

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Monomolekulare Schichten auf wasserstoffterminierten Diamantoberflächen**

Gerhard Rainer Manfred Richter

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauf  
Prüfer der Dissertation 1. Univ.-Prof. Dr. Rainer Jordan, Technische Universität Dresden  
2. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Heiz

Die Dissertation wurde am 28.2.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 24.6.2013 angenommen.

## DANKSAGUNG

Zu Beginn möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Rainer Jordan für die Themenstellung und sein Interesse und die Unterstützung beim Bearbeiten dieses Themas bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls Dr. Jose Antonio Garrido für das Interesse am Fortgang der Arbeit und die vielen spannenden Diskussionen über XPS, NEXAFS und zur Immobilisierung von Proteinen und deren Vermessung durch Cyclovoltammetrie.

Ich danke Prof. Dr. Sevil Weinkauff und Prof. Dr. Ulrich Heiz für ihre Einwilligung, Teil meiner Prüfungskommission zu sein.

An Prof. Dr. Michael Zharnikov, Universität Heidelberg herzlichen Dank für die NEXAFS Messungen.

Vielen Dank an meine Kollegen am Walter Schottky Institut der TU München: Andreas Reitinger und Simon Lud - für Wasserstoffterminierung, XPS und CV - Messungen; Franz Fuchs für CV - Messungen. Ebenso den Kollegen und Kolleginnen im AK Jordan - Marin Steenackers, Robert Luxenhofer, Frank Deubel, Naima Hutter, Ning Zhang, Stephan Huber, Timo Korfmann und Anastasia Golosova gilt herzlicher Dank für die gute Zusammenarbeit, die erhellenden Gespräche und nicht zuletzt auch für die schöne Zeit, die ich mit Euch allen in Garching hatte.

Nicht vergessen möchte ich Uwe Seemann, Amir Doroodian, Sergej Vagin, Joachim Dengler, Julia Müller, Elke Otto, Carly Anderson und meine Praktikanten und Bachelor Studenten Manuel Högerl, Astrid Mahrla, Klaus Wutz und Ma Xiao.

Bei Prof. Dr. Oskar Nuyken und Dr. Heidi Samarian möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mein Interesse an der makromolekularen Chemie geweckt und gefördert haben.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bernhard Rieger und Dr. Carsten Troll für die freundliche Aufnahme und das zur Verfügung stellen von Laborraum und Ausrüstung am WACKER-Lehrstuhl während der letzten Zeit meiner Dissertation.

Für die großartige Unterstützung in allen Bereichen, die mit  $\text{\LaTeX}$  zu tun haben, sowie Tee und viele Diskussionen zu Themen abseits der Chemie bedanke ich mich bei Arne Wichmann und Franziska Lichtblau.

Ich danke Stefania und Angelika Voigt für das Stellen der richtigen Fragen zum richtigen Zeitpunkt.

Zuletzt und mit großer Verbundenheit seien meine Eltern Harald und Henriette Richter erwähnt, die mich während des gesamten Studiums und der darauffolgenden Diplomarbeit und Dissertation beständig unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Self-assembled Monolayers</b>	<b>2</b>
2.1	Wachstumsprozesse in SAMs . . . . .	4
2.1.1	Phasenübergänge beim Wachstum von SAMs . . . . .	4
2.2	Thiol SAMs auf Gold - Einflüsse auf das Wachstum von self-assembled monolayers . .	5
2.2.1	Wechselwirkungen zwischen Substrat und Kopfgruppe . . . . .	6
2.2.2	Intermolekulare Wechselwirkungen . . . . .	9
2.2.3	Einfluss der Endgruppen, 'Assembly of Dipoles' . . . . .	10
2.2.4	Dynamik selbstorganisierter Monolagen - aromatische vs. aliphatische SAMs . .	13
2.3	Biphenyl SAMs aus Diazoniumsalzen . . . . .	15
2.3.1	Elektrochemische Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen . . . . .	15
2.3.2	Chemische Funktionalisierung von Metallen und Kohlenstoff . . . . .	16
2.3.3	Chemische Funktionalisierung von H-terminiertem Diamant . . . . .	16
<b>3</b>	<b>(Ultra)nanokristalliner Diamant</b>	<b>22</b>
3.1	Herstellung . . . . .	22
3.1.1	Diamantnanopartikel . . . . .	22
3.1.2	Diamantfilme . . . . .	23
3.2	Mechanische Eigenschaften und Biokompatibilität . . . . .	26
3.3	Elektronische Eigenschaften . . . . .	27
3.3.1	n-Dotierung von UNCD . . . . .	28
3.3.2	p-Dotierung durch Bor . . . . .	28
3.3.3	Oberflächenkonduktivität durch Wasserstoffterminierung . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Sensoren</b>	<b>30</b>
4.1	Eigenschaften und Anforderungen . . . . .	30
4.2	Biosensoren . . . . .	30
4.2.1	Biosensoren auf Basis von SAMs . . . . .	31
4.2.2	Diamant als Elektrode / Trägermaterial für Biosensoren . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>39</b>
6.1	Diamantsubstrate, Lösungsmittel und Reagenzien . . . . .	39
6.2	Kontaktwinkelanalyse . . . . .	39
6.3	Rasterkraftmikroskopie ( <i>Atomic Force Microscopy</i> , AFM) . . . . .	41
6.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA) . . . . .	43
6.5	Cyclovoltammetrie . . . . .	45
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
7.1	Synthesen . . . . .	47
7.1.1	Phenyldiazoniumsalze . . . . .	47
7.1.2	C - C Verknüpfungsreaktionen . . . . .	51

7.1.3	Reduktion von Nitrobiphenylen . . . . .	57
7.1.4	Diazotierung von 4-Amino-4-X'-biphenylen . . . . .	63
7.2	Funktionalisierung und Charakterisierung von Diamantoberflächen . . . . .	68
7.2.1	Trifluormethylphenyl-SAM . . . . .	69
7.2.2	4-Methoxyphenyl-SAMs . . . . .	71
7.2.3	4-Chlorphenyl-SAM . . . . .	73
7.2.4	4-Hydroxyphenyl-SAM . . . . .	75
7.2.5	4-Trifluormethylbiphenyl-SAMs . . . . .	75
7.2.6	4-Methoxybiphenyl-SAM . . . . .	76
7.2.7	4-Chlorbiphenyl-SAMs . . . . .	77
7.2.8	4-Formylbiphenyl-SAMs . . . . .	80
7.2.9	4-Hydroxybiphenyl-SAMs . . . . .	80
7.2.10	4-Cyanobiphenyl SAMs . . . . .	81
7.3	Vergleich: Biphenyl-SAMs auf Gold vs. SAMs auf Diamant . . . . .	82
7.3.1	Belegungsdichte der Oberflächen . . . . .	82
7.3.2	Benetzungsverhalten . . . . .	83
7.3.3	Vergleich: Phenyl- vs. Biphenyl-SAMs . . . . .	84
7.4	Modifikation von SAMs . . . . .	87
7.4.1	Oxidation von 4-Formylbiphenyl-SAMs . . . . .	87
7.4.2	Dealkylierung von 4-Methoxyphenyl und -biphenyl SAMs . . . . .	89
7.4.3	Reduktion von 4-Nitrobiphenyl SAMs . . . . .	93
7.4.4	Reduktion von 4-Cyanobiphenyl-SAMs . . . . .	94
7.5	Redoxaktive Moleküle auf SAMs - Modellsysteme für Biosensoren . . . . .	96
7.5.1	4-Ferrocenylbenzol SAM . . . . .	96
7.5.2	Kupplung von 4-Amino TEMPO auf Carboxyphenyl SAM . . . . .	96
7.5.3	Kupplung von Cytochrom C auf verschiedenen SAMs . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>104</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>107</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil.</b>	<b>110</b>
10.1	Geräte und Hilfsmittel . . . . .	110
10.2	Synthesen . . . . .	110
10.2.1	Phenylverbindungen . . . . .	110
10.2.2	Biphenylverbindungen . . . . .	113
10.3	Funktionalisierung und Charakterisierung der Oberflächen . . . . .	120
10.3.1	Darstellung von Phenyl- und Biphenyl SAMs auf Diamantoberflächen . . . . .	120
10.3.2	Modifikation von Phenyl- und Biphenyl SAMs . . . . .	121
<b>Literatur</b>		<b>130</b>

## Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
AS	Aminosäure
AVSA	average section analysis: gemittelte Profilmethode (AFM Auswertemethode)
BPCN	4-Cyanobiphenyl
BPn	$\omega$ -(4'-methylbiphenyl-4-yl)alkanethiol
Cp <sub>2</sub> Fe	Ferrocen
CVD	chemical vapor deposition
Cyt c	Cytochrom c
d	Dublett
DIPEA	N,N,N-Diisopropylethylamin
DME	Dimethoxyethan
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EI MS	electron impact mass spectrometry
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
eV	Elektronenvolt
Fab	fragment antigen binding, Antigen bindendes Fragment eines Antikörpers
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GLOD	Glutamatoxidase
GPa	Gigapascal, 10 <sup>9</sup> Pa
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite
HRP	horseradish peroxidase, Meerrettichperoxidase
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ITO	Indium Tin oxide
KW	Kontaktwinkel
LB	Langmuir - Blodgett
LD	localized depth, Flächenmethode (AFM Auswertemethode)
m	Multiplett
MCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
MeOH	Methanol
MPACVD	microwave-plasma assisted chemical vapor deposition
NBD	Nitrobiphenyldiazoniumtetrafluoroborat
NBP	Nitrobiphenyl
NCD	Nanokristalliner Diamant
NEXAFS	near edge X-ray absorption fine structure, Röntgenabsorptionsspektroskopie
NHS	N-Hydroxysuccinimid
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
PBS	phosphate buffered saline, Kochsalzlösung mit Phosphatpuffer

Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PPy	Polypyrrol
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SA	section analysis, Profilmethode (AFM Auswertungsmethode)
SAM	self-assembled monolayer, selbstorganisierte Monolage
SEM	scanning-electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
SCD	single-crystalline diamond, Diamant Einkristall
SFAT	Semifluoriertes Alkanthiol
SMCC	Sulfosuccinimidyl 4-[N-maleimidomethyl]cyclohexan-1-carboxylat
TBTU	O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium Tetrafluoroborat
TCEP	Tris(2-carboxyethyl)phosphin
TFA	Trifluoressigsäure
TFAAD	Trifluoressigsäureacetamid
THF	Tetrahydrofuran
UNCD	Ultrananokristalliner Diamant
V	Volt
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
YCC	yeast cytochrome c, Cytochrom c aus <i>Saccharomyces cerevisiae</i>

# 1 Einleitung

Eine grosse Zahl wichtiger Materialeigenschaften lassen sich auf Vorgänge an Grenz- und Oberflächen, wie Benetzung, Adsorption, Adhäsion und Kristallwachstum zurückführen.[1] Solche Oberflächenprozesse sind besonders relevant im Gebiet der heterogenen Katalyse, zum Beispiel bei industriell so bedeutsamen Verfahren wie der Ziegler-Natta Olefin-Polymerisation[2] oder der Olefinmetathese,[3] aber insbesondere auch in biologischen Systemen, in denen eine Vielzahl lebenswichtiger Prozesse an und in den Membranen von Zellen ablaufen.

Phasengrenzen existieren zwischen flüssig/flüssigen, flüssig/gasförmigen, fest/flüssigen, fest/gasförmigen und fest/festen Systemen und können spätestens seit den 1950er Jahren auch auf molekularer Ebene detailliert erforscht werden. Dabei zeigte sich, dass die mikroskopische Struktur von Oberflächen aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie an Defekten wie Stufen und Ecken ausschlaggebend für ihre Reaktivität ist. Gleichzeitig sind Grenzflächen hoch dynamische Systeme, die sich sowohl aus eigenem Antrieb umstrukturieren, um ihre Oberflächenenergie zu minimieren, als auch durch Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen umstrukturiert werden.[4]

Sowohl aus wissenschaftlichem Interesse, als auch für viele praktische Anwendungen ist es wichtig, die Eigenschaften und die Reaktivität von Oberflächen gezielt steuern zu können. Dies gelingt durch chemische Modifikation eines Substrates durch Beschichten, zum Beispiel mit Lacken oder auch Polymeren.[5] Ein weiterer, intensiv erforschter Weg zur Kontrolle von Oberflächeneigenschaften ist die Abscheidung selbstorganisierter Monolagen (*self-assembled monolayers*, SAMs). Diese zeichnen sich nicht nur durch ihre einfache Präparation aus, sondern insbesondere dadurch, dass durch intermolekulare Wechselwirkungen hoch geordnete und dadurch relativ einheitliche neue Oberflächen entstehen. Interessant sind diese Systeme nicht zuletzt dadurch, dass durch eine enorme Vielfalt von funktionellen Gruppen ein sehr weites Feld erwünschter Eigenschaften von Oberflächen abgedeckt werden kann.[6]

Durch die Entdeckung, dass 4-substituierte-4'-biphenyldiazoniumsalze auf wasserstoffterminierten Diamantsubstraten selbstorganisierte Monolagen bilden[5][7], wurde Zugang zu einer neuen Klasse von kovalent gebundenen und daher sehr stabilen SAMs geschaffen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese einer Reihe von verschiedenen 4-substituierten Phenyl und Biphenyldiazoniumsalzen, der Charakterisierung der von ihnen gebildeten Monolagen und der chemischen Funktionalisierung dieser SAMs. Es wurden erste Schritte unternommen, die Biokompatibilität[8] des Trägermaterials NCD (nanokristalliner Diamant) zum Aufbau von Biosensoren auf der Basis von aromatischen SAMs zu untersuchen. Hierzu wurden redoxaktive Moleküle mit den SAMs verknüpft und ihr elektrochemisches Verhalten untersucht.

## 2 Self-assembled Monolayers

Wenige Moleküle dicke Schichten auf Oberflächen, z.B. ein Ölfilm auf einer Wasseroberfläche, sind bereits sehr lange bekannt.[9, 10] Die ersten systematischen Untersuchungen und die erste gezielte Herstellung einer geordneten monomolekularen Schicht erfolgte durch *Langmuir und Blodgett* am Anfang des 20. Jahrhunderts.[11] Bei Langmuir-Blodgett (LB) Schichten handelt es sich um auf einer Wasseroberfläche gespreitete, oberflächenaktive Moleküle wie z.B. Fettsäuren und deren Salze oder Phospholipide. Diese reichern sich aufgrund ihres amphiphilen Charakters an der Wasser/Luft Grenzfläche an, wobei sich die hydrophoben Alkyle ('Schwänze') in Richtung der Gasphase und die hydrophilen Säure- oder Estergruppen ('Köpfe') zur Wasserphase hin orientieren.

Wie in anhand der Isotherme in Abbildung 1 zu sehen ist, sind die Moleküle in diesen Schichten zunächst ungeordnet und durchlaufen, durch Kompression mittels einer beweglichen Barriere, mehrere Phasenübergänge hin zu einer geordneten Monolage: Zunächst in einem ungeordneten, gasphasenanalogen Zustand befindlich, gehen die Tensidmoleküle bei steigendem Oberflächendruck (die Differenz zwischen der Oberflächenspannung reinen Wassers und der Oberflächenspannung in dem untersuchten Wasser/Tensidsystem) in eine flüssigkeitsanaloge Phase über, in welcher die Fläche, die den einzelnen Molekülen zur Verfügung steht, bereits deutlich verringert ist. Untersuchungen zeigten, dass in flüssigkeitsanalogen Phasen noch keine feste Anordnung der Kopfgruppen und auch noch keine definierte Ausrichtung der Alkylketten zu beobachten sind.

Bei weiterer Erhöhung des Oberflächendrucks geht das System in eine Koexistenzphase zwischen flüssigen und kondensierten Domänen über und kondensiert schließlich vollständig. Hierbei richten sich die Alkylketten auf und ragen zunächst noch mit einer gewissen Neigung zur Wasseroberfläche in die Luft. In einem letzten Phasenübergang bei Anwachsen des Drucks nehmen die Ketten schließlich einen Winkel von  $90^\circ$  zur Wasseroberfläche ein.[12]

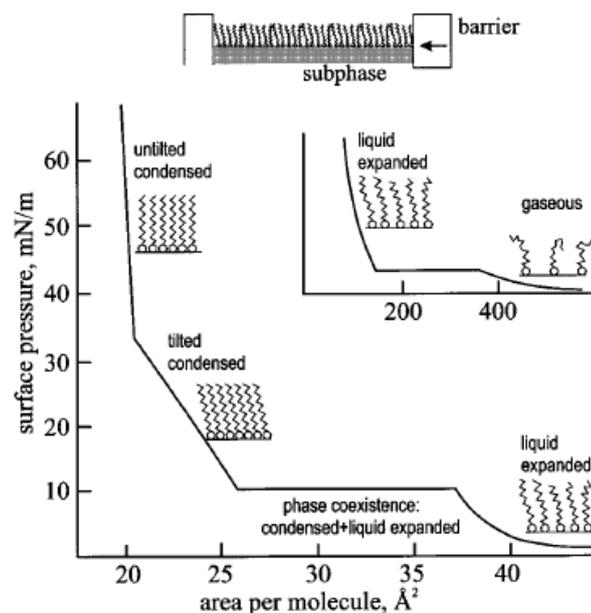


Abbildung 1: Phasenübergänge in Langmuir-Blodgett Schichten bei fortschreitender Kompression.[12] Während der Koexistenz von kondensierter und flüssigkeitsanaloger Phase nimmt der Filmdruck kaum zu.

So erzeugte Monolagen können leicht auf ein in den Trog getauchtes hinreichend glattes Substrat aus Glas oder Metall übertragen werden, indem man dieses nach der Ausbildung der kondensierten Schicht langsam aus dem Wasser zieht. Dabei adsorbieren die polaren Kopfgruppen auf der Substratoberfläche und die Packungsdichte und Ausrichtung der Alkylketten bleibt im Wesentlichen erhalten. Durch mehrfaches Eintauchen und Herausziehen des Substrates können Multilagen erzeugt werden, in denen jeweils abwechselnd die hydrophoben und hydrophilen Enden der Tensidmoleküle nach außen zeigen.[13, 11]

Allerdings ist die Stabilität von LB Schichten nicht sehr hoch und das Verfahren zu ihrer Erzeugung anspruchsvoll, so dass sich für die Darstellung von definierten Schichten auf Oberflächen der Ansatz über selbstorganisierte Monolagen durchgesetzt hat. Moleküle, die eine SAM an einer Feststoffoberfläche bilden können, werden durch drei Teile charakterisiert. Einen Überblick gibt Abbildung 2.

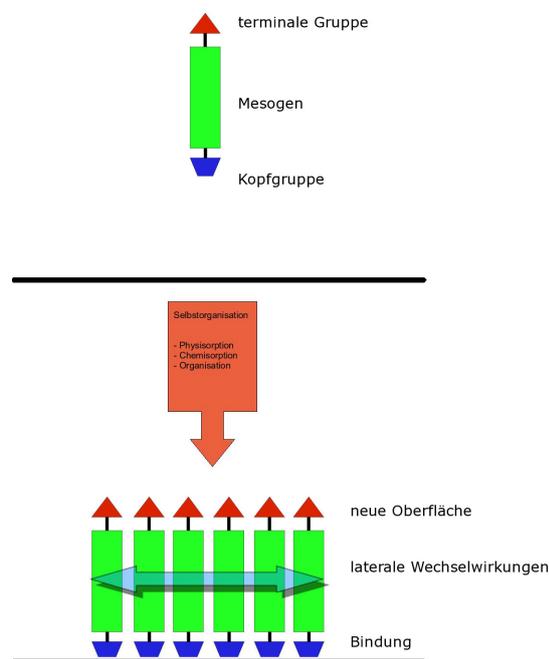


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines zur Selbstorganisation fähigen Moleküls (oben) und einer selbstorganisierten Monolage auf der Oberfläche eines Substrats.

Zunächst wird eine Kopfgruppe benötigt, welche eine spezifische Wechselwirkung mit der Festkörperoberfläche eingeht. Dies kann sowohl Physisorption als auch Chemisorption sein. Aufgrund dieser spezifischen Interaktion zwischen der Kopfgruppe und der Feststoffoberfläche können SAMs aus einer Vielzahl unterschiedlicher Lösemittel abgeschieden werden und erlauben gegenüber Tensidschichten eine größere Variabilität bezüglich der Wahl der adsorbierenden Moleküle und damit der erzielbaren Oberflächeneigenschaften.[14] Desweiteren ist ein Mesogen erforderlich, welches durch thermodynamisch günstige Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen in der Monolage eine regelmäßige Anordnung ermöglicht. Zuletzt ist für die Charakterisierung der selbstorganisierten Monolage die Endgruppe bedeutsam, da deren Funktionalität die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neu gebildeten Oberfläche bestimmt.

## 2.1 Wachstumsprozesse in SAMs

Für die folgenden Betrachtungen ist es notwendig zu beachten, dass sich SAMs dadurch deutlich von LB Monoschichten unterscheiden, dass sie sich spontan aus einer Lösung an einer Festkörperoberfläche abscheiden und nicht durch äußeren Zwang (Kompression eines Films an der Flüssig/Gas Grenzfläche) bilden und dann gezielt auf ein Substrat übertragen werden müssen.

Allerdings besteht eine Ähnlichkeit zwischen den beiden Systemen, denn auch selbstorganisierende Monolagen durchlaufen diverse Phasenübergänge, während sich die oberflächenaktiven Moleküle auf dem Substrat anreichern. Eine gute Zusammenfassung über die Entstehungsprozesse in verschiedenen Typen selbstorganisierter Monolagen gibt Schwartz in einem Übersichtsartikel.[14]

### 2.1.1 Phasenübergänge beim Wachstum von SAMs

Die ersten Schritte in der Entstehung von SAMs sind eindeutig der Stofftransport durch Diffusion oder Konvektion aus der Bulkphase an die fest/flüssig Grenzfläche und die anschließende Adsorption an der Substratoberfläche. Daher kann das Wachstum sowohl diffusionskontrolliert oder von der Adsorptionsrate bestimmt sein.

Die Wachstumsvorgänge können in einem vereinfachten Modell dargestellt werden, das ähnlich wie beim Komprimieren von LB Schichten zweidimensionale Analogien zu gasförmigen, flüssigen und kondensierten Phasen zieht. Die beiden Modelle haben gemeinsam, dass mesogene Moleküle in immer nähere Nachbarschaft zueinander geraten; im Fall von SAMs allerdings durch die spezifische Wechselwirkung zwischen Substrat und Kopfgruppe. Aufgrund ihrer Mesogenie haben die einzelnen Moleküle die Möglichkeit, auch untereinander Wechselwirkungen einzugehen und sich so anzuordnen, dass ein maximaler Enthalpiegewinn möglich ist. Hierdurch lässt sich das Wachstum einer SAM mit zunehmender Belegungsdichte der Oberfläche als eine Isotherme in einem Phasendiagramm wie in Abbildung 3 auf der nächsten Seite vorstellen. Darin existiert für kleine Belegungsdichten eine gasähnliche Phase, in der einzelne, bewegliche und konformationell ungeordnete Moleküle mit großem Abstand auf der Oberfläche adsorbiert sind. Für größere Belegungsdichten gelangt man in einen Koexistenzbereich von geordneter und ungeordneter Phase und erreicht schließlich als Endpunkt die dicht gepackte SAM mit konformationell geordneten Molekülen.

Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunkts erfolgt das Wachstum entlang eines Pfades, wie ihn Teil A in Abbildung 4 zeigt. Zuerst bildet sich eine gasanaloge Phase aus weit verteilten, ungeordneten Molekülen, die dann in eine Mischphase übergeht, in der Inseln aus geordneten, dicht gepackten Molekülen vorliegen. Diese Inseln wachsen mit fortschreitender Adsorption, bis die gesamte Oberfläche von einer fertigen SAM überzogen ist.

Bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunkts ist die Situation komplexer (Teil B in Abbildung ): ab einer bestimmten Belegungsdichte werden sich in der gasanalogen Phase Inseln aus einer intermediären kondensierten Phase geringer Dichte, die z.B. flüssigkeitsanalog ist, oder aus flach auf dem Substrat liegenden Molekülen besteht, bilden. Nachdem sich diese Phase auf dem gesamten Substrat ausgebreitet hat, beginnen in ihr wiederum Inseln mit der endgültigen Packungsdichte und Molekülkonformation zu wachsen, bis die SAM abgeschlossen ist.

Ein Beispiel für solche intermediären Phasen sind die von *Poirier* beschriebenen striped-phases[15], die aus flach auf einer Goldoberfläche liegenden Mercaptohexanolmolekülen bestehen.

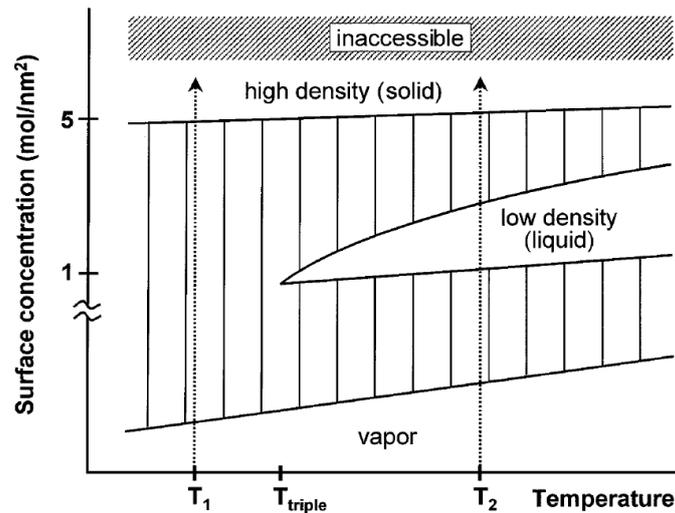


Abbildung 3: Schematisches Phasendiagramm für das Wachstum selbstorganisierter Monolagen. Die gestrichelten Linien sind Isothermen bei den Temperaturen  $T_1 < T_{triple} < T_2$  mit  $T_{triple}$  als Tripelpunkt zwischen gasanaloger Phase, kondensierter Phase und einer flüssig-analogen Phase. Abbildung aus [14]

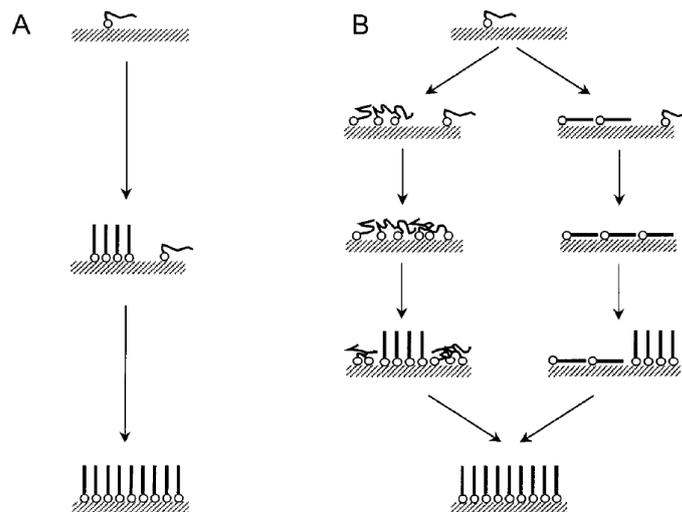


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Wachstums einer SAM entlang der beiden Isothermen aus 2. Teil A folgt der Isotherme bei  $T_1$ , Teil B gibt die Verhältnisse bei  $T_2$  wieder. Abbildung aus [14]

## 2.2 Thiol SAMs auf Gold - Einflüsse auf das Wachstum von self-assembled monolayers

Verschiedene Faktoren können einen Einfluss auf das Entstehen von SAMs und somit ihre Struktur und Morphologie haben. Die Einflußgrößen sind hierbei die Art und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Kopfgruppe, die Wechselwirkungen der Mesogene und nicht zuletzt auch die Polarität der Endgruppen.[16] Das am umfassendsten untersuchte System von selbstorganisierten Monolagen sind Thiolverbindungen auf Edelmetalloberflächen (Au, Ag), daher stammen die in den nächsten Abschnitten beschriebenen Einflüsse und ihre Auswirkungen auf die SAMs überwiegend aus Untersuchungen zu dieser Klasse von Monolagen.

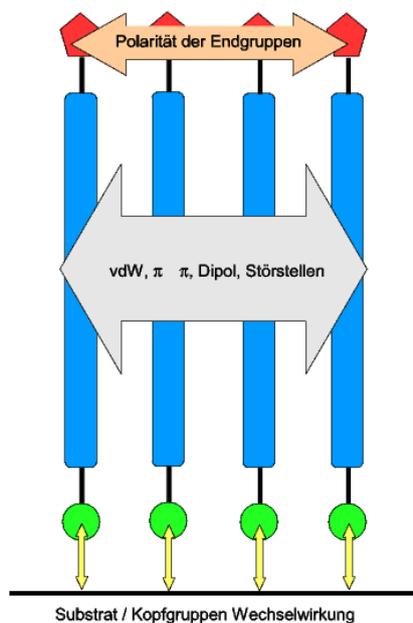
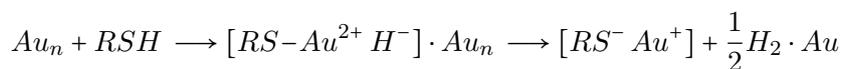


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer selbstorganisierten Monolage und der Einflussgrößen auf ihre Gestalt.

### 2.2.1 Wechselwirkungen zwischen Substrat und Kopfgruppe

Bei der Selbstorganisation von Thiolverbindungen auf Goldoberflächen handelt es sich um einen Prozeß, der in zwei Schritten[17] von stark unterschiedlicher Dauer abläuft. Die reine Adsorption läuft hierbei am schnellsten ab. Mehrere Gruppen[18, 19] haben hierfür eine Dauer von ca. 10 s gemessen, während die in den nächsten Kapiteln eingehender besprochene Organisation der adsorbierten Moleküle in der Größenordnung von 10 h dauert.

Während der Adsorption läuft zunächst eine oxidative Addition zu einem Gold(II)hydrid-Intermediat ab, welches anschließend reduktiv Wasserstoff eliminiert, um ein Gold(I)thiolat zu bilden.[17]



Aus Untersuchungen zur Adsorption von Nitrophenyl- und Nitrobiphenylthiolen ist bekannt, dass der bei der Spaltung der S-H Bindungen freiwerdende atomare Wasserstoff einen Teil der vorhandenen Nitrogruppen zu Amininen reduziert.[20] Die Adsorptionskinetik ist für Alkanthiole und aromatische Thiole unterschiedlich und wird an anderer Stelle (Kapitel 2.2.3) eingehender behandelt.

Bei der Betrachtung von Alkylthiol-SAMs auf Gold und Silber fällt zunächst auf, dass die Kohlenwasserstoffketten der Monolage nicht senkrecht auf der Metalloberfläche stehen. Die Winkel, um die die einzelnen Moleküle gegen die Oberflächennormale verkippt sind, unterscheiden sich abhängig von dem verwendeten Substrat. Aliphatische Thiole auf Gold weisen einen Neigungswinkel von 27°-35° auf, auf Silber beträgt diese Neigung nur 10°-12°.[21] Dies ist besonders auffällig, da die Atomabstände in Gold (111) und Silber (111) Oberflächen mit 2,88 Å bzw. 2,89 Å nahezu gleich sind.[16] Die Oberflächen unterscheiden sich jedoch energetisch deutlich voneinander, da der Unterschied zwi-

schen erhöht liegenden (*on-top sites*) und in Vertiefungen liegenden (*hollow sites*) Bindungsstellen in Gold 6,0 kcal/mol beträgt, während dies bei Silber nur 3,3 kcal/mol sind.[22]

Während daher bei der Adsorption von Thiolen auf Gold die *hollow sites* bevorzugt sind, ist der Energieunterschied bei Silber klein genug, um eine Konkurrenz zwischen *on-top* und *hollow sites* zuzulassen. Hieraus ergeben sich unterschiedlich große mögliche Abstände zwischen den Alkylketten und damit unterschiedliche Packungsdichten der SAMs. Für Alkylketten ist die ideale Packung die trigonal-dichteste mit einem Kettenabstand von ca. 4,4 Å bei senkrecht stehenden Ketten.[23] Verändern sich die Abstände zwischen den Ketten, zum Beispiel durch größere Abstände zwischen den Bindungsstellen, kann die größte Packungsdichte und damit die günstigste van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Alkylketten aufrecht erhalten werden, indem sich die Ketten neigen.[16] Für langkettige Alkylthiole auf Ag (111) wurde ein Kettenabstand von 4,6 Å gefunden, so dass deren Neigung zur Optimierung der vdW-Wechselwirkung nur relativ klein sein muss, was auch der Beobachtung entspricht. Die energetisch zweitgünstigste Anordnung von Alkylketten ist bei einem Abstand von 5 Å und ein daraus resultierender Neigungswinkel von 30°,[16] was in etwa dem Befund auf Gold mit seiner weniger dichten Verteilung von Adsorptionszentren entspricht.

Um die Größe des Einflusses der van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten bei der Adsorption auf Au und Ag zu bestimmen, haben *Grunze* und *Zharnikov* Thiol-SAMs mit unterschiedlich starken intermolekularen Wechselwirkungen untersucht. Betrachtet wurden semifluorierte Alkylthiole, SFAT ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ;  $n = 11, 17$ ), 4-Methylbiphenylterminierte Alkylthiole BPn ( $\text{CH}_3\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_n$ ;  $n = 3, 6$ ) und unsubstituierte Alkylthiole auf Edelmetalloberflächen, auf denen Quecksilber adsorbiert war. Durch die gegenseitige Abstoßung der Perfluorononansubstituenten erhöht sich der van-der-Waals Durchmesser der Ketten von 4,2 Å auf 5,6 Å, wodurch sich die vdW Wechselwirkung zwischen den Ketten um einen Faktor von 2-3 reduziert. Dies führt zu einer Verringerung der lateralen Dichte der SAM und sollte zu einer Vergrößerung des Neigungswinkels beitragen. Für BPn sollte das Gegenteil der Fall sein, da hier durch die anziehende  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkung der Biphenylsubstituenten der Kettenabstand verringert wird.[21]

Wie man in Abbildung 6 erkennen kann, zeigen NEXAFS Messungen der Alkylketten von SFAT jedoch Neigungswinkel von 38° ( $n = 17$ ) und 32° ( $n = 11$ ) auf Gold beziehungsweise 12° ( $n = 17$ ) und 10° ( $n = 11$ ) auf Silber. Aus IRRAS Spektren von SFAT wird ersichtlich, dass die so genannten *twist*-Winkel der Ketten ebenso wie bei unsubstituierten Alkylthiolen im Bereich von 53° (Au) und 45° (Ag) liegen.[21] Der *twist*-Winkel ist jener Winkel, um den das Kohlenstoffrückgrat der Alkylketten gegen die Ebene verdreht ist, die von der Drehachse der Kette und der Oberflächennormalen aufgespannt wird. (siehe Abbildung 6).

Ein weiterer Beleg für den starken Einfluss der Kopfgruppen / Substrat Wechselwirkung sind die Neigungen der Biphenyl-Endgruppen in den BPn Filmen. Obwohl aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Biphenylendgruppen keine Abhängigkeit des Neigungswinkels von der Art des Substrats und der Länge der Kohlenwasserstoffkette zu erwarten ist, wird genau dies beobachtet: auf Au bewirkt eine gerade Anzahl von Methylengruppen eine stärkere Neigung der BP Gruppen, als eine ungerade Zahl an  $\text{CH}_2$  Gruppen, während die Situation auf Silber genau umgekehrt ist (siehe Abbildung 7).

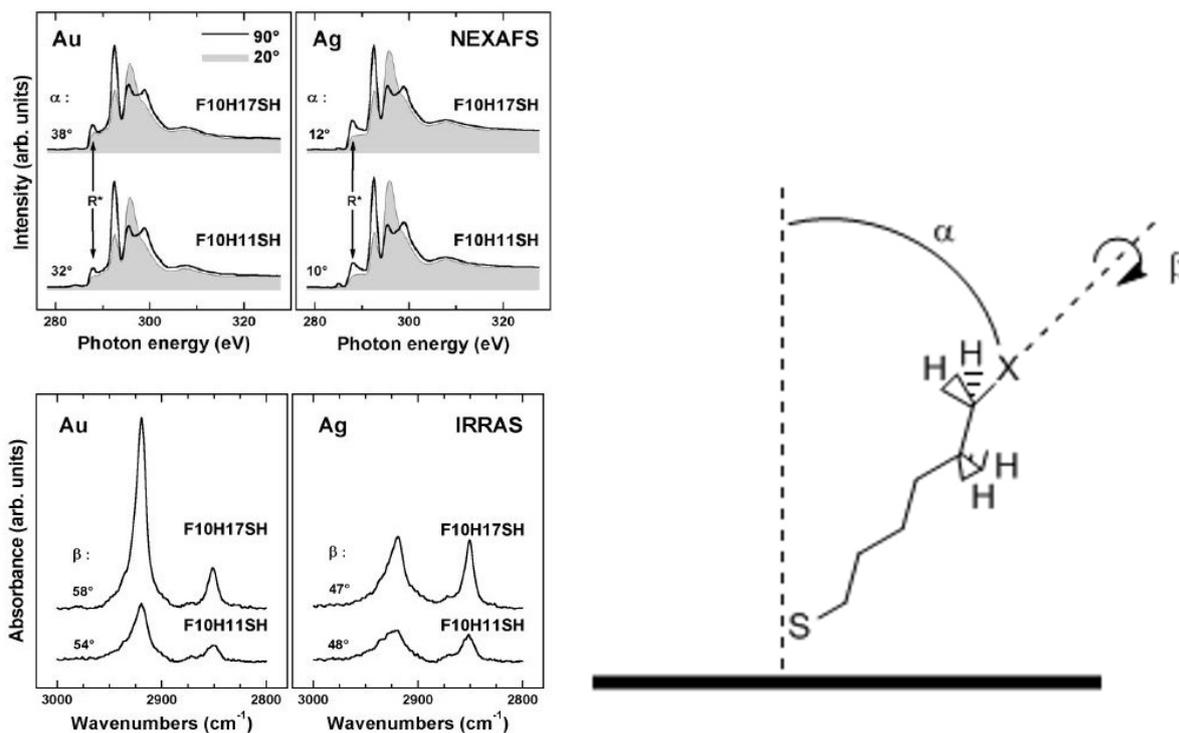


Abbildung 6: NEXAFS (oben) und IRRAS (unten) Spektren der Alkylketten von Perfluorononan terminierten SAMs. Die Neigungswinkel  $\alpha$  auf Au betragen für SFAT 32 - 38°, auf Ag 10 - 12°. Auch die *twist*-Winkel zeigen keine Veränderung durch den größeren Abstand zwischen den Alkylketten. Abbildung links aus [21]

Der Grund für diesen so genannten odd-even Effekt ist, dass in einer All-Trans Alkylkette mit C-C-C Diederwinkeln von etwa 120° und C-S-Metall Bindungswinkeln von 104° für Au und 180° für Ag[21] die Neigung des an die Biphenylgruppe anschließenden CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> Segments den Neigungswinkel der Ph<sub>2</sub> Gruppe bestimmt. In Ketten mit ungerader Zahl an Kohlenstoffatomen ist das letzte Segment unter den oben genannten Bedingungen auf Goldsubstraten stärker, auf Silberoberflächen schwächer geneigt. Dies führt zu einem größeren Winkel der aromatischen Endgruppen und einer geringeren Dichte der Monolage. Für eine gerade Anzahl von Methylengruppen gilt das Umgekehrte. *Grunze* und *Zharnikov* erklären diese Befunde mit der Hybridisierung der an der Bindung des Schwefels an die Oberfläche beteiligten Orbitale: sp<sup>3</sup> für Schwefel - Gold Bindungen, sp für Schwefel - Silber Bindungen. Das Bestreben diese Hybridisierung beizubehalten, entscheidet über die Orientierung der Alkylketten. Auch dies zeigt die große Bedeutung der Substrat-Kopfgruppen-Wechselwirkung für die Beschaffenheit von aliphatischen Thiol-SAMs.[21] Neuere Untersuchungen der Grenzfläche zwischen dem Goldsubstrat und den Thiolatomen der SAM legen sogar nahe, dass durch Wechselwirkungen bei der Adsorption der Thiole die Goldoberfläche rekonstruiert wird. Die Signale in hochaufgelösten Au (4f) XPS Spektren[24] (HRXPS) können so interpretiert werden, dass zumindest ein Teil der Schwefelatome an Gold-Adatome gebunden ist, die bei der Bildung der SAM aus der ursprünglichen Goldoberfläche herausgelöst werden und dann Positionen in *hollow-sites* einnehmen.[25, 26]

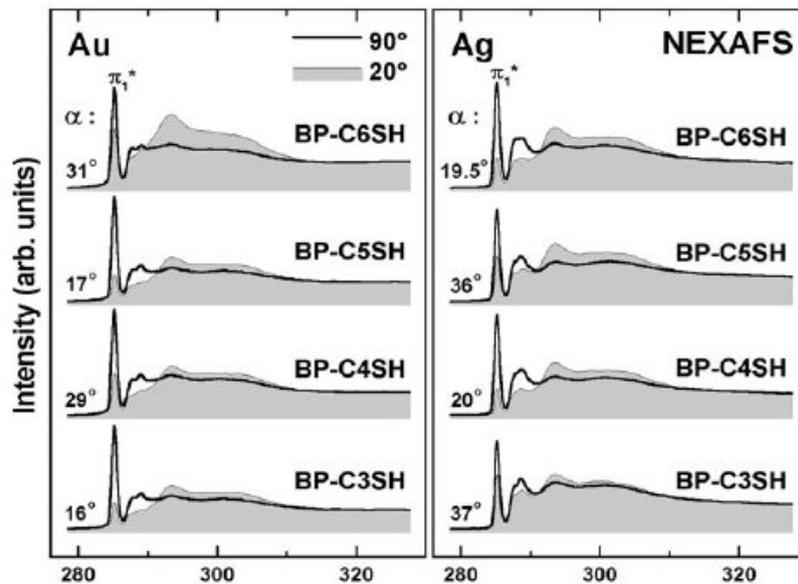


Abbildung 7: NEXAFS Spektren von methylbiphenylsubstituierten Alkyl SAMs (BPn). Durch die unterschiedliche Hybridisierung der Schwefelatome ( $sp^3$  auf Gold und  $sp$  auf Silber) ergeben sich unterschiedliche Neigungswinkel der aromatischen Endgruppen für geradzahlige und ungeradzahlige Alkylkettenlängen. Abbildung aus [21]

### 2.2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

In rein thioaromatischen SAMs wird der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe und Substrat gegenüber den intermolekularen Wechselwirkungen zurückgedrängt.[27] Bei Untersuchungen von Frey et al. wurden nach wie vor Unterschiede zwischen den Neigungswinkeln von Thiophenol (TP), Biphenylthiol (BPT), Terphenylthiol und Anthracen-2-thiol (AnT) festgestellt, aber wie Abbildung 8 zeigt, fallen diese deutlich geringer aus, als bei aliphatischen Thiolen. Auf Au wurde mittels winkelabhängiger NEXAFS Spektroskopie  $49^\circ$  (TP),  $23^\circ$  (BPT),  $20^\circ$  (TPT) und  $23^\circ$  (AnT) gemessen, auf Silber  $24^\circ$  (TP),  $18^\circ$  (BPT),  $16^\circ$  (TPT) und  $14^\circ$  (AnT). Mit zunehmender Länge der aromatischen Ketten verringern sich die Neigungswinkel der Moleküle und die Stabilität und Ordnung der Monolage erhöhen sich auf beiden Substraten. Am größten ist der Unterschied zwischen Au und Ag bei Thiophenol, woran möglicherweise die geringen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den TP Molekülen erkennbar sind: ein Neigungswinkel nahe  $55^\circ$  legt in NEXAFS Messungen eine ungeordnete Lage von Molekülen nahe, was sich mit anderen Beobachtungen[28] von Thiophenol-SAMs deckt. In Anbetracht der energetischen Unterschiede und der räumlichen Abstände zwischen hollow und on-top sites auf Gold[16] ist es gut denkbar, dass die nur auf *hollow sites* sitzenden TP Moleküle kein ausreichend großes Mesogen besitzen, um sich mittels ihrer  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen räumlich zu ordnen. Auf den energetisch „flacheren“ Silberoberflächen können auch *on-top sites* besetzt werden und die geringeren Molekülabstände ermöglichen somit auch Thiophenol die Ausbildung einer geordneteren Monolage mit geringen Neigungswinkeln.

Bei zwei und mehr aromatischen Ringen sind Wechselwirkungen zwischen den Molekülen allerdings der strukturbestimmendere Faktor für die SAMs, als die Substrat / Kopfgruppen-Wechselwirkung.

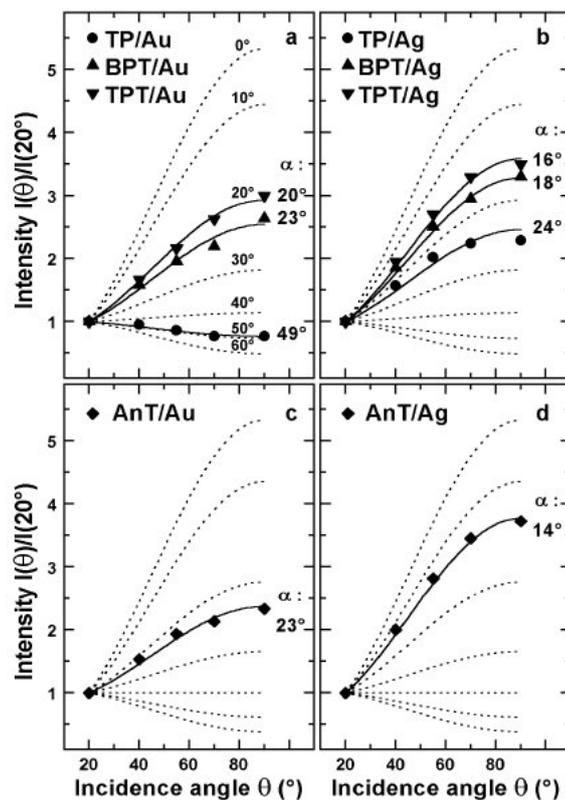


Abbildung 8: Neigungswinkel von thioaromatischen SAMs auf Gold- und Silbersubstraten

Während also in reinen Thioalkan-SAMs die Struktur hauptsächlich durch Interaktion zwischen Substrat und Kopfgruppe bestimmt wird,[29, 21] kann durch Substitution auch in Alkylthiol-SAMs die intermolekulare Wechselwirkung im Mesogen verändert werden und dadurch der Ordnungsgrad und der Neigungswinkel in der Monolage unabhängig vom Substrat verändert werden. Solche Änderungen von Neigungswinkel und Ordnung können durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Kettenglieder mit ausgeprägtem Dipolmoment, wie zum Beispiel Sulfongruppen[16] oder Arylsulfongruppen[30] erzielt werden. Durch die starren Arylsulfongruppen wird die zylindrische Symmetrie der Kohlenwasserstoffketten gebrochen, was zu einer geringeren Ordnung und somit zu größeren Neigungswinkeln und erhöhter Benetzbarkeit im Vergleich zu unmodifizierten Alkanthiol-SAMs führt. Bemerkenswert ist, dass der Abstand der Störung zur Grenzfläche zwischen SAM und Umgebung einen Einfluss auf die Ordnung in der Monolage hat. Je länger die Kette über der Störstelle, desto geordneter ist die SAM. Dies ist ein Hinweis, dass in aliphatischen SAMs der Neigungswinkel primär durch das Substrat oder durch Störungen in der Symmetrie der Ketten beeinflusst wird, die Ordnung innerhalb der Monolage aber durchaus von den vdW Wechselwirkungen im Mesogen abhängt.

### 2.2.3 Einfluss der Endgruppen, 'Assembly of Dipoles'

Die Endgruppen der selbstorganisierten Monolagen nehmen nicht nur Einfluß auf das Benetzungsverhalten[16, 31, 7], die Adhäsion oder die Reaktivität[32, 33] der Oberflächenbeschichtung, sondern auch auf die Morphologie und die Entstehungsprozesse der SAMs. Der entscheidende Faktor hierbei ist das Dipolmoment[34, 35, 31], wie man anhand der Entstehung einheitlicher und gemischter Monolagen von verschiedenen polaren 4'-substituierten Biphenylthiolen sehen kann.

Die Neigungswinkel von adsorbierten Mercaptobiphenylen sind abhängig von der Art des 4'-Substituenten und des Lösemittels, in welchem die Synthese der SAM erfolgt.[31] Dies ist eine Folge des Dipolmoments, welches aufgrund der vollständigen Konjugation im aromatischen System durch die funktionelle Gruppe in der 4'-Position bestimmt wird. Daher kann das Wachsen substituierter aromatischer Monolagen als Anordnung von Dipolen ('assembly of dipoles') betrachtet werden.

Je nach der Polarität des Lösemittels kann das Dipolmoment der SAM auf zwei verschiedene Weisen stabilisiert werden. Wächst die Monolage aus einem polaren Lösemittel wie Ethanol oder Acetonitril, so wird sie durch dipolare Wechselwirkungen mit dem Lösemittel stabilisiert. Dies ist am Besten bei senkrecht auf dem Substrat stehenden Arylthiolen möglich. Beim Aufbau aus einem unpolaren Lösemittel, wie beispielsweise Toluol besteht diese Möglichkeit nicht. Zur Verringerung ihres permanenten Dipolmoments ordnen sich die Thiolmoleküle in einem solchen Fall zur Substratoberfläche geneigt an.[35] Desweiteren ist bekannt, dass sich in substituierten Mercaptobiphenylen auch die 4'-Substituenten je nach Lösemittelpolarität unterschiedlich anordnen: in polaren Solventien sind sie koplanar zu den aromatischen Ringen angeordnet, in unpolaren Lösemitteln rotieren z.B. Nitrogruppen aus der Ringebene hinaus, damit zwischen benachbarten NO<sub>2</sub> Gruppen attraktive Wechselwirkungen wirksam werden können.[36] Das durch die Endgruppe hervorgerufene Dipolmoment hat

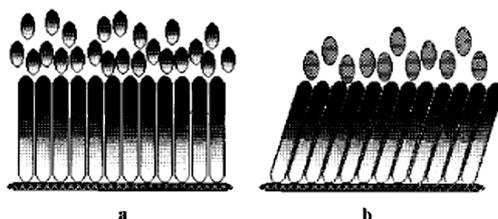


Abbildung 9: Schematische Darstellung polarer SAMs. Polare Moleküle sind schwarz/weiß dargestellt, unpolare Moleküle in grau. a) Adsorption in polarem Lösemittel - das Dipolmoment der Monolage wird durch Wechselwirkungen mit dem Lösemittel verringert. b) Adsorption aus einem unpolaren Lösemittel - das Gesamtdipolmoment der SAM wird durch einen höheren Neigungswinkel der Moleküle verringert.

jedoch auch Auswirkungen auf die Adsorptionskinetik. Während für wenig interagierende Moleküle wie Thioalkane, eine Langmuir-Adsorptionsisotherme[18, 29] mit

$$\frac{d\Theta}{dt} = R(1 - \Theta)$$

annehmen kann, so ist dies bei stark wechselwirkenden Molekülen wie Thioaromaten nicht mehr möglich.[17, 37] Liao zeigte bei der Messung der Adsorptionskinetik von 4'-X-4-Mercaptobiphenylen (mit X = SCH<sub>3</sub>; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>; CF<sub>3</sub>; NO<sub>2</sub>), dass das Dipolmoment des Biphenylthiols und die damit zusammenhängende Elektronendichte am Schwefelatom die Adsorptionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die größte Abweichung von der Langmuir Adsorptionsisotherme wurde für Nitrobiphenylmercaptan gemessen, die kleinste für Methylthiobiphenylmercaptan, was der Abstufung der Dipolmomente in der untersuchten Reihe von Molekülen entspricht.[17]

Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit nehmen ab, je größer das Dipolmoment ist, vermutlich aufgrund der Abstoßung zwischen den einzelnen Molekülen. Elektronenakzeptoren verlangsamten dabei die Adsorption, Elektronendonoren scheinen einen positiven Einfluss auf die Adsorpti-

ongeschwindigkeit zu haben, da sie die Elektronendichte am Schwefelatom erhöhen.

Diese Effekte kommen bei der Bildung gemischter SAMs aus zwei unterschiedlichen Thioaromen zum Tragen. Untersuchungen an einem System aus 4'-Methyl-4-mercaptobiphenyl (I) und 4'-Trifluormethyl-4-mercaptobiphenyl (II) bei denen die Zusammensetzung der Biphenyllösung mit der fertigen Monolage verglichen wurde zeigten, wie die Zusammensetzung gemischter SAMs von der Polarität ihrer Bausteine geprägt wird.[35]

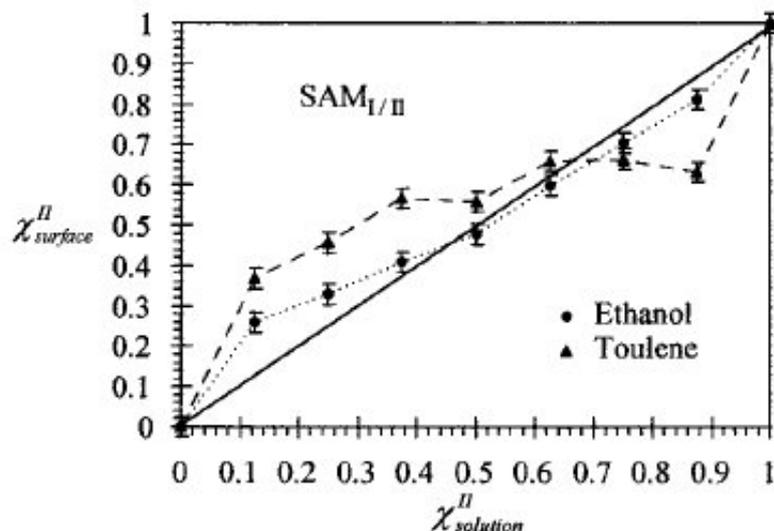


Abbildung 10: Auftragung des Molenbruchs von 4'-Trifluormethyl-4-mercaptobiphenyl (II) in einer gemischten Monolage aus (II) und (I) gegen den Molenbruch von (II) in den Lösungen aus denen die Erzeugung der SAMs erfolgte. [aus [35]]

Abbildung 10 zeigt, dass die Zusammensetzung einer SAM aus I und II sowohl mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösungen variiert, als auch mit dem Lösemittel, in dem die Bildung der SAM stattfindet. Weniger polare Moleküle desorbieren schneller als solche mit starkem Dipolmoment. Hierdurch ist trotz geringerer Molenbrüche des polareren Moleküls, dieses in der Zusammensetzung der Monolage höher konzentriert ist als in der Lösung. Die endgültige Zusammensetzung der SAM wird jedoch nicht allein von der Adsorptions- und Desorptionskinetik, sondern auch von der Richtung der Dipolmomente der Thiole und der Polarität des Lösungsmittels, in dem die SAM wächst, mitbestimmt. Eine starke Triebkraft für die Bildung gemischter Monolagen ist es, ein Netto-Dipolmoment der SAM von 0 zu erreichen.[36, 37]

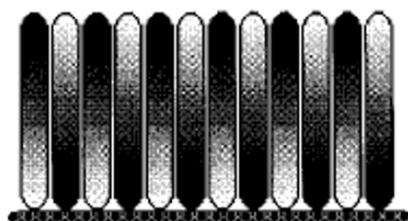


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer gemischten SAM aus Molekülen mit entgegengesetztem Dipolmoment (symbolisiert durch die Richtung der schwarz-weißen Schattierung). Durch die alternierende Anordnung haben sich die Dipolmomente der einzelnen Moleküle gegenseitig auf, was zur Stabilisierung der Monolage führt. Abbildung aus [35]

Der Lösemiteleinfluss wird erkennbar, wenn man die Zusammensetzungen von gemischten SAMs aus (I) und (II) betrachtet, die einmal in Toluol und einmal in Ethanol hergestellt wurden. Steigt der Molenbruch von (II) in Ethanol über  $\chi_{Lösung}^{II} = 0,5$ , wird (I) verstärkt in die SAM eingebaut. Das kann damit erklärt werden, dass sich ab einer Oberflächenkonzentration von 50% die stark polaren 4'-Trifluormethyl-4-biphenylthiolmoleküle zu stark gegenseitig abstoßen, was die kinetisch bevorzugte Anreicherung von (II) in der SAM aufhebt. Auf der anderen Seite wird bei der Adsorption aus Toluol im Bereich von  $0,4 < \chi_{Lösung}^{II} < 0,9$  ein Plateau um  $\chi_{Oberfläche}^{II} \approx 0,5$  beibehalten. Daher ist bei der Adsorption aus polaren Lösemitteln die Adsorptions/Desorptionskinetik eher für den Aufbau der selbstorganisierten Monolage bestimmend, da die polare SAM gut durch das polare Lösemittel stabilisiert werden kann.

In unpolaren Lösemitteln hingegen werden polare Moleküle von Anfang an stärker an der Oberfläche angereichert als in polaren Solventien und zusätzlich wird eine Zusammensetzung der SAM von ca. 1 : 1 über weite Konzentrationsbereiche bevorzugt, da sich die Moleküle in der Monolage auf diese Weise gegenseitig stabilisieren können.

#### 2.2.4 Dynamik selbstorganisierter Monolagen - aromatische vs. aliphatische SAMs

Alkylthiole gruppieren sich auf Au (111) Oberflächen in der Regel in einer  $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$  oder in einer  $(2\sqrt{3}x3)rect$  Anordnung[38, 39] und einem S-S Abstand von 4,99 Å.[40, 41] Das Kristallgitter besteht aus einer orthorhombischen Elementarzelle aus vier Kohlenwasserstoffketten von denen zwei Ketten im Uhrzeigersinn und zwei Ketten entgegengesetzt verdreht sind.[42] Auf Silber bilden Alkylthiole ein  $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$  Gitter.

Diese hohe Ordnung im Bereich der Kopfgruppen kann in Alkylthiolen an der Grenzfläche zwischen SAM und Gas- oder Flüssigphase nicht aufrecht erhalten werden. Dazu sind die Ketten zu flexibel, so dass bereits bei erhöhter Temperatur und besonders durch Veränderungen der Polarität große Störungen durch gauche-Wechselwirkungen hervorgerufen werden.[31] Besonders Alkylketten mit polaren Endgruppen[43] sind nicht über lange Zeit stabil, sondern neigen dazu, ihre freie Oberflächenenergie zu verringern, indem ein Teil der Endgruppen in die Bulkphase der SAM taucht.[44] Bei Langzeitmessungen der Kontaktwinkel von  $-CH_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-COOH$  und  $-OH$  terminierten Alkylthiol-SAMs zeigte sich, dass alle SAMs unabhängig von ihrem ursprünglichen Benetzungsverhalten nach einigen Tagen Kontaktwinkel von etwa  $100^\circ$  zeigen. Dies ist auf eine Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen, nach der nurmehr Methylengruppen an der Oberfläche liegen.[45]

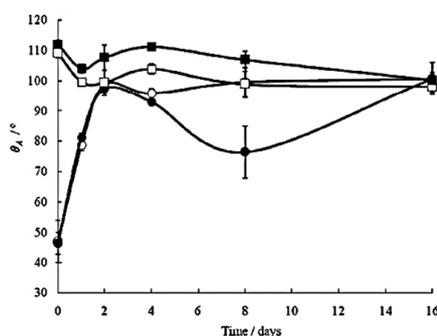


Abbildung 12: Zeitabhängige Änderung der Kontaktwinkel verschiedener Alkylthiole (leerer Kreis =  $-OH$ ; voller Kreis =  $-COOH$ ; leeres Quadrat =  $-CH_3$ ; volles Quadrat =  $-CF_3$ ) aufgrund von Oberflächenrekonstruktion. Die Kontaktwinkel konvergieren zu  $\Theta_{adv} \approx 100^\circ$ . Abbildung aus [45]

Auch durch mechanische Beanspruchung kommt es zu Störungen in Alkylthiol SAMs. Auf Kompression reagieren diese mit Bildung von *gauche*-Defekten in bis zu 40 % der Kohlenwasserstoffketten.[46] Diese Anfälligkeit begrenzt die Einsatzfähigkeit von Alkylthiol-SAMs in der Praxis, da die hier benötigten stabilen und gut definierten Oberflächen mit ihnen nicht realisierbar sind.

Abhilfe ist möglich, wenn man die Flexibilität des Mesogens verringert und die bereits weiter oben beschriebenen Biphenyl- oder Terphenylthiol SAMs verwendet. Aufgrund des starren aromatischen Mesogens kann es in diesen SAMs nicht mehr zu *gauche*-Defekten kommen. Darüber hinaus ermöglicht die Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems in diesen Molekülen die in Abschnitt 2.2.3 beschriebene Anordnung von Dipolen in gemischten SAMs. Die 2D Anordnung von aromatischen SAMs auf Gold (111) ist ebenfalls ein  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  Kristallgitter.

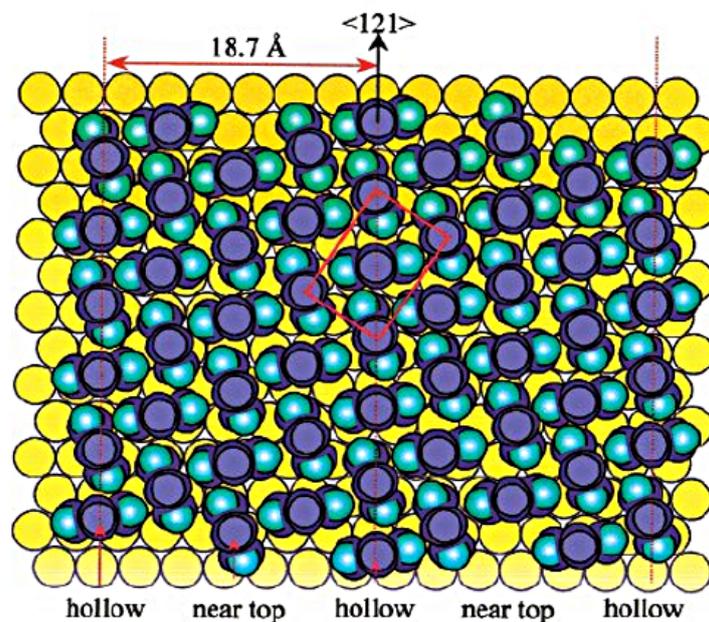


Abbildung 13: Darstellung einer 4'-X-biphenylmercaptan SAM auf Au (111). Wie auch Alkylthiol SAMs bilden aromatische Thiole auf Goldsubstraten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  Anordnungen. Abbildung aus[47]

Ein weiterer Vorteil aromatischer Thiole gegenüber Alkylthiol SAMs ist die Möglichkeit, thermisch stabilere Schichten zu bilden. Es ist bekannt, dass sich Thiol-SAMs beim Erhitzen auflösen, in dem die Moleküle von der Oberfläche desorbieren. Die Zersetzungstemperatur für unbehandelte Alkylthiol-SAMs beträgt zwischen 353 K[48] und 403 K,[49] und kann auch durch diverse Methoden, wie z.B. laterale Polymerisation[50], Einführung von Wasserstoffbrückenbindungen im Mesogen[51] oder Verwendung chelatisierender Dithiole als Kopfgruppen[52] nur geringfügig gesteigert werden. Auch bei aromatischen Thiol-SAMs liegt die Desorptionstemperatur nur 50 K höher[49], jedoch weisen die aromatischen Mesogene eine Eigenschaft auf, die sie für viele Anwendungen im Bereich der Mikro- oder Nanolithographie sehr interessant macht. Bei Bestrahlung mit Elektronen[53, 54] oder UV-Strahlung[55], kommt es zu einer lateralen Vernetzung der einzelnen Moleküle in der SAM.

Beim Erhitzen dieser modifizierten Monolage kommt es zwar, wie in sämtlichen nicht quervernetzten SAMs auch zum Bruch der Kohlenstoff-Schwefel Bindung, anders als dort desorbieren die Biphenyle jedoch nicht bei ca. 470 K, sondern verbleiben als Schicht auf der Oberfläche, die noch bis zu Temperaturen von 1000 K stabil ist.[55]

## 2.3 Biphenyl SAMs aus Diazoniumsalzen

### 2.3.1 Elektrochemische Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen

Im Gegensatz zu den bis dahin bekannten, oxidativen Methoden der Behandlung von Kohlenstoffoberflächen durch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , thermische Oxidation in Sauerstoffatmosphäre[56] oder Sauerstoff im RF-Plasma[57], bei denen auf der Oberfläche insbesondere, Keto-, Carboxyl-, Hydroxyl- oder Chinongruppen entstehen[58], stellt die von Pinson et al. beschriebene elektrochemische Reduktion von Diazoniumsalzen eine sanftere Möglichkeit dar, verschiedene Funktionalitäten auf Kohlenstoffoberflächen wie glasartigem Kohlenstoff (glassy carbon, GC), oder hochorientiertem pyrolytischem Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) zu erzeugen. Hierbei wurden verschiedene in 4-Position substituierte Phenyl- und Naphtyldiazoniumsalze auf Elektroden aus GC und HOPG abgeschieden. Untersuchungen durch cyclische Voltammetrie (CV), XPS und Ramanspektroskopie, sowie die hohe mechanische Belastbarkeit der erzeugten Schichten weisen auf eine kovalente Bindung der Aromaten an die Oberfläche hin.

Wie in Abbildung 14 verdeutlicht, ist diese kovalente Bindung das Ergebnis der Reduktion von Diazoniumkationen an der Elektrodenoberfläche. Beim Standardpotential  $E_0$  wird unter Abspaltung von Stickstoff ein Arylradikal gebildet. Dieses reagiert mit der Oberfläche unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Aromaten und einem Kohlenstoffatom des Substrats. Diese Reaktion ist

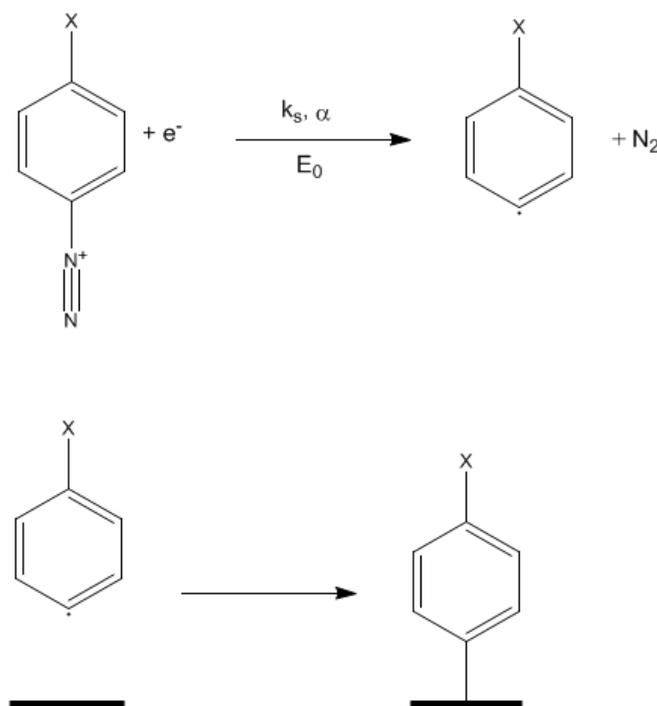


Abbildung 14: Elektrochemische Reduktion von aromatischen Diazoniumsalzen und Anbindung der gebildeten Radikale auf der Oberfläche.  $E_0$ : Standardpotential;  $\alpha$ : Transferkoeffizient;  $k_s$ : Geschwindigkeitskonstante

möglich, da das Arylradikal bei dem Potential, bei dem es erzeugt wird, nicht weiter zum Arylanion reduziert wird und somit genügend Zeit für die Reaktion mit der Oberfläche bleibt.[59] Die Art des Substrats spielt hier ebenfalls eine Rolle: GC ist reaktiver als HOPG, so dass auf glassy carbon 84 % der entstehenden Radikale gebunden werden, während es auf HOPG nur 56 % sind.[58]

Die Packungsdichte der so gebildeten Schichten wurde durch Integration der Voltammogramme,

Ramanspektroskopie, XPS und Rutherforddrückstreuungsspektroskopie gemessen. Dabei ergab sich eine Belegung der Oberflächen zwischen  $12,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  und  $18 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , was einer Belegungsdichte von etwas mehr als einer Monolage entspricht. Dies lässt darauf schließen, dass während der elektrochemischen Reduktion auch Verknüpfungen zwischen den Arylradikalen und bereits gebundenen aromatischen Molekülen gebildet werden können, insbesondere bei höheren Diazoniumsalzkonzentrationen und langen Reaktionszeiten.[60, 61] Die von *McCreery et al.* [62] durchgeführten AFM Messungen stützen diese Beobachtung. Bei der elektrochemischen Deposition von Nitroazobenzol, Nitrobiphenyl, Terphenyl und Biphenyl und anschließendem Kratzen eines Defekts in die gebildeten Schichten mit Hilfe der AFM Spitzen wurde eine Tiefe des Defekts von bis zu drei Moleküllagen gefunden.

### 2.3.2 Chemische Funktionalisierung von Metallen und Kohlenstoff

Aufgrund der einfachen Reduktion von aromatischen Diazoniumsalzen können auf Kohlenstoffnanoröhren nicht nur auf elektrochemischem Weg[63], sondern auch durch spontanen Elektronentransfer organische Schichten wachsen.[64, 65, 66] Auch für Metalle wie Gold[67], Kupfer, Palladium und Halbleiter wie Silizium oder Galliumarsenid ist die spontane Bildung von aromatischen Schichten bekannt.[68] Auf den Substraten Eisen, Zink, Kupfer, Nickel und GC wurde von *Adenier et al.* [69] ebenfalls spontanes Grafting organischer Schichten berichtet und die Morphologie der abgeschiedenen Beläge untersucht: Für die aus 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat in Acetonitril gewachsenen Schichten wurde untersucht, welchen Einfluß Konzentration und Reaktionszeit auf die Schichtdicke haben. Beim Vergleich der Voltammogramme nach Reaktionszeiten zwischen 1 min und 6 h ergab sich, dass auf beiden Substraten kontinuierlich Nitrobenzol abgeschieden wird, so dass Multilagen entstehen. Allerdings unterscheiden sich die Wachstumszeiten hierfür deutlich. Während auf GC bereits nach 1 h bis zu vier Lagen Nitrobenzol gemessen wurden, dauerte die Abscheidung von 2 bis 6 Lagen auf Eisen 1 - 6 h.

Tendenziell ähnliche Beobachtungen ergaben sich auch aus der AFM-Analyse der Schichtdicke von Nitrobenzol auf Eisen. Sowohl mit steigender Reaktionszeit, als auch mit zunehmender Konzentration der Diazoniumsalzlösung wurden dickere Schichten gefunden: in einem Zeitraum von 1 - 360 min zwischen 4 und 15 Monolagen in 0,1 mM Salzlösung und zwischen 4 und 8 Monolagen für 0,1 - 10 mM Nitrobenzoldiazoniumsalzlösung. Dabei weisen sämtliche Schichten inselartige Bereiche auf, in denen bereits noch mehr Material abgeschieden wurde.

Sowohl diese Experimente, als auch *Stewarts* Cyclovoltammetrie und AFM-Messungen verschiedener aromatischer Diazoniumsalze auf Pd und Halbleiteroberflächen[68] geben den Trend zur Multilagenbildung beim chemischen Grafting von Aryldiazoniumsalzen wieder.

### 2.3.3 Chemische Funktionalisierung von H-terminiertem Diamant

Der Einsatz von NCD oder UNCD als Trägermaterial für Biosensoren oder Implantate erfordert genau definierte Grenzflächen. Dabei dürfen die Vorteile des Diamantsubstrats, wie Härte, Temperaturbeständigkeit und Resistenz gegenüber Chemikalien nicht durch eine empfindliche Beschichtung zunichte gemacht werden. Es ist daher naheliegend, die Ordnung, strukturelle Einheitlichkeit und einfache Präparation selbstorganisierender Monolagen mit der Stabilität kovalent auf der Oberfläche gebundener organischer Schichten zu verknüpfen. Die Erzeugung von aromatischen Schichten aus Diazoniumsalzen, die in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben wurde, bietet sich daher an,

wobei die Bildung von Multilagen und die damit verbundene Uneinheitlichkeit der Oberflächen noch ein Hindernis darstellt, das es zu überwinden gilt.

Dass dies möglich ist, zeigten Steenackers et. al. mit der Immobilisierung von 4-Nitrobiphenyl auf ultrananokristallinen Diamantsubstraten.[70, 5] Dieses System wurde ausgewählt, da sich bei der Charakterisierung von Biphenyl SAMs auf Goldoberflächen bereits zeigte, dass solche Moleküle durch das stark wechselwirkende aromatische Mesogen zur Bildung hoch geordneter und dichter Schichten neigen, die aufgrund ihrer Starrheit keine Oberflächenrekonstruktion zeigen.[37, 17, 34, 35, 36, 31] Darüber hinaus verspricht das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem von Biphenylen in Kombination mit leitfähigen Diamantsubstraten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Sensorik.

**2.3.3.1 AFM Messung von Nitrobiphenyl-SAMs auf Diamant** Um die Dicke der Biphenylschicht auf der Diamantoberfläche zu bestimmen, wurden Kratzexperimente per Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Aufgrund der zu hohen Rauhgigkeit von UNCD wurde ein poliertes nanokristallines Diamant-sample mit 4-Nitro-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat funktionalisiert. Anschließend wurde mit der AFM Nadel im Vollkontaktmodus, wie von *McCreery et al.* [62] beschrieben, ein Defekt in der organischen Schicht erzeugt.

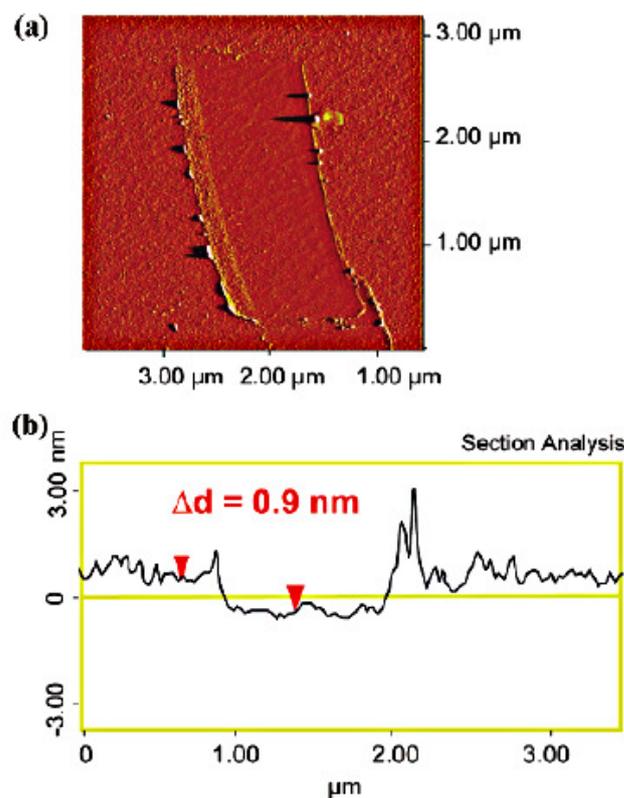


Abbildung 15: a) AFM Aufnahme (tapping mode) eines durch Kratzen erzeugten Defekts in einer Nitrobiphenyl Monolage. b) Höhenprofil des selben Defekts. Gut erkennbar sind rechts und links des Kratzers die zur Seite geschobenen Reste der organischen Schicht. Die Höhendifferenz und damit die Schichtdicke wird zwischen den beiden roten Pfeilen gemessen. Abbildung aus [70]

Bei diesem Verfahren wird nur die abgeschiedene organische Schicht entfernt, da die AFM-Spitze aus Siliziumnitrid nicht hart genug ist, um die Diamantoberfläche zu beschädigen. Der zwischen freigelegter Diamantoberfläche und der Oberseite der NBD Schicht gemessene Höhenunterschied

beträgt je nach Messmethode  $\Delta d = 0,9 \pm 0,4 \text{ nm}$  (Sektionsanalyse) bzw.  $\Delta d = 1,2 \pm 0,2 \text{ nm}$  (localized depth).

Die so gemessenen Schichtdicken weisen auf eine Monolage senkrecht auf der Oberfläche stehender Biphenylmoleküle hin. Weitere Messungen an verschiedenen Stellen des Substrats zeigen homogene Oberflächen. Die Bildung von Multilagen, wie sie für Oberflächen von Metallen beschrieben wurden, konnten nicht beobachtet werden. Dies wurde auch bei Untersuchungen verschiedener Phenylschichten auf UNCD Oberflächen bestätigt.[7]

**2.3.3.2 Bestimmung der Belegungsdichte mittels XPS Spektroskopie** Allein aus den AFM-Messungen ist bereits ersichtlich, dass die chemische Funktionalisierung von H-terminiertem Diamant zu Monolagen führt. Jedoch kann mit dieser Methode die Belegungsdichte auf der Oberfläche nicht ermittelt werden. Hierzu wurden Messungen mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Das XPS Spektrum in Abbildung 16 zeigt die charakteristischen Signale für Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff. Alle Element-Peaks weisen nach der Funktionalisierung höhere Signalintensitäten auf; am deutlichsten bei N (1s). Stickstoff war ursprünglich nicht auf der Oberfläche vorhanden, nach der Funktionalisierung erkennt man zwei Signale bei 400 eV und 406 eV, die  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$  zugeordnet werden können.

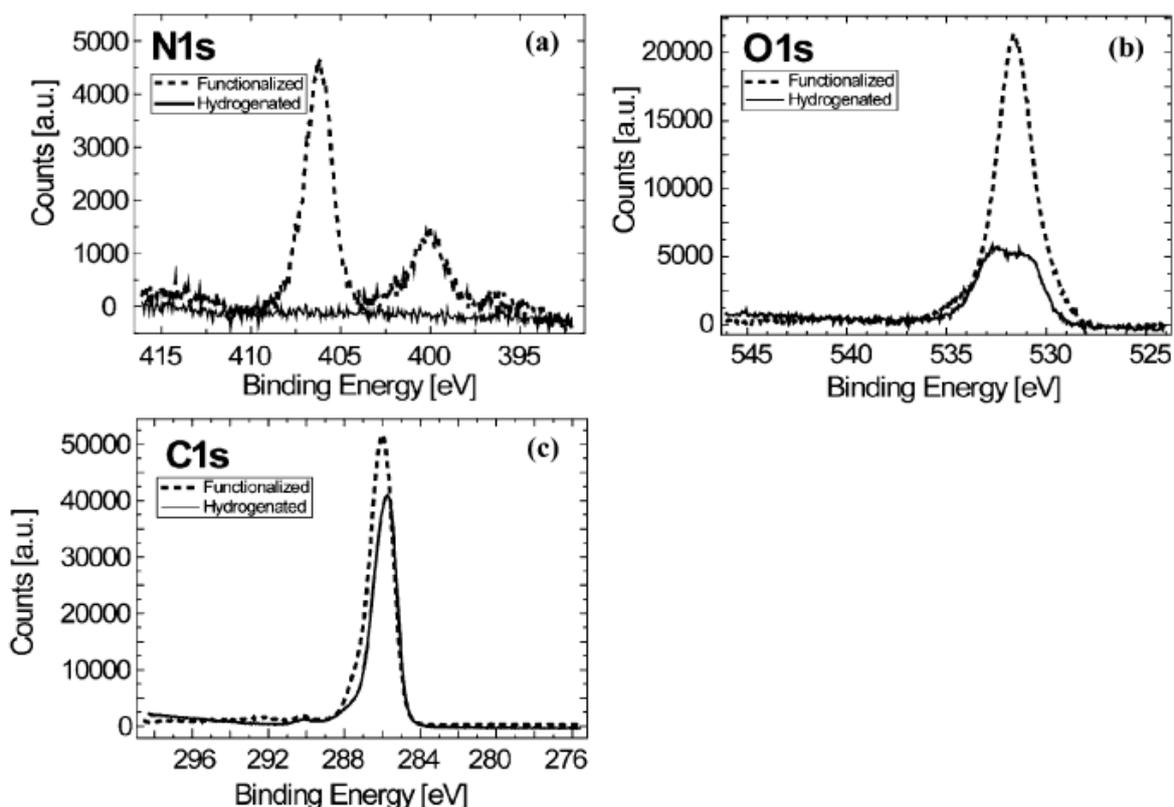


Abbildung 16: N (1s), O (1s) und C (1s) Signale der NBP SAM. Man beachte die Intensitätsunterschiede zwischen dem unfunktionalisierten Substrat (durchgezogene Linie) und der Oberfläche nach der Funktionalisierung mit Nitrobiphenyldiazoniumtetrafluorborat. Abbildung aus [70]

Die Belegungsdichte kann durch Berechnung des Verhältnisses der Signalintensitäten von Stickstoff und Kohlenstoff bestimmt werden, wenn man die Sensitivitätsfaktoren der betreffenden Ele-

mente beachtet. Darüber hinaus muss die freie Weglänge eines Elektrons mit der entsprechenden kinetischen Energie bekannt sein. Nach Lambert-Beer ist die Emissionsintensität eines gegebenen XPS Peaks an der Stelle A gleich:

$$I_A = I_0 \int_0^\infty I_{ML} e^{-\mu x} dx = \frac{I_{ML}}{\mu}$$

Dabei ist  $\mu$  der Brechungskoeffizient bzw. das Inverse der mittleren freien Weglänge des Elektrons und  $I_{ML}$  die Peakintensität einer Monolage. Die Integration erfolgt entlang einer Achse, die parallel zur Oberfläche verläuft. Für eine vollständige Monolage von NBD wird ein theoretisches Verhältnis von  $\frac{N}{C} = 0,14$  angenommen. Die Messungen an den SAMs ergab ein Verhältnis von 0,11 und somit eine Belegungsdichte von 70 %. Bezogen auf Sauerstoff und einem  $\frac{O}{C} = 0,25$  ergibt sich eine Dichte von 80 % oder  $5,3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

**2.3.3.3 Reduktion der Nitrogruppe durch Bestrahlung** In den XPS - Spektren der Nitrobiphenyl-SAMs fällt auf, dass sich die Intensität und die Energie des N(1s) Signals bei länger andauernder Bestrahlung verändern. Der intensive Peak bei 406 eV nimmt zusehends an Stärke ab, während der anfänglich schwache Peak bei 400 eV an Intensität gewinnt. Dieser Effekt ist bereits von 4'-Nitro-4-mercaptobiphenyl-SAMs auf Au bekannt und wird durch die photoneninduzierte Reduktion der Nitrogruppe zum Amin hervorgerufen.[54, 55]

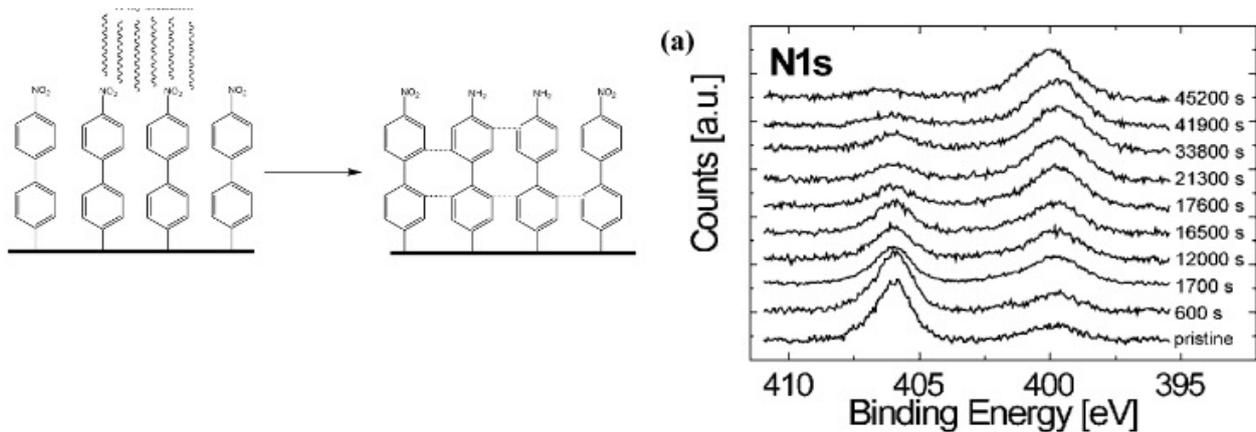


Abbildung 17: Röntgeninduzierte Reduktion von Nitrogruppen in einer NBP Monolage. Nach 12 h hat sich der Anteil von  $\text{NH}_2$  Gruppen auf 85 % erhöht. Gleichzeitig kommt es zur Quervernetzung der Phenylringe in der SAM. Abbildung (rechts) aus [70]

**2.3.3.4 Elektrochemische Charakterisierung** Nitrogruppen lassen sich nicht nur durch Bestrahlung reduzieren, sondern auch elektrochemisch. Dies macht bei Verwendung elektrisch leitfähiger UNCD Proben auch die Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie möglich. Die Nitrobiphenyl SAMs wurden unter protischen und aprotischen Bedingungen charakterisiert; zum einen in Acetonitril, zum anderen in wässriger KCl Lösung. Als Referenzelektrode diente in beiden Fällen eine  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  Elektrode.

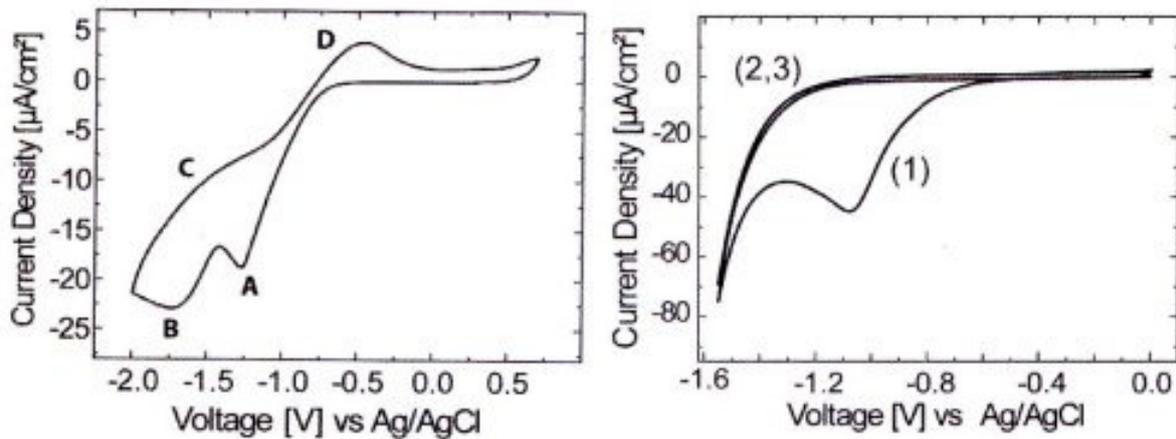


Abbildung 18: CV Spektren von Nitrobiphenyl SAMs in Acetonitril (links) und 0,1 M Kaliumchlorid-lösung (rechts). Abhängig vom Lösemittel zeigen die Nitrogruppen unterschiedliches Redoxverhalten: in ACN Reduktion zu Nitrosogruppen, in wässrigen Lösungen Reduktion zum Amin.

Beim Scan in Acetonitril (siehe Abbildung 18 links) in einem Potentialbereich von +0,6 V bis -2,0 V gegenüber Ag | AgCl zeigen sich zwei reduktive Peaks bei -1,2 V (A) und -1,6 V (B) und zwei oxidative Peaks bei -1,3 V (C) und -0,3 V (D). A entspricht der Reduktion eines Teils der Nitrogruppen zu  $\text{NH}_2$ , hervorgerufen durch kleine Mengen Wasser, welche sich im Lösemittel befanden, der zweite Reduktionspeak (B) kommt durch die Bildung von Nitrosogruppen über Hydroxylamin als Zwischenstufe zustande.

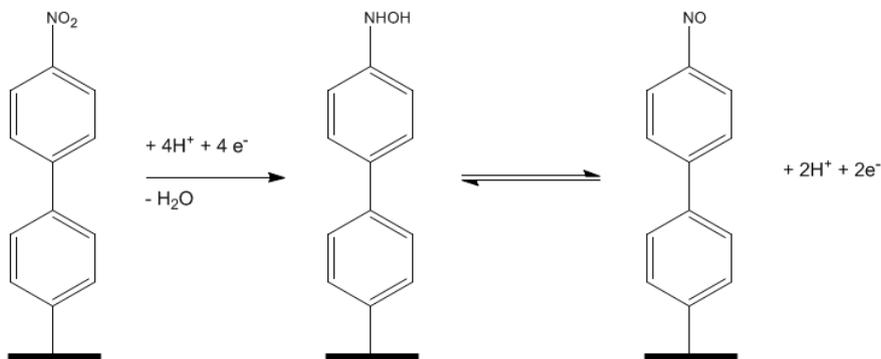


Abbildung 19: Reduktion von NBP SAMs in aprotischer Umgebung. In einem ersten, irreversiblen Schritt entsteht eine Hydroxyamino Monolage. Diese wird anschließend reversibel zur Nitrosoverbindung reduziert.

In 0,1 M KCl Lösung (Abbildung 18 rechts) wird die Reduktion zu Aminobiphenyl bei -0,8 V bevorzugt. Hier handelt es sich um den in Abbildung 19 gezeigten  $6 e^-$  Prozess.[58]

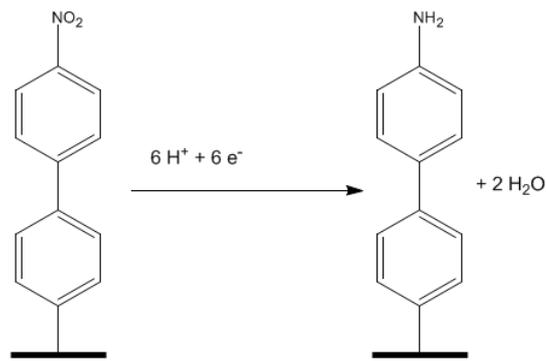


Abbildung 20: Reduktion von NBP Monolagen zu Aminobiphenylen in wässrigem Medium.

Durch Integration der Fläche unter dem Reduktionspeak wurde der Bedeckungsgrad der Oberfläche bestimmt. Es gilt:

$$Q = \int I dt = nFA\Gamma$$

Dabei ist die gemessene elektrische Ladung  $Q$  die Fläche unter dem Peak, was wiederum dem Produkt aus der Anzahl der Scans  $n$ , der Faradaykonstante  $F$ , der Elektrodenfläche  $A$  und der Bedeckung der Oberfläche  $\Gamma$  entspricht. Durch Einsetzen von  $n = 6$  Elektronen ergibt sich für das Substrat ein Bedeckungsgrad von  $5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , was nahe an den per XPS ermittelten 70-80 % einer Monolage entspricht.

### 3 (Ultra)nanokristalliner Diamant

Der Begriff nanokristalliner Diamant bezeichnet verschiedene Diamantmaterialien mit Kristallitgrößen im Bereich zwischen 1 - 100 nm wobei eine weitere Unterteilung vorgenommen wird. Aufgrund bedeutsamer, weiter unten angesprochener Unterschiede, speziell in der Morphologie der Diamantfilme, ist es sinnvoll, noch eine Abgrenzung zu ultrananokristallinem Diamant vorzunehmen. Hierbei handelt es sich um ein Material mit Kristallgrößen von einigen (< 10) Nanometern.

Obwohl Diamantkristalle in der Größenordnung weniger nm auch natürlich, z.B. als Bestandteil von Meteoriten oder interstellaren Staubs[71] oder in bestimmten Erdölfractionen[72] in großen Mengen vorkommen, wird das meiste Material für kommerzielle und akademische Zwecke künstlich hergestellt.[73]

#### 3.1 Herstellung

Die Synthesemethoden für (ultra)nanokristallinen Diamant reichen von Karbidchlorierung und Ionenbeschuss von Graphit bzw. Elektronenbestrahlung von Fullerenen, bis zur Schockwellensynthese mit Hilfe starker Sprengstoffe. Je nach der gewünschten Dimensionalität des Materials sind verschiedene Herstellungsweisen vorherrschend. Nanopartikel werden bevorzugt durch Schockwellenkompression von Graphit erzeugt, während mikro- bis ultrananokristalline Filme in einem CVD (chemical vapour deposition) Verfahren hergestellt werden.[73]

##### 3.1.1 Diamantnanopartikel

Nanokristalline Diamantpartikel finden in großem Umfang Verwendung als Schleif- und Poliermaterial [73] sowie als Kristallisationskeime in der Herstellung von (U)NCD Filmen.[74, 75]

Die am weitesten verbreitete Methode zur Synthese von Diamantnanopartikeln ist die Kompression von Kohlenstoff (Graphit, Ruß) unter hohem Druck (ca. 140 GPa) und hoher Temperatur. Hierzu wird Kohlenstoffpulver in einen Mantel aus Sprengstoff eingebettet, welcher dann zur Explosion gebracht wird. Diese Bedingungen sind ausreichend, um Graphit teilweise in Diamant umzuwandeln. Die hierbei entstehenden Partikel sind polykristallin und weisen Größen um 20 nm auf. Ultrananokristalliner Diamant lässt sich ebenfalls in einem Explosionsprozeß herstellen, entsteht allerdings bei Sauerstoffunterschuss aus dem Sprengstoff (TNT und RDX) selbst und wird aus dem übrig bleibenden Ruß durch chemische Reinigung ausgewaschen. Obwohl die hier gebildeten Kristallite mit Größen von 2 - 5 nm als ultrananokristallin zu betrachten sind, neigen sie zur Agglomeration und bilden Aggregate von einigen zehn Nanometern Größe.[73]

Darüber hinaus wurden nanokristalline Diamantpulver von ca. 50 nm Partikelgröße aus einem Dichlormethan / Trichlorethylen / Sauerstoff Gemisch durch ein Niederdruck-Mikrowellenplasma-CVD Verfahren gewonnen.[76] Durch Zugabe von Heteroatomen wie Bor scheint die Entstehung von Nanodiamant (5 - 450 nm) auch unter Bedingungen zu erfolgen, unter denen dies ohne Zugabe von Additiven nicht möglich wäre, da sich im Plasma Heteroatomcluster bilden, welche als Kristallisationskeime dienen.[77] Sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 150 - 600 nm wurden von Lee et al.[78] in einem Gleichstromplasma über mehreren Molybdänanoden erzeugt. Die Diamanten scheinen aufgrund ihrer regelmäßigen Form in der Gasphase zu wachsen. Interessant hierbei ist, dass diese polykristallinen Sphären an den Korngrenzen  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoff aufweisen; ein Charakteristikum, welches ebenfalls von den im folgenden Abschnitt behandelten (ultra)nanokristallinen

Diamantfilmen bekannt ist.

### 3.1.2 Diamantfilme

Ultraharte Oberflächenbeschichtungen[79] können in einem Reaktor durch chemische Gasphasenabscheidung[80] (*chemical vapour deposition*, CVD) erzeugt werden. Die verbreitetsten Verfahren für die Abscheidung von Diamant[81] sind Heißdraht-aktivierte CVD (*hot filament CVD*, HFCVD)[82] welches erstmals zur Abscheidung von Siliciumfilmen entwickelt wurde,[83] oder Mikrowellenplasma-unterstützte CVD (*microwave plasma assisted CVD* MPACVD).[84, 85] Allen Verfahren gemeinsam



Abbildung 21: Oben: MPACVD - Reaktor am Fraunhofer - Institut für Angewandte Festkörperphysik. Abbildung aus[81]. Unten: Schematischer Aufbau eines derartigen CVD - Reaktors. Abbildung aus[84]

ist die Verwendung einer Kohlenstoffquelle, welche das Ausgangsmaterial für das Diamantwachstum liefert. Als Kohlenstoffquelle dient in der Regel Methan, alternativ werden auch Acetylen und Fulleren eingesetzt.[86, 73] Die weiteren Bestandteile des reaktiven Gasmisches haben entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der Diamantfilme; insbesondere ihre Kristallinität und werden im Folgenden eingehender behandelt.

Für die Herstellung konventioneller CVD Diamantfilme werden Kohlenwasserstoff / Wasserstoff Gemische mit sehr hohem Wasserstoffanteil (in der Regel 1 % Methan, 99 % Wasserstoff) verwendet. Während mit solchen Reaktionsgemischen isolierende Schichten aus großen Diamantkristallen und sogar regelrechte Diamanteinkristalle entstehen, zeigte sich bei Untersuchungen von Gruen [86] am Argonne National Laboratory, dass bei Ersetzen des  $H_2$  durch ein Edelgas, wie z.B. Argon leitfähige, phasenreine Filme aus Diamant mit nanometerkleinen Kristalliten entstehen, welche aufgrund ihrer Größe als nanokristalliner oder ultrananokristalliner Diamant klassifiziert werden können. Diese drastische Veränderung der Filmmorphologie kommt durch einen chemisch unterschiedlichen Wachs-

tumsprozess verglichen mit der Diamantsynthese aus wasserstoffreichen Reaktionsgemischen zu-  
stande.

Das Kristallwachstum aus wasserstoffreichen Reaktionsgemischen erfolgt durch Kohlenwasserstoff-  
radikale, (z.B.  $\bullet\text{CH}_3$  bei Verwendung von Methan als Kohlenstoffquelle) welche durch H- Abstraktion  
in der Gasphase entstehen. Diese rekombinieren mit Kohlenstoffradikalen an der Oberfläche des  
wachsenden Kristalls und werden durch weitere Wasserstoffabstraktion und darauf folgende Ver-  
knüpfung mit benachbarten Kohlenstoffatomen in das Diamantgitter eingebaut. Der in diesen Gemis-  
chen vorhandene atomare Wasserstoff, welcher durch Teilchenkollisionen im Plasma oder thermi-  
sche Zersetzung entsteht, erfüllt die Aufgabe, den thermodynamisch bevorzugt entstehenden Graphit  
zu zersetzen, wodurch die Bildung des metastabilen Diamant bevorzugt wird.[87]

In wasserstoffarmen Gasgemischen wurde bei hohen Kohlenstoffanteilen die Bildung von Graphit-  
schichten oder bestenfalls vereinzelt Diamantkristalliten in Graphitmatrix[88, 89] beobachtet, was  
einer hohen Konzentration von Kohlenstoffdimeren zugeschrieben wird,[90] welche bei der Subli-  
mation von Graphit oder im Mikrowellenplasma aus Kohlenwasserstoffen entstehen können. Wird  
hingegen der Kohlenwasserstoffanteil gegenüber Argon sehr klein gehalten, so entstehen nanokris-  
talline Diamantfilme, da es hier nicht bereits in der Gasphase zur Bildung von Kohlenstoffclustern  
kommen kann.[86]

Bei der systematischen Untersuchung des Einflusses von verdünnenden Edelgasen auf das Dia-  
mantwachstum aus  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$  Gemischen im MPACVD - Prozess[91] zeigte sich, dass mit zuneh-  
mender Argonkonzentration die Filmmorphologie von mikrokristallin mit säulenförmig angeordneten  
Kristalliten und einer Oberflächenrauigkeit von 425 nm zu amorphen nanokristallinen Filmen mit  
einer Oberflächenrauigkeit von 18 nm wechselt, wie in Abbildung 22 zu sehen ist.

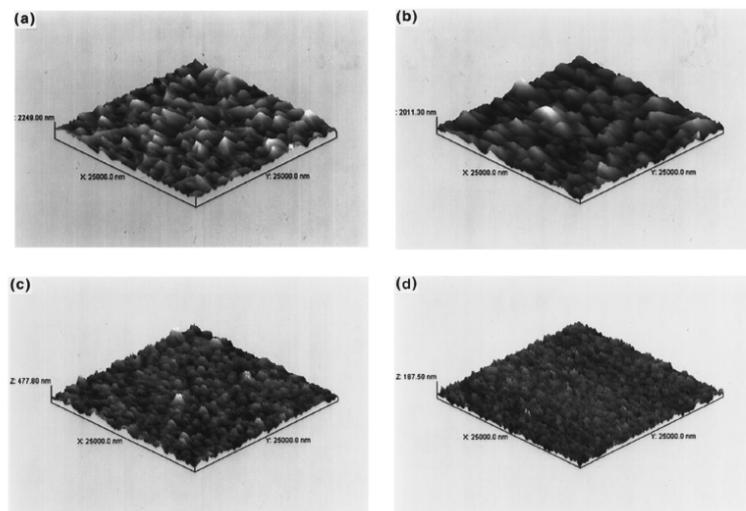


Abbildung 22: AFM scans von Diamantfilmen, die per MPACVD aus Gasgemischen unterschied-  
lichem Argonanteil erzeugt wurden. Gut zu sehen ist die abnehmende Rauigkeit  
und Kristallitgröße mit zunehmender Ar-Konzentration: a)  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1:97:2$ ;  
b)  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1:39:60$ ; c)  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1:9:90$ ; d)  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1:2:97$ . Abbildung  
aus[91]

Bei der Untersuchung wurden bei gleichbleibendem Methananteil von 1 % die Wasserstoff und  
Argonanteile von 97 % : 2 % bis 0 % : 99 % variiert. Ramanspektren zeigen, dass ab einer Argon-  
konzentration von 90 % nanokristalline Diamantfilme entstehen, während bei geringeren Ar - Anteilen  
in den SEM - Querschnitten in Abbildung 23 noch mikrokristalline Filme mit säulenartig angeordneten

Kristallen zu erkennen sind. Jedoch ist bereits ab 20 % Ar ein vermehrtes Wachstum kleinerer, nanometergroßer sekundärer Diamantkristalle zu beobachten, während der Anteil von Mikrokristallen mit steigender Ar-Konzentration beständig abnimmt. [91, 86]

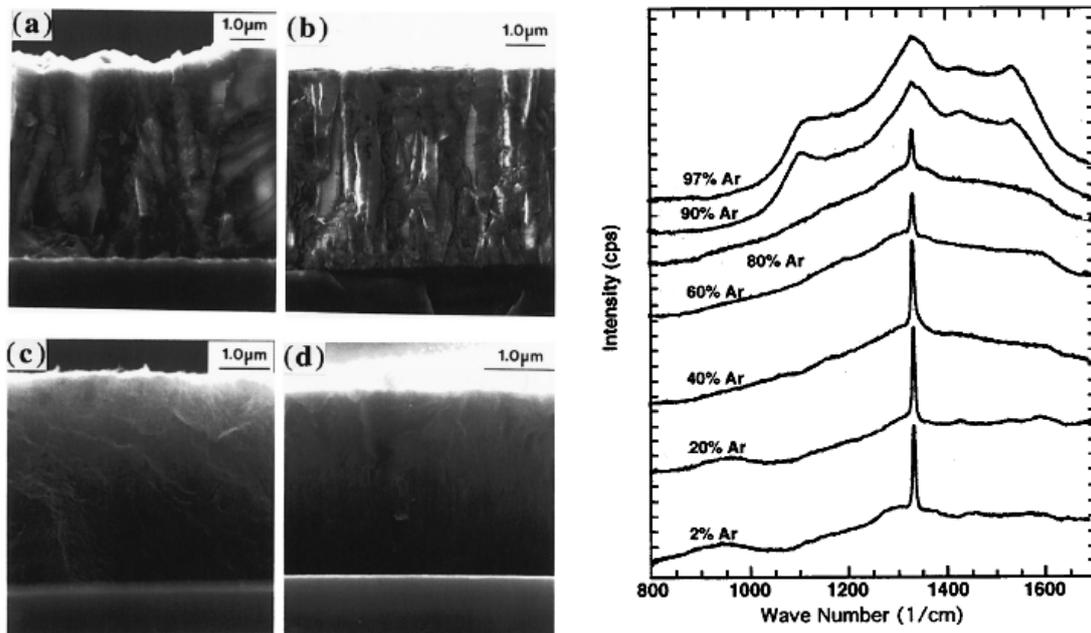


Abbildung 23: SEM Querschnitte (links) und Ramanspektren (rechts) von Diamantfilmen unterschiedlich zusammengesetzter MPACVD Gasmische. Bei abnehmender Wasserstoffkonzentration von a) 97 %; b) 19 %; c) 9 % und d) 0 % ist der Übergang von mikrometergroßen säulenartig angeordneten Kristallen zu amorphen nanokristallinen Filmen gut zu beobachten. In den Ramanspektren ist deutlich die durch kleiner werdende Kristallite bedingte Veränderung der Ramanstreuung zu sehen. Abbildungen aus[86]

Der Übergang von Mikro- zu Nanokristallinität kann dadurch erklärt werden, dass mit abnehmender Wasserstoffkonzentration im Plasma zusehends die Methylradikale von Kohlenstoffdimeren als hauptsächlich für das Kristallwachstum verantwortlicher Spezies abgelöst werden. Aus quantenmechanischen Berechnungen konnte von *Redfern* et al. [92] ein auf  $C_2$  basierender exothermer Wachstumsmechanismus abgeleitet werden, bei welchem Kohlenstoffdimere in C-H Bindungen an der Kristalloberfläche insertieren und anschließend mit benachbarten Kohlenstoffatomen Verknüpfungen bilden (siehe Abbildung (24)).

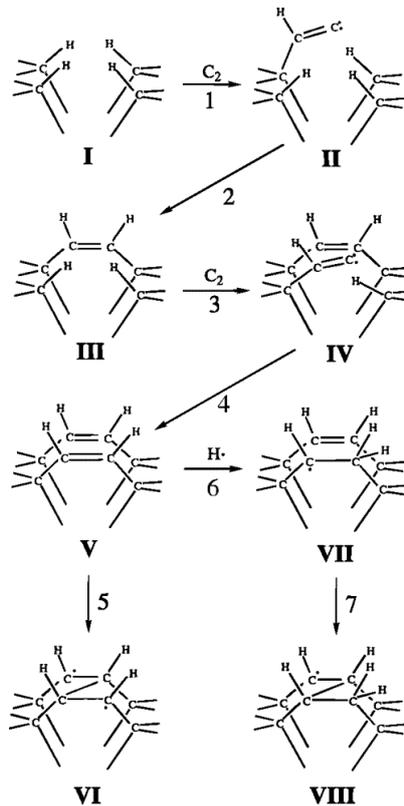


Abbildung 24: Insertions- und Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffdimeren in wasserstoffarmem CVD Plasma. Abbildung aus[92]

Spektroskopische Untersuchungen[84] mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) und Breitbandabsorptionsspektroskopie (BAS) belegen das Vorhandensein von Kohlenstoffdimeren in den  $Ar/H_2/CH_4$  (97:2:1) Plasmen und erlauben Rückschlüsse auf die Bildung der Dimere aus Methylradikalen über intermediär gebildetes Acetylen.

### 3.2 Mechanische Eigenschaften und Biokompatibilität

Diamant weist ein großes Spektrum positiver Eigenschaften auf, welche ihn zu einem begehrten Werkstoff machen. Zunächst denkt man wahrscheinlich an die sprichwörtliche Härte des Materials, welche mit für natürlichen Diamant im Bereich von 57 - 104 GPa nach Vickers liegt. Dieser Wert wird auch von im CVD-Verfahren hergestellten Diamanten nur geringfügig unterschritten (50 - 100 GPa nach Vickers).[93] Hinzu kommen der äußerst geringe Reibungskoeffizient von 0,05 - 0,15 (natürlich) bzw. 0,05 - 0,1[94, 95] für nanokristalline Filme, was sofort an eine Anwendung als extrem widerstandsfähige und reibungsarme Beschichtung aus NCD zum Beispiel für Schneid- und Fräswerkzeuge[96] oder jegliche Art von mechanisch stark belasteten Maschinenteilen[97] denken lässt. In Untersuchungen von *Almeida* et al. [98] zeigte sich kürzlich auch, dass nanokristalline Diamantschichten, die in einem gepulsten Mikrowellenplasma erzeugt wurden, nicht nur sehr abriebfest sind, sondern sich auch als Schutzschichten gegen Erosion durch den Impact harter Partikel eignen.

Die mit 2200 W/mK höchste Wärmeleitfähigkeit aller bisher bekannten Materialien macht Diamant ebenfalls zu einem interessanten Baustoff für die Wärmeableitung in der Mikroelektronik.[99]

Für Anwendungen im Bereich Chemie oder Biochemie ist bedeutsam, dass Diamant aufgrund der  $sp^3$  Hybridisierung der Kohlenstoffatome nicht nur mechanisch äußerst widerstandsfähig ist, sondern auch chemisch inert und erstaunlich biokompatibel ist.[100] Dies wurde bereits in einer Reihe

von Studien gezeigt, in denen das Verhalten von Zellen auf den Oberflächen von Diamantschichten und in Gegenwart von Diamantpartikeln beobachtet wurde. So ergab der Vergleich von von Titan, chirurgischem Stahl, Kupfer und CVD Diamantschichten, dass auf letzteren nur unwesentlich mehr des Entzündungen verursachenden Proteins Fibrinogen adsorbiert, als auf den herkömmlich für Implantate verwendeten Stahl- oder Titanoberflächen.[8] Die Biokompatibilität von (Poly)urethan beschichteten Diamantsubstraten[101] ist bereits bekannt, aber selbstverständlich ist es gerade für die Verwendung von Implantaten oder Meßgeräten mit Diamantüberzug wichtig, zu wissen, wie Zellen auf unbehandelte Diamantoberflächen reagieren. *Chong et al.* [102] untersuchten hierzu die Adhäsion von Fibroblasten, so genannten NHDF Zellen (normal human dermal fibroblasts), auf mikro- und ultrananokristallinen Diamantoberflächen und verglichen das Wachstumsverhalten dieser Zellkulturen auf H- und O-terminiertem Diamant. Es zeigte sich, daß aufgrund seiner geringeren Rauigkeit UNCD inhärent biokompatibler als MCD ist und Zellen aufgrund der Hydrophilie des Materials am besten auf O-terminiertem Diamant haften. Hervorzuheben ist jedoch besonders, dass keines der Diamantmaterialien Cytotoxizität zeigte und die Zellmembranen bei allen Experimenten unbeschädigt blieben. Auch für Diamantnanopartikel im Größenbereich von 2 - 10 nm wurden Studien zur Cytotoxizität durchgeführt. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion über die vermutete Gesundheitsgefährdung durch Nanopartikel relevant. Zumindest im Kontakt mit Zellkulturen konnte weder festgestellt werden, dass UNCD Partikel Zellen schädigen, noch potentiell schädliche reaktive Sauerstoffspezies freisetzen.[103]

### 3.3 Elektronische Eigenschaften

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften ist bereits klar ersichtlich, dass nano- und ultrananokristalliner Diamant ein herausragendes Material für passive Beschichtungen ist. Zusätzlich ist diese Klasse von CVD Diamant allerdings durch eine Eigenart ihrer Entstehung geeignet, als Basis für Sensoren und Elektroden, zu fungieren. Diese werden in Abschnitt 4.2.2 auf Seite 35 eingehender beschrieben.

Mit zunehmendem Argongehalt im Synthesegasgemisch verringert sich bekanntermaßen nicht nur die Größe und Ordnung der Diamantkristallite, sondern der Anteil an  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff in den Korngrenzen der abgeschiedenen Schicht erhöht sich auf bis zu 10 %.[91, 86] Der Grund hierfür sind Wachstumsdefekte, die durch das hohe Aufkommen von Kristallisationskeimen in solchen Gasgemischen zustande kommen.

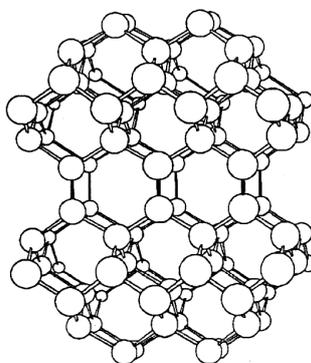


Abbildung 25:  $sp^2$ -hybridisierte Korngrenze zwischen zwei Diamantkristalliten in UNCD. Abbildung aus [86]

Diamant ist aufgrund seiner  $sp^3$  Hybridisierung ein Isolator und weist eine Bandlücke von 5,47 eV auf. Durch geeignete Dotierungsverfahren (siehe Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2) können jedoch sowohl ultrananokristalline Filme, als auch Schichten aus größeren Kristallen leitfähig gemacht werden. Elektroden aus dotiertem Diamant zeichnen sich sowohl durch sehr hohe Überpotentiale bei der Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff[93, 104] und Halogenen[105] und ein weites Potentialfenster von -0,75 V bis 2,35 V aus, was sie für eine Vielzahl elektrochemischer und sensorischer Anwendungen eignet.[93]

### 3.3.1 n-Dotierung von UNCD

UNCD besteht aus 3 - 5 nm großen Diamantkristalliten, welche durch ca. 0,5 nm breite Korngrenzen aus einer ungeordneten  $sp^2 / sp^3$  hybridisierten Mischphase getrennt sind.[106, 86, 91] Die Zugabe von Stickstoff zum Synthesegas verändert zum einen die Morphologie der Filme, indem sowohl die Größe der Kristallite als auch Breite der Korngrenzen zunehmen, insbesondere verbessern sich aber die elektronischen Eigenschaften der Diamantschichten. Stickstoff ist bereits seit längerem als n-Typ Dotierungsmittel für mikrokristallinen Diamant[107] bekannt, jedoch ist das 1,7 eV[108] unterhalb des Leitungsbandes eingeführte Donorniveau für technische Anwendungen des Materials wenig geeignet. Bei der Synthese von ultrananokristallinem Diamant hingegen wird der Stickstoff in die Korngrenzen inkorporiert. Für Stickstoffgehalte von 1 - 20 % im Gasgemisch wurden von *Bhattacharyya* et al. [109] Konzentrationen von bis zu 0,2 %  $N_2$  in den Korngrenzen gefunden, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit der Filme bis auf  $143 \Omega^{-1}cm^{-1}$  führt. Durch den Stickstoff in den Korngrenzen werden zusätzliche elektronische Zustände eingeführt, welche das Fermi-Niveau in den Korngrenzen anheben. Festzuhalten ist im Fall von UNCD allerdings, dass dies keine klassische n-Dotierung durch den Stickstoff ist, da die Leitfähigkeit des Materials *zwischen* den Diamantkristalliten erhöht wird und nicht die Leitfähigkeit des Diamantmaterials.

Auf diese Weise können dann aber Leitfähigkeiten in UNCD erreicht werden, die ansonsten nur von bordotierten p-Typ Diamantschichten bekannt sind.[109] Somit ist es auch möglich UNCD als Elektrodenmaterial zu verwenden, was besonders im Bereich von *in-vivo* Biosensoren hilfreich sein wird, wo glatte Oberflächen für eine gute Bedeckung mit Zellen erforderlich sind.

### 3.3.2 p-Dotierung durch Bor

Diamantschichten können während des CVD Prozesses auch p-dotiert werden. In diesem Fall ist dies eine klassische Dotierung, bei der Fremdatome in das Kristallgitter des Diamanten eingebaut werden. Dies macht Bordotierung zur Methode der Wahl für Schichten mit wenig oder keinen Korngrenzen, wie nanokristallinen, mikrokristallinen oder sogar einkristallinen Diamant. Je nach Dotierungsgrad ( $10^{18}$  bis  $10^{21}$  Atome /  $cm^3$ ) weisen B dotierte Diamantfilme Widerstände zwischen  $10 k\Omega$  und  $10 m\Omega$  auf.[93]

### 3.3.3 Oberflächenkonduktivität durch Wasserstoffterminierung

Eine weitere, für diese Arbeit besonders wichtige Dotierungsmethode für Diamant ist die Oberflächen-transferdotierung[110, 111, 112] in wasserstoffterminiertem Diamant. Durch die Absättigung der Kohlenstoffatome an der Diamantoberfläche mit Wasserstoff entsteht ein permanentes Dipolmoment,

durch welches sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband von Diamant um 1,6 eV[112] angehoben werden. Hierdurch wird das Valenzbandminimum an der Diamantoberfläche über das chemische Potential von Elektrolyten, die in Kontakt mit der Oberfläche stehen gehoben, wodurch Elektronen vom Diamant in den Elektrolyt transferiert werden können.

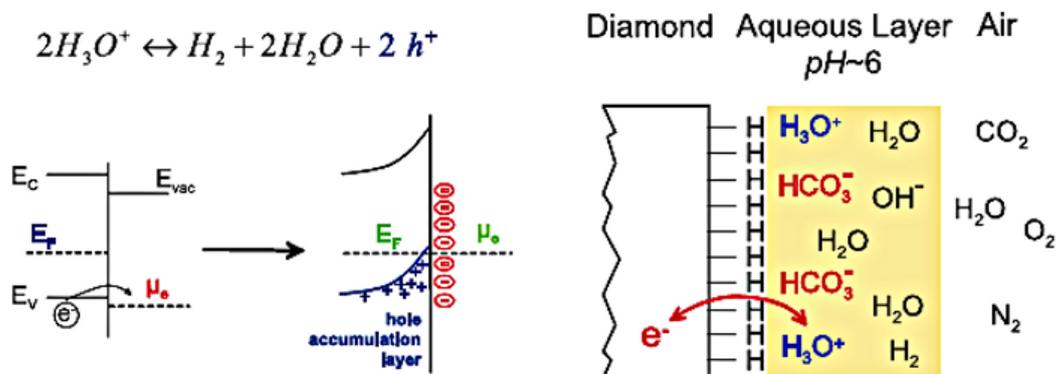
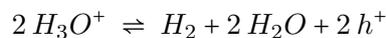


Abbildung 26: Oberflächentransferdotierung in H-terminiertem Diamant. Aufgrund der Polarität der C - H Bindungen wird das Valenzbandmaximum  $E_V$  über das Niveau des chemischen Potentials  $\mu_e$  des Elektrolyten in Kontakt mit der Oberfläche gehoben (links). Hierdurch kommt es zum Elektronentransfer in den Elektrolyten und im Fall von adsorbiertem Wasser zu einer Redoxreaktion mit  $H_3O^+$ . Die somit entstandenen Löcher werden durch Anionen in der Wasserschicht an der Diamantoberfläche gehalten (rechts). Abbildung aus [110]

An der Luft handelt es sich bei besagtem Elektrolyten um eine Schicht adsorbierten Wassers in welchem die Reaktion



abläuft. Aufgrund der Luftfeuchtigkeit sind Oberflächen von adsorbiertem Wasser bedeckt. Dieses ist durch atmosphärisches Kohlendioxid leicht sauer mit  $pH \sim 6$ . Daher ist die Triebkraft hinter dem Ladungstransfer das elektrochemische Potential des Redoxpaars Hydronium/Wasserstoff und der Elektronentransfer in die Adsorbatschicht führt zur Reduktion von Hydronium zu Wasserstoff und Wasser. Das im Wasser gelöste Hydrogencarbonat - Anion gleicht nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts die durch die im Diamant verbleibenen Löcher entstandene positive Ladung aus. Gleichzeitig führt dies zu einer Verzerrung der Bänder (siehe Abbildung 26 links), wodurch die Löcher an der Oberfläche gehalten werden und diese somit dotiert ist.[110, 111]

Diese Form der Übertragung von Elektronen ist nicht auf Elektrolyte beschränkt, sondern ist auch die Triebkraft für die Reduktion der Phenyl- und Biphenyldiazoniumsalze, deren Monolagen in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

## 4 Sensoren

### 4.1 Eigenschaften und Anforderungen

Erkenntnisse über chemische (und auch beliebige andere) Systeme lassen sich nur gewinnen, indem man die darin enthaltenen Informationen interpretiert. Dies geschieht entlang des von *Danzer* [113] beschriebenen chemischen Meßprozesses, in welchem die dem untersuchten System innewohnenden Signale aufgezeichnet, gegebenenfalls umgewandelt und schließlich ausgewertet werden. Hierbei ist das Zustandekommen der analytischen Signale ein mehrstufiger Prozess aus Signalentstehung, Auftreten des Signals, Signalaufnahme und Umwandlung, Signalaufzeichnung und zuletzt der Präsentation. Entstehen kann ein analytisch-chemisches Signal in Folge einer chemischen Reaktion, eines physikalischen Vorgangs wie zum Beispiel einer Fällung oder durch Wechselwirkung von Strahlung mit Materie.

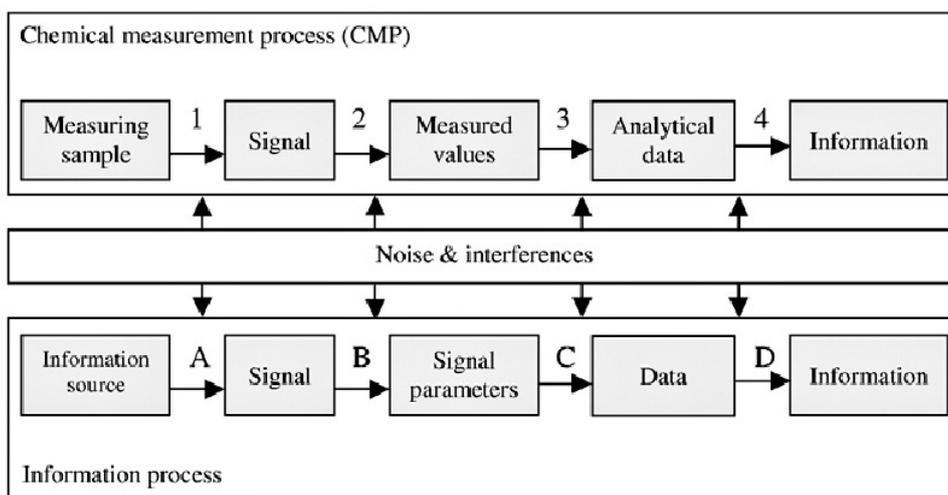


Abbildung 27: Chemischer Meßprozess nach Danzer: 1) Messung, 2) Signalvalidierung, 3) Kalibrierung/ Evaluierung, 4) Auswertung [aus [113]]

Bei der Signalaufnahme wird dieses in eine Form gebracht, welche elektrisch messbar und damit für die elektronische Datenverarbeitung nutzbar ist. Zugleich können die Signale auf diese Weise zeitabhängig erfasst werden.

Diese Signalaufnahme erfolgt mit Hilfe von Sensoren (lat. *sentire*: wahrnehmen, fühlen), also Bauelementen, welche in der Lage sind, einen äußeren Reiz in ein meßbares Signal zu überführen. Dies geschieht oft mit Hilfe eines Meßwandlers in der selben Baueinheit mit dem Rezeptor, welcher spezifisch auf einen Stimulus reagiert. Begrifflich abgegrenzt werden müssen Detektoren, welche nur die Anwesenheit eines Analyten oder Stimulus messen, aber anders als Sensoren keine quantitativen Aussagen ermöglichen.

### 4.2 Biosensoren

Ein Biosensor ist ein physikalisch-chemischer oder physikalisch-chemisch-biologischer Sensor, welcher dazu dient, ein Biomolekül, einen Organismus oder einen biologischen Prozeß zu messen.[114] Die Art des Biosensors wird von den spezifischen Eigenschaften des Rezeptormoleküls bestimmt. Man kann daher grob eine Unterteilung in katalytische oder enzymbasierte Biosensoren, affinitätsba-

sierte Biosensoren und DNA -basierte Biosensoren vornehmen. Katalytische Sensoren funktionieren aufgrund der Substratspezifität von Enzymen und der chemischen Reaktionen bei der Umwandlung der Substrate. Affinitätsbasierte Biosensoren messen die Bildung eines Komplexes aus dem Rezeptormolekül und dem Analyten, wie z.B. bei so genannten Immunosensoren die Komplexe aus Antigenen im Analyten und den dazu spezifischen Antikörpern auf dem Sensor. Da die Nachweisreaktionen in der Regel an einer fest/flüssig Grenzfläche stattfinden, ist es für die Funktion von Biosensoren wichtig, dass des Rezeptormoleküle stabil auf dem Sensor verankert werden, ohne dabei ihre Wirksamkeit zu verlieren. Die Immobilisierungstechniken können hierbei in zwei Kategorien - kovalent und nichtkovalent - eingeteilt werden. Aufgrund der Nachteile nichtkovalenter Immobilisierung, insbesondere der leicht reversiblen und meist unspezifischen Anbindung der Rezeptoren an die Sensoroberfläche, wird für den Aufbau der meisten Biosensoren der Ansatz der kovalenten Anbindung verfolgt.

Die Vielfalt an technischen Lösungen für den Aufbau von Sensoren in Kombination mit einer beinahe unendlichen Anzahl möglicher Analyten macht es unmöglich, einen umfassenden Überblick über diese Art von Meßgeräten zu geben. Es muß daher im Focus dieser Arbeit eine Beschränkung stattfinden auf eine Auswahl von Sensoren, welche entweder auf selbstorganisierten Monolagen, immobilisierten Biomolekülen, Diamantelektroden oder einer Kombination dieser Bestandteile basieren.

#### 4.2.1 Biosensoren auf Basis von SAMs

Selbstorganisierte Monolagen stellen eine gut geeignete Plattform für den Aufbau von Biosensoren dar, da es mit ihnen möglich ist, wohldefinierte und einheitliche Oberflächen mit einem breiten Spektrum funktioneller Gruppen[31], und unterschiedlichsten, einstellbaren Benetzungsverhalten[34] und Oberflächenenergien[37, 31] zu erzeugen. Durch die Vielzahl an möglichen Kopfgruppen und Mesogenen[16] steht für die Verankerung von Rezeptormolekülen eine Art „Baukastensystem“ zur Verfügung, welches eine Anpassung an das benötigte Sensormaterial und die gewünschten Einsatzbedingungen der Sensoren ermöglicht.

Tabelle 2: Übersicht zu Biosensoren auf Basis selbstorganisierter Monolagen

Rezeptor	Analyt	SAM - Typ	Elektrode	Sensorentyp	Referenz
Glucoseoxidase	Glucose	Thiol	Gold	Amperometrisch	[115, 116]
Glucoseoxidase	Glucose	Thiol	Gold	Impedometrisch	[117]
Carboxylgruppen	Dopamin	Thiol	Gold	Voltammetrisch	[118]
Bilirubinoxidase	Bilirubin	Thiol	Gold	Voltammetrisch	[119]
Antikörper	FMD Virus	Thiol	Gold	Affinitätsbasiert	[120]
Antikörper	Serumalbumin	Thiol	Gold	Affinitätsbasiert	[121]
Glutamatoxidase / HRP	Glutamat	Silan	SnO <sub>2</sub>	Amperometrisch	[122]
Fab	HCG	Thiol	Gold	Affinitätsbasiert	[123]
Antikörper	E. Coli	Silan	ITO	Affinitätsbasiert	[124]

Für einen sinnvollen Einsatz als Bindeglied zwischen Rezeptor und Signalwandler sollten SAMs folgende Kriterien erfüllen:

- Stabile Bindung zwischen SAM und Oberfläche des Signalwandlers
- Stabile Bindung zwischen Rezeptormolekül und SAM
- In elektrochemischen Sensoren: guter Elektronentransport zwischen Rezeptormolekül und Signalwandler
- Keine Beeinträchtigung der Aktivität des Rezeptormoleküls durch die Anbindung an die SAM

Um hinreichend fest auf dem Transducer verankerte Schichten zu erhalten, müssen Kopfgruppen ausgewählt werden, die kovalente oder zumindest ausreichend starke dative Bindungen mit der Substratoberfläche eingehen. Dies sind beispielsweise Organosilan basierte SAMs auf oxydischen Oberflächen[125, 124], welche durch Siloxanbindungen an das Substrat gebunden sind. Von Nachteil kann hier jedoch die nach dem selben Mechanismus ablaufende Bindung und Quervernetzung mit an der Substratoberfläche adsorbiertem Wasser[126] sein. In diesem Fall besteht zwischen nicht OH-terminierten Oberflächen und den Silanen auch keine echte chemische Bindung, was für die Stabilität eines Sensors ungünstig sein kann und sich auch negativ auf die Leistung von elektrochemischen Sensoren auswirken kann, da angenommen wird, dass der Elektronentransport durch chemisorbierte Systeme besser funktioniert, als durch physisorbierte Schichten.[127]

Eine weitere Spezies stabiler SAMs sind selbstverständlich die in Abschnitt 2.2 auf Seite 5 vorgestellten Organothioliol-SAMs auf Edelmetalloberflächen, welche abgesehen von ihrer relativ großen Bindungsenergie von 1,6 eV bzw. 145,4 kJ mol<sup>-1</sup>[16] insbesondere auch durch die hervorragende Leitfähigkeit des Goldsubstrats bestens für die Anwendung in elektrochemischen Sensoren geeignet sind. Bei Alkylthiol-SAMs auf Gold gilt dies jedoch mit einer wichtigen Einschränkung: Da in deren aliphatischem Mesogen der Elektronentransport nur durch Tunneln möglich ist und dieser mit zunehmender Länge des Moleküls gehemmt wird[128], müssen für den Elektronentransport zwischen Redoxenzymen und Transducer Mediatoren in Form redoxaktiver Moleküle, wie z.B. Ferrocen[129, 115] oder Meerrettichperoxidase[122] in die SAM integriert, bzw. als diffusiver Redoxmediator in Lösung zugegeben werden, damit das für die Nachweisreaktion benötigte Enzym Elektronen aufnehmen oder abgeben kann.

Anders bei SAMs mit einem konjugiertem Mesogen, wie z. B. Biphenylen oder (Oligo)phenylenvinylene. Diese sind aufgrund ihres konjugierten Elektronensystems deutlich leitfähiger[130].

Als spezifische Bindungen (siehe Abbildung 28 auf der nächsten Seite) zwischen selbstorganisierten Monolagen und den Rezeptormolekülen bieten sich, weil es sich bei den eingesetzten Biomolekülen häufig um Proteine oder Enzyme handelt, Peptidbindungen[121] mit z.B. den Aminogruppen von Lysin, den Carboxylgruppen in Glutaminsäure oder Asparaginsäure bzw. durch Thiol-En-Kupplungen erhaltene C-S Bindungen[112, 131] zwischen Cystein und Maleimid an. Weitere Kupplungsmöglichkeiten bestehen durch die Affinität zwischen Biotin und Streptavidin[132, 123] oder die Basenpaarung komplementärer DNA-Stränge[133]. Auch Diels-Alder Reaktionen zwischen Chinongruppen an einer Thiol SAM und Dienen[134] wurden vorgeschlagen und bieten zudem die Möglichkeit, den Kupplungsfortschritt amperometrisch zu beobachten, da im Laufe der Reaktion die redoxaktiven Chinone zu inaktiven Diels-Alder Produkten abgebaut werden. Die Einsatzmöglichkeiten von SAM-basierten Biosensoren sind weitreichend, daher soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Blick auf die vielfältigen Konstruktionen und Nachweismöglichkeiten dieser Meßfühler geworfen werden.

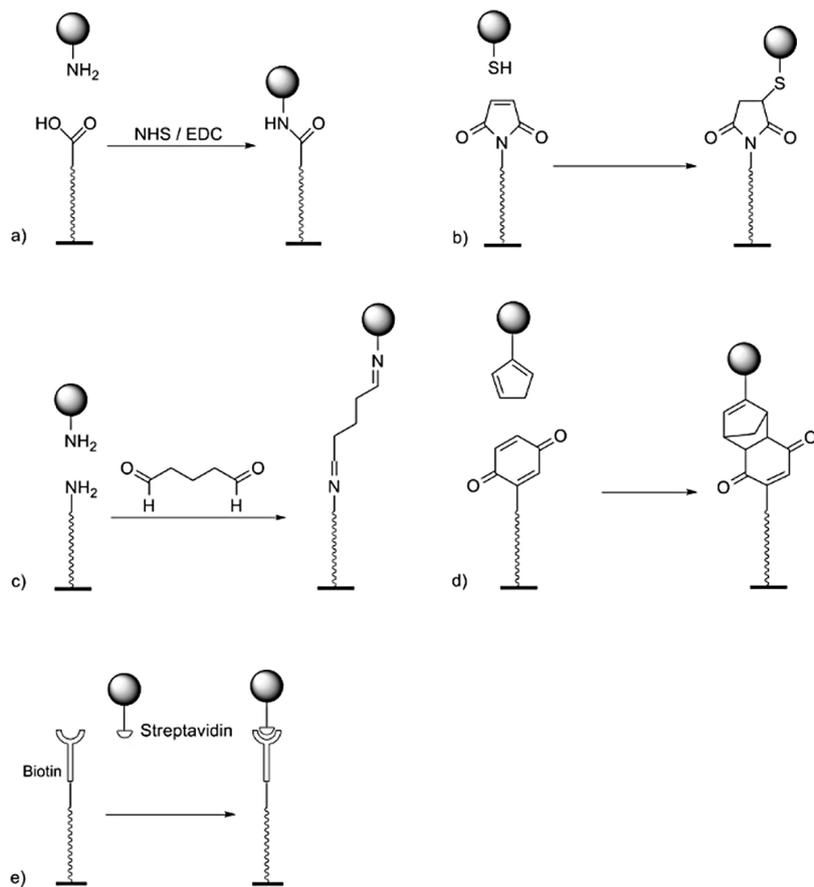


Abbildung 28: Schematische Darstellung von Methoden zur Kupplung von Rezeptormolekülen (z. B. Proteine, Enzyme, Antikörper) an selbstorganisierte Monolagen. a) Aktivierung von Carbonsäuren als Aktivester und Ausbildung von Peptidbindungen, b) Thiol-En Reaktion zwischen Maleimid und Sulfhydrylgruppen, c) Verknüpfung von Aminogruppen durch 1,5-Pentandial (Glutaraldehyd), d) Diels-Alder Reaktion, z.B. zwischen Chinoenen auf der SAM und Dienen, e) Verknüpfung durch Biotin/Streptavidin Affinität.

**4.2.1.1 Amperometrische Bestimmung von Glucose** Von großem Interesse aufgrund der weiten Verbreitung von Diabetes mellitus,[135] aber auch zur Prozesskontrolle in Biotechnologie[136] und Lebensmittelindustrie[137] sind Sensoren zur Bestimmung von Glucose. Der Nachweis von Glucose durch Biosensoren erfolgt enzymatisch mit Hilfe von Glucoseoxidase (GOx). Diese kann auf Graphitelektroden, welche durch Cyanurylchlorid modifiziert sind[138] kovalent gebunden werden. Eine andere Variante zur Immobilisierung von GOx auf Graphitelektroden wurde von *Brooks et al.* präsentiert. Hierzu wurde GOx mit Natriumperodat oxidiert und die so entstandenen Carboxylgruppen unter Bildung einer Schiff-Base mit auf Graphit adsorbiertem Hexadecylamin verknüpft.[136] Die Kupplung mit Cyanurylchlorid erfordert extensive Vorbereitung der Graphitelektroden, während im zweiten Fall die Rezeptormoleküle nur physisorbiert sind. Eine flexiblere und gleichzeitig einfachere Methode, um Glucosesensoren zu erhalten ist daher die Bindung von GOx an Thiol-SAMs auf Goldelektroden.

*Riklin und Willner* [115] verwendeten eine SAM aus Cysteamin HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, um darauf mehrere alternierende Lagen von *trans*-Stilben-(4,4'-Isothiocyanat)-2,2'-Disulfonsäure (DIDS) und GOx zu immobilisieren. Der heterobifunktionale Linker DIDS verknüpft über die Isothiocyanatgruppen die Amine von SAM und Enzymen und erlaubt gleichzeitig die Bildung von Sulfonsäureestern mit N-(2-methylferrocen)capronsäure als Mediator in einem amperometrischen Biosensor. Ein solches Array von Enzymmultilagen erhöht die Empfindlichkeit der Sensoren und kann leicht durch den Ein-

bau entsprechender Enzyme für den Nachweis weiterer Analyten, wie z.B. Acetylcholin[139] oder Bilirubin[119] modifiziert werden.

Thiobernsteinsäure SAMs auf Goldelektroden wurden von *Sherwedani et al.* [117] mit Hilfe von Trifluoressigsäureanhydrid als Säureanhydrid bzw. durch NHS/EDC als Aktivester aktiviert und über Lysin mit GOx verknüpft. Als Mediator wurde Parabenzochinon (PBQ) eingesetzt. Glucoseoxidase kann auch durch Quervernetzung mittels Glutaraldehyd auf Oberflächen immobilisiert werden. Durch die vorangehende Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit einer Bis(4-pyridyl)disulfid Monolage[116] lassen sich störende Redoxsignale von Ascorbinsäure, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid unterdrücken. Von Nachteil könnte hier jedoch die fehlende Verknüpfung zwischen SAM und Protein sein.

**4.2.1.2 Weitere amperometrische Biosensoren** Ein weiterer Fall, bei dem durch Einsatz einer selbstorganisierten Monolage die Selektivität eines Sensors verbessert wird, ist die amperometrische Messung von Dopamin in Gegenwart von Ascorbinsäure. Diese wird bei  $pH \sim 7$  von der negativ geladenen Oberfläche an einer durch  $\omega$ -Mercaptoalkylcarbonsäuren funktionalisierten Goldoberfläche abgestoßen, während das positiv geladene Dopamin angezogen wird. Dies führt zu einer deutlichen Trennung der oxidativen Signale der beiden Stoffe, was die Bestimmung von Dopamin neben Ascorbinsäure erleichtert. Der Elektronentransfer für beide Redoxreaktionen wird andererseits durch die Alkyl-SAM gehemmt, so dass von *Malem et al.* [118] ein Optimum zwischen Reaktionshemmung und Signalauftrennung für HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COOH gefunden wurde. Eine Bestimmung von Dopamin neben einem großen Überschuss von Ascorbinsäure ist ebenfalls bei  $pH \sim 2$  durch die positive Ladung der NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Gruppen an Cysteamin SAMs möglich.[140]

Ein Bienzymssystem aus Meerrettichperoxidase und Glutamatoxidase, welches durch Glutaraldehyd an eine  $\alpha$ - $\omega$  Aminopropyltriethoxysilan (APTES) SAM auf Zinndioxid gebunden ist, erwies sich in Studien von *Yoshida et al.* [122] bei Konzentrationen von unter 10<sup>-4</sup> M Glutaminsäure als gleichwertig zu Sensoren, in denen die beiden Enzyme unspezifisch in einer Schicht aus Polypyrrol gekapselt sind. Bei höheren Konzentrationen lag der Signaloutput aufgrund der geringeren Menge an immobilisierten Enzymen niedriger als in dem HRP/GLOD/Ppy System. Die Substratspezifität des SAM-Sensors ist jedoch gleich, darüber hinaus ermöglicht der genau definierte und sequentielle Aufbau der Silansensoren auch Untersuchungen über die Auswirkungen der Anordnung der Enzyme auf der Oberfläche.

**4.2.1.3 Affinitätsbasierte Sensoren** Affinitätsbasierte Sensoren machen sich die substratspezifische Wechselwirkung zwischen einem Antikörper und dem zu ihm passenden Antigen zunutze. Damit ist auch der Nachweis ganzer, lebender Zellen möglich, wie zum Beispiel E. coli Bakterien durch eine antikörpermodifizierte (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilan Monolage auf Indiumzinnoxid (ITO).[124]

Gemischte SAMs haben sich als besonders brauchbar für den Aufbau von Affinitätssensoren erwiesen:[121] Beim Vergleich eines kommerziell erhältlichen affinitätsbasierten Systems aus einer homogenen Dextranoberfläche mit einem System aus 5 % 16-Mercapto-1-hexadecansäure/95 % 11-Mercapto-1-undecanol bzw. einer homogenen 2-(2-(2-(6-Mercaptohexyloxy)ethoxy)ethoxy)ethanol SAM war es mit der gemischten Monolage noch möglich, 100 ng/mL Humanserumalbumin neben einem großen Überschuss nichtspezifisch bindender Proteine zu detektieren, was weder mit der homogenen SAM, noch mit Dextran möglich war.

## 4.2.2 Diamant als Elektrode / Trägermaterial für Biosensoren

Aufgrund der sehr guten (Abschnitt 3 auf Seite 22) Materialeigenschaften des Diamants ist es nicht verwunderlich, dass Schichten aus CVD Diamant Verwendung als Transducer in verschiedenen Sensorsystemen gefunden haben. Die im vorangegangenen Abschnitt erwähnten Klassen von Sensoren finden sich alle auch mit Diamant als Basismaterial wieder. Unterschiede bestehen in Details bei der chemischen Funktionalisierung der Diamantoberfläche, da sich deren Chemie von den bisher besprochenen Graphit-, Metall- oder Metalloxidoberflächen unterscheidet.

Als Folge seiner  $sp^3$  Hybridisierung ist Diamant äußerst reaktionsträge, was zwar einerseits zu seinen positiven Eigenschaften, wie z.B. seine Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen, aggressiven Chemikalien und insbesondere seine Biokompatibilität führt, aber andererseits ein Hindernis darstellt beim Versuch, Diamant mit funktionellen Beschichtungen für (Bio)sensoren zu versehen. Die Aktivierung von Diamantoberflächen zur weitergehenden Funktionalisierung ist jedoch durch Plasmabehandlung, photochemisch und in einigen Fällen auch naßchemisch möglich. Die meisten Verfahren, Diamantoberflächen zu funktionalisieren, sei es durch das Anbinden monomolekularer Schichten, oder Terminierung mit anderen Elementen oder funktionellen Gruppen, erfolgt ausgehend von wasserstoffterminiertem CVD Diamant. Methoden hierfür werden im Folgenden beschrieben - zunächst Verfahren, in denen die Diamantoberfläche direkt mit Elementen oder Funktionalitäten versehen („terminiert“) wird, anschließend Methoden, bei denen dünne, möglichst monomolekulare Schichten mit endständigen funktionellen Gruppen angekuppelt werden, durch welche ihrerseits Rezeptormoleküle für Sensoranwendungen immobilisiert werden.

**4.2.2.1 Oberflächenbehandlung durch Plasma** CVD Diamant ist aufgrund des Wasserstoffgehalts im Gasgemisch bei seiner Herstellung[86, 141, 73] von Haus aus wasserstoffterminiert.[142] Es können aber auch bereits bestehende Diamantoberflächen nachträglich in einem reinen Wasserstoffplasma H-terminiert werden.

Durch Behandlung in Sauerstoffplasma erhält man Diamantoberflächen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Hierbei handelt es sich um Hydroxy-, Carbonyl- und Ethergruppen[143] in unterschiedlichen Anteilen, da die Entstehung einzelner Kohlenstoff-Sauerstoffspezies von der Orientierung der Kristallitoberflächen abhängt.[142] Auf Diamant <100> finden sich nach O-Terminierung Ether und Carbonyle[144], auf (111) orientierten Kristalloberflächen Ether.[145]

Eine Oberflächenmodifikation durch Tetrafluormethan-Helium-[146] und Ammoniakplasmabehandlung[147] sind ebenfalls möglich und ergeben fluor- bzw. aminoterminierte Oberflächen. Fluorterminierte Diamantelektroden weisen eine nochmals 1 V höhere Überspannung gegenüber der Entwicklung von Wasserstoff auf, was sie für Arbeiten in wässrigem Medium bei sehr negativen Potentialen sehr geeignet macht.[148, 147] Auf den aminierten Diamantoberflächen können z.B. nach den in Abbildung 28 gezeigten Reaktionen Biomoleküle gebunden werden.

**4.2.2.2 Photochemische Behandlung** *Takahashi et al.*[149] entwickelten ein Verfahren zur Carboxylierung von H-terminiertem Diamant, bei dem das Substrat durch UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe zunächst in  $Cl_2$  chloriniert und anschließend mit Ammoniak aminiert wird. Im letzten Schritt werden die Amine an der Oberfläche mit Succinylchlorid umgesetzt, was zu freien COOH-Gruppen auf dem Substrat führt.

Während die Erzeugung von Carbonsäuren und Carbonylen auf Diamant nach den oben beschriebenen Plasmamethoden sicherlich auf direkterem Wege zu erhalten sind, sind die photochemisch

erzeugten intermediären chlor- und aminotermierten Oberflächen möglicherweise eine gute Alternative zu Plasmafunktionalisierungen.

**4.2.2.3 Naßchemische Behandlung** Obwohl durch die Reaktionsträgheit von Diamant Plasma-behandlungen oder Photochemie die vielseitigsten und am häufigsten eingesetzten Methoden zur direkten Oberflächenmodifikation von Diamant sind, existieren hierzu auch einige Verfahren in wässrigem Medium. Durch Umsetzen von Diamant mit wässriger Peroxomonoschwefelsäure (sog. „Piranha-Lösung“) werden auf der Oberfläche vereinzelte Carbonyl- und OH-Gruppen generiert. Dies ist für die Hydrophilisierung der Oberfläche und den Fall, dass nur wenige reaktive Positionen benötigt werden ausreichend, genügt allerdings nicht, wenn der Bedarf an einer homogen O bzw. OH-terminierten Oberfläche besteht.[150]

Im Fall, dass ein sehr großes Oberflächen/Volumenverhältnis vorliegt, wie zum Beispiel bei Diamantpulver kann dieses nach einer Methode von *Ushizawa et al.* durch Nitriersäure innerhalb von 24 h oxidiert werden. Durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  wurden oberflächengebundene Säurechloride erzeugt, welche die Verknüpfung mit weiteren Molekülen, z.B. Thymidin ermöglichen.[151] Auf Diamantschichten konnte diese Art der Oberflächenfunktionalisierung jedoch nicht erzielt werden.[112]

**4.2.2.4 Anbindung von Rezeptormolekülen durch Linker, Beispiele für Sensoren**  $\omega$ -Alkene reagieren bei UV-Strahlung mit der Oberfläche von wasserstoffterminiertem Diamant, wobei kovalent gebundene Alkan-Monolagen entstehen. Durch Trifluoressigsäure geschütztes 10-amino-dec-1-en (TFAAD) wurde durch spin-coating auf H-terminierten Diamant aufgebracht und mit UV-Strahlung von  $\lambda = 254 \text{ nm}$  bestrahlt. Ermöglicht wird das Grafting von endständigen Alkenen auf H-terminierten Diamant durch die negative Elektronenaffinität der wasserstoffterminierten Oberfläche. Normalerweise wird zur Erzeugung eines Photostroms aus Diamant eine Energie von mindestens 5,47 eV, entsprechend der Bandlücke von Diamant, benötigt. Durch die Wasserstoffterminierung ist es jedoch möglich, bereits bei kleineren Energien von ca. 4,5 eV, also eben durch Photonen mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  Elektronen aus dem Valenzbandmaximum in Vakuumzustände anzuregen, wobei Löcher an der Diamantoberfläche zurückbleiben. Die freigesetzten Elektronen werden auf die Doppelbindung von TFAAD übertragen und das entstandene Nucleophil greift die Löcher an der Oberfläche unter Übertragung des Oberflächenprotons auf die TFAAD Kette an.[152, 153]

In AFM-Kratzexperimenten kann gezeigt werden, dass bei Bestrahlungszeiten von ca. 10 h dichte Monolagen aufrecht stehender TFAAD Moleküle von ca. 14 Å Länge entstehen. Bei längerer Bestrahlung kommt es durch Quervernetzung und 3D Wachstum zu Bildung wesentlich dickerer Multilagen (> 3 Molekülschichten).[154] Durch Abspaltung von Trifluoressigsäure wird die Aminogruppe entschützt und steht für die Anknüpfung von Rezeptormolekülen zur Verfügung.

Ein  $\text{H}_2\text{O}_2$  Sensor auf NCD wurde von *Rubio - Retama et al.* [155] durch Kuppeln von Meerrettichperoxidase (HRP, horseradish peroxidase) auf eine Aminoalkyl-Monolage hergestellt. Dieser wurde durch Impedanzspektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert und zeigte in einem Bereich von 0,1 bis 40 mM Peroxidkonzentrationen ein lineares Verhalten bei guter Langzeitstabilität und einem niedrigen Auslesepotential bezogen auf die Referenzelektrode.

Durch Anbinden von Einzelstrang-DNA (single stranded DNA, ssDNA) an TFAAD-modifizierten Diamant[100] kann die komplementäre DNA Sequenz in einer Lösung nachgewiesen werden. Infolge der Basenpaarung der beiden DNA Stränge entsteht auf der Elektrodenoberfläche eine sehr dichte Schicht, welche durch Fluoreszenzmikroskopie nachweisbar ist.[153, 154]

Für die Anbindung der Rezeptoren an die TFA - Monolage wurden verschiedene Ansätze verfolgt: Einfügen von Bernsteinsäureanhydrid,[155] um freie Carbonsäuren auf der Oberfläche zu erhalten, Verwendung des heterobifunktionalen Linkers SMCC[100] zur Kupplung von Thiol - modifizierter ssDNA, oder der Einsatz einer Alkencarbonsäure[112] anstelle eines Amins für das Photografting auf die Diamantoberfläche.

Mit Hilfe der bereits beschriebenen elektrochemischen Modifizierung H-terminierten Diamants wurde von *Yang et al.* ein Nitrophenyldiazoniumsalz an eine Diamantelektrode gebunden.[131] Dessen Nitrogruppen wurden ebenfalls elektrochemisch reduziert und die entstandenen Aminogruppen mit dem Linker SMCC versehen, wodurch die Anbindung von ssDNA - Thiol ermöglicht wurde.

Dieser Typ von Sensor erlaubt es, zur gebundenen ssDNA komplementäre Stränge zu detektieren, da nach deren Anbindung eine sehr dichte Schicht auf der Elektrodenoberfläche gebildet wird. Hierdurch wird der Elektronentransfer für den  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$  Redoxprozess in der umgebenden Kaliumhexacyanoferratlösung unterdrückt, was sich in einer Abschwächung des Signals bemerkbar macht. Ohne komplementäre DNA bzw. mit Mismatch - DNA kommt es zu keiner bzw. einer deutlich kleineren Signalabschwächung.

## 5 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollte die Modifikation von wasserstoffterminiertem Diamant durch chemische Reduktion von aromatischen Diazoniumsalzen erforscht werden. Ausgehend von vorangegangenen Untersuchungen zu Nitrobiphenyl[5] und diversen Phenyl-SAMs[7] in dieser Arbeitsgruppe sollte ein breites Spektrum von 4-substituierten Biphenyl- und Phenylidiazoniumsalzen synthetisiert werden und die mit ihnen erzeugten Schichten nach ihrem Benetzungsverhalten, der erhaltenen Schichtdicke und der Belegungsdichte charakterisiert werden. Die Charakterisierung der Oberflächen sollte durch Kontaktwinkelanalyse, Rasterkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie vorgenommen werden. Die zu synthetisierenden Verbindungen zeichneten sich durch die aufgrund ihrer Endgruppen ( $X = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{CHO}, \text{OH}, \text{COOH}$ ) hervorgerufenen unterschiedlichen Dipolmomente und Oberflächenenergien der SAMs aus. Für die Biphenylverbindungen sollte ein optimierter Syntheseweg, insbesondere im Reduktionsschritt von 4-X-4'-nitrobiphenyl zu 4-X-4'-aminobiphenyl gefunden werden. Die bei der Charakterisierung der SAMs gewonnenen Daten sollten zuletzt mit den bekannten Messwerten der homologen Biphenylmonolagen auf Gold[31] verglichen werden.

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war die erzeugten Monolagen chemisch weiter zu funktionalisieren, um Oberflächeneigenschaften gezielt zu verändern und funktionale Moleküle auf den Oberflächen zu immobilisieren. Die hierfür untersuchten FGI waren Oxidation, Reduktion und die Desalkylierung von Phenylethern. Insbesondere lag es im Focus der Bemühungen, eine Bottom-up Strategie zu entwickeln, nach der ein H-terminiertes Diamantsubstrat in ein Modellsystem eines funktionsfähigen Biosensors umgewandelt werden kann. Die hierzu unternommenen Schritte sollten die Herstellung einer aromatischen SAM, gegebenenfalls deren chemische Aktivierung und zuletzt die Immobilisierung eines Rezeptormoleküls und die Überprüfung von dessen Aktivität als Sensor mit Hilfe von Cyclovoltammetrie sein.

## 6 Material und Methoden

### 6.1 Diamantsubstrate, Lösungsmittel und Reagenzien

Als Diamantsubstrate dienten nanokristalline und ultrananokristalline Filme auf Silicium, sowie polierter einkristalliner CVD-Diamant. Die Wasserstoffterminierung der Proben erfolgte am Walter-Schottky-Institut der TU München im Arbeitskreis von Prof. Martin Stutzmann, im Fall der UNCD Substrate durch eine Hot-Filament-Anlage, nanokristalline und einkristalline Substrate wurden durch mikrowellenunterstützte Wasserstoffplasmabehandlung terminiert. Zum Reinigen der Oberflächen

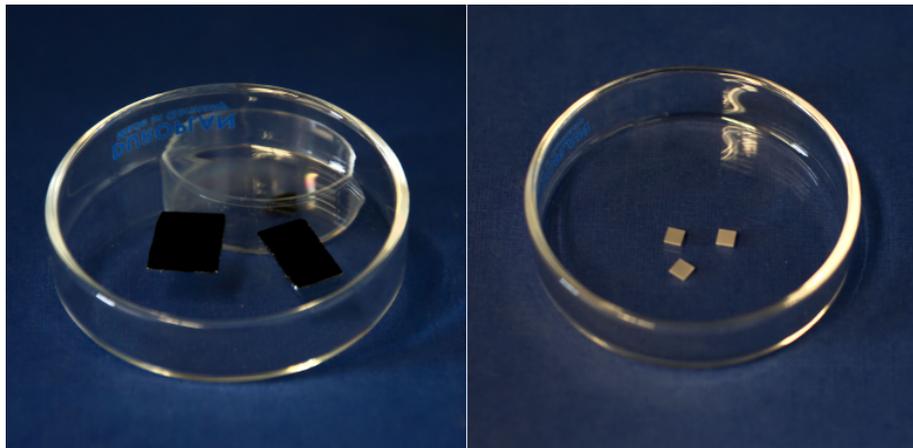


Abbildung 29: Diamantsubstrate zur Charakterisierung von Phenyl- und Biphenyl SAMs. Links: Ultrananokristalline Diamantfilme auf Silicium. Rechts: Einkristalline CVD-Diamant Substrate.

wurden die Lösungsmittel Ethanol, Ethylacetat, Aceton, Acetonitril verwendet. Die Oberflächenfunktionalisierungen wurden in trockenem ( $H_2O < 50$  ppm) Acetonitril durchgeführt. Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Toluol wurden in einem *Braun SPS-800 solvent purification system* getrocknet. Entionisiertes Wasser ( $R = 18,2 M\Omega \cdot cm$ ) stammte aus einem *Millipore Direct-Q3 Ultrapure Water System*.

### 6.2 Kontaktwinkelanalyse

Festkörperoberflächen und damit auch die Oberflächen selbstorganisierter Monolagen können anhand ihres Benetzungsverhaltens charakterisiert werden, da der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitropfens, welcher auf der Oberfläche sitzt, von der freien Energie dieser Oberfläche bestimmt wird. Dieser Zusammenhang wird von der Young-Gleichung ausgedrückt:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} + \gamma_{SL}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} + \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Dies bedeutet, dass an einem Punkt, an dem drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) in thermodynamischem Gleichgewicht stehen die Projektion des Vektors von freier Energie an der Flüssig-Gas Grenzfläche  $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$  gleich der Vektorsumme der freien Energien an der Feststoff-Gas  $\gamma_{SV}$  und der Feststoff-Flüssigkeitsgrenzfläche  $\gamma_{SL}$  ist. Durch Umformen nach  $\cos\theta$  lässt sich hieraus der Kontaktwinkel bestimmen.[156] In der Praxis wird jedoch anhand des gemessenen Kontaktwinkels die

Oberflächenenergie[31] bestimmt bzw. auf die Ordnung[157] innerhalb der SAM zurückgeschlossen. Der Kontaktwinkel kann auf verschiedene Weisen bestimmt werden: an einem stationären Tropfen

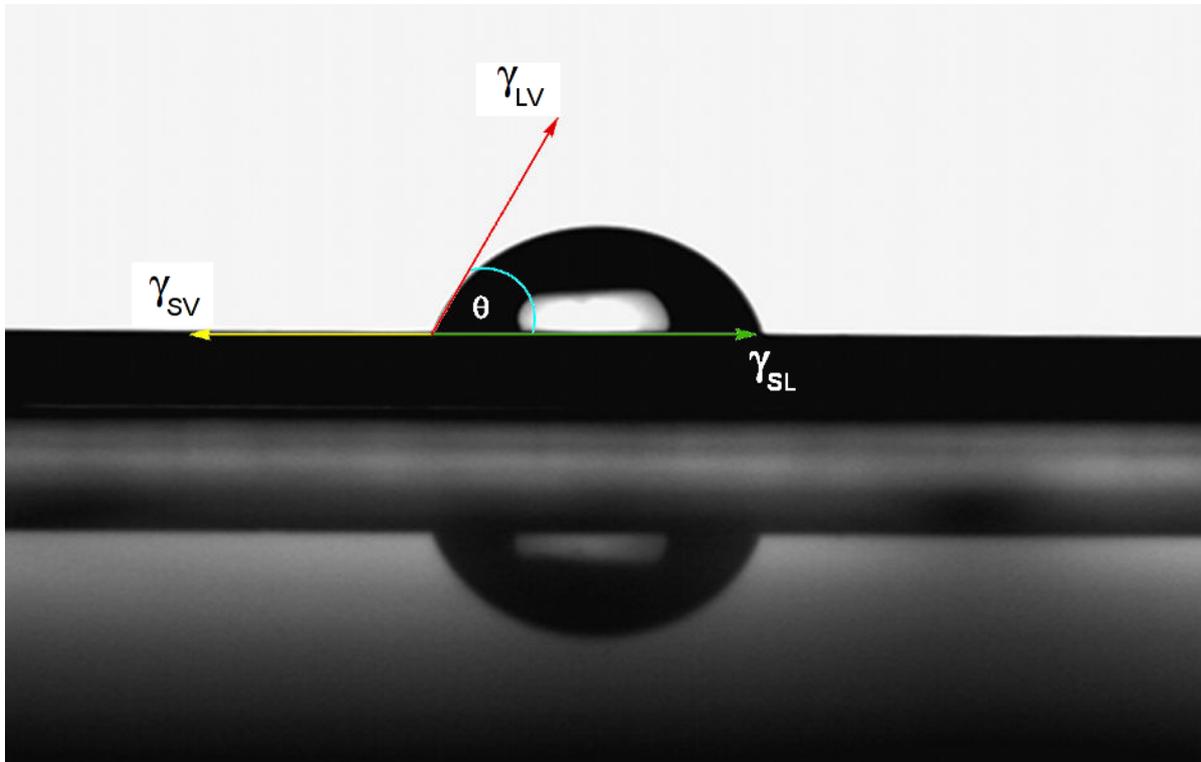


Abbildung 30: Aufnahme eines Wassertropfens auf einer modifizierten Diamantoberfläche mit schematischer Darstellung der Vektoren der freien Grenzflächenenergien  $\gamma$  und des durch sie bestimmten Kontaktwinkels  $\theta$ .

(statischer Kontaktwinkel), oder als dynamischer Kontaktwinkel an einem wachsenden (Fortschreitewinkel  $\theta_{adv}$ ) oder schrumpfenden (Rückzugswinkel  $\theta_{red}$ ) Tropfen. Der Begriff der Stationarität des Kontaktwinkels ist hier nur auf die Bewegung des Tropfens zu beziehen, da sich der Kontaktwinkel eines sitzenden Tropfens infolge von Verdunstung und chemischer Reaktion bzw. Adsorption an der Oberfläche zeitlich durchaus verändern kann. Am Vorteilhaftesten sind daher Messungen des Fortschreitewinkels. Unter der Voraussetzung dass die Flussrate des nachströmenden Fluids  $5 \frac{\mu L}{s} < \frac{dV}{dt} < 15 \frac{\mu L}{s}$  beträgt, kann sich während des langsamen Wachsens des Tropfens beständig ein neues Kräftegleichgewicht an den immer neu gebildeten Grenzflächen einstellen. Meist unterscheidet sich der Rückzugswinkel deutlich vom Fortschreitewinkel und ist daher weniger gut geeignet, um Auskunft über die Oberflächenenergie zu geben. Aufgrund der Differenz zwischen Fortschreite- und Rückzugswinkel lassen sich jedoch Rückschlüsse auf die Ordnung innerhalb der SAM gewinnen.[158]

Das initiale Tropfenvolumen und die Flussrate des Wassers bei den Kontaktwinkelmessungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Steuerungssoftware des Kontaktwinkelmessgeräts festgelegt und für alle Messungen bei  $V = 2 \mu L$  und  $\frac{dV}{dt} = 10 \frac{\mu L}{s}$  beibehalten. Die stationären Tropfen wurden nach dem Absetzen auf dem Substrat sofort fotografiert und die Winkel aus den Fotos bestimmt. Von den wachsenden Tropfen wurden Filme aufgezeichnet, aus denen Standbilder für die Kontaktwinkelbestimmung herangezogen wurden. In jedem Fall erfolgte dann die rechnergestützte Bestimmung der Tropfenkontur aufgrund des Kontrasts zwischen dem hellen Hintergrund und dem dunkleren Tropfen. Im Schnittpunkt zwischen der Basislinie, d.h. der Substratoberfläche und dem Tropfenumriss wurde

durch die Software eine Tangente an den Umriss angelegt und der Kontaktwinkel zwischen Tangente und Basislinie gemessen. Auf diese Weise können aus jedem Tropfen zwei Kontaktwinkel auf der linken und rechten Tropfenseite bestimmt werden. Der Mittelwert aus diesen zwei Werten wurde als Messwert für den einzelnen Tropfen festgehalten. Für die Bestimmung der Kontaktwinkel der einzelnen SAMs wurden Messwerte an mehreren Stellen auf mehreren verschiedenen Substraten verwendet und gemittelt.

### 6.3 Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy, AFM*)

Rasterkraftmikroskopie ist eine hochauflösende mikroskopische Methode, die es erlaubt Strukturen bis in den Ångströmbereich wiederzugeben, Partikel[159] und sogar einzelne Moleküle[160, 161] zu manipulieren. Sie beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer Oberfläche und einer Abtastspitze an einem elastischen Spitzenhalter (Cantilever) durch elektrostatische, van - der - Waals, Kapillar- oder Bindungskräfte. Diese Wechselwirkungen bewirken bei ausreichend kleinem Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche eine Auslenkung des Cantilevers, welche durch einen Laserstrahl gemessen wird, der an der Oberseite des Cantilevers reflektiert wird. Durch die Bewegungen des Spitzenhalters wird der reflektierte Laserstrahl über eine in Quadranten aufgeteilte Photodiode bewegt. Vor jeder Messung wird das Lasersignal auf die Mitte der Diode zentriert, so dass während des Abtastens der Probe die horizontale und vertikale Auslenkung des Cantilevers aufgezeichnet und durch einen Rechner in ein dreidimensionales Bild der Oberfläche umgewandelt wird. Die Ober-

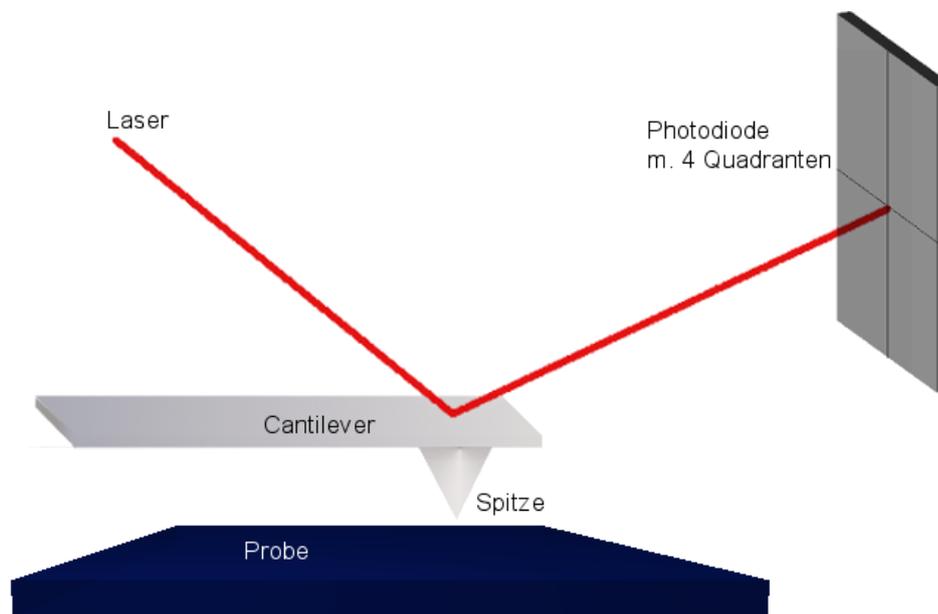


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Messanordnung in einem Rasterkraftmikroskop. Die von der Oberflächenmorphologie hervorgerufene Auslenkung der Spitze wird durch Reflexion eines Laserstrahls auf eine Vierquadranten - Photodiode übertragen und vom Rechner in ein Bild umgewandelt.

flächenabtastung kann nach zwei Methoden erfolgen: Entweder unter ständigem Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche (*contact mode*), oder indem der Cantilever während des Abtastens in seiner Resonanzfrequenz vibriert, so dass die Spitze während der Messung leicht auf die Oberfläche tippt

(*tapping mode*). Die Kraft mit der die Spitze auf die Oberfläche gedrückt wird bzw. in *tapping mode* die Entfernung des Nulldurchgangs der Oszillation von der Oberfläche wird als *amplitude setpoint* bezeichnet und kann an der Steuereinheit des Mikroskops vorgegeben werden. Dadurch wird festgelegt, bei welcher Stärke der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Spitze letztere abgelenkt wird. Bedingt durch die Morphologie der Oberfläche wird die Spitze daher in Bezug auf den mit der Photodiode eingestellten Nullpunkt bei Erhebungen früher und bei Vertiefungen später abgelenkt, wodurch man durch zeilenweise Abtasten ein dreidimensionales Bild der Oberfläche erhält.

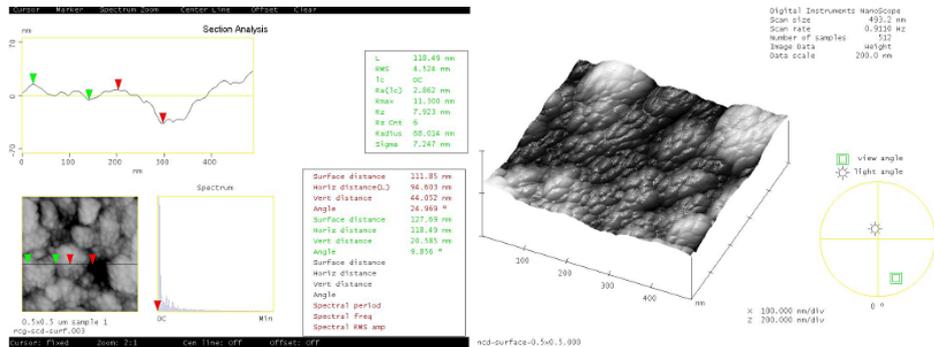


Abbildung 32: AFM Höhenprofil einer Oberfläche aus nanokristallinem Diamant (links) und dreidimensionale Darstellung einer NCD Oberfläche (rechts). Gut zu erkennen als Erhebungen sind rechts die einzelnen Kristallite.

Im Kontaktmodus kann die Spitze mit einem so hohen *amplitude setpoint* auf die Oberfläche gedrückt werden, dass sie Material von der Substratoberfläche wegkratzt.[62, 70, 7, 5] Günstig bei der Untersuchung der hier behandelten organischen Schichten auf Diamantoberflächen ist, dass durch die Härte des Substrats dieses unmöglich von der Siliciumspitze des AFM beschädigt werden kann, während jedoch die SAM im ausgewählten Bereich vollständig entfernt wird. Nach dieser von *Anariba et al.* beschriebenen und in unserer Gruppe häufig angewandten Methode ist es leicht möglich, die Schichtdicken der synthetisierten aromatischen Schichten zu bestimmen. Von Nachteil ist es allein, dass die Kratzexperimente früher oder später zur Zerstörung der AFM Spitzen führen, was sich durch Überhandnehmen von Meßartefakten in den Oberflächenscans bemerkbar macht. Die Schichtdicke der hier untersuchten Proben wurde auf folgende Weise bestimmt:

- Oberflächenscan in *tapping mode* zum Festlegen einer geeigneten Stelle zum Kratzen (Substratoberfläche in der Nähe des Kratzers sollte im Mittel möglichst flach sein, um den Höhenvergleich nicht zu stören)
- Umschalten auf *contact mode* und scan von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  oder  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  bei einem amplitude setpoint von 8 - 10 V
- Abtasten der gekratzten Oberfläche in *tapping mode* und Aufzeichnen eines Bildes der Umgebung um den Defekt.

Anhand der aufgezeichneten Bilder wurde mit Hilfe der Steuer- und Auswertesoftware des Mikroskops der Höhenunterschied zwischen dem inneren Bereich des Kratzers und der Oberfläche in der Umgebung bestimmt. Hierfür wurden drei verschiedene Meßmethoden benutzt. Die Profilmethode (*Section Analysis, SA*) mißt das Höhenprofil der Oberfläche entlang einer frei wählbaren Linie, welche so gelegt wird, dass sie durch den freige kratzten Bereich schneidet. Das Verfahren des ge-

mittelten Profils (*Average Section Analysis, AVSA*) mißt die durchschnittlichen Höhen entlang von zwei Linien, die sich in der freigelegten Fläche und außerhalb auf der intakten SAM befinden.

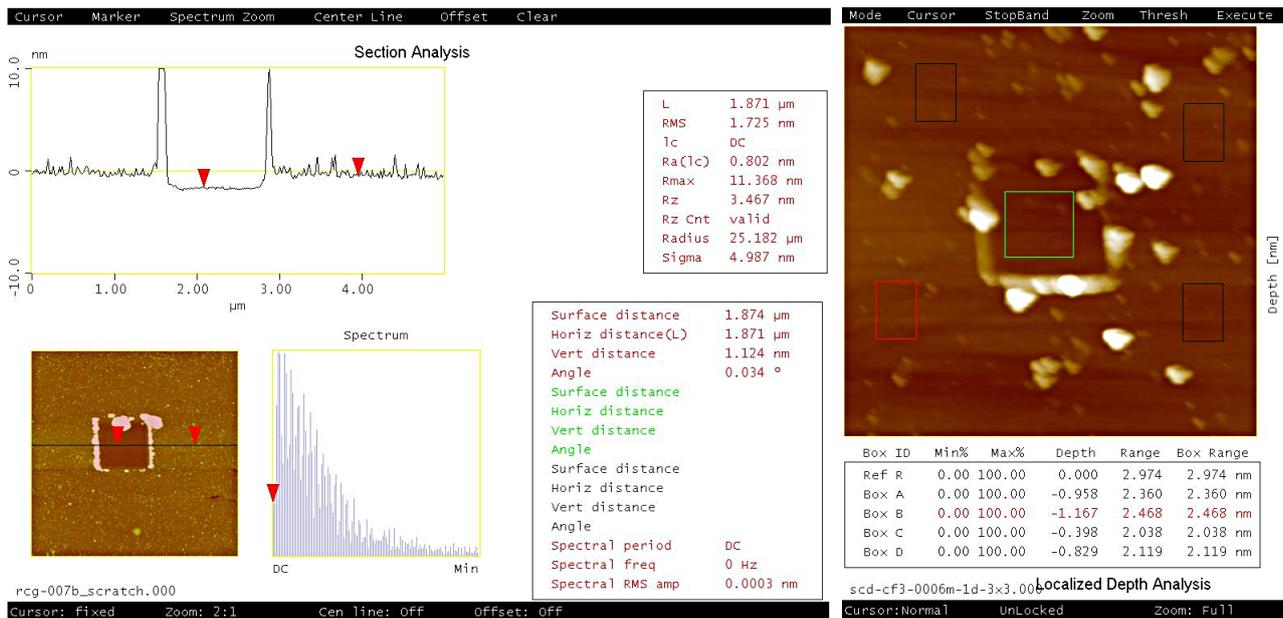


Abbildung 33: Beispielbilder der AFM Auswertemethoden section analysis (linkes Bild) und localized (rechtes Bild). Auf beiden Aufnahmen ist rund um den freigelegten Bereich ein Wall aus dem fortgekratzten Material zu erkennen. Bei section analysis erfolgt die Höhenmessung zwischen den beiden roten Markern innerhalb und außerhalb des Kratzers. Im localized depth Verfahren wird der Höhenunterschied zwischen der Referenzfläche innerhalb des Defekts und den vier Vergleichsflächen um den Defekt herum gemessen.

Die Flächenmethode (*Localized depth, LD*) ist ein Verfahren, bei dem die Höhe von bis zu vier frei platzierbaren Flächen auf der SAM in Relation zu einer Referenzfläche, in diesem Fall die freigelegte Diamantoberfläche, bestimmt wird. Letzteres Verfahren ist gut geeignet, Fehler durch Unebenheiten des Diamantsamples auszugleichen. Zur Fehlerminimierung wurden Kratzer an mehreren Stellen eines Substrats oder gar auf mehreren unabhängig voneinander präparierten Proben ausgewertet und gemittelt.

## 6.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)

Koopmans Theorem besagt, dass die Ionisierungsenergie  $I_r$  eines Elektrons in einem gegebenen Orbital in etwa der Energie  $\epsilon_r$  dieses Orbitals entspricht.

$$I_r \approx -\epsilon_r$$

Diesen Umstand macht sich die Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (*ESCA, x-ray photoelectron spectroscopy XPS*) zunutze. Durch ein Photon mit der Energie  $h\nu$  wird ein Elektron aus seiner Schale herausgeschlagen, wobei die kinetische Energie, die ihm nach dem Austritt verbleibt der Differenz aus Anregungsenergie und der Arbeitsfunktion  $\Theta_0$  der Oberfläche entspricht.

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \Theta_0$$

Diese Energie ist charakteristisch für alle Elemente mit einer Masse von  $M > 2$ . Um Elektronen aus den Rumpforbitalen zu entfernen, wird bei XPS Messungen Röntgenstrahlung aus einer Mg  $K\alpha$  oder Al  $K\alpha$  Quelle verwendet. Dieser Prozess findet überall in der Probe statt, allerdings können nur Elektronen aus Atomen an oder aus den oberen Schichten der Oberfläche die Probe verlassen, da die Photoelektronen von dickeren Schichten wieder absorbiert werden. Die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen sind materialabhängig und für eine große Zahl von Materialien tabelliert. XPS ist daher eine hervorragend geeignete Methode für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an oder nahe unter der Oberfläche von Festkörpern und wurde auch für die Analyse einiger im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten organischen Schichten verwendet.

Die Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Michael Zharnikov im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Heidelberg beziehungsweise in der Gruppe von Dr. Ian Sharp am WSI in München durchgeführt und ausgewertet.

Für die Auswertungen der XPS-Spektren werden im Folgenden zwei der angewendeten Auswertverfahren kurz vorgestellt. Eine Belegungsdichte kann bestimmt werden, indem mit Hilfe der tabellierten freien Weglängen  $\lambda$  eines Photons in Diamant der Brechungskoeffizient  $\mu = \frac{1}{\lambda}$  und somit die theoretische Intensität der jeweiligen Elementpeaks nach

$$I_{A=0} = \int_0^{\infty} I_{ML} \cdot e^{-\mu x} dx = \frac{I_{ML}}{\mu}$$

berechnet werden. Für die Intensität der jeweiligen Monolagen wird ein Wert von 1 angenommen, wobei für die gemessenen Signale die den Elementen entsprechenden Selektivitätsfaktoren  $S$  berücksichtigt werden. Bei der Anregungsenergie durch Mg  $K\alpha$  entspricht die freie Weglänge ca. 2,7 Å. Aufgrund der zufälligen Anordnung der Kristallite in (ultra)nanokristallinem Diamant kann auf dem Weg des Photoelektrons durch die Diamantschicht keine bevorzugte Orientierung der Schichten im Kristallgitter angenommen werden, so dass man für die Berechnung näherungsweise von einem kubischen Gitter mit der Dichte von Diamant ausgeht. Bei  $\rho_{Diamant} = 3,514 \frac{g}{cm^3}$  entspricht dies im Schnitt  $1,762 \cdot 10^{23}$  Atomen pro  $cm^3$ , wodurch sich mit einer freien Weglänge von 2,7 Å eine theoretische Intensität einer vollen Monolage auf Diamant von 0,16 ergibt. Hierbei wird jedoch angenommen, dass diese Monolage die selbe Dichte aufweist wie Diamant. Daher muss für die Berechnung der Belegungsdichte nach dieser Methode die Dichte der organischen Verbindung auf Diamant berücksichtigt werden.

Bei den gemessenen Intensitäten müssen Sensitivitätsfaktoren für die jeweiligen Elemente berücksichtigt werden, so dass sich für die experimentelle Signalintensität eines Elements  $A$

$$I_{A,exp} = \frac{I_{A,theor}}{S}$$

ergibt. Die Verhältnisse der Intensitäten von Heteroatompeaks zu Kohlenstoffpeaks werden unter der Annahme berechnet, dass sich die Heteroatome nur in der obersten Schicht auf dem Substrat befinden und daher nicht abgeschwächt werden. Somit kann ihre Intensität gleich 1 gesetzt werden, wodurch sich das gemessene Verhältnis von  $X$  zu Kohlenstoff als

$$\frac{X}{C}(exp) = \frac{S_C}{S_X \cdot I_C}$$

berechnen lässt. Die Belegungsdichte wird dann aus den durch  $S$  korrigierten Integralen der gemess-

senen Signale in Verhältnis zur theoretischen Intensität der Monolage

$$\Gamma = \frac{X/C(\text{exp})}{0,16}$$

gebildet. Diese Methode hat zum Nachteil, dass die Berechnungen auf der Dichte eines Kristalls der untersuchten Verbindung basieren, welche sich zum einen deutlich von der Dichte in einer SAM unterscheiden kann und zum anderen gerade bei neu synthetisierten Verbindungen nicht immer bekannt ist. Daher wird hier die Dichte von Nitrobiphenyl als repräsentativ für die untersuchten Stoffe angenommen.

Die andere Variante zur Bestimmung der Oberflächenbedeckung geht von einem direkten Vergleich der Intensitäten der zu untersuchenden SAM und einer Referenzmonolage mit bekannter Dichte aus, z.B. einer Thiol SAM auf Gold mit den selben Heteroatomen, wie die Probe auf einem Diamantsample. Fehlerquellen hier sind die nicht äquivalenten Verteilungen möglicher Bindungsstellen auf Gold und Diamant.

## 6.5 Cyclovoltammetrie

Die cyclische Voltammetrie ist eine potentiodynamische Methode zur Messung von Redoxprozessen in Lösungen oder auf Elektrodenoberflächen. Sie verwendet eine Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode, welche alle in Kontakt mit einem leitfähigen Medium, wie z.B. einer Elektrolytlösung stehen. Bei Messungen in nicht leitfähigen Medien, wie organischen Lösungsmitteln wird ein selbst nicht redoxaktiver, in dem Lösemittel löslicher Leitelektrolyt, wie z.B. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat  $Bu_4N^+PF_6^-$  zugesetzt. An die Arbeitselektrode an welcher die untersuchten Redoxvorgänge

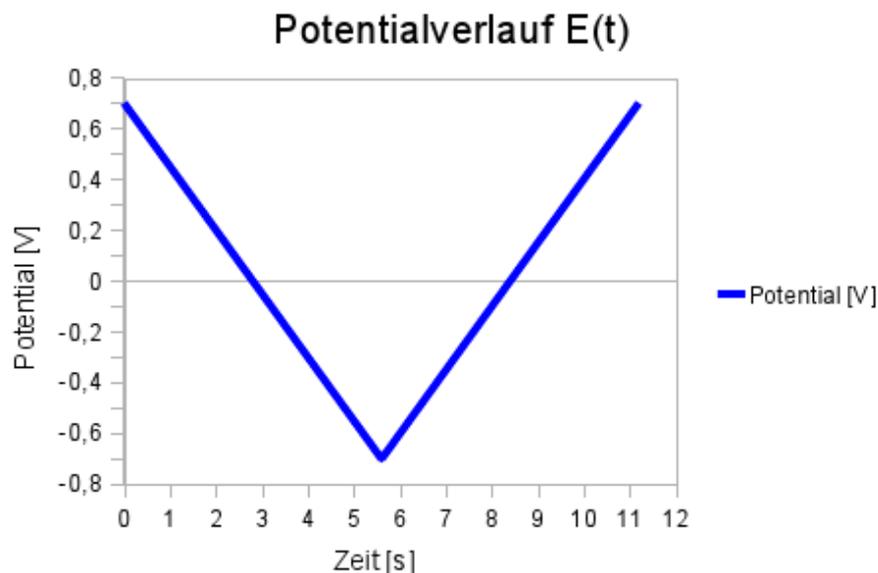


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei einer CV Messung mit Startpotential 0,7 V, Umkehrpotential -0,7 V und Scanrate  $\frac{dU}{dt} = 250 \frac{mV}{s}$ .

stattfinden, wird ein zeitlich veränderliches Potential, welches zwischen dem Startpotential  $E_1$  und dem Umkehrpotential  $E_2$  variiert wird, angelegt. Der Potentialbereich wird dabei so gewählt, dass dort nur die zu untersuchenden Redoxvorgänge stattfinden und keine störenden Vorgänge, wie z.B.

die Elektrolyse der wässrigen Lösung, in der gemessen wird. Mit Hilfe der Referenzelektrode (z.B. Ag | AgCl) werden die beim Durchlaufen der Potentialdifferenz zwischen Start- und Umkehrpotential durch die Oxidation und Reduktion des Analyten hervorgerufenen Ströme gemessen. Diese werden im Cyclovoltammogramm gegen die Spannung aufgetragen. Der im Zuge der Redoxprozesse im Analyten auftretende Elektronenfluss wird im CV Spektrum als Peak aufgenommen.[162]

Aus der Intensität der Redoxpeaks können Rückschlüsse über die Anzahl der für den Redoxprozess erforderlichen Elektronen gezogen werden[58], die Lage der Signale gibt Aufschluss über die Potentiale bei denen Reduktion und Oxidation der zu untersuchenden Spezies stattfinden. Zugleich gibt Cyclovoltammetrie Informationen über die Kinetik[162] der stattfindenden Reaktion, da sowohl Transportlimitierungen als auch Folgereaktionen Einfluss auf die Lage und Reversibilität der Redoxpeaks haben. Auch die Leichtigkeit des Elektronentransports durch eine organische Schicht auf der Arbeitselektrode beeinflusst die Intensität der Signale[154, 131] und ihre relative Lage zueinander.

Die in dieser Arbeit durchgeführten CV Messungen fanden in einer 20 ml Zelle mit den modifizierten Diamantsubstraten aus leitfähigem bordotierten NCD mit einer Ag | AgCl Referenzelektrode und einer Platingenelektrode statt. Als Elektrolyte wurden bei Untersuchungen von Proteinen 0,1 M NaCl Lösungen mit Phosphatpuffer in den benötigten pH Bereichen, beziehungsweise wässrige HClO<sub>4</sub> bei der Untersuchung von immobilisierten Radikalmolekülen verwendet.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Synthesen

#### 7.1.1 Phenyldiazoniumsalze

Als Ausgangsverbindungen für Phenyldiazoniumsalze wurden kommerziell erhältliche, p - substituierte Aniline verwendet. Obwohl aromatische Diazoniumsalze im Gegensatz zu ihren aliphatischen Artverwandten isolierbar sind,[163] wird ihre Stabilität auch bemerkbar von der Art des Anions geprägt. In der vorliegenden Arbeit wurden daher sämtliche eingesetzten Diazoniumverbindungen als Salze der Tetrafluorboronsäure  $\text{HBF}_4$  synthetisiert, da diese gegenüber den Chloriden und Sulfaten eine erhöhte Stabilität aufweisen.[164] Die Aryldiazoniumtetrafluorborate zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegenüber explosiver Zersetzung[165] und praktisch unbegrenzter Lagerfähigkeit in Substanz bei tiefen Temperaturen und unter Schutzgasatmosphäre aus,[166] was es ermöglichte, einen Vorrat der einzusetzenden Salze aufbauen zu können, aus dem nach Bedarf die für einzelne Ansätze benötigten Mengen entnommen werden konnten.

Die Herstellung der Diazoniumsalze erfolgt durch die Umsetzung der 4 - substituierten Aniline mit Nitrosonium in Gegenwart von wässriger Fluorboronsäure. Analoge Reaktionen wurden auch im letzten Schritt der Synthese der weiter unten beschriebenen Biphenyldiazoniumsalze aus Aminobiphenylen durchgeführt. Der allgemeine Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 35 dargestellt.

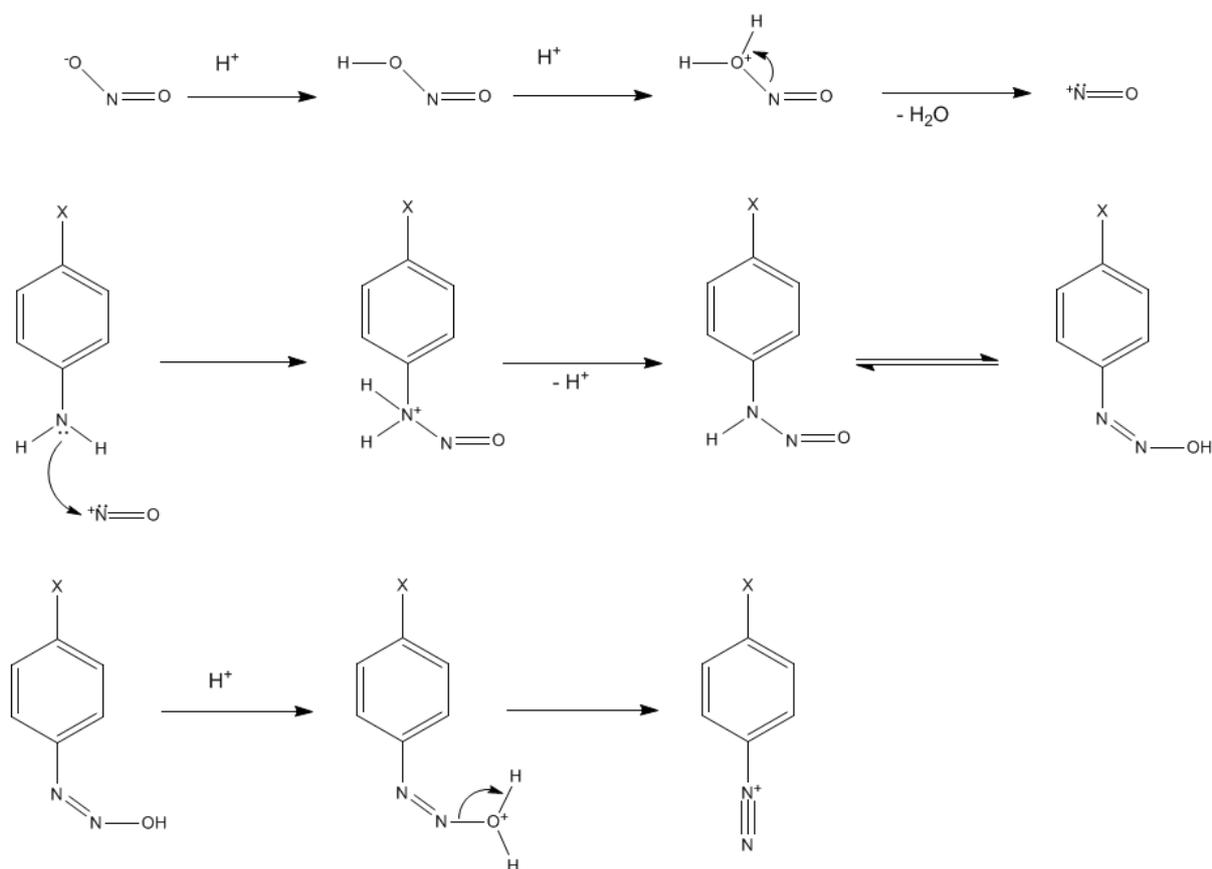


Abbildung 35: Diazotierung von Aminoaromaten durch Natriumnitrit und Säure.

Durch den Angriff zweier Protonen auf das Nitritanion wird ein Nitrosoniumion gebildet, welches vom freien Elektronenpaar der aromatischen Aminogruppe nucleophil angegriffen wird. Die so ge-

bildeten Nitrosamine lagern sich zum Diazohydroxid um, welches unter den sauren Reaktionsbedingungen nach Aufnahme eines Protons Wasser abspaltet und dadurch zum Diazoniumkation wird. Wichtig für die Reaktion ist, die Säure im Überschuss einzusetzen, da hierdurch die Azokupplung zwischen dem gebildeten Diazoniumsalz und noch nicht abreagiertem Anilin unterdrückt wird.

Für die Erzeugung des Nitrosoniumkations wurden in dieser Arbeit verschiedene Wege beschrieben. Die am häufigsten verwendete Methode ist die Umsetzung von einer Suspension des Anilins in einem Überschuss von Fluorboronsäure mit wässriger Natriumnitritlösung,[167, 168] wobei wie oben beschrieben *in situ* Nitrosonium gebildet wird (Methode A). Diese Vorgehensweise hat sich für sämtliche Biphenyle und die ebenfalls nicht wasserlöslichen Aniline 4-Ferrocenylanilin, Anisidin und Trifluormethylanilin als geeignet erwiesen. Bei der Diazotierung von p-Aminobenzoesäure war es durch experimentelles Geschick noch möglich, das Diazoniumsalz durch Zugabe von Acetonitril zu der wässrigen Lösung teilweise auszufällen.

Dies ist bei der Herstellung von 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat und 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat nicht der Fall, so dass für diese Verbindungen weniger wasserhaltige Ansätze verwendet wurden. Chlorphenylanilin wurde unter  $N_2$ -Atmosphäre in trockenem Acetonitril mit Nitrosoniumtetrafluoroborat[66] umgesetzt (Methode B). Eine weitere Variante ist die Freisetzung von Nitrosonium durch Protonieren von Isoamylnitrit in einem Gemisch aus Ethanol und 50 % Fluorboronsäure[169], wodurch die Umsetzung von p-Aminophenol zu 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat gelang (Methode C).

Alle Diazotierungen wurden aufgrund der Photolabilität und Anfälligkeit für thermische Zersetzung der Produkte bei tiefen Temperaturen (0 bis  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ) in einem abgedunkelten Abzug durchgeführt.

**7.1.1.1 4-Ferrocenylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat** Die Darstellung von 4-Ferrocenylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat erfolgte in drei Stufen ausgehend von Ferrocen und 4-Nitroanilin.[170] Zur C-C Verknüpfung zwischen Ferrocen und dem Benzolring kam eine weitere Reaktionsmöglichkeit von aromatischen Diazoniumsalzen, die so genannte Gomberg - Bachmann Arylierung[171] zum Einsatz. Diese ist eine Kupplungsreaktion zwischen einem durch den Zerfall eines Aryldiazoniumsalzes gebildeten Phenylradikal und einem weiteren Aromaten. Das Nitrobenzoldiazoniumsalz wurde *in situ* aus Nitroanilin mit Natriumnitrit und HCl erzeugt und zu der wässrigen Reaktionslösung dann in der Kälte in Diethylether gelöstes Ferrocen getropft. Durch die Zugabe des Phasentransferkatalysators *tert*-Butylammoniumbromid, kann eine Reaktion zwischen den beiden nicht mischbaren Phasen stattfinden.

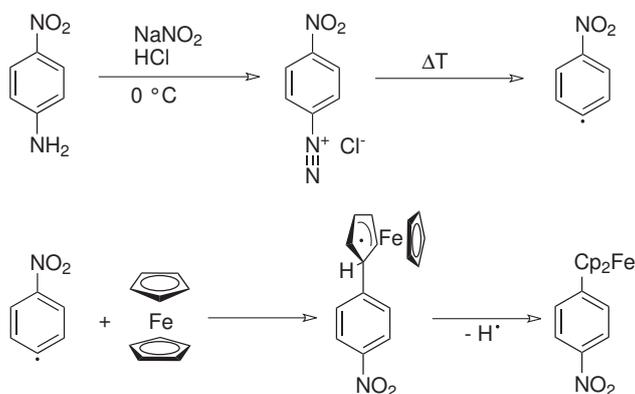


Abbildung 36: Synthese von Ferrocenylnitrobenzol durch Gomberg - Bachmann Reaktion zwischen Nitrophenyldiazoniumtetrafluoroborat und Ferrocen.

Im Gegensatz zur klassischen Gomberg - Bachmann Reaktion wurde das Chlorphenyldiazoniumchlorid wegen seiner thermischen Instabilität von allein innerhalb von 5 h bei Raumtemperatur zersetzt, anstatt durch Zugabe von wässriger Hydroxidlösung Diazoanhydride zu erzeugen, welche zu Phenylradikalen zerfallen. Nach Filtration und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt in 23,7% Ausbeute isoliert werden.

In der nächsten Stufe wurde das Ferrocenylnitrobenzol durch Reduktion mit Natriumsulfid in refluxierendem Ethanol zum Amin umgesetzt. Die Ausbeute dieser Reaktion betrug nach Filtration und Trocknung im Exiskikator 48%.

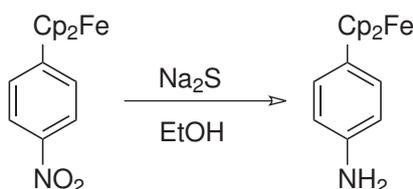


Abbildung 37: Reduktion von Ferrocenylnitrobenzol durch Natriumsulfid

Zuletzt erfolgte die Diazotierung nach Methode A wobei zu einer eisgekühlten Suspension des Ferrocenylnitrobenzols in 50 % Fluorboronsäure kalte Natriumnitritlösung getropft wurde. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und gründlich mit kaltem Diethylether gewaschen. Das NMR Spektrum des Produkts zeigt keine definierten Signale, im FTIR-Spektrum hingegen sind die Banden der C - C Doppelbindung und der Diazoniumgruppe aufzufinden. Dies zeigt, dass neben der erfolgten Diazotierung das  $\text{Fe}^{2+}$  des Ferrocenylsubstituenten zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wurde. Dieses ist paramagnetisch und verringert die  $T_1$  Relaxation der Verbindung so stark, dass kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Die Reaktionsausbeute betrug 52,8%.

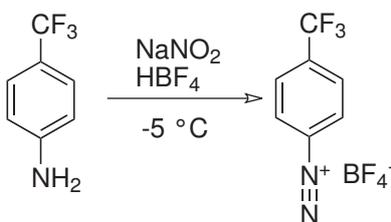


Abbildung 38: Diazotierung von Trifluormethylanilin

**7.1.1.2 4-Trifluormethylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat** Zu einer Suspension von 4 - Trifluormethylanilin in kalter Fluorboronsäure wurde langsam gekühlte wässrige Natriumnitritlösung getropft. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert, in wenig kaltem Acetonitril gelöst und durch Zugabe von eiskaltem Diethylether wieder ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wurde mit 79% Ausbeute erhalten.

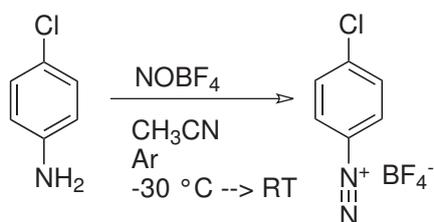


Abbildung 39: Diazotierung von 4 - Chloranilin durch Nitrosoniumtetrafluoroborat

**7.1.1.3 4 - Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat** Nitrosoniumtetrafluoroborat wurde unter Argonatmosphäre in trockenem Acetonitril gelöst und bei  $-30\text{ °C}$  im Stickstoffgegenstrom mit einer Lösung von p - Chloranilin in trockenem Acetonitril versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Durch wiederholtes Ausfällen aus kaltem Acetonitril wurde das Produkt gereinigt. Die Reaktionsausbeute lag bei 34%.

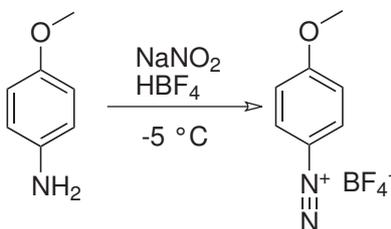


Abbildung 40: Diazotierung von p - Anisidin

**7.1.1.4 4 - Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** Zu einer Suspension von p - Anisidin in kalter Fluorboronsäure wurde langsam gekühlte wässrige Natriumnitritlösung getropft. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert, in wenig kaltem Acetonitril gelöst und durch Zugabe von eiskaltem Diethylether wieder ausgefällt und abfiltriert. Die Reaktionsausbeute lag bei 10%.

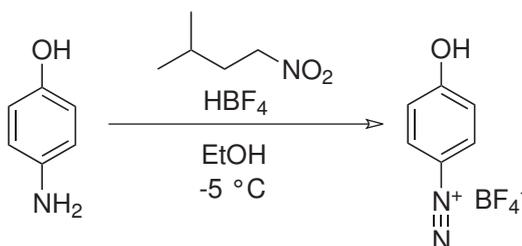


Abbildung 41: Diazotierung von Aminophenyl mit Isoamylnitrit und Fluorboronsäure

**7.1.1.5 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** Aminophenol wurde in Ethanol gelöst und mit 50 % Tetrafluorboronsäure versetzt. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und Isoamylnitrit durch langsames Zutropfen hinzugefügt. Das Produkt wurde durch Zugabe von kaltem Diethylether auskristallisiert, abfiltriert und durch wiederholtes Lösen in Acetonitril und Fällen mit Ether gereinigt. Die Ausbeute der Reaktion betrug 3%.

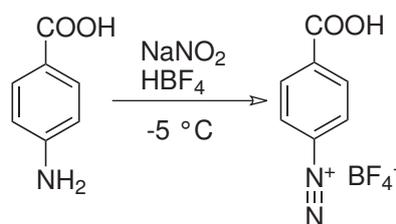


Abbildung 42: Diazotierung von p - Aminobenzoesäure

**7.1.1.6 4 - Carboxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** p - Aminobenzoesäure wurde in eisgekühlter Fluorboronsäure gelöst und dazu langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach weiterem Rühren in der Kälte wurde das Produkt durch Zugabe von kaltem Acetonitril ausgefällt. Es war dabei zu beachten, dass sowohl Acetonitril als auch Reaktionslösung nicht wärmer als 0 °C wurden, da das Produkt sonst nicht oder nur in geringen Mengen ausfiel. Das abfiltrierte Salz wurde in Acetonitril aufgenommen und durch Zugabe von Ether wieder ausgefällt. Man erhielt das Salz mit 72% Ausbeute. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse der Diazotierungen von Aminophenylverbindungen, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, zusammen.

Tabelle 3: Übersicht über die dargestellten Phenyl Diazoniumsalze

Verbindung	Synthesemethode	Ausbeute in %
4 - Ferrocenylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat	Methode A	53
Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluoroborat	Methode A	79
4 - Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat	Methode B	34
4 - Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat	Methode A	10
4 - Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat	Methode C	3
4 - Carboxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat	Methode A	72

### 7.1.2 C - C Verknüpfungsreaktionen

Für die Charakterisierung der Biphenylschichten auf NCD bzw. UNCD, welche einen großen Teil dieser Arbeit ausmacht, war es notwendig, eine Reihe von Biphenylen zu synthetisieren. Durch klassische aromatische Substitutionsreaktionen können C - C Verknüpfungen zwischen einem Nucleophil und einem Halogen -, Hydroxy - oder Alkoxyaromaten nur zustande kommen, wenn der angegriffene Aromat an geeigneter Stelle durch einen Elektronenakzeptor substituiert ist. Da das Ziel dieser Untersuchungen allerdings ausschließlich 4,4'-substituierte Biphenyle waren, um Einflüsse auf die Selbstorganisation in den Schichten durch weitere Substituenten zu unterbinden, wurde eine andere Route zur Synthese gewählt, nämlich die C - C Kupplungsreaktionen zwischen einem Arylhalogenid und nucleophilen aromatischen Organometallverbindungen in Gegenwart von Übergangsmetallen.[172] Diese Nucleophile sind in der Regel Kupfer -, Magnesium -, Bor - oder Zinkorganyle, d.h.

- Lithiumcuprate (so genannte Gilman - Cuprate)  $R_2Cu^+Li^-$
- Grignard - Verbindungen  $RMgBr$
- Organoboronsäuren oder -boronsäureester  $RB(OH)_2$  bzw.  $RB(OR')_2$

Während im Fall vieler Cupratreagenzien die Kupplungsreaktionen noch ohne Katalysatoren ablaufen können, haben die beiden weiteren Reaktionstypen gemeinsam, dass sie durch Übergangsmetalle (Nickel für Grignardverbindungen, Palladium bei Organoborverbindungen) katalysiert werden.

Dies erklärt sich bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus, wie er in Abbildung 43 als Beispiel für die für die Synthese der hier besprochenen Biphenyle dargestellt ist. Zwischen allen oben angesprochenen Reaktionen besteht eine enge mechanistische Verwandtschaft, die vom Koordinationsverhalten der beteiligten Übergangsmetalle herrührt. Da dieses in seinem katalytisch aktiven Zustand mindestens eine freie Koordinationsstelle besitzt, kann sich das Übergangsmetall in die C(sp<sup>2</sup>)-Halogenid Bindung insertieren und somit einen Katalysezyklus initiieren, der zur Verknüpfung von zwei Arylen oder einem Aryl und einem Alken bzw. Alkin führt.

**7.1.2.1 Biphenylsynthese durch Suzuki Kreuzkupplung** Die Synthese der 4,4'-substituierten Biphenyle wurde mit Hilfe der palladiumkatalysierten Suzuki - Miyaura-Kreuzkupplung durchgeführt.[173, 174] Diese Art der Kreuzkupplung, bei welcher Organoborverbindungen als Nucleophile dienen, zeichnet sich durch milde Reaktionsbedingungen und Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen[175] aus, was diese Reaktion zu einem idealen Weg machte, um die verschiedenen Biphenyle herzustellen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Als Katalysatoren kann eine sehr große und an viele Rahmenbedingungen anpassungsfähige Anzahl von Palladiumverbindungen[176] eingesetzt werden, wobei in den hier durchgeführten Synthesen der klassische Komplex Tetrakis(triphenylphosphin)palladium [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] die besten Ausbeuten lieferte, während beispielsweise die Verbindung [Pd(DIPHOS)<sub>2</sub>] nicht die gewünschten C - C Kupplungen katalysierte.[7]

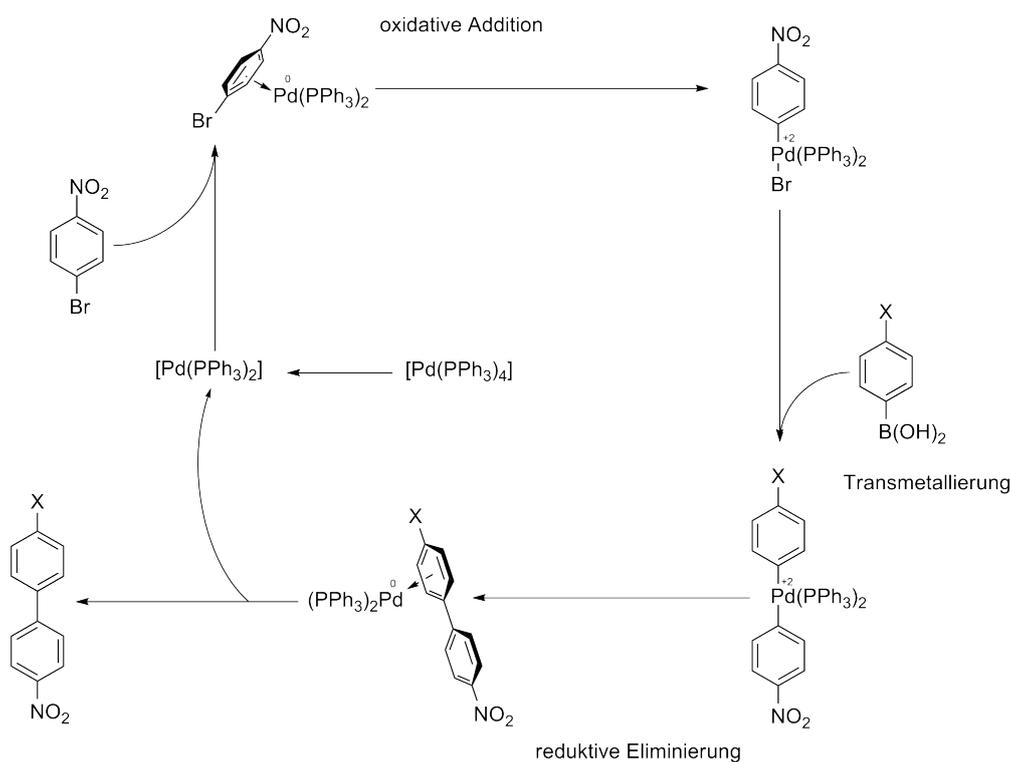


Abbildung 43: Katalysezyklus der Suzuki - Miyaura Kreuzkupplung zur Synthese der in dieser Arbeit synthetisierten Biphenyle. Substituenten X = OH, OMe, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CO, Cl, CF<sub>3</sub>, NHBoc.

Der Reaktionsmechanismus folgt dem bei Übergangsmetallkatalysierten Kupplungen üblichen Katalysezyklus. Er beginnt mit der Abspaltung von zwei Liganden vom Palladiumkomplex, wobei eine Pd(0) Spezies mit freien Koordinationsstellen entsteht. Diese wird in einem  $\pi$ -Komplex vom Arylbromid koordiniert und dann durch oxidative Addition in die C(sp<sup>2</sup>)-Br Bindung insertiert. Dabei erhöht sich

die formale Oxidationsstufe des Palladiums auf +2, was dem Reaktionsschritt seinen Namen gibt. In der nächsten Stufe wird das andere Aryl- oder Bor-Substrat auf den Palladiumkomplex transmetalliert. Beim darauffolgenden, letzten Schritt wird durch reduktive Eliminierung die C-C-Bindung zwischen den beiden Aromaten geknüpft und der Pd(0)-Komplex wieder freigegeben. Dieser ist zunächst noch als  $\pi$ -Komplex mit dem neu gebildeten Biphenyl verbunden, wird aber schnell abgespalten und steht danach für einen neuen Durchgang als Katalysator zur Verfügung.

Da sich die Nucleophilie der Boronsäuren steigern lässt, indem sie durch Basenzugabe zu Boronaten umgewandelt werden,[172] wurde den hier verwendeten Reaktionsansätzen Kaliumcarbonat zugesetzt.

**7.1.2.1.1 Nitrobiphenyle vs. Aminobiphenyle** In vorangegangenen Biphenylsynthesen wurde p-Nitrobrombenzol als Elektrophil eingesetzt und die damit hergestellten Nitrobiphenyle zu Aminen reduziert.[7] Die direkte Synthese von Aminobiphenylen als Vorstufe der Diazoniumsalze würde demgegenüber jedoch eine Zeitersparnis darstellen. Daher wurden Versuche unternommen, Kreuzkupplungen mit Bromanilin durchzuführen. Hierzu wurden 4-Amino-4'-methoxybiphenyl und 4-Hydroxy-4'-aminobiphenyl als zu synthetisierende Zielverbindungen ausgewählt. Da bereits bekannt war, dass die oxidative Addition des Palladiumkatalysators vorzugsweise in elektronenarme, d.h. akzeptorsubstituierte Kohlenstoff-Halogenbindungen erfolgt,[177] was bei Aminobiphenyl nicht der Fall ist, wurde versucht, diesen Nachteil durch die restlichen Reaktionsbedingungen auszugleichen. Hierzu wurde in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Wasser gearbeitet, in dem sich die zugesetzte Base Kaliumcarbonat vollständig lösen konnte. Die hierbei gebildeten  $\text{OH}^-$ -Ionen sollten die Nucleophilie der Boronate steigern. Zusätzlich wurde die Reaktionstemperatur gegenüber den für die regulären, in THF und MeOH durchgeführten Kupplungen, von 60 °C auf 100 °C erhöht. Die Reaktionszeit betrug 17 h.

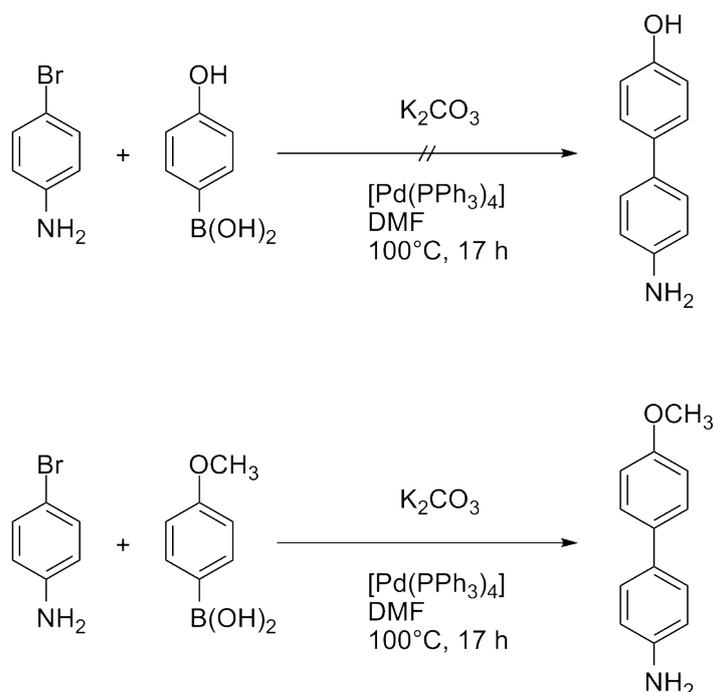


Abbildung 44: Reaktionsbedingungen der untersuchten Kupplungen von Hydroxy- und Methoxyphenylboronsäure mit 4-Bromanilin.

Die Reaktion zwischen 4-Methoxyphenylboronsäure und 4-Bromanilin ergab bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Petrolether / Ether 9 : 1) zwar einen von den Edukten zu unterscheidenden Spot, nach Entfernen des Lösemittels blieb anstelle eines Feststoffs jedoch eine rote, ölige Verbindung, in welcher das gewünschte Produkt bei NMR-spektrometrischer Untersuchung nicht zu identifizieren war.

Bei einer von mehreren Wiederholungen des Versuchs konnte das gewünschte Produkt mit 49% Ausbeute isoliert werden. Im Vergleich dazu ergab die Kupplung mit Nitrobrombenzol in THF / MeOH in 2 h 4-Methoxy-4'-nitrobiphenyl eine Ausbeute von 93%.

Die Reaktion mit Hydroxyphenylboronsäure lieferte nur ein Gemisch der eingesetzten Edukte. Aufgrund dieser wenig befriedigenden Ergebnisse wurde für die Synthese der Biphenyldiazoniumsalze folgende Synthesestrategie umgesetzt:

- Kreuzkupplung nach Suzuki - Miyaura mit 4 - X - Phenylboronsäuren und Nitrobrombenzol
- Reduktion der 4 - X - 4' - Nitrobiphenyle nach geeigneter Methode (siehe Abschnitt 7.1.3)
- Diazotierung der Aminobiphenyle nach den in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Methoden

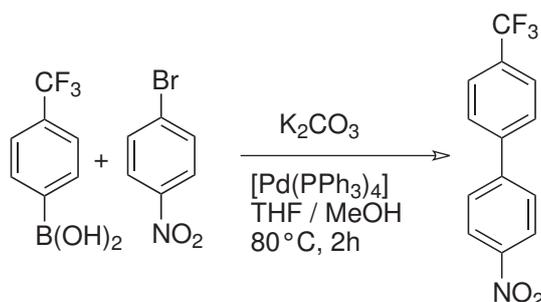


Abbildung 45: Synthese von 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.2 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Die Darstellung von 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl erfolgte durch Kupplung von 4-Trifluormethylphenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol mit  $[Pd(PPh_3)_4]$  in THF und Methanol unter Schutzgasatmosphäre. Die eingesetzte Base Natriumcarbonat wurde nach Ende der Reaktionszeit mit Hilfe von Ethylacetat ausgefällt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether / Diethylether 9 : 1) unterzogen. Die Ausbeute der Reaktion lag bei 82,5%.

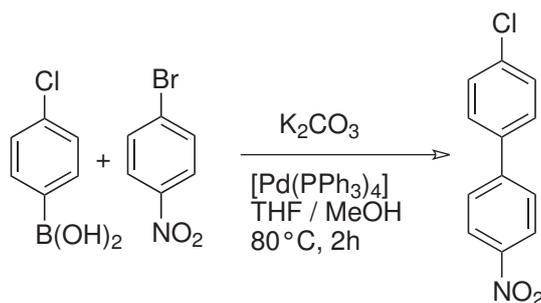


Abbildung 46: Suzuki - Miyaura Kreuzkupplung zur Synthese von 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.3 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Die Darstellung von 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl erfolgte durch Kupplung von 4-Chlorphenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  in THF und Methanol unter Schutzgasatmosphäre. Die eingesetzte Base Natriumcarbonat wurde nach Ende der Reaktionszeit mit Hilfe von Ethylacetat ausgefällt. Nach Einengen der Reaktionslösung und säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Diethylether 9:1) erhielt man das Produkt mit einer Ausbeute von 95%.

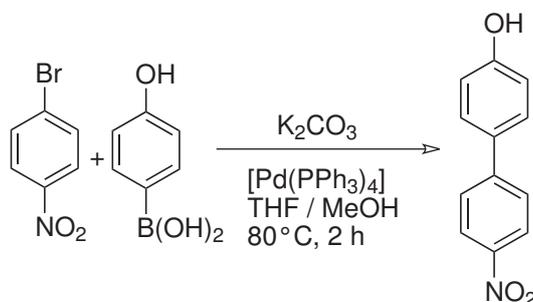


Abbildung 47: Darstellung von 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplung

**7.1.2.4 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Die Kupplung von 4-Hydroxyphenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol erfolgte in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol mit Hilfe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium unter Argonatmosphäre und Lichtschutz. Nach Ausfällen der Base und Einengen der Reaktionslösung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat). Man erhielt die gewünschte Verbindung mit einer Ausbeute von 70%.

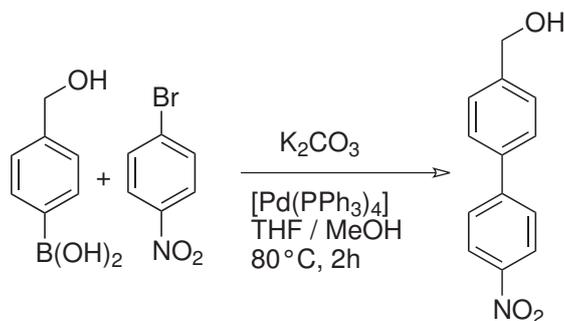


Abbildung 48: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.5 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde durch Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung aus 4-Hydroxymethylphenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol in Methanol/THF lichtgeschützt und unter Schutzgasatmosphäre synthetisiert. Die säulenchromatographische Reinigung (Petrolether/Diethylether 2:1) des Rohprodukts ergab die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 88%.

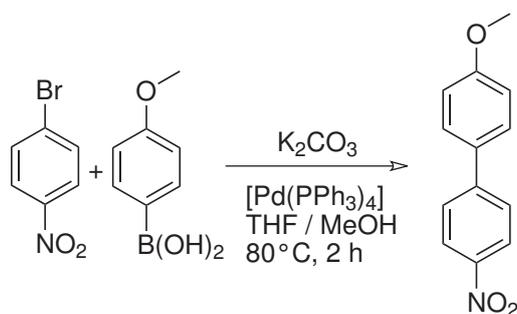


Abbildung 49: Pd katalysierte Kreuzkupplung zur Synthese von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.6 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Die Darstellung von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl erfolgte durch Kupplung von 4-Methoxyphenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol mit  $[Pd(PPh_3)_4]$  in THF und Methanol unter Schutzgasatmosphäre. Die eingesetzte Base Natriumcarbonat wurde nach Ende der Reaktionszeit mit Hilfe von Ethylacetat ausgefällt. Nach Einengen der Reaktionslösung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan / Diethylether 3 : 1) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 93% erhalten.

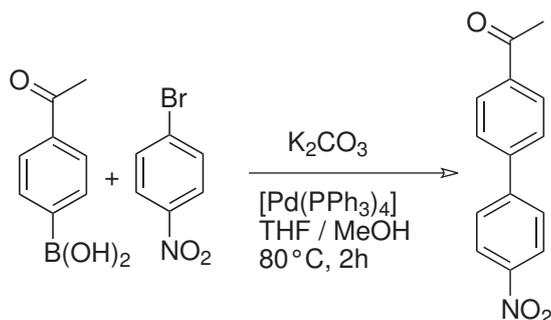


Abbildung 50: Synthese von 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.7 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Die Zielverbindung wurde durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit Hilfe von  $[Pd(PPh_3)_4]$  von 4-Acetylphenylboronsäure mit 1-Brom-4-nitrobenzol in THF / MeOH hergestellt. Sie konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan / Diethylether 3 : 1) mit 87% Ausbeute erhalten werden.

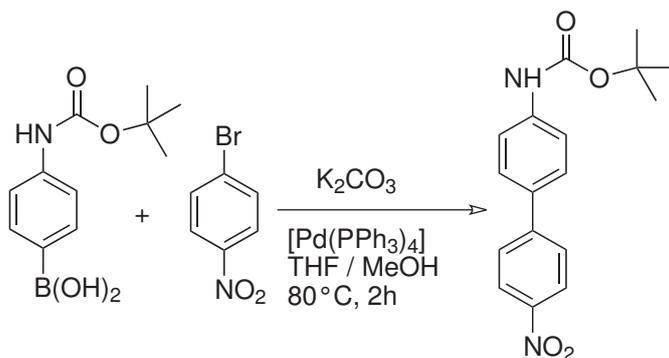


Abbildung 51: Darstellung von 4-N-Boc-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.2.8 4-N-Boc-4'-nitro-1,1'-biphenyl** 4-N-Boc-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung aus 4-N-Boc-phenylboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol in Methanol/THF lichtgeschützt und unter Schutzgasatmosphäre synthetisiert. Die säulenchromatographische Reinigung (Ethylacetat/Diethylether 3:1) des Rohprodukts ergab die Zielverbindung mit 91% Ausbeute.

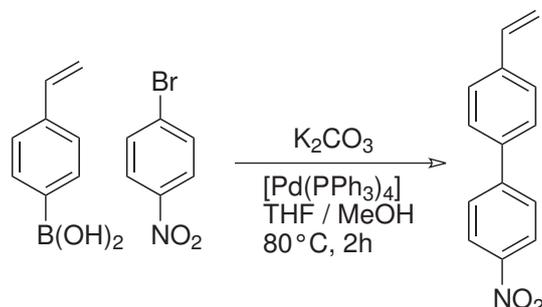


Abbildung 52: Synthese von 4-Vinyl-4-nitro-1,1'-biphenyl durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

**7.1.2.9 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** Vinylsubstituiertes Nitrobiphenyl wurde durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung lichtgeschützt unter Argon aus 4-Vinylbenzolboronsäure und 1-Brom-4-nitrobenzol hergestellt. Durch säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Pentan/Ethylacetat 9:1) wurde die gewünschte Verbindung mit 62% Ausbeute erhalten.

### 7.1.3 Reduktion von Nitrobiphenylen

Da sich die direkte Synthese von Aminobiphenylen durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung als wenig praktisch erwiesen hatte, wurden die in hohen Ausbeuten erhältlichen Nitrobiphenylverbindungen dargestellt. Für diese stehen diverse Reduktionsmethoden zur Verfügung. Erprobt wurden in dieser Arbeit die Reduktion mittels unedler Metalle[178], im vorliegenden Fall Zinn und Salzsäure. Hierbei wird durch zweifache Protonierung und Abspaltung von Wasser zunächst ein Nitrosobiphe-

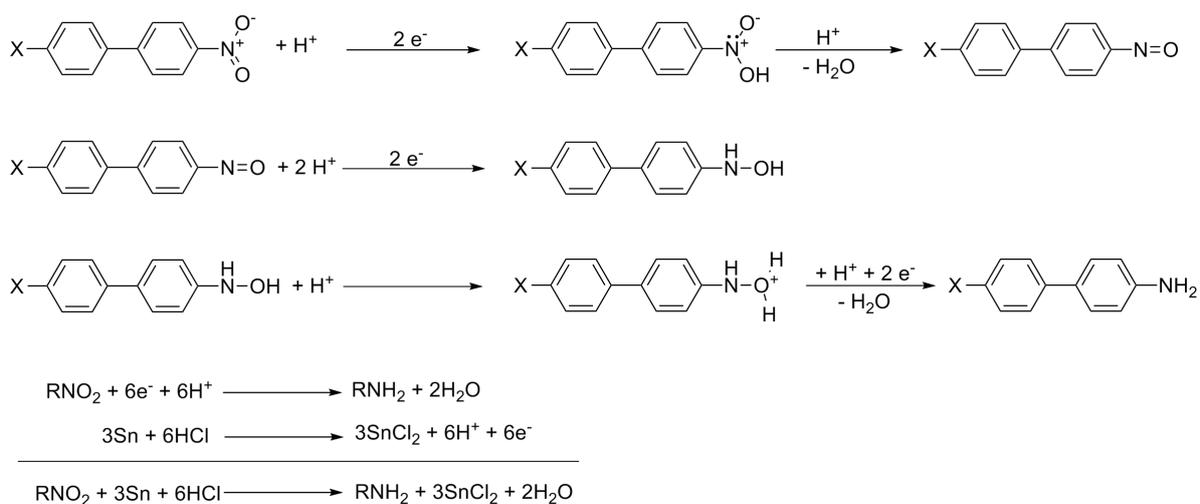


Abbildung 53: Reaktionsschema und Redoxgleichung der Reduktion von Nitrobiphenylen durch Zinn und Salzsäure

nyl erzeugt, das dann zum Hydroxylamin weiterprotoniert wird. Aus diesem entsteht unter sauren Bedingungen nach erneuter Protonierung und Wasserabspaltung die gewünschte Aminobiphenylverbindung. Diese Reduktionsmethode liefert die Aminobiphenyle 4-Amino-4'-trifluormethylbiphenyl und 4-Amino-4'-methylbiphenyl in hohen Ausbeuten von bis zu 98 %. Aufgrund der sehr starken Adsorption der Produkte an das bei der Reaktion ebenfalls gebildete Zinnchlorid (siehe Redoxgleichung in Abbildung 53) müssen die Amine jedoch durch aufwendige Extraktion aus dem Zinnchloridniederschlag herausgelöst werden. Daher wurde aufgrund der leichteren Aufbereitung der Reaktionsansätze, vor allem aber aufgrund der höheren Toleranz gegenüber Aromaten mit diversen funktionellen Gruppen die katalytische Hydrierung der Nitroaromaten mit Wasserstoff und Lindlar-Katalysator getestet. Hierbei handelt es sich um einen heterogenen Katalysator, bestehend aus teilweise vergiftetem Palladium auf Kaliumcarbonat. Die Vergiftung des Palladiums kann durch Chinoline oder Schwermetallsalze erfolgen.

Der Vorteil dieses Katalysators ist, dass eine Hydrierung des Aromaten erst bei Temperaturen über 150 °C und sehr hohen Wasserstoffpartialdrücken stattfindet. In einigen Fällen erwies sich der Lindlar-Katalysator für die Reduktion der Nitrobiphenyle als nicht aktiv genug, so dass auf den nicht vergifteten und daher aktiveren Katalysator Palladium auf Aktivkohle (Pd/C) zurückgegriffen wurde. Das Wirkprinzip beider Palladiumkatalysatoren beruht auf der Aufspaltung des H<sub>2</sub> beim Adsorbieren auf der Katalysatoroberfläche und der Aktivierung der Stickstoff-Sauerstoff Doppelbindung in der Nitrogruppe des Aromaten, welche ebenfalls an der Oberfläche chemisorbiert ist. Nach Übertragung der Wasserstoffatome auf den Stickstoff desorbiert das reduzierte Biphenyl wieder von der Katalysatoroberfläche und kann durch einfache Filtration und Einengen des Filtrats in hohen Ausbeuten gewonnen werden.

In einem Sonderfall wurde auf eine Variante der katalytischen Hydrierung mit Palladium zurückgegriffen. Bei der Reduktion von 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl zeigte sich, dass beim Einsatz von Lindlar-Katalysator, trotz dessen literaturbekannter Toleranz[179] gegenüber Doppelbindungen, die Vinylgruppe am Biphenyl anstelle der Nitrogruppe hydriert wurde. Aufgrund der höheren Selektivität der Methode wurde daher die katalytische Transferhydrierung[180] angewandt, bei der Ameisensäure an Palladium auf Aktivkohle in der Wärme zu Kohlendioxid und Wasserstoff gespalten wird, der dann zur Hydrierung der Nitrogruppe zur Verfügung steht.

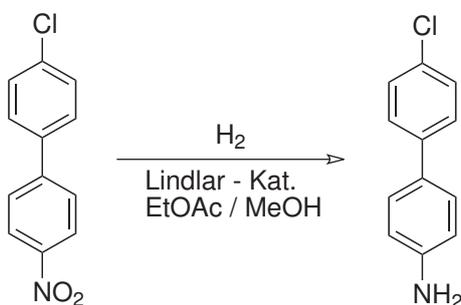


Abbildung 54: Palladiumkatalysierte Hydrierung von 4-Nitro-4'-chlorbiphenyl

**7.1.3.1 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl** 4-Nitro-4'-chlor-1,1'-biphenyl wurde in einem 1 : 1 Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat gelöst und nach Versetzen mit Lindlar-Katalysator unter 1 bar Wasserstoffpartialdruck bei Raumtemperatur reduziert. Um lichtinduzierten Abbau des Aminobiphenyls zu vermeiden, wurde die Reaktion vor Licht geschützt durchgeführt. Nach dem Ablauf der Reaktions-

zeit, die durch Kontrolle per DC verifiziert wurde, wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Man erhielt das gewünschte Produkt mit 73% Ausbeute.

**7.1.3.2 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl** Die Reduktion von 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl erfolgte zu Testzwecken unter zwei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

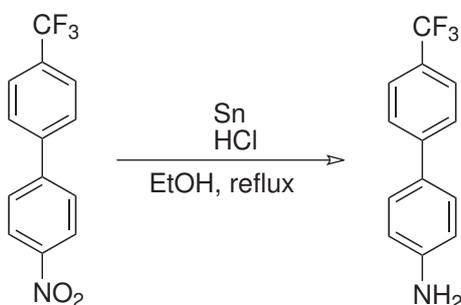


Abbildung 55: Reduktion von 4-Nitro-4'-trifluormethylbiphenyl durch Zinn und Salzsäure

**Reduktion mit Zinn und Salzsäure** Hierbei wurde das Nitrobiphenyl in Ethanol gelöst und mit Zinnpulver und Salzsäure versetzt. Die Suspension wurde refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit wässriger NaOH auf  $pH \sim 10$  eingestellt. Der SnCl<sub>2</sub> Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Aceton extrahiert. Das Zentrifugat wurde mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingengt, wodurch das Produkt mit 98% Ausbeute isoliert wurde.

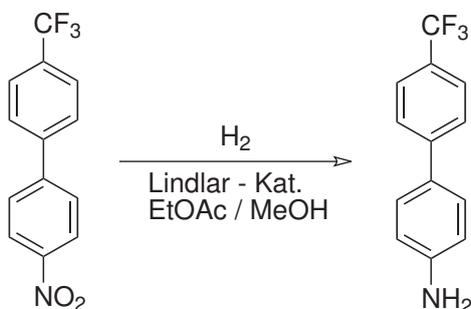


Abbildung 56: Palladiumkatalysierte Hydrierung von 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl

**Reduktion mit Lindlar - Katalysator** In dieser Variante wurde die Ausgangsverbindung durch Hydrierung auf Lindlar - Katalysator reduziert. Dazu wurde eine Lösung des Nitrobiphenyls in Methanol und Ethylacetat gelöst und mit dem Katalysator versetzt. Anschließend wurde unter Wasserstoffatmosphäre lichtgeschützt bei Raumtemperatur gerührt. Der heterogene Katalysator wurde durch Celite abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats wurde ergab sich Produkt mit einer Ausbeute von 90%.

### 7.1.3.3 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl

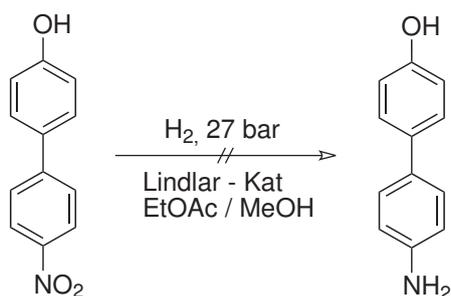


Abbildung 57: Versuchte Hydrierung von 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**Versuchte Reduktion mit Lindlar-Katalysator** Zunächst wurde 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl in einem Gemisch aus Ethylacetat und Methanol mit Lindlar-Katalysator im Druckautoklaven bei 27 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließende Filtration durch Celite und Einengen der Reaktionslösung ergab das unveränderte Edukt.

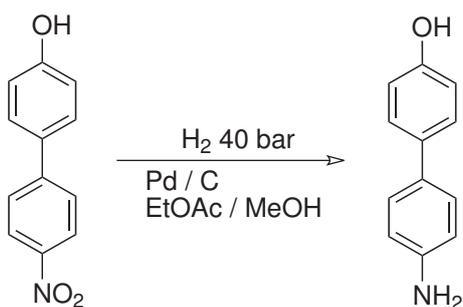


Abbildung 58: Reduktion von 4-Hydroxy-4'-nitrobiphenyl durch Pd/C

**Reduktion mit Pd/C** Da eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks allein nicht zum gewünschten Produkt führte, wurde bei 40 bar H<sub>2</sub> in Ethylacetat und Methanol mit Hilfe von Palladium auf Aktivkohle hydriert. Der Einsatz des aktiveren Katalysators erbrachte die Zielverbindung mit 67% Ausbeute.

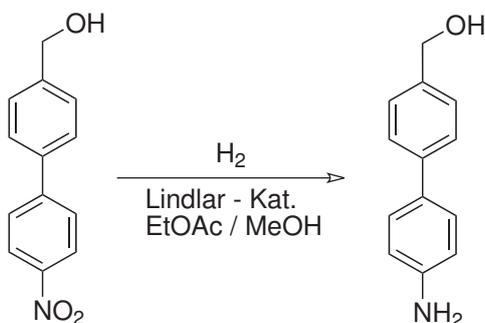


Abbildung 59: Katalytische Hydrierung von 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.3.4 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl** 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde in Ethylacetat, Ethanol und Methanol gelöst und mit Lindlar-Katalysator versetzt. Unter Wasserstoffatmosphäre wurde lichtgeschützt bei Raumtemperatur reduziert. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösemittels wurde das gewünschte Produkt in 41% Ausbeute erhalten.

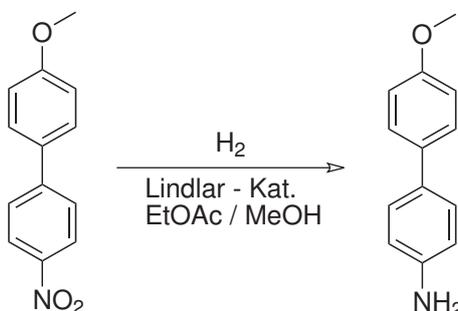


Abbildung 60: Reduktion von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.3.5 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl** In einem 1 : 1 Gemisch aus Ethylacetat und Methanol wurde 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl gelöst und mit Lindlar-Katalysator versetzt. Nach Anlegen von 1 bar Wasserstoffatmosphäre wurde lichtgeschützt bei Raumtemperatur reduziert. Das Produkt wurde nach Filtration und Einengen im Vakuum in quantitativer Ausbeute erhalten.

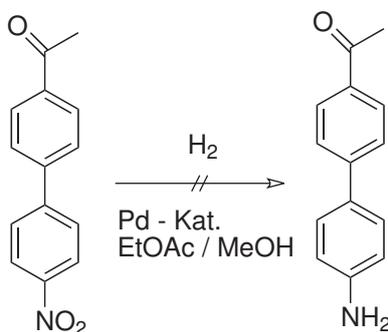


Abbildung 61: Versuchte Reduktion von 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.3.6 Versuchte Synthese von 4-Amino-4'-acetyl-1,1'-biphenyl** 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde in einem 1 : 1 Gemisch aus Methanol und Ethylacetat gelöst und mit Lindlar - Katalysator bei 40 bar Wasserstoffdruck gerührt. Nach Filtration und Einengen zeigte die NMR Analyse keine Veränderung gegenüber dem Edukt. Ein Wechsel auf den aktiveren Pd/C Katalysator bei 40 bar H<sub>2</sub> führte ebenfalls nicht zum Ziel.

### 7.1.3.7 4-Amino-4'-NHBoc-1,1'-biphenyl

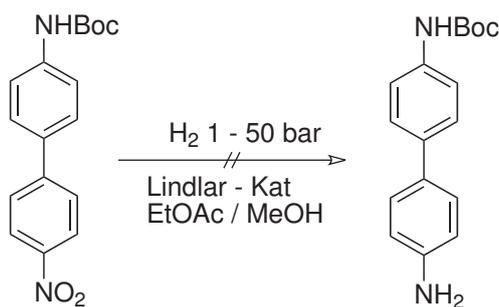


Abbildung 62: Versuchte Reduktion von 4-NHBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl mit Lindlar - Katalysator

**Versuchte Darstellung mit Lindlar - Katalysator** 4-NHBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde in 1 : 1 Ethylacetat / Methanol gelöst und mit Lindlar - Katalysator versetzt. Nach Ersetzen der Atmosphäre im Kolben durch 1 bar Wasserstoff wurde insgesamt 36 h gerührt, ohne dass die Reaktionskontrolle eine Veränderung des Dünnschichtchromatogramms ergab. Daher wurde bei bis zu 50 bar Wasserstoffpartialdruck im bei Raumtemperatur im Autoklaven reduziert. Die NMR-Analyse der Reaktionslösung zeigte, dass keine Reduktion stattfand.

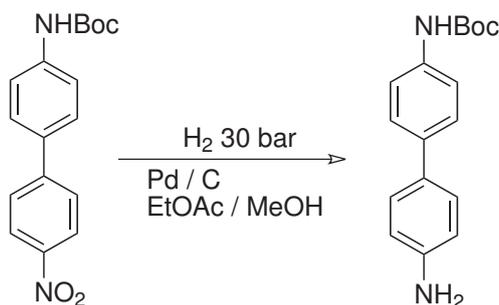


Abbildung 63: Darstellung von 4-Amino-4'-NHBoc-1,1'-biphenyl durch Hydrierung mit Pd / C

**Reduktion durch Pd / C** Nach Wechsel des Katalysators auf Palladium auf Aktivkohle wurde die gesuchte Verbindung durch Reaktion in 30 bar Wasserstoffatmosphäre erhalten.

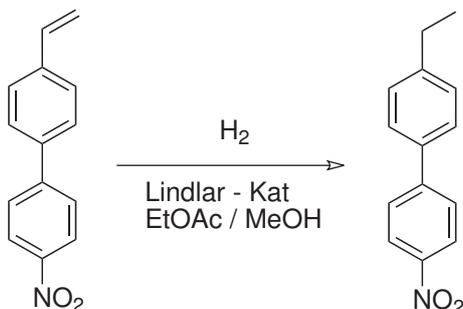


Abbildung 64: Reduktion der Vinylgruppe in 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.3.8 Versuchte Reduktion von 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl wurde in 1 : 1 Ethylacetat / Methanol gelöst und mit Lindlar - Katalysator versetzt. Es wurde lichtgeschützt bei 1 bar H<sub>2</sub> Partialdruck bei Raumtemperatur reduziert. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergab sich durch NMR Spektrometrie, dass anstelle der Nitrogruppe, die vinylische Doppelbindung hydriert wurde.

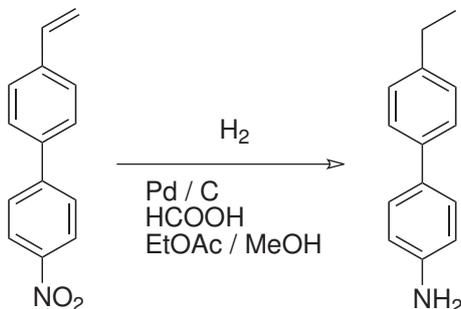


Abbildung 65: Transferhydrierung von 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl/Reduktion der Vinylgruppe in 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl mit Ameisensäure und Pd/C

Daher wurde versucht, die Verbindung transferkatalytisch mit Palladium auf Aktivkohle und Ameisensäure zu reduzieren. Hierzu wurde 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl und Pd/C in Ameisensäure suspendiert und refluxiert. Nach Ansäuern mit konz. HCl und Filtration wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die NMR-Analyse des Rückstandes aus der organischen Phase zeigte, dass hierbei sowohl die Nitrogruppe, als auch der Vinylsubstituent reduziert wurden.

#### 7.1.4 Diazotierung von 4-Amino-4'-X'-biphenylen

Der letzte Reaktionsschritt bei der Darstellung der Biphenyle zur Oberflächenfunktionalisierung von Diamant war die Diazotierung der Aminobiphenyle. Bei diesen stellte sich die abschließende Schritt einfacher dar, weil aufgrund des größeren aromatischen Gerüsts der Verbindungen diese in den wässrigen Lösungen ausreichend schwer löslich waren, um spätestens bei der Zugabe kalten Ethers am Ende der Reaktionszeit auszufallen. Aus diesem Grund konnte bei den Synthesen durchwegs nach der in Abschnitt 35 beschriebenen Methode A diazotiert werden.

Bei einer der durchgeführten Reaktionen wurde gleichzeitig mit der Diazotierung auch erst die final gewünschte funktionelle Gruppe erzeugt. Dabei machte man sich zunutze, dass benzyliche Hydroxygruppen sehr leicht oxidierbar sind. Mit Hilfe der oxidierenden Eigenschaften von Natriumnitrit wurde beim Diazotieren von 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl dieses in situ zur entsprechenden Formylbiphenyldiazoniumverbindung umgesetzt.

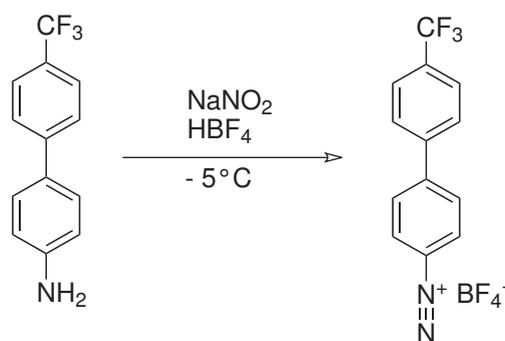


Abbildung 66: Diazotierung von 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl

**7.1.4.1 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl wurde auf einem Eisbad mit ca.  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 50 % Fluorboronsäure suspendiert. Nachdem die Suspension abgekühlt war, wurde langsam eine kalte wässrige Natriumnitritlösung zuge tropft. Nach erfolgter Zugabe wurde weiter gerührt, bis der Ansatz Raumtemperatur erreicht hatte. Schließlich wurde der Suspension eisgekühlter Diethylether zugesetzt. Der entstandene weiße Feststoff (85 mg, Ausbeute von 20%) wurde mit einer Glasfritte abfiltriert und durch mehrfaches Lösen in kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Diethylether gereinigt.

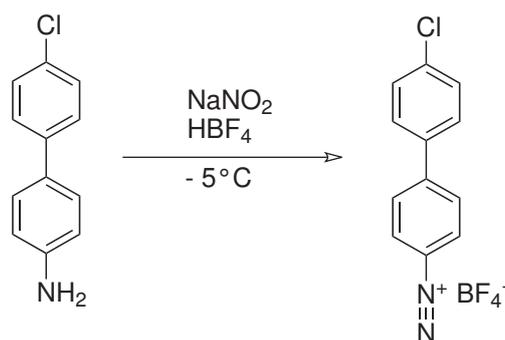


Abbildung 67: Diazotierung von 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl

**7.1.4.2 4-Chlor-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl in 50% Tetrafluorboronsäure wurde unter Rühren langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach Beenden der Zugabe wurde weiter gerührt und auf RT erwärmt. Schließlich wurde der Reaktionsansatz mit kaltem Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch mehrfaches Lösen in kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Ether gereinigt. Das hellgelbe Diazoniumsalz wurde mit einer Ausbeute von 54% gewonnen.

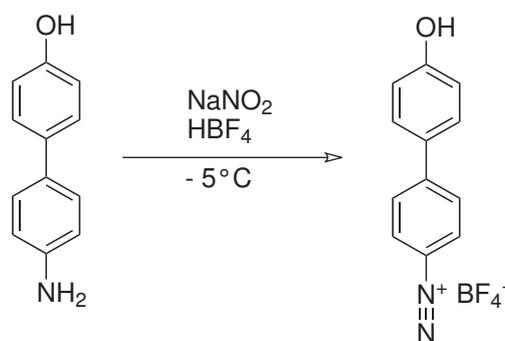


Abbildung 68: Diazotierung von 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl

**7.1.4.3 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl in 50% Tetrafluorboronsäure wurde unter Rühren langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach Beenden der Zugabe wurde weiter gerührt und auf RT erwärmt. Schließlich wurde der Reaktionsansatz mit kaltem Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch mehrfaches Lösen in kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Ether gereinigt. Das gelb-braune Diazoniumsalz wurde mit 49% Ausbeute gewonnen.

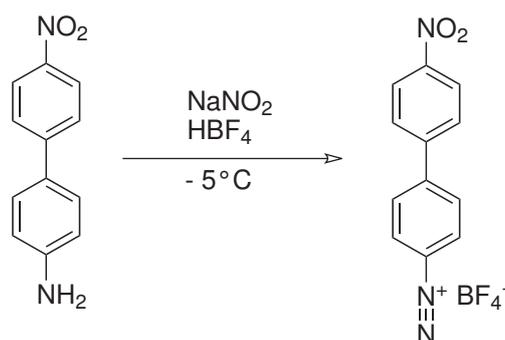


Abbildung 69: Diazotierung von 4-Amino-4'-nitro-1,1'-biphenyl

**7.1.4.4 4-Nitro-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** Für die Synthese von 4-Nitro-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat wurde das entsprechende Biphenylamin in kalter Fluorboronsäure suspendiert. Unter Rühren wurde langsam gekühlte Natriumnitritlösung getropft und das Reaktionsgemisch nach erfolgter Nitritzugabe langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Ausfällen mit Ether und Reinigung durch Lösen in Acetonitril und Fällen mit Ether erhält man das Produkt mit 70% Ausbeute.[7]

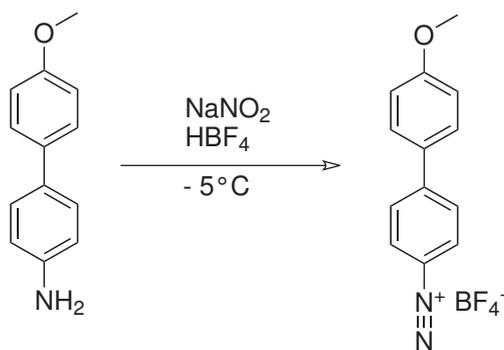


Abbildung 70: Darstellung von 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat

**7.1.4.5 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl in 50 % Tetrafluorboronsäure wurde unter Rühren langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach Beenden der Zugabe wurde weiter gerührt und auf RT erwärmt. Schließlich wurde der Reaktionsansatz mit kaltem Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch mehrfaches Lösen in kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Ether gereinigt. Das hellgrüne Diazoniumsalz wurde mit 40% Ausbeute gewonnen.

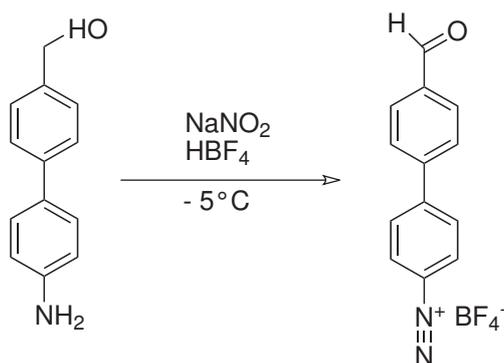


Abbildung 71: Darstellung von 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat durch Oxidation der Hydroxymethylgruppe der Ausgangsverbindung während der Diazotierung

**7.1.4.6 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl in 50 % Tetrafluorboronsäure wurde unter Rühren langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach Beenden der Zugabe wurde weiter gerührt und auf RT erwärmt. Schließlich wurde der Reaktionsansatz mit kaltem Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch mehrfaches Lösen in kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Ether gereinigt. Das beigefarbene Diazoniumsalz wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen.

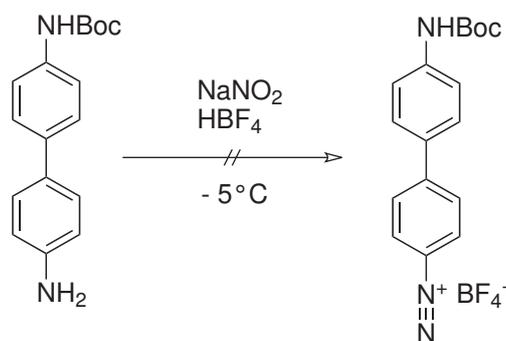


Abbildung 72: Versuchte Synthese von Boc-geschütztem Aminobiphenyldiazoniumsalz, Darstellung von 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat

**7.1.4.7 Versuchte Diazotierung von 4-Amino-4'-NHBoc-1,1'-biphenyl** Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl in 50% Tetrafluorboronsäure wurde unter Rühren langsam kalte Natriumnitritlösung getropft. Nach Beenden der Zugabe wurde weiter gerührt und auf RT erwärmt. Aus dem Ansatz konnte kein Produkt isoliert werden.

Tabelle 4: Ausbeuten der durchgeführten Reaktionen

Verbindung	Ausbeute Kupplung	Ausbeute Reduktion	Ausbeute Diazotierung	Gesamtausbeute
4-Chlorphenyl	-	-	34 %	34 %
4-Trifluormethylphenyl	-	-	79 %	79 %
4-Methoxyphenyl	-	-	10 %	10 %
4-Hydroxyphenyl	-	-	3 %	3 %
4-Carboxyphenyl	-	-	72 %	72 %
4-Ferrocenylphenyl	24 %	76 %	53 %	10 %
4-Chlorbiphenyl	95 %	73 %	54 %	37 %
4-Trifluormethylbiphenyl	83 %	90 % (Lindlar), 59 % (Pd / C)	20 %	16 %
4-Hydroxybiphenyl	70 %	67 %	49 %	23 %
4-Formylbiphenyl	88 %	41 %	100 %	36 %
4-Nitrobiphenyl	-	-	68 %	68 %
4-Methoxybiphenyl	93 %	100 %	40 %	37 %
4-Acetylbiphenyl	87 %	-	-	-
4-N-Boc-biphenyl	91 %	-	-	-
4-Vinylbiphenyl	62 %	-	-	-

Tabelle 5: Zusammenfassung der Diazoniumsalzsynthesen

Diazoniumtetrafluoroborat	Edukte	Kupplung	Reduktion	Diazotierung
4-Chlorphenyl	4-Chloranilin	-	-	NOBF <sub>4</sub>
4-Trifluormethylphenyl	4-Trifluormethylanilin	-	-	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Methoxyphenyl	4-Methoxyanilin	-	-	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Hydroxyphenyl	p-Aminophenol	-	-	HBF <sub>4</sub> + Isoamylnitrit
4-Carboxyphenyl	p-Aminobenzoessäure	-	-	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Ferrocenylphenyl	Nitroanilin, Ferrocenylbenzol	Gomberg - Bachmann: HCl, NaNO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Chlorbiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Chlorphenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lindlar-Katalysator, 1 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Trifluormethylbiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Trifluormethylphenyl- boronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lindlar-Katalysator oder Pd/C, 1 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Hydroxybiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4- Hydroxyphenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd/C, 40 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Formylbiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Hydroxymethylphenyl- boronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lindlar-Katalysator, 1 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Nitrobiphenyl	4-Amino-4'-nitro-1,1'- biphenyl	-	Lindlar-Katalysator, 1 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Methoxybiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4- Methoxyphenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lindlar-Katalysator, 1 bar H <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>
4-Acetylbiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Acetylphenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-
4-N-Boc-biphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-N-Boc-phenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-
4-Vinylbiphenyl	1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Vinylphenylboronsäure	Suzuki - Miyaura: [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-

## 7.2 Funktionalisierung und Charakterisierung von Diamantoberflächen

Der folgende Teil befasst sich mit der Funktionalisierung wasserstoffterminierter Diamantsubstrate durch Phenyl- und Biphenyldiazoniumsalze und der Charakterisierung der hierdurch erzeugten organischen Schichten. Die Anbindung der aromatischen Moleküle wird durch die weiter oben bereits beschriebene Oberflächentransferdotierung der Diamanten durch Wasserstoff ermöglicht. Durch das Anheben des Valenzbandmaximums steht so an der Grenzfläche zwischen Diamant und der ihn bedeckenden Diazoniumsalzlösung eine Anzahl von Elektronen zur Verfügung, welche auf die Diazoniumionen übertragen werden können und diese unter Stickstoffabspaltung zu Arylkadikalen umwandeln. Ein Teil der Radikale abstrahiert Protonen von der Substratoberfläche, wodurch Bindungsstellen frei werden, an denen die restlichen Radikale durch Rekombination anbinden. Die bei der Funktionalisierung ebenfalls entstehenden positiven Ladungen an der Oberfläche können in der Reaktionslösung durch Fluorid- oder Tetrafluoroboratanionen ausgeglichen werden, nach dem Reinigen der Oberflächen erfolgt der Ausgleich durch HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in der Schicht aus an der Oberfläche adsorbier-

tem Wasser[111]. Die synthetisierten Schichten werden im Folgenden geordnet nach der Art der Aromaten und ihrer funktionellen Gruppen aufgeführt und die Ergebnisse ihrer Charakterisierung durch Kontaktwinkelanalyse, Rasterkraftmikroskopie und wo vorhanden XPS-Analyse geschildert.

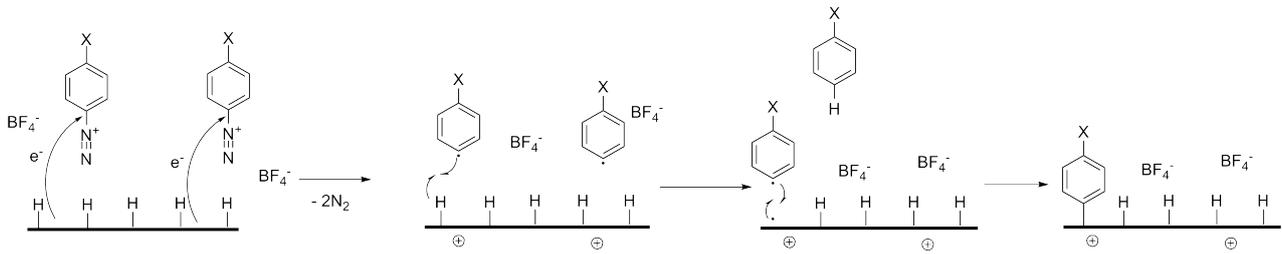


Abbildung 73: Reduktion von Aryldiazoniumsalzen an der Oberfläche von H-terminiertem Diamant führt zur Abscheidung von organischen Schichten

### 7.2.1 Trifluormethylphenyl-SAM

CF<sub>3</sub>-Ph SAMs wurden durch Behandlung von wasserstoffterminierten Diamantoberflächen mit einer Lösung von 4-Trifluormethylbenzoldiazonium Tetrafluoroborat in Acetonitril erzeugt. Bei Untersuchungen des Benetzungsverhaltens durch die Kontaktwinkelanalyse mittels Fortschreitewinkels zeigen sich die Oberflächen stark hydrophob. Der Mittelwert mehrerer Kontaktwinkelmessungen auf einer Reihe von Substraten war 116°. Im Vergleich dazu: die unbehandelten H-terminierten Diamantproben zeigen Kontaktwinkel zwischen 80° und 90°.

Um die Dicke der abgeschiedenen Schichten zu untersuchen, wurden polierte Diamanteinkristalle wasserstoffterminiert und unter denselben Bedingungen funktionalisiert, wie die für die Kontaktwinkel- und XPS Analysen verwendeten NCD und UNCD-Substrate. Es wurden mit Hilfe der AFM-Spitze künstliche Defekte, 'scratches', in den organischen Schichten erzeugt und deren Tiefe bestimmt.

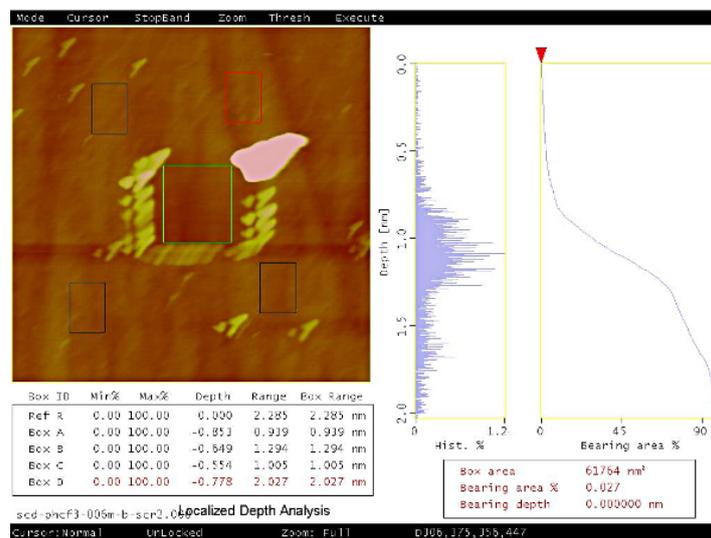


Abbildung 74: AFM Messung (localized depth) eines künstlichen Defekts in CF<sub>3</sub>-Ph Monolage.

Die Schichtdicke betrug im Mittel 0,76 nm. Je nach verwendeter Auswertungsmethode unterschieden sich die gemessenen Schichtdicken ein wenig. Die Flächenmethode (LD) ergab 0,76±0,12 nm, die Profilmethode (SA) ergab 0,72±0,04 nm und mit Hilfe der gemittelten Profilmethode (AVSA) wurden 0,80±23 nm erhalten. Das XPS-Spektrum der trifluormethylphenylsubstituierten Oberflächen

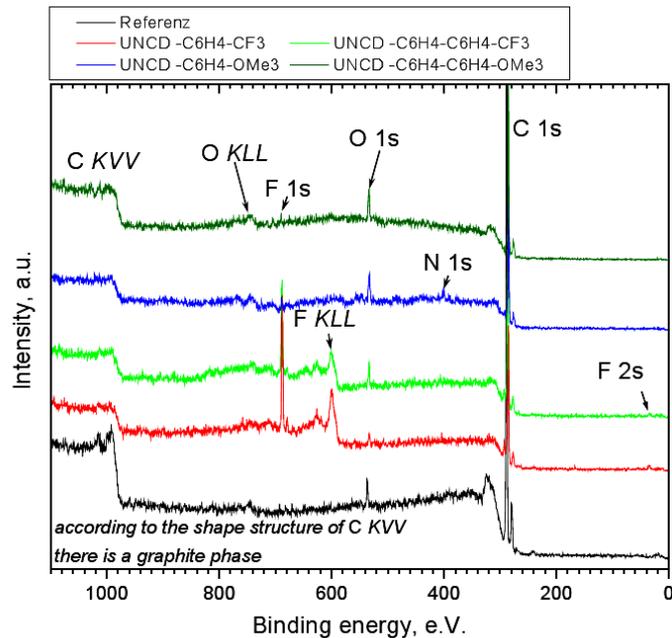


Abbildung 75: XPS survey scans von Ph<sub>2</sub>OMe (dunkelgrün), PhOMe (blau), Ph<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (hellgrün) und PhCF<sub>3</sub> (rot) funktionalisierten UNCD Diamantoberflächen.

wies den für Fluor charakteristischen F(1s) Peak bei 693 eV und F(2s) Peak bei 293,1 eV auf. Darüber hinaus war im NEXAFS-Spektrum des selben Substrats in der Kohlenstoffregion ein deutliches Signal bei 285,1 eV sichtbar, welches charakteristisch für den  $C1s \rightarrow \pi^*$  Übergang in  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff und damit das aromatische Mesogen des Moleküls ist. Dieses Signal war deckungsgleich mit dem  $sp^2$ -Peak einer Vergleichsverbindung, wie zum Beispiel Biphenylthiol auf einer Goldoberfläche. Im Spektrum des H-Terminierten Referenzsubstrats tauchte das Aromatensignal extrem abgeschwächt auf und rührt dort vom graphitischen Anteil in den Korngrenzen zwischen den Diamantkristalliten[86] her. Die Signale des Übergangs  $C1s \rightarrow \sigma^*$  bei 287 eV in den C - H Bindungen, d.h. der H-Terminierung der Diamantphase hingegen waren in der funktionalisierten Oberfläche gegenüber der Referenz unterdrückt, da die Wasserstoffatome bei der Funktionalisierung durch die Aromaten (teilweise) ersetzt wurden. In allen Diamantproben war noch das so genannte Core Exciton bei 289 eV zu sehen. Hierbei handelt es sich um den Übergang  $C1s \rightarrow \sigma^*$  in den  $sp^3$  hybridisierten C - C Bindungen des Diamantgitters. Im Vergleich zur Referenz waren diese spektralen Merkmale in ihrer Intensität vermindert. Dies ist eine Folge der Abschirmung der Photoelektronen aus der Diamantphase durch die darauf gebundene aromatische Schicht. Ebenfalls schwächer ausgeprägt war in der Ph-CF<sub>3</sub> modifizierten Probe die Bandlücke von Diamant bei 302 eV.

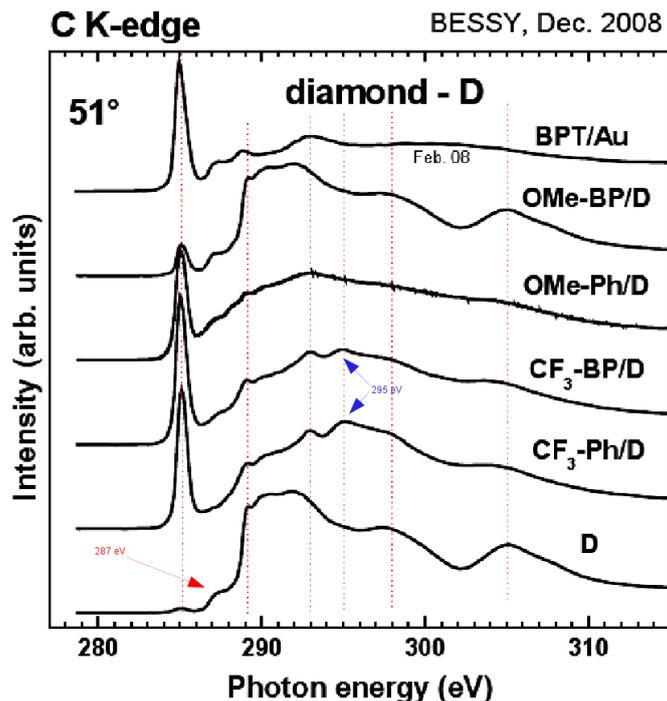


Abbildung 76: NEXAFS Spektren von trifluormethyl- und methoxysubstituierten Phenyl und Biphenylschichten auf UNCD. Als Vergleichsspektren sind Biphenylthiol auf Gold (oberstes Spektrum) und wasserstoffterminierter UNCD (unterstes Spektrum) eingefügt. Wie bei den anderen organischen Schichten ist bei PhCF<sub>3</sub>/D deutlich der Beitrag des aromatischen Gerüsts bei 285 eV zu sehen, welcher ebenfalls bei BPT/Au vorkommt und im unbehandelten Diamantsubstrat nur in geringer Intensität durch die graphitische Phase des UNCD zustandekommt. Gut zu erkennen ist ebenfalls der C 1s → σ\* Übergang in den C - F Bindungen der Trifluormethylgruppen bei 295 eV, sowie der F(2p) Peak bei 293,1 eV.

Eine räumliche Anordnung der einzelnen Moleküle zueinander konnte nicht beobachtet werden. Im Vergleich zur geordneten Biphenylthiol/Au Schicht wies die PhCF<sub>3</sub>-Schicht auf Diamant aufgrund des Fehlens einer regelmäßigen Anordnung nur sehr geringen linearen Dichroismus auf. Eine Abschätzung der Belegungsdichte konnte durch Vergleich der Signalintensitäten der Phenylschicht auf Diamant mit Referenzverbindungen getroffen werden. Hierzu wurden zwei unterschiedlichen Proben untersucht. Eine PhCF<sub>3</sub> Schicht auf UNCD wies beim Vergleich mit SFAT (CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH) auf Gold eine Belegungsdichte von 9,3 Moleküle/nm<sup>2</sup> gegenüber 3,2 Moleküle/nm<sup>2</sup> auf. Bei der Betrachtung von PhCF<sub>3</sub> auf SCD bei den selben Reaktionsbedingungen wie für das UNCD Sample (0,006 M Phenyl Diazoniumsalz; 72 h Reaktionszeit) ergab sich hingegen eine Belegungsdichte von 18 % einer Monolage 4-Thio-4'-fluor-1,1-biphenyl auf Gold.

### 7.2.2 4-Methoxyphenyl-SAMs

Wasserstoffterminierte Diamantsubstrate wurden durch Eintauchen in eine Lösung von 4-Methoxyphenyl Diazoniumtetrafluoroborat in Acetonitril funktionalisiert. Die so erhaltenen Proben wiesen im Schnitt einen Kontaktwinkel von  $\theta_{adv} = 64^\circ$  auf. Messungen der Schichtdicke durch AFM Scratching ergaben 0,64 nm bzw. 0,65±0,13 nm (LD); 0,61±0,10 nm (SA); 0,67±0,16 nm (AVSA).

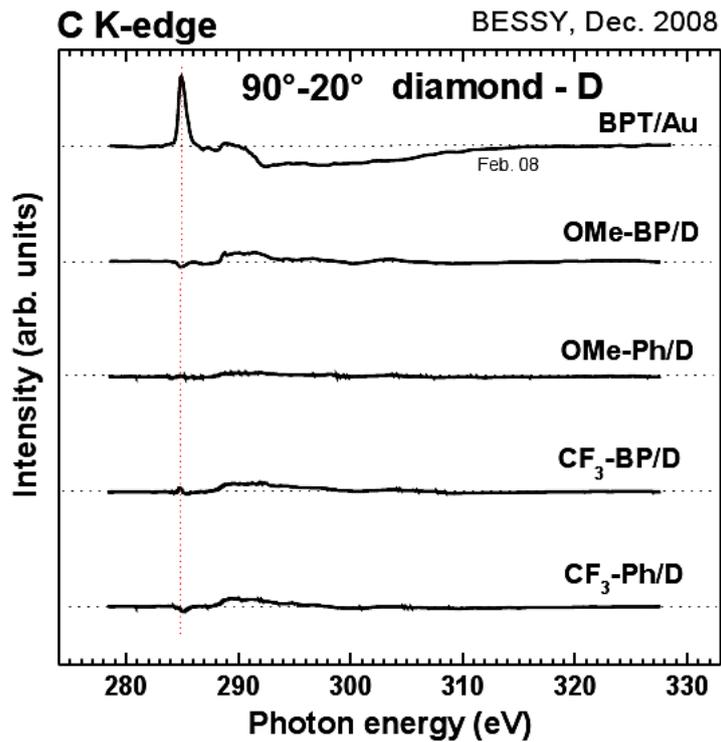


Abbildung 77: Fehlender linearer Dichroismus der organischen Schichten auf Diamant im Vergleich zu BPT/Au gibt die geringe räumliche Ordnung innerhalb der Schicht wieder.

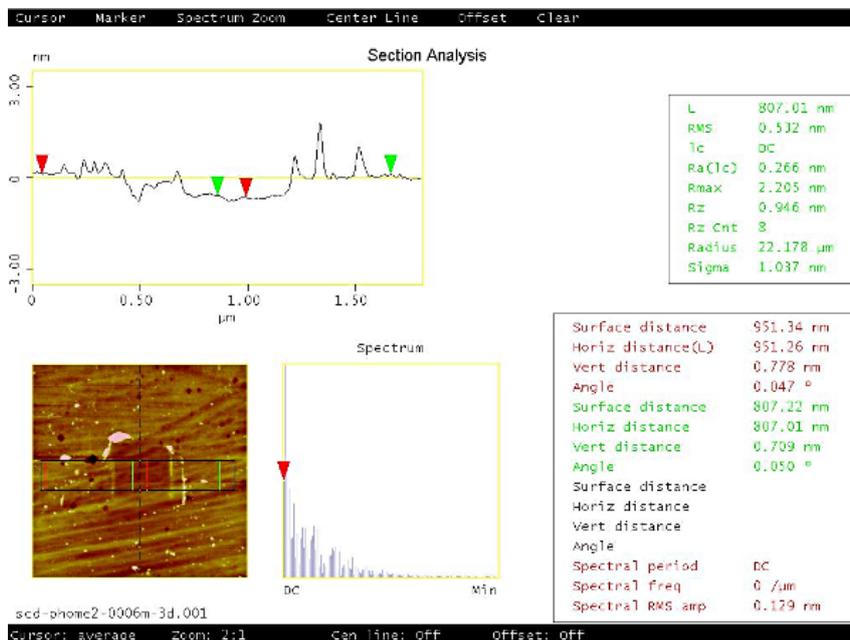


Abbildung 78: Average Section Analysis (AVSA) AFM Scan einer SCD Probe mit Methoxyphenylschicht.

Das XPS Spektrum bei der Untersuchung von PhOCH<sub>3</sub>-Schichten auf UNCD zeigte einen Sauerstoffpeak bei 532 eV, welcher allerdings ebenfalls in anderen untersuchten Proben einschließlich der H-terminierten Referenz vorkommt. In den höher aufgelösten NEXAFS-Spektren war jedoch zu erkennen, dass es sich aufgrund einer leichten Verschiebung der Signale (532 eV in der Methoxyphenylschicht; 531 eV auf den trifluormethylsubstituierten Schichten) um verschiedene Sauerstoffs-

pezies handelt, so dass von einer erfolgreichen Immobilisierung der Methoxyphenylmoleküle auf Diamant ausgegangen werden kann. Dafür spricht ebenfalls der deutlich sichtbare  $sp^2$ -Kohlenstoffpeak bei 285 eV.

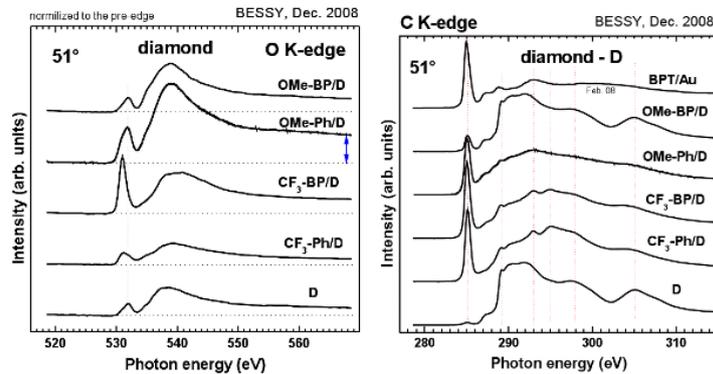


Abbildung 79: NEXAFS Spektren von Sauerstoff - (links) und Kohlenstoff - Röntgen K Kante (rechts) von  $CF_3$  und OMe Samples. In den Sauerstoffspektren ist erkennbar, dass sämtliche Proben inklusive der Diamantreferenz Sauerstoff enthalten, es sich hierbei jedoch um verschiedene O Spezies handelt, da sich die Signalpositionen der OMe Schichten (532 eV) von denen in den  $CF_3$  (531 eV) Schichten unterscheiden. Eine sichere Bestimmung der Belegungsdichte ist durch die O - Kontamination der Referenz unmöglich.

Da jedoch auch die Referenz das Sauerstoffsignal bei 532 eV aufwies - wenn auch in geringerer Intensität - war es nicht möglich, eine Abschätzung für die Belegungsdichte durch die PhOMe-Schicht zu treffen. Die durch AFM bestimmte Schichtdicke von ca. 0,6 nm spricht jedoch für eine Monolage. Indizien für eine Ordnung innerhalb der SAM konnten auch in der Methoxyphenylschicht nicht gefunden werden (siehe Abbildung 77 auf der vorherigen Seite).

### 7.2.3 4-Chlorphenyl-SAM

Eine Schicht von 4-Chlorphenyl wurde auf H-Terminierten Diamantsubstraten erzeugt, indem diese in eine Lösung von 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat getaucht wurden. Das Benetzungsverhalten der Oberflächen wurde mittels des Fortschreitewinkels von Wassertropfen auf den Substraten untersucht. Für die chlorierten Substrate ergab sich  $\theta_{adv} = 80^\circ$ . Um die Dicke der abgeschiedenen organischen Schicht zu bestimmen, wurden per AFM im Kontaktmodus Defekte in den Chlorphenylagen erzeugt, deren Tiefe zu 0,58 nm bestimmt wurde. Nach den einzelnen Messmethoden geordnet wurden  $0,56 \pm 0,12$  nm (LD);  $0,60 \pm 0,17$  nm (SA) und  $0,59 \pm 0,04$  nm (AVSA) gemessen.

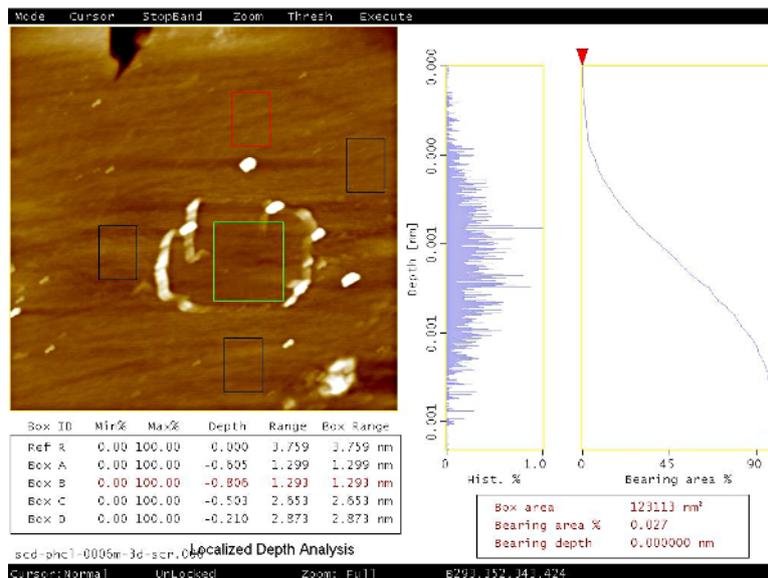


Abbildung 80: LD Analyse eines Kratzers in einer 4-Chlorphenylschicht auf poliertem einkristallinen Diamant.

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde die Belegung der Oberfläche mit einer chlorhaltigen Spezies anhand des Cl (2s) Peaks bei 200,5 eV nachgewiesen. Die NEXAFS Spektren der Röntgen K Kante von Kohlenstoff belegen ebenfalls die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen aufgrund des Signals des  $C 1s \rightarrow \sigma^*$  Übergangs in  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff bei 287 eV, welcher in der modifizierten Probe stärker ausgeprägt ist, als der Peak der graphitischen Korngrenzen der Referenz. Zusätzlich existiert ein schwach ausgeprägtes Signal bei 288,5 eV welches von den  $C(sp^2)$ -H Bindungen am Phenylring stammt.

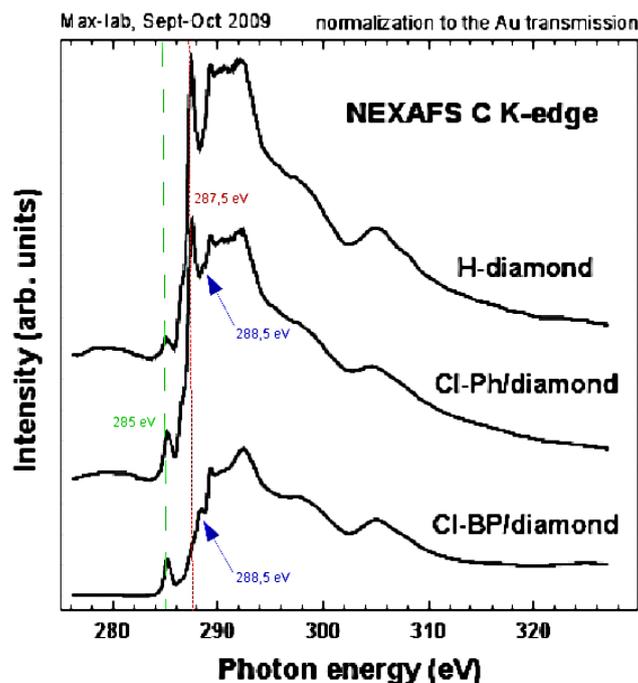


Abbildung 81: NEXAFS Spektren von Chlorphenyl- und -biphenyl-SAMs auf Diamant, sowie einer H-terminierten Referenzprobe. Grüne Linie: Position des C-C ( $sp^2$ ) Peaks (285 eV), rote Linie (287,5 eV)  $C 1s \rightarrow \sigma^*$  in den C-H Bindungen des H-terminierten Diamants.

Allerdings deuten die Befunde auf eine wenig ausgeprägte Belegungsdichte hin, da die Signale des Diamantsubstrates im Bereich von 289 eV bis 293 eV, sowie der Peak infolge der H-Terminierung bei 287,5 eV von der daraufliegenden Phenylschicht nur wenig unterdrückt wurden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Intensitätsvergleich einer 4-Thio-4'-Chlor-1,1'-biphenyl Monolage auf Au (111). Hierbei erreicht die Chlorphenylschicht auf UNCD 17 % einer Monolage von HSP<sub>2</sub>Cl auf Gold. Die untersuchten UNCD-Substrate wiesen alle eine relativ starke Kontamination durch Sauerstoff auf, was ein Grund für die geringe Dichte der Monolage sein kann.

## 7.2.4 4-Hydroxyphenyl-SAM

Durch Überschichten von wasserstoffterminierten Diamantproben mit einer Lösung von 4-Hydroxyphenyldiazonium Tetrafluoroborat in Acetonitril wurden diese mit einer 4-Hydroxyphenylschicht belegt. Der Kontaktwinkel von Wasser auf den Oberflächen lag im Schnitt bei  $\theta_{adv} = 43^\circ$ .

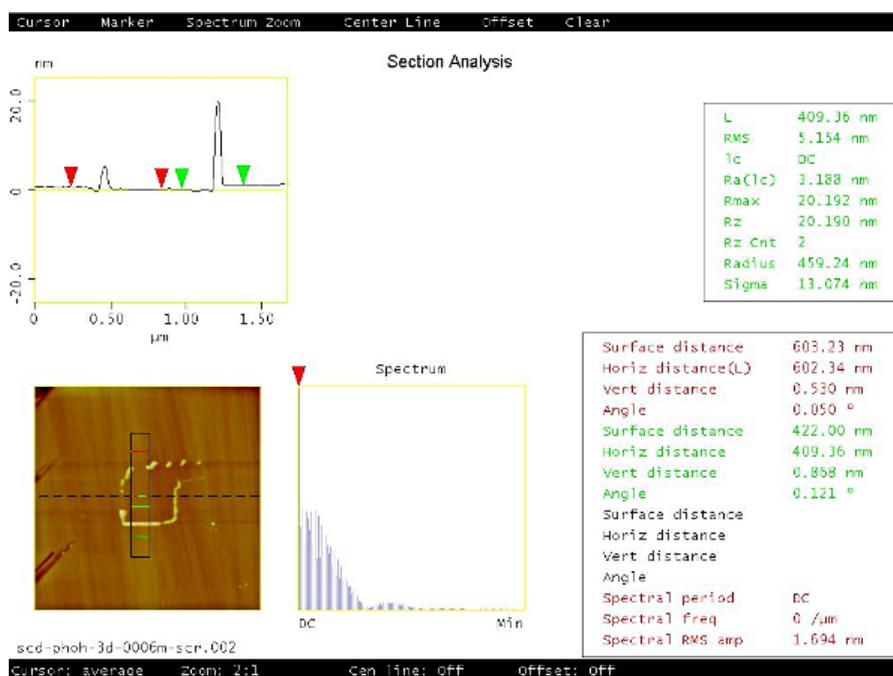


Abbildung 82: AVSA Analyse eines in eine PhOH SAM gekratzten Defekts.

Messungen der Schichtdicke durch AFM Kratzexperimente auf einkristallinen, polierten Diamantsubstraten ergaben einen Höhenunterschied von durchschnittlich 0,75 nm bzw. nach den einzelnen Methoden  $0,72 \pm 0,18$  nm (LD);  $0,71 \pm 0,07$  nm (SA) und  $0,81 \pm 0,19$  nm (AVSA). Da aus vorangegangenen XPS-Analysen feststand, dass es mit der vorhandenen technischen Ausrüstung nicht möglich war, Sauerstoffkontamination der Oberflächen auszuschließen, wodurch eine sinnvolle Bestimmung der Belegungsdichte nicht hätte erzielt werden können, wurde auf eine XPS-Untersuchung der SAMs verzichtet.

## 7.2.5 4-Trifluormethylbiphenyl-SAMs

Wasserstoffterminierte CVD Diamantsubstrate wurden mit einer Lösung von 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat in Acetonitril behandelt und die so modifizierten Substrate charakterisiert. Die CF<sub>3</sub> Terminierten Proben waren äußerst hydrophob, wie die Bestimmung des fortschreitenden Kontaktwinkels zu durchschnittlich  $\theta_{adv} = 111^\circ$  belegt. Bei Kratzexperimenten mit Hilfe

der Abtastspitze eines AFM ergab sich eine mittlere Schichtdicke von 1,17 nm. Die Durchschnittswerte der einzelnen Messmethoden betragen  $1,11 \pm 0,22$  nm (LD);  $1,13 \pm 0,22$  nm (SA) bzw.  $1,28 \pm 0,15$  nm (AVSA).

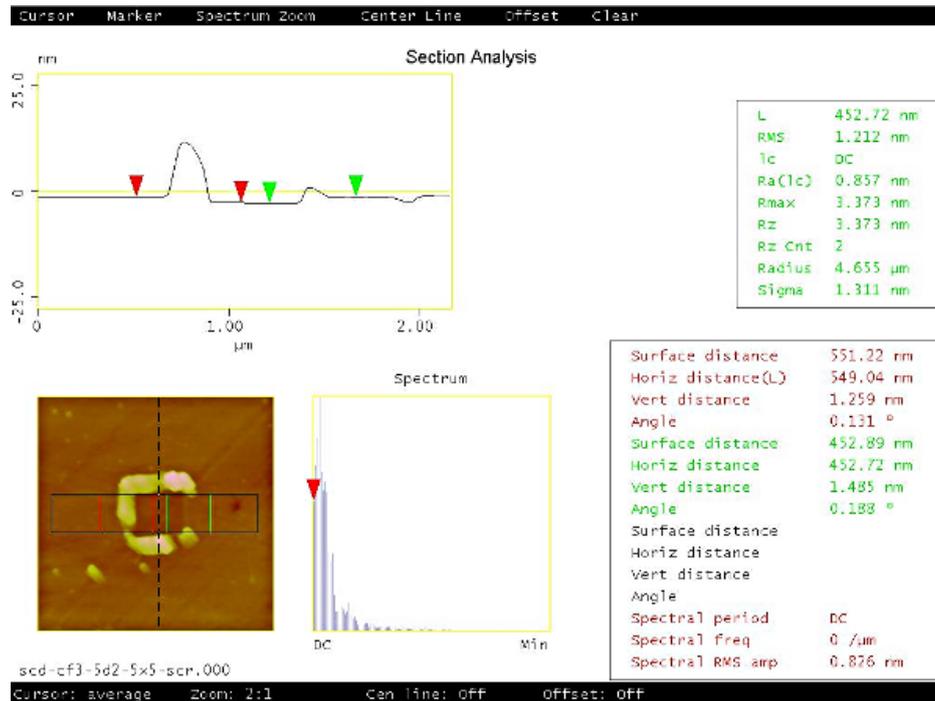


Abbildung 83: AFM Messung und Auswertung (AVSA) eines Defekts in einer  $\text{Ph}_2\text{CF}_3$  Schicht auf einem polierten Diamanteinkristall.

Ein Teil der hergestellten Substrate wurde ebenfalls durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Wie im XPS Spektrum in Abbildung 75 auf Seite 70 ersichtlich ist, belegt das  $\text{F}(1s)$  Signal bei 693 eV sowie das  $\text{F}(2p)$  Signal bei 293,1 eV die Anwesenheit von Fluor in den modifizierten Proben. Im NEXAFS-Spektrum (Abbildung 76 auf Seite 71) ist anhand des gegenüber der H-Terminierten Referenz verstärkten  $C 1s \rightarrow \pi^*$  Peaks bei 285 eV deutlich die Anwesenheit einer aromatischen Schicht auf der Oberfläche zu erkennen, welche unter Ersetzen der Wasserstoffterminierung (reduzierte Peakintensität des  $C 1s \rightarrow \sigma^*$  in C-H Bindungen) entstanden ist, und die spektralen Merkmale der Diamantoberfläche abschirmt. Ein Vergleich der Signalintensitäten mit SFAT auf Gold ergibt auf einem UNCD Sample eine Belegung von 5,2 Molekülen/ $\text{nm}^2$ . Beim Vergleich der Belegungsdichte von Trifluormethylbiphenyl SAMs auf SCD bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wie beim UNCD Sample (0,006 M Diazoniumsalz in ACN; 72 h Reaktionszeit) mit 4-Fluorbiphenylthiol auf Gold wurden für den Diamanten 42 % der Thiolmonolage gemessen.

## 7.2.6 4-Methoxybiphenyl-SAM

Die zu untersuchenden Schichten wurden durch die Reaktion wasserstoffterminierter Diamantoberflächen mit einer Acetonitril-Lösung des 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluorborat erzeugt. Im Schnitt lagen die Fortschreitewinkel von Wassertropfen auf den modifizierten Oberflächen bei  $\theta_{adv} = 73^{\circ}$ . Die Messung der Schichtdicke per AFM zeigte einen Wert von durchschnittlich  $d = 1,16$  nm. Die einzelnen Auswertungsmethoden ergaben auch hier leicht unterschiedliche Messergebnisse, die jedoch alle im selben, für eine Monolage erwarteten Bereich liegen:  $1,29 \pm 0,20$  nm (LD);  $1,14 \pm 0,30$  nm (SA) und  $1,06 \pm 0,06$  nm (AVSA).

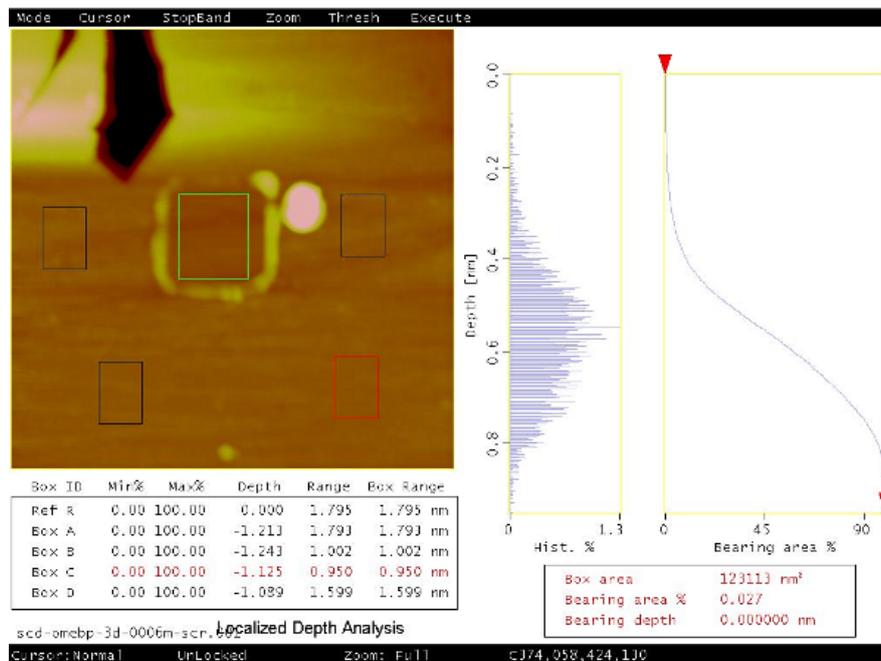


Abbildung 84: Localized Depth (LD) Analyse einer Methoxybiphenylschicht auf SCD mit Hilfe eines künstlichen Defekts (Bildmitte).

Die XPS-Analyse zeigte die Belegung der Oberflächen mit einer sauerstoffhaltigen Schicht (O(1s) Peak bei 532 eV mit den Charakteristika aromatischer Verbindungen durch die stärkere Ausprägung des  $C 1s \rightarrow \pi^*$  Signale gegenüber der Referenz. Jedoch konnte aufgrund von Sauerstoffkontamination der Referenz keine Aussage über die Belegungsdichte der Probe getroffen werden.

### 7.2.7 4-Chlorbiphenyl-SAMs

Chlorbiphenylschichten auf Diamant wurden durch das Eintauchen H-Terminierter Substrate in 4-Chlor-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroboratlösung in Acetonitril erzeugt. Diese modifizierten Oberflächen erwiesen sich als erwartungsgemäß stark hydrophob und zeigten einen Fortschreitewinkel von durchschnittlich  $\theta_{adv} = 106^\circ$ . Die durch AFM bestimmte Schichtdicke lag im Mittel bei 1,24 nm. Die Mittelwerte nach den einzelnen Messmethoden waren  $1,16 \pm 0,15$  nm (LD);  $1,32 \pm 0,18$  nm (SA) bzw.  $1,24 \pm 0,17$  nm (AVSA).

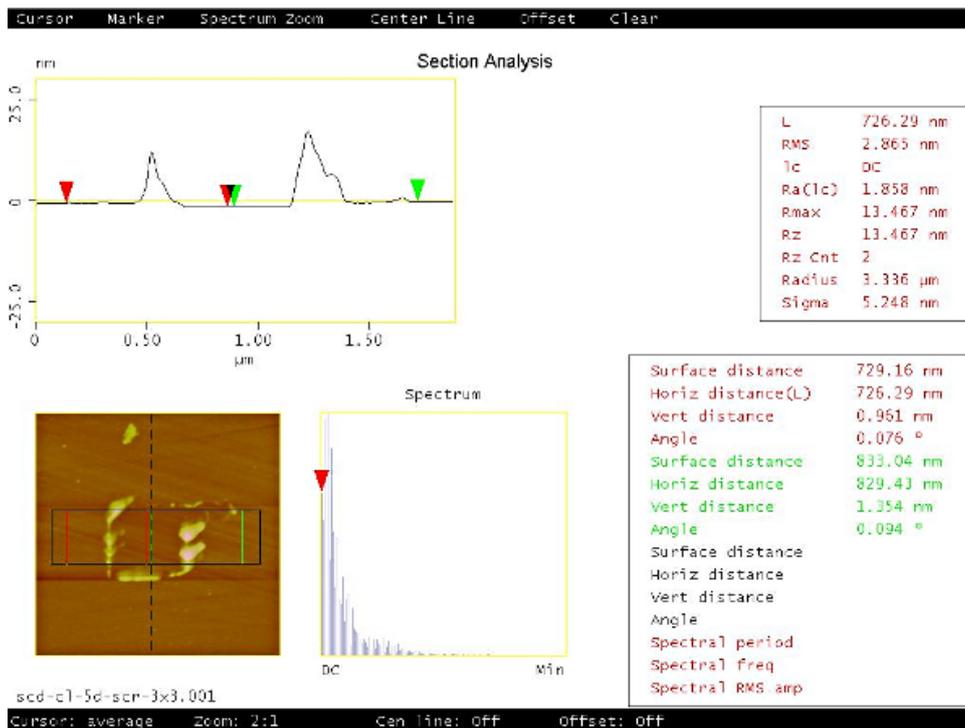


Abbildung 85: AFM Analyse (AVSA) einer 4-Chlorbiphenylschicht auf SCD.

Die XPS Analyse von 4-Chlorbiphenyl Schichten auf Diamant zeigte den erwarteten Cl (2s) Peak bei 200,5 eV. Darüber hinaus ist im Spektrum anhand des Anwachsens der Signale des  $C 1s \rightarrow \pi^*$  Übergangs in  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff (285 eV) gegenüber der Referenz und der 4-Chlorphenylschicht die Anwesenheit von Phenylringen erkennbar.

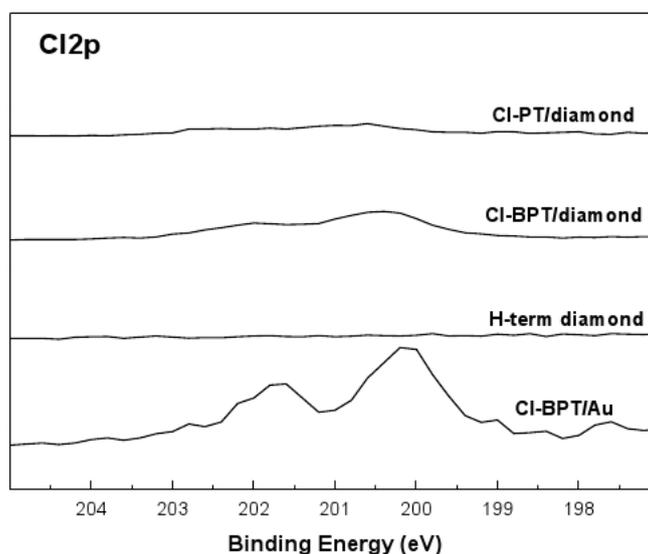


Abbildung 86: XPS Spektren PhCl und Ph<sub>2</sub>Cl auf UNCD, H-terminierter Diamantreferenz und der Vergleichsverbindung 4-Mercapto-4'-Chlorbiphenyl auf Gold.

Ein deutliches Signal bei 288,5 eV ( $C 1s \rightarrow \pi^*$  in  $C(sp^2)$ -H Bindungen) gibt ebenfalls Aufschluss über eine auf der Oberfläche befindliche aromatische Spezies. Aus den Intensitäten der Chlorpeaks in den SAMs auf Diamant und einem vergleichbaren Molekül (4-Mercapto-4'-chlor-1,1'-biphenyl auf Au) wurde die Belegungsdichte zu 36 % der Thiolmonolage bestimmt.

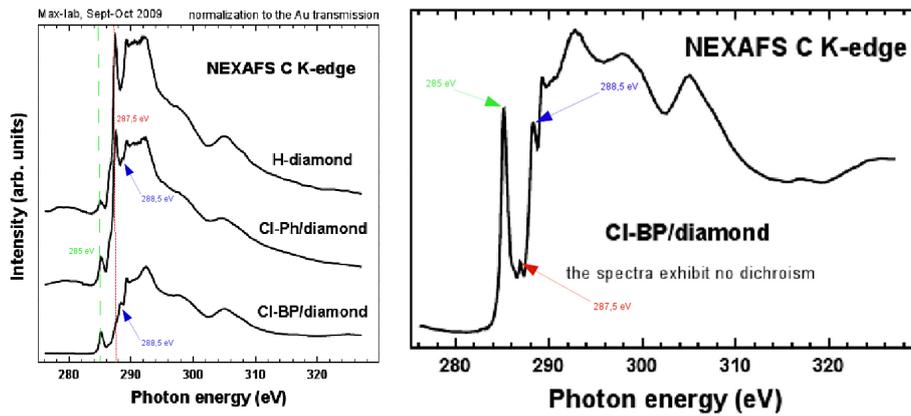


Abbildung 87: NEXAFS Messungen an der Röntgen K-Kante von Kohlenstoff in 4-Chloroaromatischen Schichten auf Diamant. Der Detailausschnitt rechts zeigt die Anwesenheit des aromatischen Mesogens (285 eV), sowie der C(sp<sup>2</sup>)-H Bindungen an den Biphenylen (288,5 eV) und der verbliebenen C(sp<sup>3</sup>)-H Bindungen der Diamantoberfläche (287,5 eV).

Winkelabhängige NEXAFS-Messungen der Chlorbiphenylschicht ergaben keinen linearen Dichroismus, was auf geringe oder keine Ordnung innerhalb der Schicht hinweist. Bei der Variation von wenig oberflächensensitivem Messwinkel (90°) zu stark oberflächensensitiver Messung (20°) fiel auf, dass sich die Intensität der Peaks bei 285 eV und 288,5 eV, die mit dem Biphenylmesogen korrespondieren, im Vergleich zum Signal des core exciton aus dem Diamantsubstrat (298 eV) erhöhte. Dies ist ein weiterer Beleg für eine auf der Oberfläche gebundene Schicht aus aromatischen Molekülen.

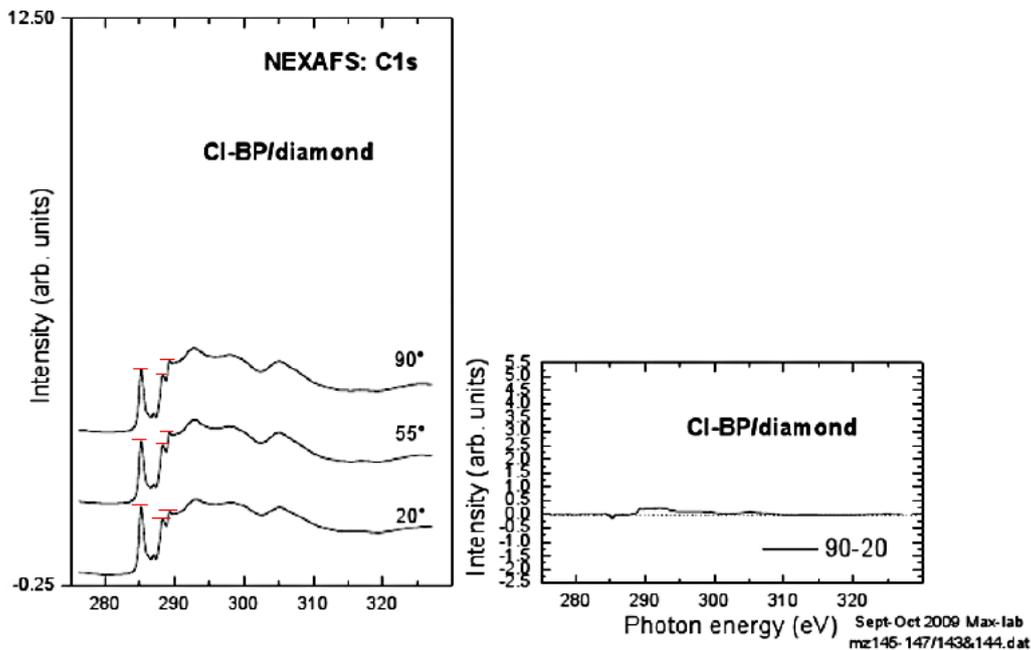


Abbildung 88: Winkelabhängige NEXAFS Spektren von 4-Chlorbiphenyl SAM auf UNCD. Die relative Zunahme der Peakintensität der Signale bei 285 eV und 288,5 eV gegenüber des core exciton des Substrats (289 eV) mit Variation zu oberflächensensitiver Messung (90°→20°) zeigt die Anwesenheit einer aromatischen Schicht auf der Diamantoberfläche.

## 7.2.8 4-Formylbiphenyl-SAMs

Durch Immersion wasserstoffterminierter Diamantsubstrate in eine Acetonitril - Lösung von 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl wurden Schichten von 4-Formylbiphenyl auf Diamant abgeschieden. Diese zeigten bei Benetzung mit Wasser einen Kontaktwinkel von durchschnittlich  $\theta_{adv} = 43^\circ$ . Die Mächtigkeit der Schichten betrug durchschnittlich 1,15 nm; aufgetrennt nach den zur Untersuchung herangezogenen AFM-Auswertemethoden für die erzeugten Kratzdefekte auf den Oberflächen  $1,23 \pm 0,20$  nm (LD);  $1,09 \pm 0,05$  nm (SA) bzw.  $1,13 \pm 0,22$  nm (AVSA).

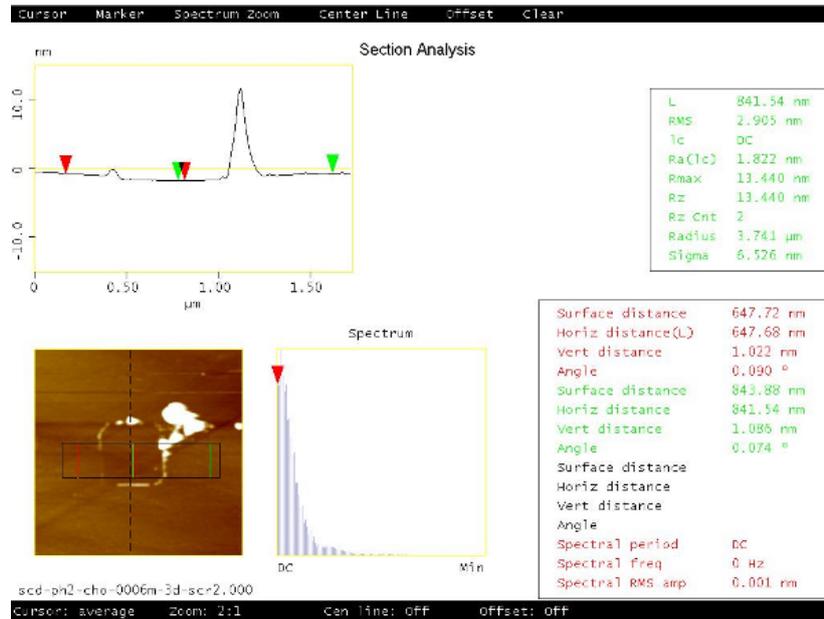


Abbildung 89: AFM Aufnahme eines in eine Formylbiphenylschicht gekratzten Defekts und Tiefenmessung mittels AVSA.

## 7.2.9 4-Hydroxybiphenyl-SAMs

Eine Schicht von 4-Hydroxysubstituierten Biphenylen auf Diamantoberflächen wurde durch Behandeln H-terminierter CVD Diamanten mit 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat in Acetonitril erhalten. Die Oberflächen wiesen im Schnitt einen Kontaktwinkel von  $\theta_{adv} = 46^\circ$  auf. Durch Tiefenbestimmung von in den beschichteten Oberflächen erzeugten Kratzern konnte durch AFM eine Schichtdicke von durchschnittlich 1,33 nm bestimmt werden. Die unterschiedlichen Auswertemethoden ergaben  $1,21 \pm 0,32$  nm (LD);  $1,39 \pm 0,34$  nm und  $1,38 \pm 0,18$  nm (AVSA).

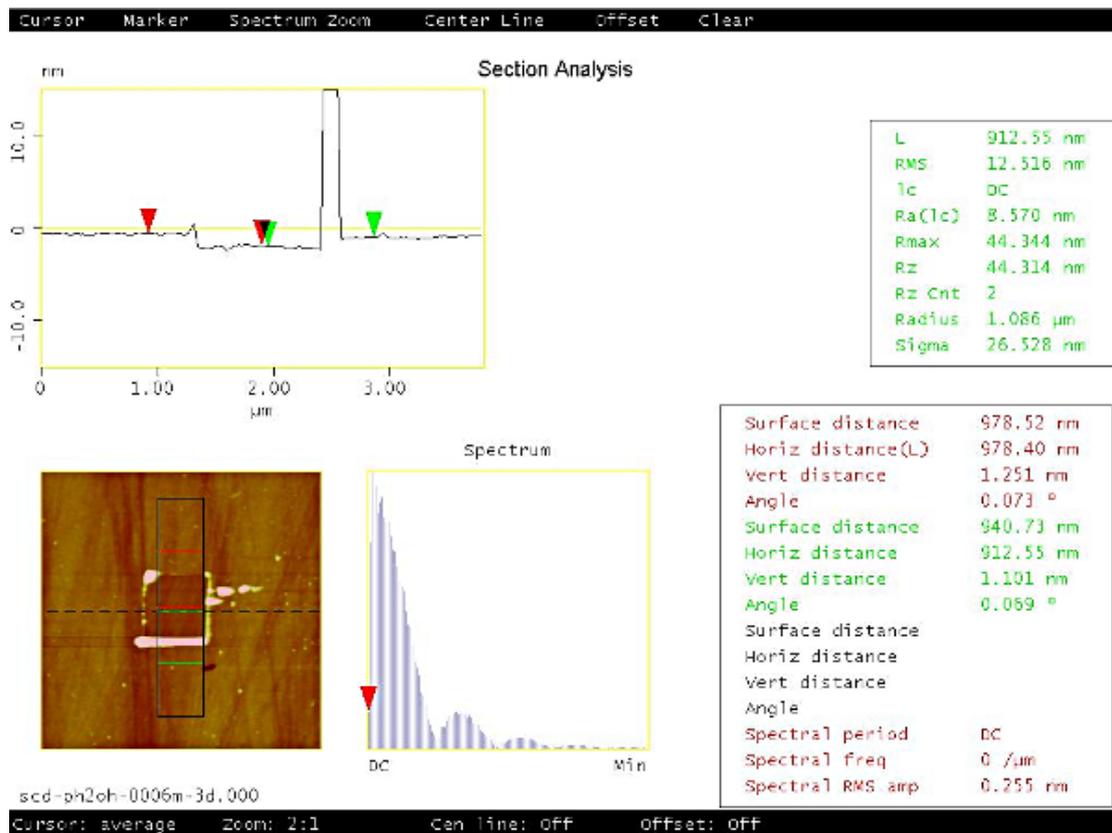


Abbildung 90: Average Section Analysis eines Defekts in Hydroxybiphenyl SAM.

### 7.2.10 4-Cyanobiphenyl SAMs

Schichten von 4-Cyanobiphenyl wurden durch Reaktion wasserstoffterminierter CVD Diamantsubstrate mit einer Acetonitril-Lösung von 4-Cyano-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat synthetisiert. Messungen des Kontaktwinkels von Wassertropfen auf den modifizierte Oberflächen ergaben im Schnitt  $\theta_{adv} = 43^\circ$ . Der durch AFM Kratzexperimente zur Bestimmung der Schichtdicke ermittelte Wert war im Mittel  $d = 1,19 \text{ nm}$ . Unterteilt nach den einzelnen Meßmethoden ergaben sich Schichtdicken von  $1,15 \pm 0,28 \text{ nm}$  (LD);  $1,31 \pm 0,08$  (SA) und  $1,10 \pm 0,26 \text{ nm}$  (AVSA).

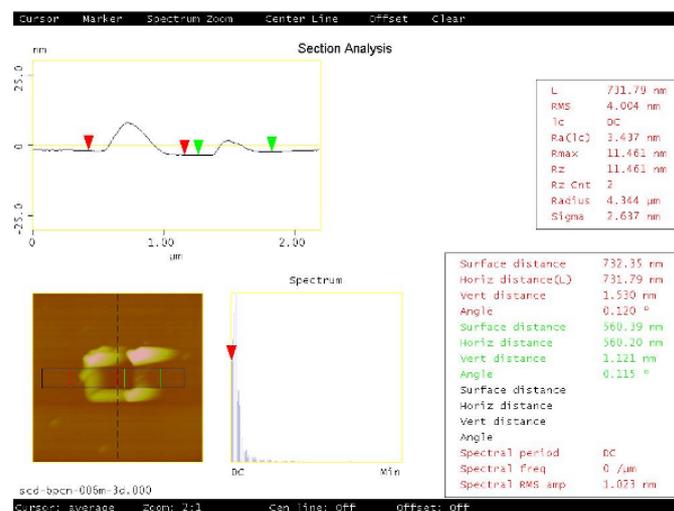


Abbildung 91: Tiefenbestimmung einer Defektstelle in  $\text{Ph}_2\text{CN}$  Schicht auf poliertem Diamant Einkristall.

Im Zuge von Versuchen zur Reduktion der Nitrilgruppe (siehe Abschnitt 7.4.4 auf Seite 94) auf den Schichten wurde mittels XPS Spektroskopie die Belegung der Oberflächen mit einer stickstoffreichen Spezies anhand des N(1s) Peaks bei 406 eV gezeigt.

### 7.3 Vergleich: Biphenyl-SAMs auf Gold vs. SAMs auf Diamant

Es ist aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der betrachteten Moleküle naheliegend, die bei der Charakterisierung der hier beschriebenen aromatischen Schichten gewonnenen Ergebnisse mit den Befunden zu vergleichen, welche durch die Untersuchung von Arylthiolen auf Gold bekannt sind. Die hier betrachteten und verglichenen Eigenschaften sind Benetzungsverhalten, Schichtdicke und Belegungsdichte der Schichten.

#### 7.3.1 Belegungsdichte der Oberflächen

Bei der XPS Untersuchung von Ph<sub>2</sub>Cl und Ph<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> zeigt sich, dass die Belegungsdichten der betrachteten Schichten auf Diamant im Vergleich zu Biphenylthiol-SAMs auf Gold geringere Werte aufwiesen.

Tabelle 6: Vergleich der XPS - Signalintensitäten I<sub>XPS</sub> von Biphenyl SAMs auf Diamant mit Biphenylthiol SAMs auf Gold

Monolage	I <sub>XPS</sub> (HSP <sub>2</sub> R@Au)	I <sub>XPS</sub> (Ph <sub>2</sub> R@Dia)	c(Diazoniumsalz)	t <sub>R</sub>	100 $\frac{I_{Dia}}{I_{Au}}$ [%]
Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	115	33	0,06 M	120 h	29
Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	102	43	0,006 M	72 h	42
Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	102	97	0,006 M	24 h	66
Ph <sub>2</sub> Cl	267.0	96.2	0,006 M	72 h	36

Aufgrund der in allen Fällen beobachteten Kontamination der H-Terminierten Referenzsubstrate durch Sauerstoff kann keine Belegungsdichte für Methoxybiphenyl auf Diamant angegeben werden. Die in den NEXAFS Spektren der SAM nur wenig abgeschirmten Diamantpeaks deuten jedoch auch in diesem Fall auf einen Bedeckungsgrad hin, welcher unter dem der Vergleichsprobe mit Mercaptobiphenyl auf Gold lag. Bei den ursprünglich durchgeführten Vergleichsmessungen von Trifluormethylbiphenyl und -phenyl auf Diamant mit SFAT wurde insbesondere für die Phenylverbindung eine höhere Belegungsdichte von 9 Molekülen/nm<sup>2</sup> gegenüber 5 Molekülen/nm<sup>2</sup> (Biphenyl) bzw. 3 Molekülen/nm<sup>2</sup> (SFAT) beobachtet, was für die Bildung einer Multilage von PhCF<sub>3</sub> auf Diamant spricht. Dies jedoch deckt sich nicht mit den Ergebnissen der Schichtdickebestimmung, die mit 0,76 nm einer Phenylmonolage entsprechen. Daraufhin wurden erneute XPS Messungen mit 4-Fluorbiphenylthiol auf Gold als Referenz durchgeführt. Dieses stellt aufgrund des wesentlich ähnlicheren Mesogens und ähnlicherer Dimensionen des Moleküls eine vergleichbarere Referenz dar. Um zugleich einen möglichen Einfluß von Reaktionsdauer und Konzentration der angesetzten Diazoniumsalzlösung zu erfassen, wurden neben den für die standardmäßig eingesetzten Bedingungen 0,006 M Lösung, 72 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre weitere Reaktionszeiten und Konzentrationen untersucht. Tabelle 3 gibt diese Experimente und ihre Ergebnisse wieder. Die Standardreaktionsbedingungen ergeben 36 % der Thiol-SAM für Chlorbiphenyl auf Diamant und 42 % für Trifluormethylbiphenyl. Bei zehnfach höherer Konzentration der Reaktionslösung und 5 tägiger Re-

aktionsdauer werden nur 29 % der Fluorbiphenylthiolmonolage erzielt, während es bei 0,006 M und nur 24 h Reaktionszeit 66 % der Referenzmonolage sind.

Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre, dass bei kürzeren Reaktionszeiten höhere Belegungsdichten erzielt werden, als bei mehrtägigen Reaktionen. Dies kann jedoch nur zustandekommen, wenn die entstandenen Schichten mit der Zeit wieder abgebaut werden. Angesichts der vorherrschenden Reaktionsbedingungen ist ein Bruch der C - C Bindungen zwischen Diamant und den Phenylringen ausgeschlossen, da die beim Zerfall der Diazoniumsalze entstehenden Radikale bestenfalls von bereits gebundenen Biphenylmonolage Protonen abstrahieren und den Beginn von Multilagenbildung initiieren könnten. Dies wurde beim AFM-scratching aber genau nicht beobachtet.

Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass die erreichten Bedeckungsgrade stark durch die Qualität und Vollständigkeit der Wasserstoffterminierung beeinflusst werden, die bei der Plasma-behandlung der Substrate erzielt wird. Die Kontaktwinkel der Diamantproben schwankten nach der Behandlung im Wasserstoffplasma beträchtlich mit Werten zwischen 50° und über 90°. Dies ist ein starkes Indiz für nicht gleichmäßige Belegung der Proben mit Wasserstoff, weshalb für Funktionalisierungen stets nur Proben mit  $\theta > 80^\circ$  verwendet wurden. Um diese Hypothese zu prüfen, müsste in einer folgenden Arbeit eine größere Reihe von Substraten untersucht werden und hierbei insbesondere auch der Grad der H-Terminierung eines gegebenen Substrats vor der Funktionalisierung und die Belegungsdichte der Aryle danach gemessen werden.

### 7.3.2 Benetzungsverhalten

Für eine Reihe von 4-substituierten Biphenylthiolen auf Gold- und Silberoberflächen[31] sind Kontaktwinkel bekannt. Im Zuge dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern sich die Winkel zwischen analogen Biphenylverbindungen auf (ultra)nanokristallinem Diamant von den von *Kang et al.* auf Edelmetall abgeschiedenen SAMs unterscheiden. Wie weiter oben bereits angeführt, erreichen die Schichten auf Diamant im direkten Vergleich mit Thiolen auf Gold geringere Belegungsdichten. Ein solcher Unterschied kann sich auch im Benetzungsverhalten bemerkbar machen. Für die Untersuchungen wurden Verbindungen herangezogen, deren 4-Substituenten ein möglichst breit gefächertes Benetzungsverhalten zeigen. Tabelle 7 gibt die Kontaktwinkel von 4-Hydroxybiphenyl, 4-Alkoxybiphenyl, 4-Nitrobiphenyl, 4-Chlorbiphenyl und 4-Trifluormethylbiphenyl auf Gold und Diamant wieder.

Tabelle 7: Vergleich der Kontaktwinkel von Biphenyl SAMs auf Gold, Silber und Diamant und polare Anteile der Oberflächenenergie der Thiol SAMs[31] auf Gold

4-Substituent	$\theta_{adv}$ (Ag) [Grad]	$\theta_{adv}$ (Au) [Grad]	$\theta_{adv}$ (Dia) [Grad]	$\Delta\theta$ [Grad]	$\gamma_s^p$ (Au) [dyn/cm <sup>2</sup> ]
Hydroxy	30	30	47	17	30,3
Alkoxy	64	61	73	12	14,0
Nitro	64	64	69	5	9,3
Trifluormethyl	95	85	115	30	4,7
Chloro	90	90	106	16	0,8

Es ist zu sehen, dass die gemessenen Werte in beiden Fällen den erwarteten Trend zunehmender Hydrophobizität mit abnehmendem polarem Anteil der Oberflächenspannung widerspiegeln. Im direkten Vergleich sind die Werte der SAMs auf Diamant durchgängig höher, als die der Thiole auf Gold- und Silberoberflächen. Dies kann durch die geringe Belegungsdichte der Monolagen erklärt werden, wodurch nicht nur die Endgruppen der Biphenyle zum Kontaktwinkel beitragen, sondern

auch die Mesogene. Dieser Beitrag der Phenylringe zur Erhöhung des Kontaktwinkels ist bereits bekannt[37] aus Untersuchungen von Biphenylthiolen im Vergleich mit Alkylthiolen. Ein weiterer Grund für die geringere Hydrophilie ist der Anteil nicht abreagierter C-H Bindungen des wasserstoffterminierten Diamant, welche noch einen deutlich sichtbaren Beitrag zu den NEXAFS Spektren der per XPS untersuchten SAMs leisteten.

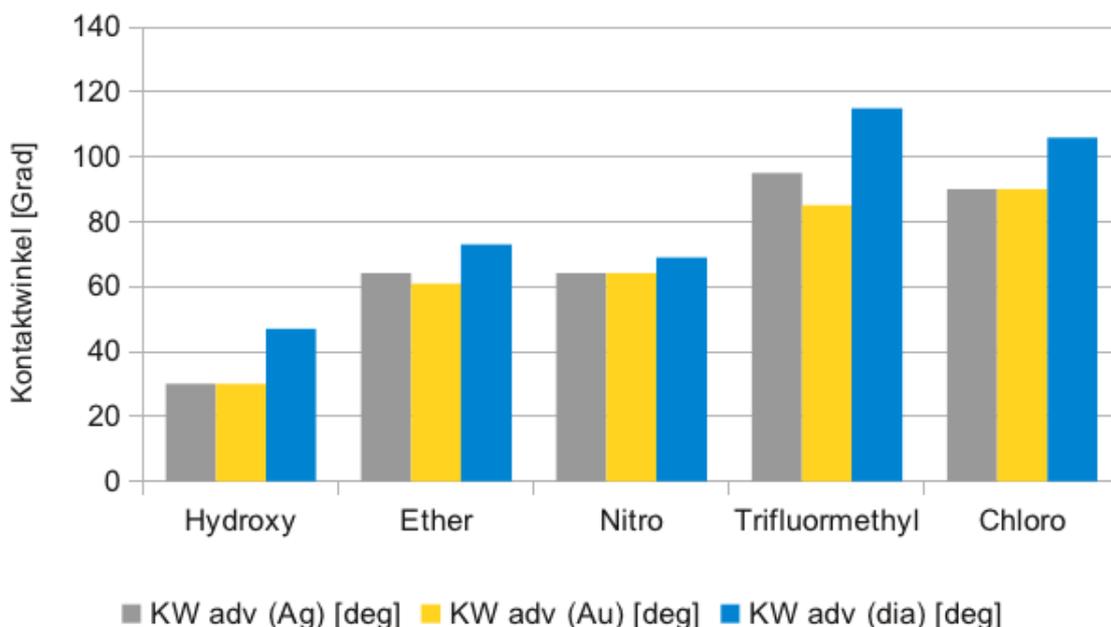


Abbildung 92: Graphische Auftragung der Kontaktwinkel von  $\text{Ph}_2\text{OH}$ ,  $\text{Ph}_2\text{OEtOMe}$  (Au) /  $\text{Ph}_2\text{OMe}$  (Dia),  $\text{Ph}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{CF}_3$  und  $\text{Ph}_2\text{Cl}$  auf Ag (graue Säulen), Au (gelbe Säulen) und Diamantoberflächen (blaue Säulen).

### 7.3.3 Vergleich: Phenyl- vs. Biphenyl-SAMs

Im Einklang mit Beobachtungen an anderen aromatischen SAMs[28, 27] sollte auch bei den hier untersuchten SAMs eine Vergrößerung des Mesogens in den Aryldiazoniumsalzen zu verstärkter intermolekularer  $\pi - \pi$  Wechselwirkung und somit zu einer Erhöhung der internen Ordnung der SAMs beitragen. Dies sollte sowohl in einer höheren Regelmäßigkeit der Anordnung der Moleküle und insgesamt zu einer höheren Belegungsdichte auf den Oberflächen führen. Winkelabhängige NEXAFS Messungen von Phenyl- und Biphenyl Chloriden, Trifluormethylen und Ethern auf UNCD zeigten weder für Phenyle noch für Biphenyle linearen Dichroismus der Signale. Dieser tritt in hoch geordneten Systemen allerdings auf. Der hier beobachtete Effekt ist das Resultat der Oberflächenbeschaffenheit der Diamantsamples, die aus einer Vielzahl kleiner Kristallite bestehen. Anders als noch in mikrokristallinem Diamant[141, 86] weisen diese keine einheitliche Anordnung auf, so dass aufgrund der zufällig geneigten Flächen der einzelnen Kristallite gemittelt über die gesamte Oberfläche keine Vorzugsorientierung der Phenylringe zu beobachten war.

Der Vergleich von Belegungsdichten anhand der XPS-Spektren ergab bei Betrachtung von Chlor und Trifluormethyl Phenyl und Biphenylschichten eine höhere Dichte der Biphenyle bezogen auf die Referenz SAMs 4-Chlorbiphenylthiol bzw. 4-Trifluormethylbiphenylthiol auf Au (siehe Tabelle 8 auf der nächsten Seite). Dies deutet darauf hin, dass auch bei aromatischen Monolagen auf Diamant,

die relative Stärke der  $\pi - \pi$  Wechselwirkung einen Einfluss auf die SAM Bildung hat. Die Referenzproben wurden in der Gruppe von Michael Zharnikov (Institut für Physikalische Chemie, Universität Heidelberg) angefertigt und gemeinsam mit den SAMs auf Diamant vermessen. Ein Vergleich der Be-

Tabelle 8: Belegungsdichten von Phenyl und Biphenyl SAMs auf Diamant ( $c = 0,006 \text{ M}$ ;  $t_R = 72 \text{ h}$ ) als Prozentsatz der Belegungsdichten der entsprechenden Biphenylthiole auf Gold.

Substituent	$\Gamma(\text{Ph})$ [% BPTiol SAM]	$\Gamma(\text{Ph}_2)$ [% BPTiol SAM]
Cl	17	36
CF <sub>3</sub>	18	42

legungsdichten innerhalb einer Reihe von Biphenylen zeigte ähnliche Dichten für alle untersuchten Spezies. Hierzu wurden die Signalintensitäten der jeweiligen funktionellen Gruppen mit ihren Sensitivitätsfaktoren (siehe Abschnitt 6.4) gewichtet und die Intensitätsverhältnisse von Heteroatomsignal zu Kohlenstoffsignal in Vergleich mit dem bekannten Wert von  $\frac{I_X}{I_C} = 0,18$  einer idealen Nitrobiphenyl SAM[70, 5] ermittelt. Die relativen Dichten von Trifluormethylbiphenyl, Chlorbiphenyl und Formylbiphenyl SAMs betragen 65 %, 87 % und 82 %.

Tabelle 9: Relative Belegungsdichten von CF<sub>3</sub>, Cl und Formylbiphenyl SAMs, bezogen auf eine ideale Nitrobiphenyl SAM

Substituent	Sensitivitätsfaktor	$\frac{I_X}{I_C}$	Relative Dichte
NO <sub>2</sub>		0,18	1
CF <sub>3</sub>	S(F1s) = 1	$0,35 \cdot \frac{1}{3}^*$	0,65
Cl	S(Cl2p) = 0,49	0,16	0,87
CHO	S(O1s) = 0,69	0,15	0,82

\* Kompensationsfaktor für 3 Fluoratome gegenüber 1 Stickstoffatom der Referenz

Bei der Betrachtung der Kontaktwinkel der untersuchten Phenyl- und Biphenyl SAMs fällt deutlich auf, dass die größte Diskrepanz zwischen Phenyl- und Biphenyl SAM bei den 4-Chloraromaten liegt. Der um 26° geringere Kontaktwinkel der Chlorphenyl SAMs erklärt sich durch die zur Zeit der Untersuchung geringe Qualität der H-terminierten Diamantoberflächen. Außer bei den CF<sub>3</sub> substituierten Schichten sind die Kontaktwinkel der Biphenyle höher, als die der Phenyl SAMs, was ein Indiz für den Beitrag der Mesogene zur höheren Hydrophobizität der SAMs auf Diamant ist. Dementsprechend ist dieser bei den Biphenylen höher als in den Phenyl SAMs. Die mit Hilfe von AFM-

Tabelle 10: Vergleich der Kontaktwinkel von Phenyl- und Biphenyl SAMs

Endgruppe	$\theta_{adv, Phenyl}$	$\theta_{adv, Biphenyl}$	$\Delta \theta_{adv Ph_2-Ph}$
OH	43	47	4
OCH <sub>3</sub>	64	73	11
Cl	80	106	26
CF <sub>3</sub>	116	115	-1

Scratching ermittelten Schichtdicken zeigen für alle untersuchten Diazoniumsalze die Bildung von Monolagen auf H-Terminiertem Diamant. Die Varianzen der gemittelten Schichtdicken sind das Ergebnis der Unebenheit der für die Kratzexperimente verwendeten SCD Proben, welche zum Teil nanometertiefe Rillen infolge der Politur und Löcher aufgrund von Defekten beim Kristallwachstum

aufweisen. Für eine Abschätzung der Dimensionen der untersuchten Moleküle wurde die Länge von 1,4-Dimethylbenzol und 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl durch einfache Geometrieoptimierung (restricted open-shell Hartree-Fock Methode mit der Basis STO3-21 d) der besagten Moleküle und Berechnung der Gesamtlänge aus den optimierten Bindungslängen und -winkeln berechnet. Betrachtet man hierbei eine der Methylgruppen stellvertretend für den Substituenten der hier untersuchten Verbindungen und das Kohlenstoffatom der anderen Methylgruppe als das funktionalisierte C - Atom der Diamantoberfläche erhält man für die Abstände H (Methyl) - C (Diamant) folgende Längen: 1,4-Dimethylbenzol - 0,67 nm und 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl - 1,10 nm.

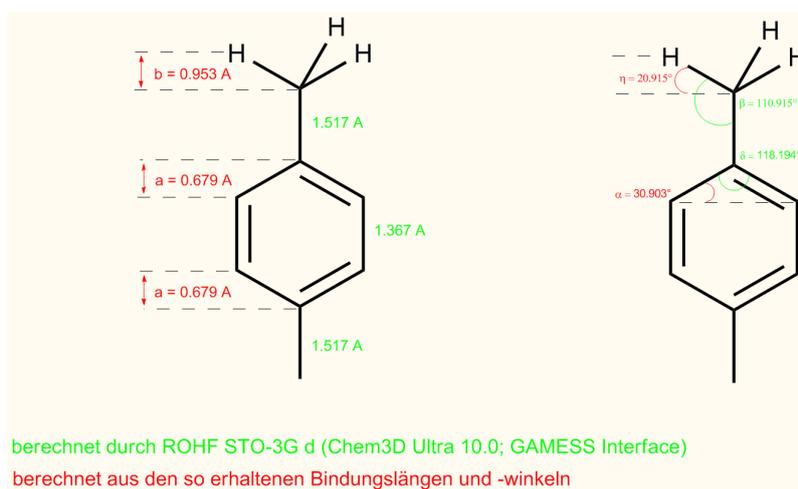


Abbildung 93: Bindungslängen und -winkel in 1,4-dimethylbenzol erhalten durch Berechnung per ROHF STO-3G d (grün) und die daraus resultierenden Winkel und Längenmaße (rot). Aus der Summe der einzelnen Längen ergeben sich als Modelle für die Phenyl SAMs Moleküllängen und damit rechnerische Schichtdicken von 0,67 nm. Analoge Berechnungen ergeben für eine Biphenyl Modell-SAM eine Schichtdicke von 1,1 nm.

Dies ist nur als eine sehr grobe Annäherung zu verstehen, da sich die Bindungslängen sowohl durch die Wechselwirkungen mit der Diamantoberfläche, als auch in den jeweiligen verschiedenen Substituenten von den hier berechneten Werten unterscheiden können. Die Bildung von Multilagen kann jedoch durch Vergleich der berechneten und gemessenen Werte ausgeschlossen werden.

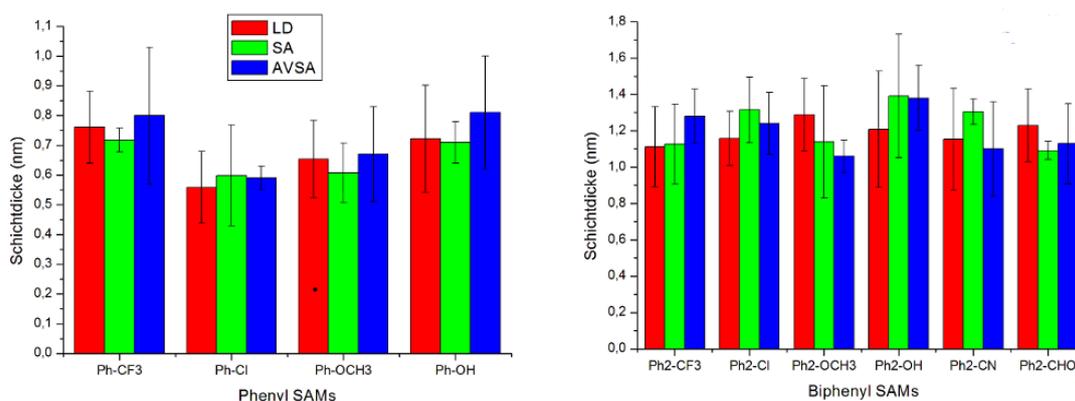


Abbildung 94: Graphische Auftragung der ermittelten Schichtdicken von Phenyl und Biphenyl SAMs, getrennt nach Auswertemethoden. Localized Depth (rot), Section Analysis (grün); Average Section Analysis (blau)

## 7.4 Modifikation von SAMs

Wie weiter oben bereits ausgeführt, sind Aryl-SAMs aufgrund ihrer Leitfähigkeit und ihrer kovalenten Anbindung an das Substrat potentiell ein gut geeignetes Bindeglied zwischen dem exzellenten Sensormaterial ultrananokristalliner bzw. nanokristalliner Diamant und einem Rezeptormolekül. Dass die Anbindung von Phenyl- oder Biphenyldiazoniumsalzen mit einem weiten Spektrum funktioneller Gruppen an wasserstoffterminierten Diamant gelingt, wurde in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt. Es ist nun noch zu zeigen, dass die Verknüpfung der SAMs mit Rezeptormolekülen - oder als *proof of principle* mit Modellsystemen für Rezeptoren - möglich ist. Als erster Schritt auf diesem Weg muss die Anbindung der Rezeptorverbindungen ermöglicht werden. Sofern dies nicht durch von Anfang an in der SAM befindliche funktionelle Gruppen geschehen kann, ist es notwendig, funktionelle Gruppen mit geeigneter Reaktivität in die Monolage einzuführen, bzw. die vorhandenen funktionellen Gruppen entsprechend umzuwandeln. Als Verknüpfungstypen zwischen SAM und Rezeptor haben sich Ester und Amide[121], Thioether[112] oder Affinitätskomplexe[123] bewährt und wurden im Detail an anderer Stelle (Abschnitt 4.2.1 auf Seite 31) behandelt. Die für diese Verknüpfungsschemie benötigten funktionellen Gruppen sind Carbonsäuren, Alkohole, Amine und Maleimide. Aus dem Fundus der hier synthetisierten Phenyl- und Biphenyl-SAMs ergeben sich somit folgende Reaktionswege zur Modifikation der organischen Schichten:

- Oxidation von Formylgruppen zu Carbonsäuren
- Etherspaltung zu Phenolen
- Reduktion von Nitrogruppen und Nitrilen zu Aminen und anschließende
- Einführung von Maleimid - Linkern

Anhand dieser Reaktionen soll auch gezeigt werden, dass aromatische SAMs aufgrund ihrer kovalenten Bindung an das Diamantsubstrat bei einer großen Zahl unterschiedlicher und teilweise harter Reaktionsbedingungen stabil sind.

Reaktionen von auf Oberflächen immobilisierten funktionellen Gruppen unterliegen sterischen Hindernissen, da eine Seite des angegriffenen Moleküls stets durch die Festkörperoberfläche abgeschirmt wird. Zugleich erfolgt der Stofftransport auch bei Rühren immer durch die laminare Grenzschicht an der Oberfläche und wird daher von der Diffusion limitiert. Ein zusätzliches Hindernis kann hierbei auch noch die schlechte Benetzbarkeit des Festkörpers durch die Reaktionslösung sein, je nach der Polarität der SAM bzw. der eingesetzten Lösemittel. Es wurde daher bei der Auswahl der Reaktionen zur Oberflächenmodifikation darauf geachtet, dass es sich entweder um bereits an Festkörperoberflächen (z.B. Polymeren) erprobte Reaktionen handelt, oder, falls nur Ergebnisse von Reaktionen in Lösungen publiziert sind, die jeweiligen Reaktionen mit großen Ausbeuten, d.h. mindestens 90 % verlaufen.

### 7.4.1 Oxidation von 4-Formylbiphenyl-SAMs

4-Formyl-1,1'-biphenyl-SAMs sollten zu Carboxybiphenylmonolagen oxidiert werden, um eine Möglichkeit zu schaffen, redoxaktive Moleküle an Diamant anzubinden. Da es für zukünftige Anwendungen möglich erscheint, Diamantelektroden aufgrund ihrer Biokompatibilität zu implantieren, wurde bei den Experimenten bewusst darauf verzichtet, Oxidationen mit giftigen Chrom(VI) Verbindungen, wie

$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$  oder Jones - Reagenz durchzuführen. Aus der Literatur sind folgende chromfreie Oxidationen bekannt und wurden zum Test an Formylbiphenyl SAMs ausgewählt:

- die von *Matsumura et al.* gezeigte Oxidation von Benzylalkoholen mit Trifluoressigsäure und Natriumnitrit[181]
- die Oxidation aromatischer Aldehyde mit Wasserstoffperoxid in Ameisensäure[182]
- die *Bayer-Villiger* artige Oxidation von Formylgruppen mit meta - Chlorperbenzoesäure, welche sich bereits bei polymeranalogen Reaktionen bewährt[183] hat.

**7.4.1.1 Versuchte Oxidation mit Trifluoressigsäure und Natriumnitrit** Ein Diamantsubstrat mit 4-Formyl-1,1'-biphenyl-SAM wurde analog *Matsumura et al.* 5 h bei 0°C mit Trifluoressigsäure und wässriger Natriumnitritlösung behandelt. Nach anschließender Reinigung wurde der Kontaktwinkel der Oberfläche bestimmt, welcher infolge der hohen Oberflächenenergie einer carboxyterminierten Oberfläche bei unter 30° erwartet wurde. Die Messung ergibt jedoch keine Veränderung des Kontaktwinkels vor und nach der Reaktion, was für eine nicht erfolgreiche Oxidation spricht.

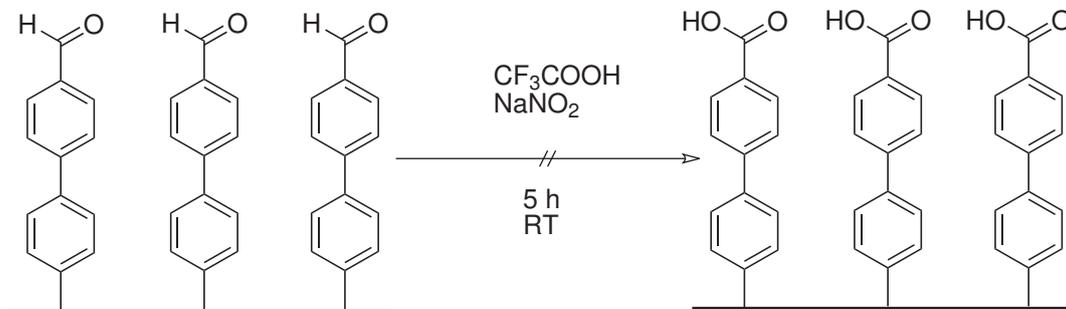


Abbildung 95: Versuchte Oxidation einer 4-Formylbiphenyl SAM mit Trifluoressigsäure und Natriumnitrit

**7.4.1.2 Versuchte Oxidation durch Wasserstoffperoxid und Ameisensäure** Die Oxidation von aromatischen Aldehyden mit Hilfe von  $H_2O_2$  in Ameisensäure wurde von *Dodd und LeHyaric* publiziert. Aufgrund der Literaturliteraturausbeute von 93 % in Lösung wurde die Reaktion auch an einer 4-Formylbiphenyl-SAM auf UNCD erprobt. Das eigentliche Oxidationsmittel ist hier das in situ gebildete Ameisensäureperoxid.[182] Zur Oxidation wurde das Substrat mit Ameisensäure überschichtet, zu welcher dann in der Kälte langsam 35 % Wasserstoffperoxidlösung getropft wurde. Die erprobten Reaktionszeiten betragen 12 h, 24 h und 48 h. Keine der Reaktionen bewirkte eine Verringerung des initialen Kontaktwinkels von  $\theta_{adv} = 44^\circ$ .

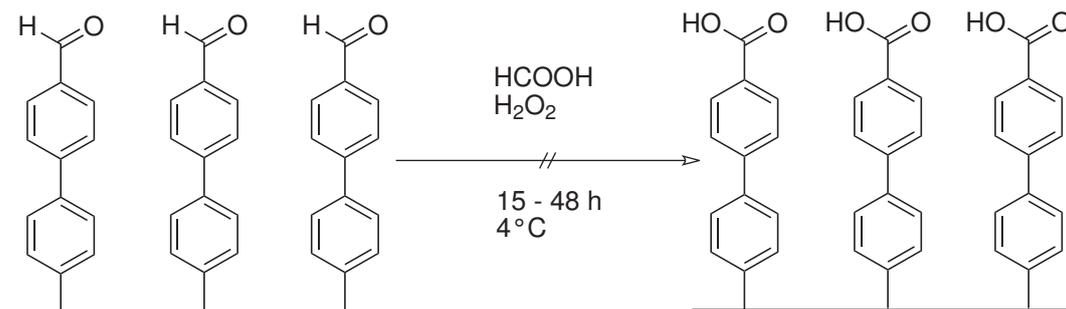


Abbildung 96: Versuchte Oxidation einer 4-Formylbiphenyl SAM mit  $H_2O_2$  und Ameisensäure

**7.4.1.3 Versuchte Oxidation mit MCPBA** Zuletzt wurde das aus dem vorangegangenen Versuch stammende Diamantsubstrat mit einer Lösung von meta-Chlorperbenzoesäure in 1,2-Dimethoxyethan versetzt, da diese Persäure stärker oxidierend wirkt, als die zuvor getestete und die Reaktion bereits erfolgreich[184] auf der Oberfläche von Merrifield-Polystyrolharz durchgeführt wurde. Die Reaktion erfolgte für 15 h bei 40°C. Auch hier wurde keine Veränderung des zuvor bestimmten Kontaktwinkels erreicht. Nach Verdopplung der Reaktionszeit wurde ein statischer Kontaktwinkel von  $\theta_{sess} = 45^\circ$  gemessen. Bei der Messung des dynamischen Winkels blieb der Tropfen an der Oberfläche „hängen“, so dass der hier ermittelte Wert von durchschnittlich  $54^\circ$  mit Sicherheit als unrealistisch hoch anzusetzen ist. Insgesamt kann allerdings festgehalten werden, dass auch MCPBA nicht geeignet ist, um eine Oxidation der Formylbiphenyl-SAM zu bewirken.

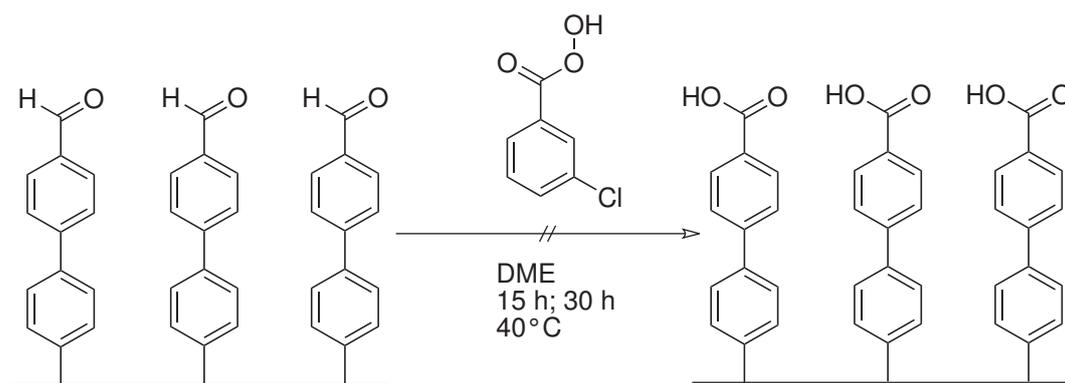


Abbildung 97: Versuchte Oxidation von 4-Formylbiphenyl Schicht durch MCPBA

Eine Oxidation der 4-Formyl-1,1'-biphenyl Schichten ist mit keiner der erprobten Oxidationsmethoden möglich. Die Konstanz der gemessenen Kontaktwinkel belegt die Schwierigkeit, Reaktionen, die in Lösung oder auch auf Polymerketten mit hohen Ausbeuten funktionieren, auf ein anderes, neues System zu übertragen. Da auch die deutliche Verlängerung der Reaktionszeiten keine Änderung im Benetzungsverhalten bewirkt, kann angenommen werden, dass die Oxidationsreaktionen auf den Diamantoberflächen stark kinetisch gehemmt sind und drastischere Bedingungen erfordern. Dies wurde bei den folgenden SAM-analogen Reaktionen berücksichtigt. Ein Einsatz von Dichromat als noch stärkeres Oxidationsmittel wurde wie oben erwähnt, aufgrund seiner Toxizität verworfen. Für Oberflächenfunktionalisierungen, welche Carbonsäuregruppen erfordern, wurden daher 4-Carboxyphenyl SAMs[7] eingesetzt, da über diese die gewünschte Funktion auch direkt zugänglich ist.

#### 7.4.2 Dealkylierung von 4-Methoxyphenyl und -biphenyl SAMs

Obwohl terminale Hydroxygruppen sowohl auf Phenyl-, als auch auf Biphenyl-SAMs durch die Synthese von 1-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluorborat und 1-Hydroxy-4-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluorborat direkt zur Verfügung stehen, wurde auch die Desalkylierung von Methoxyphenyl-Monolagen durchgeführt, um die Machbarkeit von so genannten SAM-analogen Reaktionen zu zeigen. Als mögliche Anwendung der im Folgenden besprochenen Etherspaltungen liegt natürlich die Verwendung der methoxysubstituierten SAMs als geschützte Alkohole, die zum Beispiel in gemischten oder strukturierten SAMs in einem zweiten Schritt nach der vorangegangenen Funktionalisierung einer anderen Komponente auf der Oberfläche umgesetzt werden. Da bei den Experimenten zur Oxidation

von Formylbiphenyl SAMs klar wurde, dass die Monolagen auf Diamant sehr stabil, aber auch reaktionsträge sind, wurden für die folgenden Versuche Reaktionsbedingungen gewählt, welche in Bezug auf Temperaturen und eingesetzte Reagenzien drastischer ausfallen. Hierzu wurden drei Methoden zur Etherspaltung einem Screening unterzogen.

**7.4.2.1 Versuchte Etherspaltung durch Natriumethanthiolat** Die erste untersuchte Reaktion war die Etherspaltung mit Hilfe des nucleophilen Ethanthiolatanions. Diese Methode gilt in Verbindung mit polaren, aprotischen Lösemitteln, wie DMF als sehr effektiv und kann in einem weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis über 140°C eingesetzt werden.[185] Darüber hinaus entsteht als Nebenprodukt der Thioether  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$ , welcher sich beim Reinigen leicht von der Oberfläche entfernen lässt. Daher wurden 4-Methoxy-1,1'-biphenyl-SAMs auf UNCD unter Argonatmosphäre mit einer Lösung von Natriumethanthiolat in N,N-Dimethylformamid behandelt. Die Reaktionsdauer betrug 3 h bei 120°C. Nach Aufarbeitung in wässriger HCl wies das Substrat einen Kontaktwinkel von  $\theta_{adv} = 70^\circ$  auf. Angesichts des KW von anfänglich  $\theta_{adv} = 71^\circ$  war die Etherspaltung unter diesen Bedingungen erfolglos. Daher wurde ein neues Substrat bei höheren Temperaturen von 150°C für eine Dauer von mehr als 10 h umgesetzt, jedoch mit dem selben Ergebnis ( $\theta_{adv, vorher} = 72^\circ / \theta_{adv, nachher} = 75^\circ$ ). Weitere Literaturrecherche ergab, dass die Alkylthiolatmethode insbesondere p-Akzeptorsubstituierten Arylethern[186] wirksam ist, was auf die Biphenylether nicht zutrifft. Es wurde daher auf weitere Experimente mit NaSEt verzichtet.

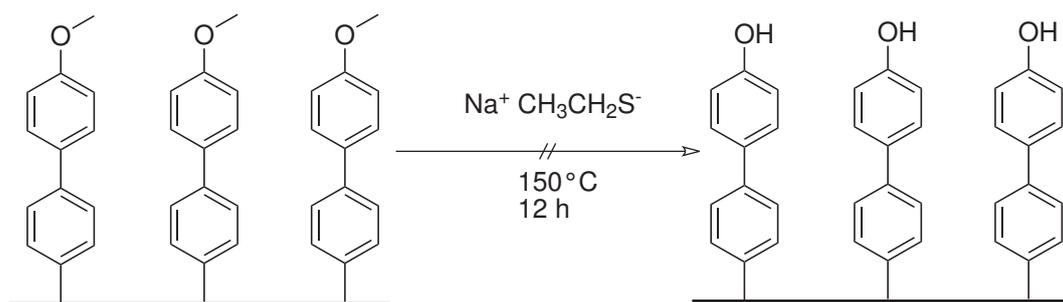


Abbildung 98: Versuchte Etherspaltung mit Natriumethanthiolat

**7.4.2.2 Etherspaltung durch HBr in Ionic Liquid** Um die Entschützung der immobilisierten Phenole zu erzielen, wurde in weiteren Experimenten auf die Etherspaltung mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure zurückgegriffen. Diese erfolgt in zwei Schritten zunächst unter Protonierung des Ether-Sauerstoffatoms und anschließend durch nucleophilen Angriff des Halogenidanions auf das Kohlenstoffatom der Methylgruppe, wodurch die entschützte Phenol SAM und Methylbromid entstehen. Um die Ausbeuten dieser Reaktion zu erhöhen, kann die Schutzgruppenabspaltung in einer ionischen Flüssigkeit, wie 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat [bmim][BF<sub>4</sub>] durchgeführt werden. Deren Effekt beruht auf der intermediären Bildung von [bmim][Br] aus der ionischen Flüssigkeit und der Bromwasserstoffsäure. In diesem Medium ist die Nucleophilie des Bromids drastisch gesteigert. Durch den erleichterten nucleophilen Angriff auf die Methylgruppe konnte zum Beispiel bei der Demethylierung von 4-Methoxybiphenyl eine Ausbeute von 95 % erreicht werden.[187] Aufgrund dieses viel versprechenden Umstands wurde die Desalkylierung einer 4-Methoxybiphenyl-SAM auf NCD in einem Gemisch aus [bmim][BF<sub>4</sub>] und konz. HBr bei 125°C durchgeführt. Angesichts der vorher gemachten Erfahrungen mit Reaktionen an Oberflächen wurde die Reaktionszeit von 24 h

aus der Literatur auf 48 h verdoppelt. Der Kontaktwinkel der Methoxy-SAM betrug vor der Reaktion  $\theta_{adv} = 76^\circ$  und fällt durch die Umsetzung mit [bmim][Br] auf  $\theta_{adv} = 55^\circ$  ab. Dieser Wert liegt nahe an dem für Hydroxybiphenyl gemessenen Winkel von  $47^\circ$ , was für eine weitgehende Abspaltung der Schutzgruppen von der SAM spricht.

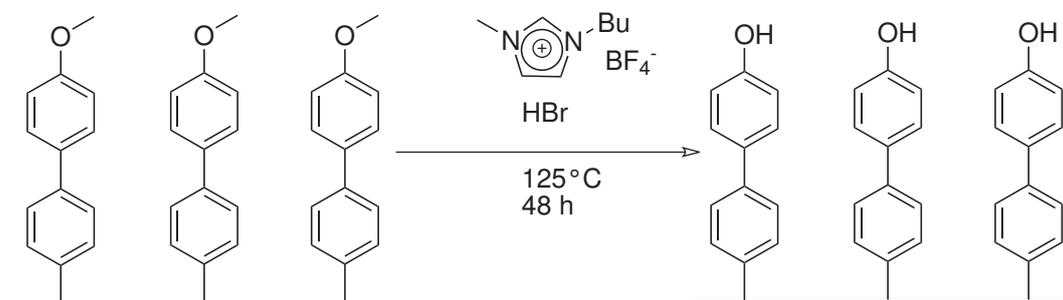


Abbildung 99: Etherspaltung auf Methoxybiphenyl SAMs durch HBr in der ionischen Flüssigkeit [bmim][BF<sub>4</sub>]

**7.4.2.3 Desalkylierung von 4-Methoxyphenyl SAMs durch Methansulfonsäure** Als Alternative zu der zwar erfolgreichen, aber langwierigen Etherspaltung in der ionischen Flüssigkeit [bmim][BF<sub>4</sub>] wurde die Entschützung einer 4-Methoxyphenyl Monolage auf NCD durch Mikrowellenbestrahlung getestet. Als Reaktionsmedium wurde Methansulfonsäure[188] verwendet. Infolge der hohen Polarität der Methansulfonsäure kann diese sich im oszillierenden elektromagnetischen Feld[189] gleichmäßig und stark erwärmen, wodurch eine Reaktion in kürzerer Zeit, als bei konventioneller Wärmezufuhr durch ein Ölbad, ermöglicht wird. Diese Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Mikrowellen[190] wird für viele Synthesen, unter anderem auch an Festkörpern,[191] genutzt.

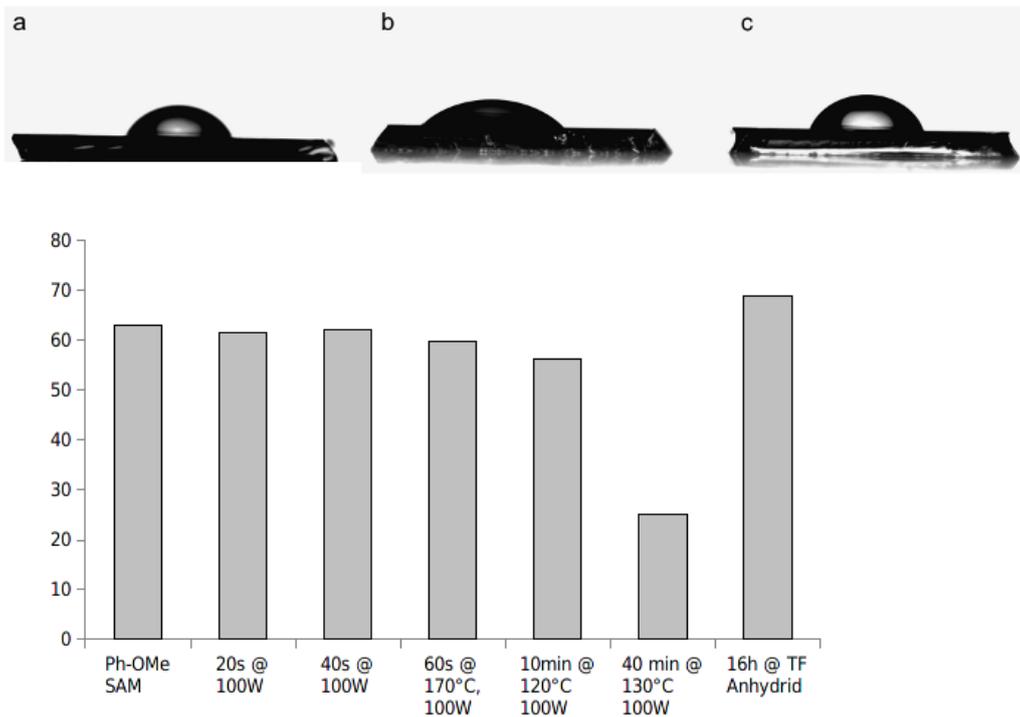


Abbildung 100: Entwicklung des Benetzungsverhaltens einer Methoxyphenyl SAM (a) auf NCD mit fortschreitender Mikrowellenbestrahlung (100 W) in Methansulfonsäure. Die Spaltung der Ethergruppen unter Bildung einer Phenol SAM (b) erfolgt durch 40 min Bestrahlung bei 130 °C. Durch Umsetzen mit Trifluoressigsäureanhydrid werden die OH Gruppen zum Teil triflatiert, was eine Erhöhung des Kontaktwinkels bewirkt (c).

In einer Reihe von Versuchen wurde die Zeit ermittelt, um bei einer konstanten Einstrahlung von 100 W[188] die Abspaltung der Methylschutzgruppe von der MeOPh-SAM zu erreichen. Das funktionalisierte Sample wurde mit Methansulfonsäure überschichtet und sukzessive länger bestrahlt, bis eine Verringerung des Kontaktwinkels von ursprünglich  $\theta = 63^\circ$  erzielt wurde. Diese tritt bei einer Bestrahlungszeit von 40 min und einer Temperatur von 130 °C ein ( $\theta_{40\text{ min}, 130^\circ\text{C}} = 25^\circ$ ). Kürzere Einstrahlzeiten bewirken bereits eine kleine Verringerung. Nachdem bei 60 s Bestrahlung eine Temperatur von 170 °C erreicht wurde, was zu sichtbarer Zersetzung der Methansulfonsäure (bei einer ersten merklichen Verringerung des KW) führte, wurde für die längeren Bestrahlungszeiten am Mikrowellenreaktor eine Höchsttemperatur von 120 °C und schließlich 130 °C festgelegt. Hierbei tritt keine starke Verfärbung der Reaktionslösung mehr auf. Abbildung 100 und Tabelle 11 geben die Entwicklung der Kontaktwinkel in diesen Experimenten wieder.

Tabelle 11: Kontaktwinkel während der Etherspaltung durch Mikrowellenbestrahlung in Methansulfonsäure und nach Triflatierung

Bestrahlungsmodus / Oberflächenbehandlung	Kontaktwinkel [Grad]
PhOMe SAM	63
20 s, 100 W	62
40 s, 100 W	62
60 s, 170 °C, 100 W	60
10 min, 120 °C, 100 W	56
40 min, 130 °C, 100 W	25
16 h TFAhydrid	69

Zum Beleg der erfolgreichen Etherspaltung wurde das Substrat in einem verschlossenen Gefäß für 16 h den Dämpfen von Trifluoressigsäureanhydrid ausgesetzt, wodurch die Hydroxygruppen an der Oberfläche triflatisiert wurden. Dies konnte durch den erneuten Anstieg des Kontaktwinkels auf 69° gezeigt werden. Die für eine fluorterminierte Oberfläche relativ geringe Hydrophobizität liegt an der nicht vollständigen Umsetzung aller vorhandenen OH-Gruppen, sodass auf der Oberfläche eine Mischung von OH und OTf Funktionen bestand. Der im Vergleich zu Hydroxyphenyl-SAMs geringere Kontaktwinkel nach der Etherspaltung könnte durch die gleichzeitige Oxidation der verbliebenen C-H Bindungen auf der Diamantoberfläche verursacht worden sein. Eine Oxidation von H-terminiertem Diamant wurde an anderer Stelle[142] berichtet und kann auch durch die lokale Erwärmung des Samples im elektromagnetischen Feld möglich sein.

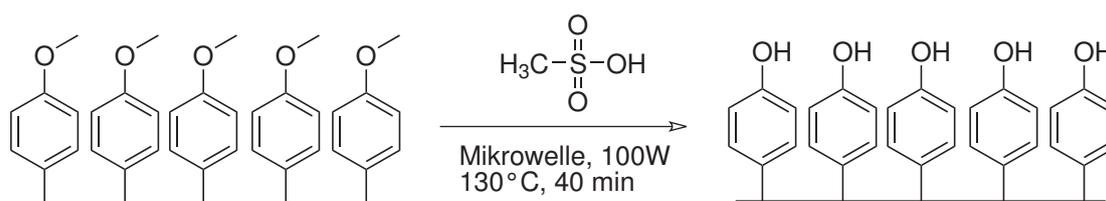


Abbildung 101: Etherspaltung mit Hilfe von MSA unter Mikrowellenbestrahlung

### 7.4.3 Reduktion von 4-Nitrobiphenyl SAMs

Für die Anknüpfung redoxaktiver Rezeptormoleküle an die aromatischen SAMs durch Peptidbindungen, bzw. heterobifunktionale Linker wie SMCC, wurden Oberflächen mit Aminogruppen erzeugt. Eine Reduktion von Nitrobiphenyl-SAMs durch geträgerte Palladiumkatalysatoren, wie sie bei den Synthesen der Vorstufen für die Biphenyldiazoniumsalze angewendet wurde, war wenig aussichtsreich, da ein erfolgreicher Stofftransport zwischen einem immobilisierten Reaktanden und einem immobilisierten reaktiven Zentrum nicht erfolgreich sein kann. Dies wurde auch durch bei der experimentellen Umsetzung einer Nitrobiphenyl SAM mit Pd/C und Hydrazin als Wasserstoffquelle[192, 193] bestätigt. Die Anwesenheit von Aminogruppen auf der Oberfläche konnte durch Funktionalisieren mit Rhodamin B Isothiocyanat und anschließende Fluoreszenzmikroskopie nicht nachgewiesen werden.

Die Reduktion von Nitrobiphenyl-SAMs auf Diamantoberflächen ist bereits aus vorangegangenen Arbeiten in unserer Gruppe bekannt[5] und erfolgte in diesen auf elektrochemischem Weg oder durch die Elektronenbestrahlung bei XPS Messungen oder beim Strukturieren von Oberflächen durch eine e-beam Anlage. Die Erzeugung von Aminogruppen durch *e-beam lithography*[54] ist besonders geeignet, um mikro- und nanostrukturierte Oberflächen z.B. für Sensorenarrays zu präparieren. Mit ihr kann man jedoch keine großen aminotermiinierten Flächen von mehreren mm<sup>2</sup> oder cm<sup>2</sup> erzeugen, wie sie in den hier durchgeführten Experimenten auf Grund der Empfindlichkeit des für CV Experimente verwendeten Potentiostaten benötigt werden.

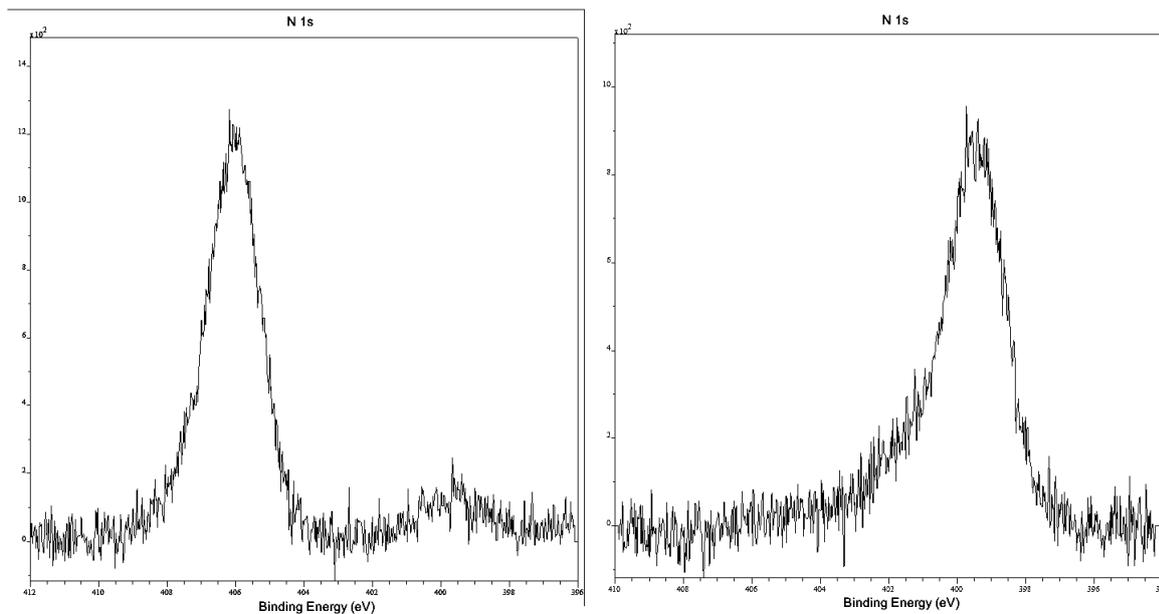


Abbildung 102: XPS Scans der N(1s) Region von zwei NCD Samples. Links: Nitrobiphenyl SAM mit Nitropeak bei 406 eV und kleiner Aminopeak bei 400 eV, hervorgerufen durch die röntgeninduzierte Reduktion und Quervernetzung, welche durch die Bestrahlung während der Messung eintritt. Rechts: Nitrobiphenyl SAM nach der chemischen Reduktion mit Natriumdithionit. Die vollständige Konversion wird durch den allein auftretenden Aminopeak bei 400 eV belegt.

Für die Reduktion geträgerter Nitrogruppen sind für Anwendungen im Bereich der Peptidfestphasensynthese und kombinatorischen Chemie eine Reihe von Methoden bekannt, welche unter anderem Zinnchlorid[194, 195, 196] oder Chrom(II)chlorid[197] einsetzen. Ein Problem bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  ist jedoch die Kontamination der behandelten Oberflächen mit restlichem Zinnchlorid, welches besonders bei der elektrochemischen Charakterisierung der Substrate zu störenden Signalen führt. Eine vielversprechende Lösung präsentiert sich daher in der von *Scheuermann und Tumelty*[198] berichteten Reduktion aromatischer Nitrogruppen auf PS Harz durch Natriumdithionit. Hierzu wurden mit Nitrobiphenyl belegte nanokristalline Diamantproben in einer wässrigen Lösung aus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Kaliumcarbonat umgesetzt. Die Substrate waren dabei in einem Teflonhalter eingespannt und tauchten so in die Reaktionslösung, dass diese mit einem Magnetrührer gerührt werden konnten.

Nach 24 h Reaktion wurden die Oberflächen durch Ultraschallbehandlung in entionisiertem Wasser und Ethanol gereinigt. Die XPS Analyse zeigte die vollständige Reduktion der Nitrogruppen auf der Oberfläche an, da im Spektrum der N(1s) Peak bei 406 eV komplett nach 400 eV verschoben ist. Dieses Verhalten ist bereits von der elektronenstrahlinduzierten Reduktion von Nitrobiphenyl-SAMs auf UNCD bekannt.[70]

#### 7.4.4 Reduktion von 4-Cyanobiphenyl-SAMs

4-Cyanobiphenyl SAMs<sup>1</sup> auf NCD wurden durch eine Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diethylether[199, 200] unter Argonatmosphäre zu 4-Aminomethyl-1,1'-biphenylschichten reduziert. Nach der Reaktion waren die Aminogruppen an der Oberfläche noch durch Aluminat komplexiert, welches durch Immersion in 10 % wässriger KOH entfernt wurde. Die Analyse der Oberflächen

<sup>1</sup>Syntese des Diazoniumsalzes: N. Hutter

erfolgte durch XPS. Beim Vergleich eines nicht reduzierten Samples mit einer Probe nach der  $\text{LiAlH}_4$  Behandlung wurde ebenfalls die Verschiebung des N(1s) Signals von 406,5 eV (Nitril) auf 400 eV entsprechend der Bildung von Methylaminogruppen beobachtet.

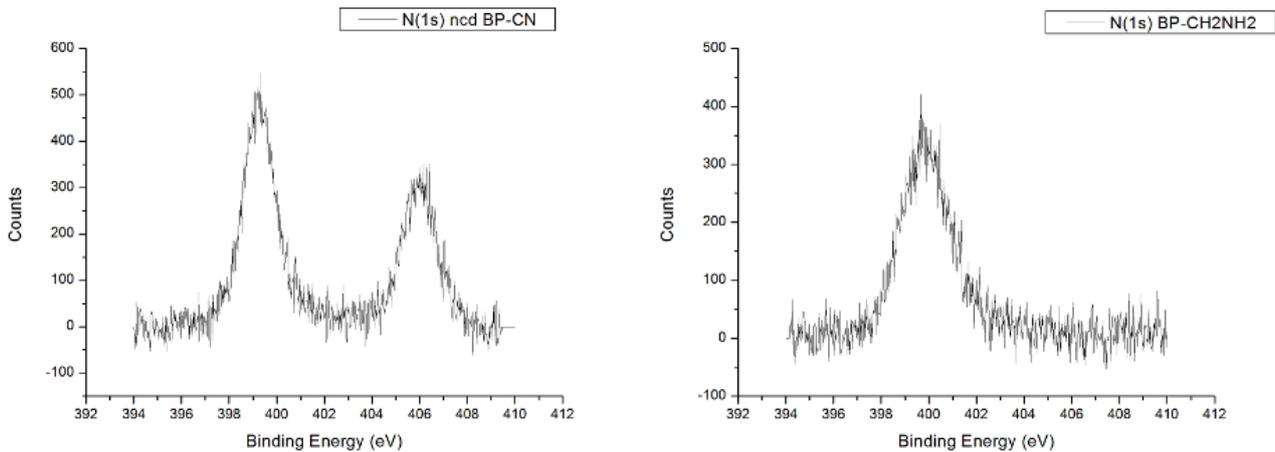


Abbildung 103: XPS Spektren der N(1s) Peaks in unbehandelter 4-Cyanobiphenyl SAM (links) und reduzierter SAM (rechts). Durch die Röntgeninduzierte Reduktion der Nitrilgruppen im XPS Spektrometer ist auch bereits im linken Bild ein Signal der Methylaminogruppen bei 399 eV deutlich ausgeprägt. Das Signal der CN Funktion bei 406,5 eV fehlt im chemisch reduzierten Sample.

Auffällig ist im Spektrum der 4-Cyanobiphenyl-SAM der bereits deutlich ausgeprägte Peak der Methylaminogruppen. Dieser kommt, wie bei den Nitrobiphenyl-SAMs durch die Röntgenstrahlung im XPS Spektrometer zustande, da unter Elektronenbestrahlung die Phenylringe in der SAM quervernetzen und der frei werdende Wasserstoff zur Reduktion der Nitrilgruppen zur Verfügung steht.



Abbildung 104: Apparatur zur Oberflächenmodifikation von SAMs, hier der Reduktion von 4-Cyanobiphenyl auf NCD. Es handelt sich um eine PTFE Klemmhalterung in welche die Proben eingespannt werden. Diese passt in Glasgeräte mit NS 29 Hülsen und schließt sie luftdicht ab, so dass auch unter Schutzgas gearbeitet werden kann.

## 7.5 Redoxaktive Moleküle auf SAMs - Modellsysteme für Biosensoren

Die Eignung von bordotiertem, leitfähigem Diamant als Trägermaterial für Sensoren wurde bereits in dieser[155, 201] und anderen[131, 112] Gruppen untersucht und bestätigt. In dieser Arbeit sollten die neuen, durch chemisches Grafting erzeugten Phenyl- und Biphenyl-SAMs mit redoxaktiven Molekülen gekoppelt werden, um ihr Verhalten als Bindeglied zwischen der Diamantoberfläche und einem Modellsystem für zukünftige Biosensoren zu studieren. Die untersuchten Verknüpfungsarten waren Amidbindungen zwischen einer 4-Carboxyphenyl Monolage und Aminogruppen, sowie die Verknüpfung zwischen Sulfhydrylgruppen und einer Aminobiphenyl bzw. Methylaminobiphenyl SAM mit Hilfe des heterobifunktionalen Linkers SMCC[131, 154].

### 7.5.1 4-Ferrocenylbenzol SAM

Als erstes Testsystem, um direkten Ladungstransfer in einer Phenyl SAM auf Diamant zu beobachten, wurde ein B dotiertes NCD Substrat mit 4-Ferrocenylbenzoldiazonium Tetrafluorborat umgesetzt. Nach gründlicher Ultraschallreinigung wurde die Probe cyclovoltammetrisch vermessen. Der erfolgreiche Ladungstransfer zwischen der Diamantelektrode und der Ferrocenylgruppe wurde durch die Peaks des Redoxpaars  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$  bei -0,144 V und -0,005 V bestätigt. Eine Auftragung der Signalintensität gegen die Scangeschwindigkeit ergibt einen linearen Zusammenhang, was die kovalente Anbindung der redoxaktiven Gruppen an die Substratoberfläche belegt.[5]

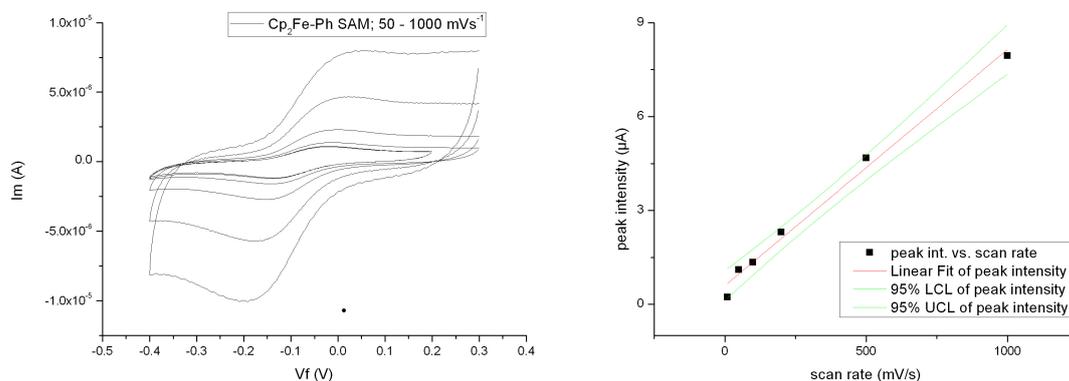


Abbildung 105: Redoxsignale der Ferrocenylbenzol SAM auf NCD (links) für Scangeschwindigkeiten von 50 mV/s, 100 mV/s; 200 mV/s; 500 mV/s; 1000 mV/s und Auftragung von  $I_{\text{Signal}}$  vs. scan rate (rechts).

### 7.5.2 Kupplung von 4-Amino TEMPO auf Carboxyphenyl SAM

Weitere Versuche wurden mit dem stabilen Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) bzw. dessen Derivat 4-Amino TEMPO durchgeführt. Dieses zeigte als Endgruppe von Alkylthiol SAMs auf Goldoberflächen sowohl in wässrigen, wie auch in organischen Medien[202] Redoxaktivität. Bei den Versuchen von *Aléveque et al.* wurde jedoch 4-Amino TEMPO mit den Thioalkanketten verknüpft, bevor diese auf der Oberfläche abgeschieden wurden. Im vorliegenden Fall wurde als Fortsetzung der Experimente zur weitergehenden Funktionalisierung schon bestehender SAMs eine 4-Carboxyphenylmonolage mit 4-Amino TEMPO verknüpft. Die erfolgreiche Carboxyterminierung des NCD Substrats wurde durch Kontaktwinkelmessung untersucht und durch die vollständige Benetzung

der Oberfläche ( $\theta = 0^\circ$ ) bestätigt. Zur Kupplung an die Diamantoberfläche wurde eine in der Peptid-festphasensynthese bewährte Methode[203] zur Aktivierung der Carbonsäure als Aktivester eingesetzt. Die Carbonsäureaktivierung erfolgte durch O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborat (TBTU) und Diisopropylethylamin (DIPEA) in Dichlormethan bei gleichzeitiger Anwesenheit von Amino TEMPO, so dass dieses sofort an der Oberfläche gebunden werden konnte. Zum Nachweis der erfolgten Kupplung und der Redoxaktivität der Nitroxylgruppe an der Substrat-oberfläche wurde das NCD nach gründlicher Reinigung (DCM, EtOAc, EtOH) amperometrisch charakterisiert. Das Cyclovoltammogramm der Oberfläche zeigt einen reduktiven Peak bei -0.5 V und einen oxidativen Peak bei -0.43 V vs. Ag|AgCl gemessen in wässrigem  $\text{ClO}_4^-$  Elektrolyt. Diese Signale bleiben über viele Stunden (>10 h) stabil. Die Signalintensität nimmt mit steigender Scangeschwindigkeit linear zu, was die kovalente Anbindung an der Oberfläche belegt.

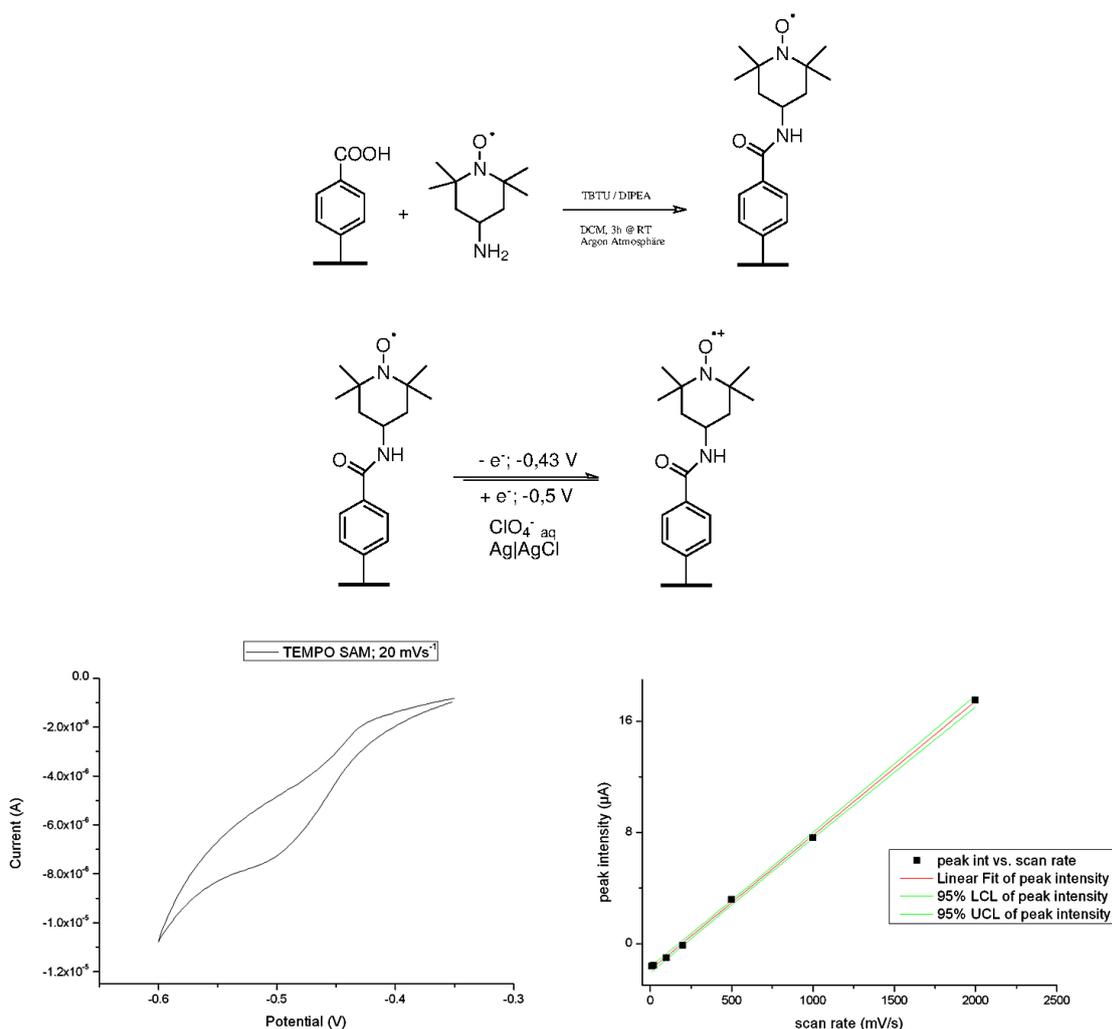


Abbildung 106: Kupplung von 4-Amino TEMPO an eine Carboxyphenyl SAM (oben) und Cyclovoltammogramm der modifizierten Oberfläche (links unten). Die Auftragung der Signalintensität gegen die Scangeschwindigkeit (rechts unten) ergibt, dass die redoxaktiven Moleküle kovalent angebinden sind.

### 7.5.3 Kupplung von Cytochrom C auf verschiedenen SAMs

Um den Ladungstransfer zu einem komplexeren Biomolekül zu untersuchen, wurden Versuche unternommen, das Protein Cytochrom C auf Phenyl- und Biphenyl-SAMs zu immobilisieren und den direkten Elektronentransfer zum Redoxzentrum des Proteins zu messen. Cyt C spielt unter anderem eine Rolle bei der Apoptose,[204] ist aber für die elektrochemische Untersuchung von Redoxprozessen interessant, da es dem Elektronentransfer sowohl bei der aeroben, als auch bei der anaeroben Atmung und dem Elektronentransport zu einer Reihe wichtiger Redoxenzyme[205] dient. Cytochrom C ist ein sowohl von Eukaryonten, als auch von Prokaryonten genutztes Protein, dessen Primärsequenz von knapp über 100 Aminosäuren sich zwischen einzelnen Spezies leicht unterscheidet.[206] Die bei den Versuchen immobilisierten Cyt C stammten aus den Spezies *Equus ferus caballus* (104 AS) und *Saccharomyces cerevisiae* (108 AS). Der Ladungstransport wird bei allen durch die Eisen enthaltende Häm c - Gruppe ermöglicht, welche an zwei Thioetherbindungen ausgehend von Cysteinresten im Protein fixiert ist. Aufgrund seiner natürlichen Elektronentransporteigenschaften[207, 208, 209] wurde Cyt C bei Studien von Redoxprozessen an Elektrodenoberflächen mit Carbon Nanotubes[210] sowie aromatischen[211] und aliphatischen[212] Thiol-SAMs adsorbiert und vermessen. Die Verknüpfung der Redoxproteine mit den Diamantelektroden erfolgte durch 4-Carboxyphenyl-SAMs und durch mit Hilfe von naßchemischer Reduktion aus Nitrobiphenyl- und Cyanobiphenylschichten erhaltenen Aminobiphenyl- und Methylaminobiphenyl-SAMs.

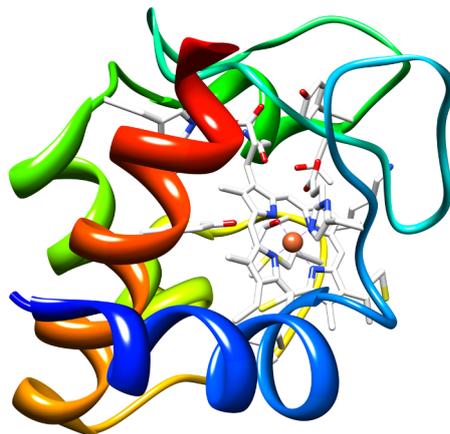


Abbildung 107: Cytochrom C mit Darstellung des Häm C als Stäbchenmodell.[?]

**7.5.3.1 Carboxyphenyl-SAM** Die Anbindung an die Carboxyphenyl SAM sollte durch Peptidbindungen zwischen den aktivierten Carbonsäuregruppen der Monolage und einer der Aminogruppen des Cyt C (aus Pferdeherz) erfolgen. Aktiviert wurden die Carbonsäuren durch NHS/EDC, die Umsetzung mit Cytochrom C geschah nach der Aktivierung in einer auf pH 7 gepufferten Lösung (0,1 M PBS Puffer) des Proteins. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit Pufferlösung gespült, um nicht gebundenes Cyt C zu entfernen und die Diamantelektroden in Pufferlösung voltammetrisch charakterisiert (siehe CV Spektrum in Abbildung 108). Hierbei treten keine Signale auf, die einen Redoxprozess von  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  erkennen lassen. Eine Referenzmessung mit auf einer O-Terminierten NCD Oberfläche physisorbiertem Cytochrom hingegen zeigt Peaks bei -0,15 V und -0,13 V.

Die XPS-Spektren von Cytochrom C modifizierten Carboxyphenyl SAMs zeigen im Gegensatz zur nichtfunktionalisierten SAM einen stark erhöhten Stickstoffgehalt, kenntlich am N(1s) Peak bei 400 eV. Gleichzeitig verringert sich die Intensität des C(1s) Signals bei 285 eV, was einen verringert-

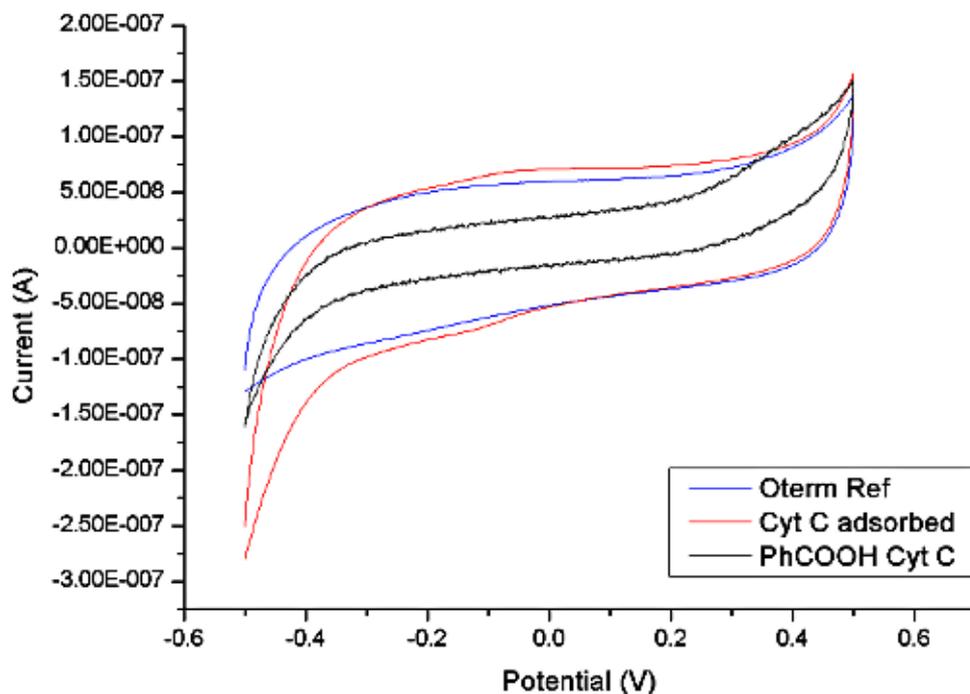


Abbildung 108: Voltammogramme einer PhCOOH SAM nach Modifikation mit Cytochrom C (schwarz), einer O-terminierten Referenzelektrode (blau) und einer O-terminierten Elektrode mit physisorbiertem Cyt C (rot; Redoxpeaks bei -0,15 V und -0,13 V).

ten Kohlenstoffanteil in der modifizierten Oberfläche anzeigt. In Kombination, ist dies ein Hinweis auf die Anbindung einer Spezies aus C und N, in diesem Fall das Protein mit seinen Amidbindungen. Signale der Häm-Gruppe (Fe(2p) Peak; 711 eV, 726 eV) sind nicht zu erkennen. Da die meßbaren Photoelektronen bei XPS-Spektroskopie nur aus den obersten nm der bestrahlten Oberfläche stammen, heißt dies, dass die meisten prosthetischen Gruppen bei dieser Anbindung von der Oberfläche weg orientiert sind.

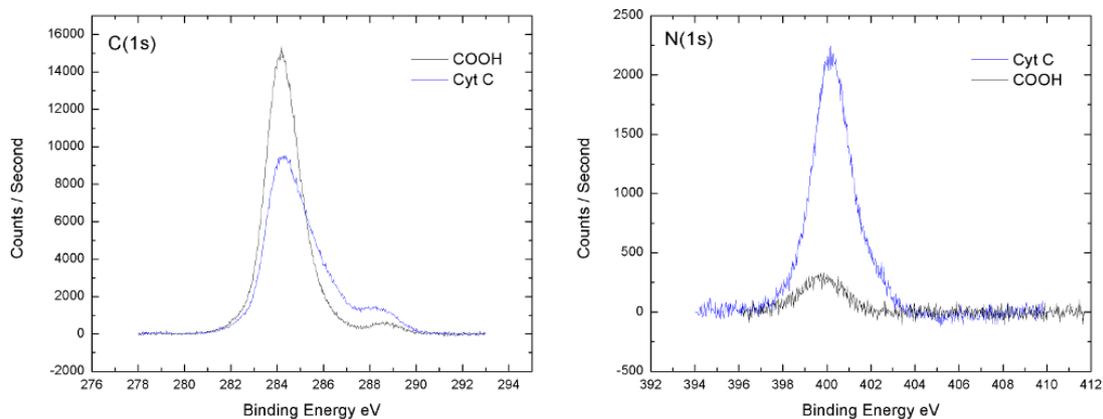
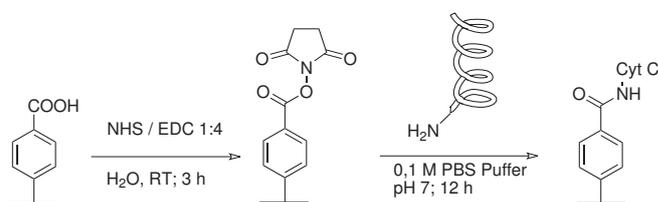


Abbildung 109: XPS-Spektren von carboxyterminierten Phenyl SAMs vor (schwarz) und nach (blau) der Kupplung mit Cytochrom C.

Das Protein enthält bei gesamt 104 Aminosäuren 19 Lysinreste, welche auch zugänglich an seiner Oberfläche liegen,[213] wodurch die reine Wahrscheinlichkeit, dass eine erfolgreiche Anbindung zustande kommt, hoch ist. Dies gilt besonders deshalb, weil Lysin eine leicht modifizierbare Aminosäure[214, 215] ist. Von den verfügbaren Lysinresten liegen 5 (Lysine 13, 27, 72, 79 und 8) in der Nähe des Häms und daher in der Region, in welcher bei natürlichen Redoxprozessen der Elektronentransfer stattfindet.[215] Es besteht also statistisch eine Wahrscheinlichkeit von 26 % für eine Anbindung in direkter Nähe zur prosthetischen Gruppe, wobei mit Sicherheit eine Elektronenübertragung messbar sein sollte. Angesichts der XPS-Spektren, nach welchen das Häm zur Elektrode orientiert ist, müsste der Ladungstransport zwischen dem NCD und dem Redoxzentrum stattfinden können. Es ist jedoch vorstellbar, dass bei der Kupplung des Proteins an die starre SAM, die Konformation des Cyt C so verzerrt wird, dass kein Elektronentransfer mehr erfolgen kann.

A) Direkte Kupplung



B) Kupplung an 2 Glycin-Spacer

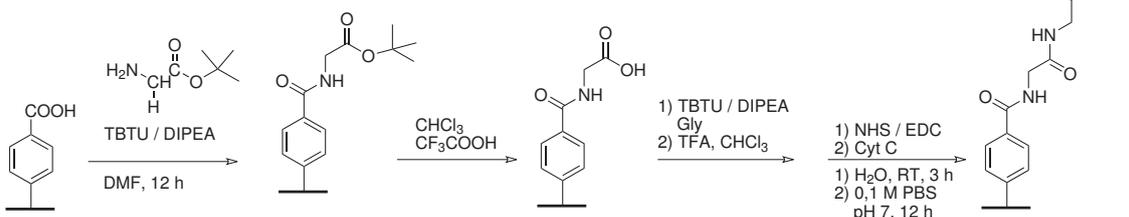


Abbildung 110: Direkte Kupplung von Cytochrom C an eine Carboxyphenyl SAM durch NHS / EDC Aktivestermethode (A) und Aufbau eines Spacers aus 2 Einheiten Glycin mittels Peptidfestphasensynthese sowie daran anschließende Ankupplung von Cytochrom C (B).

Daher wurde der Versuch unternommen, eine flexiblere Oberfläche zu erhalten, indem die SAM mit einem Spacer aus 2 Einheiten Glycin versehen wurde. Diese wurden N-terminal angebunden. Hierzu wurde die bereits bei der Kupplung von Amino-TEMPO erprobte Methode[203] mit TBTU/DIPEA eingesetzt. Die Abspaltung der Boc Schutzgruppen nach der Kupplung der Glycine erfolgte durch Trifluoressigsäure. Die glycinmodifizierte Oberfläche wurde durch NHS und EDC aktiviert und mit Cytochrom C in PBS Puffer überschichtet. Die voltammetrische Vermessung der Oberfläche ergibt einen reduktiven Peak bei -40 mV und einen oxidativen bei 170 mV in Bezug auf die Ag|AgCl Referenzelektrode. Im Vergleich mit den Signalen des physisorbierten Cytochrom C auf einer oxidierten Diamantelektrode (-150 mV / -130 mV) liegen diese bei deutlich höheren Potentialen und sind wesentlich weiter getrennt. Während die Signalseparation von 210 mV noch einem drastisch erschwerten Elektronentransport durch den Glycinlinker zugeschrieben werden könnte, legt das gemessene Redoxpotential von 65 mV nahe, dass die Signale nicht von immobilisiertem Cyt C, sondern von dem Linker stammen.

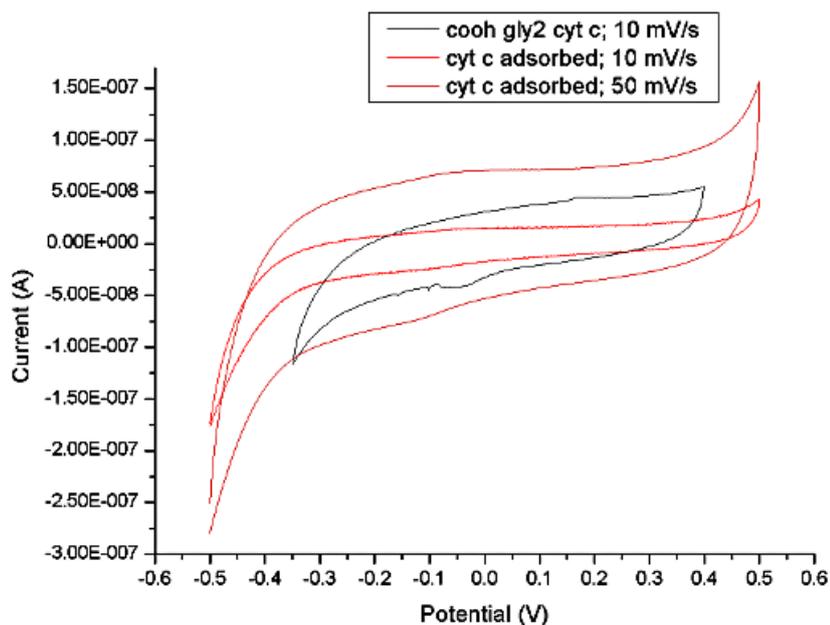


Abbildung 111: Voltammogramme von Glycin - und Cyt c modifizierter Carboxyphenyl-SAM (schwarz) und physisorbiertem Cyt c (rot, orange).

**7.5.3.2 Aminobiphenyl SAM und Methylaminobiphenyl SAM** Bei der Immobilisierung von Redoxproteinen auf Oberflächen stellt sich immer die Frage der Orientierung der gebundenen Moleküle. Eine Anbindung, durch welche das Metallatom auf die Elektrodenoberfläche hin ausgerichtet ist, ermöglicht leichteren Elektronentransfer zwischen dem Redoxzentrum und der Elektrode. Andererseits ist freier Zugang zur prosthetischen Gruppe natürlich auch unerlässlich für die Redoxvorgänge zwischen dem immobilisierten Protein und dem damit zu detektierenden Analyten bzw. einem weiteren Enzym, welches das Redoxprotein als Mediator benötigt. Für Cyt C wurde von *Smith et al.* gezeigt,[215] dass die Anbindung von Cytochrom C Oxidase über die Lysinreste in der direkten Nachbarschaft der Häm Falte liegt. Zeigt diese infolge der Immobilisierung auf die Elektrodenoberfläche, kann das Cyt C durch diese sterische Hinderung zumindest mit Enzymen nur eingeschränkt wechselwirken. Eine Möglichkeit zu einer gerichteten Immobilisierung, bei welcher das Redoxzentrum von außerhalb der Elektrodenoberfläche zugänglich ist, besteht bei Verwendung des Cyt C aus der Hefe *Saccharomyces cerevisiae*, YCC (*yeast cytochrome c*). Dieses trägt als Aminosäure 102 einen Cysteinrest,[216] welcher durch einfache „Click-Chemie“ durch Thiol-En Reaktion an die Maleimidgruppe des heterobifunktionellen Linkers SMCC[112, 131] gebunden werden kann.

4-Nitrobiphenyl- und 4-Cyanobiphenyl-SAMs auf bordotiertem NCD wurden nach den in den Abschnitten 7.4.3 und 7.4.4 beschriebenen Methoden naßchemisch reduziert und mit SMCC in pH 7 0,1 M PBS Puffer überschichtet. Die Proben wurden nach erfolgter Anbindung des Linkers gründlich mit entionisiertem Wasser gespült und in eine Lösung von YCC in PBS Puffer überführt. Die voltammetrische Untersuchung der modifizierten Oberflächen ergibt Voltammogramme ohne definierte Redoxpeaks. Dies wurde zunächst als Folge zu kurzer Funktionalisierungsdauer interpretiert. Da eine Variation von  $t_R$  zwischen 3 h und 20 h jedoch keine besseren Signale liefert, wurde eine neue Messzelle mit gesteigerter Empfindlichkeit konstruiert. Die erneute Messung einer Aminobiphenyl SAM, welche mit SMCC und Cytochrom C modifiziert ist, liefert ein CV Spektrum mit Redoxsignalen bei -0.2 V, -0,05 V, 0,1 V und 0,2 V. Bei der Vermessung einer SMCC modifizierten Aminobiphenyl

SAM als Referenzprobe wird ersichtlich, dass diese exakt dieselben Signale aufweist. Daher können die gemessenen Peaks nicht von einem Redoxprozess in der prosthetischen Gruppe des Cyt C stammen.

Cytochrom C kann unter oxidativen Bedingungen dimerisieren, wobei genau zwischen den Cys102 Positionen zweier Proteine eine Disulfidbrücke gebildet wird. Um das Vorliegen von Dimeren, welche keine Thiol-En Reaktion mit SMCC eingehen können, auszuschließen, wird die Immobilisierung des Redoxproteins in Gegenwart eines tertiären Phosphins als Reduktionsmittel durchgeführt. Diese Verbindungen sind in der Lage, Disulfide reduktiv zu spalten, was zum Beispiel von *Weckenmann et al.* genutzt wurde, um die Bildung von Multilagen bei der Adsorption von 4,4'-Biphenyldithiol auf Ag zu unterbinden.[217] Nach der Kupplung von SMCC auf Aminobiphenyl wird das Sample 12 h in pH 7 PBS Lösung von YCC mit 0,1 M Tris(2-carboxyethyl)phosphin getaucht. Das Cyclovoltammogramm weist die selben Peaks auf, wie die Referenzprobe mit SMCC, jedoch keine neuen Signale, die Cyt C zuschreibbar sind.

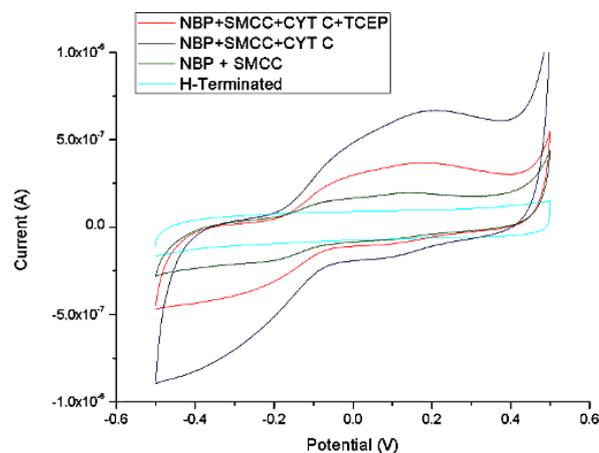


Abbildung 112: Cyclovoltammogramm bordotierter NCD Substrate. H-terminiert (hellblau), Referenzprobe mit SMCC modifiziertem Aminobiphenyl (grün) und nach Immobilisierung von Cytochrom c. Die Spektren nach der Cyt c Behandlung mit (rot) und ohne (dunkelblau) Dimerspaltungsreagenz TCEP zeigen keine unterschiedlichen spektralen Merkmale. Ein Ladungstransfer auf die Häm - Gruppe der Proteine findet nicht statt.

Allerdings zeigt der XPS-Scan der Aminobiphenyl / SMCC / Cyt C Elektrode auch ohne TCEP deutlich die Anwesenheit der immobilisierten Häm Gruppen durch den Fe(2p) Peak bei 711 eV und 726 eV. Dies ist nicht nur ein Beleg der erfolgreichen Anbindung des Proteins, sondern auch Bindung über Cys102, wodurch die prosthetische Gruppe nach oben orientiert ist und durch XPS erfasst werden kann. Im C(1s) Spektrum ist nach der Anbindung des Cytochrom C der Kohlenstoffpeak von 284 eV nach 285,5 eV verschoben und weist eine deutliche Schulter bei 288,5 eV auf. Dies wird der Anwesenheit der Peptidbindungen zugeschrieben, in welchen das Kohlenstoffsignal zu höheren Bindungsenergien verschoben (C=O: 287,2 eV und C-N: 285,5 eV)[218] ist.

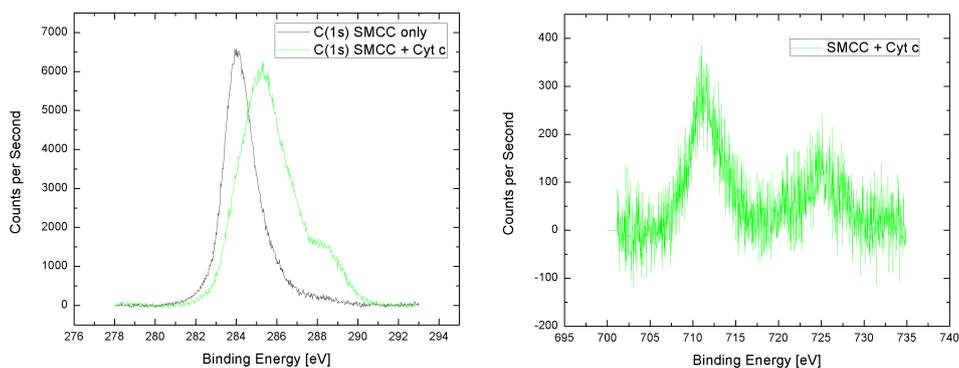


Abbildung 113: XPS Spektren von Cytochrom c und SMCC modifizierter Aminobiphenyl SAM auf NCD. Links: C(1s) Signale vor (schwarz) und nach der Anbindung von Cytochrom C (grün). Rechts: Fe(2p) Signale der Cytochrom C modifizierten Oberfläche.

Da die Anbindung der Proteine auf die SMCC Linker durch XPS-Spektroskopie belegt ist, bedeutet dies, dass der Ladungstransfer von der Elektrodenoberfläche zum Protein nicht stattfindet. Dies wird einem zu großen Abstand zwischen der prosthetischen Gruppe und der leitfähigen Biphenyl SAM zugeschrieben, in Folge des relativ langen SMCC Linkers und der Verknüpfung an einer dem Häm nicht direkt benachbarten Position. Der Abstand wird auf ca. 2 nm veranschlagt.

Diese Resultate belegen, dass Aryl-SAMs und redoxaktive Verbindungen so gekuppelt werden können, dass Elektronen direkt durch das Mesogen transportiert werden können, wodurch eine Anwendung solcher Systeme als Sensoren möglich ist. Die Übertragung der Experimente von den einfachen Modellsystemen TEMPO und Ferrocen auf komplexere Moleküle gelang nur zum Teil. Während eine Kupplung des Elektronentransferproteins Cyt C sowohl an Carboxyphenyl Monolagen, als auch an SMCC modifizierte Aminobiphenyl-SAMs nachgewiesen werden kann, sind unter den untersuchten Bedingungen keine Redoxreaktionen mit diesen Elektroden messbar. Die zur Erklärung dieser Befunde erstellten Hypothesen sind im Fall der Carboxyphenyl-SAMs die konformationelle Störung des Proteins und bei der Kupplung an SMCC ein zu großer Abstand zwischen der leitfähigen SAM und der Redoxgruppe.

Weiterführende Experimente in einem Anschlussprojekt könnten die Thiol - En Kupplung zwischen YCC und einer SAM aus einem zu synthetisierenden 4-Maleimidobiphenyl sein. Hierbei ist die Distanz zur Elektrode gegenüber SMCC verkürzt und eine mögliche konformationelle Störung des Proteins findet in gewisser Entfernung vom redoxaktiven Zentrum statt. Alternativ könnte auch ein leitfähiger Linker synthetisiert werden.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurden selbstorganisierte Monolagen aromatischer Verbindungen auf wasserstoffterminiertem Diamant (UNCD, NCD, SCD) synthetisiert und charakterisiert. Es handelte sich hierbei um 4'-X-substituierte Phenyl und Biphenyldiazoniumsalze, die aufgrund der Oberflächentransferdierung in H-terminiertem Diamant von dessen Oberfläche reduziert und dabei kovalent gebunden werden. Einerseits richtete sich Auswahl der Substituenten nach Gesichtspunkten der Polarität der zu erzeugenden organischen Schichten, um ein möglichst breites Spektrum von Oberflächeneigenschaften, insbesondere der Benetzbarkeit abzudecken. Andererseits wurden die funktionellen Gruppen so gewählt, dass in weiterführenden Experimenten die Möglichkeit gegeben war, die Substituenten zu modifizieren und als abschließendes Ziel zur Anbindung redoxaktiver Moleküle nutzbar zu machen. Diese Experimente legten den Grundstein zu einer weiteren Anwendung der Aryl-SAMs auf Diamant als Basismaterial von Biosensoren.

Zunächst wurden die entsprechenden Diazoniumtetrafluoroborate synthetisiert. Die Phenylverbindungen wurden durch Diazotierung parasubstituierter Aniline erzeugt. Drei Methoden zur Erzeugung des benötigten Nitrosoniumkations wurden als effektiv identifiziert und bei den Synthesen eingesetzt. Wasserunlösliche Aniline wurden in wässriger  $\text{HBF}_4$  und Natriumnitritlösung diazotiert. Bei besser wasserlöslichen Anilinen wurde die Diazotierung in ethanolischer Isoamylnitritlösung mit  $\text{HBF}_4$  bzw. durch Nitrosoniumtetrafluoroborat in trockenem Acetonitril durchgeführt.

Die Biphenylverbindungen wurden aus 4-X-Benzolboronsäuren und para-Nitrobrombenzol durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung hergestellt und anschließend zu Aminen reduziert. Hierzu wurde nach anfänglichen Experimenten mit  $\text{Sn}/\text{HCl}$ -Reduktion eine Synthesestrategie für palladiumkatalysierte Hydrierung entwickelt. Die abschließende Diazotierung der Biphenyle wurde mit  $\text{HBF}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  durchgeführt.

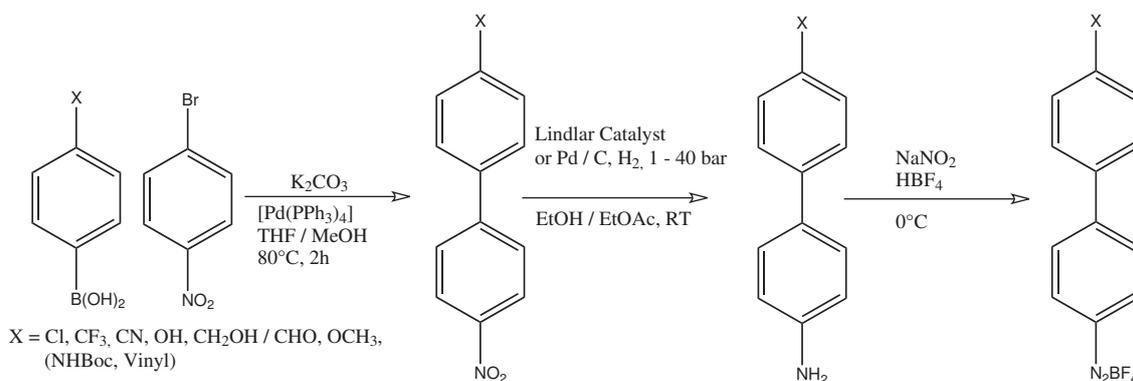


Abbildung 114: Schematische Darstellung der angewandten Syntheseschritte zur Darstellung der hier untersuchten Biphenyle. Die funktionellen Gruppen X sind Chlorid, Trifluormethyl, Cyano, Hydroxy, Hydroxymethyl bzw. nach Oxidation beim Diazotieren Formyl und Methoxy. NHBoc und Vinylsubstituierte Biphenyle wurden durch Suzuki - Miyaura Kreuzkupplung dargestellt, konnten jedoch nicht zu Diazoniumsalzen umgesetzt werden.

Durch die Funktionalisierung der Diamantoberflächen mit Lösungen der Aryldiazoniumsalze in Acetonitril wurden Monolagen auf den Substraten erzeugt. Diese wurden anhand ihres Benetzungsverhaltens, ihrer Schichtdicke und zum Teil ihrer Belegungsdichte charakterisiert. Durch die Endgruppen der Monolagen ( $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3$ ) wurden Oberflächen hergestellt,

deren Eigenschaften von höchst hydrophil (COOH) bis äußerst hydrophob (Cl, CF<sub>3</sub>) reichen.

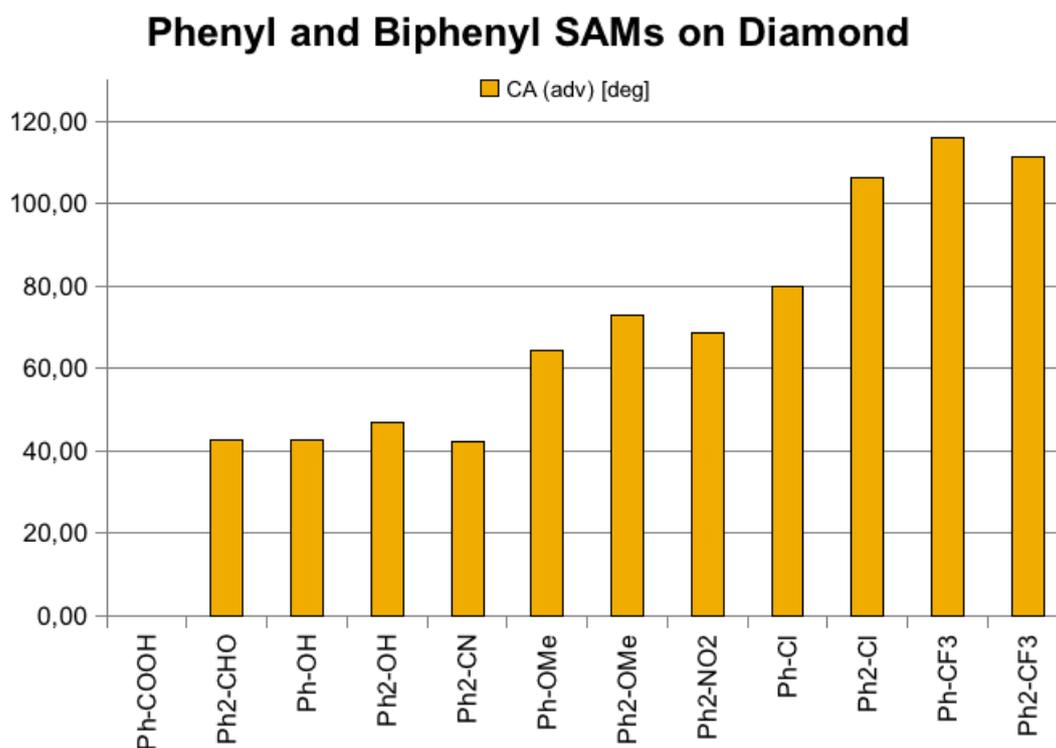


Abbildung 115: Übersicht der Kontaktwinkel aller synthetisierten SAMs.

Die Entstehung von Monolagen konnte durch Vermessung von künstlichen Defekten in den Schichten belegt werden. Hierzu wurde in einem Bereich der Schicht mit dem Rasterkraftmikroskop ein Loch erzeugt, dessen Tiefe gemessen wurde. Da es mit der Siliciumspitze des AFM-Cantilevers nicht möglich ist, die Diamantoberfläche zu ritzen, kann die bestimmte Tiefe des Defekts als Schichtdicke der Monolage angesehen werden.

Mittels XPS-Spektrometrie wurden Cl, CF<sub>3</sub> und Methoxysubstituierte Phenyl- und Biphenyl-SAMs untersucht. Ihre Belegungsdichten liegen bei kleineren Werten, als bei den als Referenz verwendeten substituierten Biphenylthiol-SAMs auf Gold, was die Entstehung von Monolagen bei der Diamantfunktionalisierung weiter untermauert. Aufgrund der zufälligen Anordnung der UNCD Kristallite der Substrate kann erwartungsgemäß keine innere Ordnung in den Monolagen gefunden werden. Aufgrund der stark variierenden Belegungsdichten, welche nicht von Reaktionszeit und Konzentration der Reaktionsansätze abhängen, wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein starker Einfluss der Dichte der H-Termination auf die Packungsdichte der SAM vorliegt. Im Fall der untersuchten Chlor- und Trifluormethyl-SAMs wurde festgestellt, dass die Biphenyle auf den Oberflächen dichter gepackt sind, als die Phenyl SAMs, was für einen positiven Einfluss des ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems auf die Packungsdichte spricht. Weitere Untersuchungen zur Korrelation zwischen Wasserstoffbelegung und Qualität der SAM sollten jedoch noch durchgeführt werden, um sicher zu stellen, dass diese nicht den Effekt der intermolekularen Wechselwirkung überdeckt. Eine Abschätzung der Belegungsdichten der methoxysubstituierten SAMs konnte nicht getroffen werden. Sämtliche Proben und Referenzen wiesen eine Kontamination durch Sauerstoff auf, sodass nicht feststand, welche Anteile der Signale von den OMe Gruppen stammen, und welche von der Kontamination.

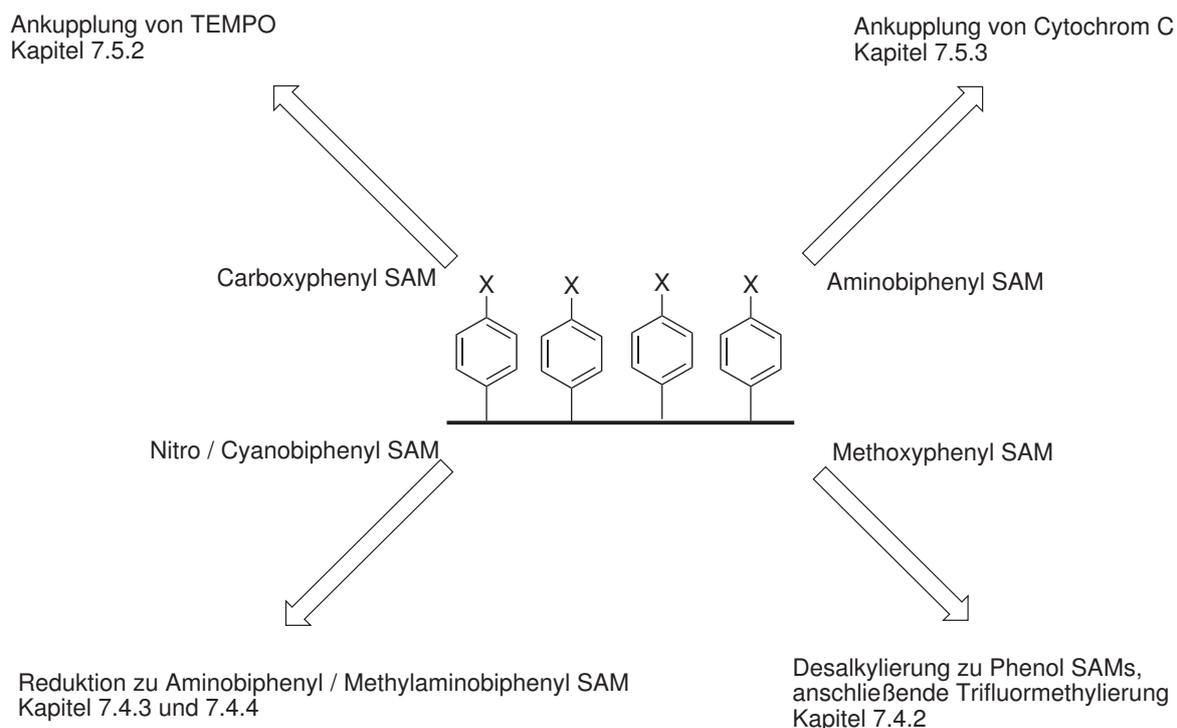


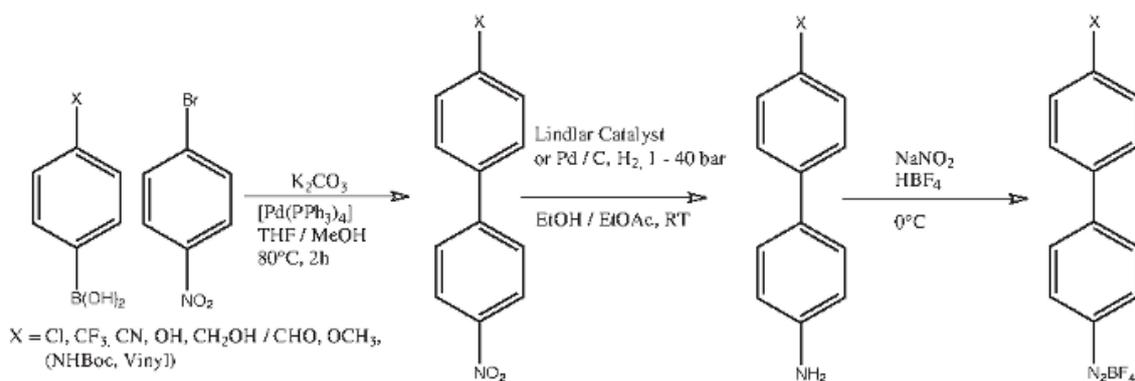
Abbildung 116: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten SAM analogen Reaktionen.

Um die Zugänglichkeit der SAMs für weitere chemische Reaktionen (so getaufte SAM-analoge Reaktionen) zu testen, wurden einige Versuche zu FGI Chemie durchgeführt; namentlich Oxidation von Formylgruppen zu Carbonsäuren, Demethylierung von methoxysubstituierten SAMs und die naßchemische Reduktion von Nitro und Cyanobiphenyl SAMs, als weitere Methode zur Gewinnung aminoterminierter Oberflächen, neben Elektronenbestrahlung und Voltammetrie. Während die Formylbiphenyl SAMs mit den eingesetzten Methoden (TFA/NaNO<sub>2</sub> oder Ameisensäureperoxid oder MCPBA) nicht oxidierbar sind, können OMe terminierte SAMs mit den entwickelten Synthesestrategien (nucleophile Etherspaltung in Ionic Liquid, mikrowellenunterstützte Hydrolyse) in hydroxyaromatische SAMs überführt werden. Die Reduktion von Nitrobiphenyl Monolagen erfolgte durch ein aus der Peptidfestphasensynthese übertragenes Verfahren mit Hilfe von Natriumdithionitlösung. Cyanobiphenyl SAMs wurden durch Lithiumaluminiumhydrid in Methylaminobiphenylschichten überführt.

Redoxaktive Substituenten wurden in Aryl-SAMs auf leitfähigem Diamant integriert, um funktionsfähige Modellsysteme für Sensoren bzw. Biosensoren zu erhalten. Dies gelang einerseits mit der Synthese einer Ferrocenylbenzol-SAM, welche direkt auf NCD abgeschieden wurde und auch durch die nachträgliche Funktionalisierung einer Carboxyphenyl-SAM durch 4-Amino TEMPO. Beide Systeme zeigen Ladungstransfer zwischen der Elektrode und der jeweiligen funktionellen Gruppe Ferrocen bzw. einem Nitroxylradikal. Die Übertragung von letzterer Oberflächenmodifikation auf Systeme mit dem Elektronentransferprotein Cytochrom C gelang teilweise. Die Immobilisierung der Proteine auf Carboxyphenyl-SAMs und Aminobiphenyl SAMs funktioniert nachweislich durch XPS Spektroskopie. Da jedoch kein Ladungstransfer auf die prosthetische Gruppe Häm beobachtbar ist, sollte in einer Anschlussarbeit ein Weg gefunden werden, diesen Transfer zu ermöglichen. Ein Ersatz des heterobifunktionellen Linkers SMCC sollte dabei an erster Stelle stehen. Denkbare Varianten hierfür sind die Synthese eines maleimidsubstituierten Phenyl oder Biphenyldiazoniumsalzes, an welches Hefe Cytochrom C direkt anbinden kann, oder das Verwenden eines kürzeren oder leitfähigen Linkers.

## 9 Summary

In this thesis, aromatic self-assembled monolayers on Hydrogen terminated diamond (UNCD, NCD, SCD) were synthesized and characterized. These 4'-X-substituted phenyl and biphenyldiazonium salts were reduced and covalently bound to the diamond surface as a result of its surface transfer doping by the previous H termination. The substituents were chosen according to the polarity of the SAMs, in order to gain a wide range of different surface wettabilities. Additionally, such functional groups were chosen that enabled further chemical modification of the aromatic layers, such as the immobilization of redoxactive molecules. Thus, the experiments were fundamental work for further applications of the aryl SAMs on diamond as materials for biosensing.



### Phenyl and Biphenyl SAMs on Diamond

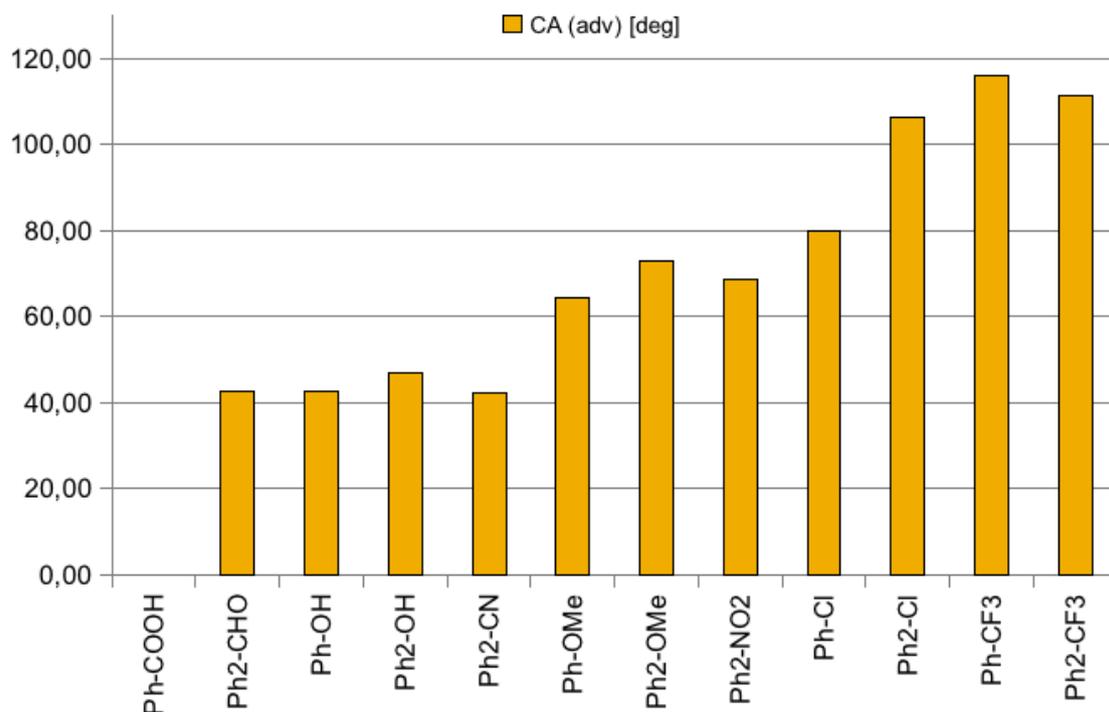


Abbildung 117: Schematic representation of the synthesis route towards the biphenyl compounds investigated here. The diagram below shows the water contact angles of the synthesized phenyl and biphenyl SAMs.

The first step towards the formation of SAMs on diamond was the synthesis of aromatic diazonium tetrafluoroborates. Phenyl compounds were synthesized by the diazotation of para-substituted anilines. Three methods were identified and used to yield the necessary nitrosonium cation: non-

watersoluble anilines were reacted in aqueous fluoroboric acid and sodium nitrite solution. The water soluble anilines were diazotized by either isoamyl nitrite and  $\text{HBF}_4$  in ethanol or nitrosonium tetrafluoroborate in dry acetonitrile.

The biphenyl compounds were coupled from 4-X-benzenboronic acids and 1-bromo-4-nitrobenzene by  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . This yielded 4-nitrobiphenyls which were reduced to amino biphenyls. Initially, this was achieved using  $\text{Sn}/\text{HCl}$ , but for reasons of more efficient product isolation, the synthesis strategy was changed in favour of catalytic hydrogenation by  $\text{H}_2$  and a heterogeneous Pd catalyst. The biphenyls were finally diazotized using  $\text{HBF}_4$  and  $\text{NaNO}_2$ .

The SAMs were grafted onto the substrates by immersing these in a solution of the aryl diazonium salts in acetonitrile. In accordance with the end groups of the SAMs ( $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3$ ), surfaces were yielded that showed wetting behaviours ranging from very hydrophilic ( $\text{COOH}$ ) to highly hydrophobic ( $\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3$ ). The formation of monolayers was further confirmed by AFM scratching experiments in which the depth of artificial defects in the SAM was measured. The depth of the scratch can be regarded as the layer thickness, because due to the diamond's hardness, the AFM tip can only remove the SAM.

$\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3$  and  $\text{OMe}$  terminated monolayers were also characterized by XPS and NEXFS spectroscopy. Their grafting densities were lower than those of mercaptobiphenyl SAMs on gold, which further supports the evidence of the aryl layers being monolayers. Due to the random orientation of the diamond crystallites in the samples, angle resolved NEXAFS measurements revealed no ordering within the layers. The found grafting densities varied strongly, but without dependence on reaction time and the concentration of the salt solutions used. This led to the hypothesis of a strong influence from the original hydrogen density on the aryl grafting density. The grafting densities found for phenyl and biphenyl chlorides and trifluoromethyls is higher in the case of biphenyls. This is a hint on the positive contribution of the  $\pi$ -systems' size to the layer density. However, further investigations should be undertaken into the possible correlation between H-termination and grafting density, in order to rule this out as the main driving force behind the densities of the SAMs. For the methoxyterminated layers, grafting densities cannot be determined, since all the investigated SAM samples and also the references were contaminated by oxygen.

In order to test the suitability of the SAMs for further chemical modifications, dubbed 'SAM analogue reactions', selected FGI steps were examined. Those were the oxidation of 4-formylbiphenyl SAMs to carboxy terminated systems, demethylation of methoxybiphenyl SAMs and finally the reduction of 4-nitrobiphenyl and 4-cyanobiphenyl layers to aminobiphenyls and methylaminobiphenyls, respectively. These reductions were meant to yield an alternative to the already known x-ray induced reductions by XPS and the electrochemical reductions by voltammetry. While oxidation of formyl SAMs is not successful with the examined methods ( $\text{TFA}/\text{NaNO}_2$  or formic acid peroxide or MCPBA), methoxyphenyl and biphenyl SAMs can be deprotected using  $\text{HBr}$  in an ionic liquid or microwave-assisted ether cleavage by methanesulfonic acid. By transferring a method from peptide solid-phase synthesis, nitrobiphenyls on diamond were reduced by sodium hydrosulfite. Cyanobiphenyl SAMs were found to be reducible by lithium alanate.

Redox active substituents were integrated into aryl SAMs on conductive diamond substrates and yielded model systems for (bio)sensors. This was done by directly grafting ferrocenylbenzenediazonium tetrafluoroborate onto B-doped NCD and by grafting 4-amino TEMPO onto a pre-existing carboxyphenyl SAM. Both SAMs are conductive and transfer charge to their redox groups. Immobilising the electron shuttle Cytochrome c on aminobiphenyl and carboxyphenyl SAMs was only partially

successful, as the binding itself occurs, but charge transfer to the heme group is hindered by too large distances between the electrode surface and the prosthetic group.

This is an issue that should be addressed in a follow-up project. Ideas to resolve this problem are synthesizing biphenyls with a maleimide group which can directly couple with cysteine in Cyt c or, if linkers between the SAM and the protein should be necessary, synthesize shorter or conductive linkers.

## 10 Experimenteller Teil.

### 10.1 Geräte und Hilfsmittel

#### FTIR Spektrometer:

Bruker Vertex 70

#### NMR Spektrometer:

Bruker AC 250; 250 MHz

#### Kontaktwinkelmessung:

Krüss DSA 10 Mk II, Software: Krüss Drop Shape Analysis v3

#### Rasterkraftmikroskopie:

digital Instruments MultiMode SPM, Cantilever: Veeco RTESP7, Software: dI Nanoscope III v5.30r3.sr3

#### Cyclovoltammetrie:

Potentiostat: Gamry Reference 600, Elektroden: MetrOhm Ag|AgCl Referenz, Eigenbau Ag|AgCl Referenz (WSI Garching)

#### Röntgenphotoelektronenspektroskopie:

Escascope Heidelberg

BESSY Berlin

MAX Lab, Lund, Schweden

#### Chemikalien und Lösungsmittel:

Zum Reinigen der Oberflächen wurden HPLC-Grade Ethanol, Ethylacetat, Aceton, Acetonitril von Acros Organics verwendet. Die Oberflächenfunktionalisierungen wurden in trockenem ( $H_2O < 50$  ppm) Acetonitril von Acros Organics durchgeführt. 1-Brom-4-nitrobenzol, Natriumethanthiolat, 4-Chloranilin, Lindlar-Katalysator und Natriumsulfat stammen von *Fisher Chemicals*; Ferrocen, 4-Amino TEMPO, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, Trifluormethylphenylboronsäure, Trifluormethylanilin, 4-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat, Kaliumcarbonat, 4-(N-Maleimidomethyl)cyclohexan-1-carbonsäure-3-sulfo-N-hydroxysuccinimidester Natriumsalz (Sulfo-SMCC), N-Hydroxysuccinimid (NHS), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid (EDC), Cytochrom C aus Pferdeherz und Cytochrom C aus *Saccharomyces cerevisiae* wurden über *Sigma Aldrich* bezogen. Alle anderen verwendeten Edukte wurden bei *Acros Organics* gekauft.

### 10.2 Synthesen

#### 10.2.1 Phenylverbindungen

**10.2.1.1 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In Ar- Atmosphäre werden in trockenem, entgastem Acetonitril 0,36 g (3,2 mmol, 1,2 Eq) Nitrosoniumtetrafluoroborat gelöst. Diese Lösung tropft man unter Stickstoffgegenstrom zu einer -30°C kalten Lösung von 0,33 g (1 Eq) p-Chloranilin in trockenem Acetonitril und erwärmt die Reaktionsmischung unter Rühren für 60 min auf Raumtemperatur.

Nach Ablauf der Reaktionszeit werden 75 ml eisgekühlter Diethylether zu der gelb-orangen Lösung gegeben und der entstandene Niederschlag durch eine Glasfritte abfiltriert. Nach zweimaligem Wiederaufnehmen in gekühltem Acetonitril und Ausfällen mit Ether erhält man 0,245 g (1,08 mmol; 34 %) des Produkts als weißen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (Acetonitril  $\text{d}_3$ ): 7.94 ppm (d, 2H); 8,44 ppm (d, 2H) auf Seite 140

IR (KBr):  $3109\text{ cm}^{-1}$ ;  $2292\text{ cm}^{-1}$ ;  $1564\text{ cm}^{-1}$  auf Seite 152

**10.2.1.2 4-Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In einem eisgekühlten Kolben werden unter Rühren 10 ml Tetrafluorboronsäure mit 0,8 ml Trifluormethylanilin (10 mmol, 1 Eq) vermischt. Zu der entstandenen weißen Suspension gibt man ca. 2 ml Wasser, um das Rühren zu erleichtern und tropft im Laufe von 40 min eine gekühlte Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 1 ml Wasser zu. Nach weiteren 40 min Rühren bildet sich ein heller Niederschlag, der mit einer Glasfritte abgesaugt wird und durch Aufnehmen in wenig kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Diethylether (30 ml) gereinigt wird.

Man erhält 2,05 g (7,9 mmol; 79 %) des Produkts als weißen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (Acetonitril  $\text{d}_6$ ): 8.23 ppm (d, 2H); 8.66 ppm (d, 2H) auf Seite 140

IR (KBr):  $3106\text{ cm}^{-1}$ ;  $2310\text{ cm}^{-1}$ ;  $1633\text{ cm}^{-1}$ ;  $1326\text{ cm}^{-1}$  auf Seite 152

**10.2.1.3 4-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In einem eisgekühlten Kolben werden unter Rühren 10 ml Tetrafluorboronsäure mit 0,146 g (2 mmol) p-Anisidin vermischt. Dazu tropft man innerhalb von 30 min eine Lösung von 0,138 g Natriumnitrit in ca. 1 ml entionisiertem Wasser und läßt weitere 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  rühren. Anschließend wird die violette Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 30 ml Diethylether versetzt.

Der entstandene Niederschlag wird durch eine Glasfritte abgesaugt. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in ca. 1 ml kaltem Acetonitril und Wiederausfällen mit Diethylether. Man erhält 42 mg (0,19 mmol; 10%) des gelb - weißen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (Acetonitril  $\text{d}_3$ ): 2.60 ppm (s, 3H); 7.74 ppm (d, 2H); 8.33 ppm (d, 2H) auf Seite 141

**10.2.1.4 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In einem Kolben werden 0,4 g (3,66 mmol, 1 Eq) p-Aminophenol in 2 ml Ethanol gelöst und mit 0,53 ml 50 % Tetrafluorboronsäure versetzt. Anschließend wird im Eisbad auf  $-5^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 0,59 ml (4,4 mmol, 1,2 Eq) kaltes Isoamylnitrit zugetropft. Anschließend wird weitere 30 min bei  $-5^\circ\text{C}$  gerührt.

Durch Zugabe von 30 ml kaltem Diethylether erhält man eine rotbraun gefärbte, leicht bewegliche Phase, sowie eine violett gefärbte viskose Phase, aus der im Laufe einiger Minuten rötliche Kristalle auskristallisieren. Diese werden abfiltriert, in ca. 1 ml kaltem Acetonitril aufgenommen und mit Ether wieder ausgefällt. Man erhält 0,022 g (0,11 mmol; 3 %) des Produkts als rotbraunen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (Acetonitril  $\text{d}_3$ ): 7.22 ppm (d, 2H); 8.23 ppm (d, 2H) auf Seite 141

IR (KBr):  $3349\text{ cm}^{-1}$ ;  $3114\text{ cm}^{-1}$ ;  $2252\text{ cm}^{-1}$ ;  $1579\text{ cm}^{-1}$  auf Seite 153

**10.2.1.5 4-Carboxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In einem Kolben werden 1,37 g (10 mmol, 1 Eq) p-Aminobenzoesäure unter Rühren in 3,4 ml 50 % Tetrafluorboronsäure und 1 ml entionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wird im Eisbad auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 30 min wird eine gekühlte Lösung von 0,69 g (1 Eq) Natriumnitrit in 1,5 ml entionisiertem Wasser zugetropft.

Nach erfolgter Zugabe des Nitrits wird die Reaktionslösung weitere 30 min bei 0°C gerührt. Zum Ausfällen des Produkts wird kaltes Acetonitril zugegeben und der rötliche Niederschlag abfiltriert. Nach Lösen und Wiederausfällen zur Reinigung erhält man 1,7 g (7,2 mmol, 72 %) des Produkts als rosafarbenen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Deuteriumoxid d<sub>2</sub>): 8.38 ppm (d, 2H); 8.63) auf Seite 142

IR (KBr): 3115 cm<sup>-1</sup>; 2307 cm<sup>-1</sup>; 1730 cm<sup>-1</sup> auf Seite 153

**10.2.1.6 4-Ferrocenylnitrobenzen** In einem Rundkolben werden 1,4 g (10,0 mmol) Nitroanilin in 3 ml 37 % Salzsäure und 3 ml entionisiertem Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Man tropft langsam eine Lösung von 0,69 g (10,0 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser hinzu und rührt die Lösung für ca. 30 min.

Währenddessen werden 0,93 g (5,0 mmol) Ferrocen und 0,15 g Tetrabutylammoniumiodid in Diethylether gelöst und ebenfalls auf 0°C gekühlt. Man tropft die Ferrocenlösung zu dem Diazoniumsalz und lässt die entstandene, dunkelrote Suspension 5 h rühren. Anschließend filtriert man den Feststoff ab, wäscht mit etwas Wasser nach und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Dichlormethan / Hexan 1:1)

Man erhält 0,73 g (2,37 mmol, 23,7 %) des gewünschten Produkts als dunkelroten Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Chloroform d<sub>3</sub>): 4.06 ppm (s, 5H); 4.48 ppm (s, 2H); 4.74 ppm (s, 2H); 7.56 ppm (d, 2H); 8.14 ppm (d, 2H)

**10.2.1.7 4-Ferrocenylanilin** In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 0,31 g (1,0 mmol) Ferrocenylnitrobenzen in 40 ml heißem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 0,72 g (3,0 mmol) Natriumsulfid in einer Mischung aus heißem Wasser und Ethanol (1:1). Die Suspension wird 6 h refluhiert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man filtriert das Produkt ab und wäscht mit Wasser nach. Nach ca. 48 h Trocknen in einem Exsikkator erhält man 0,21 g (75,5 %).

<sup>1</sup>H NMR (Chloroform d<sub>3</sub>): 4.05 ppm (s, 5H); 4.47 ppm (s, 2H); 4.73 ppm (s, 2H); 7.55 ppm (d, 2H); 8.13 ppm (d, 2H)

**10.2.1.8 4-Ferrocenylphenyldiazoniumtetrafluoroborat** In einem eisgekühlten Rundkolben werden in 10 ml kalter Tetrafluorboronsäure 100 mg (0,36 mmol; 1 Eq) p-Ferrocenylanilin unter Rühren suspendiert. Dazu wird langsam (20 - 30 min) 1 ml gekühlte Natriumnitritlösung (50,5 mg; 43 mmol; 1,2 Eq) getropft. Nach erfolgter Zugabe des Nitrits wird für weitere 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird mit kaltem Et<sub>2</sub>O versetzt, über eine Glasfritte abfiltriert und gründlich mit Ether gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in ca. 1 ml kaltem Aceton (schwer löslich in ACN) und Wiederausfällen mit Diethylether. Man erhält 70 mg rotbraunen Feststoff (0,19 mmol; 52,7 %)

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): paramagnetische Verbindung, daher kein Signal  
FTIR (KBr):  $3110\text{ cm}^{-1}$ ;  $2287\text{ cm}^{-1}$ ;  $1660\text{ cm}^{-1}$   $1068\text{ cm}^{-1}$  auf Seite 154

## 10.2.2 Biphenylverbindungen

**10.2.2.1 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol, 1 Eq) 1-Brom-4-nitrobenzol und 0,07 g (3 mol %)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  in 40 ml trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst und gerührt, bis die gelbe Farbe der Lösung verblasst. Anschließend wird 1 Eq (0,313 g) 4-Chlorphenylboronsäure gemeinsam mit 12 ml trockenem, entgastem Methanol zugesetzt. Nach Zugabe von 2 Eq (0,606 g) Kaliumcarbonat wird der Kolben luftdicht verschlossen und die Reaktionslösung 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  auf einem Ölbad gerührt.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die gelb-braune Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml Ethylacetat versetzt. Das ausgefallene  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der feste Rückstand wird mit 40 ml Acetonitril extrahiert, das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch (Petrolether / Diethylether 9:1) gereinigt. Man erhält 0,445 g (2,06 mmol) Produkt (95 %).

$^1\text{H}$  NMR (Aceton  $d_6$ ): 7.58 ppm (d, 2H); 7.82 ppm (d, 2H); 7.97 ppm (d, 2H); 8.35 ppm (d, 2H) auf Seite 142

**10.2.2.2 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl** In einem Schlenk-Kolben werden 0,5 g 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl (2,14 mmol, 1 Eq) in 20 ml Ethanol / Ethylacetat (1:1) Gemisch gelöst und mit 0,2 g Lindlar-Katalysator versetzt. Nachdem der Kolben evakuiert wurde, wird mit Hilfe einer wasserstoffgefüllten Orsat-Blase 1 bar  $\text{H}_2$  Atmosphäre angelegt und die Reaktionsmischung 4 h unter Lichtausschluss gerührt.

Filtration durch Celite und anschließendes Einengen im Vakuum ergibt 0,315 g (1,55 mmol, 73 %) orange-gelben Feststoff. Dieser ist noch mit geringen Mengen Edukt verunreinigt, wird aber im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung umgesetzt, da das Edukt beim Umkristallisieren des Diazoniumsalzes sehr leicht entfernt werden kann.

$^1\text{H}$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 4.71 ppm (s,  $\text{NH}_2$ ); 6.65 ppm (d, 2H); 7.28 ppm (m, 4H); 7.45 ppm (d, 2H) auf Seite 143

**10.2.2.3 4-Chlor-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat** In einem Eisbad wird ein Rundkolben mit 10 ml 50% Tetrafluorboronsäure auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der kalten Säure gibt man 0,19 g (0,93 mmol; 1 Eq) 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl und tropft unter Rühren langsam (innerhalb von 20 min) eine  $0^\circ\text{C}$  kalte Lösung von 0,17 g (3 Eq) Natriumnitrit in ca. 1 ml entionisiertem Wasser zu.

Nach vollständiger Zugabe der  $\text{NaNO}_2$  Lösung wird der Reaktionsansatz weitere 30 min unter Lichtausschluss gerührt und dabei von  $0^\circ\text{C}$  auf RT aufgewärmt. Der entstandene Feststoff wird mit einer Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt und mit 2 x 15 ml eiskaltem Diethylether gewaschen.

Um Verunreinigungen zu entfernen, nimmt man das Diazoniumsalz in wenig (1-2 ml) kaltem Acetonitril auf und fällt es durch Zugabe von 50 ml Ether erneut aus. Man erhält 0,152 g gelben Feststoff (54 %).

$^1\text{H}$  NMR (Acetonitril  $\text{d}_3$ ): 7.61 ppm (d, 2H); 7.81 ppm (d, 2H); 8.15 ppm (d, 2H); 8.52 ppm (d, 2H) auf Seite 143

IR (KBr): 3110,4  $\text{cm}^{-1}$ ; 2257,0  $\text{cm}^{-1}$ ; 1578,8  $\text{cm}^{-1}$ ; 1052,1  $\text{cm}^{-1}$ ; 820,4  $\text{cm}^{-1}$  auf Seite 154

**10.2.2.4 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,808 g (4 mmol, 1 Eq) 1-Brom-4-nitrobenzol und 0,14 g (3 mol %)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  in 40 ml trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst und gerührt, bis die gelbe Farbe der Lösung verblasst. Anschließend wird 1 Eq (0,76 g) 4-Trifluormethylphenylboronsäure gemeinsam mit 12 ml trockenem, entgastem Methanol zugesetzt. Nach Zugabe von 2 Eq (1,12 g) Kaliumcarbonat wird der Kolben luftdicht verschlossen und die Reaktionslösung 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die gelb-braune Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml Ethylacetat versetzt. Das ausgefallene  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der feste Rückstand wird mit 40 ml Acetonitril extrahiert, das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch (Petrolether / Diethylether 9:1) gereinigt. Man erhält 0,88 g gereinigtes Produkt (3,3 mmol; 82,5 %).

$^1\text{H}$  NMR (Aceton  $\text{d}_6$ ): 7.89 ppm (d, 2H); 8.02 ppm (m, 4H); 8.38 ppm (d, 2H) auf Seite 144

**10.2.2.5 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl** In einem Kolben mit Rückflusskühler werden 0,33 g (1,24 mmol; 1 Eq) 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl in 30 ml Ethanol gelöst. Dazu werden 0,88 g (7,44 mmol; 6 Eq) Zinnpulver und 5,4 ml 37 % Salzsäure (64 mmol; 64 Eq) gegeben und die entstandene Suspension für 4 h unter Rühren refluxiert.

Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und mit wässriger NaOH auf pH = 10 eingestellt. Der entstandene Niederschlag von  $\text{SnCl}_2$  wird durch Filtration und anschließende Zentrifugation von der Reaktionslösung abgetrennt. Das Filtrat wird mit Toluol ausgeschüttelt und der Feststoff mehrfach mit Aceton extrahiert und zentrifugiert. Die beiden organischen Phasen werden vereinigt und im Vakuum eingeeengt. Man erhält das Produkt als feinen weißen Feststoff (0,294 g; 98 %).

$^1\text{H}$  NMR (Aceton  $\text{d}_6$ ): 4.90 ppm (s,  $\text{NH}_2$ ); 6.79 ppm (d, 2H); 7.47 ppm (d, 2H); 7.69 ppm (d, 2H); 7.77 ppm (d, 2H) auf Seite 144

**10.2.2.5.1 Reduktion mit Lindlar-Katalysator** In einem Schlenkkolben werden 0,38 g (1,42 mmol) 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl in 20 ml 1:1 Gemisch aus Methanol und Ethylacetat gelöst und mit 0,1 g Lindlar-Katalysator versetzt. Nachdem der Kolben evakuiert wurde, wird mit Hilfe einer wasserstoffgefüllten Orsat-Blase 1 bar  $\text{H}_2$ -Atmosphäre angelegt und der Reaktionsansatz 5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der Katalysator wird mittels Filtrieren durch Celite entfernt. Man wäscht den Filter mit 25 ml EtOAc nach und engt das Filtrat im Vakuum ein, wodurch 0,304 g (1,28 mmol; 90 %) Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

**10.2.2.5.2 Reduktion mit Pd / C** In einem Schlenkkolben werden 0,533 g (1,99 mmol) 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl in 20 ml 1:1 Gemisch aus Methanol und Ethylacetat gelöst und mit 0,1 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd-Gehalt) versetzt. Nachdem der Kolben evakuiert wurde, wird mit Hilfe einer wasserstoffgefüllten Orsat-Blase 1 bar H<sub>2</sub>- Atmosphäre angelegt und der Reaktionsansatz 15 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Filtration über Celite und Einengen im Vakuum erhält man 0,278 g (1,17 mmol, 59 %) 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl als beigefarbenen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>6</sub>, 250 MHz): 4.36 ppm (s, NH<sub>2</sub>); 6.74 ppm (d, 2H); 7.47 ppm (d, 2H); 7,71 ppm (m, 4H) auf Seite 144

**10.2.2.6 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat** In einem Eisbad wird ein Rundkolben mit 10 ml 50% Tetrafluorboronsäure auf 0 °C abgekühlt. Hinzu gibt man 0,3 g (1,26 mmol; 1 Eq) 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl und tropft unter Rühren langsam (innerhalb von 20 min) eine 0 °C kalte Lösung von 0,22 g (3 Eq) Natriumnitrit in ca. 1 ml entionisiertem Wasser zu. Nachdem die NaNO<sub>2</sub>-Lösung zugetropft wurde, läßt man den Reaktionsansatz noch weitere 30 min rühren und erwärmt dabei von 0 °C auf Raumtemperatur. Man erhält 84,7 mg (20 %).

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>6</sub>): 7.95 ppm (m, 4H); 8.29 ppm (d, 2H); 8.56 ppm (d, 2H) auf Seite 145  
IR (KBr): 3109 cm<sup>-1</sup>; 2291 cm<sup>-1</sup>; 1616 cm<sup>-1</sup>; 1325 cm<sup>-1</sup>

**10.2.2.7 4-Hydroxy-4-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol, 1 Eq) 1-Brom-4-nitrobenzol und 0,07 g (3 mol %) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in 40 ml trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst und gerührt, bis die gelbe Farbe der Lösung verblasst. Daraufhin werden 1 Eq (0,276 g) 1-Hydroxyphenylboronsäure und 15 ml trockenes, entgastes MeOH zugegeben. Nach Zugabe von 2 Eq (0,606 g) Kaliumcarbonat wird der Kolben luftdicht verschlossen und die Reaktionslösung 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die gelb-braune Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml Ethylacetat versetzt. Das ausgefallene K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der feste Rückstand wird mit 40 ml Acetonitril extrahiert, das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch (Ethylacetat) gereinigt. Man erhält 0,302 g (1,4 mmol; 70 %) orangen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>6</sub>): 6.95 ppm (d, 2H); 7.23 ppm (s, 1H); 7.61 ppm (d, 2H); 7.79 ppm (d, 2H); 8.25 ppm (d, 2H) auf Seite 145

#### **10.2.2.8 Versuchte Synthese von 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl mit Lindlar-Katalysator**

In einem Druckautoklaven werden 0,175 g (0,81 mmol, 1 Eq) 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl in 10 ml 1:1 Gemisch aus Methanol und Ethylacetat gelöst und mit 0,1 g Lindlar-Katalysator versetzt. Unter Rühren wird bei 27 bar H<sub>2</sub> Partialdruck für 15 h bei Raumtemperatur reduziert.

Nachdem der Katalysator durch Filtrieren durch Celite entfernt wurde, wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt. NMR Analyse zeigt, dass keine Reduktion stattgefunden hat. Auch ein Erhöhen des Wasserstoffdrucks auf 40 bar führt nicht zum gewünschten Ergebnis.

### 10.2.2.9 Versuchte Synthese von 4-Amino-4'-hydroxybiphenyl aus 4-Hydroxyphenylboronsäure

In einem druckfesten Glaskolben werden 0,138 g (1 mmol, 1 Eq) 4-Hydroxyphenylboronsäure, 1 Eq (0,172 g) 4-Bromanilin und 0,07 g (3 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in N,N-Dimethylformamid gelöst. Dazu werden 10 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung gegeben. Anschließend der Kolben evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Man läßt lichtgeschützt für 17 h bei 100 °C reagieren und behandelt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 15 ml halbkonzentrierter NaHCO<sub>3</sub> Lösung. Danach wird 3 x mit 15 ml Ethylacetat extrahiert und die organische Phase für 12 h auf Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Lösung erhält man einen braunen Feststoff, bei welchem es sich um ein Gemisch der Edukte handelt.

**10.2.2.10 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl** In einem Druckautoklaven werden 0,175 g (0,81 mmol, 1 Eq) 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl in 10 ml 1:1 Gemisch aus Methanol und Ethylacetat gelöst und mit 0,1 g Pd/C versetzt. Unter Rühren wird bei 40 bar H<sub>2</sub> Partialdruck für 15 h bei Raumtemperatur reduziert.

Nachdem der Katalysator durch Filtrieren durch Celite entfernt wurde, wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt. Man erhält 0,1 g (0,54 mmol, 67 %) des gewünschten Produkts als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>6</sub>): 4.16 ppm (s, NH<sub>2</sub>); 6.68 ppm (d, 2H); 6.82 ppm (d, 2H); 7.31 ppm (d, 2H); 7.38 ppm (d, 2H) auf Seite 146

**10.2.2.11 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat** Im Eisbad wird ein Kolben mit 10 ml 50 % Tetrafluorboronsäure auf 0°C abgekühlt. Darin werden 0,1 g (0,54 mmol, 1 Eq) 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl unter Rühren gelöst. Durch langsames Zutropfen (ca. 20 min) wird eine kalte, wässrige Natriumnitritlösung (0,112 g, 3 Eq) hinzugefügt.

Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung für weitere 60 min bei 0°C gerührt und dann über eine Glasfritte abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wird zur Reinigung in wenig kaltem Acetonitril aufgenommen und mit 30 ml eisgekühltem Diethylether wieder ausgefällt. Man erhält 0,075 g (0,26 mmol, 49 %) Produkt als dunkelbraunen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>6</sub>): 7.02 ppm (d, 2H); 7.64 ppm (s, OH); 7.77 ppm (d, 2H); 8.12 ppm (d, 2H); 8.44 ppm (d, 2H) auf Seite 146

IR (KBr): 3452 cm<sup>-1</sup>; 3098 cm<sup>-1</sup>; 2260 cm<sup>-1</sup>; 1574 cm<sup>-1</sup> auf Seite 155

**10.2.2.12 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol, 1 Eq) 1-Brom-4-nitrobenzol und 0,07 g (3 mol %) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in 40 ml trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst und gerührt, bis die gelbe Farbe der Lösung verblasst. Daraufhin werden 1 Eq (0,304 g) 1-Hydroxyphenylboronsäure und 15 ml trockenes, entgastes MeOH zugegeben. Nach Zugabe von 2 Eq (0,606 g) Kaliumcarbonat wird der Kolben luftdicht verschlossen und die Reaktionslösung 2 h bei 80°C auf einem Ölbad gerührt.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die gelb-braune Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml Ethylacetat versetzt. Das ausgefallene K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der feste Rückstand wird mit 40 ml Acetonitril extrahiert, das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der verbleibende Fest-

stoff säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhält 0,405 g (1,76 mmol; 88 %) gelb-orangen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (Aceton  $d_6$ ): 4.30 ppm (t, OH); 4.72 ppm (m,  $\text{CH}_2$ ); 7.53 ppm (d, 2H); 7.76 ppm (d, 2H); 7.96 ppm (d, 2H); 8.33 ppm (d, 2H) auf Seite 147

**10.2.2.13 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl** In einem Schlenkkolben werden 0,405 g (1,76 mmol) in 10 ml EtOAc, 8 ml EtOH und 2 ml MeOH gelöst und unter Rühren mit 0,1 g Lindlar Katalysator versetzt. Der Kolben wird evakuiert und anschließend mit Wasserstoff aus einer Orsat-Blase unter 1 bar  $\text{H}_2$  Partialdruck gesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss für 4 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Ergibt die Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie nur noch einen, kräftig blau fluoreszierenden Fleck (UV 350 nm), wird die Suspension durch Celite gefiltert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Man erhält 0,142 g (0,71 mmol; 41 %) des Produkts als beigen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (Aceton  $d_6$ ): 4.14 ppm (t, OH); 4.62 ppm (m,  $\text{CH}_2$ ); 4.74 ppm (s,  $\text{NH}_2$ ); 6.74 ppm (d, 2H); 7.37 ppm (m, 4H); 7.51 ppm (d, 2H) auf Seite 147

**10.2.2.14 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** In einem Eisbad wird ein Rundkolben mit 10 ml  $\text{HBF}_4$  auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Darin werden 0,14 g (0,71 mmol; 1 Eq) 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl unter Rühren gelöst. Im Laufe von ca. 20 min wird eine eiskalte Lösung von 0,145 g (3 Eq) Natriumnitrit in 1 ml entionisiertem Wasser zugetropft und die entstandene Suspension weitere 60 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dieser Zeit fügt man 5 ml kalten Diethylether hinzu und filtriert nach ca. 10 min ohne Rühren durch eine feinporöse Glasfritte ab.

Der entstandene nadelige Niederschlag wird in wenig kaltem Acetonitril aufgenommen und durch Zugabe von 30 ml kaltem Ether wieder ausgefällt. Man erhält 0,211 g (0,71 mmol) 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat in quantitativer Ausbeute.

$^1\text{H}$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 7.99 ppm (d, 2H); 8.95 ppm (d, 2H); 8.23 ppm (d, 2H); 8.56 ppm (d, 2H); 10.11 ppm (s, 1H) auf Seite 148

IR (KBr):  $3112,7\text{ cm}^{-1}$ ;  $2277,5\text{ cm}^{-1}$ ;  $1699,6\text{ cm}^{-1}$ ;  $1581,0\text{ cm}^{-1}$ ;  $1082,2\text{ cm}^{-1}$ ;  $814,4\text{ cm}^{-1}$  auf Seite 156

**10.2.2.15 4-Nitro-4'-diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat** In einem Rundkolben werden 10 ml  $\text{HBF}_4$  auf einem Eisbad gekühlt. Darin werden 0,5 g (2,33 mmol, 1Eq) 4-Amino-4'-nitro-1,1'-biphenyl suspendiert. Unter Rühren werden langsam 0,48 g (3 Eq)  $\text{NaNO}_2$  in 1 ml entionisiertem Wasser zugetropft. Nach abgeschlossener Zugabe der Nitritlösung wird weitere 30 min gerührt. In diesem Fall wird während dieser Zeit nicht auf RT erwärmt, da das Diazoniumsalz ansonsten bereits zu zerfallen beginnt, was die Ausbeute stark verringert. Die entstandene graue Suspension wird zügig durch eine Glasfritte filtriert und durch Aufnehmen in gut gekühltem  $\text{CH}_3\text{CN}$  und erneutem Ausfällen durch  $\text{Et}_2\text{O}$  gereinigt. Man erhält 0,49 g (1,59 mmol, 68 %) des beige - grauen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 8.04 ppm (d, 2H); 8.25 ppm (d, 2H); 8.43 ppm (d, 2H); 8.61 ppm (d, 2H)

**10.2.2.16 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g p-Nitrobrombenzol (2 mmol; 1 Eq) und 0,07 g (5 Mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 40 ml trockenem, entgastem THF gelöst und gerührt, bis die gelbe Färbung der Lösung verblasst ist. Dann werden 0,304 g 4-Methoxyphenylboronsäure (1 Eq) und 15 ml trockenes, entgastes Methanol hinzugefügt. Nach Zugabe von 0,606 g (2 Eq)  $K_2CO_3$  wird der Kolben luftdicht verschlossen und unter Lichtausschluss 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit ca. 40 ml Ethylacetat versetzt und mit einem Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und der verbliebene Feststoff in Ethylacetat gelöst und mit 3 x 20 ml Wasser extrahiert. Nach der Trocknung mit  $Na_2SO_4$  wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt und der entstandene Rückstand säulenchromatographisch (Pentan / Diethylether 3:1) gereinigt. Man erhält 0,429 g des Produkts als gelbe Kristalle (1,87 mmol; 93 %).

$^1H$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 3.85 ppm (s, 3H); 7.06 ppm (d, 2H); 7.69 ppm (d, 2H); 7.81 ppm (d, 2H); 8.25 ppm (d, 2H) auf Seite 148

**10.2.2.17 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl** In einem Schlenkkolben mit 15 ml Ethylacetat und 15 ml Methanol werden 0,12 g (0,5 mmol) 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl gelöst und mit 0,6 g Lindlar Katalysator versetzt. Nachdem der Kolben evakuiert wurde, wird mit Hilfe einer Orsat-Blase Wasserstoffatmosphäre angelegt und die Reaktionsmischung 12 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Filtration über Celite erhält man das Produkt als weißen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

$^1H$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 3.80 ppm (s, 3H); 4.17 ppm (s,  $NH_2$ ); 6.69 ppm (d, 2H); 6.95 ppm (d, 2H); 7.33 ppm (d, 2H); 7.46 ppm (d, 2H) auf Seite 149

**10.2.2.18 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat** In einem Eisbad wird ein Rundkolben mit 10 ml  $HBF_4$  auf 0 °C abgekühlt. Darin werden 0,1 g (0,5 mmol; 1 Eq) 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl unter Rühren gelöst. Im Laufe von ca. 20 min wird eine eiskalte Lösung von 0,07 g (1,2 Eq) Natriumnitrit in 1 ml entionisiertem Wasser zugetropft und die entstandene grüne Suspension weitere 60 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach Zugeben von 15 ml kaltem Diethylether wird die Suspension durch eine 4er Glasfritte filtriert, der Feststoff mit 30 ml kaltem  $Et_2O$  gewaschen, in ca. 1 ml eisgekühltem Acetonitril aufgenommen und mit kaltem Ether erneut ausgefällt. Man erhält 0,06 g (0,20 mmol; 40 %) des Produkts als grünen Feststoff.

$^1H$  NMR (Acetonitril  $d_3$ ): 3.89 ppm (s, 3H); 7.14 ppm (d, 2H); 7.84 ppm (d, 2H); 8.13 ppm (d, 2H); 8.43 ppm (d, 2H) auf Seite 150

IR (KBr): 3017  $cm^{-1}$ ; 2255  $cm^{-1}$ ; 1606  $cm^{-1}$ ; 1573  $cm^{-1}$  auf Seite 156

**10.2.2.19 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol; 1 Eq) p-Nitrobrombenzol und 0,07 g (5 Mol-%)  $[Pd(PPh_3)_4]$  gelöst und gerührt, bis sich die gelbe Lösung entfärbt hat. Dann werden 0,274 g (1 Eq) Acetylphenylboronsäure und

12 ml trockenes, entgastes MeOH hinzugefügt. Nachdem zuletzt 0,606 g (2 Eq) Kaliumcarbonat hinzugefügt wurden, wird der Kolben luftdicht verschlossen und lichtgeschützt für 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit ca. 40 ml Ethylacetat versetzt und mit einem Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und der verbliebene Feststoff in Ethylacetat gelöst und mit 3 x 20 ml Wasser extrahiert. Nach der Trocknung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt und der entstandene Rückstand säulenchromatographisch (Pentan / Ethylacetat 3:1) gereinigt. Man erhält 0,42 g (1,74 mmol; 87 %) des Produkts als helle Kristalle.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril d<sub>3</sub>): 2.62 ppm (s, 3H); 7.85 ppm (d, 2H); 7.92 ppm (d, 2H); 8.09 ppm (d, 2H); 8.32 ppm (d, 2H) auf Seite 150

**10.2.2.20 Versuchte Darstellung von 4-Amino-4'-acetyl-1,1'-biphenyl** 0,269 g (1,12 mmol) 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl werden in 10 ml Ethylacetat und 10 ml Methanol gelöst und mit 0,1 g Lindlarkatalysator in einem Druckautoklaven bei Raumtemperatur 15 h unter 40 bar Wasserstoffdruck gerührt. Die NMR-Analyse nach Abtrennen des Katalysators durch Celite ergibt keine Veränderung gegenüber dem Spektrum des Edukts.

Die Reaktion wird mit 0,1 g und 0,12 g Pd / C für jeweils 15 h wiederholt, führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt.

**10.2.2.21 4-N-Boc-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol; 1 Eq) p-Nitrobrombenzol und 0,07 g (5 Mol-%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] gelöst und gerührt, bis sich die gelbe Lösung entfärbt hat. Dann werden 0,474 g (1 Eq) N-Boc-phenylboronsäure und 12 ml trockenes, entgastes MeOH hinzugefügt. Nachdem zuletzt 0,6 g (2 Eq) Kaliumcarbonat hinzugefügt wurden, wird der Kolben luftdicht verschlossen und lichtgeschützt für 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 25 ml Ethylacetat versetzt, durch einen Faltenfilter filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Der braune Feststoff wird mit einem Gemisch aus 25 ml EtOAc gelöst und mit 2 x 15 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingeeengt und säulenchromatographisch (EE / Pentan 3:2) gereinigt. Man erhält 0,575 g (1,82 mmol; 91 %) des Produkts.

<sup>1</sup>NMR (Acetonitril d<sub>3</sub>): 1.50 ppm (s, 9H); 7.55 ppm (d, 2H); 7.67 ppm (d, 2H); 7.82 ppm (d, 2H); 8.266 ppm (d, 2H) auf Seite 151

**10.2.2.22 Versuchte Darstellung von 4-Amino-4'-NBoc-1,1'-biphenyl** In einem Schlenkkolben werden 0,2 g (0,64 mmol) 4-NBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl in 10 ml Ethylacetat und 10 ml Methanol gelöst und mit 0,1 g Lindlar-Katalysator versetzt. Nach Evakuieren des Kolbens wird mit Hilfe einer Orsat-Blase 1 bar Wasserstoffatmosphäre angelegt und die Suspension unter Lichtausschluss kräftig gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie nach 1, 2, 3, 16, 24 und 36 Stunden zeigt jeweils nur Spots, die sich nicht von der Edukt-Referenz unterscheiden.

Die Reaktion wird in einem Druckautoklaven bei 16 bar H<sub>2</sub> Druck für 12 h wiederholt, jedoch ergibt eine Untersuchung mittels Massenspektroskopie, dass nach wie vor nur das Edukt 4-N-Boc-4'-nitro-

1,1'-biphenyl vorliegt.

EI MS: M/z = 314

**10.2.2.23 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl** In einem druckfesten Glaskolben werden in der Glovebox 0,404 g (2 mmol; 1 Eq) p-Nitrobrombenzol und 0,07 g (5 Mol-%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] gelöst und gerührt, bis sich die gelbe Lösung entfärbt hat. Dann werden 0,296 g (1 Eq) N-Boc-phenylboronsäure und 10 ml trockenes, entgastes MeOH hinzugefügt. Nachdem zuletzt 0,6 g (2 Eq) Kaliumcarbonat hinzugefügt wurden, wird der Kolben luftdicht verschlossen und lichtgeschützt für 2 h bei 80 °C auf einem Ölbad gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 25 ml Ethylacetat versetzt, durch einen Faltenfilter filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der braune Feststoff wird mit einem Gemisch aus 25 ml EtOAc gelöst und mit 2 x 15 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch (Pentan / EE 9:1) gereinigt. Man erhält 0,280 g (1,24 mmol; 62 %) des Produkts.

<sup>1</sup>H NMR (Acetonitril-d<sub>3</sub>): 8,26 ppm (d, 2H); 7,88 ppm (d, 2H); 7,74 ppm (d, 2H); 7,60 ppm (d, 2H); 6,83 ppm (dd, 1H); 5,90 ppm (d, 1H); 5,34 ppm (d, 1H) auf Seite ??

#### 10.2.2.24 Versuchte Synthese von 4-Amino-4'-vinyl-1,1'-biphenyl

**10.2.2.24.1 Versuchte Reduktion mit Lindlar-Katalysator** 250 mg (1,1 mmol) 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl werden in 40 ml 1 : 1 Gemisch Ethylacetat/Methanol gelöst und mit 50 mg Lindlar-Katalysator versetzt. Nach Evakuieren des Kolbens wird mit Hilfe einer Orsat-Blase 1 bar Wasserstoffatmosphäre angelegt und die Suspension unter Lichtausschluss kräftig gerührt. Nach 72 h wird der Kolbeninhalt durch Celite gefiltert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Es wurde anstelle der Nitrogruppe die Vinylgruppe hydriert.

**10.2.2.24.2 Versuchte Reduktion durch Transferkatalyse** 250 mg (1,1 mmol) 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl werden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler mit 4 ml Ameisensäure erhitzt und dann 0,46 g Pd/C zugegeben. Es setzt augenblicklich Gasentwicklung (Freisetzung von CO<sub>2</sub> infolge der Aufspaltung der Ameisensäure) ein. Die Suspension wird weitere 10 min refluxiert, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Dann wird mit 2 ml HCl (konz.) angesäuert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit 2x 15 ml EtOAc extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die organische Phase wird eingengt. Durch NMR-Spektrometrie ist zu sehen, dass bei der Reaktion das Amin entstanden ist, aber auch die vinyliche Doppelbindung hydriert wurde.

### 10.3 Funktionalisierung und Charakterisierung der Oberflächen

#### 10.3.1 Darstellung von Phenyl- und Biphenyl SAMs auf Diamantoberflächen

Sämtliche Funktionalisierungen von Diamantoberflächen laufen nach dem selben, unten beschriebenen Schema ab.

Ein wasserstoffterminiertes Diamantsubstrat wird im Ultraschallbad je 3 min in Ethylacetat, Acetonitril und Ethanol gereinigt, dann mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom trockengeblasen. In der Glovebox wird die Probe mit einer 0,006 M Lösung des entsprechenden Aryldiazoniumtetrafluoroborats überschichtet und 72 h lichtgeschützt gelagert.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Probe entnommen und erneut im Ultraschall je 3 min mit Aceton, Acetonitril und Ethanol gereinigt und im N<sub>2</sub> Strom trockengeblasen.

### 10.3.2 Modifikation von Phenyl- und Biphenyl SAMs

**10.3.2.1 Versuchte Oxidation von 4-Formylbiphenyl SAMs mit TFA und NaNO<sub>2</sub>** In einem Reagenzglas werden 1,5 ml Trifluoressigsäure vorgelegt und hierzu ein mit 4-Formylbiphenyl modifiziertes Diamantsubstrat gegeben. Anschließend wird 1 ml 0,6 M Natriumnitritlösung zugetropft. Das verschlossene Glas wird 5 h bei Raumtemperatur geschwenkt. Nach der Reinigung durch Ultraschallbehandlung wird der Kontaktwinkel bestimmt. Dieser zeigt gegenüber dem Ausgangswert keine Veränderung.

**10.3.2.2 Versuchte Oxidation von 4-Formylbiphenyl SAMs mit Ameisensäureperoxid** 1 ml Ameisensäure wird in einem Reagenzglas im Eisbad auf 0°C gekühlt. Hierzu wird langsam 1 ml 35 % Wasserstoffperoxidlösung getropft. Das beschichtete Diamantsubstrat wird in diese Lösung getaucht und 15 h im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Die Oberfläche wird gereinigt und der Kontaktwinkel zu 44° bestimmt. Da dies dem Ausgangswert entspricht, wird die Reaktion mit t<sub>R</sub> = 24 h und t<sub>R</sub> = 48 h wiederholt. Eine Veränderung des KW tritt nicht ein.

**10.3.2.3 Versuchte Oxidation von 4-Formylbiphenyl SAMs mit MCPBA** In einem Reagenzglas werden 2 Spssp meta-Chlorperbenzoesäure in 1 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und das Diamantsubstrat mit der Lösung überschichtet. Das verschlossene Glas wird 2 x 15 h bei 40°C geschwenkt. Die ausbleibende Verringerung des Kontaktwinkels belegt die nicht erfolgte Oxidation.

**10.3.2.4 Versuchte Reduktion mit Chrom(II)chlorid** Ein NCD-Substrat mit strukturierter Nitrobiphenyl SAM wird in der Glovebox mit trockenem, entgastem Dimethylformamid überschichtet. In dem Schlenkkolben werden 2 Spssp. Chrom(II)chlorid gelöst und die türkisblaue Lösung lichtgeschützt für 12 h auf einer Schüttelplatte geschwenkt.

Anschließend wird das Substrat im Ultraschallbad mit DMF, DCM, Acetonitril und Ethanol gereinigt und im Stickstoffstrom trockengeblasen.

Das so behandelte NCD wird daraufhin 94 h lichtgeschützt in eine Lösung von Rhodamin B Isothiocyanat in Ethanol gelegt und anschließend per Ultraschall in Ethanol gereinigt und mit Stickstoff trockengeblasen. Die Untersuchung im Fluoreszenzmikroskop bei Bestrahlung mit  $\lambda = 564\text{ nm}$  zeigt keine Fluoreszenz im mit Biphenyl bedeckten Teil der Probenoberfläche.

**10.3.2.5 Versuchte Reduktion mit Hydrazin** Ein ca. 10 x 10 mm großes Stück NCD mit einer Nitrobiphenyl-SAM wird mit einer Suspension von 50 mg Pd / C in 5 ml Methanol und 5 ml Ethanol

überschichtet und unter Reflux erhitzt. Man tropft vorsichtig 0,4 ml Hydrazin Monohydrat zu und refluxiert weitere 120 min.

Nachdem der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird das Diamantsubstrat entnommen, mit Ethanol abgespült und anschließend im Ultraschallbad mit Acetonitril, Aceton und Ethanol gereinigt.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der SAM zeigt einen Reduktionspeak bei -0,75 V (vs. Ag|AgCl), der Nitrogruppen auf der Oberfläche entspricht.

Ein weiteres, strukturiertes, 10 x 10 mm großes Stück NCD mit einer Nitrobiphenyl-SAM wird mit einer Suspension von 50 mg Pd / C in 5 ml Methanol und 5 ml Ethanol überschichtet und unter Reflux erhitzt. Man tropft vorsichtig 0,4 ml Hydrazin Monohydrat zu und refluxiert weitere 120 min.

Nachdem der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird das Diamantsubstrat entnommen, mit Ethanol abgespült und anschließend im Ultraschallbad mit Acetonitril, Aceton und Ethanol gereinigt. Anschließend wird das Substrat für 96 h in eine ethanolische Lösung von Rhodamin B Isothiocyanat gelegt und nach Ultraschallreinigung mit Ethanol fluoreszenzmikroskopisch untersucht.

Die Anregung mit  $\lambda = 564 \text{ nm}$  zeigt keine Fluoreszenz in den mit Biphenyl bedeckten Bereichen der Probe.

**10.3.2.6 Reduktion von 4-Nitrobiphenyl SAMs mit Natriumdithionit** Ein 10 x 10 mm großes NCD Substrat mit einer 4-Nitrobiphenyl Monolage wird in eine Teflonhalterung eingespannt und so in einen Schlenkkolben mit 0,5 M Natriumhydrosulfit- / 0,5 M Kaliumcarbonatlösung gehängt, dass das Substrat vollständig von der Lösung bedeckt ist. Der Ansatz wird lichtgeschützt und unter Ar-Atmosphäre 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Probe entnommen und aus dem Halter ausgebaut. Die Reinigung erfolgt durch Ultraschallbehandlung in entionisiertem Wasser, vorsichtigem Abwischen mit einem ethanolgetränkten Tuch und anschließender kurzer Ultraschallbehandlung in Ethanol. Zuletzt wird die Probe mit Ethanol nachgespült und im N<sub>2</sub> Strom trockengeblasen. Der Vergleich mit einer nicht reduzierten Nitrobiphenyl SAM durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie zeigt die vollständige Konversion der ursprünglich vorhandenen Nitrogruppen zu Aminogruppen.

XPS: N(1s) Peak 402 eV (NH<sub>2</sub> Gruppen)

**10.3.2.7 Reduktion von 4-Cyanobiphenyl SAMs** Ein 10 x 10 mm großes NCD-Substrat mit einer 4-Cyanobiphenyl Monolage wird unter Ar-Atmosphäre mit 15 ml trockenem, entgastem Diethylether bedeckt und im Eisbad gekühlt. Anschließend wird in Ar Gegenstrom 2 Sp<sub>2</sub> Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und der Kolben lichtgeschützt 4 h auf einer Schüttelplatte geschwenkt.

Das Substrat wird anschließend mit trockenem Et<sub>2</sub>O gewaschen und 60 min in 10 % KOH Lösung gelegt. Zuletzt wird die Oberfläche durch Ultraschallbehandlung in Ethanol gereinigt. Der Vergleich mit einer nicht reduzierten Cyanobiphenyl-SAM durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie zeigt die vollständige Konversion der ursprünglich vorhandenen Nitrogruppen zu Methylaminogruppen.

XPS: N(1s) Peak 402 eV (NH<sub>2</sub> Gruppen)

**10.3.2.8 Immobilisierung von TEMPO auf 4-Carboxyphenyl SAMs** Ein ca. 10 x 10 mm großes NCD Substrat mit 4-Carboxyphenyl-SAM wird in einem Schlenkkolben unter Ar-Atmosphäre in 15 ml trockenes und entgastes Dichlormethan gelegt. Darin löst man 17 mg (0,1 mmol) 4-Amino TEMPO, 23 mg (0,1 mmol) O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborat (TBTU) und 0,04 ml (0,2 mmol) N,N-Diisopropylethylamin (DIPEA) und schwenkt auf einer Schüttelplatte für 180 min.

Nach der Reaktion wird die Oberfläche im Ultraschallbad mit DCM und Ethanol gewaschen und trockengeblasen.

Cyclovoltammetrie: Reduktion bei -0,7 V, Oxidation bei -0,35 V.

Ein ca. 3 x 3 mm großes SCD Substrat wird in einem Schlenkkolben unter Ar-Atmosphäre in 15 ml trockenes und entgastes Dichlormethan gelegt. Darin löst man 17 mg (0,1 mmol) 4-Amino TEMPO, 23 mg (0,1 mmol) O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborat (TBTU) und 0,04 ml (0,2 mmol) N,N-Diisopropylethylamin (DIPEA) und schwenkt auf einer Schüttelplatte für 180 min.

Nach der Reaktion wird die Oberfläche im Ultraschallbad mit DCM und Ethanol gewaschen und trockengeblasen.

ESR (3341 G): 15 G Aufspaltung

**10.3.2.9 Immobilisierung von Cytochrom C auf Aminobiphenyl SAMs** Eine leitfähige NCD-Oberfläche mit 4-Nitrobiphenyl-SAM wird in eine Teflonhalterung eingespannt und so in einen Schlenkkolben mit 0,5 M Natriumhydrosulfit- / 0,5 M Kaliumcarbonatlösung gehängt, dass das Substrat vollständig von der Lösung bedeckt ist. Der Ansatz wird lichtgeschützt und unter Ar-Atmosphäre 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Probe entnommen und aus dem Halter ausgebaut. Die Reinigung erfolgt durch Ultraschallbehandlung in entionisiertem Wasser, vorsichtigem Abwischen mit einem ethanolgetränktem Tuch und anschließender kurzer Ultraschallbehandlung in Ethanol. Zuletzt wird die Probe mit Ethanol nachgespült und im N<sub>2</sub> Strom trockengeblasen.

Das Substrat wird für 2 h in eine 2 mg/ml Sulfo-SMCC Lösung gelegt, dann mit PBS Puffer gewaschen und 3 h in 2 mg/ml Cytochrom C aus *Saccharomyces Cerevisiae* gelegt.

XPS: Fe(2p)-Peaks (711 eV, 726 eV) und Stickstoffpeaks im Bereich von Amiden (288,5 eV) sind deutlich zu sehen.

Cyclovoltammetrie: Signale entsprechen dem Redoxverhalten einer Aminobiphenyl SAM mit SMCC Linker.

**10.3.2.10 Immobilisierung von Cytochrom C auf 4-Aminomethylbiphenyl SAMs** Ein 10 x 10 mm großes NCD Substrat mit einer 4-Cyanobiphenyl Monolage wird in einen Halter eingespannt, unter Ar-Atmosphäre mit ca. 30 ml trockenem, entgastem Diethylether bedeckt und im Eisbad gekühlt. Anschließend wird in Ar Gegenstrom 2 Spssp Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und der Reaktionsansatz lichtgeschützt 4 h gerührt.

Das Substrat wird anschließend mit trockenem Et<sub>2</sub>O gewaschen und 60 min in 10 % KOH Lösung

gelegt, um Belag von Aluminiumhydroxid zu entfernen. Zuletzt wird die Oberfläche durch Ultraschallbehandlung in Ethanol gereinigt. Das Substrat wird für 2 h in eine 2 mg/ml Sulfo-SMCC Lösung gelegt, dann mit PBS Puffer gewaschen und 3 h in 2 mg/ml Cytochrom C aus *Saccharomyces Cerevisiae* gelegt.

Cyclovoltammetrie: Redoxpeaks vorhanden, aber nicht eindeutig definiert, da Messzelle zu unempfindlich.

**10.3.2.11 Versuchte Immobilisierung von Cytochrom C auf 4-Carboxyphenyl SAMs** Eine 10 x 10 mm große NCD Probe mit 4-Carboxyphenyl SAM wird mit 5 ml 100 mM NHS und 5 ml 400 mM EDC in Wasser überschichtet und 3 h auf einer Schüttelplatte geschwenkt. Anschließend wird das Substrat mit 0,1 M PBS Puffer ( $pH = 7$ ) gewaschen und 12 h in einer Lösung von 2 mg/ml Cytochrom C in 0,1 M PBS Puffer ( $pH = 7$ ) behandelt.

Cyclovoltammetrie: keine Signale

XPS: keine Eisenpeaks von den Häm-Einheiten oder Stickstoffpeaks der Peptide im Cyt C

**10.3.2.12 Versuchte Immobilisierung von Cytochrom C auf 2 Glycin Spacern** Ein 10 x 10 mm großes NCD Substrat mit Carboxyphenyl SAM wird mit 0,017 g Boc-Glycin (0,1 mmol), 0,032 g TBTU (0,1 mmol) und 0,04 ml (0,2 mmol) DIPEA in 10 ml Dimethylformamid 12 h auf einer Schüttelplatte geschwenkt. Anschließend wird zur Entschützung des C-terminus das Substrat 6 h in einer Mischung aus 10 ml Chloroform und 5 ml Trifluoressigsäure geschwenkt. Der Aufbau von Glycin-Spacern mit  $n_{Gly} = 2$  erfolgt durch entsprechendes Wiederholen der oben angegebenen Schritte.

Zur Immobilisierung von Cytochrom C wird die Diamantprobe mit 5 ml 100 mM NHS und 5 ml 400 mM EDC in Wasser überschichtet und 3 h auf einer Schüttelplatte geschwenkt. Anschließend wird das Substrat mit 0,1 M PBS Puffer ( $pH = 7$ ) gewaschen und 12 h in einer Lösung von 2 mg/ml Cytochrom C in 0,1 M PBS Puffer ( $pH = 7$ ) behandelt.

Cyclovoltammetrie (-0,7 V bis 0,7 V, 0,1 M PBS Puffer, Ag|AgCl Referenz): Red - 40 mV; Ox 170 mV

## Abbildungsverzeichnis

1	Phasenübergänge in Langmuir-Blodgett Schichten bei fortschreitender Kompression . . .	2
2	Schema: Selbstorganisierende Moleküle und SAMs . . . . .	3
3	Phasendiagramm für das Wachstum selbstorganisierter Monolagen . . . . .	5
4	Schematische Darstellung des Wachstums einer SAM . . . . .	5
5	Schema: Einflussgrößen auf SAM Morphologie . . . . .	6
6	Substrat - Kopfgruppen Einfluss auf den Neigungswinkel von perfluorierten Alkylthiol SAMs . . . . .	8
7	Einfluss der Kettenlänge auf den Neigungswinkel von Alkyl SAMs . . . . .	9
8	Neigungswinkel von thioaromatischen SAMs auf Gold- und Silbersubstraten . . . . .	10
9	Einfluss von Lösemittel- und SAM Polarität auf den Neigungswinkel der Moleküle . . . .	11
10	Bildung von <i>Mixed SAMs</i> . . . . .	12
11	Polarität in <i>Mixed SAMs</i> . . . . .	12
12	Oberflächenrekonstruktion in polaren SAMs . . . . .	13
13	Darstellung einer 4'-X-biphenylmercaptan SAM auf Au (111) . . . . .	14
14	Elektrochemische Reduktion von aromatischen Diazoniumsalzen . . . . .	15
15	AFM Aufnahme einer Nitrobiphenyl SAM auf UNCD . . . . .	17
16	XPS Spektren von UNCD mit Nitrobiphenyl Monolage . . . . .	18
17	Röntgeninduzierte Reduktion von Nitrogruppen in einer NBP Monolage . . . . .	19
18	CV Spektren von Nitrobiphenyl SAMs . . . . .	20
19	Reduktion von NBP SAMs in aprotischer Umgebung . . . . .	20
20	Reduktion von NBP Monolagen zu Aminobiphenylen in wässrigem Medium . . . . .	21
21	Abbildung und schematischer Aufbau eines Reaktors zur UNCD Erzeugung . . . . .	23
22	Oberflächenbeschaffenheit von UNCD bei verschiedenen Ar Anteilen im Synthesegas .	24
23	Übergang von mikrokristallinem zu nanokristallinem Diamant . . . . .	25
24	Insertions- und Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffdimeren in wasserstoffarmem CVD Plasma . . . . .	26
25	Korngrenzen in UNCD . . . . .	27
26	Oberflächentransferdotierung in H-terminiertem Diamant . . . . .	29
27	Chemischer Meßprozess . . . . .	30
28	Methoden zur Kupplung von Rezeptormolekülen . . . . .	33
29	Verwendete Diamantsubstrate . . . . .	39
30	Schema: Freie Grenzflächenenergien . . . . .	40
31	Schema: Aufbau eines AFM . . . . .	41
32	AFM Aufnahme: NCD Substrat . . . . .	42
33	AFM Aufnahme: Beispiele für Auswertemethoden . . . . .	43
34	Schema: Cyclovoltammetrie . . . . .	45
35	Reaktionsschema: Diazotierung von aromatischen Aminen . . . . .	47
36	Reaktionsschema: Synthese von Ferrocenylnitrobenzol . . . . .	48
37	Reaktionsschema: Reduktion von Ferrocenylnitrobenzol durch Natriumsulfid . . . . .	49
38	Reaktionsschema: Diazotierung von Trifluormethylanilin . . . . .	49
39	Reaktionsschema: Diazotierung von 4 - Chloranilin durch Nitrosoniumtetrafluoroborat . .	50
40	Reaktionsschema: Diazotierung von p - Anisidin . . . . .	50

41	Reaktionsschema: Diazotierung von Aminophenyl mit Isoamylnitrit und Fluorboronsäure	50
42	Reaktionsschema: Diazotierung von p - Aminobenzoessäure	51
43	Reaktionsschema: Katalysezyklus der Suzuki - Miyaura Kreuzkupplung	52
44	Reaktionsschema: Kupplungen von Hydroxy- und Methoxyphenylboronsäure mit 4-Bromanilin	53
45	Reaktionsschema: Synthese von 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	54
46	Reaktionsschema: Synthese von 4-Chlor-4'-nitro-1,1'-biphenyl	54
47	Reaktionsschema: Darstellung von 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl	55
48	Reaktionsschema: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	55
49	Reaktionsschema: Synthese von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl	56
50	Reaktionsschema: Synthese von 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	56
51	Reaktionsschema: Darstellung von 4-N-Boc-4'-nitro-1,1'-biphenyl	56
52	Reaktionsschema: Synthese von 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	57
53	Reaktionsschema: Reduktion von Nitrobiphenylen durch Zinn und Salzsäure	57
54	Reaktionsschema: Hydrierung von 4-Nitro-4'-chlorbiphenyl	58
55	Reaktionsschema: Reduktion von 4-Nitro-4'-trifluormethylbiphenyl durch Zinn und Salzsäure	59
56	Reaktionsschema: Palladiumkatalysierte Hydrierung von 4-Nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl	59
57	Reaktionsschema: Versuchte Hydrierung von 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl	60
58	Reaktionsschema: Reduktion von 4-Hydroxy-4'-nitrobiphenyl durch Pd/C	60
59	Reaktionsschema: Hydrierung von 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	60
60	Reaktionsschema: Reduktion von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl	61
61	Reaktionsschema: Versuchte Reduktion von 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	61
62	Reaktionsschema: Versuchte Reduktion von 4-NHBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl	62
63	Reaktionsschema: Darstellung von 4-Amino-4'-NHBoc-1,1'-biphenyl	62
64	Reaktionsschema: Reduktion der Vinylgruppe in 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	62
65	Reaktionsschema: Reduktion der Vinylgruppe in 4-Vinyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl	63
66	Reaktionsschema: Diazotierung von 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl	64
67	Reaktionsschema: Diazotierung von 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl	64
68	Reaktionsschema: Diazotierung von 4-Amino-4'-chlor-1,1'-biphenyl	65
69	Reaktionsschema: Diazotierung von 4-Amino-4'-nitro-1,1'-biphenyl	65
70	Reaktionsschema: Darstellung von 4-Methoxy-4'diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat	66
71	Reaktionsschema: Darstellung von 4-Formyl-4'diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat	66
72	Reaktionsschema: Darstellung von 4-Formyl-4'diazonium-1,1'-biphenyl Tetrafluoroborat	67
73	Reaktionsschema: Abscheidung von organischen Schichten	69
74	AFM Messung: Defekt in CF <sub>3</sub> -Ph Monolage	69
75	XPS Spektrum: Ph <sub>2</sub> OMe, PhOMe, Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , PhCF <sub>3</sub>	70
76	NEXAFS Spektrum: Trifluormethyl- und methoxysubstituierte Phenyl und Biphenylschichten auf UNCD	71
77	NEXAFS Spektrum: Fehlender linearer Dichroismus	72
78	AFM Messung: Methoxyphenylschicht	72
79	NEXAFS Spektrum: CF <sub>3</sub> und OMe SAMs	73

80	AFM Messung: 4-Chlorphenylschicht . . . . .	74
81	NEXAFS Spektrum: Chlorphenyl und -biphenyl SAMs . . . . .	74
82	AFM Messung: PhOH SAM . . . . .	75
83	AFM Messung: Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> Schicht . . . . .	76
84	AFM Messung: Methoxybiphenylschicht . . . . .	77
85	AFM Messung: 4-Chlorbiphenylschicht . . . . .	78
86	XPS Spektrum: PhCl und Ph <sub>2</sub> Cl . . . . .	78
87	NEXAFS Spektrum: 4-Chloroaromatische Schichten . . . . .	79
88	NEXAFS Spektrum: 4-Chlorbiphenyl SAM . . . . .	79
89	AFM Messung: Formylbiphenylschicht . . . . .	80
90	AFM Messung: Hydroxybiphenyl SAM . . . . .	81
91	AFM Messung: Ph <sub>2</sub> CN Schicht . . . . .	81
92	Graphische Auftragung der Kontaktwinkel der synthetisierten Schichten . . . . .	84
93	Bindungslängen und -winkel in 1,4-dimethylbenzol . . . . .	86
94	Graphische Auftragung der ermittelten Schichtdicken von Phenyl und Biphenyl SAMs . . . . .	86
95	Reaktionsschema: Versuchte Oxidation einer 4-Formylbiphenyl SAM . . . . .	88
96	Reaktionsschema: Versuchte Oxidation einer 4-Formylbiphenyl SAM . . . . .	88
97	Reaktionsschema: Versuchte Oxidation einer 4-Formylbiphenyl SAM . . . . .	89
98	Reaktionsschema: Versuchte Etherspaltung mit Natriumethanthiolat . . . . .	90
99	Reaktionsschema: Etherspaltung mit [bmim][BF <sub>4</sub> ] . . . . .	91
100	Etherspaltung durch Mikrowellenbestrahlung . . . . .	92
101	Reaktionsschema: Etherspaltung mit Hilfe von MSA unter Mikrowellenbestrahlung . . . . .	93
102	XPS Spektrum: Reduktion von Nitrobiphenyl SAMs . . . . .	94
103	XPS Spektrum: Reduktion von 4-Cyanobiphenyl SAMs . . . . .	95
104	Apparatur zur Oberflächenmodifikation von SAMs . . . . .	95
105	Voltammogramm: Ferrocenylbenzol SAM . . . . .	96
106	Voltammogramm: 4-Amino TEMPO modifizierte Carboxyphenyl SAM . . . . .	97
107	Cyt C . . . . .	98
108	Voltammogramm: Immobilisierung von Cyt C auf Carboxyphenyl SAM . . . . .	99
109	XPS Spektrum: Immobilisierung von Cyt C auf Carboxyphenyl SAM . . . . .	99
110	Reaktionsschema: Immobilisierung von Cyt C auf Carboxyphenyl SAM . . . . .	100
111	Voltammogramm: Cyt C modifizierte Carboxyphenyl SAM . . . . .	101
112	Voltammogramm: Cyt C auf SMCC modifizierter Aminobiphenyl SAM . . . . .	102
113	XPS Spektrum: Cytochrom c und SMCC modifizierte Aminobiphenyl SAM . . . . .	103
114	Reaktionsschema: Syntheseweg der untersuchten Biphenyle . . . . .	104
115	Übersicht der Kontaktwinkel aller synthetisierten SAMs . . . . .	105
116	Schema: Durchgeführte SAM analoge Reaktionen . . . . .	106
117	Schematic representation of the synthesis route . . . . .	107
118	NMR Spektrum: 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	140
119	NMR Spektrum: 4-Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	140
120	NMR Spektrum: Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	141
121	NMR Spektrum: Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	141
122	NMR Spektrum: Carboxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	142
123	NMR Spektrum: 4-Chloro-4'-nitrobiphenyl . . . . .	142

124	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-Chloro-1,1'-biphenyl . . . . .	143
125	NMR Spektrum: 4-Chloro-4'-diazonium-1,1'-biphenyl . . . . .	143
126	NMR Spektrum: 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	144
127	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl . . . . .	144
128	NMR Spektrum: 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	145
129	NMR Spektrum: 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	145
130	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl . . . . .	146
131	NMR Spektrum: 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	146
132	NMR Spektrum: 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	147
133	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl . . . . .	147
134	NMR Spektrum: 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	148
135	NMR Spektrum: 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	148
136	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl . . . . .	149
137	NMR Spektrum: 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl . . . . .	149
138	NMR Spektrum: 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	150
139	NMR Spektrum: 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	150
140	NMR Spektrum: 4-NHBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl . . . . .	151
141	IR Spektrum: 4-Chlorophenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	152
142	IR Spektrum von 4-Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	152
143	IR Spektrum: 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	153
144	IR Spektrum: Carboxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	153
145	IR Spektrum: Ferrocenylbenzoldiazoniumtetrafluoroborat . . . . .	154
146	IR Spektrum: 4-Chloro-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	154
147	IR Spektrum: 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	155
148	IR Spektrum: 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	155
149	IR Spektrum: 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	156
150	IR Spektrum: 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat . . . . .	156
151	Kontaktwinkel: Phenyl- und Biphenyl SAMs . . . . .	157
152	Kontaktwinkel: Vergleich Au / Diamant . . . . .	158
153	Gemessene Kontaktwinkel der hergestellten SAMs . . . . .	159

## Tabellenverzeichnis

2	Biosensoren auf SAM Basis . . . . .	31
3	Übersicht über die dargestellten Phenyldiazoniumsalze . . . . .	51
4	Ausbeuten der durchgeführten Reaktionen . . . . .	67
5	Zusammenfassung der Diazoniumsalzsynthesen . . . . .	68
6	XPS - Signalintensitäten von Biphenyl SAMs auf Au und Diamant . . . . .	82
7	Kontaktwinkel von Biphenyl SAMs auf Au, Ag und Diamant . . . . .	83
8	Belegungsdichten von Phenyl und Biphenyl SAMs auf Diamant . . . . .	85
9	Relative Belegungsdichten von $\text{CF}_3$ , Cl und Formylbiphenyl SAMs . . . . .	85
10	Vergleich der Kontaktwinkel von Phenyl- und Biphenyl SAMs . . . . .	85
11	Benetzungsverhalten von PhOMe SAM bei mikrowelleninduzierter Etherspaltung . . . . .	92

## Literatur

- [1] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: 3. Ausgabe ed.; 2004.
- [2] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VCH: 2005.
- [3] Janiak, C.; Klapoetke, T. M.; Meyer, H.-J. *Moderne Anorganische Chemie*; Walter deGruyter: 2. Auflage ed.; 2003.
- [4] Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9201-9213.
- [5] Steenackers, M. *Micro- and Nanostructured Polymer Grafts*, Thesis, Technische Universität München, 2007.
- [6] Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 506-512.
- [7] Richter, G. "Synthese und Charakterisierung monomolekularer Schichten von 4-substituierten Arylen auf ultrananokristallinem Diamant", Master's thesis, TU München, WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, 2007.
- [8] Tang, L.; Tsai, C.; Gerberich, W. W.; Kruckeberg, L.; Kania, D. R. *Biomaterials* **1995**, *16*, 483.
- [9] Pockels, A. *Nature* **1891**, *43*, 473.
- [10] Rayleigh, *Philos. Mag.* **1899**, *48*, 321.
- [11] Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022.
- [12] Kaganer, V. M.; Moehwald, H.; Dutta, P. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 779-819.
- [13] Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495.
- [14] Schwartz, D. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 101-137.
- [15] Poirier, G. E.; Pylant, E. D. *Science* **1996**, *272*, 1145-1148.
- [16] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [17] Liao, S.; Shnidman, Y.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3688-3694.
- [18] Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3315-3322.
- [19] Buck, M.; Grunze, M.; Eiser, F.; Fiser, J.; Traeger, F. *J. Vac. Sci. Technol.* **1992**, *10*, 926-929.
- [20] Kankate, L.; Turchanin, A.; Götzhäuser, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 10435-38.
- [21] Zharnikov, M.; Grunze, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 11333-11365.
- [22] Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389-9401.
- [23] Ulman, A.; Eilers, J. E.; Tillman, N. *Langmuir* **1989**, *5*, 1147.
- [24] Chesneau, F.; Zhao, J.; Shen, C.; Buck, M.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7112-7119.

- [25] Yu, M.; Bovet, N.; Satterley, C. J.; Bengio, S.; Lovelock, K. R. J.; Milligan, P. K.; Jones, R. G.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166102 1-4.
- [26] Maksymovych, P.; Sorescu, D. C.; Yates, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103.
- [27] Frey, S.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Grunze, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 2408-2415.
- [28] Sabatani, E.; Cohen-Boulakia, J.; Bruening, M.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, *9*, 2974-2981.
- [29] Zharnikov, M.; Frey, S.; Rong, H.; Yang, Y.-J.; Heister, K.; Buck, M.; Grunze, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3359-3362.
- [30] Evans, S. D.; Urankar, E.; Ulman, A.; Ferris, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4121-4131.
- [31] Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R.; Yang, G.; yi Liu, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 95-106.
- [32] Myrskog, A.; Anderson, H.; Aastrup, T.; Ingemarsson, B.; Liedberg, B. *Langmuir* **2010**, *26*, 821-829.
- [33] Li, X.-M.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2954-2971.
- [34] Kang, J. F.; Jordan, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 3983-3985.
- [35] Kang, J. F.; Liao, S.; Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9662-9667.
- [36] Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R. *Langmuir* **1999**, *15*, 2095-2098.
- [37] Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 855-863.
- [38] Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-256.
- [39] Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447-2450.
- [40] Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N. *Langmuir* **1990**, *6*, 682-692.
- [41] Widrig, C. A.; Alves, C. A.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2805-2810.
- [42] Camillone, N.; Chidsey, C. E. D.; yu Liu, G.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3503-3511.
- [43] Evans, S. D.; Sharma, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1991**, *7*, 156-161.
- [44] Kacker, N.; Kumar, S. K.; Allara, D. L. *Langmuir* **1997**, *13*, 6366-6369.
- [45] Lamprou, D. A.; Smith, J. R.; Nevell, T. G.; Barbu, E.; Stone, C.; Willis, C. R.; Ewen, R. J.; Tsibouklis, J. *Surface Science* **2010**, *604*, 541-547.
- [46] Siepmann, J. I.; McDonald, I. R. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 453-456.
- [47] Jordan, R. *Habilitationsschrift*, Thesis, TU München, 2002.
- [48] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
- [49] Ishida, T.; Fukushima, H.; Mizutani, W.; Miyashita, S.; Ogiso, H.; Ozaki, K.; Tokumoto, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 83-92.

- [50] Batchelder, P. N.; Evans, T. H.; Freeman, T.; Haussling, L.; Ringsdorf, H. 1994, . . *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1050-1053.
- [51] Clegg, R. S.; Reed, S. M.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2486-2487.
- [52] Shon, Y.-S.; Lee, T. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *34*, 8192-8200.
- [53] Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Götzhäuser, A.; Grunze, M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *75*, 2401-2404.
- [54] Eck, W.; Stadler, V.; Geyer, W.; Zharnikov, M.; Götzhäuser, A.; Grunze, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805-808.
- [55] Turchanin, A.; El-Desawy, M.; Götzhäuser, A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 053102 1-3.
- [56] Fitzer, E.; Weiss, R. *Carbon* **1987**, *25*, 455-476.
- [57] Evans, J. F.; Kuwana, T. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 358-365.
- [58] Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201-207.
- [59] Jaun, B.; Schwarz, J.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5741-5748.
- [60] Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. *Langmuir* **1999**, *15*, 6534-6540.
- [61] Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. *Langmuir* **2001**, *17*, 5947-5951.
- [62] Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837-3844.
- [63] Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536-6542.
- [64] Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823-3824.
- [65] Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215-1218.
- [66] Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522.
- [67] Fan, F.-R. F.; Yang, J.; Cai, L.; David W. Price, J.; Dirk, S. M.; Kosynkin, D. V.; Yao, Y.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550-5560.
- [68] Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 370-378.
- [69] Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chausse, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491-501.
- [70] Lud, S. Q.; Steenackers, M.; Jordan, R.; Bruno, P.; Gruen, D. M.; Feulner, P.; Garrido, J. A.; Stutzmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16884-16891.
- [71] Thielens, A. G. G. M.; Seab, C. G.; Hollenbach, D. J.; McKee, C. F. *Astrophys. J.* **1987**, *319*, L109-L113.

- [72] Dahl, J. E.; Liu, S. G.; Carlson, R. M. K. *Science* **2003**, *299*, 96-99.
- [73] Shenderova, O. A.; McGuire, G. *Ultrananocrystalline Diamond - Synthesis, Properties and Applications*; William Andrew Publishing: 2006.
- [74] Fryda, M.; Matthee, T.; Mulcahy, S.; Hampel, A.; Schaefer, L.; Troester, I. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 1950-1956.
- [75] Daenen, M.; Williams, O. A.; Haen, J. D.; Haenen, K.; Nesladek, M. *Phys. Stat. Sol.* **2006**, *203*, 3005-3010.
- [76] Frenklach, M.; Kematich, R.; Huang, D.; Howard, W.; Spear, K. E. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 395-399.
- [77] Frenklach, M.; Howard, W.; Huang, D.; Yuan, J.; Spear, K. E.; Koba, R. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 546-548.
- [78] Lee, J. K.; Baik, Y. J.; et al., K. Y. E. *Chem. Vapor Deposition* **2004**, *10*, 133-136.
- [79] Veprek, S. *Thin Solid Films* **1998**, *317*, 449-454.
- [80] Choy, K. *Progress in Materials Science* **2003**, *48*, 57-170.
- [81] Diamond Materials GmbH, Fraunhofer Institut Freiburg, [http://www.cvd-diamond.com/synthesis\\_en.htm](http://www.cvd-diamond.com/synthesis_en.htm).
- [82] Schaefer, L. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2000**, *12*, 236-241.
- [83] Wiesmann, H.; Ghosh, A. K.; McMahon, T.; Strongin, M. *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 3752-3754.
- [84] Bénédic, F.; Lombardi, G.; Hassouni, K.; Mohasseb, F.; Gicquel, A. *Ultrananocrystalline diamond - Synthesis, Properties and Applications*; Will: 2006.
- [85] Okada, K. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 624-634.
- [86] Gruen, D. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 211-259.
- [87] Angus, J. C.; Hayman, C. C. *Sci* **1988**, *241*, 914-921.
- [88] Matsumoto, O.; Toshima, H.; Kanzaki, Y. *Thin Solid Films* **1985**, *128*, 341-351.
- [89] Matsumoto, O.; Katagiri, T. *Thin Solid Films* **1987**, *146*, 283-289.
- [90] Mitsuda, Y.; Kojima, Y.; Yoshida, T.; Akashi, K. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 557-1562.
- [91] Zhou, D.; Gruen, D. M.; Qin, L. C.; McCauley, T. G.; Krauss, A. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 1981-1989.
- [92] Redfern, P. C.; Horner, D. A.; Curtiss, L. A.; Gruen, D. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11654-11663.
- [93] Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D. *Analyst* **2009**, *134*, 1965-1979.
- [94] Erdemir, A.; Fenske, G. R.; Krauss, A. R.; Gruen, D. M.; McCauley, T.; Csencsits, R. T. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *120-121*, 565 - 572.

- [95] Hong, S.-P.; Yoshikawa, H.; Wazumi, K.; Koga, Y. *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 877 - 881.
- [96] Tang, Y.; Li, Y.; Yang, Q.; Hirose, A. *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 496 - 499 Proceedings of Diamond 2009, The 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Part 1.
- [97] Amaral, M.; Abreu, C.; Fernandes, A.; Oliveira, F.; Gomes, J.; Silva, R. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 1962 - 1969 Proceedings of the European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2009.
- [98] Almeida, F.; Derkaoui, N.; Oliveira, F.; Bénédic, F.; Silva, R.; Gicquel, A. *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 484 - 488 Proceedings of Diamond 2009, The 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Part 1.
- [99] Aleksov, A.; Kubovic, M.; Kasu, M.; Schmid, P.; Grobe, D.; Ertl, S.; Schreck, M.; Stritzker, B.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 233 - 240 Carbon Materials for Active Electronics. Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting 2003.
- [100] Yang, W.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J. E.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; John N. Russell, J.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. *Nature Materials* **2002**, *1*, 253-257.
- [101] Mathieu, H. J. *Surf. Interface Anal.* **2007**, *32*, 3-9.
- [102] Chong, K. F.; Loh, K. P.; Vedula, S. R. K.; Lim, C. T.; Sternschulte, H.; Steinmueller, D.; Shan Sheu, F.; Zhong, Y. L. *La* **2007**, *23*, 5615-5621.
- [103] Schrand, A. M.; Huang, H.; Carlson, C.; Schlager, J. J.; Osawa, E.; Hussain, S. M.; Dai, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2-7.
- [104] Qureshi, A.; Kang, W. P.; Davidson, J. L.; Gurbuz, Y. *Diamond & Related Materials* **2009**, *18*, 1401-1420.
- [105] Vinokur, N.; Miller, B.; Avyigal, Y.; Kalish, R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L238-L240.
- [106] Birrell, J.; Carlisle, J. A.; Auciello, O.; Gruen, D. M.; Gibson, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2235-2237.
- [107] Baranauskas, V.; Li, B. B.; Peterlevitz, A.; Tosin, M. C.; Durrant, S. F. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 7455-7458.
- [108] Sitch, P. K.; Jungnickel, G.; Kaukonen, M.; Porezag, D.; Frauenheim, T.; Pederson, M. R.; Jackson, K. A. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4642-4646.
- [109] Bhattacharyya, S.; Auciello, O.; Birrell, J.; Carlisle, J. A.; Curtiss, L. A.; Goyette, A. N.; Gruen, D. M.; Krauss, A. R.; Schlueter, J.; Sumant, A.; Zapol, P. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1441-1443.
- [110] Maier, F.; Riedel, M.; Mantel, B.; Ristein, J.; Ley, L. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3472-3475.
- [111] Ristein, J. *Applied Physics A* **2006**, *82*, 377-384.

- [112] Vermeeren, V.; Wenmackers, S.; Wagner, P.; Michiels, L. *Sensors* **2009**, *9*, 5600-5636.
- [113] Danzer, K. *Analytical Chemistry - Theoretical and Metrological Fundamentals*; Springer Berlin Heidelberg: 2007.
- [114] Nadeau, J. *Sensors* **2009**, *9*, 8907-8910.
- [115] Willner, I.; Riklin, A.; Shoham, B.; Rivenson, D.; Katz, E. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 912-915.
- [116] Murthy, A. S. N.; Sharma, J. *Analytica Chimica Acta* **1998**, *363*, 215-220.
- [117] Shervedani, R. K.; Hatefi-Mehrjardi, A. *Sensors and Actuators B* **2007**, *126*, 415-423.
- [118] Malem, F.; Mandler, D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 27-41.
- [119] Shoham, B.; Migron, Y.; Riklin, A.; Willner, I.; Tartakovsky, B. *Biosensors & Bioelectronics* **1995**, *10*, 341-352.
- [120] Rickert, J.; Weiss, T.; Kraas, W.; Jung, G.; Goepel, W. *Biosensors & Bioelectronics* **1996**, *6*, 591-598.
- [121] Frederix, F.; Bonroy, K.; Laureyn, W.; Reekmans, G.; Campitelli, A.; Dehaen, W.; Maes, G. *Langmuir* **2003**, *19*, 4351-4357.
- [122] Yoshida, S.; Kanno, H.; Watanabe, T. *Anal. Sci.* **1995**, *11*, 251-256.
- [123] Spinke, J.; Liley, M.; Guder, H. J.; Angermaier, L.; Knoll, W. *Langmuir* **1993**, *9*, 1821-1825.
- [124] Yang, L.; Li, Y. *Biosensors & Bioelectronics* **2004**, *20*, 1407-1416.
- [125] LeGrange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. *Langmuir* **1993**, *9*, 1749-1753.
- [126] Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Rondelez, F. *Langmuir* **1995**, *11*, 2357-2360.
- [127] Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4722-4729.
- [128] Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. *Electronic Transport through Self-Assembled Monolayers*; Springer US: 2005.
- [129] Dong, S.; Wang, B.; Liu, B. *Biosensors & Bioelectronics* **1991**, *7*, 215-222.
- [130] Weiss, P.; Bumm, L.; Dunbar, T.; Burgin, T.; Tour, J.; Allara, D. *Probing Electronic Properties of Conjugated and Saturated Molecules in Self-Assembled Monolayers*; Molecular Electronics, Science and Technology New York Academy of Sciences: 1998.
- [131] Yang, N.; Uetsuka, H.; Nebel, C. E. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 887-893.
- [132] Haussling, L.; Michel, B.; Ringsdorf, H.; Rohrer, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 569-572.
- [133] Ladd, J.; Boozer, C.; Yu, Q.; Chen, S.; Homola, J.; Jiang, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 8090-8095.
- [134] Yousaf, M. N.; Mrksich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4286-4287.
- [135] Sicree, R.; Shaw, J.; Zimmet, P. *IDF Diabetes Atlas*; International Diabetes Federation: 3rd Edition ed.; 2007.

- [136] Brooks, S. L.; Ashby, R. E.; Turner, A. P. F. *Biosensors* **1987**, *3*, 45-56.
- [137] Mello, L. D.; Kubota, L. T. *Food Chemistry* **2002**, *77*, 237-256.
- [138] Joensson, G.; Gorton, L. *Biosensors* **1985**, *1*, 355-368.
- [139] Riklin, A.; Willner, I. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4118-4126.
- [140] Shervedani, R. K.; Bagherzadeh, M.; Mozaffari, S. A. *Sensors and Actuators B* **2006**, *115*, 614-621.
- [141] Gouzman, I.; Michaelson, S.; Hoffmann, A. *Ultrananocrystalline Diamond - Synthesis, Properties, and Applications*; William Andrew Publishing: 2006.
- [142] Notsu, H.; Yagi, I.; Tatsuma, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *492*, 31 - 37.
- [143] Tryk, D.; Tachibana, H.; Inoue, H.; Fujishima, A. *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 881-887.
- [144] Pehrsson, P. E.; Mercer, T. W.; Chaney, J. A. *Surface Science* **2002**, *497*, 13 - 28.
- [145] Loh, K. P.; Xie, X. N.; Yang, S. W.; Zheng, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5230-5240.
- [146] Kulisch, W.; Popov, C.; Gilliland, D.; Ceccone, G.; Sirghi, L.; Ruiz, A.; Rossi, F. *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 745-749.
- [147] Kraft, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 355-385.
- [148] Ferro, S.; Battisti, A. D. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 7040-7042.
- [149] Takahashi, K.; Tanga, M.; Takai, O.; Okamura, H. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 572-576.
- [150] Krysinski, P.; Show, Y.; Stotter, J.; Blanchard, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12726-12728.
- [151] Ushizawa, K.; Sato, Y.; Mitsumori, T.; Machinami, T.; Ueda, T.; Ando, T. *Phys. Chem. Lett.* **2002**, *351*, 105-108.
- [152] Nebel, C.; Shin, D.; Takeuchi, D.; Yamamoto, T.; Watanabe, H.; Nakamura, T. *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1107-1112.
- [153] Nebel, C. E.; Shin, D.; Takeuchi, D.; Yamamoto, T.; Watanabe, H.; Nakamura, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 5645-5653.
- [154] Nebel, C. E.; Rezek, B.; Shin, D.; Uetsuka, H.; Yang, N. *J. Phys. D* **2007**, *40*, 6443-6466.
- [155] Rubio-Retama, J.; Hernando, J.; Lopez-Ruiz, B.; Härtl, A.; Steinmueller, D.; Stutzmann, M.; Lopez-Cabarcos, E.; Garrido, J. A. *Langmuir* **2006**, *22*, 5837-5842.
- [156] Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. *Langmuir* **1990**, *6*, 87-96.
- [157] Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883-5884.
- [158] Krüss Wissenschaftliche Laborgeräte, <http://www.kruss.de/theorie/messungen/kontaktwinkel/messung-des-kontaktwinkels.html>,

- [159] Junno, T.; Deppert, K.; Montelius, L.; Samuelson, L. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3627-3629.
- [160] Rief, M.; Oesterhelt, F.; Heymann, B.; Gaub, H. E. *Science* **1997**, *275*, 1295-1297.
- [161] Neuman, K. C.; Nagy, A. *Nature Methods* **2008**, *5*, 491-505.
- [162] Heinze, J. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [163] Schwertlick, K. *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*; Wiley-VCH: 21. Auflage ed.; 2001.
- [164] Zollinger, H. *Diazo Chemistry I - Aromatic and Heteroaromatic Compounds*; Wiley-VCH: 1994.
- [165] Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429-439.
- [166] Darses, S.; Michaud, G.; Genet, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *8*, 1875-1883.
- [167] Starkey, E. B. *Organic Syntheses* **1943**, *2*, 255.
- [168] Hanson, P.; Jones, J. R.; Taylor, A. B.; Walton, P. H.; ; Timms, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 1135-1150.
- [169] Kizil, M.; Yilmaz, E. I.; Pirinccioglu, N.; Aytekin, C. *Turk. J. Chem.* **2003**, *27*, 539-544.
- [170] Carlescu, I.; Scutaru, A. M.; Apreutesei, D.; Alupeii, V.; Scutaru, D. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 661-669.
- [171] Laue, T.; Plagens, A. *Namen- und Schlagwortreaktionen*; B. G. Teubner, Stuttgart: 1998.
- [172] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*; Spektrum Akademischer Verlag: 1996.
- [173] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [174] Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11-59.
- [175] Wolf, C.; Ekoue-Kovi, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *8*, 1917-1925.
- [176] Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, *15*, 2419-2440.
- [177] Liu, B.; Moffett, K. K.; Joseph, R. W.; Dorsey, B. D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1779.
- [178] Schwertlick, K. *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*; Wiley-VCH: 21. Auflage ed.; 2001.
- [179] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*; Spektrum Akademischer Verlag: 1996.
- [180] Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170.
- [181] Matsumura, Y.; Yamamoto, Y.; Moriyama, N.; Furukubo, S.; Iwasaki, F.; Onomura, O. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 82282241-.
- [182] Dodd, R. H.; Le Hyaric, M. *Synthesis* **1993**, *3*, 295-297.
- [183] Doerwald, F. Z. *Organic Synthesis on Solid Phase*; Wiley-VCH: 2002.

- [184] Beebe, X.; Schore, N. E.; Kurth, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10062-10064.
- [185] Feutrill, G. I.; Mirrington, R. N. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *16*, 1327-1328.
- [186] Dodge, J. A.; Stocksdale, M. G. .; Fahey, K. J.; Jones, C. D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 739-741.
- [187] Boovanahalli, S. K.; Kim, D. W.; Chi, D. Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3340-3344.
- [188] Fredriksson, A.; Stone-Elander, S. *J. Label Compd. Radiopharm.* **2002**, *45*, 529-538.
- [189] Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1-47.
- [190] Kappe, C. O. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1127-1139.
- [191] Bouillon, C.; Meyer, A.; Vidal, S.; Jochum, A.; Chevolot, Y.; Cloarec, J.-P.; Praly, J.-P.; Vasseur, J.-J.; Morvan, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4700-4702.
- [192] Ishow, E.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Chiorboli, C.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1504-1510.
- [193] Baranoff, E.; Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B.; Flamigni, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *43*, 3057-3066.
- [194] Schwarz, M. K.; Tumelty, D.; Gallop, M. A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2219-2231.
- [195] Tumelty, D.; Schwarz, M. K.; Needels, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7467-7470.
- [196] Lee, J.; Gauthier, D.; Rivero, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 201-204.
- [197] Hari, A.; Miller, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 245-248.
- [198] Scheuermann, R. A.; Tumelty, D. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6531-6535.
- [199] Flamigni, L.; Ventura, B.; Tasiar, M.; Becherer, T.; Langhals, H.; Gryko, D. T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 169-183.
- [200] Amundsen, L. H.; Nelson, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 242-244.
- [201] Härtl, A.; Schmich, E.; Garrido, J. A.; Hernando, J.; Catharino, S. C. R.; Walter, S.; Feulner, P.; Kromka, A.; Steinmueller, D.; Stutzmann, M. *Nature Materials* **2004**, *3*, 736-742.
- [202] Aleveque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E. *ChemPhysChem* **2009**, .
- [203] Wilking, S. D.; Sewald, N. *Journal of Biotechnology* **2004**, *112*, 109-114.
- [204] Jiang, X.; Wang, X. *Annu. Rev. Biochem.* **2004**, *73*, 87-106.
- [205] Bertini, I.; Cavallaro, G.; Rosato, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 90-115.
- [206] Margoliash, E. *PNAS* **1963**, *50*, 672-679.
- [207] Willner, I.; Katz, E.; Willner, B.; Blonder, R.; Heleg-Shabtai, V.; Bueckmann, A. F. *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 337-356.

- [208] Jin, W.; Wollenberger, U.; Koergel, E.; Schunck, W.-H.; Scheller, F. W. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 135-139.
- [209] Abass, A.; Hart, J.; Cowell, D. *Sensors and Actuators B* **2000**, *62*, 148-153.
- [210] Lee, K.-P.; Gopalan, A. I.; Komanthi, S. *Sensors and Actuators B* **2009**, *141*, 518-525.
- [211] Taniguchi, I.; Toyosawa, K.; Yamaguchi, H.; Yasugouchi, K. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *140*, 187-193.
- [212] de Groot, M. T.; Merkx, M.; Koper, M. T. M. *Langmuir* **2007**, *23*, 3832-3839.
- [213] Bosshard, H. R.; Zurrer, M. *J. Biol. Chem.* **1980**, *255*, 6694-6699.
- [214] Martin, C.; Zhang, Y. *Nature Reviews - Molecular Cell Biology* **2005**, *6*, 838-849.
- [215] Smith, H. T.; Staudenmayer, N.; Millett, F. *Biochemistry* **1977**, *16*, 4971-4974.
- [216] Louie, G. V.; Brayer, G. D. *J. Mol. Biol.* **1990**, *214*, 527-555.
- [217] Weckenmann, U.; Mittler, S.; Naumann, K.; Fischer, R. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 5479-5486.
- [218] Dietrich, P. M.; Gross, T.; Lippitz, A.; Schuepbach, B.; Bashir, A.; Woell, C.; Terfort, A.; Unger, W. E. S. *Langmuir* **2010**, *26*, 3949-3954.

# Anhang

## NMR

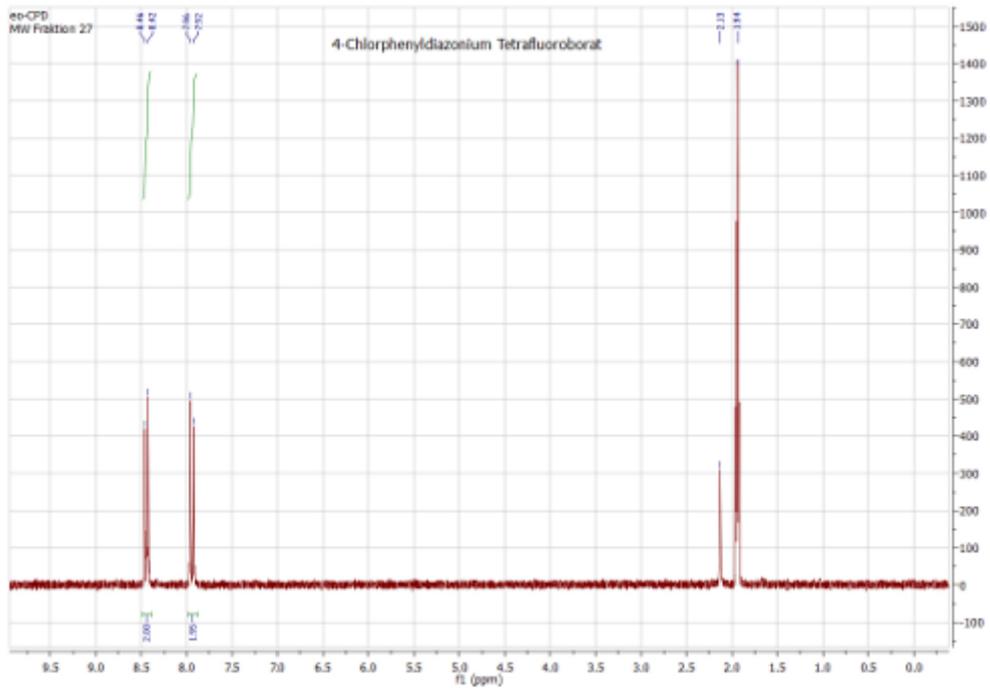


Abbildung 118: NMR Spektrum von 4-Chlorophenyldiazoniumtetrafluorborat

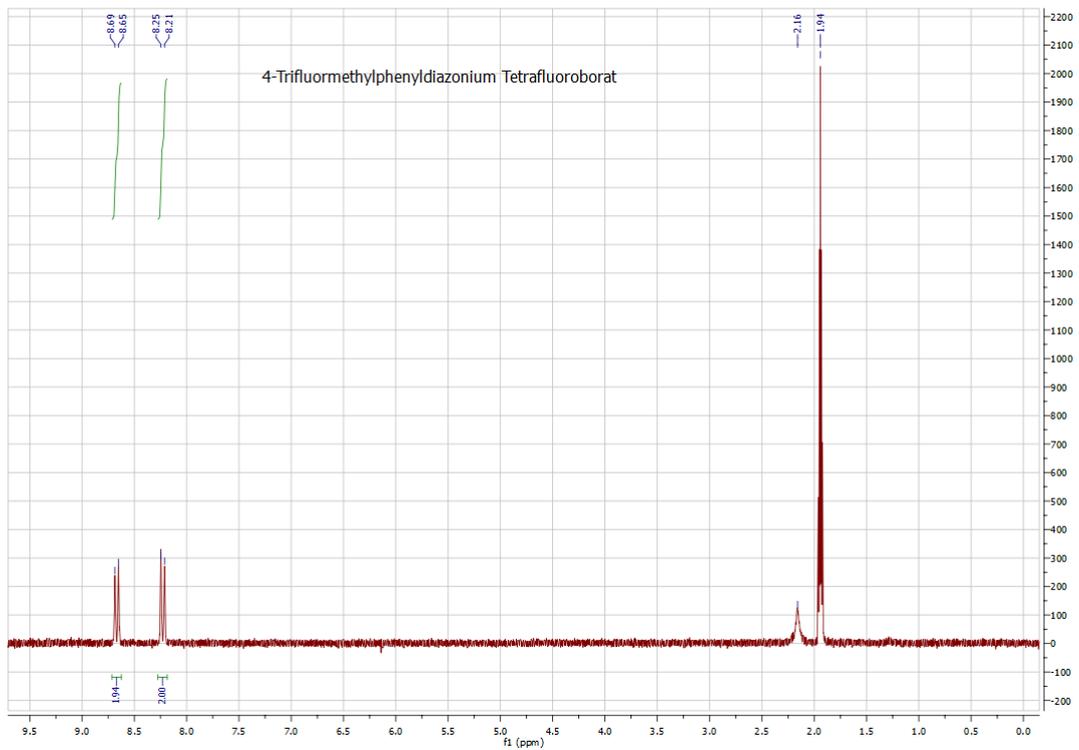


Abbildung 119: NMR Spektrum von 4-Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluorborat

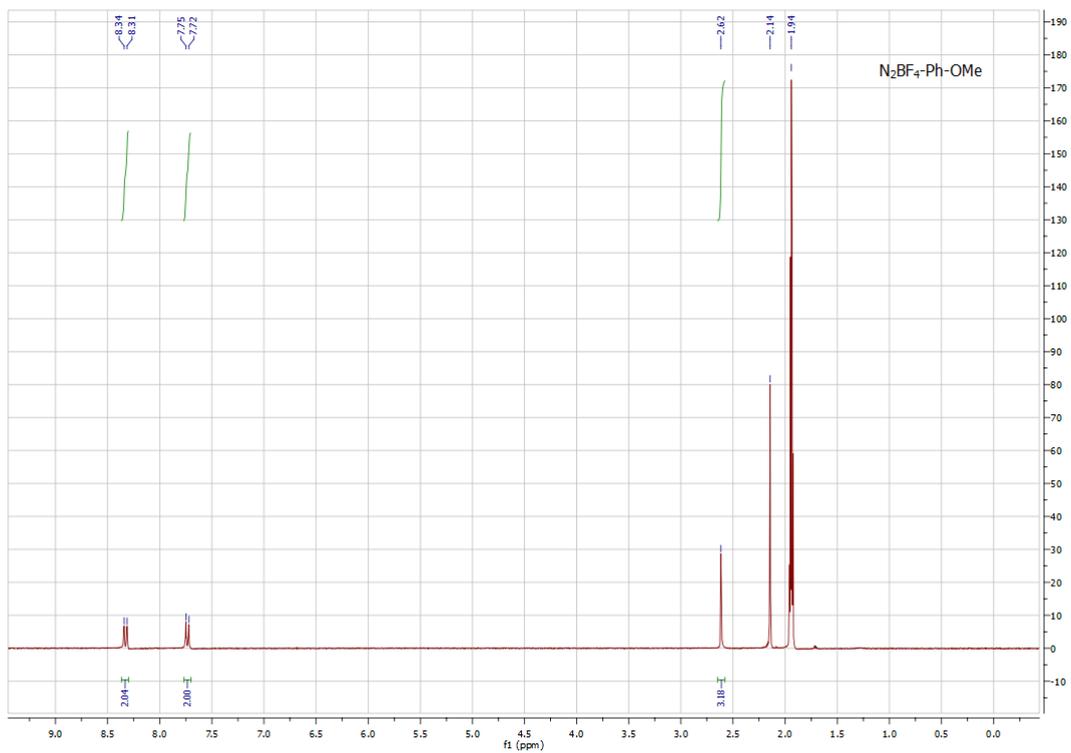


Abbildung 120: NMR Spektrum von Methoxyphenyldiazoniumtetrafluorborat

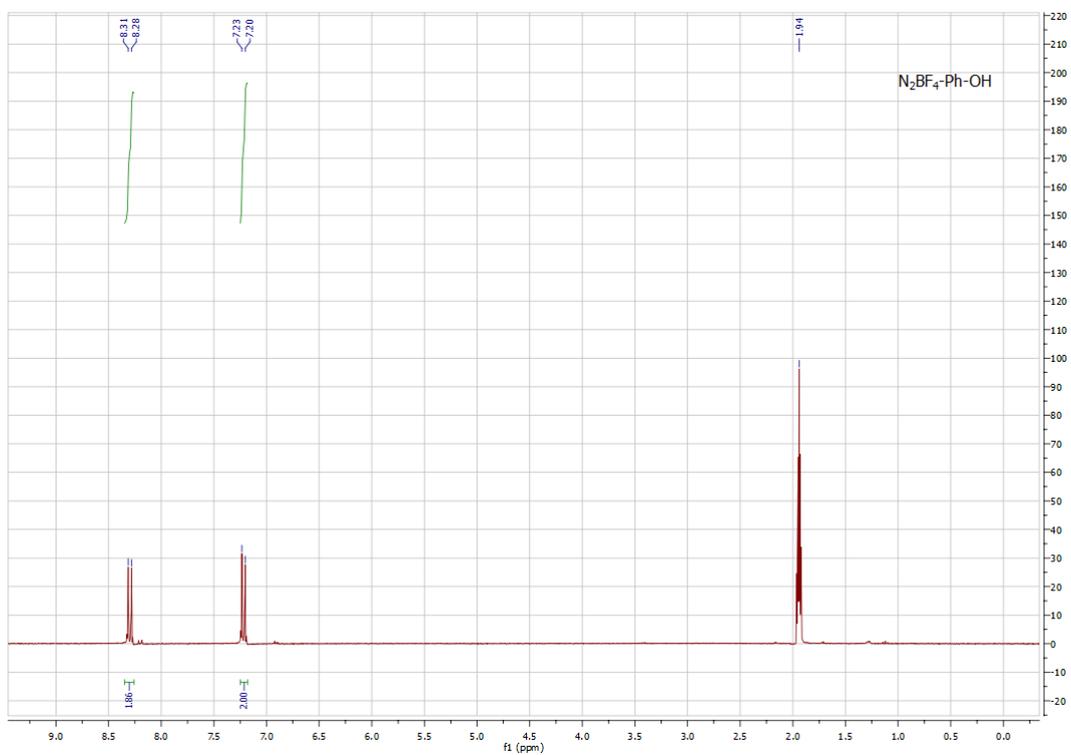


Abbildung 121: NMR Spektrum von Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluorborat

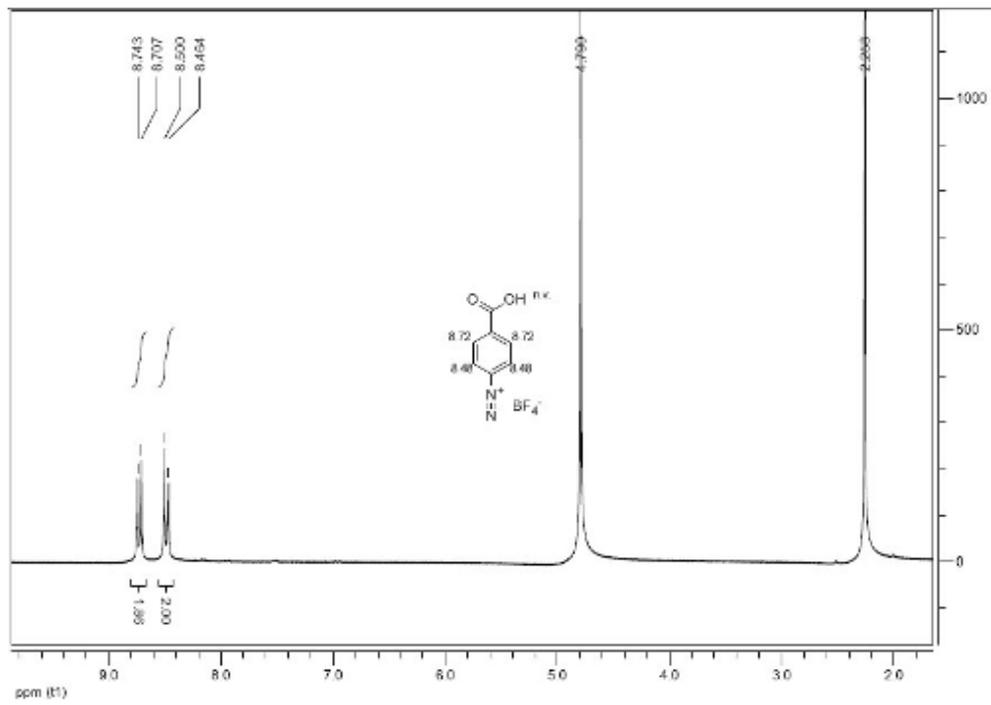


Abbildung 122: NMR Spektrum von Carboxyphenyldiazoniumtetrafluorborat

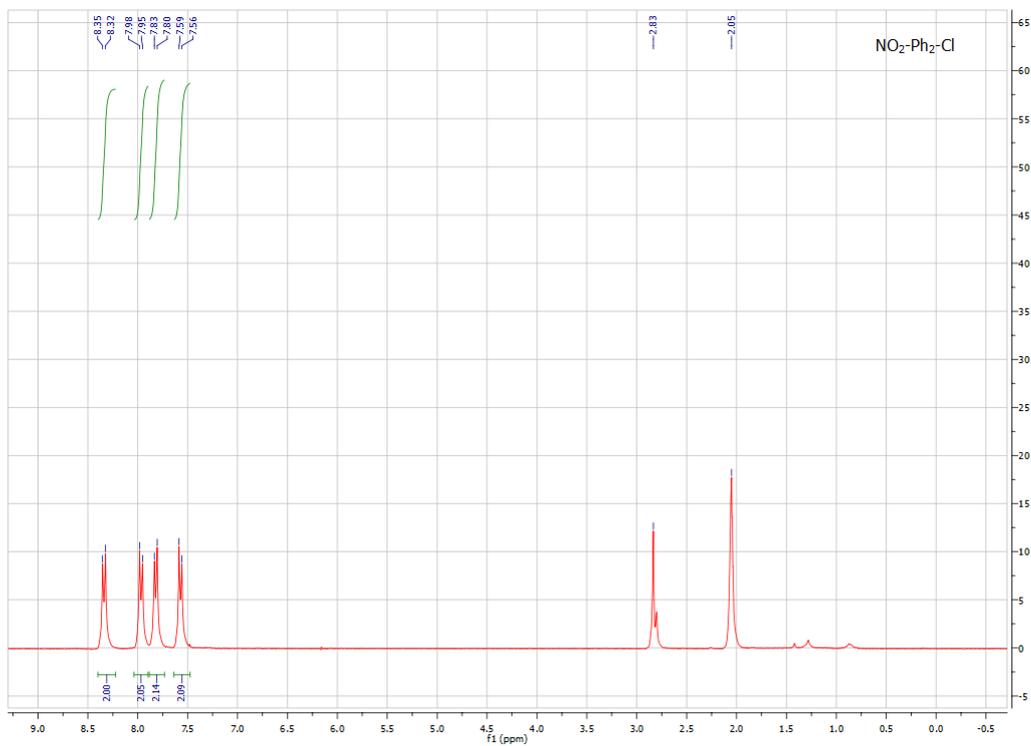


Abbildung 123: NMR Spektrum von 4-Chloro-4'-nitrophenyl

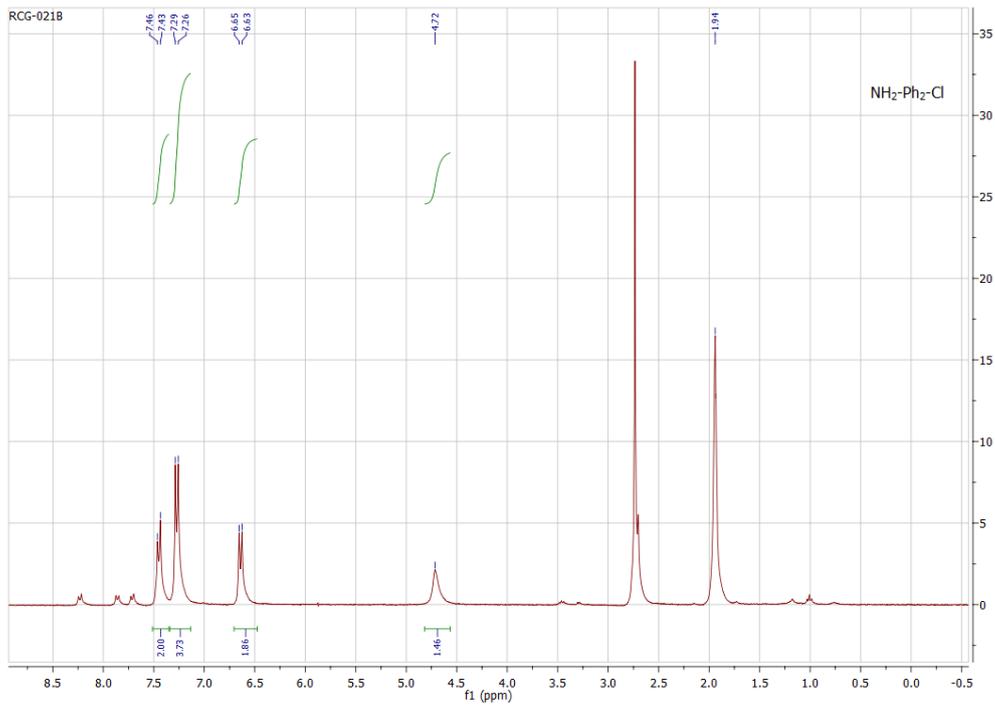


Abbildung 124: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-Chloro-1,1'-biphenyl

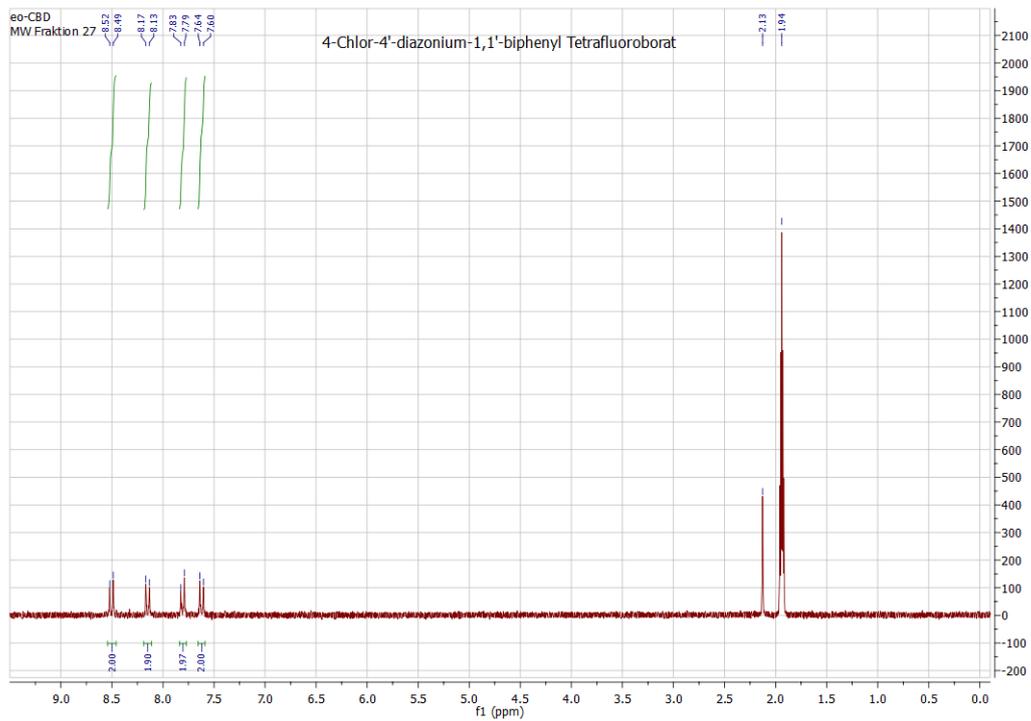


Abbildung 125: NMR Spektrum von 4-Chloro-4'-diazonium-1,1'-biphenyl

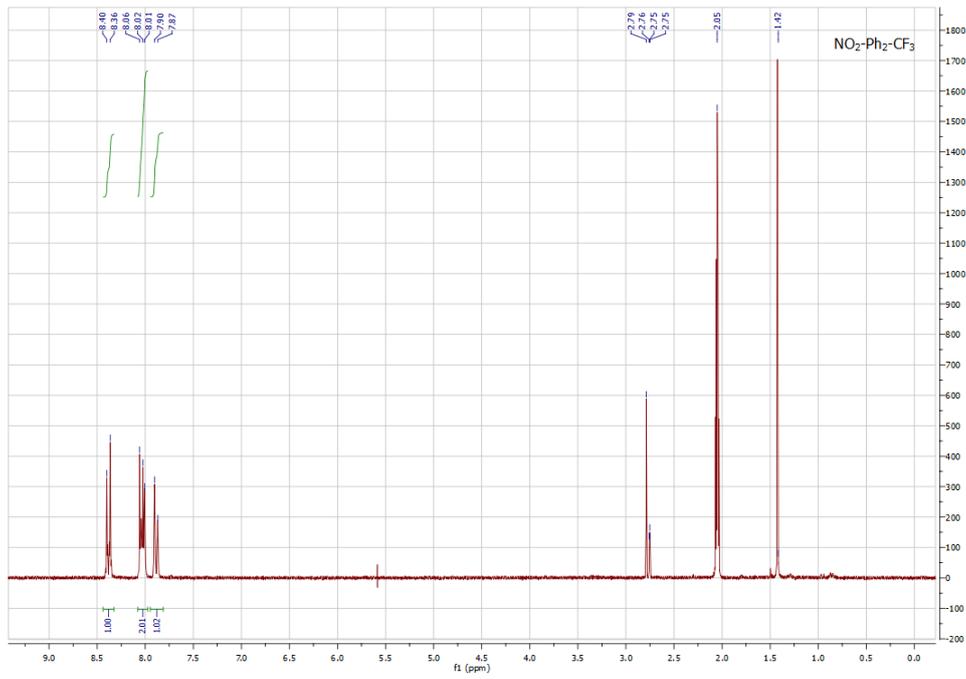


Abbildung 126: NMR Spektrum von 4-Trifluormethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

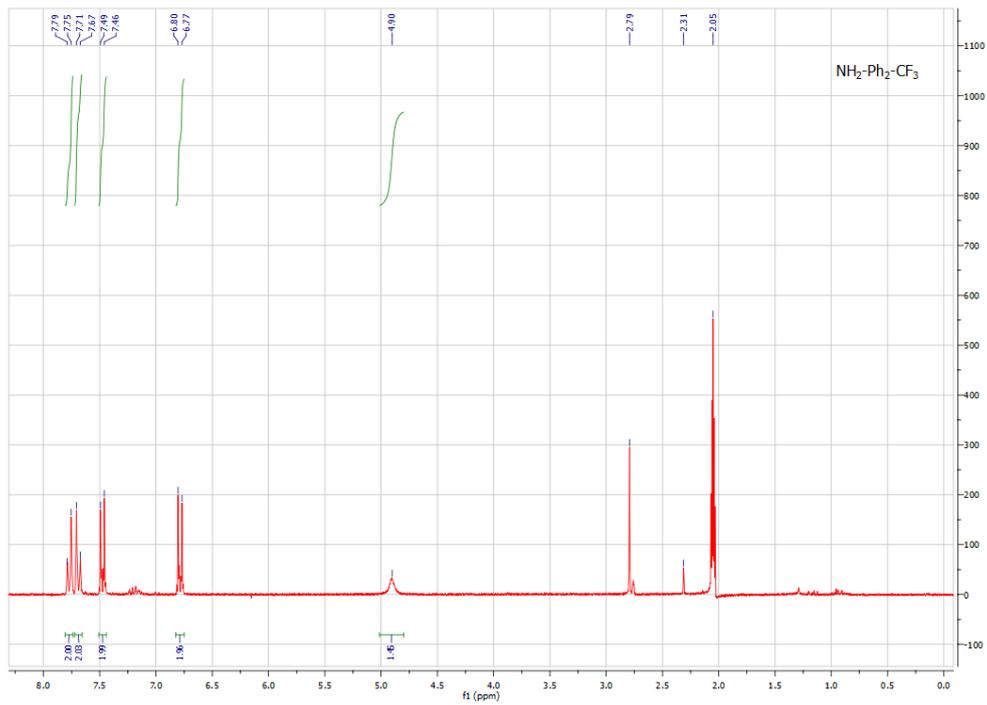


Abbildung 127: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl

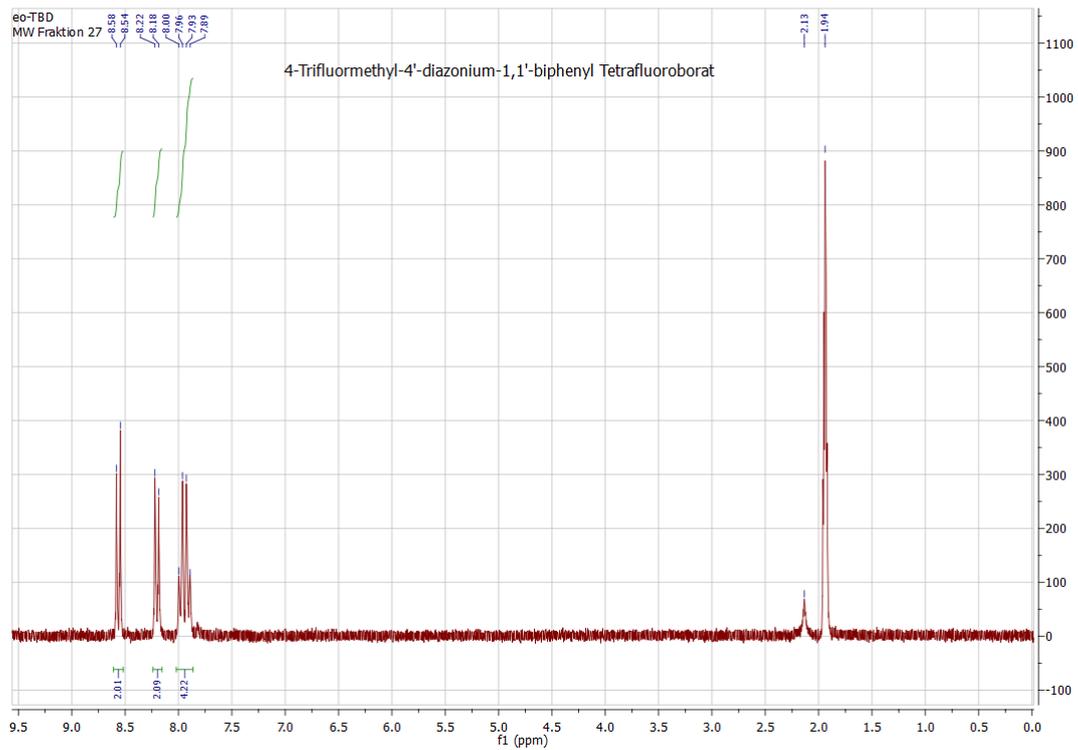


Abbildung 128: NMR Spektrum von 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat

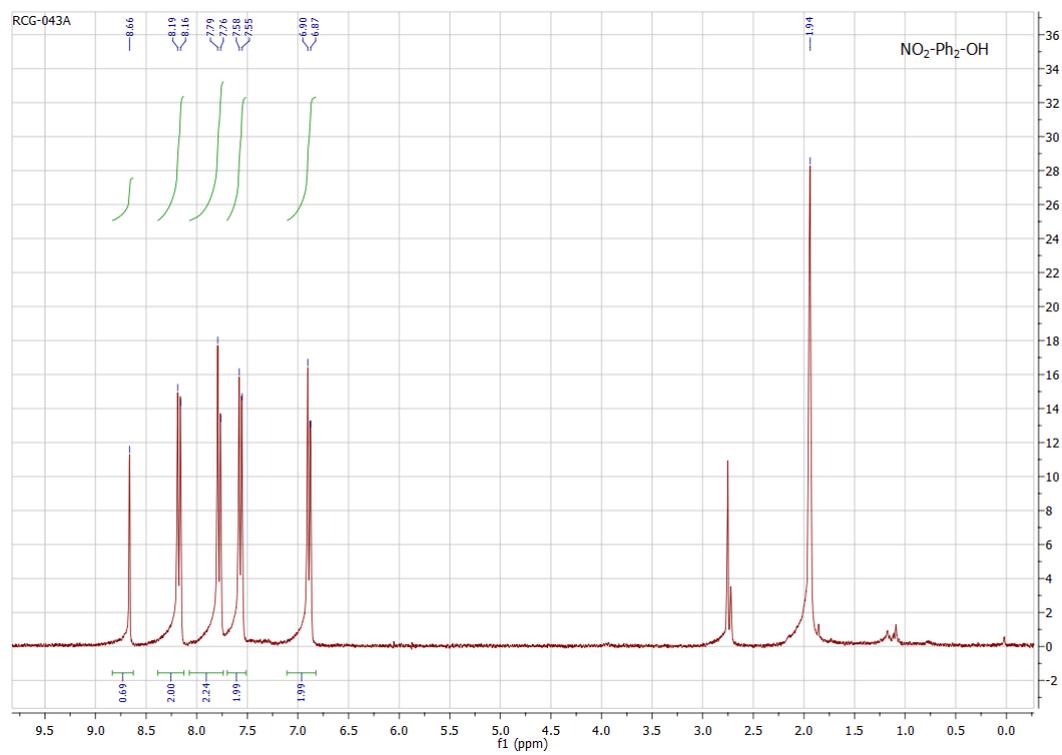


Abbildung 129: NMR Spektrum von 4-Hydroxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl

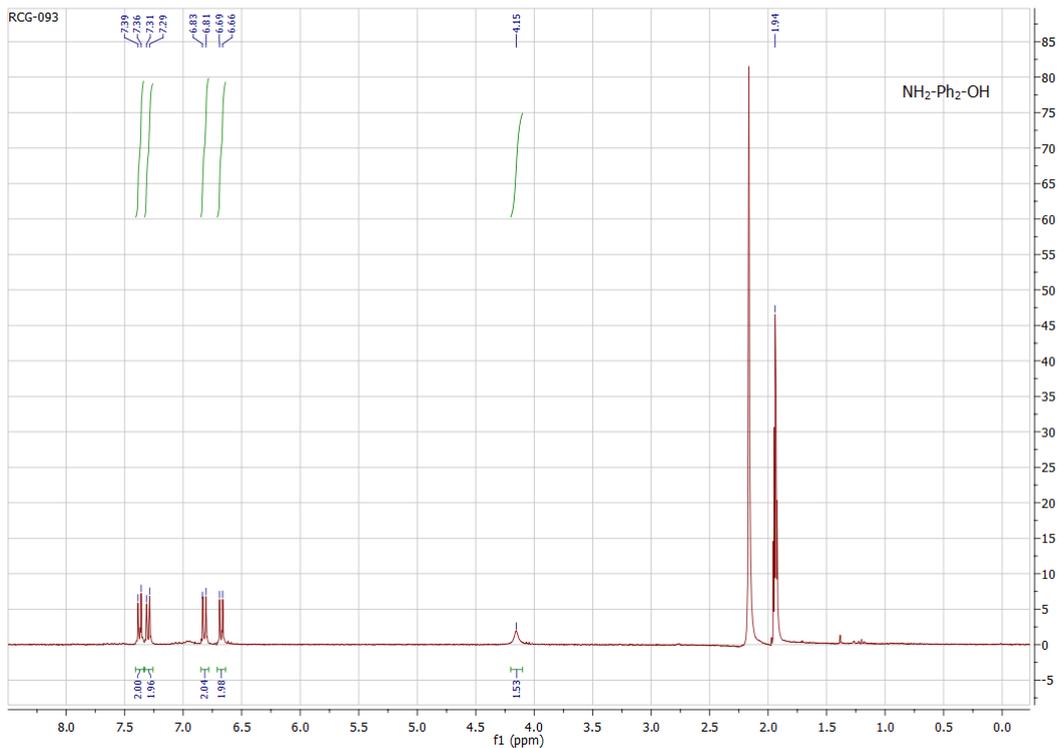


Abbildung 130: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl

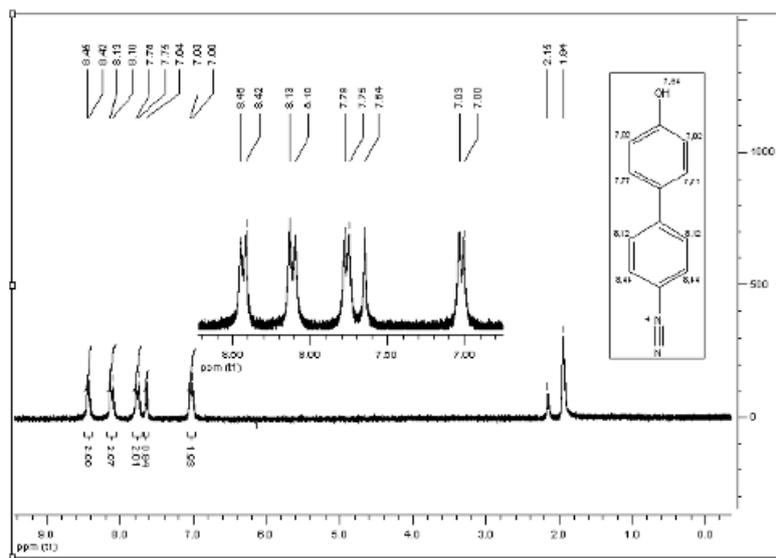


Abbildung 131: NMR Spektrum von 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat

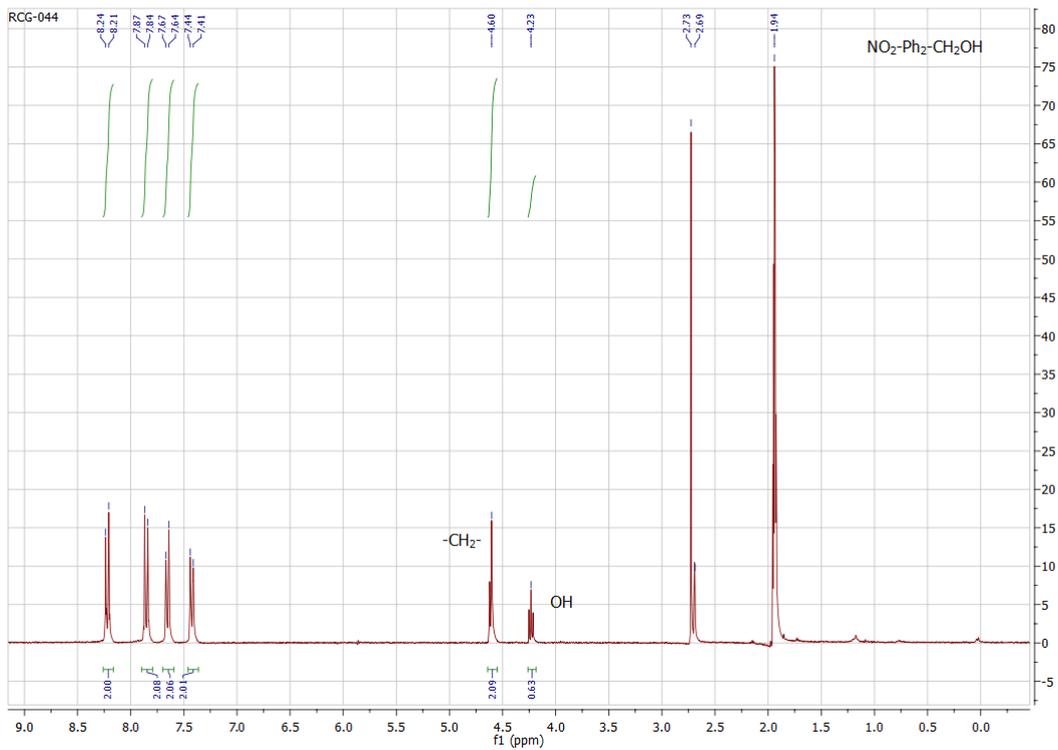


Abbildung 132: NMR Spektrum von 4-Hydroxymethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

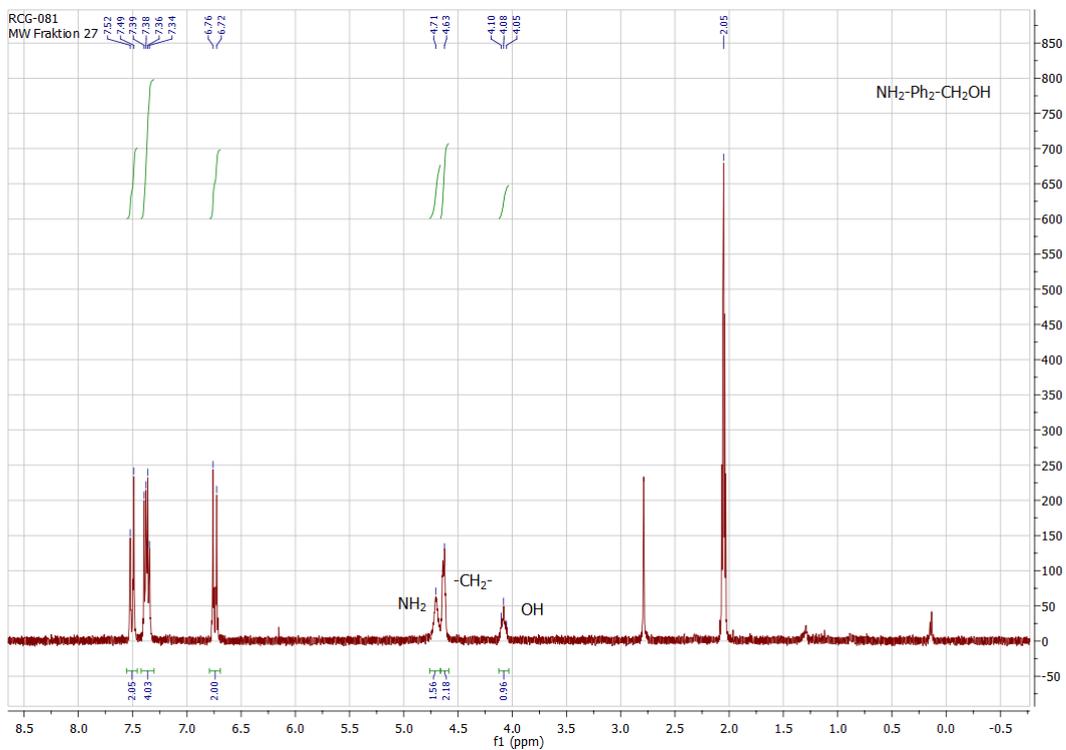


Abbildung 133: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-hydroxymethyl-1,1'-biphenyl

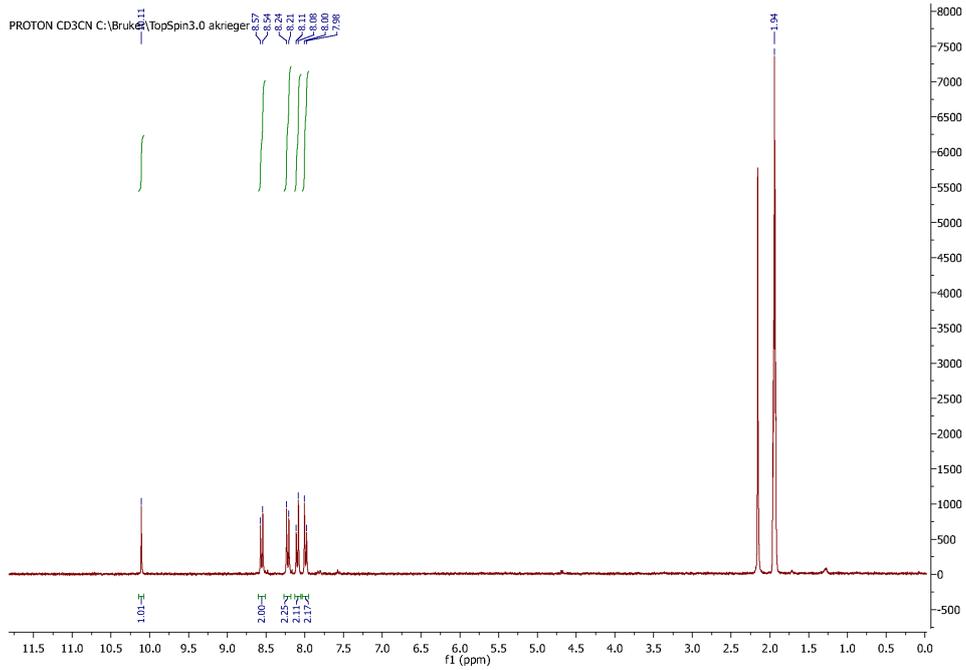


Abbildung 134: NMR Spektrum von 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat

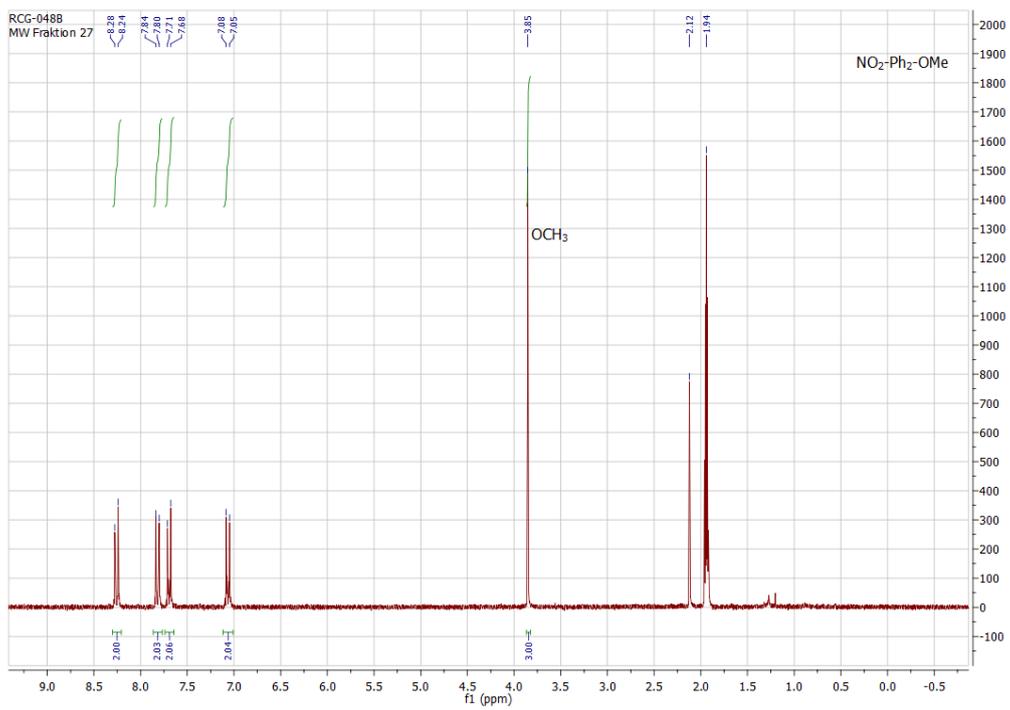


Abbildung 135: NMR Spektrum von 4-Methoxy-4'-nitro-1,1'-biphenyl

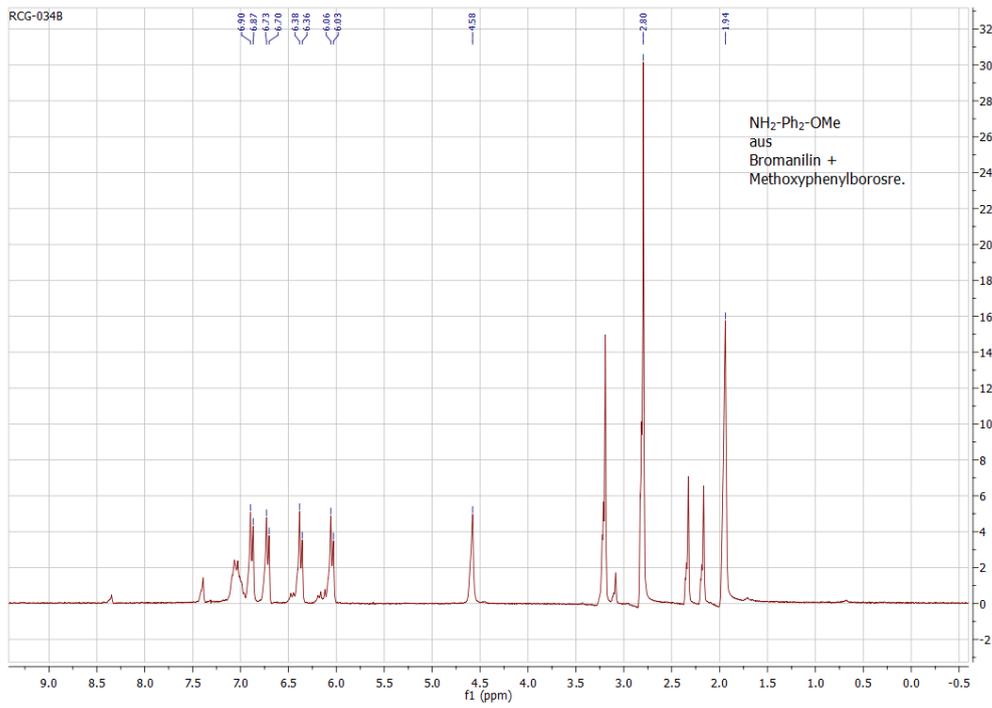


Abbildung 136: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-nitro-1,1'-biphenyl durch direkte Synthese aus 1-Bromanilin und 4-Methoxyphenylboronsäure

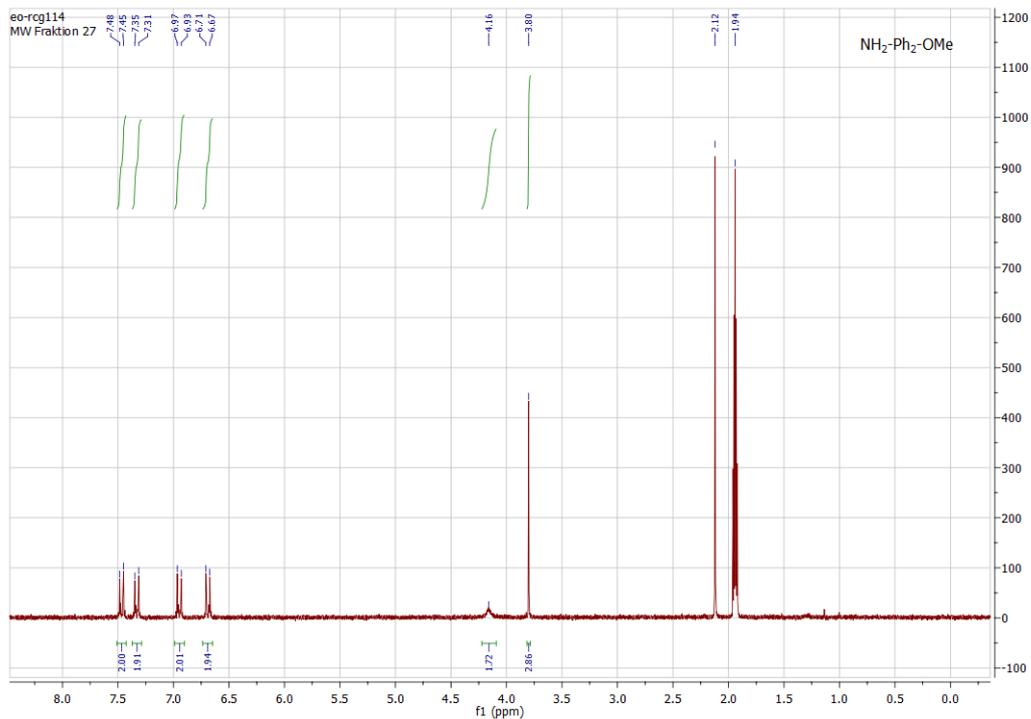


Abbildung 137: NMR Spektrum von 4-Amino-4'-methoxy-1,1'-biphenyl

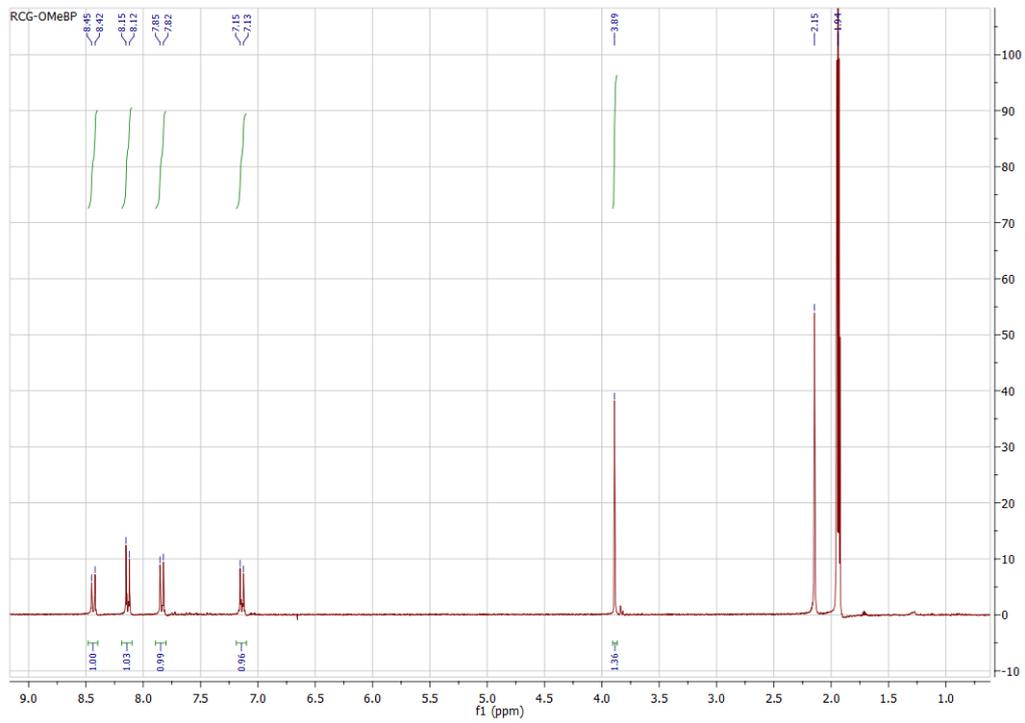


Abbildung 138: NMR Spektrum von 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluoroborat

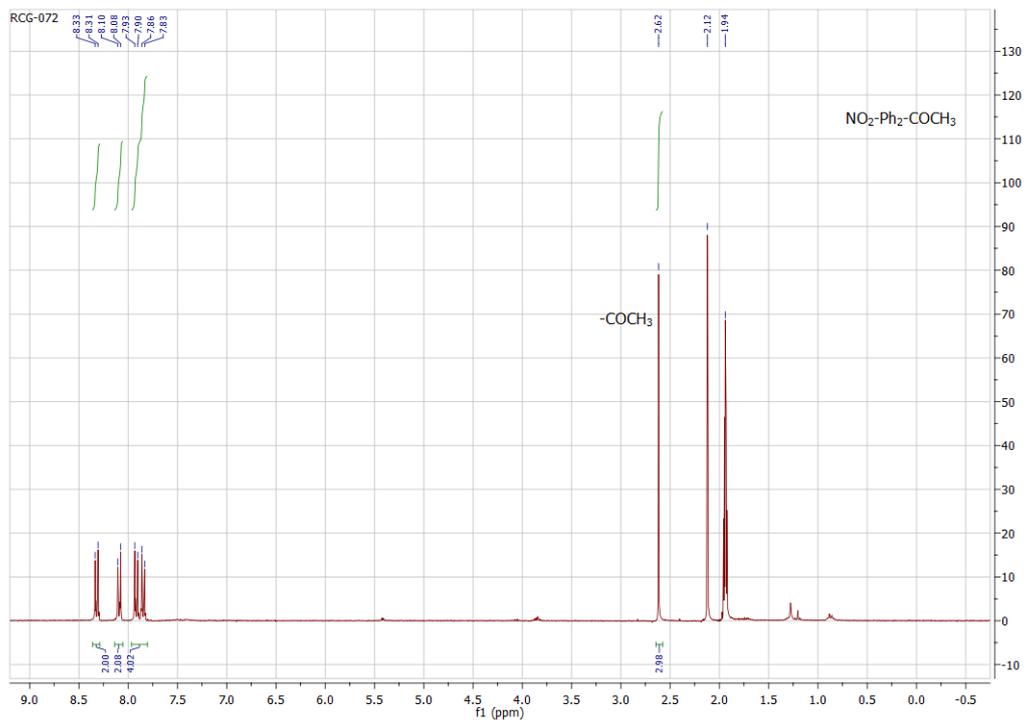


Abbildung 139: NMR Spektrum von 4-Acetyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl

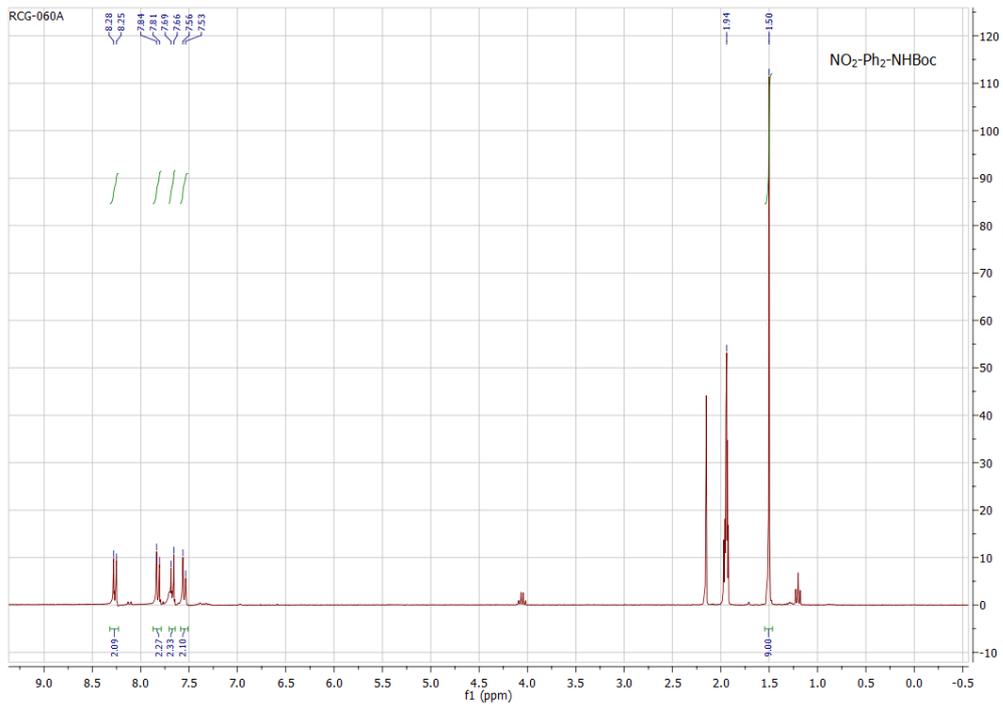


Abbildung 140: NMR Spektrum von 4-NHBoc-4'-nitro-1,1'-biphenyl

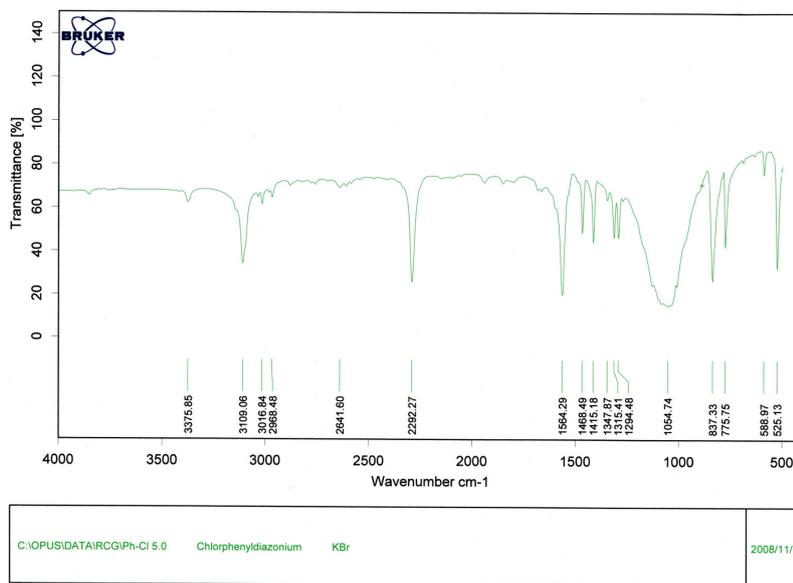


Abbildung 141: IR Spektrum von 4-Chlorophenyldiazoniumtetrafluorborat

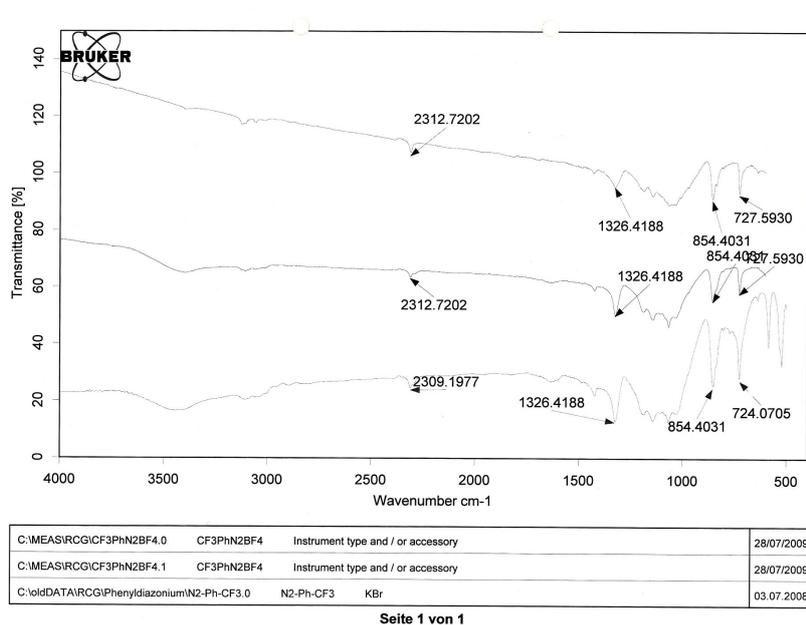
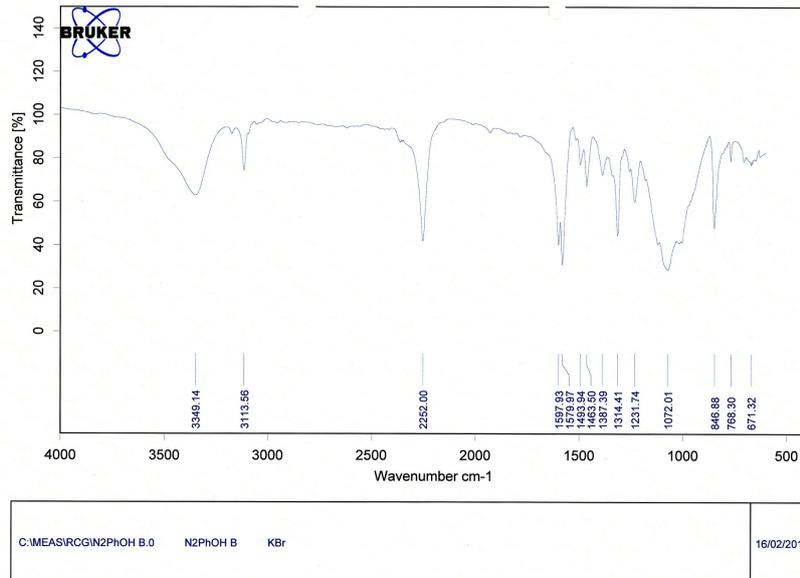
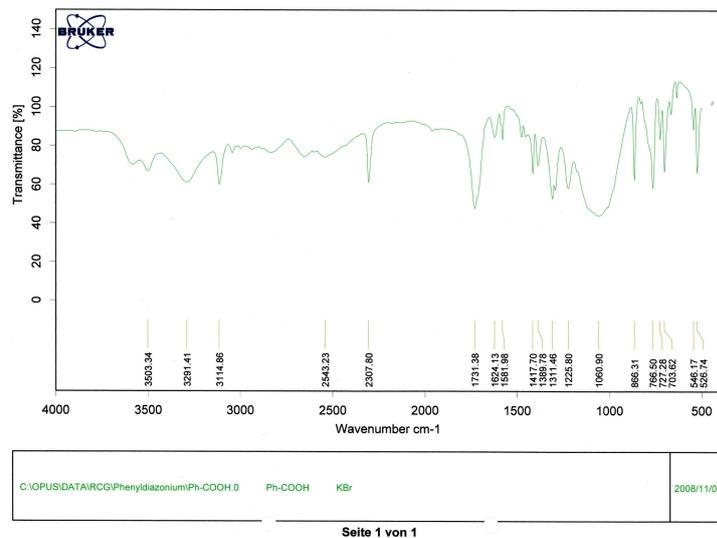


Abbildung 142: IR Spektrum von 4-Trifluormethylphenyldiazoniumtetrafluorborat



Seite 1 von 1

Abbildung 143: IR Spektrum von 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluorborat



Seite 1 von 1

Abbildung 144: IR Spektrum von Carboxyphenyldiazoniumtetrafluorborat

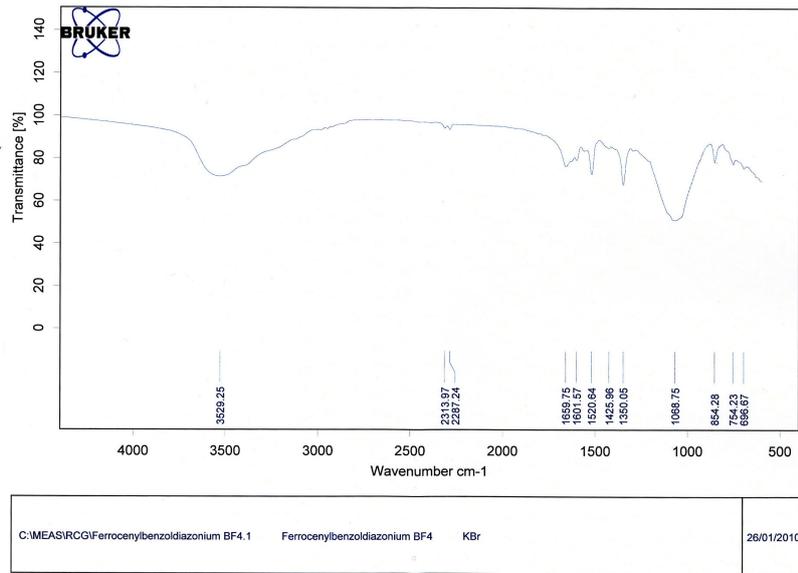


Abbildung 145: IR Spektrum von Ferrocenylbenzoldiazoniumtetrafluorborat

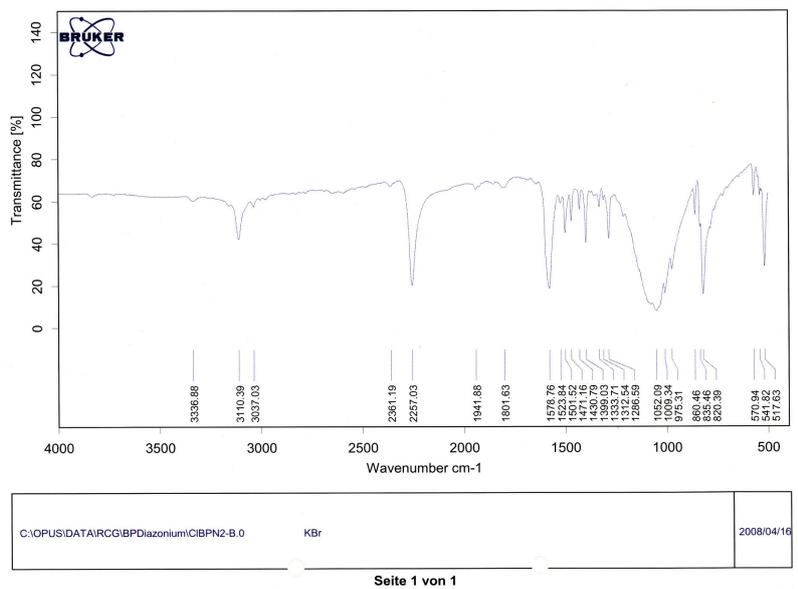
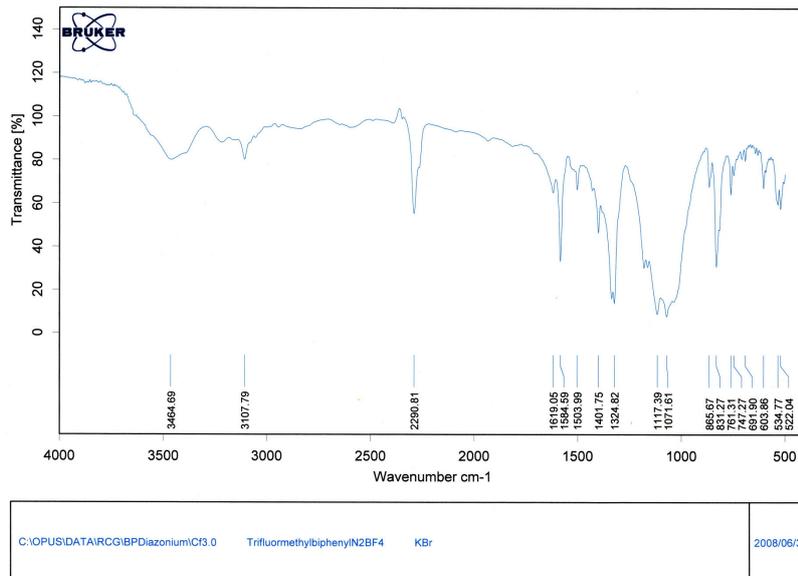
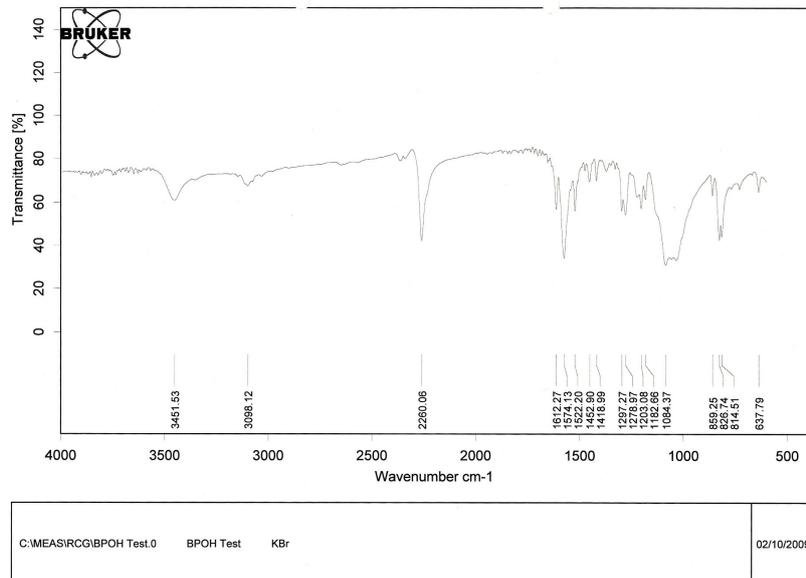


Abbildung 146: IR Spektrum von 4-Chloro-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat



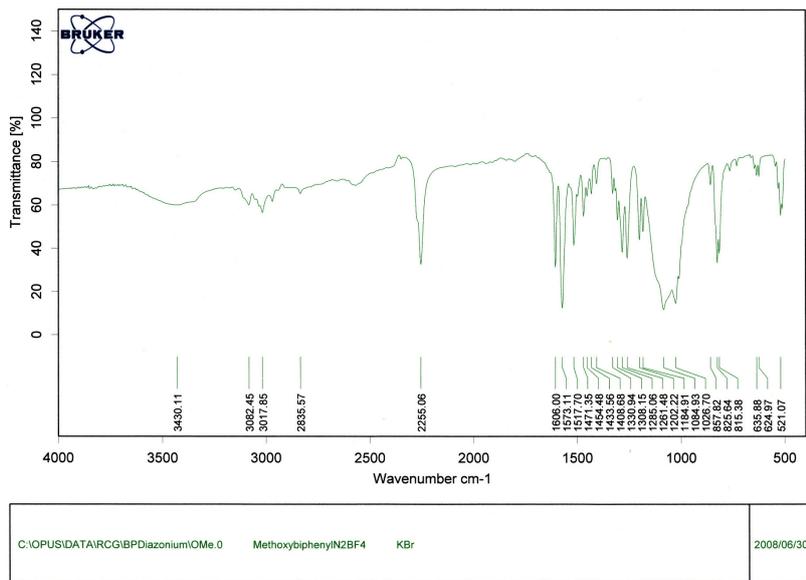
Seite 1 von 1

Abbildung 147: IR Spektrum von 4-Trifluormethyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat



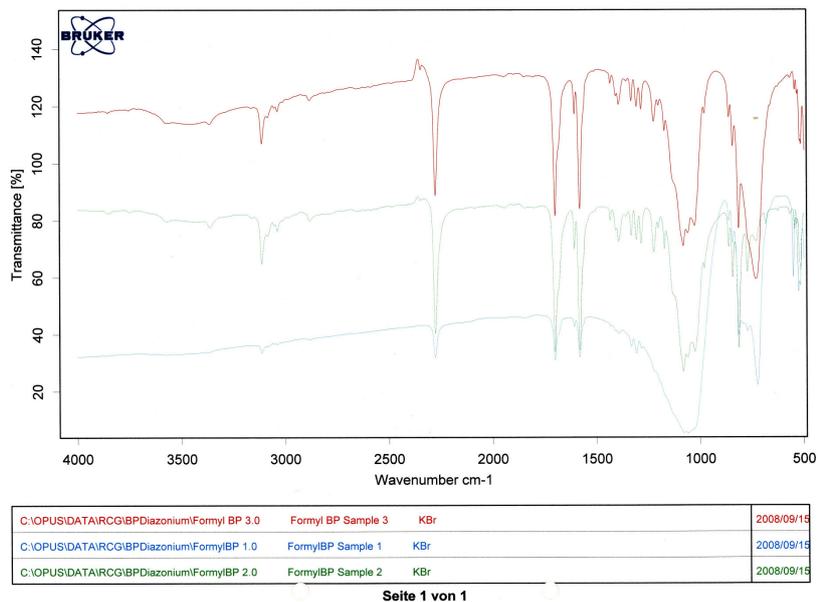
Seite 1 von 1

Abbildung 148: IR Spektrum von 4-Hydroxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat



Seite 1 von 1

Abbildung 149: IR Spektrum von 4-Methoxy-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat



Seite 1 von 1

Abbildung 150: IR Spektrum von 4-Formyl-4'-diazonium-1,1'-biphenyltetrafluorborat

## Kontaktwinkel

Type of SAM	CA (adv) [deg]
Ph-COOH	0,00
Ph <sub>2</sub> -CHO	42,57
Ph-OH	42,83
Ph <sub>2</sub> -OH	46,74
Ph <sub>2</sub> -CN	42,48
Ph-OMe	64,45
Ph <sub>2</sub> -OMe	73,06
Ph <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	68,53
Ph-Cl	80,08
Ph <sub>2</sub> -Cl	106,20
Ph-CF <sub>3</sub>	116,18
Ph <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	111,35

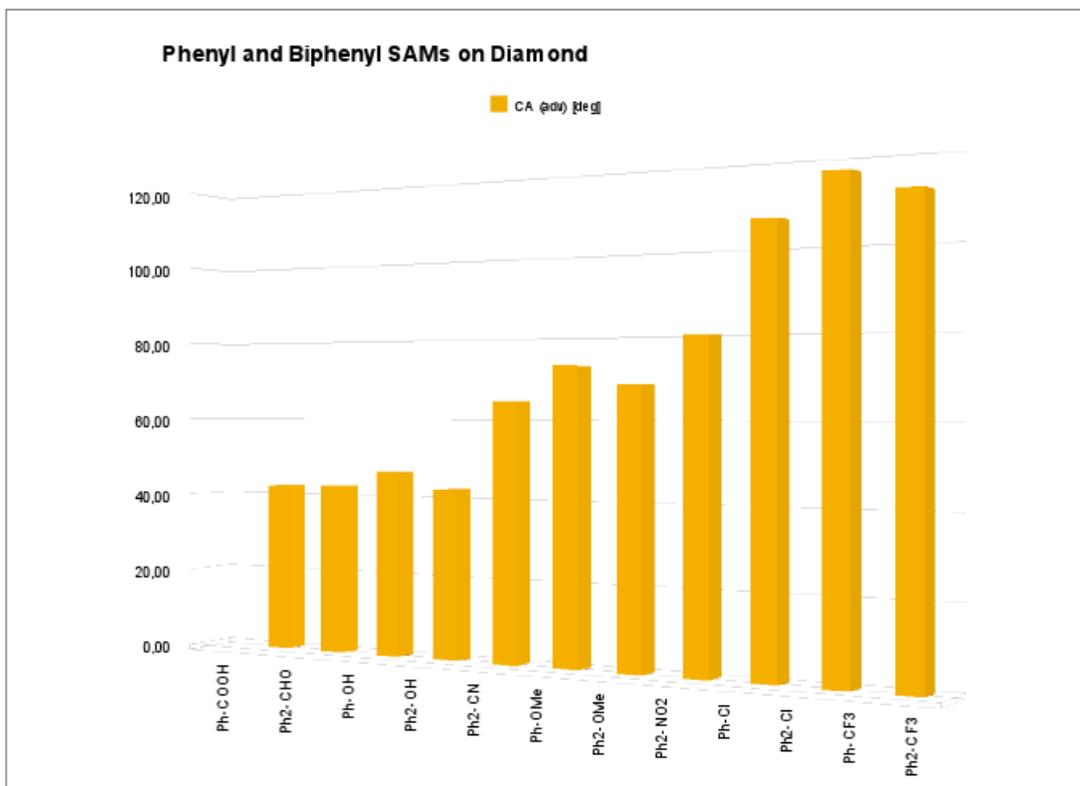


Abbildung 151: Kontaktwinkel der synthetisierten Phenyl- und Biphenylmonolagen auf Diamantoberflächen

<b>funktionelle Gruppe</b>	<b>⊖ adv (Au) [deg]</b>	<b>⊖ adv (dia) [deg]</b>
Hydroxy	30	47
Ether	61	73
Nitro	64	69
Trifluoromethyl	85	115
Chloro	90	106

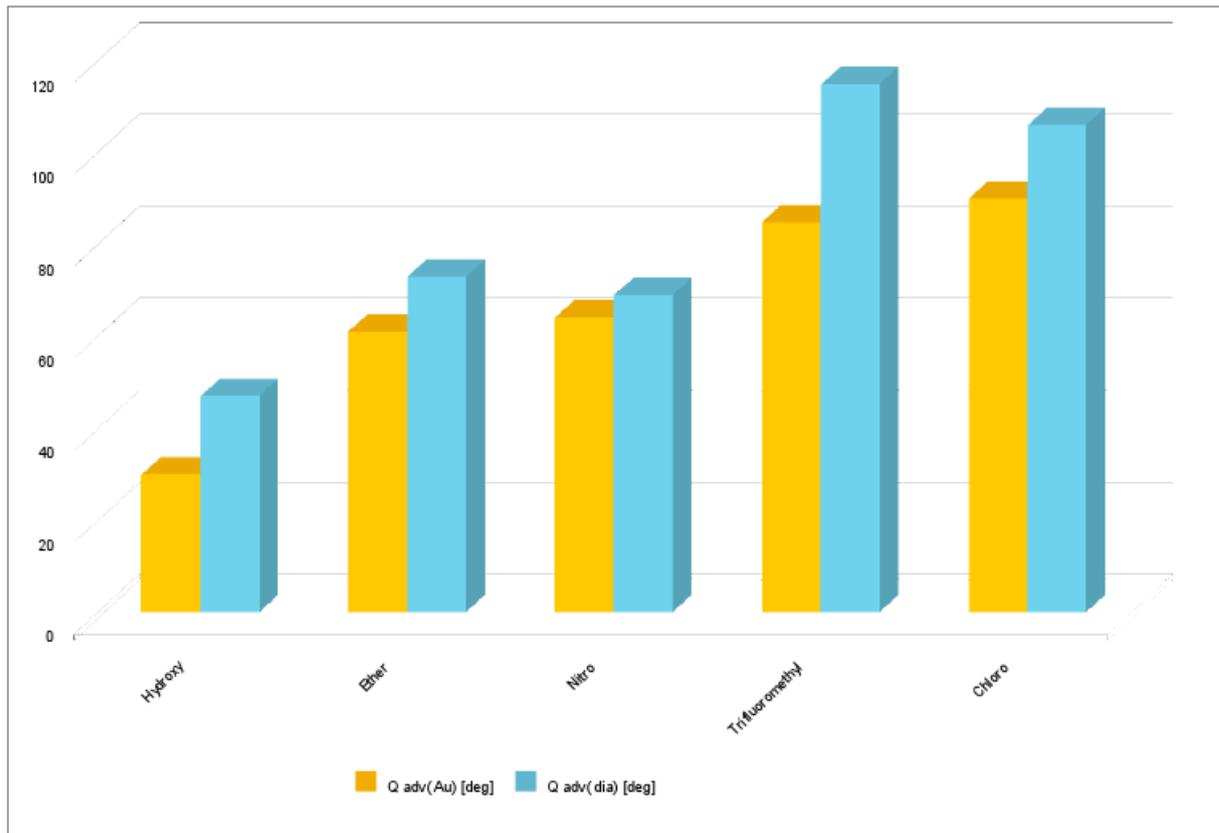


Abbildung 152: Kontaktwinkel von 4-substituierten Biphenylen auf Gold- und Diamantoberflächen

**Gesamt**

<b>Ph2-CHO</b>		<b>Ph-COOH</b>		<b>Ph2-CN</b>		
		0,00		41,20		
41,50		0,00		42,50		
38,10		0,00		42,60		
45,10		0,00		43,60		
43,90						
41,10						
45,70						
<b>42,57</b>	Mittelwert	<b>0,00</b>	Mittelwert	<b>42,48</b>	Mittelwert	
<b>Ph-CF3</b>	<b>Ph2-CF3</b>		<b>Ph-OH</b>	<b>Ph2-OH</b>		
115,60	107,00		44,67	41,00		
111,80	108,40		40,98	49,80		
115,40	108,60			46,50		
120,70	108,70			46,40		
116,10	121,50					
117,50	118,20					
	118,60					
	118,70		<b>42,83</b>	<b>45,93</b>	Mittelwert	
	124,50					
<b>116,18</b>	<b>114,91</b>	Mittelwert				
<b>Ph-OMe</b>	<b>Ph2-OMe</b>		<b>Ph-Cl</b>	<b>Ph2-Cl</b>		
63,80	71,80		70,80	118,80		
67,40	70,50		77,80	119,90		
66,00	70,31		79,60	117,10		
63,80	73,11		77,60	118,50		
67,40	76,10		77,50	95,6		
58,30	75,10		76,30	96,6		
63,30	75,10		78,60	97,1		
	74,30		87,00	100,4		
	70,13		86,80	97,5		
	74,15		83,60	100,5		
			85,30			
<b>64,29</b>	<b>73,06</b>	Mittelwert	<b>80,08</b>	<b>106,20</b>	Mittelwert	
<b>Ph2-NO2</b>						
68,40						
67,30						
67,70						
70,70						
<b>68,53</b>	Mittelwert					

Abbildung 153: Gemessene Kontaktwinkel der hergestellten SAMs

AFM Scratches

<b>BP SAM</b>	<b>LD [nm]</b>	<b>SA [nm]</b>	<b>AVSA [nm]</b>	<b>d (BPh) [nm]</b>	<b>Dev. LD</b>	<b>Dev. SA</b>	<b>Dev. AVSA</b>
Ph2-CF3	1,11	1,13	1,28	1,17	0,22	0,22	0,15
Ph2-Cl	1,16	1,32	1,24	1,24	0,15	0,18	0,17
Ph2-OCH3	1,29	1,14	1,06	1,16	0,20	0,31	0,09
Ph2-OH	1,21	1,39	1,38	1,33	0,32	0,34	0,18
Ph2-CN	1,15	1,31	1,10	1,19	0,28	0,07	0,26
Ph2-CHO	1,23	1,09	1,13	1,15	0,20	0,05	0,22
<b>Ph SAM</b>	<b>LD [nm]</b>	<b>SA [nm]</b>	<b>AVSA [nm]</b>	<b>d (Ph) [nm]</b>	<b>Dev. LD</b>	<b>Dev. SA</b>	<b>Dev. AVSA</b>
Ph-CF3	0,76	0,72	0,80	0,76	0,12	0,04	0,23
Ph-Cl	0,56	0,60	0,59	0,58	0,12	0,17	0,04
Ph-OCH3	0,65	0,61	0,67	0,64	0,13	0,10	0,16
Ph-OH	0,72	0,71	0,81	0,75	0,18	0,07	0,19