierenden Monoschicht kompensiert werden. Eine Vorgehensweise in Rich-



**Abbildung 22.** In-Situ-FTIR-HATR-Spektrum von 1) Hämatit, der 25 min mit einer  $10^{-3}\text{ M}$  Lösung von Natriumlaurat bei  $\text{pH } 7.15 \pm 0.05$  ohne zugesetzten Elektrolyten reagiert hatte (HATR = Horizontal Attenuated Total Reflectance). Zum Vergleich sind auch die Spektren von 2) einer wässrigen  $10^{-2}\text{ M}$  Natriumlauratlösung bei  $\text{pH } 10.2$ , 3) festem Natriumlaurat und 4) fester Laurinsäure abgebildet.<sup>[85a]</sup>

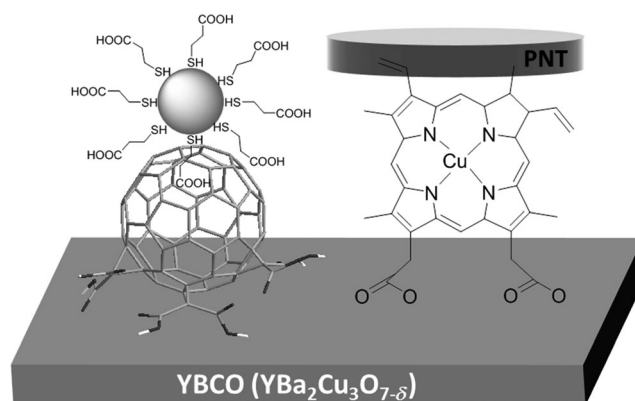
tung einer verbesserten Carboxylatmonoschicht umfasst die Verwendung mehrzähliger, trifunktioneller Carbonsäuren, was vor kurzem anhand mehrerer interessanter Anwendungen demonstriert wurde (Abbildung 23). Bishop et al.<sup>[101]</sup> untersuchten die Bindung der Carbonsäure **I** an ZnO-Nanopartikel (ZnO-NPs). Bei der Behandlung der NPs mit einer Lösung aus **I** in MeCN erschienen eine neue, starke, breite Bande bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  und ein schwächeres, breites, um  $1425\text{ cm}^{-1}$  zentriertes Signal, die der antisymmetrischen bzw.



**Abbildung 23.** Das Tricarboxylat **I** bildet gemäß IR-Spektrum von **I** an der Oberfläche aus ZnO-NPs mehrere Bindungen (oben); zum Vergleich: IR-Spektrum von reinem **I** (unten).<sup>[101]</sup>

der symmetrischen Streckschwingung einer Zinkcarboxylatspezies zugeordnet wurden. Darüber hinaus weist oberflächengebundenes **I** eine C=O-Streckschwingung der freien Säure im Bereich von  $1736$  bis  $1714\text{ cm}^{-1}$  auf, die schwächer als die Streckschwingungen des Zinkcarboxylats ausgeprägt ist. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass einige der Carbonsäurereste in **I** nicht an Zn gebunden sind. Ähnliche Spektren wurden bei der Oberflächenmodifizierung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln beobachtet. Im Unterschied dazu weisen  $\text{WO}_3$ -NPs keine typischen Carboxylatschwingungen auf: Der äußerst niedrige isoelektrische Punkt von  $\text{WO}_3$  gegenüber dem der anderen untersuchten Metalloxide verhindert anscheinend die Carboxylatbildung, und es wird nur eine Außensphärenadsorption beobachtet.

Mehrzählige Carboxylate wurden auch zur Modifizierung der Leitfähigkeit von Cupratsupraleitern eingesetzt. Carmeli et al. hängten sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Reste über eine Carboxylatbindung an Hochtemperatur-Cupratsupraleiter an (Abbildung 24).<sup>[102]</sup> Für die elektronenziehenden Einheiten wurde Carboxyfulleren verwendet, das über mehrere Carboxylatreste mit der Oberfläche wechselwirken kann, was zu einer dichten Monoschicht mit durch Mehrzähligkeit induzierter, hoher Stabilität auf Oxidoberflächen führt.<sup>[103]</sup> Auf analoge Weise gelang die Bindung eines elektronenschiebenden Kupferporphyrinrests an das Cuprat über zwei Alkylcarboxylat-Linker. Jede dieser Strukturen (elektronenschiebend und -ziehend) wurde weiter mit Nanopartikeln oder Nanodrähten in Kontakt gebracht, mit dem Ziel, die kritische Temperatur ( $T_c$ ) solcher Supraleiter zu erhöhen. Ein solcher neuartiger



**Abbildung 24.** Abscheidung verschiedener Carboxylat-verknüpfter Monoschichten auf Hochtemperatur-Cupratsupraleitern führt zu einer SAM-induzierten Elektronen- oder Lochdotierung, die einen erhöhten  $T_c$ -Wert ergibt.<sup>[102]</sup>

Weg zur Änderung von  $T_c$  über stark gebundene funktionalisierte Carboxylatmonoschichten könnte den Weg zu neuen verlustfreien Speichern sowie Schaltern auf Basis von Supraleitern mit hohem  $T_c$ -Wert ebnen.<sup>[102]</sup> Carbonsäuren werden des Weiteren auch im industriellen Maßstab für Oberflächenbeschichtungen eingesetzt, üblicherweise als Gleitmittel, korrosionsresistente Materialien und (Linker für) Katalysatoren. Außerdem werden sie als vielversprechende Materialien zum Schutz von Metalloxydoberflächen erforscht.<sup>[84,104]</sup>

## 5. Catechole

### 5.1. Reagentien und Methoden

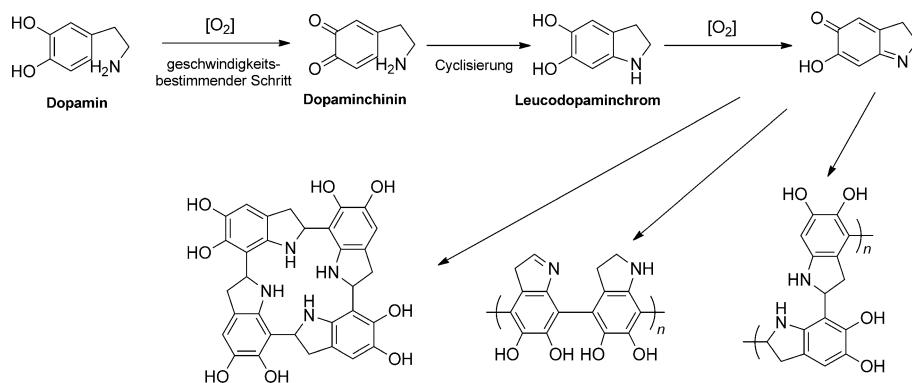
Bei einem relativ neuen Verfahren zur Oberflächenmodifizierung werden *ortho*-Dihydroxyarylverbindungen wie Catechol und Dopamin genutzt. Die Art der Anbringung dieser Verbindungen ist biomimetisch, da sie von chemischen Vorgängen abhängt, die auch in adhäsiven Pad-Proteinen vorgefunden werden, die von Meeresmuscheln zum Aufbau sehr starker Bindungen abgesondert werden.<sup>[105]</sup> Es wurde beobachtet, dass die Bindungsstärke adhäsiver Muschelproteine (MAPs) in erheblichem Maße auf die nichtkanonische, aber noch immer häufig vorkommende Aminosäure 3,4-Dihydroxyphenylalanin (DOPA) zurückzuführen ist.<sup>[106]</sup> Tatsächlich betrug für einige MAPs der DOPA-Anteil bis zu 30 % ihrer Aminosäurezusammensetzung.<sup>[107]</sup> Dass Muscheln und andere Unterwasserorganismen für ihre Adhäsion an eine Oberfläche von DOPA-basierten Materialien abhängen, unterstreicht drei der größten Vorteile von Catecholoberflächenmodifizierungen:

- 1) Die Reaktion funktioniert auf vielfältigen Oberflächen, z.B. nassen Oberflächen und hoch unpolaren wie Teflon.<sup>[108]</sup>
- 2) Mit spezifischen Catecholderivaten (Dopamin und seinen Analoga) lässt sich eine sehr starke Bindung erreichen.<sup>[109]</sup>
- 3) Dies gelingt ohne zusätzliches Erhitzen des Mediums und/oder Substrats.

Obwohl die Anbindung an die Oberfläche somit nicht spezifisch für Oxidoberflächen ist, konzentrieren wir uns nur auf diese. Die Bindung von Catechol-abgeleiteten Filmen wurde im Laufe der letzten Jahre intensiv untersucht (Übersichten siehe Lit. [77b,106,107,110]) und lässt auf eine hochkomplexe Struktur für den befestigten Film schließen. Diese Komplexität ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Bindungsmodus zwei Komponenten hat: Die Verankerung an der Oberfläche durch den Catecholrest und die nachfolgende Oxidation oberflächengebundener Catecholreste in Gegenwart von zusätzlichem Catechol in Lösung unter Bildung multifunktionaler, hoch vernetzter, polymerer Filme.<sup>[111]</sup> Ein hervorragender aktueller Aufsatz über Materialien, die mithilfe dieser Chemie zugänglich werden könnten,<sup>[110a]</sup> weist darauf hin, dass für eine optimale Bindungsstärke das Ausmaß der Oxidation von Catecholen zu *ortho*-Chinonen sehr wichtig ist. Grund hierfür ist, dass *ortho*-Chinone an viele der Oberflächen, an denen Catechole effizient haften, nicht fest binden;<sup>[112]</sup> andererseits ist diese Oxidation jedoch erforderlich, um die bindungsstärkende Vernetzung zu bewirken.

Diese Kombination aus Anbindung an die Oberfläche und oxidativer Vernetzung kann Polydopamin und seine Derivate zu einer überaus vielseitigen Grundbeschichtung für weitere Oberflächenfunktionalisierungen machen, wie anhand der wegweisenden Arbeit von Messersmith und Mitarbeitern gezeigt.<sup>[109a]</sup> Diese Gruppe beschreibt eine einfache Vorschrift für die Luftoxidation von Dopamin in (leicht basischem) Wasser, die zu einer spontanen Ablagerung eines polymeren Polydopaminfilms auf vielfältigen Oberflächen führt. Da diesem Film viele funktionelle Gruppen für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen, hat er sich zu einer hochstabilen Ausgangsbeschichtung entwickelt.<sup>[107]</sup> Wie von Ball und Mitarbeitern erwähnt, wird die Bildung des resultierenden Films noch immer intensiv diskutiert,<sup>[113]</sup> sie scheint aber stark derjenigen von Eumelaninfilmen zu ähneln und umfasst daher wahrscheinlich eine ganze Reihe an Schritten (Abbildung 25).

Die Reaktionen innerhalb solcher Polymerfilme beeinflussen ebenfalls die Bindungsstärke, wie Oberflächenkraftexperimente von Israelachvili et al. zeigten.<sup>[114]</sup> Die Forscher ermittelten die Kraft-Abstands-Kurven und fanden heraus,

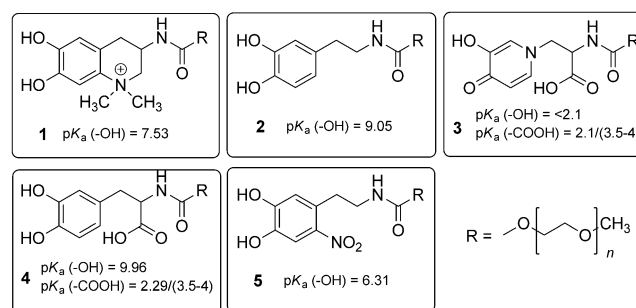


**Abbildung 25.** Mechanismus der oxidativen Schritte von Catechol zum stabilsten Tetramer von 5,6-Dihydroxyindol (links) und Polydopaminen (Mitte, rechts).

dass die Adhäsions- und Kohäsionsenergien der Filme an Glimmer und TiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit der Catecholkonzentration steigen, sich aber auch im Laufe der Zeit nahezu verdoppeln (1 gegenüber 41 h), was der Neuordnung der DOPA-Reste innerhalb des Films zugeschrieben wurde.

## 5.2. Struktur von Catecholmonoschichten

Um die monomere und strukturierte Form des aufgetragenen Films zu bewahren, muss die Oxidation des Catechols vermieden werden, um die Bildung unorganisierter, dicker Polymerschichten zu verhindern. Ein dahingehendes Verfahren wurde von Zürcher und Mitarbeitern entwickelt, bei dem elektronenziehende Gruppen in das Catechol eingeführt wurden.<sup>[115]</sup> Diese Entwicklung fußte auf der detaillierten Untersuchung einer Reihe elektronenarmer Derivate, wie in Abbildung 26 gezeigt. Die Verbindung **1** und besonders

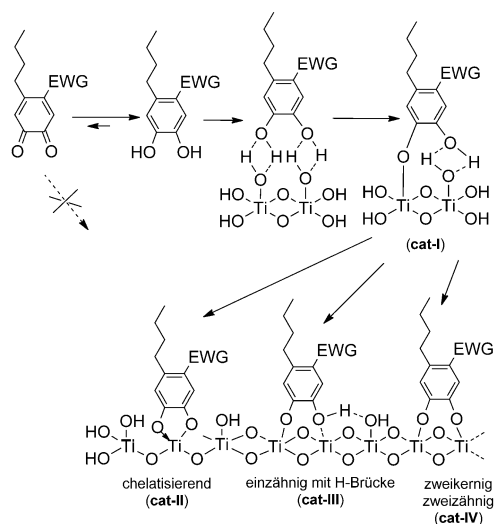


**Abbildung 26.** Elektronenarme Catecholderivate (hier mit anhängender Polyethylenglycol(PEG)-Kette) stimulieren die Bildung von Monoschichten: Anacat (**1**), Dopamin (**2**), Mimosin (**3**), DOPA (**4**) und Nitrodopamin (**5**).<sup>[115a]</sup>

die praktikablere Nitroverbindung **5** zeichnen sich durch die gewünschte, effektive Bildung von Monoschichten aus. Diese wird durch die erhöhte Acidität der Hydroxygruppen des Catechols verursacht, die die Bindungsstärke jeder einzelnen Catecholeinheit erhöht.<sup>[115a]</sup>

*ortho*-Dihydroxyarylverbindungen können auf verschiedene Arten an eine OH-terminierte Oberfläche binden.<sup>[106]</sup> Eine Auswertung der Literaturdaten lässt auf den folgenden Mechanismus schließen (Abbildung 27): Zuerst nähert sich das Catechol einer OH-terminierten Oberfläche (hier: Titanoxid) und bildet eine physisorbierte Spezies, die über zwei Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden ist.<sup>[116]</sup> Im Anschluss daran wird ein einzähniger, einkerniger Komplex gebildet, was bedeutet, dass eine Catechol-OH-Gruppe und ein Ti-Atom invol-





**Abbildung 27.** Vier mögliche Konfigurationen von Catechol auf einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche. EWG = elektronenziehende Gruppe.

viert sind (**cat-I**). Ausgehend von diesem Intermediat werden drei Alternativen möglich:

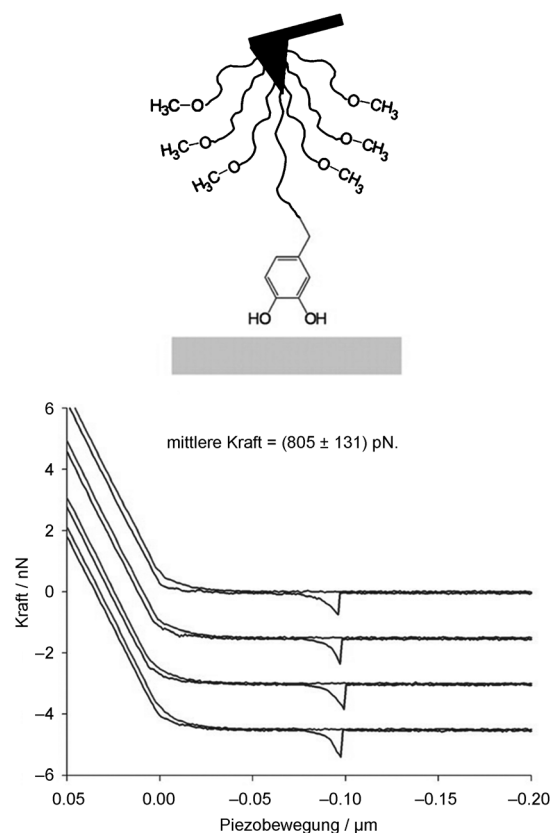
- 1) ein zweizähniger, einkerniger Komplex (**cat-II**), in dem ein einziges Ti-Atom von den beiden O-Atomen des Catechols koordiniert wird;
- 2) ein einzähniger, zweikerniger Komplex (**cat-III**), in dem ein benachbartes Ti-Atom einen OH-Rest verloren hat und nun an einen OH-Rest des Catechols binden kann;
- 3) ein zweizähniger, zweikerniger Komplex (**cat-IV**), in dem die beiden OH-Reste des Catechols Bindungen mit zwei verschiedenen Ti-Atomen bilden.

Verschiedene Forschergruppen haben Spekulationen über die relative Stabilität dieser Strukturen angestellt, mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Vor kurzem lieferten detaillierte IR- und rechnerische Studien von Jing et al. Anhaltspunkte für die Stabilität des zweikernigen, zweizähnigen Komplexes.<sup>[117]</sup> Diese Autoren schlugen außerdem vor, dass zunächst bei pH 5–9 der einkernige, einzähnige Komplex gebildet wird, der im Laufe der Zeit in die zweikernige, zweizähnige Struktur umgewandelt werden kann.<sup>[118]</sup>

Die Bildung einer hochstabilen koordinativen Chelatstruktur bedingt das Ersetzen einer Oberflächen-OH-Gruppe durch einen deprotonierten Liganden.<sup>[119]</sup> Diese Art der Anbindung fand sich bei Ti-Oxiden, aber auch bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln.<sup>[120]</sup> Dieser Bindungsmodus ermöglicht auch die Verwendung solcher Catechol-Metallionen-Strukturen zur Sequestrierung von Metallen in verschiedenen Organismen.<sup>[106]</sup>

Die zweikernige, zweizähnige Struktur (manchmal auch als verbrückte zweizähnige Struktur bezeichnet; **cat-IV**) wurde für Catecholanordnungen von PEG-DOPA-Strukturen auf  $\text{TiO}_2$  beschrieben (Abbildung 26);<sup>[121]</sup> ihr Auftreten wurde aus geringen Veränderungen der Oberflächen-OH-Gruppen bei Änderungen der PEG-Oberflächendichte oder der Dicke der adsorbierten PEG-Schicht abgeleitet.<sup>[121a]</sup> In Übereinstimmung hiermit wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die chelatisierenden, einkernigen, zweizähnigen

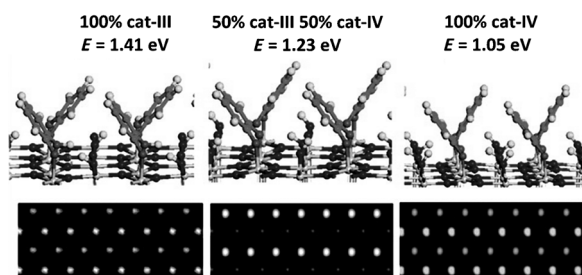
Strukturen (**cat-II**) für  $\text{TiO}_2$  die Bildung einer ungewöhnlichen Heptakoordination bedeuten würden.<sup>[122]</sup> Im Unterschied dazu behalten die Ti-Ionen in der verbrückten Spezies **cat-IV** an der Oberfläche ihre normale Hexakoordinationsumgebung. Festphasen- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente und simulierte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Vergleichsspektren von Catecholen auf Titananoröhren ergaben, dass auch diese NMR-spektroskopischen Daten eher mit einer zweikernigen, zweizähnigen Struktur übereinstimmten als mit einer einkernigen, chelatisierenden Struktur, allerdings wurden im Rahmen des Vergleichs nur diese beiden Möglichkeiten berücksichtigt.<sup>[123]</sup> Abschließend untersuchten Lee et al. die Bindungsstärke von Einzelmolekülen über AFM-Kraft-Abstands-Messungen (AFM = Rasterkraftmikroskopie) und beobachteten eine sehr starke, aber reversible Bindung von DOPA an die Titanoberfläche (Abbildung 28).<sup>[124]</sup> Hieraus wurde angesichts



**Abbildung 28.** DOPA-funktionalisierte AFM-Spitze und typische Kraft-Abstands-Kurven von Einzelmolekülen von reversibel mit einer  $\text{Ti}$ -Oberfläche wechselwirkendem DOPA.<sup>[124]</sup>

der deutlich höheren Dissoziationskraft [(805 ± 131) pN], als für *N*-Boc-Tyrosin (97 pN; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) beobachtet, das über eine einzelne Hydroxygruppe mit dem Substrat wechselwirkt, eine zweizähnige Bindung abgeleitet. Die Autoren vermerkten außerdem, dass bei der Oxidation der Catecholgruppe die Bindung an die Oberfläche geschwächt wird.<sup>[124]</sup>

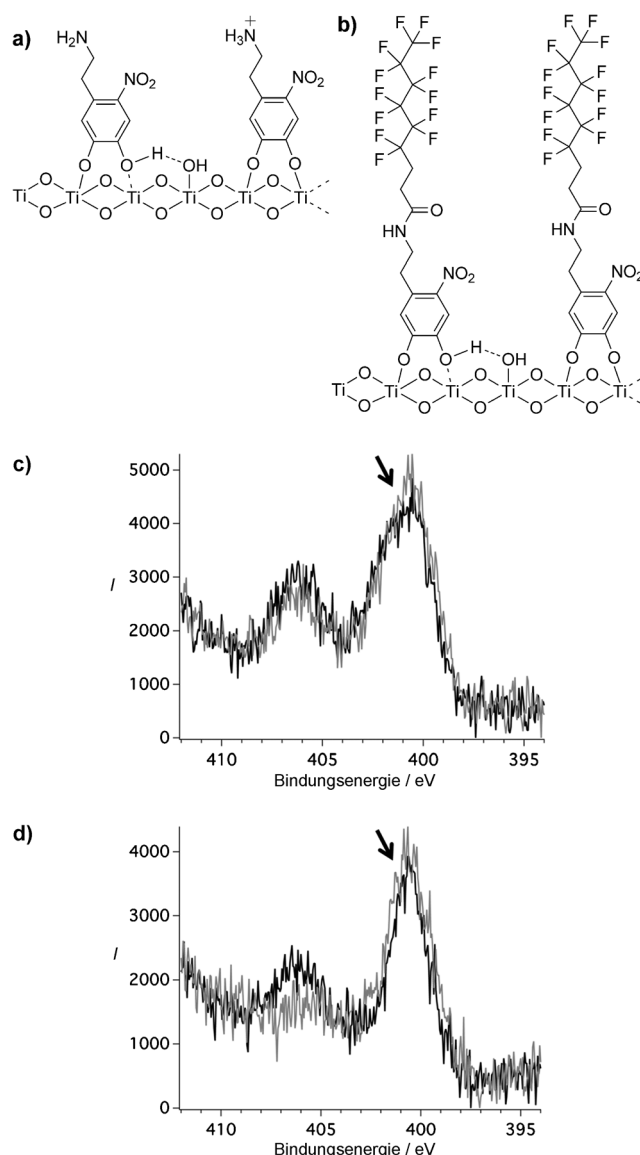
Eine solche klare Bevorzugung eines bestimmten Bindungsmodus ist nicht theoretisch untermauert. Beispielsweise



**Abbildung 29.** Berechnete Adsorptionsgeometrien (oben) und simulierte STM-Abbildungen (unten) von 0.5 Monoschichten Catechol auf TiO<sub>2</sub>(110) mit für jedes Modell aufgeführter Adsorptionsenergie pro Molekül. In diesen STM-Abbildungen stimmen die Punkte mit den direkt darüber gezeigten geometrischen Strukturen überein, beispielsweise entsprechen die helleren Punkte im Bild für die Oberfläche mit 50% cat-III und 50% cat-IV (Mitte) dem cat-III-Molekül.<sup>[125]</sup>

errechneten Selloni, Diebold und Mitarbeiter verschiedene Bindungsmodi von Dopamin-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Oberflächen: Wasserstoffbrücken-stabilisiert einkernig-einzähnig (**cat-III**), zweikernig-zweizähnig (**cat-IV**) und als 1:1-Gemisch aus **cat-III** und **cat-IV**, mithilfe von „plane-wave pseudo potential“-DFT-Rechnungen (Abbildung 29). Interessanterweise wurde die niedrigste Bindungsenergie für die zweizählige Struktur berechnet, die gemischte Struktur (d. h. die von Rodenstein et al. für ihr Komplex vorgeschlagene)<sup>[115b]</sup> war intermediär, während die stabilste Oberfläche durch eine homogene Abdeckung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit Wasserstoffbrücken-stabilisierten, einzähligen, einkernigen Strukturen zur Verfügung gestellt wurde, auch wenn verschiedene Ausrichtungen des Catechols auf der Oberfläche oder das Vermischen einiger zweikerniger, zweizähliger Strukturen die Energie nicht allzu sehr beeinflussen.<sup>[125]</sup>

Für den dritten Bindungsmodus berichteten Rodenstein et al.,<sup>[115b]</sup> dass die Bindung von Nitrodopamin(ND)-Derivaten an die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu zwei möglichen Konfigurationen führt, nämlich zu einer Wasserstoffbrücken-stabilisierten, einkernigen, einzähligen (**cat-III**) und einer zweikernigen, zweizähligen Konfiguration (**cat-IV**) von auf TiO<sub>2</sub> gepfropften ND-Molekülen (Abbildung 30). Diese verschiedenen Bindungszustände der Catechol-OH-Gruppen führen zu unterschiedlichen Elektronenverteilungen innerhalb des Benzolrings und somit auch in der anhängenden Nitrogruppe, was aus den N1s-XPS-Daten abgelesen werden kann (Abbildung 30). ND und Perfluoralkylnitrodopamin (PFAND) weisen zwei Signale bei 405.1 und 406.6 eV auf, die der Nitrogruppe zugeordnet werden. Im Falle von ND gibt es zwei weitere Signale bei 400.1 und 401.9 eV, die einer teilweisen Protonierung der Aminogruppe zuzuschreiben sind. Diese Aufspaltung wurde nicht für das Amid-Stickstoffatom von PFAND bei 400.4 eV beobachtet, da dort keine Protonierung möglich ist. Das Verhältnis der Amin- oder Amidsignale zum Stickstoffsignal im N1s-XPS-Spektrum liegt für beide Moleküle bei  $> 1$ , was eine mögliche Reduktion von NO<sub>2</sub> zu NO<sub>x</sub> oder einen teilweisen Verlust der NO<sub>2</sub>-Gruppe impliziert, der durch die Röntgenbestrahlung oder emittierte Photoelektronen hervorgerufen wird. Ein solcher Effekt könnte auch der Grund für die Verringerung des Signals der PFAND-Ni-



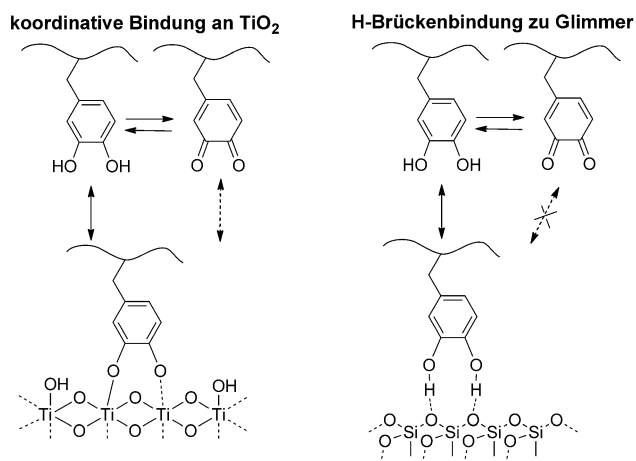
**Abbildung 30.** Für a) ND und b) PFAND vorgeschlagene, Wasserstoffbrücken-stabilisierte, einkernige, einzählige sowie zweikernige, zweizählige Bindungsmodi; N1s-XPS-Daten zu Beginn (schwarze Linie) und nach 4.5 h (graue Linie) der XPS-Messung von c) ND und d) PFAND.<sup>[115b]</sup>

trogruppe im Laufe der Röntgenbestrahlung sein (Abbildung 30 c,d).<sup>[115b]</sup>

Diese drei Anbindungsmodi (Abbildung 27; **cat-II**, **cat-III** und **cat-IV**) gelten daher als die stabilsten. Die gegenseitige Umwandlung zwischen mehreren dieser oberflächengebundenen Catecholstrukturen auf TiO<sub>2</sub> wurde von Diebold et al. untersucht, die DFT-Rechnungen mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) und Photoemissionsstudien kombinierten.<sup>[125,126]</sup> So wurde ein detailliertes Bild der verschiedenen Bindungsmodi und ihrer relativen Energien auf molekularer Ebene erhalten.<sup>[126]</sup> Zusätzlich zur Bildung der Strukturen aus Abbildung 27 können auf einer modifizierten Oberfläche einige Catecholderivate (insbesondere DOPA) bei niedrigen pH-Werten auch über das andere Molekülende mit der Oxidoberfläche wechselwirken, worauf eine eindeutige Ver-

schiebung der Messwerte hinwies, die durch oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) erhalten wurden. Bei einer Verringerung des pH-Werts auf 2 wächst ein breites Signal bei ca.  $1680\text{ cm}^{-1}$  stark an, und gleichzeitig erscheint ein neues Signal bei ca.  $1301\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[118]</sup>

Ein letztes typisches Merkmal der Catecholchemie ist, dass sie nicht auf allen Oberflächen gleich gut funktioniert. Beispielsweise scheint  $\text{TiO}_2$  ein nahezu ideales Substrat zu sein, wohingegen eine Bindung an  $\text{SiO}_2$  oder Glimmer üblicherweise schwach ist und über Wasserstoffbrücken erfolgt (Abbildung 31).<sup>[110d,114a,115a]</sup> Außerdem wechselwirken sogar



**Abbildung 31.** Vorgeschlagene Mechanismen der Anbindung von DOPA an  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen und Glimmer.<sup>[114a]</sup>

Chinone über Wasserstoffbrücken mit  $\text{TiO}_2$ , aber mit Glimmer fehlen auch diese Wechselwirkungen nahezu vollständig, was Catechole wenig geeignet für eine Anbindung an Glimmer macht.

### 5.3. Anwendungen von Catecholmonoschichten

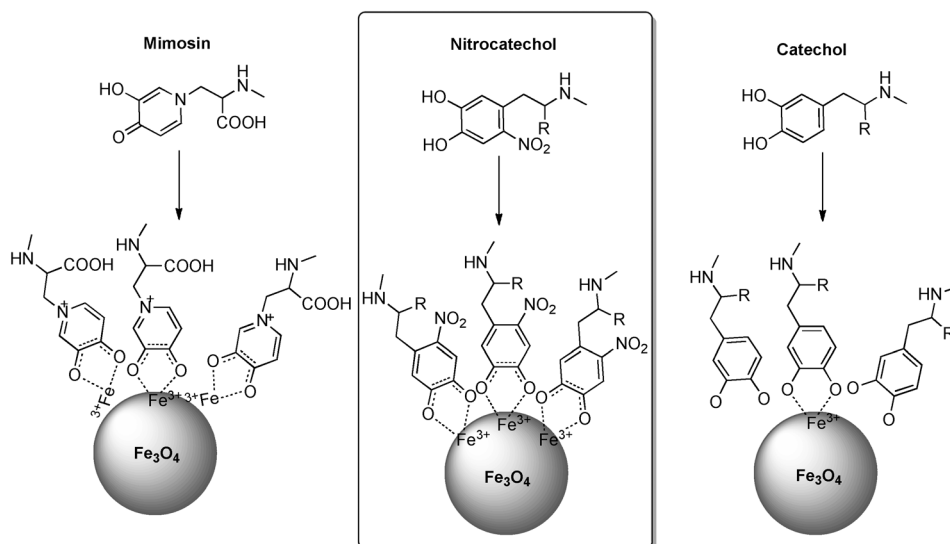
Catecholmodifikationen finden breite Anwendung. Diese basiert meist auf der oxidativen Bildung stark bindender Polymerfilme, wie vor kurzem in einem Übersichtsartikel berichtet.<sup>[110a]</sup> Zunehmende Verwendung ist allerdings für wohldefinierte, Catechol-basierte Monoschichten mit spezifischen Funktionalitäten zu beobachten, z.B. für die Stabilisierung von Nanopartikeln, Lichtabsorption, reversible Redoxchemie und Bandlücken-Engineering, was essenziell für Solarzellenanwendungen ist,<sup>[127]</sup> und für biomedizinische

Anwendungen. Hier diskutieren wir einige repräsentative Beispiele.

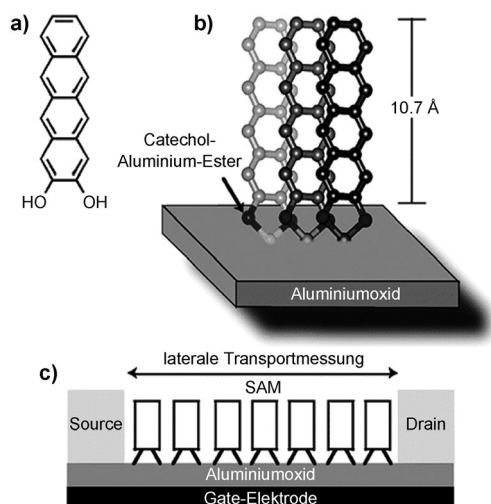
Zusätzliche elektronenziehende Substituenten am Catechoring zur Vermeidung von Oxidation ermöglichen es auch, die Bindungsstärke anzupassen.<sup>[110a,d,127,128]</sup> Catecholderivate werden oft als Anker an verschiedenen Metalloxid-Nanopartikeln, einschließlich  $\text{TiO}_2$  und Eisenoxiden, eingesetzt. Während Catechol selbst schwach und reversibel an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bindet, ist die Bindungsaffinität von Mimosin ausreichend hoch, um durch eine Komplexierung  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu beseitigen, wodurch solche Nanopartikel allmählich gelöst werden (Abbildung 32).<sup>[119,128c]</sup> Nitrocatechole haben eine mittlere Affinität: Sie adsorbieren stark, ohne die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel aufzulösen. Die genaue Anpassung der Catecholstruktur kann daher dazu dienen, solche Materialien entweder zu stabilisieren oder zu destabilisieren. Prinzipiell kann sie auch dazu verwendet werden, eine Eisenoxidbeschichtung von Nanopartikeln mit einem anderen Kernstück zu entfernen, hierzu gibt es allerdings noch keine Berichte.

Für den Aufbau anorganischer Hybridstrukturen, beispielsweise für die Optoelektronik, muss es sich beim Arylring nicht notwendigerweise um einen Benzolring handeln, sondern er kann auch Teil einer größeren aromatischen Struktur sein, wie für SAMs von 1,2-Dihydroxytetracen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt. Diese bilden spontan Stapel, die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden sowie senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet und über die Catecholgruppe verankert sind (Abbildung 33). Nachfolgend wurde gezeigt, dass die Tetracenmonoschicht ein aktiver Kanal für den Lochtransport in einem nanoskaligen FET ist.<sup>[121b]</sup>

Zusätzlich zur Verwendung größerer aromatischer Ringe oder Benzolringe mit elektronenziehenden Gruppen – die die Bindungsstärke bezüglich vieler Substrate erhöhen, aber auch andere elektronische Eigenschaften beeinflussen – kann auch eine Mehrfachbindungsstrategie verfolgt werden, die das Vorliegen mehrerer Wechselwirkungen zwischen Catechol



**Abbildung 32.** Catechole und insbesondere Nitrocatechol binden effektiv an Eisenoxid-Nanopartikel und liefern dadurch eine stabile Beschichtung. Mimosin bindet  $\text{Fe}^{3+}$  allerdings so stark, dass dieses die Nanopartikel sogar auflöst.<sup>[119]</sup>

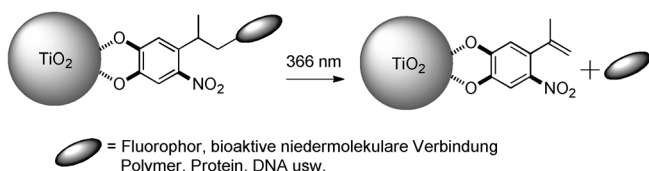


**Abbildung 33.** a) *ortho*-Dihydroxy-funktionalisiertes Tetracen; b) Bindung und Orientierung dieses Moleküls an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Anordnung in der Ebene nicht wiedergegeben); c) SAM-Transistor.<sup>[121b]</sup>

und Substrat nutzt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um beispielsweise dendritische PEG-Verbindungen anzuhängen.<sup>[129]</sup> PEG-Dendrimere wurden kovalent an Anker mit einer, zwei oder drei kovalent gebundenen Catecholeinheiten angebracht. Wenn drei Catecholeinheiten vorhanden waren, wurden die Dendrone rasch und irreversibel an  $\text{TiO}_2$  befestigt und bildeten Monoschichten mit robusten Antifouling-Eigenschaften.<sup>[129b]</sup>

Vor kurzem trugen Hoecker et al. Acylhomoserinlacton und ein Nitrodopamin auf biokompatiblen  $\text{TiO}_2$ -Kügelchen auf, indem sie ein einfaches Verfahren aus Eintauchen und Abspülen anwendeten. Sie zeigten, dass diese Kügelchen die Fähigkeit haben, Quorum Sensing (QS) zu induzieren.<sup>[128a]</sup> Dieses Hybridsystem erweitert das Repertoire der Oberflächenmodifizierung mit Catecholen und bietet eine direkte Methode zur Synthese beschichteter Oberflächen in Medizinprodukten, die den QS-Signalweg in einer Vielzahl verschiedener Bakterienstämme unterbrechen können.<sup>[130]</sup>

Nitrocatecholsysteme wurden auf elegante Weise zur lichtinduzierten Freisetzung Nanopartikel-gebundener Fracht über die spezifische photochemische Spaltung von Bindungen eingesetzt, wobei die Photoreaktivität dieser Nitrobenzolsysteme genutzt wird (Abbildung 34).<sup>[134b]</sup>



**Abbildung 34.** Eine Bestrahlung der photolabilen 2-(2-Nitrophenyl)propyl(NPP)-Schutzgruppe als  $\text{TiO}_2$ -Anker ermöglicht eine schnelle, lichtinduzierte Abspaltung einer oberflächenverknüpften Beladung.<sup>[128b]</sup>

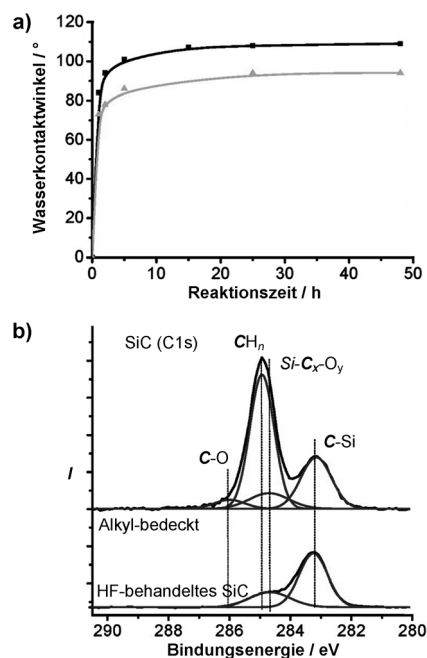
## 6. Alkene und Alkine

### 6.1. Photochemische Ansätze

Die zuvor erwähnten chemischen Verfahren zur Anbindung konzentrieren sich auf thermische Befestigung statt photoinduzierter Reaktionen. Photostrukturierung erfordert daher im Allgemeinen das aus der Lithographie wohlbekannte Photolackverfahren oder destruktive Strukturierungsarten (Laserablation von Monoschichten).<sup>[131]</sup> Dies regte die Suche nach photochemischen Reaktionen an, die auf effektive Weise eine wohldefinierte Monoschicht generieren und so eine konstruktive Photostrukturierung ermöglichen.

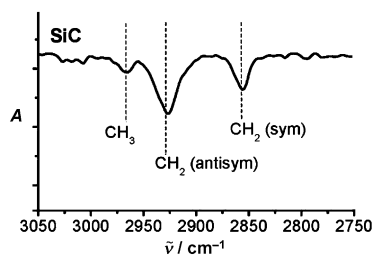
Das erste derartige Beispiel wurde von Zuillhof et al. für die Oberflächenmodifizierung von Siliciumcarbid durch UV-Bestrahlung (254 nm) eines Alken-bedeckten Substrats entwickelt.<sup>[132]</sup> Die Oberfläche dieses Materials ist eigentlich von Hydroxygruppen ( $\text{Si-OH}$  und  $\text{C-OH}$ ) infolge von Nassätzen mit verdünnter HF-Lösung (2,5 % in Wasser) terminiert.<sup>[133]</sup> Die Bestrahlung einer solchen Alken-bedeckten Oberfläche hat eine kovalente Anbindung dieser Alkene zur Folge, was beispielsweise durch die Herausbildung eines Wasserkontaktwinkels von bis zu  $107^\circ$  angezeigt wird (Abbildung 35).<sup>[132a]</sup>

Diese Reaktion ist klar wellenlängenabhängig, da eine Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 275 oder 330 nm niemals Wasserkontaktwinkel von  $>95^\circ$  ergab, ein Hinweis auf unvollständige Monoschichten. Die Reaktion scheint über eine Markownikow-Addition zu verlaufen, da die Bestrahlung eines 1-Alkens ohne Methylgruppe, wie des  $\text{CH}_2\text{F}$ -



**Abbildung 35.** a) Statische Wasserkontaktwinkel, gemessen auf 1-Hexadecen-modifizierten SiC-Substraten bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 254 (■) und 330 nm (▲) für verschiedene Reaktionszeiten. b) Normierte Narrow-Scan-XPS-Daten (C1s-Bereich), gemessen auf SiC-Substraten: mit HF angeätzt und mit 1-Hexadecen unter 24-stündiger Bestrahlung mit 254-nm-Licht beschichtet.<sup>[132a]</sup>





**Abbildung 36.** IRRA-Spektrum, gemessen auf 11-Fluorundec-1-en-Monoschichten auf einem SiC-Substrat.<sup>[132a]</sup>

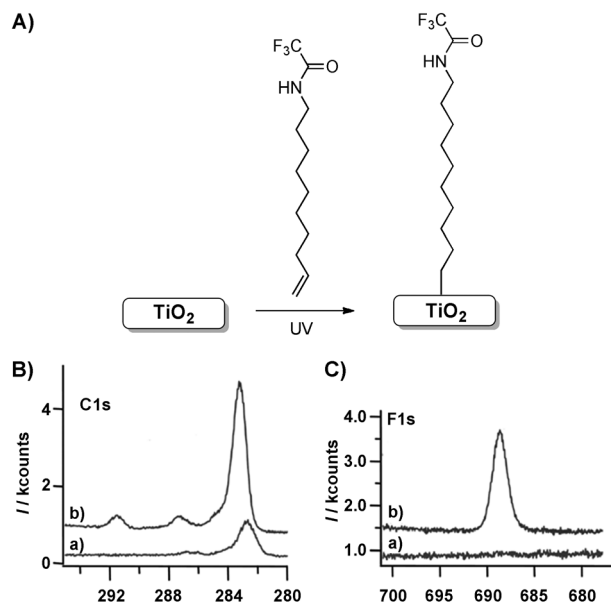
terminierten 11-Fluorundec-1-en, ein offensichtliches  $\text{CH}_3$ -Signal im IR-Spektrum ergibt (Abbildung 36). Dies lässt darauf schließen, dass Säurekatalyse beteiligt ist, beispielsweise über die erhöhte Acidität oberflächengebundener OH-Gruppen infolge von Bestrahlung. Außerdem erscheinen die  $\text{CH}_2$ -Streckschwingungen bei 2856 und 2926  $\text{cm}^{-1}$ ; diese Frequenzen sind üblich für Monoschichten ohne ausgeprägte Nahordnung. Dies wäre in Einklang mit einer Anknüpfung an die 2-Position und der Bildung einer Methylgruppe nahe an der Oberfläche, was eine dichte Packung der Kohlenwasserstoffketten unterbindet.

Nachfolgend wurde diese Arbeit auf eine Vielzahl anderer Oxide ausgeweitet. Die UV-Bestrahlung von  $\text{SiO}_x$ -Oberflächen wie Glas oder synthetischem Quarzglas in Gegenwart terminaler Alkene führt glatt zur kovalenten Anbindung einer dichten Monoschicht, wobei der statische Kontaktwinkel einen Maximalwert von 109° erreicht.<sup>[134]</sup> Wieder wird IR-spektroskopisch die Bildung der erwartungsgemäß dichten, aber fehlgeordneten Monoschicht bestätigt, man findet allerdings auch eine steigende Intensität der C-H-Streckschwingungen über eine Sättigung des Kontaktwinkels hinaus. Dies bedeutet, dass die adsorbierte Schicht ständig dicker wird, selbst wenn sich der Kontaktwinkel nicht weiter ändert. Beim Reaktionsmodus handelte es sich wieder um eine Markownikow-Addition, was anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen nach einer Oberflächenmodifizierung mit 11-Fluorundecen nachgewiesen wurde, durch die ein eindeutiges Signal für eine  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung eingeführt wird. Die resultierenden Monoschichten erwiesen sich bei bis zu 400°C als stabil; ihre hohe Qualität zeigt sich daran, dass sie effizient als Schutzschicht gegen eine Atomlagenabscheidung (ALD) von Platin wirken. Diese Vorgehensweise bietet dementsprechend eine milde, bei Raumtemperatur anwendbare Methode zur lokalen Modifizierung von Oxidoberflächen (einschließlich Glas) mit nichtkorrosiven Chemikalien, nämlich Alkenen.<sup>[134]</sup>

Der Mechanismus wurde weiter aufgeklärt, indem die Abhängigkeit dieser photochemischen Reaktion von der Wellenlänge untersucht wurde. Zuvor war von Wayner und Mitarbeitern berichtet worden, dass eine Bestrahlung von  $\text{SiO}_x$  mit Licht einer Wellenlänge von 300 nm in Gegenwart von 1-Decen einen statischen Wasserkontaktwinkel von 59° ergab.<sup>[135]</sup> Die Bestrahlung von Quarzglas mit Licht einer Wellenlänge von > 275 nm in Gegenwart von 1-Hexadecen ergab nur einen Winkel von 60°. Dies bedeutet, dass die zusätzliche Modifizierung durch die 254-nm-Strahlung verur-

sacht wird,<sup>[134]</sup> wenngleich die genaue Art der Aktivierung nicht aufgeklärt wurde.

Hamers et al. demonstrierten eine analoge Oberflächenreaktion an  $\text{TiO}_2$ .<sup>[136]</sup> Die Bestrahlung dünner, von Trifluoracetamid-geschütztem 10-Aminodecen (TFAAD) bedeckter  $\text{TiO}_2$ -Filme mit Licht einer Wellenlänge von 254 nm ( $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ) bewirkte die kovalente Anbindung (Abbildung 37). Sowohl das C1s- als auch das F1s-XPS-Spektrum



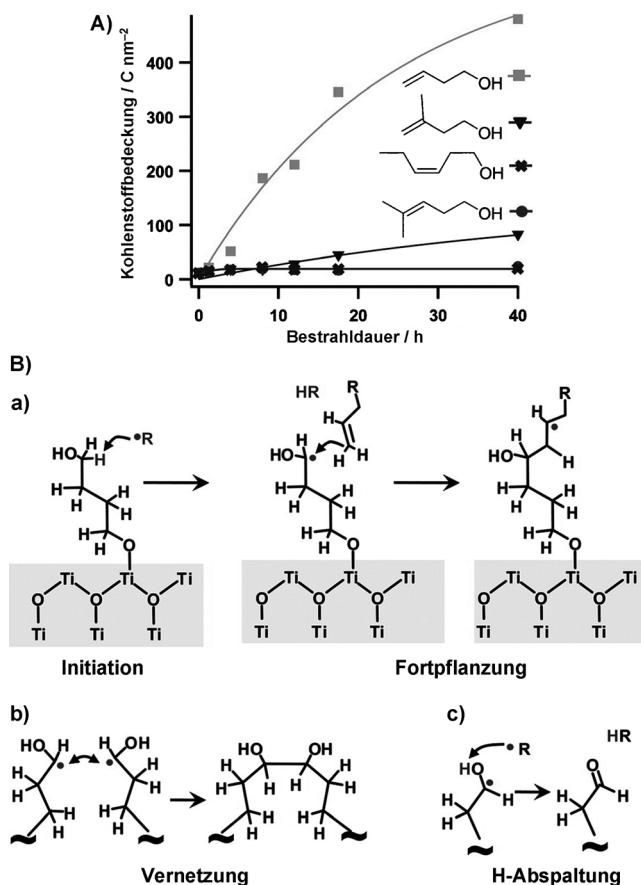
**Abbildung 37.** A) Photochemische Anbindung von 1-Alkenen an  $\text{TiO}_2$ , abgeleitet vom Wachstum charakteristischer B) C1s- und C) F1s-XPS-Signale vor (a) und nach der Anbindung (b).<sup>[136]</sup>

weisen eindeutige und charakteristische Signale auf, die die Effizienz dieser Reaktion belegen (15 h Bestrahlungszeit). Analog zur Bestrahlung von 1-Alkenen auf Glas wurden fehlgeordnete Monoschichten gebildet. Das IR-Spektrum zeigte allerdings keine  $\text{CH}_3$ -Signale, was darauf schließen lässt, dass in diesem Fall die Bindung über das terminale C-Atom der Olefingruppe erfolgt.

Die Autoren bezeichneten die Effizienz dieser Reaktion als überraschend, da  $\text{TiO}_2$  ein allgemein bekannter Photokatalysator zum Abbau organischer Moleküle ist. Mechanistisch gibt es Hinweise darauf, dass Bestrahlung mit Licht positiv geladene, oberflächengebundene Hydroxylradikale ergibt, die einen schwachen Komplex mit dem Alken bilden, einen nucleophilen Angriff auslösen und die Übertragung von H-Atomen vereinfachen, die zur Sättigung der Kohlenstoffatome erforderlich ist.<sup>[137]</sup> Dieser Reaktionsmechanismus wurde anhand von Alkenen mit unterschiedlichen Reduktionspotentialen weiter erforscht.<sup>[138]</sup> Die Forschungen führten zu dem Schluss, dass das Pfropfen von Alkenen auf  $\text{TiO}_2$  kurzwelliges Licht erfordert, das dazu fähig ist, Elektronen aus Bandlückenzuständen der Oberfläche oder möglicherweise aus dem Leitungsband durch eine Photoanregung in die Akzeptorniveaus der benachbarten Alkenreaktanten zu befördern. Die irreversible Elektronenemission lässt eine positiv geladene Probe zurück und unterstützt die nachfolgende

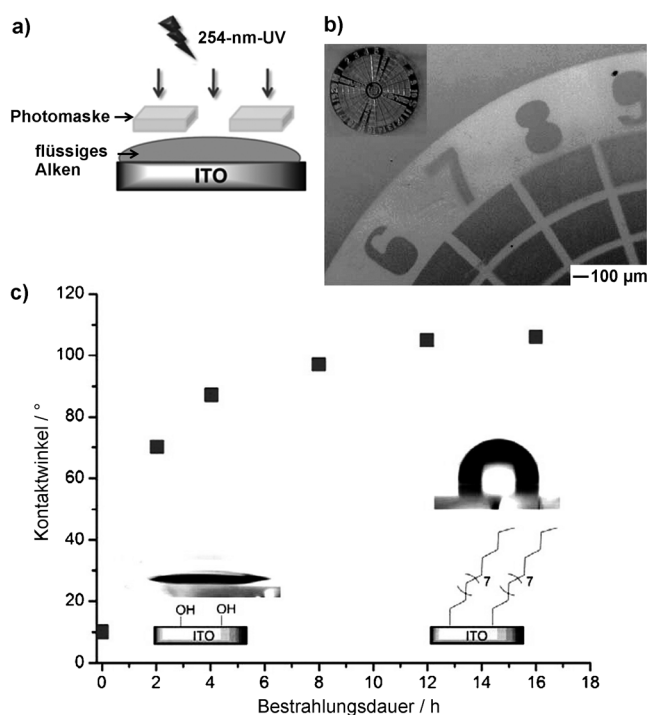
Reaktion mit der elektronenreichen Vinylgruppe des Alkens bei der kovalenten Anbindung an die Oberfläche.

Bei der photochemischen Anbindung auf Glas und  $\text{TiO}_2$  bildeten sich bei längerer Bestrahlung bei einigen Alkenen mehrlagige Schichten (bis zu 10 nm wurden beschrieben). Für die Anbindung an  $\text{TiO}_2$  wurde dieser Effekt auf die Struktur des Alkens zurückgeführt.<sup>[139]</sup> Interne Alkene erwiesen sich als wenig reaktiv, und eine geminale Substitution verlangsamte die Bildung mehrlageriger Schichten, beendete sie aber nicht (Abbildung 38A). Dies führte zu einem in Abbildung 38B aufgeführten Mechanismus für die Bildung von Monoschichten.



**Abbildung 38.** A) C1s-XPS-Kinetiken für die Beschichtung von Rutil-(110) gepfropft mit verschiedenen Alkenen; B) vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung mehrlageriger Schichten.<sup>[139]</sup>

Seitdem wurden analoge photochemische Anbindungen auf verschiedenen OH-terminierten Oberflächen entwickelt. ITO kann photochemisch bei Raumtemperatur mit 1-Alkenen gepfropft werden, was eine direkte Strukturierung einer organischen Monoschicht ermöglicht (Abbildung 39).<sup>[140]</sup> Die Anbindung von 1-Alkenen verläuft über die Bildung einer C-O-In(Sn)-Verknüpfung und ergibt sogar bei erhöhter Temperatur eine hochstabile Monoschicht. Mit dem hier verwendeten Tetradec-1-en bildeten sich nur Monoschichten. Da ITO durchsichtig ist, kann zur Abschätzung der Schichtdicke keine Ellipsometrie eingesetzt werden; allerdings ist XPS einfach anwendbar, da sich aus dem Grad der Abschwächung



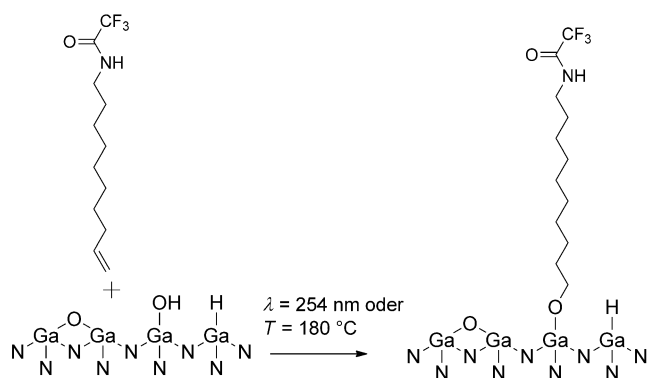
**Abbildung 39.** a, b) Konstruktive Photostrukturierung auf ITO, indem durch eine Maske einer Alken-bedeckten ITO-Oberfläche hindurch bestrahlt wird. c) Kontaktwinkel einer entstehenden, C<sub>14</sub>-Alken-abgeleiteten organischen Schicht auf ITO als Funktion der UV-Bestrahlungsdauer.<sup>[140a]</sup>

des In3d-Signals des Substrats auf die Dicke der organischen Schicht schließen lässt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 16 h ergab sich eine Dicke von 1.4 nm und damit geringfügig weniger als die Länge eines C<sub>14</sub>-Alkens, woraus man schlussfolgern kann, dass sich die Schichtbildung weitgehend von selbst auf eine Monoschicht beschränkt. Diese Vermutung stimmt mit der Beobachtung beim Photopropfen von 1-Hexen auf eine  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche überein,<sup>[139]</sup> widerspricht aber der Beobachtung der letztlichen Bildung mehrlageriger Schichten unter diesen Bedingungen auf SiC- und  $\text{SiO}_2$ -Substraten<sup>[132a, 134]</sup> und/oder OH-terminierten Alkenen auf  $\text{TiO}_2$ .<sup>[139]</sup>

Analoge photochemische Reaktionen wurden auf ZnO-(1010)-Einkristallen und ZnO-Nanostäbchen,<sup>[141]</sup> Zirkoniumoxid,<sup>[142]</sup> dünnen Filmen aus  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln<sup>[143]</sup> und GaN beobachtet.<sup>[144]</sup> Im letztgenannten Fall binden die Moleküle, wie in Abbildung 40 gezeigt, über eine Ga-O-C-Brücke an die GaN-Oberfläche. Diese Abbildung belegt auch, dass auf vielen OH-haltigen Oberflächen die eigentliche Zusammensetzung der Oberfläche relativ heterogen sein kann, da GaN diesbezüglich keine Ausnahme bildet.

## 6.2. Thermische Anbindung von Alkenen/Alkinen

Wie bereits in Abschnitt 6.1 angedeutet, gibt es zu diesen photochemischen Reaktionen auch ein thermisches Analogon. Üblicherweise funktioniert diese Reaktion auf mehr Substraten als ihr photochemisches Pendant. Die erste Ver-



**Abbildung 40.** Vorgeschlagenes Reaktionsschema der Funktionalisierung von GaN-Oberflächen mit Alkenen.<sup>[144]</sup>

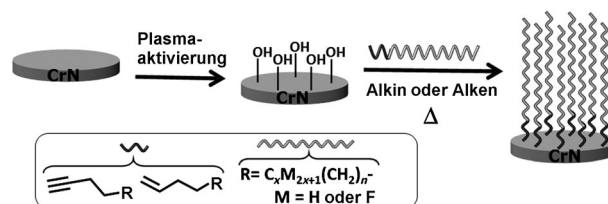
öffentlichung von Mischki et al. ergab einen statischen Wasserkontaktwinkel von 91° auf Glas nach 16 h Erhitzen mit 1-Decen auf 150°C, und als Mechanismus wurde eine säurekatalysierte Markownikow-Addition vorgeschlagen.<sup>[135]</sup> Für die Modifizierung OH-terminierter SiC-Oberflächen wurde durch 6 h Erhitzen mit 1-Octadecen auf 130°C ein Wasserkontaktwinkel von 107° erhalten.<sup>[132b]</sup> Die Modifizierung einer Platinelektrode, die mit einer dünnen Schicht aus Platinoxid mit Alkenen bedeckt ist, führt zu analogen Monoschichten und bietet einen alternativen Ausgangspunkt zur Modifizierung von Metallen.<sup>[145]</sup>

Eine erst vor kurzem erforschte OH-terminierte Oberfläche ist plasmaaktiviertes Chromnitrid (CrN). CrN ist wegen einer Kombination aus fünf bemerkenswerten Eigenschaften interessant:

- 1) herausragende Strapazierfähigkeit und Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit (die sogar diejenige von TiN übersteigt);
- 2) niedriger Reibungskoeffizient;
- 3) sehr hohe Härte (25 GPa oder HK 2800) und geringere Neigung zur Zersplitterung als andere ultraharte, aber nichtmetallische Carbide oder Diamanten;
- 4) niedriger spezifischer Widerstand ( $640 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) und hoher Schmelzpunkt (ca. 1770°C für 1:1-CrN);
- 5) hohe Biokompatibilität und geringe Toxizität im Unterschied zu beispielsweise sechswertigem Chrom.

Die Verwendung dieses Materials wäre noch vielversprechender, wenn die Oberflächeneigenschaften von CrN beispielsweise optimal auf Bedingungen starken Verschleißes abgestimmt oder auf eine Minimierung der Immunantwort beim Einbau eines medizinischen Implantats in den Körper angepasst werden könnten. Solche Anwendungen würden eine sorgfältig abgestimmte Modifizierung der Oberfläche erfordern, wie sie z. B. über kovalent angeknüpfte organische Monoschichten erreichbar ist. Auch für dieses Material ergibt die Anbindung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie in Abbildung 41 gezeigt, einen vielseitigen Ansatz unter Verwendung nichtkorrosiver Chemikalien.<sup>[50, 146]</sup>

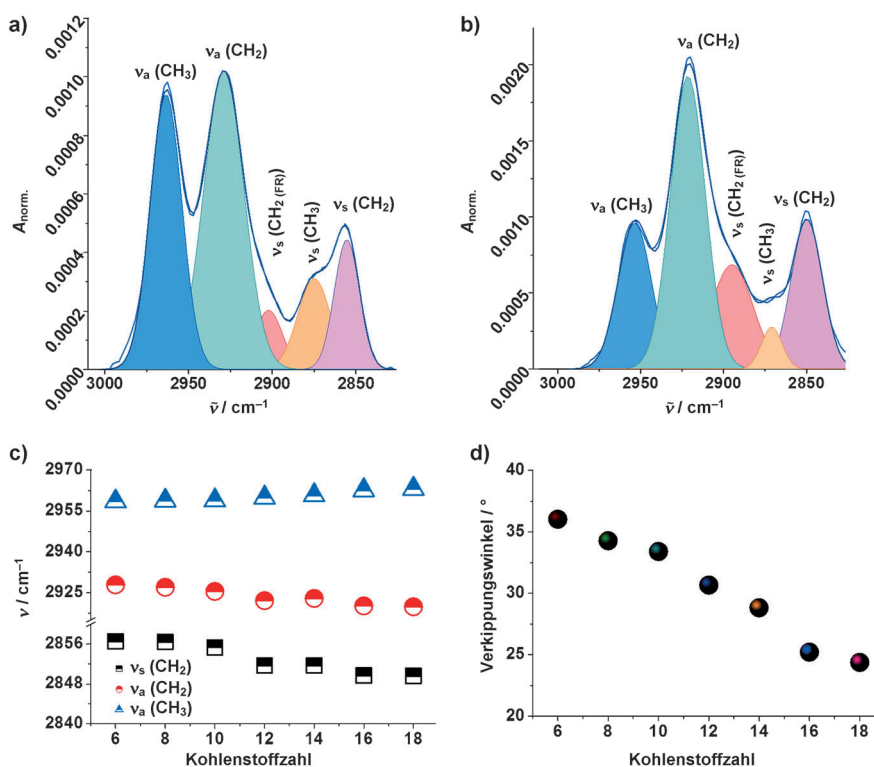
Diese Untersuchung liefert eine Reihe neuer mechanistischer Einblicke. Während die Anbindung von 1-Alkenen 12 h Erhitzen auf 160°C erforderte, um einen begrenzenden



**Abbildung 41.** Bildung organischer Monoschichten, die sich von Alkinen und Alkenen ableiten, auf einer plasmaaktivierten, OH-terminierten CrN-Oberfläche.<sup>[146]</sup>

Wasserkontaktwinkel von 110° zu erreichen, sind bei 1-Alkinen für ähnliche Ergebnisse nur 100°C über 8 h erforderlich. Eine solche deutlich schnellere Oberflächenmodifizierung durch Alkine gegenüber derjenigen durch Alkene wurde zuvor beispielsweise an H-terminiertem Siliciumdioxid gezeigt,<sup>[5, 147]</sup> ist aber eindeutig auch in diesem Zusammenhang gegeben, wenngleich der Mechanismus wahrscheinlich ganz anders verläuft. Außerdem unterscheidet sich die Art und Weise der Anbindung deutlich in mindestens drei Gesichtspunkten von der zuvor beschriebenen: Eine Kombination aus IR-Spektroskopie, XPS und DFT-Rechnungen zeigt, dass diese Materialien nur Monoschichten bilden, dass sie sich durch eine starke Nahordnung auszeichnen und dass eine oxidative Anbindung folgt. Die Nanoschichtdicken liegen im Bereich von 0.6 bis 2.2 nm für Monoschichten mit C<sub>6</sub>–C<sub>18</sub>-Alkinen, was mit der Bildung dichter Monoschichten mit all-trans-Alkylketten in Einklang ist. Dieser Befund bestätigt, dass bei keinem der Materialien mehrlagige Schichten gebildet werden. Mit steigender Länge der Alkylkette werden die Filme immer geordneter und weniger verkippt, was aus einer detaillierten IR-spektroskopischen Untersuchung ersichtlich ist (Abbildung 42).<sup>[146]</sup>

Es wurde bestätigt, dass die Art und Weise der Anbindung von 1-Alkinen eine 2-Hydroxy-1-carboxylat-Struktur ergibt, wie aus einem Eins-zu-eins-Vergleich unabhängiger hergestellter Monoschichten hervorgeht (Abbildung 43). Einem genauen Benchmarking unterzogene DFT-Simulationen (anhand von Rechnungen auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau) von C1s-XPS-Spektren<sup>[148]</sup> ergaben, dass ein C=O-Signal bei 289.5 eV zu erwarten ist, während das C-C=O-Kohlenstoffatom ein Signal bei 287.6 eV ergeben sollte, was eng mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Der Mechanismus für eine solche Oxidation ist noch nicht vollständig aufgeklärt, auch hinsichtlich der Heterogenität der Oberfläche, solche Reaktionen wurden aber auch für die analoge Anbindung von 1-Alkinen an poröses Aluminiumoxid beobachtet.<sup>[149]</sup> Im Falle von 1-Alkenen wurde sowohl an CrN als auch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine oxidative Anbindung unter Bildung von 1-Carbonsäuren beobachtet. Im Unterschied dazu reagieren 1-Alkingruppen mit der OH-terminierten SiC-Oberfläche wahrscheinlich über eine zweifache Markownikow-Addition, wodurch ein zweifach gebundener, Acetalhaltiger, sechsgliedriger Heterocyclus gebildet wird,<sup>[150]</sup> was auf einen anderen Mechanismus für die Reaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit OH-terminierten Oberflächen schließen lässt.



**Abbildung 42.** Dekonvoluiertes IRRA-Spektrum von a) 1-Hexin- und b) 1-Octadecinmonoschichten auf CrN-Oberflächen. c) Überblick: Positionen der Signale der symmetrischen Methylenstreckschwingungen ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ , halbgelbe Quadrate), der asymmetrischen Methylstreckschwingung ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ , halbgelbe Kreise) und der antisymmetrischen Methylstreckschwingung ( $\nu_a(\text{CH}_3)$ , halbgelbe Dreiecke) von 1-Hexin- bis 1-Octadecinmonoschichten. d) Verkipfungswinkel in Bezug auf die Normale der Oberfläche für variierende Moleküllängen.<sup>[146]</sup>

### 6.3. Anwendungen von Alken-/Alkinmonoschichten

Die Stärke dieser Anbindung von Alkenen oder Alkinen an OH-terminierte Oberflächen kann anhand einiger Beispiele aufgezeigt werden, die entscheidend von den charakteristischen Eigenschaften dieser Reaktion abhängen. Das erste bezieht sich auf die Stabilität der resultierenden Schicht.<sup>[6,132b,151]</sup> Thermisch hergestellte Monoschichten von 1-Hexadecen auf SiC wurden 4 h in 2 M HCl-Lösung auf 90 °C erhitzt und wiesen keine beobachtbare Veränderung des statischen Wasserkontaktwinkels auf (107°).<sup>[132b]</sup> In ähnlicher Weise ergab das photochemische Pfropfen eines Alkens mit Esterfunktion auf nanokristallines TiO<sub>2</sub> (Anatas) eine Struktur, die nach anfänglichem Verlust von 30–40% der Estermonoschichten innerhalb der ersten Stunde des Eintauchens bis zum Ende des Experiments stabil blieb, das 50 Tage bei erhöhter Temperatur und verschiedenen pH-Werten andauerte.<sup>[137]</sup> Auf einigen Oxiden kann dieser Befund mit der Bildung vernetzter, mehrlageriger Schichten zu tun haben. Das Potenzial dieses Verfahrens ähnelt dem zuvor für mehrlagige Schichten beobachteten, beispielsweise Dopamin (Abschnitt 5), nämlich dem eines hochstabilen, hochfunktionalisierten, dünnen Films. Die oben genannten Beispiele zählen zu den besten für diese Methode, allerdings sind Alken- und Alkinmonoschichten auf vielen Oberflächen deutlich stabiler als beispielsweise Silan- oder Carboxylat-

monoschichten.<sup>[140a]</sup> Derzeit werden systematische Untersuchungen hierzu durchgeführt.<sup>[6]</sup> Der Grund für die hohe Stabilität wurde sehr detailliert für plasmaaktivierte CrN-Oberflächen untersucht, die mit Silanen, Phosphonaten, Alkenen und Alkinen beschichtet wurden (Abbildung 44).<sup>[50]</sup> Insgesamt weisen alle Monoschichten eine gute Langzeitstabilität in warmen Medien auf, mit einer Reihenfolge für die Stabilität von 1-Alkinen  $\approx$  2-Hydroxy-1-carbonsäuren > Phosphonaten > 1-Alkenen  $\approx$  Carboxylaten > Silanen.

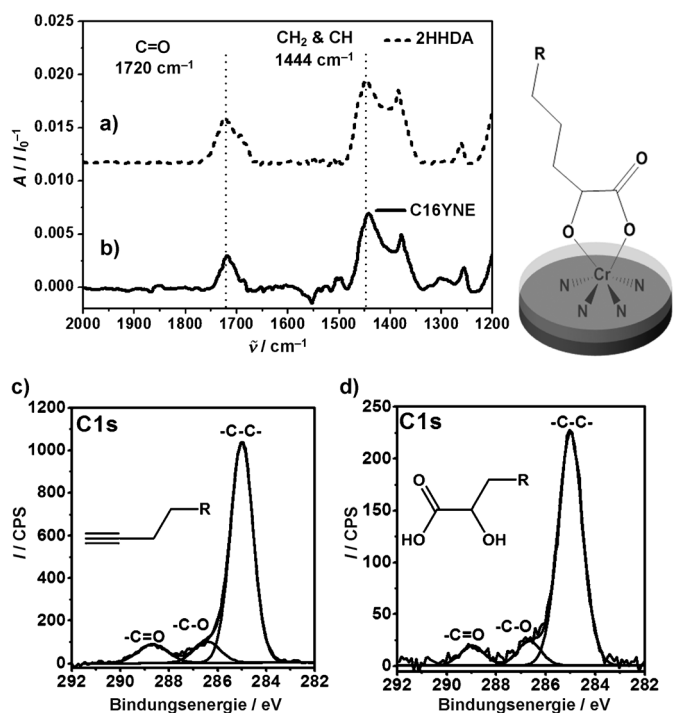
Das zweite Beispiel bezieht sich auf die Möglichkeit, die Photochemie für eine konstruktive Photostrukturierung zu nutzen, wohl einzigartig bei der Bildung von Monoschichten auf Oxidoberflächen. Diese Besonderheit ermöglichte beispielsweise die lokale Anbindung von DNA an der Innenseite eines Mikrokanals und nachfolgende Hybridisierungsexperimente (Abbildung 45).<sup>[152]</sup> Im Anschluss an die Anbindung eines aktivierten Esters durch UV-Bestrahlung wurde eine NH<sub>2</sub>-funktionalisierte Oligo-DNA kovalent gebunden. Sofern diese DNA mit einem Fluoreszenzmarker versehen wurde, kann die lokale Anbindung von DNA beobachtet werden

(Abbildung 45c,d). Auf diese Vorgehensweise aufbauend können Hybridisierungsexperimente an lokal angehängter DNA mit komplementären Oligo-DNA-Strängen durchgeführt werden, die – sofern fluoreszenzmarkiert – wieder einfach visualisiert werden können (Abbildung 45e). Dies ermöglichte außerdem die räumlich selektive Anbindung mehrerer DNA-Enzymhybride zur Entwicklung enzymatischer Kaskadenreaktionen (Abbildung 45f).<sup>[152b]</sup> Offensichtlich gelingt diese Strukturierung nur dank der photochemischen Natur der initialen Reaktion zur Oberflächenmodifizierung.

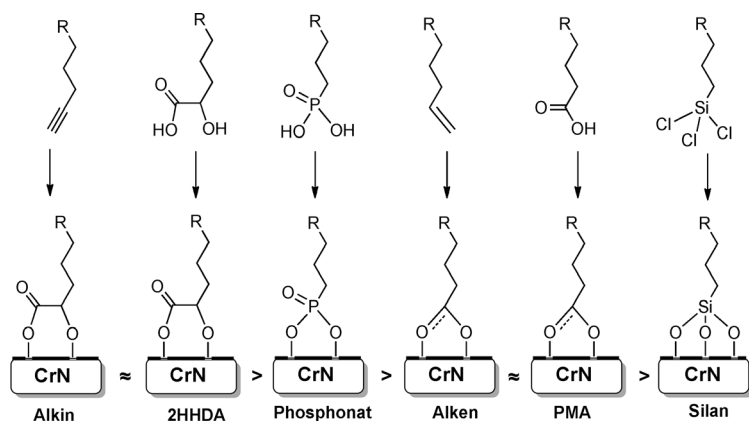
Die photochemische Reaktion OH-terminierter Alkene ist vielversprechend für die Oberflächenfunktionalisierung, da sie eine stabile Schicht dicht gepackter Hydroxygruppen an der Oberfläche bietet, die eine zweistufige Oberflächenfunktionalisierung ermöglichen.<sup>[39]</sup> Vor kurzem nutzen Shah et al. auf elegante Weise eine Funktionalisierung mit 3-Buten-1-ol, um TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel über ein 1-Alkin, das endständig mit drei Carbonsäureresten funktionalisiert war, an SnO<sub>2</sub>-Nanostäbchen zu binden, was schließlich zu einem erhöhten interfacialen Ladungsaustausch gegenüber dem bei nichtmodifizierten SnO<sub>2</sub>-Nanostäbchen führte (Abbildung 46).<sup>[143b]</sup> Eine ähnliche Vorgehensweise erwies sich auch als effektiv zur Biofunktionalisierung von Titansubstraten.<sup>[153]</sup>

Die photochemische Anbindung von 5-Hexen-1-ol an ITO wurde zum Aufbau „romantischer Oberflächen“ einge-





**Abbildung 43.** a) IRRA-Spektrum einer von 2-Hydroxyhexadecansäure (2HHDA) abgeleiteten Monoschicht (gepunktete Linie) und b) einer von 1-Hexadecan (C16YNE) abgeleiteten Monoschicht auf plasmaaktivierten CrN-Oberflächen. Art der Bindung von 2HHDA an die oxidierte CrN-Oberfläche, die aus der oxidativen Adsorption der terminalen Alkinfunktion resultiert. c, d) XPS-C1s-Narrow-Scan von 1-Hexadecan- und 2-Hydroxyhexadecansäure-Monoschichten auf plasmaaktivierten CrN-Oberflächen.<sup>[146]</sup>



**Abbildung 44.** C1s-XPS-abgeleitete Reihenfolge der Stabilität organischer Monoschichten mit verschiedenen Ankergruppen auf OH-terminiertem CrN. PMA = Palmitinsäure.<sup>[50]</sup>

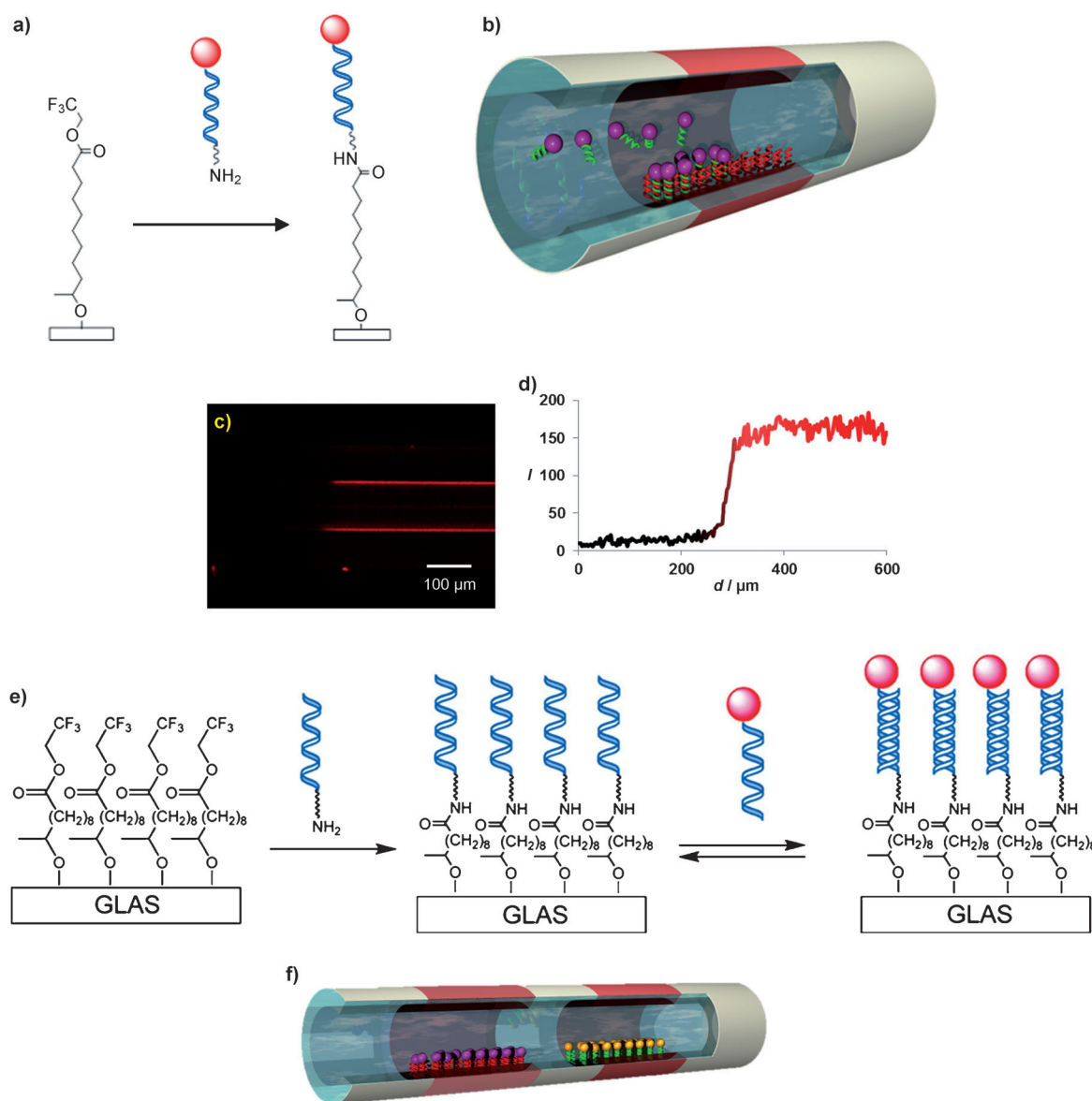
gesetzt, d.h. Oberflächen, die jede biologische Entität mit Ausnahme der gewünschten zurückweisen.<sup>[140b]</sup> Hierbei fungierte eine Monoschicht mit vielen Hydroxygruppen als Plattform für weitere Oberflächenfunktionalisierungen durch eine einfache Anbindung von Initiatoren für eine radikalische Polymerisation mit Atomtransfer (ATRP) über die Kupplung eines Säurebromids an einen Alkohol. Im nächsten Schritt

wurde eine oberflächeninitiierte ATRP (SI-ATRP) zur Anbindung zwitterionischer Polymerbürsten an die ITO-Oberfläche eingesetzt (Abbildung 47). Solche durch SI-ATRP generierten, zwitterionischen Polymere zeichnen sich üblicherweise durch hervorragende Antifouling-Eigenschaften aus.<sup>[154]</sup> Da der SI-ATRP-Ansatz fortlaufend ein Br-Atom an der Spitze der wachsenden Polymerkette hinterlässt, ist eine Umwandlung dieses Bromsubstituenten in eine Azidgruppe nach der Polymerisation möglich. Abschließend wurde eine kupferfreie Klickreaktion (spannungsvermittelte Azid-Alkin-Cycloaddition, SPAAC) durchgeführt,<sup>[155]</sup> um ein optimales Substrat für anschließende biologische Experimente zur Verfügung zu stellen (Abbildung 47). Die Kupplung mit einem Biotin-markierten Cyclooctinderivat führte zu einer lokalen Anbindung von Biotin an eine generisch proteinabweisende Oberfläche. Das Potenzial dieser Methode wurde durch ortsspezifische Bindung von Streptavidin demonstriert, wogegen das im Allgemeinen „klebrige“ Protein Rinderse-rumalbumin (BSA) überall außer auf dem Biotin-markierten Bereich abgelagert wird.<sup>[140b]</sup>

## 7. Amine

Alkylamine wurden zur Beschichtung OH-terminierter Oberflächen verwendet (aromatische Amine binden schwach und wurden nur selten eingesetzt).<sup>[156]</sup> Molekular dünne, auf Glimmer selbstorganisierte Octadecylaminfilme können durch Eintauchen der Probe in Chloroformlösungen hergestellt werden. Die resultierenden Filme hatten stets die Form von Inseln. Die Bindung zwischen Glimmer und Octadecylamin ist deutlich schwächer als diejenige von beispielsweise Alkylsilanen, und die Moleküle werden durch Abspülen mit dem Lösungsmittel einfach entfernt. Die molekularen Filme sind mechanisch schwach, und wiederholte Scanvorgänge mit einer AFM-Spitze verursachen sogar bei Verwendung eines sehr geringen Drucks auf der Spitze Schäden.<sup>[157]</sup>

Die Bindung des Moleküls an die Glimmeroberfläche hängt stark von der Gegenwart von Wasser ab. Wasser vereinfacht auch das Diffusionsvermögen der Moleküle auf der Oberfläche und beschleunigt den Reifeprozess, der zur Aggregation in Form großer Inseln und Eliminierung von Fehlstellen führt. Die Art der bindenden Wechselwirkungen kann überraschend vielfältig sein, wie durch die verschiedenen Strukturen verdeutlicht wird, die sich bei der Anordnung von Octadecylamin aus Chloroform oder Ethanol auf der Glimmeroberfläche bilden. Octadecylamin adsorbiert auf Glimmer entweder unter Bildung partieller Monoschichten (Inseln) aus nahezu aufrecht stehenden Molekülen bei der Herstellung aus einer relativ konzentrierten Chloroformlösung oder – bei Herstellung aus Ethanolösungen – unter vollständiger Abdeckung der Oberfläche mit mehrlagigen Schichten mit alternierenden Methyl- und Aminoendgruppen. Die teilweise Abdeckung im Fall vom Chloroform erwies sich als Ergebnis der unvollständigen Verdrängung des

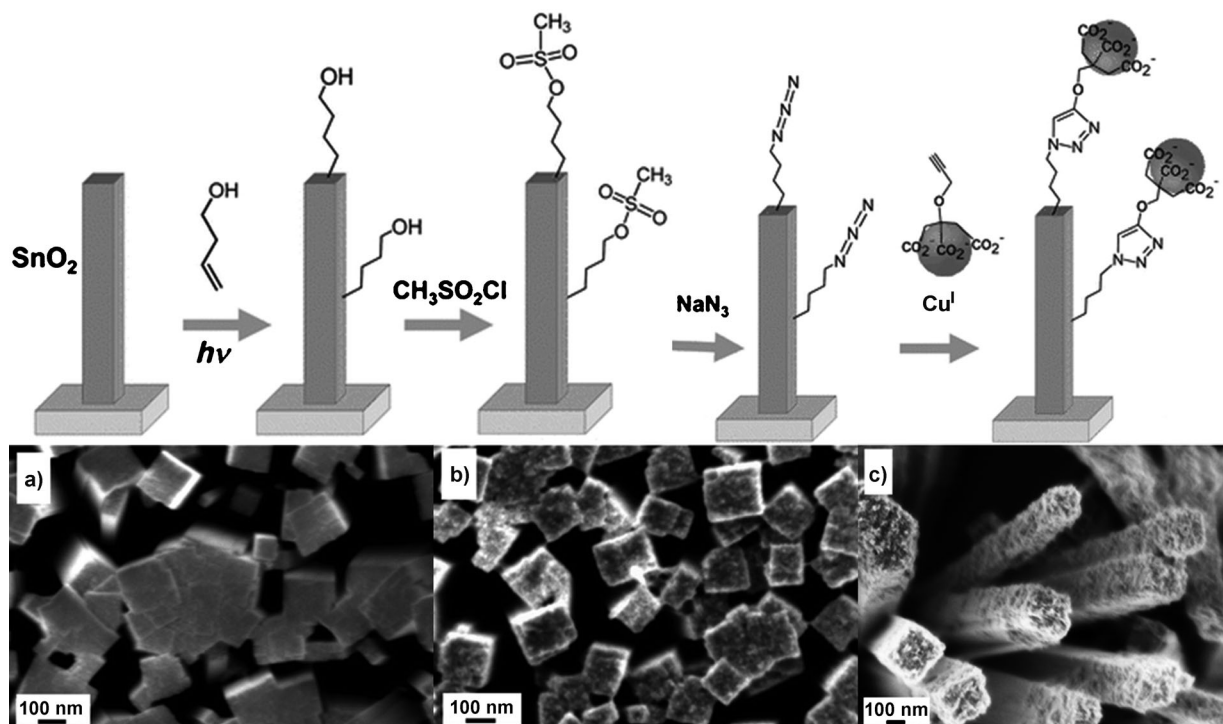


**Abbildung 45.** a, b) Die lokale Bestrahlung eines Glasmikrokanals (hier in der rechten Hälfte des abgebildeten Mikrokanals) ermöglicht die lokale Anbindung eines aktivierten Esters. c, d) Eine nachfolgende Reaktion mit fluoreszenzmarkierter DNA zeigt die lokale DNA-Funktionalisierung an, wie in der konfokalen Aufnahme einer modifizierten Kapillare mit 100 μm Innendurchmesser zur Visualisierung des Übergangsabstands abgebildet. e) Kovalente Funktionalisierung mit nichtfluoreszierender Oligo-DNA, die dann zur Hybridisierung fluoreszenzmarkierter DNA verwendet wird, um die Möglichkeit der lokalen Hybridisierung zu verdeutlichen.<sup>[152a]</sup> f) Eine ortsselektive Immobilisierung zweier verschiedener DNA-Fragmente diente zur Positionierung von zwei enzymatischen DNA-Protein-Hybriden als Teil einer enzymatischen Kaskadenreaktion.<sup>[152b]</sup>

restlichen Wasserfilms auf Glimmer durch das hydrophobe Lösungsmittel und der Desorption von Octadecylamin auf Wasserbereichen. Dieses Problem wird beim Einsatz des hydrophilen Ethanol vermieden, mit dem eine vollständige Abdeckung erzielt wird. Allerdings reicht dann anscheinend eine stärkere Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aus, um die Bildung einer homogenen Monoschicht zu stören. Als Mechanismus, der zur Bildung von Stapeln aus Schichten mit alternierenden endständigen Gruppen führt, wurde die Bildung von Micellen in Ethanol vorgeschlagen.<sup>[158]</sup>

Die folgenden Wechselwirkungen sollten daher wichtig für die SAM-Bildung mit Aminen sein: Erstens wird der Aminorest eine Wasserstoffbrücke mit den OH-Gruppen der

Oberfläche bilden, beispielsweise den Oberflächensilanolen auf Quarz oder Glas. Zweitens ist zu erwarten, dass die Aminogruppe durch ihre Wechselwirkung mit Wasser teilweise protoniert wird. Eine solche Protonierung mindert die Kohäsionsenergie aufgrund elektrostatischer Abstoßungen zwischen geladenen Kopfgruppen (siehe auch Lit. [159]) und hält Gegenionen in der Nähe der Oberfläche. Drittens bilden, besonders im Falle von Monoschichten an der Luft, 35–40 % der  $\text{NH}_2$ -Gruppen Carbamate, was auf in der adsorbierten Wasserschicht gelöstes, atmosphärisches  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist.<sup>[160]</sup>  $\text{CO}_2$  reagiert schnell mit dem Amin unter Bildung von Alkylammoniumalkylcarbamaten, wofür eine beträchtliche Triebkraft vorhanden ist.<sup>[161]</sup> Diese Carbamate werden übli-



**Abbildung 46.** Oben: schrittweise Bildung einer Azid-terminierten  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche und nachfolgende CuAAC-Reaktion mit einem Alkin zur Anbindung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (CuAAC = Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition). Unten: SEM-Abbildungen von  $\text{SnO}_2$ -Nanostäbchen. a) Unbeschichtete  $\text{SnO}_2$ -Nanostäbchen; b) mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln beschichtete  $\text{SnO}_2$ -Nanostäbchen; c) höher aufgelöste SEM-Abbildung eines  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Addukts.<sup>[143b]</sup>

cherweise durch benachbarte Amine deprotoniert, wodurch sich die Monoschicht stabilisierende, alternierende Ladungen in der Nähe der Oberfläche herausbilden (Abbildung 48). Diese Hypothese wird durch drei Signale in den N1s-XPS-Daten bei 399.2, 400.4 und 401.7 eV gestützt, die Amino-, Carbamat- bzw. Ammoniumgruppen zuzuordnen sind.<sup>[158]</sup> ATR-IR-Daten von ODA/Glimmer-SAM-Inseln untermauern diese Theorie weiter durch Auftreten einer neuen, breiten Bande um  $1569\text{ cm}^{-1}$ , die der Deformation und Schwingung der gesamten  $\text{NHCOO}$ -Gruppe in Carbamaten zugeordnet wird. Darüber hinaus gehen Carbamatsignale aufgrund der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen immer mit Banden bei 1486 und  $1645\text{ cm}^{-1}$  einher.

Detaillierte Bindungsstudien wurden für die Adsorption von Aminen an Fe-Oberflächen durchgeführt.<sup>[162]</sup> Eine Kombination aus SEM-, IR-, EIS-Untersuchungen (EIS = elektrochemische Impedanzspektroskopie) und Molecular Modeling führte zu der Schlussfolgerung, dass das N-Atom am wahrscheinlichsten über pseudo-vierfache Hohlraumpositionen an das Eisen der Fe(110)-Oberfläche gebunden ist.<sup>[162]</sup> Solche Fe-N-Bindungen an Eisen oder Edelstahl ermöglichen die Verwendung von Alkylaminen als Inhibitoren für die Eisen- oder Stahlkorrosion.<sup>[163]</sup>

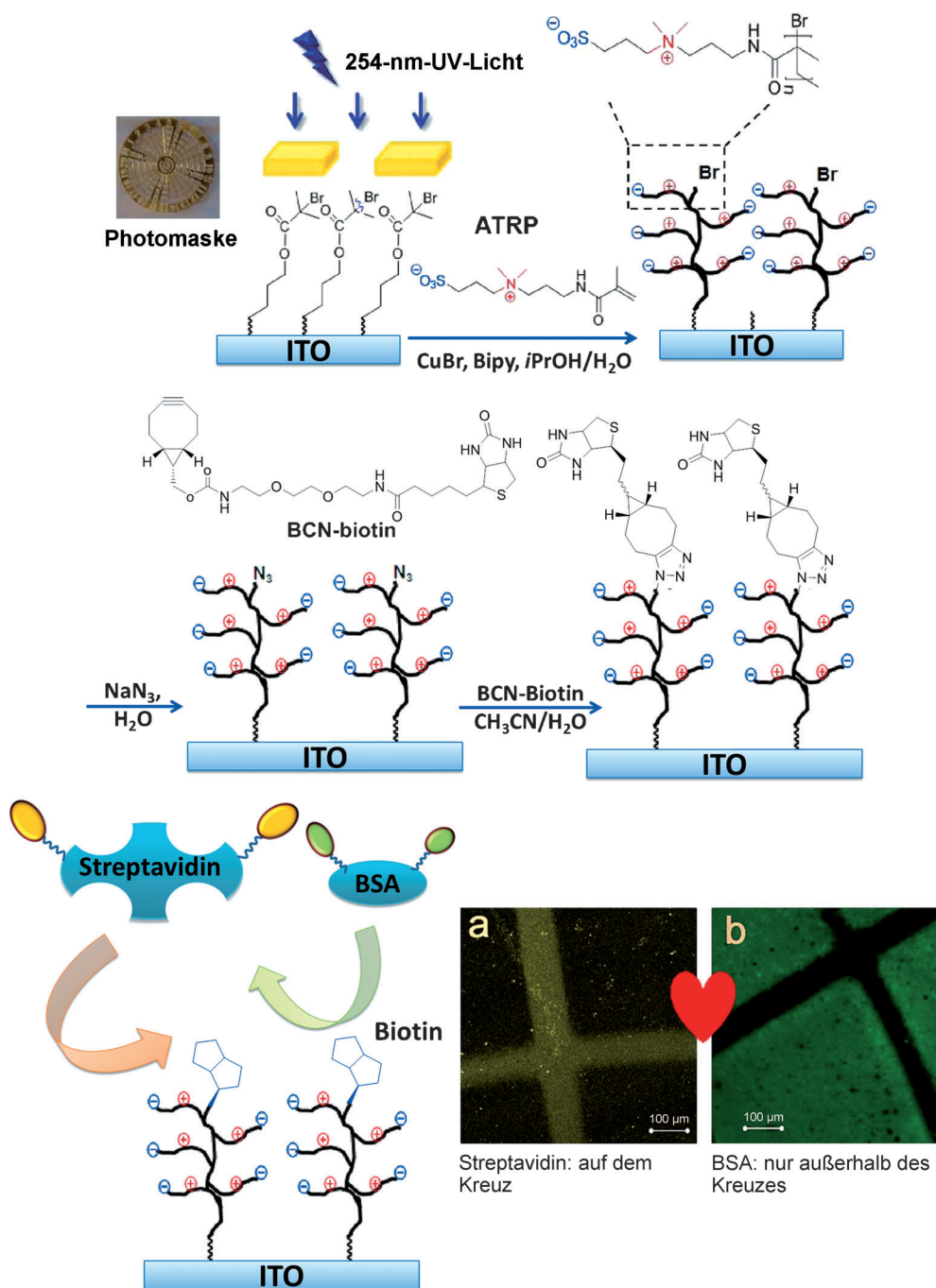
Die relativ schwache Bindung von Aminen an die Oberfläche kann auch eine Dynamik in der Monoschicht auslösen, die z.B. einen deutlichen Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat.<sup>[164]</sup> Während in einer stark gebundenen (chemisorbierten) Schicht bei Messungen des Wasserkontaktwinkels aufgrund vorhandener schmaler Taschen/Fehlstellen, in

denen sich Wasser befinden kann, Hysterese auftritt, entspricht für schwächer gebundene Monoschichten (wie diejenigen von Aminen) die Monoschicht einem metastabilen Zustand, der ein wasserinduziertes Flipflop eingehen kann. Solche Flipflops machen die Monoschicht hydrophiler und schwächen sie dabei noch weiter (Abbildung 49).

Amine wurden häufig zur Bildung von Monoschichten (ca.  $5 \times 10^{15}\text{ Ketten cm}^{-2}$ ) auf Hochtemperatur-Cupratsupraleitern wie  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  eingesetzt und sind von Interesse, da sie die Volumeneigenschaften nicht beeinträchtigen.<sup>[165]</sup> Die Adsorption umfasst die Koordination von N-Atomen an Lewis-acide Cu-Positionen auf der Oberfläche, was aus SIMS-Daten abgeleitet wurde, die ein  $[\text{M} + \text{Cu}]^+$ -Signal bei  $m/z = 363$  mit der erwarteten Cu-Isotopenverteilung zeigen.<sup>[166]</sup> Es wurden keine Signale für  $[\text{M} + \text{Ba}]^+$ - und  $[\text{M} + \text{Y}]^+$ -Fragmente beobachtet. Für eine Adsorption sind offensichtlich keine Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen der Adsorbate und den O-Atompositionen an der Oberfläche erforderlich, da tertiäre Amine ebenfalls stabile Monoschichtfilme bilden.

## 8. Andere Monoschichten

Im Laufe der Jahre wurden mehrere Verbindungsklassen in geringerem Ausmaß eingesetzt oder gelten erst seit kurzem als alternative oberflächenbindende Reagentien. In diesem Abschnitt diskutieren wir die chemischen Verfahren zur Anbindung von Thiolen (Abschnitt 8.1), Alkyljodiden und



**Abbildung 47.** Aufbau „romantischer Oberflächen“: Homogene Abscheidung eines ATRP-Initiators; nachfolgende lokale Strukturierung mit 254-nm-Licht zerstört diesen Initiator ausschließlic an den bestrahlten Stellen. Anschließende Modifizierung mithilfe von Si-ATRP ergibt nur an denjenigen Stellen eine zwitterionische Polymerbürste, die in diesem zweiten Schritt nicht bestrahlt wurden.<sup>[140b]</sup> Als nächstes wird die Polymerbürste im oberen Bereich über eine SPAAC-Reaktion mit Biotin funktionalisiert und weist ein sehr spezifische, lokal regulierbare Proteinadsorption auf.<sup>[140b]</sup>

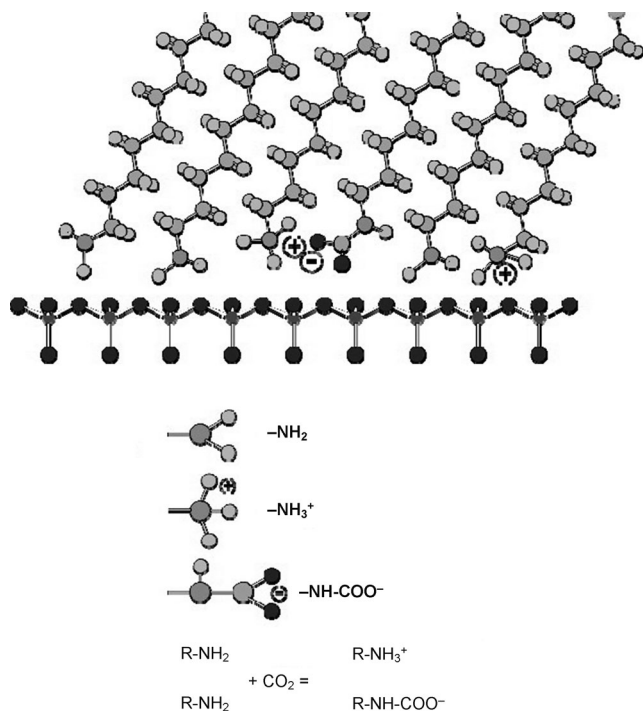
Alkoholen als Ether-bildende Gruppen (Abschnitt 8.2), Hydroxamsäuren (Abschnitt 8.3) und Borverbindungen (Abschnitt 8.4).

### 8.1. Thiole

Thiole auf Oxiden wurden weniger häufig als die gut studierten Thiole auf Gold<sup>[3a]</sup> untersucht, obwohl sie auch auf

Oxiden SAMs bilden. Für die Untersuchung von Thiolen auf der leicht oxidierbaren Kupferoberfläche führen Love et al. euphemistisch an: „*The chemistry is, however, not as forgiving in our experience as it is for silver, and considerable care is needed to prepare high-quality SAMs on copper. As a result of these experimental difficulties, the structures formed on this metal remain incompletely understood.*“ Der Mechanismus des ersten Schritts der Metalloxydation an Alkanthiol-bedecktem Kupfer bleibt ein Forschungsgegenstand, beispiels-



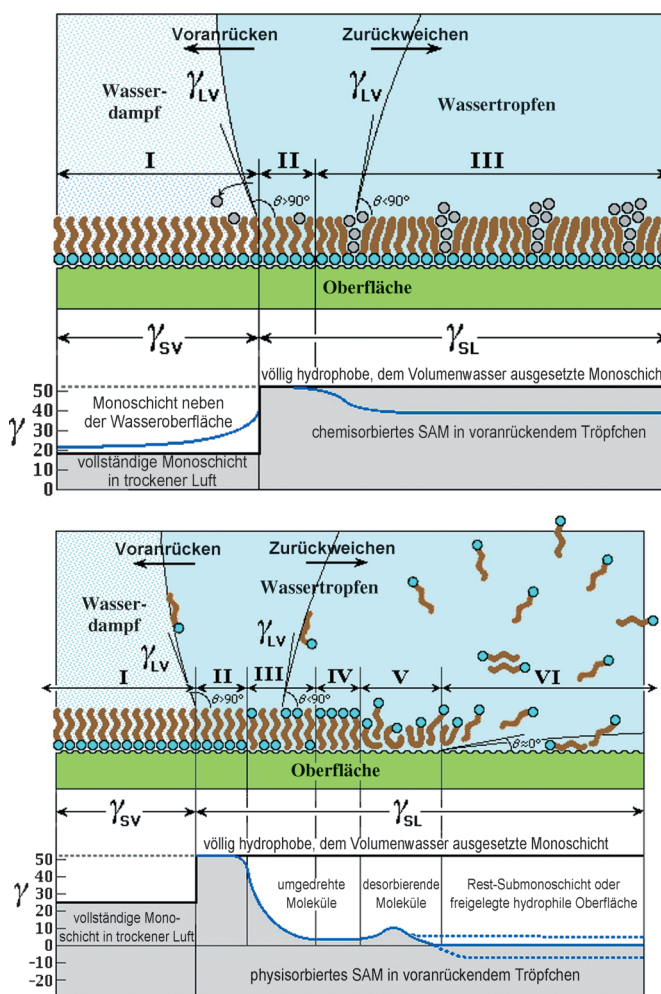


**Abbildung 48.** Struktur von Alkylaminmonoschichten auf Quarz nach Bildung an der Luft unter Umgebungsbedingungen.<sup>[160]</sup>

weise unter Anwendung oberflächensensitiver Summenfrequenzspektroskopie.<sup>[167]</sup> Insgesamt ist festzustellen, dass Kupfer unterhalb Thiol-gebundener Monoschichten zwar weiteroxidiert wird, SAMs die Korrosion aber deutlich vermindern.<sup>[168]</sup>

Auf wohldefinierten Oxiden wie  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Einkristalloberflächen erweisen sich Thiol-verknüpfte Monoschichten als recht stabil, was z. B. durch die mechanische Kraft verdeutlicht wird, die zum Entfernen von  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$ - und  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ -Monoschichten erforderlich ist: Während eine geringe Ritzkraft und eine Cantilever-Ablenkung von ca. 0.02 V (Kraft von ca. 40 nN) im Kontaktmodus zur Entfernung der  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$ -Schicht ausreichen, ist eine Beladung von  $>0.5$  V (ca. 1  $\mu\text{N}$ ) nötig, um die gepfropfte  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ -Monoschicht zu zerstören.<sup>[169]</sup> Unterhalb der Monoschicht findet, wie an Ätzgrübchen ersichtlich ist, ein kontinuierliches Anätzen statt. Die Stabilität der Thiol-gebundenen Monoschichten kann durch Verwendung bipodaler Thiole erhöht werden, wie anhand der Adsorption von  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})_2$  demonstriert wurde. Solche bipodalen Schichten zeigen allerdings auch eine Verringerung der Oberflächendiffusion, die für eine optimale Bildung von Monoschichten erforderlich ist.<sup>[170]</sup> Dennoch können Thiolmonoschichten trotz solcher mechanistischer Unklarheiten und unklar definierter Oberflächen beispielsweise zur Verknüpfung schwächer bindender Komponenten, z. B. Amine, mit einer Oberfläche genutzt werden; dies wurde durch Anbindung von Hexan-1,6-diamin an Kupfer über oberflächengebundenes 2-Mercaptoethanol demonstriert.<sup>[171]</sup>

Ein schönes Beispiel zur Verwendung Thiol-verknüpfter Monoschichten ist für den Fall der Bindung an Cupratsu-

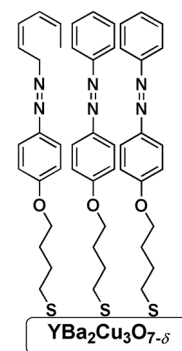


**Abbildung 49.** Benetzungsverhalten stark gebundener (oben) und schwach gebundener Monoschichten (unten).<sup>[164]</sup>

praleiterfilme vorzufinden.<sup>[102]</sup> Ein optisch schaltbares Azobenzolderivat (1-Butanthiol-4-[4-(phenylazo)phenoxy] (AZ); Abbildung 50) wurde dazu verwendet, mit Licht die kritische Temperatur von Supraleitern mit hohem  $T_c$ -Wert, wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , reversibel zu modulieren. Aufgrund der lichtinduzierten Änderung der Konformation und somit des Dipols ändern AZ-Monoschichten die Transport- und supraleitenden Eigenschaften dünner Niobfilme.<sup>[172]</sup> Eine Anwendung auf wesentlich mehr Oxide dürfte möglich sein.

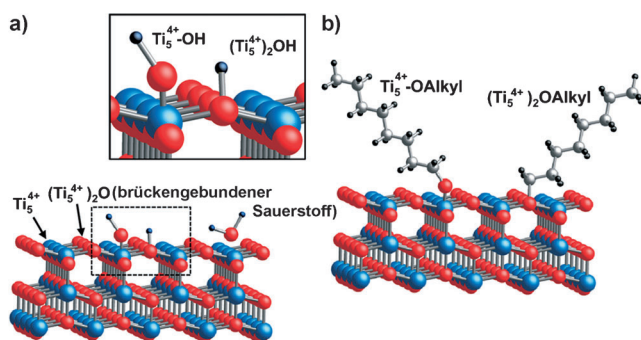
## 8.2. Ether-bildende Reste: Alkylidide und Alkohole

Alkylidide können an OH-terminierten Oberflächen über ein Oberflächenanalogon der Williamson-Ethersynthese glatt eine Monoschicht bilden.<sup>[173]</sup> Dieser Prozess wurde detailliert an  $\text{TiO}_2$ -



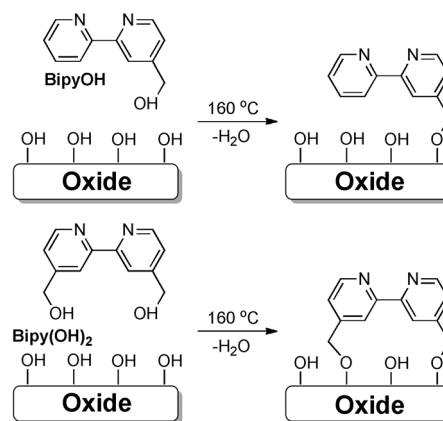
**Abbildung 50.** Reversibel schaltbare AZ-Monoschicht auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Oberflächen untersucht und zeigte eine Aktivierungsenergie von ca.  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Bildung von Ti-O-C-Verknüpfungen. Die resultierende Monoschicht ist von gemischter Stabilität (einige Bindungsstellen können sehr einfach entfernt werden, andere sind sehr stabil), was die unterschiedlichen Bindungsstellen der Monoschicht infolge der Heterogenität der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche widerspiegelt. Anatas- $\text{TiO}_2$ -Oberflächen werden von Ti- und O-Atomen mit niedrigeren Koordinationszahlen (4 und 5 für Ti; 2 für O) als denjenigen im Volumen (6 für Ti und 3 für O) abgeschlossen. Die relativen Mengen dieser subkoordinierten Spezies variieren zwischen den unterschiedlichen Kristallebenen. In Abbildung 51 a ist ein Modell eines Ausschnitts einer Anatas(101)-Oberfläche zu sehen, das zeigt, dass mindestens zwei verschiedene OH-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind (hier bezeichnet als  $\text{Ti}_5^{4+}\text{-OH}$  und  $(\text{Ti}_5^{4+})_2\text{OH}$ ), die sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen (z. B. differieren ihre  $\text{pK}_\text{a}$ -Werte um  $> 10$ ).<sup>[173]</sup> Diese verschiedenen Bindungsstellen können beide mit Alkyljodiden reagieren, ergeben auf diese Weise aber Ti-O-C-Bindungen mit leicht unterschiedlichen Stabilitäten.



**Abbildung 51.** Die beiden unterschiedlichen Bindungsstellen für a) die Hydroxygruppen und b) die Alkoxygruppen auf der  $\text{TiO}_2(101)$ -Oberfläche von Anatase.<sup>[173]</sup>

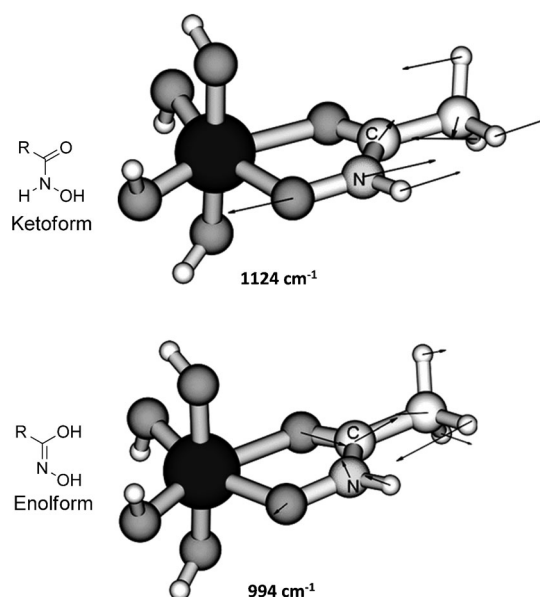
Solche Ether-verknüpften Monoschichten können auch aus Alkoholen gebildet werden. Während die Adsorption von einzähnig Alkohol-verknüpften Monoschichten an OH-terminierte Oberflächen bei Raumtemperatur Monoschichten ergibt, die für einen praktischen Nutzen zu schwach gebunden sind, kann die wärmeinduzierte Bildung von Monoschichten tatsächlich stabile Schichten liefern. Insbesondere multipodale Alkohole können durch wärmeinduzierte Wasserfreisetzung stabile Schichten auf beispielsweise  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bilden (Abbildung 52).<sup>[174]</sup> Solche thermisch hergestellten, Ether-verknüpften Schichten waren bereits bei einem monopodalen Molekül stabiler als beispielsweise Carboxylatgebundene Monoschichten; gegenüber der gängigeren Carboxylatverknüpfung zeigten sie aber besonders als bipodales Material eine ausgezeichnete Stabilität (länger als ein Monat in deionisiertem Wasser oder Acetonitril bei Raumtemperatur).



**Abbildung 52.** Herstellung gepfropfter Bipyridinschichten aus OH-funktionalisierten Bipyridinen.<sup>[174]</sup>

### 8.3. Hydroxamsäuren

Bei Hydroxamsäuren ( $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NHOH}$ ) handelt es sich um bekannte, hervorragende Chelatliganden für viele Übergangsmetallkationen,<sup>[175]</sup> die unter anderem bereits als Korrosionsschutzmittel zur Anwendung kamen. Hydroxamsäuren liegen in zwei tautomeren Formen vor, von denen in sauren Medien die Ketoform dominiert und in alkalischer Umgebung die Enolform (Abbildung 53). Das Ketotautomer verhält sich wie eine Monosäure, während das Enol zwei Bindungsstellen für eine Chelatisierung zur Verfügung stellen kann. Auf vielen Oxiden werden Hydroxamsäuren mühelos zweifach deprotoniert, wodurch dianionische Ankergruppen bereitgestellt werden, die die Bildung oxidations- und wasserstabiler fünfgliedriger Chelatringer aus Arylhydroxamaten



**Abbildung 53.** Links: tautomere Formen von Hydroxamsäuren. Rechts: charakteristische Schwingungen  $\text{TiO}_2$ -gebundener Hydroxamsäuren.<sup>[176]</sup>

auf geeigneten Oxiden ermöglichen, beispielsweise  $\text{TiO}_2$ .<sup>[99, 100]</sup>

Alkylhydroxamsäuren binden relativ schwach an  $\text{TiO}_2$ , bilden aber immer noch SAMs, die stabiler sind als diejenigen von Carbonsäuren (wenngleich weniger stabil als diejenigen von Alkylphosphonsäuren, Catecholen oder Alkenen).<sup>[80e]</sup> Die höhere Stabilität der Hydroxamat- gegenüber Carboxylatmonoschichten wird durch den größeren Bisswinkel (ca.  $75^\circ$ ) des Hydroxamats verursacht, das mit Metallionen fünfgliedrige Chelatringe bildet, wogegen Carboxylate entweder gespannte, viergliedrige Chelatringe (Bisswinkel ca.  $60^\circ$ ) oder einzählige Spezies bilden (siehe Abschnitt 4).

Crabtree et al. und andere demonstrierten, dass Hydroxamate sehr nützlich für die Untersuchung des lichtinduzierten Elektronentransfers von  $\text{TiO}_2$ -verknüpften Farbstoffen sind, was für die Entwicklung von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs) von Bedeutung ist. Die höhere Stabilität gegenüber der von Carboxylaten macht solche Hydroxamat-basierten DSSCs feuchtigkeitresistenter und ermöglicht die detaillierte Untersuchung des ultraschnellen interfacialen Elektronentransfers.<sup>[177]</sup> Diese Eigenschaften wurden auch durch den Vergleich von Hydroxamaten mit Carboxylaten, Phosphonaten und Acetylacetonaten als Monoschichten bildende Gruppen bestätigt: Die Hydroxamate erwiesen sich als eindeutig überlegene Linker an  $\text{TiO}_2$  bezüglich ihrer Stabilität oder der Effizienz der Elektroneninjektion.<sup>[100]</sup> Phosphonatanker können zwar stabiler sein, die Hydroxamate gleichen dies jedoch durch eine verbesserte Effizienz der Elektroneninjektionen für den Hydroxamat-verankerten N719-Rutheniumfarbstoff vom Grätzel-Typ mehr als aus.<sup>[99]</sup>

#### 8.4. Borverbindungen

Wegen der hohen Affinität von Bor zu Sauerstoff können Boronsäuren und ihre Derivate stabile Schichten auf OH-terminierten Oberflächen bilden, was vor kurzem von Yershalmi und Mitarbeitern gezeigt wurde.<sup>[178]</sup> Solche Schichten können wegen der sehr polaren B-O-Bindung leicht IR-spektroskopisch beobachtet werden. Diese Reaktivität entspricht derjenigen, die zuvor durch Reaktion von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit Silanolgruppen für die Herstellung Kieselgel-gebundener Borverbindungen wie  $\text{SiOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3[\text{HNEt}_2\text{Ph}]$  genutzt wurde.<sup>[179]</sup> Eine solche festphasengebundene Lewis-Säure,  $\equiv\text{SiOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , ist ein effektiver Cokatalysator bei der Ethenpolymerisation.<sup>[180]</sup>

### 9. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Aufsatz präsentierten Beispiele bieten einen Überblick über das spannende und rasch wachsende Fachgebiet der kovalenten Oberflächenmodifikationen von Oxiden. Solche Modifikationen haben in vielen Fällen eine ausreichende Widerstandsfähigkeit für Routineanwendungen sowie den Gebrauch im Großmaßstab erreicht; dennoch besteht noch Raum für ebenso wie Bedarf an Verbesserungen in vielen Bereichen, die noch weitere Forschungsarbeiten erfordern werden. In diesem letzten Abschnitt konzentrieren

wir uns daher auf einige Trends und neue, bisher vernachlässigte Themen.

Silane und Carboxylate sind am gründlichsten untersucht worden. Wann immer die Hydrolysestabilität ein Problem darstellt, ist zu erwarten, dass man diese Ankergruppen durch Phosphonate, Catechole oder Alkene/Alkine ersetzen wird, da diese im Allgemeinen eine stabilere Monoschicht unter milden, nichtkorrosiven Reaktionsbedingungen bieten. Die Umweltverträglichkeit von Carbonsäuren oder die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten von Silanen können jedoch Gründe dafür sein, bei dieser Chemie zu bleiben. Die genannten Einschränkungen können darüber hinaus auch durch Nutzung von Mehrzähligkeit zur Anbindung von beispielsweise Carbonsäuren oder Phosphonaten umgangen werden. Was die Methodenentwicklung angeht, so wird immer deutlicher, dass Gasphasenmethoden hervorragende Chancen bieten, die Qualität mehrerer Arten von Monoschichten zu verbessern sowie größere Mengen nahezu aller Arten von organischen Monoschichten auf Oxiden zu bilden. Ein Hauptgrund dafür ist, dass das Lösungsmittel üblicherweise eine negative Rolle bei vielen der diskutierten Verfahren spielt.

Der Bedarf an stabilen Filmen könnte zunehmend durch kleine, aber hoch spezifische anorganische Modifikationen der anorganischen Oberfläche vor dem Anbringen einer Monoschicht gedeckt werden. Zu den Beispielen für solche zusätzlichen Schichten mit der Dicke einer Atomlage zählt die Verwendung von Zr-Schichten auf  $\text{AlOH}$  zur Bindung von Carboxylaten durch Bernasek et al.<sup>[93]</sup> oder die Abscheidung von  $\text{AlOH}$  auf  $\text{SiOH}$  zur Bindung von Phosphonaten nach Chabal et al.<sup>[60a]</sup> Auf diese Art und Weise kann die begrenzte Stabilität eines Oxids bezüglich eines spezifischen organischen Ankers umgangen werden. Aus einer solchen schlechten Bindung kann jedoch auch Nutzen gezogen werden, nämlich um eine räumlich selektive Bindung an eine heterogene Oberfläche zu erreichen, wie sie für Silane und Alkene auf H-terminierten verglichen mit oxidierten Si-Substraten<sup>[35a]</sup> oder für Silane und Phosphonate auf Halloysit-Röhren erhalten wurde.<sup>[76]</sup> Eine neue Alternative zur räumlichen Selektivität bieten photochemische Verknüpfungen, die auf so unterschiedlichen Substraten wie Glas,<sup>[134, 152b]</sup> ITO<sup>[140]</sup> und  $\text{SnO}_2$  funktionieren.<sup>[143b]</sup> Auf diesem Gebiet werden ganz klar noch zusätzliche mechanistische Informationen für den Aufbau stabiler Monoschichten benötigt. Ein Punkt, der untersucht werden muss, ist der Mechanismus der Mehrfachschichtbildung bei der Catechol- oder Alkenanbringung. Mechanistische Untersuchungen wären auch im Bereich der Härtungseffekte beispielsweise von Phosphonatmonoschichten wichtig, und zwar auch hier im Hinblick auf die erzielbare Stabilität. Und nicht zuletzt würden weitere mechanistische Untersuchungen hoffentlich zur Entwicklung von noch milderen Monoschichtbildnern führen. Auf dem Gebiet von z. B. oxidfreiem, H-terminiertem Silicium konnte durch die Entwicklung von Stoffen wie Inenen<sup>[7]</sup> die Reaktionstemperatur von üblicherweise  $>100^\circ\text{C}$  bis auf Raumtemperatur abgesenkt werden, und dies bei gleichzeitiger Verbesserung der Qualität oder Stabilität der Monoschicht. Für Oxidmodifizierungen werden ebenfalls solche Agentien benötigt; hier ist Nitrocatechol, das ausgehend von den ur-



**Tabelle 1:** Übersicht über die beschriebenen Kombinationen aus Substrat und Monoschicht mit einem groben Indikator für die Qualität der erhaltenen Monoschicht.

Oxidoberfläche und Aktivierungsmethode <sup>[1,82]</sup>	Silan <sup>[9b,c]</sup>	Phosphonat	Carboxylat	Catechol	Alken/Alkin	Amin	andere <sup>[b]</sup>
Glas <sup>[a,b]</sup>	+ + <sup>[9b, 12d, 183]</sup>		+ / - <sup>[97]</sup>	+ <sup>[184]</sup>	+ + <sup>[134]</sup>	+ + <sup>[159, 160]</sup>	RBCl <sup>[178]</sup> Arsonsäure <sup>[181a]</sup>
SiO <sub>2</sub> <sup>[9a][a-c]</sup>	+ + <sup>[9c, 12d]</sup>	+ / - <sup>[56a]</sup>	+ <sup>[97]</sup>	+ / - <sup>[185]</sup>	+ + <sup>[134]</sup>		
SiC <sup>[186][d]</sup>	+ + <sup>[187]</sup>	+ <sup>[188]</sup>			+ + <sup>[132b, 186, 189]</sup>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[190][e,a,f]</sup>	+ + <sup>[190, 191]</sup>	+ + <sup>[181f]</sup>	+ / - <sup>[192]</sup>	+ + <sup>[193]</sup>	+ + <sup>[149, 151]</sup>		
TiO <sub>2</sub> <sup>[194][g,h]</sup>	+ / - <sup>[195]</sup>	+ + <sup>[56a, 73]</sup>	+ / - <sup>[80b]</sup>	+ + <sup>[115b]</sup>	+ + <sup>[137]</sup>		ROH <sup>[174]</sup> HA <sup>[80e]</sup> RI <sup>[173]</sup>
ITO <sup>[b,i,h]</sup>	+ / - <sup>[196]</sup>	+ + <sup>[62b, 197]</sup>	+ / - <sup>[198]</sup>	+ / - <sup>[199]</sup>	+ + <sup>[140]</sup>	+ <sup>[196b]</sup>	RSH <sup>[198]</sup>
V/Cr/Stahl <sup>[h,i]</sup>	+ + <sup>[50, 200]</sup>	+ + <sup>[50, 201]</sup>	+ / - <sup>[50]</sup>	+ <sup>[153]</sup>	+ / - <sup>[50, 146]</sup>	+ <sup>[202]</sup>	RSH <sup>[203]</sup>
SnO <sub>2</sub>	+ + <sup>[204]</sup>		+ + <sup>[143b]</sup>				
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[b,h]</sup>	+ + <sup>[205]</sup>						
ZnO	+ / - <sup>[206]</sup>	+ + <sup>[169]</sup>	+ +			+ <sup>[169]</sup>	RSH, ROH <sup>[169]</sup>
WO <sub>3</sub>		+ + <sup>[207]</sup>	+ + <sup>[101]</sup>				
Cuprate			+ + <sup>[102]</sup>		+ <sup>[165, 166]</sup>		RSH <sup>[102]</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[h]</sup>	+ + <sup>[172]</sup>					+ <sup>[208]</sup>	

[a] HCl/MeOH 1:1. [b] NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 1:1:5 (65 °C), 5 min. [c] 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/38 % HCl 1:1 bei 80 °C für 15 min. [d] HF 2.5 %, 2 min. [e] 99 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verdünnt auf 10 % (v/v) in deionisiertem Wasser für 2 min bei 0 °C. [f] In siedendem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %). [g] UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254$  nm, 10 mWcm<sup>-2</sup>) an der Luft über Nacht. [h] UV-Licht/Ozon-Reinigung. [i] 0.5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methanol/H<sub>2</sub>O 3:1 für 30 min. [j] Luftplasma.

sprünglichen DOPA- oder Catecholmonoschichten entwickelt wurde, ein gutes erstes Beispiel.<sup>[130a]</sup>

Zum Abschluss soll Tabelle 1 eine Zusammenfassung dieses Gebiets geben. Zugegebenermaßen grob vereinfachend zielt sie darauf ab, die erhaltene Qualität der Monoschicht für jedes Substrat und jedes der im Rahmen dieses Aufsatzes diskutierten chemischen Anbindungsverfahren zusammenzufassen. In der ersten Spalte wird die Art der Oberfläche aufgeführt, zusammen mit den bewährtesten Methoden zur Aktivierung dieser Oberfläche für ihre Modifizierung über Hydroxygruppen. Die übrigen Spalten enthalten einen groben Qualitätsindikator (+ +, + usw.) der jeweiligen Kombination aus Substrat und Monoschicht. Natürlich hängt die „Qualität“ von der Perspektive sowie den Zielen ab und umfasst Eigenschaften wie die strukturelle Organisation, Handhabbarkeit und Langzeitstabilität. Hoffentlich kann diese Tabelle dem Leser bei der Auswahl einer optimalen Kombination aus Monoschicht und Oberfläche für seine eigenen Zwecke behilflich sein. Darüber hinaus soll sie auf verbleibende Aufgaben aufmerksam machen, z. B. was die Verbesserung der Qualität der Monoschicht oder auch die Erforschung der vielen bisher nicht studierten Kombinationen angeht. Mithilfe solcher neuartigen Kombinationen – oder gar gänzlich neuer chemischer Anbindungsverfahren (die derzeit rasant und weltweit von vielen Forschergruppen entwickelt werden<sup>[7,50,130b,181]</sup>) – kann auch das Ziel extrem starker Oberflächenbeschichtungen erreicht werden, die sich aber dennoch nach Wunsch wieder vollständig entfernen lassen, als Erweiterung zur starken, aber mechanisch ablösbaren Catecholschicht auf Titan.<sup>[125]</sup>

Eingegangen am 31. Juli 2013

Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] T. Kondo, R. Yamada, K. Uosaki, *Organized Organic Ultrathin Films, Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 7–42.
- [2] F. Renate, S. Holger, A. J. A. Tobias, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [3] a) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169; b) C. Vericat, M. E. Vela, G. Benítez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834; c) E. Pensa, E. Cortés, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat, M. H. Fonticelli, G. Benítez, A. A. Rubert, R. C. Salvarezza, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1183–1192; d) O. Zenasni, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Soft Matter* **2013**, *9*, 6356–6370; e) H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
- [4] a) C. Stavis, T. L. Clare, J. E. Butler, A. D. Radadia, R. Carr, H. Zeng, W. P. King, J. A. Carlisle, A. Aksimentiev, R. Bashir, R. J. Hamers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 983–988; b) W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, L. M. Smith, R. J. Hamers, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 253–257; c) R. E. Ruther, M. L. Rigsby, J. B. Gerken, S. R. Hogenboom, E. C. Landis, S. S. Stahl, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5692–5694; d) R. E. Ruther, Q. Cui, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5751–5761.
- [5] Y. Li, S. Calder, O. Yaffe, D. Cahen, H. Haick, L. Kronik, H. Zuilhof, *Langmuir* **2012**, *28*, 9920–9929.
- [6] N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. G. Trovela, A. Debrassi, A. A. Khamis, J. M. Alonso, A. A. Al-Zahrani, T. Wennekes, H. A. Al-Turaif, C. van Rijn, Y. A. Alhamed, H. Zuilhof, *Langmuir*, **2014**, revision Manuscript ID: la-2014-00533f.
- [7] B. Rijkse, S. P. Pujari, L. Scheres, C. J. M. van Rijn, J. E. Baio, T. Weidner, H. Zuilhof, *Langmuir* **2012**, *28*, 6577–6588.
- [8] *Chem. Rev.* **2013**, *113*. (Heft 6 der *Chemical Reviews* aus dem Jahr 2013 befasst sich ausschließlich mit der Oberflächenchemie von Oxiden und bietet hervorragende Einstiegsmöglichkeiten in dieses Thema. Besonders interessant für das Thema dieses Aufsatzes ist folgender Artikel: J. M. Vohs, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4136–4163.)
- [9] a) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438–6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304; b) C. Haensch, S. Hoepfner, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2323–2334; c) N. Herzer, S. Hoepfner, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5634–5652.



- [10] a) E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, Plenum, New York/London, **1982**; b) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554; c) A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir–Blodgett to self-assembly*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [11] M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727–1730.
- [12] a) R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, *Langmuir* **2010**, *26*, 4563–4566; b) S. R. Walter, J. Youn, J. D. Emery, S. Kewalramani, J. W. Hennek, M. J. Bedzyk, A. Facchetti, T. J. Marks, F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11726–11733; c) J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98; d) K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert, B. M. Ocko, *ACS Nano* **2008**, *2*, 579–599.
- [13] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12184–12185.
- [14] a) Y. Lin, L. Wang, J. W. Krumpfer, J. J. Watkins, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2013**, *29*, 1329–1332; b) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **1999**, *15*, 3759–3766; c) I. Anac, T. J. McCarthy, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 138–142.
- [15] a) R. Chen, H. Kim, P. C. McIntyre, S. F. Bent, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 536–544; b) X. Jiang, S. F. Bent, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17613–17625.
- [16] a) R. Helmy, R. W. Wenslow, A. Y. Fadeev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7595–7600; b) siehe Lit. [13].
- [17] a) D. Hausmann, J. Becker, S. Wang, R. G. Gordon, *Science* **2002**, *298*, 402–406; b) L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, *99*, 235–241; c) A. Wang, H. Tang, T. Cao, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 438–447.
- [18] F. Zhang, K. Sautter, A. M. Larsen, D. A. Findley, R. C. Davis, H. Samha, M. R. Linford, *Langmuir* **2010**, *26*, 14648–14654.
- [19] a) J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 457–472; b) R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, *Langmuir* **1998**, *14*, 5988–5993; c) S. Liu, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 845–851; d) A. Zeira, D. Chowdhury, R. Maoz, J. Sagiv, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2554–2568.
- [20] J. Zhang, J. Hoogboom, P. H. J. Kouwer, A. E. Rowan, T. Rasing, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20105–20108.
- [21] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, *19*, 1182–1188.
- [22] a) M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 3607–3614; b) T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, S. Mittler, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 4611–4619.
- [23] Y.-a. Cheng, B. Zheng, P.-h. Chuang, S. Hsieh, *Langmuir* **2010**, *26*, 8256–8261.
- [24] S. Desbief, L. Patrone, D. Goguenheim, D. Guerin, D. Vuillaume, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2870–2879.
- [25] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1995**, *11*, 149–155.
- [26] R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963–12971.
- [27] X. Cao, T. Zhang, J. Deng, L. Jiang, W. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 494–499.
- [28] S. Xiang, G. Xing, W. Xue, C. Lu, J.-M. Lin, *Analyst* **2012**, *137*, 1669–1673.
- [29] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8050–8055.
- [30] J.-R. Li, J. C. Garino, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1916–1922.
- [31] a) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, *Langmuir* **1999**, *15*, 7600–7604; b) R. D. Lowe, M. A. Pellow, T. D. P. Stack, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2011**, *27*, 9928–9935.
- [32] a) W. Gu, C. P. Tripp, *Langmuir* **2006**, *22*, 5748–5752; b) X. Jia, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2002**, *18*, 683–687.
- [33] G. E. Fryxell, S. V. Mattigod, Y. Lin, H. Wu, S. Fiskum, K. Parker, F. Zheng, W. Yantasee, T. S. Zemanian, R. S. Addleman, J. Liu, K. Kemner, S. Kelly, X. Feng, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2863–2874.
- [34] S. P. Pujari, K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides, H. Zuilhof, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, revision Manuscript ID: am-2014-000432.R1.
- [35] a) O. Seitz, P. G. Fernandes, G. A. Mahmud, H. C. Wen, H. J. Stiegler, R. A. Chapman, E. M. Vogel, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2011**, *27*, 7337–7340; b) siehe Lit. [12a]; c) D. Aureau, Y. Varin, K. Roodenko, O. Seitz, O. Pluchery, Y. J. Chabal, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14180–14186; d) N. A. Lapin, Y. J. Chabal, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8776–8783.
- [36] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1992**, *8*, 1961–1967.
- [37] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, S. Boujday, *Langmuir* **2012**, *28*, 656–665.
- [38] a) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schutz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963–966; b) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 317–322; c) Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3222–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3140–3144.
- [39] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2704–2718.
- [40] Y. Liu, V. N. Khabashesku, N. J. Halas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3712–3713.
- [41] G. Balasundaram, M. Sato, T. J. Webster, *Biomaterials* **2006**, *27*, 2798–2805.
- [42] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, *22*, 11142–11147.
- [43] a) A. Zeira, D. Chowdhury, S. Hoepfner, S. Liu, J. Berson, S. R. Cohen, R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **2009**, *25*, 13984–14001; b) R. A. Shircliff, P. Stradins, H. Moutinho, J. Fennell, M. L. Ghirardi, S. W. Cowley, H. M. Branz, I. T. Martin, *Langmuir* **2013**, *29*, 4057–4067.
- [44] R. A. Walker, K. Wilson, A. F. Lee, J. Woodford, V. H. Grasian, J. Baltrusaitis, G. Rubasinghege, G. Cibi, A. Dent, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 880–885.
- [45] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Science* **2012**, *335*, 67–70.
- [46] J. Zhang, B. Li, L. Wu, A. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, DOI: 10.1039/C1033CC43238F.
- [47] C. Belgardt, E. Sowade, T. Blaudeck, T. Baumgartel, H. Graaf, C. von Borczyskowski, R. R. Baumann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7494–7504.
- [48] B. M. Silverman, K. A. Wieghaus, J. Schwartz, *Langmuir* **2005**, *21*, 225–228.
- [49] S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270–2273.
- [50] S. P. Pujari, Y. Li, R. Regeling, H. Zuilhof, *Langmuir* **2013**, *29*, 10405–10415.
- [51] H. E. Ries, Jr., H. D. Cook, *J. Colloid Sci.* **1954**, *9*, 535–546.
- [52] a) C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D. A. Knight, B. Bujoli, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777–3807; b) A. Clearfield, K. Demadis, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, RSC, London, **2012**; c) K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054.
- [53] P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, *Langmuir* **2010**, *26*, 156–164.
- [54] a) G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161–3165; b) T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, H. Terryn, *Langmuir* **2008**, *24*, 13450–13456; c) X. Chen, E. Luais, N. Darwish, S. Ciampi, P. Thordarson, J. J. Gooding, *Langmuir* **2012**, *28*, 9487–9495; d) R. Hofer, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir* **2001**, *17*, 4014–4020.
- [55] a) G. Cao, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420–427; b) P. G. Mingalyov, G. V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 541–557.

- [56] a) E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M. F. Danisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16074–16080; b) A. Vega, P. Thissen, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2012**, *28*, 8046–8051.
- [57] H.-Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21101–21108.
- [58] H. Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, *Langmuir* **2002**, *18*, 2955–2958.
- [59] A. Bulusu, S. A. Paniagua, B. A. MacLeod, A. K. Sigdel, J. J. Berry, D. C. Olson, S. R. Marder, S. Graham, *Langmuir* **2013**, *29*, 3935–3942.
- [60] a) P. Thissen, A. Vega, T. Peixoto, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2012**, *28*, 17494–17505; b) S. Gupta, H. Gleskova, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 354–361.
- [61] N. Tsud, M. Yoshitake, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3060–3066.
- [62] a) P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761–3768; b) P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N. R. Armstrong, S. R. Marder, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 337–346.
- [63] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367–4373.
- [64] M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier, *Langmuir* **2008**, *24*, 8688–8694.
- [65] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5191–5196.
- [66] V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4098–4103.
- [67] S. Pawsey, M. McCormick, S. De Paul, R. Graf, Y. S. Lee, L. Reven, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4174–4184.
- [68] N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, *Langmuir* **2006**, *22*, 8197–8204.
- [69] S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. R. Marder, A. Mudalige, F. S. Marrikar, J. E. Pemberton, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7809–7817.
- [70] M. Gliboff, L. Sang, K. M. Kesting, M. C. Schallnat, A. Mudalige, E. L. Ratcliff, H. Li, A. K. Sigdel, A. J. Giordano, J. J. Berry, D. Nordlund, G. T. Seidler, J.-L. Brédas, S. R. Marder, J. E. Pemberton, D. S. Ginger, *Langmuir* **2013**, *29*, 2166–2174.
- [71] E. Smecca, A. Motta, M. E. Fragalà, Y. Aleeva, G. G. Condorelli, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5364–5372.
- [72] a) R. Michel, J. W. Lussi, G. Csucs, I. Reviakine, G. Danuser, B. Ketterer, J. A. Hubbell, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir* **2002**, *18*, 3281–3287; b) H. Ma, O. Acton, D. O. Hutchins, N. Cernetic, A. K. Y. Jen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14110–14126; c) D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu, Q. Miao, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6342–6347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6222–6227.
- [73] N. Griep-Raming, M. Karger, H. Menzel, *Langmuir* **2004**, *20*, 11811–11814.
- [74] M. de Los Reyes, P. J. Majewski, N. Scales, V. Luca, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4120–4128.
- [75] K. D. Demadis, M. Papadaki, R. G. Raptis, H. Zhao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4835–4846.
- [76] W. O. Yah, A. Takahara, Y. M. Lvov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1853–1859.
- [77] a) R. Torres Martín de Rosales, R. Tavaré, R. L. Paul, M. Jau-regui-Osoro, A. Protti, A. Glaria, G. Varma, I. Szanda, P. J. Blower, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5623–5627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5509–5513; b) K. E. Sapsford, W. R. Algar, L. Berti, K. B. Gemmill, B. J. Casey, E. Oh, M. H. Stewart, I. L. Medintz, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1904–2074; c) R. Torres Martín de Rosales, R. Tavaré, A. Glaria, G. Varma, A. Protti, P. J. Blower, *Bioconjugate Chem.* **2011**, *22*, 455–465; d) I. Řehoř, V. Vilímová, P. Jendelová, V. c. Kubíček, D. Jiráček, V. t. Herynek, M. Kapcalová, J. Kotek, J. Černý, P. Hermann, I. Lukeš, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5185–5194.
- [78] a) S. Mukherjee, C. Huang, F. Guerra, K. Wang, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8374–8375; b) S. Mukherjee, Y. Song, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1264–1273; c) D. Campoccia, L. Montanaro, C. R. Arciola, *Biomaterials* **2006**, *27*, 2331–2339.
- [79] S.-H. Chang, J.-L. Han, S. Y. Tseng, H.-Y. Lee, C.-W. Lin, Y.-C. Lin, W.-Y. Jeng, A. H. J. Wang, C.-Y. Wu, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13371–13380.
- [80] a) Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4350–4358; b) G. A. Buckholtz, E. S. Gawalt, *Materials* **2012**, *5*, 1206–1218; c) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 52–66; d) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 45–52; e) J. P. Folkers, C. B. Gorman, P. E. Laibinis, S. Buchholz, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1995**, *11*, 813–824; f) N. E. Schlotter, M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 93–98.
- [81] G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77–174.
- [82] D. J. Miller, L. Sun, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, D. Chvedov, A. Rosenfeld, *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 463–476.
- [83] T. Bauer, T. Schmaltz, T. Lenz, M. Halik, B. Meyer, T. Clark, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6073–6080.
- [84] M. S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E. S. Gawalt, D. Korakakis, L. A. Hornak, A. T. Timperman, *Langmuir* **2007**, *23*, 2444–2452.
- [85] a) I. V. Chernyshova, S. Ponnurangam, P. Somasundaran, *Langmuir* **2011**, *27*, 10007–10018; b) S. Ponnurangam, I. V. Chernyshova, P. Somasundaran, *Langmuir* **2012**, *28*, 10661–10671; c) K. Norén, P. Persson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 5717–5730.
- [86] a) A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2010**, *26*, 1747–1754; b) E. R. Garland, E. P. Rosen, L. I. Clarke, T. Baer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3156–3161.
- [87] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1986**, *2*, 412–417.
- [88] A. Raman, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2007**, *23*, 2284–2288.
- [89] B. Kim, S. W. Park, J.-Y. Kim, K. Yoo, J. A. Lee, M.-W. Lee, D.-K. Lee, J. Y. Kim, B. Kim, H. Kim, S. Han, H. J. Son, M. J. Ko, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5201–5207.
- [90] Q. Qu, H. Geng, R. Peng, Q. Cui, X. Gu, F. Li, M. Wang, *Langmuir* **2010**, *26*, 9539–9546.
- [91] a) J. Martz, L. Zuppiroli, F. Nüesch, *Langmuir* **2004**, *20*, 11428–11432; b) F. Nüesch, M. Carrara, L. Zuppiroli, *Langmuir* **2003**, *19*, 4871–4875.
- [92] a) F. D. Fleischli, S. Suárez, M. Schaer, L. Zuppiroli, *Langmuir* **2010**, *26*, 15044–15049; b) A. von Mühlennen, N. Errien, M. Schaer, M.-N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 115338.
- [93] Y. G. Aronoff, B. Chen, G. Lu, C. Seto, J. Schwartz, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 259–262.
- [94] a) S. Pawsey, K. Yach, J. Halla, L. Reven, *Langmuir* **2000**, *16*, 3294–3303; b) G. G. Ting, O. Acton, H. Ma, J. W. Ka, A. K. Y. Jen, *Langmuir* **2009**, *25*, 2140–2147.
- [95] a) K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, *56*, 557–565; b) P.-F. Guo, H.-B. Liu, X. Liu, H.-F. Li, W.-Y. Huang, S.-J. Xiao, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 333–341; c) V. Zeleňák, Z. Vargová, K. Györyová, *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, *66*, 262–272.
- [96] P. Taheri, J. Wielant, T. Hauffman, J. R. Flores, F. Hannour, J. H. W. de Wit, J. M. C. Mol, H. Terryn, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1904–1911.
- [97] J. J. Stapleton, D. L. Suchy, J. Banerjee, K. T. Mueller, C. G. Pantano, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3303–3309.
- [98] C.-P. Cho, Y.-T. Tao, *Langmuir* **2007**, *23*, 7090–7095.

- [99] T. P. Brewster, S. J. Konezny, S. W. Sheehan, L. A. Martini, C. A. Schmittenmaer, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6752–6764.
- [100] L. A. Martini, G. F. Moore, R. L. Milot, L. Z. Cai, S. W. Sheehan, C. A. Schmittenmaer, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 14526–14533.
- [101] L. M. Bishop, J. C. Yeager, X. Chen, J. N. Wheeler, M. D. Torelli, M. C. Benson, S. D. Burke, J. A. Pedersen, R. J. Hamers, *Langmuir* **2012**, 28, 1322–1329.
- [102] I. Carmeli, A. Lewin, E. Flekser, I. Diamant, Q. Zhang, J. Shen, M. Gozin, S. Richter, Y. Dagan, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7274–7277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7162–7165.
- [103] E. D. Mentovich, B. Belgorodsky, I. Kalifa, S. Richter, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2182–2186.
- [104] a) S. Szillies, G. Grundmeier, D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, N. Fink, P. Thissen, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 283, 339–347; b) J. Zhang, J. Zhang, *Tribol. Lett.* **2013**, 49, 77–83; c) C. Arisio, C. A. Cassou, M. Lieberman, *Langmuir* **2013**, 29, 5145–5149; d) M. M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, D. Costa, *Catal. Today* **2011**, 177, 39–49.
- [105] X. Fan, L. Lin, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15843–15847.
- [106] Q. Ye, F. Zhou, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4244–4258.
- [107] C. E. Brubaker, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, 28, 2200–2205.
- [108] B. H. Kim, D. H. Lee, J. Y. Kim, D. O. Shin, H. Y. Jeong, S. Hong, J. M. Yun, C. M. Koo, H. Lee, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5618–5622.
- [109] a) H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, 318, 426–430; b) H. Lee, *Nature* **2010**, 465, 298–299; c) I. You, S. M. Kang, S. Lee, Y. O. Cho, J. B. Kim, S. B. Lee, Y. S. Nam, H. Lee, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6230–6234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6126–6130; d) S. M. Kang, I. You, W. K. Cho, H. K. Shon, T. G. Lee, I. S. Choi, J. M. Karp, H. Lee, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9591–9594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9401–9404.
- [110] a) J. Sedó, J. Saiz-Poseu, F. Busqué, D. Ruiz-Molina, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 653–701; b) V. Ball, D. Del Frari, M. Michel, M. J. Buehler, V. Toniazio, M. K. Singh, J. Gracio, D. Ruch, *Bionanoscience* **2012**, 2, 16–34; c) E. Faure, C. Falentin-Daudré, C. Jérôme, J. Lyskawa, D. Fournier, P. Woisel, C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 236–270; d) B. P. Lee, P. B. Messersmith, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, 41, 99–132.
- [111] a) M. J. Sever, J. T. Weisser, J. Monahan, S. Srinivasan, J. J. Wilker, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 454–456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 448–450; b) M. J. Harrington, A. Masic, N. Holten-Andersen, J. H. Waite, P. Fratzl, *Science* **2010**, 328, 216–220.
- [112] M. Guvendiren, D. A. Brass, P. B. Messersmith, K. R. Shull, *J. Adhes.* **2009**, 85, 631–645.
- [113] Siehe Lit. [110b].
- [114] a) T. H. Anderson, J. Yu, A. Estrada, M. U. Hammer, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 4196–4205; b) J. Yu, W. Wei, M. S. Menyo, A. Masic, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, *Biomacromolecules* **2013**, 14, 1072–1077.
- [115] a) B. Malisova, S. Tosatti, M. Textor, K. Gademann, S. Zürcher, *Langmuir* **2010**, 26, 4018–4026; b) M. Rodenstein, S. Zürcher, S. G. P. Tosatti, N. D. Spencer, *Langmuir* **2010**, 26, 16211–16220.
- [116] Y. Wang, I. Zhitomirsky, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 380, 8–15.
- [117] Y. Yang, W. Yan, C. Jing, *Langmuir* **2012**, 28, 14588–14597.
- [118] N. Lee, D. R. Hummer, D. A. Sverjensky, T. Rajh, R. M. Hazen, A. Steele, G. D. Cody, *Langmuir* **2012**, 28, 17322–17330.
- [119] E. Amstad, A. U. Gehring, H. Fischer, V. V. Nagaiyanallur, G. Hähner, M. Textor, E. Reimhult, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 683–691.
- [120] a) S. J. Hurst, H. C. Fry, D. J. Gosztola, T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 620–630; b) P. Tarakeshwar, D. Finkelstein-Shapiro, S. J. Hurst, T. Rajh, V. Mujica, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8994–9004; c) A. Musumeci, D. Gosztola, T. Schiller, N. M. Dimitrijevic, V. Mujica, D. Martin, T. Rajh, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6040–6041.
- [121] a) J. L. Dalsin, L. Lin, S. Tosatti, J. Vörös, M. Textor, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2005**, 21, 640–646; b) G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15048–15050.
- [122] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 177, 122–131.
- [123] Q. Chen, Y. Jia, S. Liu, G. Mogilevsky, A. Kleinhammes, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17331–17335.
- [124] H. Lee, N. F. Scherer, P. B. Messersmith, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 12999–13003.
- [125] S.-C. Li, J.-g. Wang, P. Jacobson, X. Q. Gong, A. Selloni, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 980–984.
- [126] S.-C. Li, L.-N. Chu, X.-Q. Gong, U. Diebold, *Science* **2010**, 328, 882–884.
- [127] S. Verma, P. Kar, A. Das, D. K. Palit, H. N. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 611–619.
- [128] a) J. Hoecker, R. Liffert, P. Burch, R. Wehlauch, K. Gademann, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 3314–3321; b) R. Wehlauch, J. Hoecker, K. Gademann, *ChemPlusChem* **2012**, 77, 1071–1074; c) E. Amstad, J. Kohlbrecher, E. Müller, T. Schweizer, M. Textor, E. Reimhult, *Nano Lett.* **2011**, 11, 1664–1670; d) Z. Shafiq, J. Cui, L. Pastor-Pérez, V. San Miguel, R. A. Gropeanu, C. Serrano, A. del Campo, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4408–4411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4332–4335.
- [129] a) T. Gillich, C. Acikgöz, L. Isa, A. D. Schlüter, N. D. Spencer, M. Textor, *ACS Nano* **2013**, 7, 316–329; b) T. Gillich, E. M. Benetti, E. Rakhmatullina, R. Konradi, W. Li, A. Zhang, A. D. Schlüter, M. Textor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10940–10950.
- [130] a) J. Gomes, A. Grunau, A. K. Lawrence, L. Eberl, K. Gademann, *CHIMIA Int. J. Chem.* **2013**, 67, 275–278; b) S. Zürcher, D. Wäckerlin, Y. Bethuel, B. Malisova, M. Textor, S. Tosatti, K. Gademann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1064–1065.
- [131] a) D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2358–2361; b) T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, *Appl. Phys. A* **2006**, 82, 689–695; c) H. Urch, S. Franzka, D. Dahlhaus, N. Hartmann, E. Hasselbrink, M. Eppel, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1798–1802; d) B. Klingebiel, L. Scheres, S. Franzka, H. Zuilhof, N. Hartmann, *Langmuir* **2010**, 26, 6826–6831; e) L. Scheres, B. Klingebiel, J. t. Maat, M. Giesbers, H. de Jong, N. Hartmann, H. Zuilhof, *Small* **2010**, 6, 1918–1926.
- [132] a) M. Rosso, M. Giesbers, A. Arafat, K. Schroën, H. Zuilhof, *Langmuir* **2009**, 25, 2172–2180; b) M. Rosso, A. Arafat, K. Schroën, M. Giesbers, C. S. Roper, R. Maboudian, H. Zuilhof, *Langmuir* **2008**, 24, 4007–4012; c) A. Arafat, K. Schroën, L. C. P. M. de Smet, E. J. R. Sudhölter, H. Zuilhof, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8600–8601.
- [133] a) F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, P. Musumeci, L. Calcagno, G. G. Condorelli, *Appl. Phys. A* **2003**, 77, 827–833; b) U. Starke, *Phys. Status Solidi B* **1997**, 202, 475–499.
- [134] J. ter Maat, R. Regeling, M. Yang, M. N. Mullings, S. F. Bent, H. Zuilhof, *Langmuir* **2009**, 25, 11592–11597.
- [135] T. K. Mischki, R. L. Donkers, B. J. Eves, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **2006**, 22, 8359–8365.
- [136] B. Li, R. Franking, E. C. Landis, H. Kim, R. J. Hamers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1013–1022.
- [137] R. Franking, E. C. Landis, R. J. Hamers, *Langmuir* **2009**, 25, 10676–10684.



- [138] R. Franking, H. Kim, S. A. Chambers, A. N. Mangham, R. J. Hamers, *Langmuir* **2012**, 28, 12085–12093.
- [139] R. Franking, R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17102–17110.
- [140] a) Y. Li, H. Zuilhof, *Langmuir* **2012**, 28, 5350–5359; b) Y. Li, M. Giesbers, M. Gerth, H. Zuilhof, *Langmuir* **2012**, 28, 12509–12517.
- [141] R. E. Ruther, R. Franking, A. M. Huhn, J. Gomez-Zayas, R. J. Hamers, *Langmuir* **2011**, 27, 10604–10614.
- [142] R. J. Hamers, S. A. Chambers, P. E. Evans, R. Franking, Z. Gerbec, P. Gopalan, H. Kim, E. C. Landis, B. Li, M. W. McCoy, T. Ohsawa, R. Ruther, *Phys. Status Solidi C* **2010**, 7, 200–205.
- [143] a) M. C. Benson, R. E. Ruther, J. B. Gerken, M. L. Rigsby, L. M. Bishop, Y. Tan, S. S. Stahl, R. J. Hamers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3110–3119; b) S. Shah, M. C. Benson, L. M. Bishop, A. M. Huhn, R. E. Ruther, J. C. Yeager, Y. Tan, K. M. Louis, R. J. Hamers, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11561–11567.
- [144] S. U. Schwarz, V. Cimalla, G. Eichapfel, M. Himmerlich, S. Krischok, O. Ambacher, *Langmuir* **2013**, 29, 6296–6301.
- [145] J. M. Alonso, A. K. Trilling, L. Scheres, M. C. R. Franssen, H. Zuilhof, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] S. P. Pujari, L. Scheres, B. van Lagen, H. Zuilhof, *Langmuir* **2013**, 29, 10393–10404.
- [147] a) L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Langmuir* **2010**, 26, 4790–4795; b) L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Langmuir* **2010**, 26, 10924–10929; c) A. Ng, S. Ciampi, M. James, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Langmuir* **2009**, 25, 13934–13941.
- [148] M. Giesbers, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Langmuir* **2013**, 29, 4782–4788.
- [149] J. ter Maat, R. Regeling, C. J. Ingham, C. A. G. M. Weijers, M. Giesbers, W. M. de Vos, H. Zuilhof, *Langmuir* **2011**, 27, 13606–13617.
- [150] S. P. Pujari, L. Scheres, T. Weidner, J. E. Baio, M. A. C. Stuart, C. J. M. van Rijn, H. Zuilhof, *Langmuir* **2013**, 29, 4019–4031.
- [151] A. Debrassi, A. Ribbera, W. M. de Vos, T. Wennekes, H. Zuilhof, *Langmuir* **2014**, 30, 1311–1320.
- [152] a) T. Vong, J. ter Maat, T. A. van Beek, B. van Lagen, M. Giesbers, J. C. M. van Hest, H. Zuilhof, *Langmuir* **2009**, 25, 13952–13958; b) T. Vong, S. Schoffelen, S. F. M. van Dongen, T. A. van Beek, H. Zuilhof, J. C. M. van Hest, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1278–1285.
- [153] E. Faure, E. Halusiak, F. Farina, N. Giamblanco, C. Motte, M. Poelman, C. Archambeau, C. Van De Weerd, J. Martial, C. Jérôme, A.-S. Duwez, C. Detrembleur, *Langmuir* **2012**, 28, 2971–2978.
- [154] S. Chen, L. Li, C. Zhao, J. Zheng, *Polymer* **2010**, 51, 5283–5293.
- [155] a) E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7108–7133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6974–6998; b) R. Manova, T. A. van Beek, H. Zuilhof, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5540–5542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5428–5430.
- [156] a) A. Calloni, A. Brambilla, G. Berti, G. Bussetti, E. V. Canesi, M. Binda, A. Petrozza, M. Finazzi, F. Ciccacci, L. Duò, *Langmuir* **2013**, 29, 8302–8310; b) E. V. Canesi, M. Binda, A. Abate, S. Guarnera, L. Moretti, V. D'Innocenzo, R. S. S. Kumar, C. Bertarelli, A. Abrusci, H. Snaith, A. Calloni, A. Brambilla, F. Ciccacci, S. Aghion, F. Moia, R. Ferragut, C. Melis, G. Mallocci, A. Mattoni, G. Lanzani, A. Petrozza, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9068–9076.
- [157] J. J. Benítez, S. Kopta, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Langmuir* **2002**, 18, 6096–6100.
- [158] J. J. Benítez, S. Kopta, I. Díez-Pérez, F. Sanz, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Langmuir* **2003**, 19, 762–765.
- [159] I. V. Chernyshova, K. H. Rao, A. Vidyadhar, A. V. Shchukarev, *Langmuir* **2000**, 16, 8071–8084.
- [160] J. J. Benítez, M. A. San-Miguel, S. Domínguez-Meister, J. A. Heredia-Guerrero, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19716–19723.
- [161] S. Gangarapu, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 3973–3980.
- [162] Y. Feng, S. Chen, J. You, W. Guo, *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 1743–1753.
- [163] a) K. F. Khaled, N. Hackerman, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 82, 949–960; b) C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 108–116.
- [164] N. Belman, K. Jin, Y. Golan, J. N. Israelachvili, N. S. Pesika, *Langmuir* **2012**, 28, 14609–14617.
- [165] F. Xu, K. Chen, R. D. Piner, C. A. Mirkin, J. E. Ritchie, J. T. McDevitt, M. O. Cannon, D. Kanis, *Langmuir* **1998**, 14, 6505–6511.
- [166] J. Zhu, C. A. Mirkin, R. M. Braun, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5126–5127.
- [167] S. Hosseinpour, J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf, M. Johnson, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 23871–23879.
- [168] Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *Prog. Org. Coat.* **2008**, 61, 1–6.
- [169] J. Chen, R. E. Ruther, Y. Tan, L. M. Bishop, R. J. Hamers, *Langmuir* **2012**, 28, 10437–10445.
- [170] J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, P100–P108.
- [171] T. Tüken, N. Kıcı, N. T. Elalan, G. Sığircık, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 6793–6799.
- [172] A. Ikegami, M. Suda, T. Watanabe, Y. Einaga, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 382–384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 372–374.
- [173] J. Chen, R. Franking, R. E. Ruther, Y. Tan, X. He, S. R. Hengendoorn, R. J. Hamers, *Langmuir* **2011**, 27, 6879–6889.
- [174] P. Paoprasert, S. Kandala, D. P. Sweat, R. Ruther, P. Gopalan, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1046–1053.
- [175] B. Chatterjee, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, 26, 281–303.
- [176] J. Yang, P. J. Bremer, I. L. Lamont, A. J. McQuillan, *Langmuir* **2006**, 22, 10109–10117.
- [177] a) W. R. McNamara, R. C. Snoeberger III, G. Li, C. Richter, L. J. Allen, R. L. Milot, C. A. Schmittenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1173–1175; b) W. R. McNamara, R. L. Milot, H.-e. Song, R. C. Snoeberger III, V. S. Batista, C. A. Schmittenmaer, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 917–923; c) M. Hemgesberg, S. Schütz, C. Müller, M. Schlörholz, H. Latzel, Y. Sun, C. Ziegler, W. R. Thiel, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 259, 406–415.
- [178] A. Agarwala, T. Subramani, A. Goldbourt, D. Danovich, R. Yerushalmi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7563–7566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7415–7418.
- [179] N. Millot, A. Cox, C. C. Santini, Y. Molard, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1438–1442.
- [180] Y.-J. Wanglee, J. Hu, R. E. White, M.-Y. Lee, S. M. Stewart, P. Perrotin, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 355–366.
- [181] a) N. A. LaFranzo, J. A. Maurer, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2415–2421; b) R. Yerushalmi, J. C. Ho, Z. Fan, A. Javey, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4512–4514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4440–4442; c) C. Zhou, G. Nagy, A. V. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12160–12161; d) C. C. A. Ng, A. Magenau, S. H. Ngalim, S. Ciampi, M. Chockalingham, J. B. Harper, K. Gaus, J. J. Gooding, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7826–7830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7706–7710; e) I. Kaminska, W. Qi, A. Barras, J. Sobczak, J. Niedziolka-Jonsson, P. Woisel, J. Lyskawa, W. Laure, M. Opallo, M. Li, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8673–8678; f) I. Levine, S. M. Weber, Y. Feldman, T. Bendikov, H. Cohen, D. Cahen, A. Vilan, *Langmuir* **2012**, 28, 404–415; g) D. Zigah, C. Herrier, L. Scheres, M. Giesbers, B. Fabre, P. Hapiot, H. Zuilhof, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3225–3228; *Angew. Chem. Int.*



- Ed.* **2010**, *49*, 3157–3160; h) W. Li, B. J. Worfolk, P. Li, T. C. Hauger, K. D. Harris, J. M. Buriak, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11354–11363; i) G. Dubey, F. Rosei, G. P. Lopinski, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10593–10595.
- [182] K. R. Williams, K. Gupta, M. Wasilik, *J. Microelectromech. Syst.* **2003**, *12*, 761–778.
- [183] a) S. A. A. Ahmad, L. S. Wong, E. ul-Haq, J. K. Hobbs, G. J. Leggett, J. Micklefield, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1513–1522; b) J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, F. S. Ligler, *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14*, 683–688.
- [184] H. Han, J. Wu, C. W. Avery, M. Mizutani, X. Jiang, M. Kamigaito, Z. Chen, C. Xi, K. Kuroda, *Langmuir* **2011**, *27*, 4010–4019.
- [185] H. Lee, K. D. Lee, K. B. Pyo, S. Y. Park, H. Lee, *Langmuir* **2010**, *26*, 3790–3793.
- [186] S. Dhar, O. Seitz, M. D. Halls, S. Choi, Y. J. Chabal, L. C. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16808–16813.
- [187] D. K. Bhowmick, S. Linden, A. Devaux, L. De Cola, H. Zacharias, *Small* **2012**, *8*, 592–601.
- [188] M. Auernhammer, S. J. Schoell, M. Sachsenhauser, K. C. Liao, J. Schwartz, I. D. Sharp, A. Cattani-Scholz, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 101601–101604.
- [189] a) Siehe Lit. [150]; b) A. Dey, C. J. van den Hoogen, M. Rosso, N. Lousberg, M. M. R. M. Hendrix, H. Friedrich, J. Ramírez-Rico, H. Zuilhof, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem-PlusChem* **2012**, *77*, 694–699.
- [190] A. M. M. Jani, I. M. Kempson, D. Losic, N. H. Voelcker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8105–8109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7933–7937.
- [191] L. N. Mitchon, J. M. White, *Langmuir* **2006**, *22*, 6549–6554.
- [192] G. Tzvetkov, G. Koller, Y. Zubavichus, O. Fuchs, M. B. Casu, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Langmuir* **2004**, *20*, 10551–10559.
- [193] W. O. Yah, H. Xu, H. Soejima, W. Ma, Y. Lvov, A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12134–12137.
- [194] A. G. Thomas, K. L. Syres, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4207–4217.
- [195] a) H. J. Martin, K. H. Schulz, J. D. Bumgardner, K. B. Walters, *Langmuir* **2007**, *23*, 6645–6651; b) G. Zorn, J. E. Baio, T. Weidner, V. Migonney, D. G. Castner, *Langmuir* **2011**, *27*, 13104–13112.
- [196] a) J. Das, C.-H. Huh, K. Kwon, S. Park, S. Jon, K. Kim, H. Yang, *Langmuir* **2009**, *25*, 235–241; b) V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim, A. Piqué, *Langmuir* **2006**, *22*, 11113–11125.
- [197] a) M. Chockalingam, N. Darwish, G. Le Saux, J. J. Gooding, *Langmuir* **2011**, *27*, 2545–2552; b) M. Gliboff, H. Li, K. M. Knesting, A. J. Giordano, D. Nordlund, G. T. Seidler, J.-L. Brédas, S. R. Marder, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15139–15147.
- [198] T. J. Gardner, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6927–6933.
- [199] C. E. J. Cordonier, A. Nakamura, K. Shimada, A. Fujishima, *Langmuir* **2011**, *27*, 3157–3165.
- [200] W. Guo, J. Zhu, Z. Cheng, Z. Zhang, X. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1675–1680.
- [201] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2006**, *22*, 6469–6472.
- [202] C.-M. Ruan, T. Bayer, S. Meth, C. N. Sukenik, *Thin Solid Films* **2002**, *419*, 95–104.
- [203] M. Anil, M. J. Dave, N. P. Devang, D. F. Marc, A. A. Arturo, A. C. Mauli, *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* **2006**, *2*, 182–190.
- [204] M. L. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, C. Jorel, B. Pelissier, M. Pisarek, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* **2009**, *25*, 8036–8041.
- [205] R. De Palma, W. Laureyn, F. Frederix, K. Bonroy, J.-J. Pireaux, G. Borghs, G. Maes, *Langmuir* **2007**, *23*, 443–451.
- [206] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, C. Bisio, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25257–25265.
- [207] F. H. Li, J. D. Fabbri, R. I. Yurchenko, A. N. Mileshekin, J. N. Hohman, H. Yan, H. Yuan, I. C. Tran, T. M. Willey, M. Bagge-Hansen, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Z.-X. Shen, N. A. Melosh, *Langmuir* **2013**, *29*, 9790–9797.
- [208] S. Pasche, S. M. De Paul, J. Vörös, N. D. Spencer, M. Textor, *Langmuir* **2003**, *19*, 9216–9225.