

**Kontrolle der Austrittsarbeit sowie  
des Elektronentransfers durch  
dipolare selbstanordnende  
Monolagen**

---

*Dissertation*

*zur Erlangung des Doktorgrades*

*der Naturwissenschaften*

vorgelegt beim Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main (2022)

von

**Philipp Werner**

geb. am 25.08.1987 in Lich

(D30)





vom Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort

Prof. Dr. Norbert Auner

Datum der Disputation:



*“but once we were stronger  
stronger and younger  
recall our innocence  
and recall your friends”*

*Losers' Club von Phelix Rising*

*Für Josh*

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Elektrische Eigenschaften von Festkörpern.....	3
2.1.1	Anpassung der Austrittsarbeit.....	4
2.2	Selbstanordnende Monolagen .....	5
2.3	Organische Halbleiter .....	9
2.3.1	Organische Feldeffekttransistoren .....	10
2.4	Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen.....	12
2.5	Gassensoren .....	14
2.5.1	Optische Sensoren.....	14
2.5.2	Sensoren auf Basis halbleitender Metalloxide.....	15
2.5.3	Akustische Gassensoren .....	17
2.5.4	Gassensoren auf Basis gassensitiver Monolagen.....	19
2.5.5	Wichtige Sensor-Parameter .....	21
2.6	Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen.....	21
2.6.1	Ellipsometrie.....	21
2.6.2	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie .....	25
2.6.3	Abgeschwächte Totalreflexion .....	26
2.6.4	Kontaktwinkel-Goniometrie .....	27
2.6.5	Messung der Austrittsarbeit.....	29
2.6.6	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie .....	30
2.6.7	NEXAFS .....	31
2.6.8	<i>Core-Hole-Clock</i> -Methode .....	33
<b>3</b>	<b>Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen</b>	<b>35</b>
3.1	Projektmotivation.....	35
3.2	Projekthalt .....	36
3.2.1	Optimierung der dipolaren Kopfgruppe .....	36
3.2.1.1	Synthese der Präkursoren.....	37
3.2.1.2	Charakterisierung der Sensorschichten.....	39
3.2.1.3	Begasungsexperimente .....	41
3.2.2	Auswirkungen des Fluorierungsgrads der dipolaren Kopfgruppe sowie der zentralen Aren-Einheit auf die Sensitivität.....	47
3.2.2.1	Synthese der Präkursoren.....	48
3.2.2.2	Charakterisierung der Sensorschichten.....	51
3.2.2.3	Begasungsexperimente .....	52

3.2.3	Untersuchung des Einflusses der <i>Spacer</i> -Länge.....	53
3.2.3.1	Synthese der Präkursoren.....	54
3.2.3.2	Charakterisierung der Sensorschichten.....	56
3.2.3.3	Begasungsexperimente .....	57
3.2.4	Messungen im <i>sub</i> -ppm Bereich.....	61
3.2.5	Weitere Optimierung der sensorisch aktiven Moleküle durch hypothesen-getriebenes Design .....	63
3.2.5.1	Synthese der Präkursoren.....	65
3.2.5.2	Charakterisierung der Sensorschichten.....	69
3.2.5.3	Begasungsexperimente .....	72
3.2.6	Analytische Untersuchungen zum Verständnis des Sensor-Mechanismus ...	73
3.2.6.1	Messungen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage .....	75
3.2.6.2	<i>In situ</i> IR-Spektroskopie .....	78
3.3	Schlussfolgerungen .....	98
<b>4</b>	<b>Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten</b>	<b>101</b>
4.1	Projektmotivation.....	101
4.2	Projekthalt .....	102
4.2.1	Erweiterung der Kopfgruppenfunktionalität in elektronenarmen aromatischen Monoschichten für Elektroneninjektionsschichten .....	102
4.2.1.1	Synthese der Präkursoren.....	103
4.2.1.2	Charakterisierung der Schichten.....	103
4.2.2	Anpassung der Austrittsarbeit durch gemischte Disulfide .....	109
4.3	Schlussfolgerungen .....	113
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Ladungstransport-Eigenschaften von Nitril-terminierten SAMs</b>	<b>115</b>
5.1	Projektmotivation.....	115
5.2	Projekthalt .....	116
5.2.1.1	Synthese der Präkursoren.....	117
5.2.1.2	Charakterisierung der Schichten.....	122
5.3	Schlussfolgerungen .....	131
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>135</b>
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	135
6.2	Gradientensublimation .....	135
6.3	SAM-Präparation .....	136
6.4	Analytische Methoden .....	137
6.4.1	NMR-Spektroskopie .....	137
6.4.2	Massenspektrometrie .....	137
6.4.3	IR-Spektroskopie .....	138
6.4.4	DFT-Berechnungen .....	139

6.4.5	Schmelzpunktbestimmung.....	139
6.4.6	Röntgenstrukturanalyse .....	139
6.4.7	Elementaranalyse .....	139
6.4.8	Ellipsometrie.....	139
6.4.9	Kontaktwinkel-Goniometrie .....	140
6.4.10	STM-Messungen.....	140
6.4.11	XPS-, NEXAFS- und CHC-Messungen .....	140
6.4.12	Begasungsanlage.....	141
6.4.13	Bestimmung der Analyt-Konzentrationen .....	142
6.4.14	Messungen der Austrittsarbeit .....	142
6.4.15	QCM-Messungen.....	143
6.5	Synthesevorschriften .....	144
6.5.1	Synthese von <i>S</i> -(3-Oxopropyl)ethanthioat (3).....	144
6.5.2	Synthese von <i>S</i> -(3-((4-Cyanophenyl)amino)propyl)ethanthioat (4a) .....	144
6.5.3	Synthese von <i>S</i> -(3-((4-Nitrophenyl)amino)propyl)ethanthioat (4b).....	146
6.5.4	Synthese von <i>S</i> -(3-((2-Methyl-1,3-dioxoisindolin-5-yl)amino)propyl)- ethanthioat (4c) .....	147
6.5.5	Synthese von PA-CN (1a).....	148
6.5.6	Synthese von PA-NO <sub>2</sub> (1b).....	149
6.5.7	Synthese von PA-ANMP (1c).....	150
6.5.8	Freisetzung von Cystamin (6).....	151
6.5.9	Synthese von CA-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (2a) .....	152
6.5.10	Synthese von TOGNI-Reagenz II.....	153
6.5.11	Synthese von (Perfluorphenyl)(trifluormethyl)sulfan (5b).....	154
6.5.12	Synthese von CA-F <sub>4</sub> (SCF <sub>3</sub> ) (2b).....	155
6.5.13	Synthese von CA-F <sub>4</sub> (CN) (2c).....	156
6.5.14	Synthese von CA-F <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) (2d) .....	157
6.5.15	Synthese von 1-(Difluormethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol (8).....	158
6.5.16	Synthese von Lithium <i>tert</i> -butylselenolat (9) .....	159
6.5.17	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-(4-(difluormethyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)- selan (10) 160	
6.5.18	Synthese von F <sub>4</sub> (CF <sub>2</sub> H) (6) .....	161
6.5.19	Synthese von <i>tert</i> -Butyl(2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl) selan (12a).....	162
6.5.20	Synthese von F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (7a) .....	163
6.5.21	Synthese der Verbindung <i>tert</i> -Butyl-(2,3,6-trifluor-4- (trifluormethyl)phenyl)selan (12b) .....	164
6.5.22	Synthese von F <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) (7b).....	165
6.5.23	Synthese der Verbindung <i>tert</i> -Butyl-(2,6-difluor-4- (trifluormethyl)phenyl)selan (12c) .....	166
6.5.24	Synthese von F <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) (7c) .....	167



6.5.25	Synthese der Verbindung <i>tert</i> -Butyl-(2-fluor-4-(trifluormethyl)-phenyl)silan (13) .....	168
6.5.26	Synthese von F(CF <sub>3</sub> ) (7d) .....	170
6.5.27	Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzoesäure (16) .....	171
6.5.28	Synthese von (2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl)methanol (17). .....	172
6.5.29	Synthese von 1-(Chlormethyl)-2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzol.....	173
6.5.30	Synthese von Triisopropyl((2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)-benzyl)thio)silan (18).....	173
6.5.31	Synthese von C <sub>1</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (14).....	175
6.5.32	Synthese von 1,2,4,5-Tetrafluor-3-(trifluormethyl)-6-vinylbenzol (19) .....	176
6.5.33	Synthese von <i>S</i> -(2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenethyl)ethanthioat (20) .....	177
6.5.34	Synthese von C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (15).....	178
6.5.35	Synthese von Mixed-OH (21).....	179
6.5.36	Synthese von BHED-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (22).....	180
6.5.37	Synthese von (Perfluornaphthalin-2-yl)hydrazin (25).....	181
6.5.38	Synthese von 1,2,3,4,5,6,8-Heptafluornaphthalin (26).....	182
6.5.39	Synthese von 1,3,4,5,6,7,8-Heptafluor-2-naphthoesäure (27).....	183
6.5.40	Synthese von (Perfluornaphthalin-2-yl)methanol (28).....	184
6.5.41	Synthese von PFN-CS (23).....	185
6.5.42	Synthese der Verbindung 3,5-Bis(BPin)benzaldehyd (29) .....	186
6.5.43	Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-bromphenyl)benzaldehyd (30).....	187
6.5.44	Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-BPin-phenyl)benzaldehyd (31).....	189
6.5.45	Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-(pentafluorphenyl)-phenyl)benzaldehyd (31) .....	191
6.5.46	Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-(pentafluorphenyl)-phenyl)benzylalkohol (33).....	193
6.5.47	Synthese von FlyTrap (24) .....	195
6.5.48	Synthese von 3-(Acetylthio)propansäure (35).....	197
6.5.49	Synthese von 3-Acetylthio- <i>N</i> -( <i>N</i> '-methylphthalimid-5-yl)propanamid (36) .....	197
6.5.50	Synthese von 3-Mercapto- <i>N</i> -( <i>N</i> '-methylphthalimid-5-yl)propanamid (34) .....	199
6.5.51	Perfluorphthalonitril-Derivat (37).....	200
6.5.52	Synthese von Ph-DTPA (38) .....	201
6.5.53	Synthese von CF <sub>3</sub> Ph-DTPA (39) .....	202
6.5.54	Synthese von 3-((3-Oxo-3-(phenylamino)propyl)disulfanyl)propionsäure (41) .....	203
6.5.55	Synthese von Mixed-DTPA (40) .....	204



# 1 Einleitung

Moderne Technologien erfordern immer kleinere Bauteile, weshalb Nanotechnologien (*nános* griechisch für Zwerg), die sich mit Strukturen von  $\leq 10^{-9}$  m beschäftigen, ein prosperierendes Interesse erfahren.<sup>[1]</sup> Vorbilder für erste Nanomaterialien wurden wie so oft in der Natur gefunden. In Meeren lebt bspw. eine durch ihr imposantes Aussehen auffallende Schneckenart, deren Schale im Inneren mit einem schillernden und außergewöhnlich harten Mikrolaminat aus Calciumcarbonat-Nanostrukturen ausgekleidet ist.<sup>[2]</sup> Das älteste und bekannteste Beispiel für ein menschengemachtes Produkt basierend auf Nanopartikeln war farblich verziertes Diatretglas, in dem kleinste Kolloide aus Gold oder Silber in das Glas mit eingeschmolzen wurden.<sup>[1]</sup>

Im 19. und 20. Jahrhundert beschäftigten sich zunehmend Naturwissenschaftler:innen mit den Eigenschaften und der Entwicklung neuer Technologien auf Basis von Nanostrukturen. So wurden in der Fotografie lichtsensitive Materialien wie Silbernanopartikel untersucht<sup>[3]</sup> oder durch GUSTAV MIE 1908<sup>[4]</sup> eine Erklärung für die farblichen Effekte der Goldpartikel im eingeschmolzenen Glas gefunden, der die Streuung des Lichts an ellipsoiden Teilchen mathematisch beschrieb. Jahrzehnte später präparierte SUMIO IJIMA<sup>[5]</sup> nadelförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und konnte in den darauffolgenden Jahren noch kleinere Strukturen im Bereich von 1 nm mittels Gasphasenabscheidung erzeugen.<sup>[6]</sup> Kohlenstoffnanoröhren sind inzwischen weitverbreitete Strukturen, welche in einer Vielzahl von Verbundwerkstoffen – z. B. als Folien oder Garne für leichte Datenkabel oder elektromagnetisches Abschirmungsmaterial – vertreten sind. Aber auch als Beschichtungen in der Mikroelektronik – als transparente, leitende und flexible Filme oder Dünnschichttransistoren für die Ansteuerung von organischen Leuchtdioden – können Nanomaterialien auf Basis von Kohlenstoff eingesetzt werden, da sie gegenüber amorphem Silicium eine höhere Ladungsträgermobilität besitzen und auch deutlich einfacher herzustellen sind.<sup>[7]</sup>

Ein weiteres, etabliertes Dünnschichtmaterial sind sogenannte selbstanordnende Monolagen (SAMs), die typischerweise eine Dicke von wenigen Nanometern aufweisen und aus organischen Molekülen bestehen.<sup>[8]</sup> SAMs können als eine Art variable Plattform angesehen werden, die eine präzise Modifizierung der Grenzflächeneigenschaften von Metallen, Metalloxiden und Halbleitern für das entsprechende Anwendungsgebiet zulassen. Sie werden bereits genutzt, um Korrosion an Metalloberflächen zu verhindern oder eine Kontrolle von Adhäsion an Grenzflächen zu erlauben.<sup>[9]</sup> In der Mikroelektronik und speziell in der

organischen Elektronik sind sie vielseitig für die Konstruktion miniaturisierter Bauelemente einsetzbar, um neue, effizientere Technologien, wie chemische Sensoren, Biosensoren oder organischen Feldeffekttransistoren, zu realisieren. Ein besonders hervorzuhebender Vorteil von SAMs ist deren einfache Präparation, was diese auch für eine kommerzielle Anwendung ausgesprochen attraktiv macht.<sup>[10]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden SAM-bildende Moleküle entwickelt, welche gassensitive Schichten auf Goldoberflächen bilden und deren Interaktion mit kanzerogenem Benzol untersucht wurde. Der Fokus lag dabei auf elektronenarmen Systemen und insbesondere auf hochfluorierten Aromaten, die eine reversible Wechselwirkung mit ebendiesem Aromaten eingehen sollten. Für die Erforschung der Selektivität und Sensitivität der präparierten Monolagen wurden Austrittsarbeitsänderungen mit Hilfe einer KELVIN-Sonde gemessen und aus diesen Erkenntnissen systematische Veränderungen an den sensoraktiven Molekülen vorgenommen. Weiterhin wurde ein neues Infrarot-Messprinzip entwickelt und etabliert, welches *in situ* Messungen während eines Überleitens gasförmiger Analyten ermöglichte. Ergänzende Untersuchungen des Sensormechanismus erfolgten mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage.

Ein weiteres Projekt befasste sich mit Monolagen auf Basis hochfluorierter, aromatischer Systeme, die präpariert und analysiert wurden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung diverser polarer Substituenten, die ein besonders starkes Dipolmoment in dem Molekülgerüst induzieren und damit einen signifikanten Einfluss auf die Austrittsarbeit aufweisen sollten.

Abschließend wurden teilfluorierte Benzonitril-Derivate entwickelt, welche als SAMs Informationen über den dynamischen Ladungstransport liefern sollten. Die Präkursoren unterschieden sich lediglich im Fluorierungsmuster, welches das Dipolmoment der Gesamtstruktur beeinflusst und dementsprechend den Elektronentransfer zur Substratoberfläche manipulieren sollte.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Festkörpern ist die sogenannte Austrittsarbeit, die mit Hilfe des Bändermodells, welches die Leitfähigkeit von Metallen erläutert, verdeutlicht werden kann.

Werden mehrere Metallatome zu einem Festkörper kombiniert, so besetzen die Valenzelektronen der einzelnen Metallatome die entstehenden Molekülorbitale (MOs). Die MOs teilen sich dabei in energieärmere sowie energiereichere Orbitale auf (Abbildung 1). Das bei 0 K energetisch am höchsten liegende Molekülorbital wird dabei als FERMI-Niveau bezeichnet und dessen Energie als FERMI-Energie definiert.

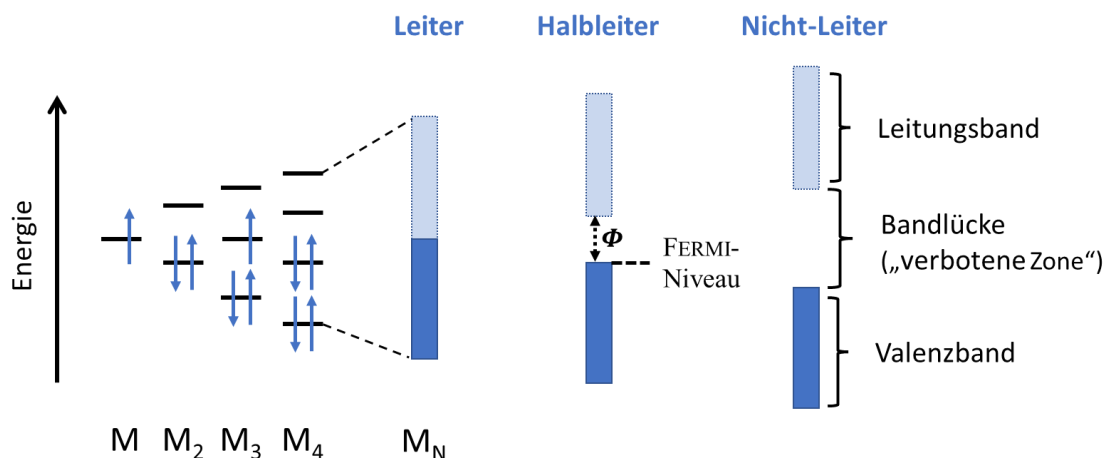


Abbildung 1: Bildung der Energiebänder eines Metalls  $M$ , wobei das Valenzband aus den bindenden und das Leitungsband aus den anti-bindenden Orbitalen besteht. Je nach Größe der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband resultiert ein Halbleiter ( $< 4$  eV) bzw. Nicht-Leiter ( $> 4$  eV). Im Falle eines Halbleiters können Elektronen durch Energiezufuhr (Austrittsarbeit  $\Phi$ ) aus dem FERMI-Niveau in das Leitungsband überführt werden.<sup>[11,12]</sup>

Es ergeben sich zwei Energiebänder: das Valenz- sowie das Leitungsband. Im Falle eines metallischen Leiters überlappen die Energiebänder, weshalb die Ladungsträger frei beweglich sind. Bei Halbleitern existiert eine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband (die sogenannte Bandlücke), die kleiner als 4 eV ist und mit Hilfe von bspw. thermischer Energie überwunden werden kann. Zusätzlich werden Halbleiter in Eigenhalbleiter, welche eine geringere Bandlücke aufweisen (z. B.  $\approx 1$  eV für Silicium), sowie Fremdhalleiter unterteilt. Sobald die

Bandlücke größer als 4 eV wird, können Elektronen nicht mehr in das Leitungsband überführt werden und es resultiert ein Isolator.<sup>[11–13]</sup>

Um ein Elektron aus dem Atomverband bzw. dem FERMI-Niveau herauszulösen, wird eine gewisse Energie benötigt, welche als Austrittsarbeit  $\Phi$  definiert ist (siehe EINSTEINSches Frequenzgesetz, Gleichung 1).<sup>[14]</sup>

$$h \cdot \nu = \Phi + \varepsilon_{kin} \quad (1)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu$  = Frequenz,  $\Phi$  = Austrittsarbeit,  $\varepsilon_{kin}$  = kinetische Energie des ausgetretenen Elektrons

### 2.1.1 Anpassung der Austrittsarbeit

Bei der Herstellung von Halbleiterbauteilen auf Basis von organischen Verbindungen spielt die Kontaktierung zu den Elektroden eine bedeutende Rolle.<sup>[15–17]</sup> Hierbei ist der energetische Abstand (Bandlücke) zwischen den Valenzorbitalen, sprich dem HOMO und dem LUMO, eines organischen Moleküls ein wichtiger Faktor für die elektronischen Eigenschaften.<sup>[18]</sup> Um die Injektionsbarriere für Elektronen ( $\Phi_e$ ) bzw. für Löcher ( $\Phi_h$ ) zwischen Metallelektrode und organischem Halbleiter zu minimieren, kann die Austrittsarbeit  $\Phi$  durch dipolare Injektionsschichten verändert werden (Abbildung 2).<sup>[19–22]</sup>

Zeigt das Dipolmoment der Schichten von der Elektrodenoberfläche weg, verringert sich die Austrittsarbeit  $\Phi$  sowie die Injektionsbarriere für Elektronen  $\Phi_e$  in dem Halbleiter um den Betrag  $\Delta E_{vac}$  (Abbildung 2, **C**). Ein entgegengesetzt ausgerichteter Dipol (Abbildung 2, **B**) erhöht die Austrittsarbeit um  $\Delta E_{vac}$  und ermöglicht eine Lochinjektion der Elektrode in den organischen Halbleiter ( $\Phi_h$  wird abgesenkt).<sup>[23]</sup>

Sobald dementsprechend der Abstand zwischen  $E_F$  (Metall) und LUMO bzw. HOMO (organischer Halbleiter) minimal ist, besteht eine optimale Kontaktierung. Eine effiziente Möglichkeit, Injektionsschichten herzustellen, ist eine Abscheidung von selbstanordnenden Monolagen (SAMs).

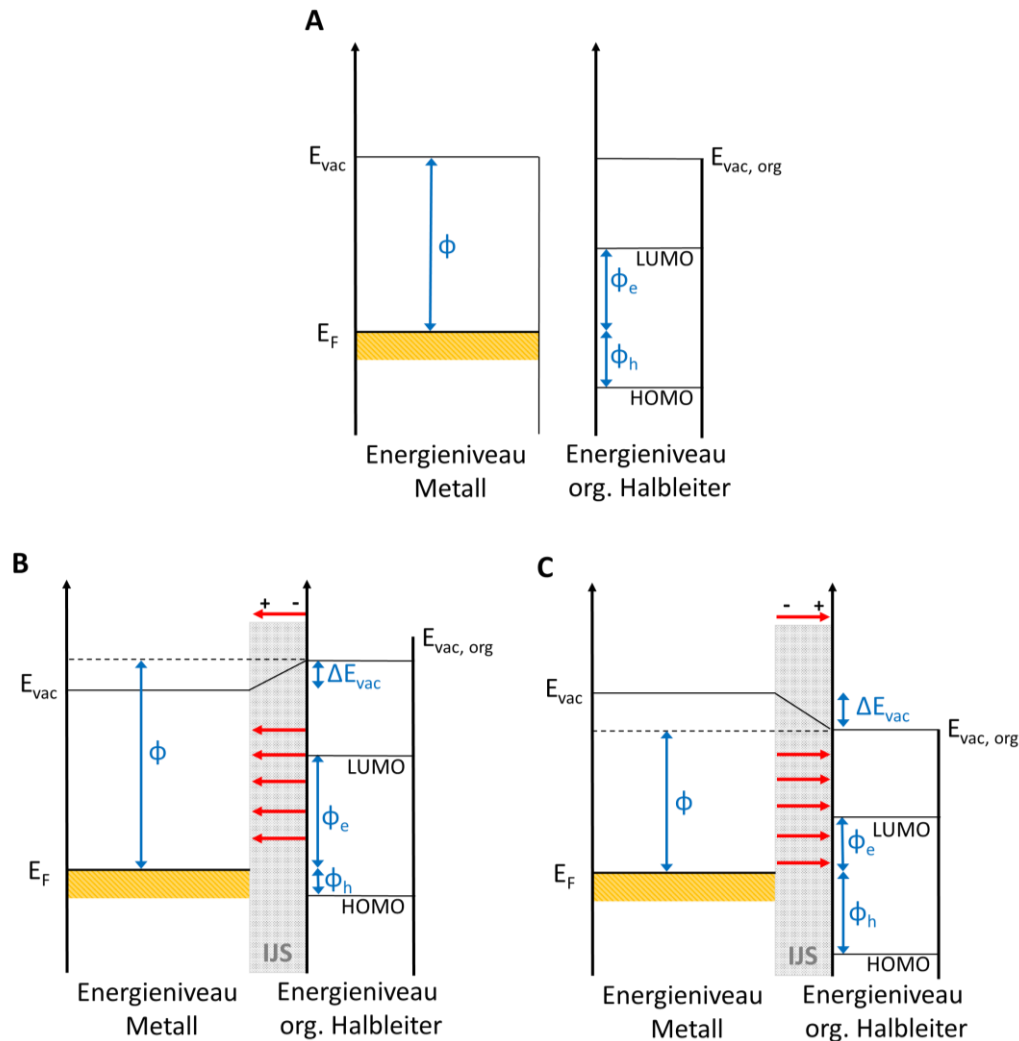


Abbildung 2: Darstellung des Energieniveauschemas einer Elektrode (hier ein Metall) sowie eines organischen Halbleiters ohne Kontakt (A) bzw. mit Kontakt über eine Injektionsschicht IJS (B und C). Die roten Pfeile geben die Richtung der Dipolmomente an. Die Austrittsarbeit  $\phi$  wird nach dem Kontakt um den Betrag  $\Delta E_{vac}$  erhöht bzw. erniedrigt.

## 2.2 Selbstanordnende Monolagen

SAMs als zweidimensionale, polykristalline Schichten erlauben es, Oberflächen zu funktionalisieren und damit gezielt die Materialeigenschaften eines entsprechenden Substrats zu modifizieren. Sie können die Korrosionsbeständigkeit von Metallen sowie die Leistungsfähigkeit von Halbleitern optimieren und lassen eine präzise Einstellung der Hydrophilie von Oberflächen zu. Weiterhin finden sie bereits Anwendung in der Bio- und Gassensorik und beeinflussen das Oberflächendipolmoment und damit die Austrittsarbeit von Metallelektroden, was SAMs speziell für die Mikroelektronik überaus interessant macht.

Seitdem BIGELOW *et al.*<sup>[24]</sup> erstmals die Herstellung einer Monolage durch selektive Adsorption von 1-Eicosanol auf Glas veröffentlichten, wuchs die in der Literatur beschriebene Vielzahl von SAMs auf diversen Oberflächen wie Münzmetallen (Kupfer, Silber und Gold), Aluminiumoxid oder auch Siliziumdioxid. Mit der erfolgreichen Abscheidung organischer Disulfide<sup>[25]</sup> und Thiole<sup>[26]</sup> haben sich heutzutage monomolekulare Schichten auf Gold etabliert, da Schwefelatome mit diesem stabile Bindungen eingehen. Die für eine SAM-Präparation eingesetzten, besonders glatten Goldschichten werden üblicherweise mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) auf Siliziumwafern hergestellt. Dabei kommen Haftvermittler wie Titan oder Chrom zum Einsatz, um eine verbesserte Adhäsion der Goldatome gegenüber Silicium bzw. Siliciumdioxid zu erhalten und so eine Ablösung zu verhindern.<sup>[27]</sup> Diese können sowohl chemisch an das jeweilige Substrat anbinden als auch Legierungen mit Gold ausbilden.<sup>[28,29]</sup> Die Goldkristallite exponieren dabei ihre stabilen (111)-Oberflächen.

Im Allgemeinen sind die SAM-bildenden organischen Moleküle in drei Abschnitte einteilbar: eine Kopfgruppe, das Rückgrat bzw. den *Spacer* und eine Ankergruppe (Abbildung 3). Die Kopfgruppe ist dabei entscheidend für die Oberflächeneigenschaften, wobei eine Vielzahl funktioneller Gruppen möglich ist. Der *Spacer* stellt das Bindeglied zwischen Kopf- und Ankergruppe dar und ist ausschlaggebend für Stabilität, Struktur und Ordnung der resultierenden Monolage. Oftmals besteht das Rückgrat aus aliphatischen Ketten oder aromatischen Systemen, sodass intermolekulare Wechselwirkungen wie VAN-DER-WAALS-, Quadrupol-Quadrupol- oder  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen das Rückgrat stabilisieren. Zudem sind Wasserstoffbrückenbindungen wie bspw. zwischen Amid-Funktionalitäten literaturbekannt.<sup>[30-35]</sup>

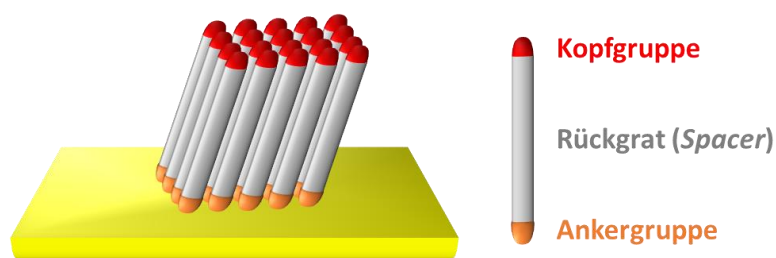


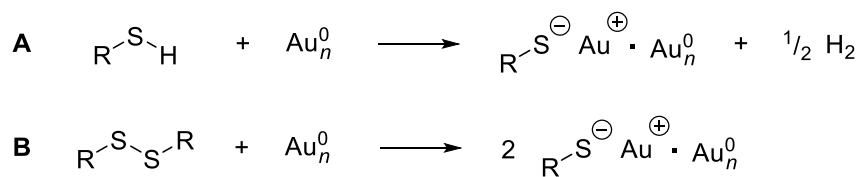
Abbildung 3: Eine SAM kann generell in drei Bereiche unterteilt werden: Kopfgruppe, Rückgrat oder *Spacer* und Ankergruppe. Die Ankergruppe (z. B.: Thiolat oder Selenolat) verbindet den Präkursor mit einer dafür kompatiblen Oberfläche (hier Gold).

Hochgeordnete aromatische SAMs weisen aufgrund des delokalisierten  $\pi$ -Systems auch in transversaler Richtung eine Leitfähigkeit auf, was für Bauelemente auf Basis von organischen



Molekülen äußerst wichtig ist. Dabei ist zu beachten, dass bereits der Einbau einer Methylengruppe sowohl die laterale Ordnung der SAM als auch den Elektronentransfer signifikant beeinflusst.<sup>[20,36,37]</sup>

Die Verknüpfung der Präkursoren mit der Oberfläche erfolgt schließlich durch eine geeignete Ankergruppe, welche je nach Substratmaterial unterschiedlich sein kann. So können Thiole sowie Disulfide aber auch Selenolate und Diselenide eine stabile Bindung mit Gold oder Silber eingehen. Dabei kommt es zu einer Redoxreaktion mit dem Metall (Schema 1), wobei im Falle der Thiole bzw. Selenole elementarer Wasserstoff freigesetzt wird.<sup>[38,39]</sup>

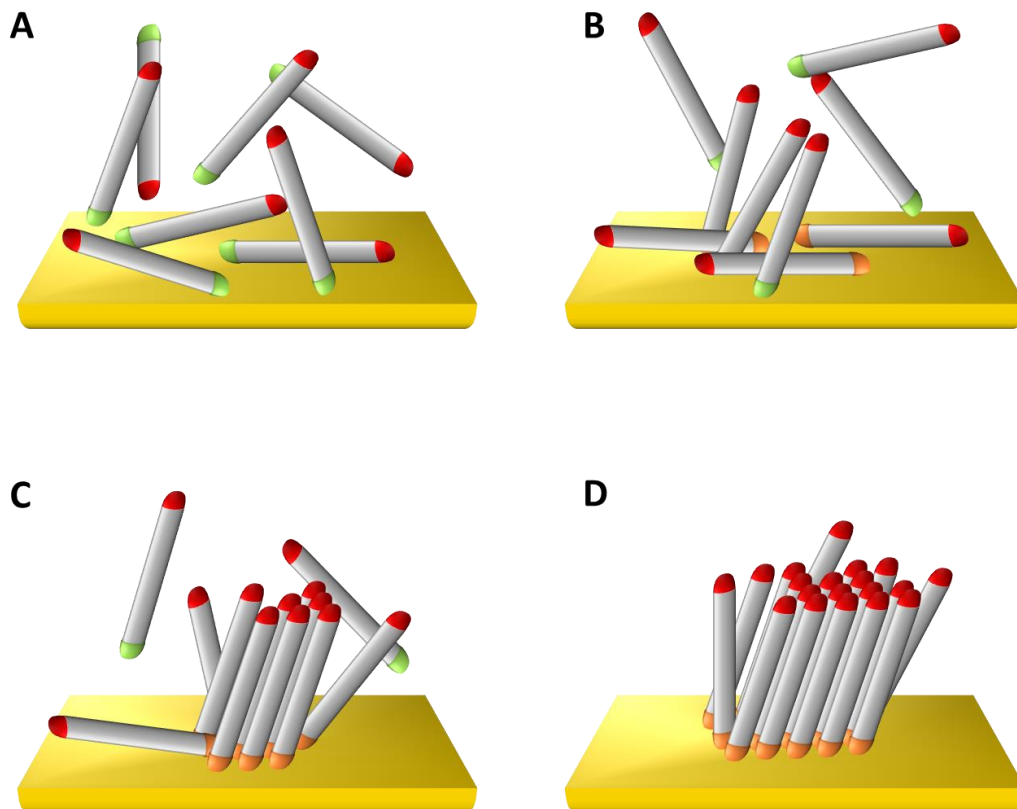


Schema 1: Reaktionen zur Bildung von SAMs am Beispiel von Thiolen (A) sowie Disulfiden (B).<sup>[38,39]</sup>

Auch Acetyl-geschützte Schwefel- oder Selen-haltige Moleküle können mittels Chemisorption ohne eine Zugabe von Additiven mit Goldoberflächen reagieren, wobei eine SAM-Bildung im Vergleich zu Thiolen deutlich langsamer abläuft.<sup>[40–42]</sup> Ein Grund dafür könnte die niedrige Elektronendichte am Schwefelatom und eine damit einhergehende geringere Geschwindigkeit der S–C-Spaltung im Vergleich zur Bildung von Thiolaten aus Thiol-Derivaten sein.<sup>[43]</sup> Es wird vermutet, dass es auf der Goldoberfläche nach der Anlagerung des Präkursors zu einer homolytischen Abspaltung der Acetylgruppe kommt, der genaue Mechanismus der Schicht-Bildung aus Thio- bzw. Selenoacetaten bleibt jedoch ungeklärt.<sup>[44]</sup>

Ein weiterer relevanter und nicht zu vernachlässigender Effekt in beispielsweise Thiolat-basierten SAMs resultiert aus der Anzahl von Methyleneinheiten innerhalb eines aliphatischen *Spacers*. Aufgrund des bevorzugten Au–S–C-Bindungswinkels von 104° erfolgt bei einer ungeraden Anzahl von CH<sub>2</sub>-Gruppen eine aufrechtere Orientierung der Kopfgruppe auf der Oberfläche. Dieser sogenannte *odd-even*-Effekt beeinflusst nachweisbar die Schichtdicke sowie Packungsdichte der Monolage und kann demnach Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften haben. Die Packungsdichte beträgt bei aliphatischen Thiolen aus sterischen Gründen maximal 4.6 · 10<sup>14</sup> Moleküle/cm<sup>2</sup>. Bei sterisch anspruchsvolleren Molekülen (z. B. Aryl-Verbindungen) ist die Packungsdichte aufgrund der geringeren Flexibilität erwartungsgemäß niedriger und die Ordnung fällt schlechter aus. Wird jedoch eine

Methylen-Einheit zwischen Ankergruppe und aromatischen System eingebaut, resultiert wiederum eine hochgeordnete SAM.<sup>[20,36]</sup> Generell kann der Abscheidungsprozess in mehrere Abschnitte (siehe Abbildung 4) unterteilt werden: **(A)** Zunächst erfolgt eine Physisorption der SAM-Präkursoren an die Oberfläche (Ankergruppe = grün), welche sich parallel zum Substrat orientieren. **(B)** Die anschließende Chemisorption (Ankergruppe = orange) dauert lediglich wenige Sekunden bis Minuten, wobei zunächst eine liegende Formation auftritt, und ist gefolgt von einer Nukleation von Inseln mit aufrechten Moleküle **(C)**. Dieser Prozess ist geschwindigkeitsbestimmend und kann einige Stunden in Anspruch nehmen. **(D)** Final werden Fehlordnungen durch Desorptions- und Absorptions-Ereignisse korrigiert, sodass eine hochgeordnete Monolage resultiert. Dabei sind häufige Strukturdefekte Korngrenzen (Bereiche mit unterschiedlichen Kristall-Orientierungen), Ätzlöcher oder Fehlstellen.



*Abbildung 4:* Schematische Darstellung des SAM-Bildungsprozesses. Zu Beginn erfolgt die Physisorption der Präkursoren an das Substrat **(A)**, woraufhin diese über eine geeignete Ankergruppe an der Oberfläche chemisorbieren **(B)**. Die anschließende Aufrichtung der Moleküle **(C)** kann mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Zuletzt werden Fehlstellen korrigiert **(D)**, sodass eine hochgeordnete Monolage resultiert. Physisorbierte Ankergruppe = grün, chemisorbierte Ankergruppe = orange.

Eine gängige und simple Präparation von SAMs erfolgt aus verdünnten ethanolischen Lösungen (1-10 mM) der jeweiligen SAM-bildenden Verbindung, in die das Substrat

gewöhnlich für 12 bis 24 h eingelegt wird. Um Verunreinigungen innerhalb der Monolage zu vermeiden, werden die verwendeten Goldsubstrate üblicherweise zunächst für wenige Minuten im Wasserstoffplasma gereinigt. Das Plasma bewirkt dabei keine signifikanten Änderungen der Oberflächenstruktur und stellt daher eine milde und schnelle Reinigungsmethode dar.<sup>[45]</sup>

SAMs aus Molekülen, die ein besonders starkes Dipolmoment aufweisen, können die Austrittsarbeit der jeweiligen Metalloberfläche signifikant verändern. Die Einführung von perfluorierten aromatischen Systemen in den *Spacer* stellt einen weiteren interessanten und effektiven Ansatz zur Anpassung der Austrittsarbeit einer Metallelektrode dar.<sup>[46,47]</sup> Generell invertiert eine Perfluorierung die Elektronendichteverteilung eines Aromaten und optimiert durch Absenkung der Molekülorbitale sowie Verringerung der Bandlücke die Ladungsträgermobilität.<sup>[48-51]</sup>

### 2.3 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter bilden die Basis der sogenannten organischen Elektronik, welche eine Entwicklung neuartiger Mikrotechnologien ermöglichen. Dabei sind innovative Produkte auf Basis von kleinen, organischen Molekülen sowie Oligomeren und Polymeren denkbar.<sup>[52]</sup> Seitdem CHIANG *et al.*<sup>[53]</sup> im Jahr 1977 entdeckten, dass aus der Dotierung von Polyacetylen mit Halogenen eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit resultierte, wurden bis heute unzählige, weitere halbleitende, organische Systeme entwickelt.<sup>[54]</sup> Diese können nicht nur aus (halogenierten) aromatischen, sondern auch heterocyclischen Einheiten bestehen. Weitere Möglichkeiten stellen Fullerene sowie Metallkomplexe dar (Abbildung 5), wobei teilweise ähnliche oder sogar höhere Ladungsträgermobilitäten als in amorphem Silizium erreicht werden können.<sup>[54]</sup>

Einen enormen Vorteil organischer halbleitender Materialien, insbesondere bei Einsatz als dünne Schichten, stellt deren mechanische Flexibilität<sup>[55-57]</sup> und simple bzw. kostengünstige Verarbeitung<sup>[58-61]</sup> im Vergleich zu entsprechenden anorganischen Technologien dar. Hierbei kommen vor allem diverse Druckverfahren<sup>[62-64]</sup> zum Einsatz, welche solche Systeme zur Funktionalisierung von Oberflächen wie bspw. Papier<sup>[65,66]</sup> oder Textilien<sup>[67]</sup> qualifizieren. So konnten bereits flexible Displays<sup>[56,68]</sup> und Sensoroberflächen,<sup>[59,69,70]</sup> effizientere Solarzellen<sup>[61,71]</sup> sowie organische Feldeffekttransistoren<sup>[64,72-74]</sup> (OFETs) realisiert werden.

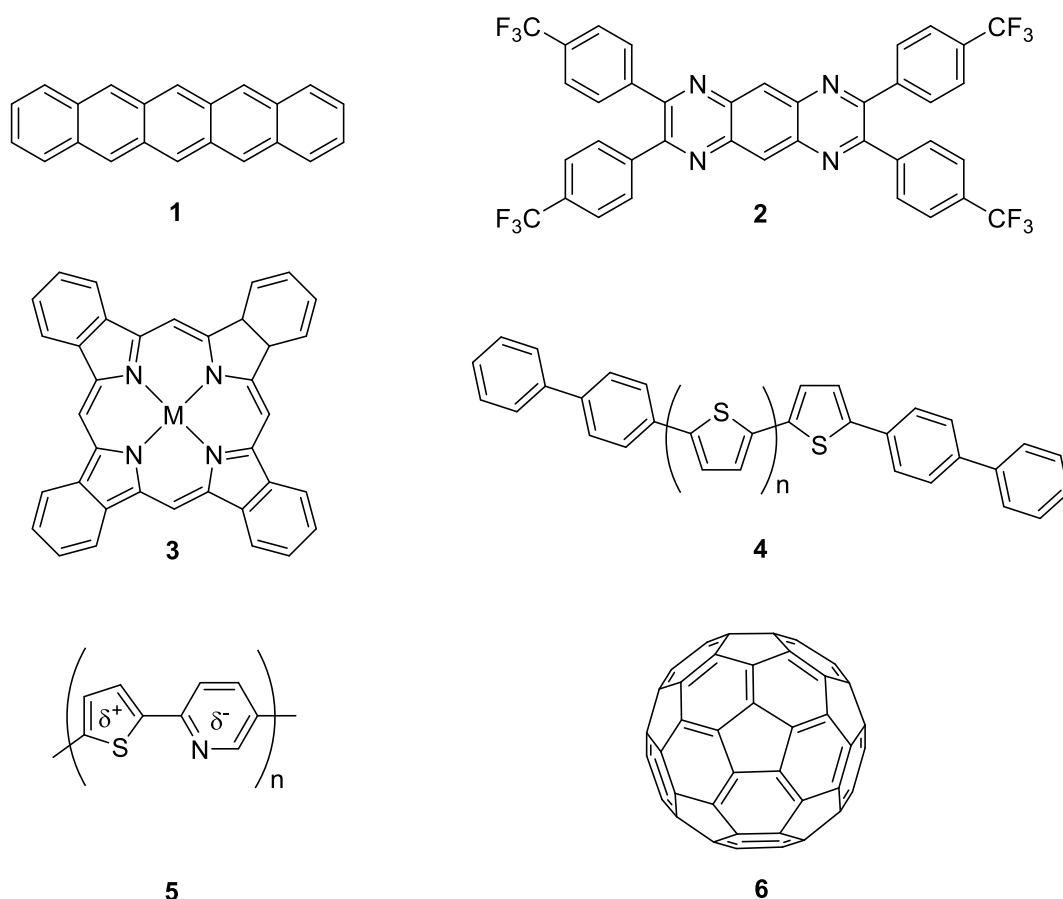


Abbildung 5: Auflistung beispielhafter organischer, halbleitender Verbindungen, welche wie z. B. Pentacen (**1**) aus delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen bestehen. Weiterhin können heterocyclische Aromaten (**2** und **4**) sowie Metallkomplexe (**3**) als Halbleiter fungieren. Neben einzelnen Molekülen sind außerdem Oligomere bzw. Polymere denkbar (**4**). Auch Copolymere, die Donor-Akzeptor Einheiten aufweisen, können als effiziente organische Halbleiter eingesetzt werden (**5**).<sup>[75]</sup> Als besondere Verbindungsklasse sind Fullerene<sup>[76,77]</sup> als bahnbrechende Moleküle im Bereich organischer Elektronik<sup>[54]</sup> hervorzuheben (**6**).

### 2.3.1 Organische Feldeffekttransistoren

OFETs sind grundlegende elektronische Bauelemente, welche einen großen Beitrag zur Miniaturisierung der Elektronik beitragen und eine Entwicklung neuer Technologien ermöglichen.<sup>[78,79]</sup> Ein OFET ist prinzipiell folgendermaßen aufgebaut: Die sogenannten *Source*- und *Drain*-Elektroden sind durch einen organischen Halbleiter räumlich voneinander getrennt, wobei deren Abstand zueinander als Kanallänge definiert ist. Die *Gate*-Elektrode befindet sich entweder oberhalb oder unterhalb dieses Kanals und wird mit Hilfe eines Dielektrikums von den übrigen Bauteilen abgeschirmt.<sup>[14,80,81]</sup> Als Elektrodenmaterialien haben sich Gold, Aluminium sowie Titan etabliert, wobei als Dielektrika zur Abschirmung der *Gate*-Elektrode häufig  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  zum Einsatz kommen. Des Weiteren wurden

Kunststoffe wie bspw. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyimid als Isolatoren realisiert.<sup>[81]</sup>

Die funktionellen Einheiten können mit diversen Fabrikationsmethoden auf Glas, dotiertem Silizium sowie auf Kunststoffen oder sogar Zellstoff nacheinander aufgebracht werden. Zu den häufig verwendeten Verfahren zählen dabei physikalische Gasphasenabscheidung, Photolithographie, Schattenmaskierung oder auch Abscheidungen aus Lösungen.<sup>[81]</sup>

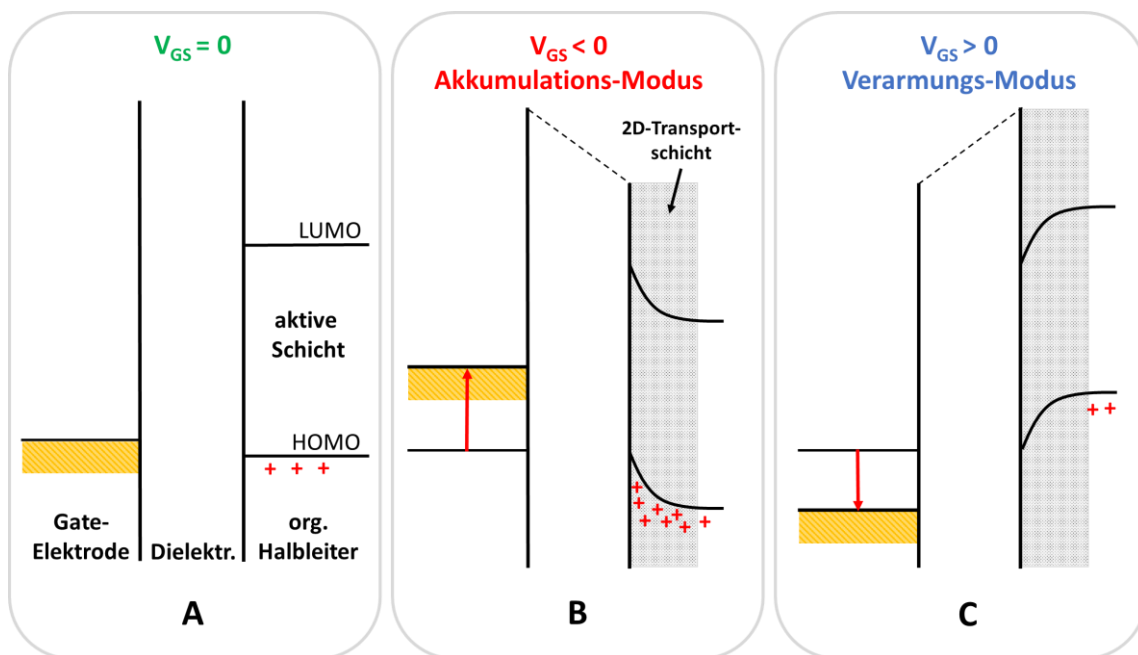


Abbildung 6: Darstellung der unterschiedlichen Modi eines OFETs (hier am Beispiel eines *p*-Typ organischen Halbleiters), wobei  $V_{GS}$  das Potential der *Gate*-Elektrode entspricht. **A** repräsentiert den sogenannten *off-state* ( $V_{GS} = 0$ ). Im *on-state* oder Akkumulations-Modus ( $V_{GS} < 0$ ) ist der Ladungstransport innerhalb der zweidimensionalen Transportschicht maximal (**B**). Ist das Potential der *Gate*-Elektrode jedoch zu hoch ( $V_{GS} > 0$ ), resultiert eine Verarmung von Ladungsträgern und der Stromfluss wird unterbrochen.<sup>[79]</sup>

Ein so hergestellter Feldeffekttransistor regelt mit Hilfe der *Gate*-Elektrode den Stromfluss, wenn eine entsprechende Spannung  $V_{GS}$  zwischen *Source*- und *Gate*-Elektrode angelegt wird (Abbildung 6). Dabei wandern die Ladungsträger im organischen Halbleiter zum Dielektrikum und besetzen die Valenz-Energieniveaus. Wird anschließend eine zusätzliche Spannung zwischen *Source*- und *Drain*-Elektrode erzeugt und die sogenannte Schwellenspannung erreicht, resultiert ein Stromfluss. Zu hohe Spannungen zwischen der *Source*- und *Drain*-Elektrode führen jedoch zu einer Verarmung von Ladungsträgern und der Stromfluss wird unterbrochen. Je nach verwendetem organischen Halbleiter und je nach Richtung der angelegten Spannung wird außerdem eine Loch- oder Elektronenleitung möglich.<sup>[80]</sup>

Der Gesamtwiderstand eines OFETs setzt sich aus der Summe des Kanalwiderstands und des sogenannten Kontaktwiderstands zusammen. Letzterer entsteht zwischen den Elektroden und dem darauf angebrachten organischen Halbleiter und hängt von der Injektionsbarriere sowie der Orientierung der Moleküle bzw. der Übergangsdipolmomente auf der Elektrodenoberfläche ab.<sup>[17]</sup>

## 2.4 Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen

Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen beschreiben elektrostatische Interaktionen zwischen aromatischen Systemen, die bspw. eine SAM (siehe Kapitel 2.2) stabilisieren können. PATRICK und PROSSER<sup>[82]</sup> beobachteten erstmals, dass bei einer 1:1 Mischung von Hexafluorbenzol mit Benzol ein kristalliner Komplex entsteht, dessen Schmelzpunkt mit 24 °C deutlich höher liegt als jener der Einzelkomponenten (Hexafluorbenzol: 4 °C, Benzol: 5.5 °C) und dementsprechend starke intermolekulare Wechselwirkungen vorherrschen müssen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Tieftemperaturphase dieser Mischung aus Stapeln von Molekülen besteht,<sup>[83,84]</sup> wohingegen für reines Benzol eine *edge-to-face*-Struktur<sup>[85]</sup> im Festkörper identifiziert wurde (Abbildung 7).

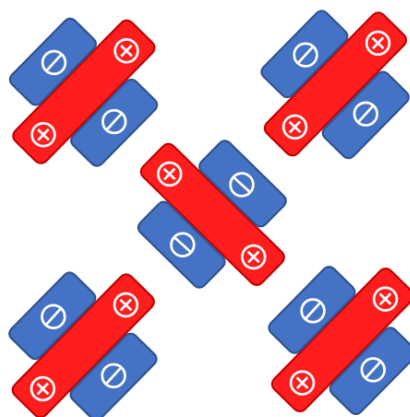


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Struktur von Benzol in einem Einkristall, welches eine *edge-to-face*-Phase bildet. Die elektronenarmen  $\pi$ -Orbitale sind in rot und die elektronenreichen Ringe in blau hervorgehoben. Für diese Abbildung wurde die experimentell bestimmte Kristallstruktur verwendet.<sup>[85]</sup>

Der Abstand zwischen den Hexafluorbenzol- und Benzolmolekülen innerhalb der säulenartigen Anordnung beträgt dabei 3.3 Å<sup>[86]</sup> (Abbildung 8). Für ähnliche Systeme wurden ergänzend dazu H-F-Wechselwirkungen mit einem Abstand von 2.56 Å<sup>[87]</sup> beobachtet, die ebenfalls zur

Stabilisierung der Struktur beitragen. Die hohe Symmetrie des Hexafluorbenzols sowie des Benzols impliziert, dass sich alle aus den C–F- bzw. C–H-Bindungen resultierenden Dipolmomente kompensieren und demnach nur ein davon unabhängiges Quadrupolmoment  $\theta$  existiert. Dieses beträgt für Benzol  $-29 \cdot 10^{-40} \text{ C m}^2$ , wohingegen für Hexafluorbenzol ein ähnlich starkes, aber aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds zwischen Kohlenstoff und Fluor, invers orientiertes Quadrupolmoment von  $+32 \cdot 10^{-40} \text{ C m}^2$  gemessen wurde.<sup>[88]</sup> In diesem Fall resultiert im Vergleich zu Benzol ein elektronenarmes  $\pi$ -System sowie elektronenreiche Fluor-Orbitale, weshalb zwischen Benzol und dem perfluorierten Pendant eine optimale Wechselwirkung über die Quadrupolmomente möglich ist.

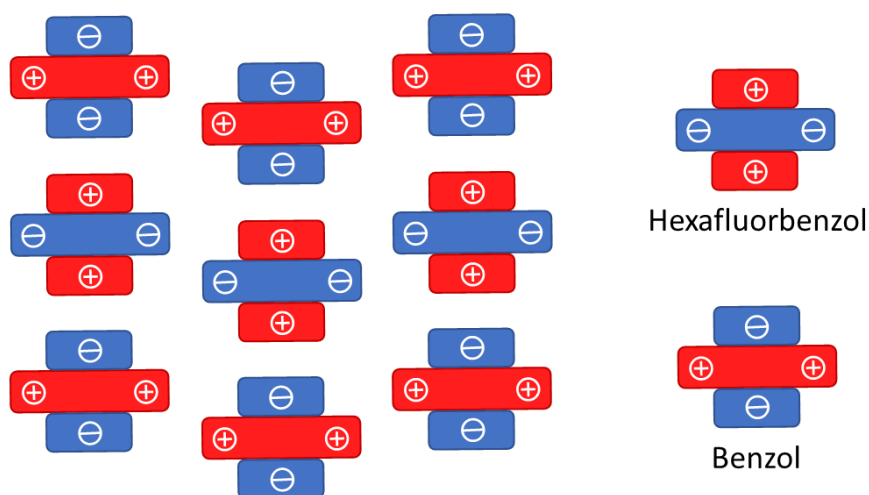


Abbildung 8: Experimentell bestimmte Kristallstruktur einer 1:1-Mischung aus Benzol und Hexafluorbenzol.<sup>[89]</sup> Zusätzlich wurden die delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme eingezeichnet. Elektronenarme MOs sind rot und Bereiche mit größerer Elektronendichte blau hinterlegt.

Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen sind mittlerweile für eine Vielzahl weiterer Systeme<sup>[87,90]</sup> wie bspw. zwischen Perfluornaphthalin und Naphthalin<sup>[91]</sup> aber auch in polymerisierten Diinen<sup>[92]</sup> oder Olefinen<sup>[93]</sup> gut untersucht, sodass es als ein allgemeines supramolekulares Motiv<sup>[93]</sup> angesehen werden kann. Auch Interaktionen zwischen hochfluorierten aromatischen Systemen und Metallocenen sind in der Literatur beschrieben, wobei an Ferrocen Perfluornaphthalin-Moleküle in einem Abstand von  $3.7 \text{ \AA}$  koordinieren und so ein stabiles Hybridmaterial aus Ferrocen und Perfluornaphthalin bilden.<sup>[87]</sup> Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen können in der Modifizierung von organischen Halbleitern genutzt werden, um durch eine gezielte Manipulation der Morphologie hochgeordnete und kompaktere Strukturen zu entwickeln, welche die Ladungstransporteigenschaften verbessern.<sup>[94]</sup> SCHWARZE *et al.* demonstrierten unter anderem, dass die Ionisierungsenergie

von Zinkphthalocyanin durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Zinkphthalocyanin mit entsprechenden fluorierten Derivaten über einen Bereich von bis zu 1.17 eV präzise eingestellt werden kann.<sup>[95]</sup> Das Mischen von halbleitenden organischen Materialien mit entsprechenden Verbindungen, die ein invers orientiertes Quadrupolmoment aufweisen, stellt demnach eine effektive und simple Methode dar, die Energieniveaus über einen weiten Bereich abzustimmen und damit die Leistung organischer Elektronik-Bauteile zu optimieren. Auch eine Interkalation von Gastmolekülen in photoschaltbare Verbindungen durch invers gepolte Quadrupolmomente ist realisierbar,<sup>[96]</sup> was äußerst interessant für die Entwicklung neuer Sensortechnologien ist.

## 2.5 Gassensoren

In der Literatur ist eine Vielzahl von Gassensor-Technologien beschrieben, welche sich in ihren Messmethoden unterscheiden. Grundsätzlich können diese in katalytische, elektrochemische, optische bzw. akustische Sensoren und Wärmeleitfähigkeitssensoren unterteilt werden. Im folgenden Abschnitt werden die Funktionsweisen einiger dieser Gassensoren vorgestellt und deren Fähigkeit, Benzol zu detektieren, diskutiert.

### 2.5.1 Optische Sensoren

Optische Gassensoren beruhen auf dem Prinzip der Absorption oder Emission einer spezifischen Wellenlänge in Anwesenheit von Analytmolekülen. Grundsätzlich besteht ein solcher Messaufbau aus einer Lichtquelle, einem Photodetektor, und einem lichtempfindlichen Sensorelement. Gewöhnlich bestehen optische Sensoren aus einer dünnen Schicht eines sensoraktiven Materials an der Spitze einer Glasfaser, welche mittels thermischer Verdampfung erzeugt wird.<sup>[97,98]</sup> Ein optischer Sensor zur Detektion von Wasserstoff wurde erstmalig von BUTLER *et al.*<sup>[99]</sup> beschrieben, die eine Glasfaser mit Palladium beschichteten. In Anwesenheit von Wasserstoff bildete sich an der Oberfläche Palladiumhydrid, was zu einer Dehnung der Glasfaser führte und damit eine Veränderung der effektiven optischen Weglänge hervorrief. Mit Hilfe einer unbeschichteten Glasfaser als Referenz und einem Interferometer konnte so auf die Wasserstoffkonzentration geschlossen werden.<sup>[99]</sup> BÉVENOT *et al.* adaptierten diese



Technologie und entwickelten einen Glasfasersensor für die Anwendung in der Luft- und Raumfahrt (Abbildung 9).<sup>[98]</sup>

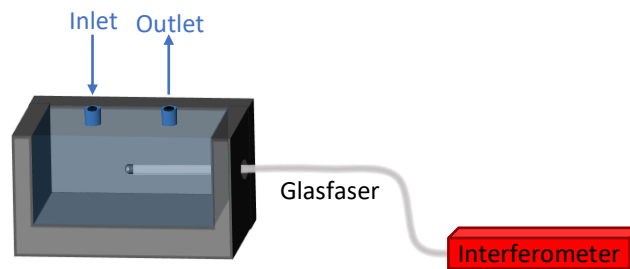


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines optischen Sensors bestehend aus einer Glasfaser, an deren Ende mittels thermischer Verdampfung ein dünner Mikrospiegel aus Palladium aufgebracht ist. Eine reversible Reaktion des Palladiums mit Wasserstoff führt zur Verformung des Sensormaterials, welche mittels Interferometer messbar ist.<sup>[98]</sup>

Optische Sensoren lassen die Detektion einer Vielzahl von Gasen wie bspw. CO, CO<sub>2</sub>, Methan, Ammoniak, nitrose Gase, Formaldehyd, aber auch Benzol zu und werden bereits kommerziell in der Überwachung der Luftqualität eingesetzt.<sup>[100]</sup> GIRSCHIKOVSKY *et al.* veröffentlichten einen Echtzeit-Benzolsensor auf Basis eines Faser-BRAGG-Gitters, das mit einem  $\gamma$ -Cyclodextrin-Derivat funktionalisiert wurde. Für Benzol konnte dabei ein Detektionslimit von etwa 200 ppm ermittelt werden. Daneben wurden auch die strukturverwandten Verbindungen Toluol und *m*-Xylol untersucht, die mit Hilfe dieses Sensors ebenfalls detektiert werden konnten.<sup>[101]</sup> Eine Fülle spektroskopischer Methoden ist mittlerweile bekannt. Für mehr Einblicke in die Detektions-Möglichkeiten wird auf ein Übersichtsartikel von HODGKINSON und TATAM verwiesen.<sup>[102]</sup> Große Nachteile optischer Sensoren stellen deren hohe Kosten sowie Selektivitätsprobleme in der Analyse von Gasgemischen dar.<sup>[102]</sup>

### 2.5.2 Sensoren auf Basis halbleitender Metalloxide

Sensoren auf Basis halbleitender Metalloxide (*semiconducting metal oxides*, SMOs) sind bisher am intensivsten untersucht worden.<sup>[103]</sup> Anfang der 60er-Jahre beobachteten SEIYAMA *et al.*<sup>[104]</sup> eine reversible Änderung in der elektrischen Leitfähigkeit eines halbleitenden Zinkoxidfilms beim Überleiten diverser Gase wie Benzol, Toluol, CO<sub>2</sub> oder Propan. Allerdings benötigte der Sensor hohe Arbeitstemperaturen von mindestens 200 °C, da die gemessenen Änderungen bei niedrigeren Temperaturen zu gering ausfielen. Der Sensormechanismus konnte aufgrund diverser relevanter Parameter wie katalytische Aktivität, thermodynamische Stabilität,

chemische Eigenschaften sowie Adsorptions/Desorptions-Eigenschaften der Oberfläche noch nicht vollständig aufgeklärt werden.<sup>[105]</sup> Es wird davon ausgegangen, dass ionosorbierter Oberflächensauerstoff mit den Analytmolekülen reagiert und so eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit resultiert (Abbildung 10).<sup>[106,107]</sup> Die Bildung der reaktiven Sauerstoffspezies ( $O^-$ ) auf der Oberfläche erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 147 °C und 397 °C. Bei Temperaturen unterhalb von 147 °C wird Sauerstoff als  $O_2^-$  ionosorbiert, wohingegen oberhalb von 397 °C das Auftreten einer  $O^{2-}$ -Spezies angenommen wird.<sup>[108]</sup> Im Allgemeinen werden als Sensorschichten entweder *n*-Typ-Halbleiter eingesetzt (für die Detektion von reduzierenden Analyten) oder *p*-Typ-halbleitende Metalloxidschichten (für oxidierende Gase), wobei *p*-Typ-Metalloxid-Halbleiter (z.B. NiO, CuO oder  $Cr_2O_3$ ) laut einer Studie aus dem Jahr 2014 nur einen geringen Anteil von etwa 9 % aller entwickelten SMO-Sensoren ausmachen.<sup>[109]</sup>

Die am häufigsten verwendeten Metalloxide neben  $SnO_2$  sind Zinkoxid, Titanoxid,  $WO_3$ ,  $In_2O_3$  sowie  $Fe_2O_3$ .<sup>[109,110]</sup> Moderne Gassensoren werden mit Hilfe von Fabrikationstechnologien hergestellt (Druckverfahren, Rotationsbeschichtung, *Sputtern* uvm.), welche eine Herstellung von Nanostrukturen ermöglichen und demnach die Sensoreigenschaften verbessern können.<sup>[108,110]</sup>

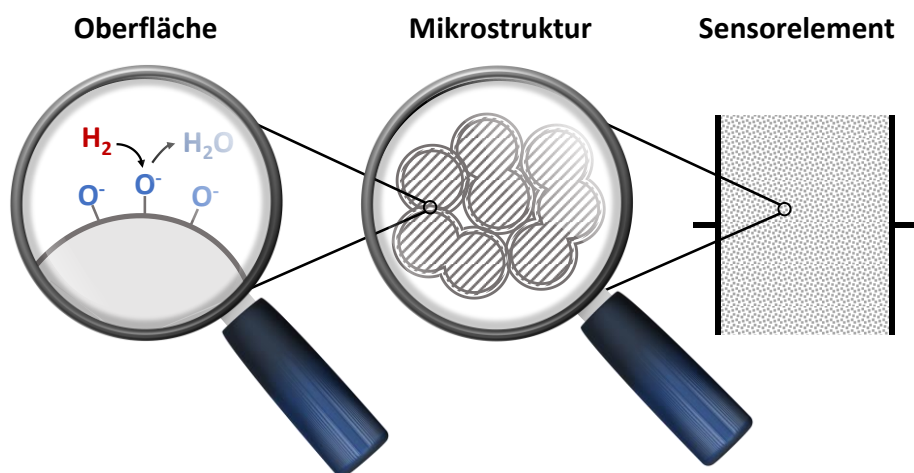


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Mikrostruktur sowie der Sensoroberfläche eines SMOs. Es wird angenommen, dass ionosorbierter Sauerstoff mit dem Analyt (hier Wasserstoff) reagiert und sich daraus eine messbare Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt.<sup>[106]</sup>

Dabei ermöglichen poröse Strukturen durch Vergrößerung der Sensor-Oberfläche eine signifikante Zunahme der Sensitivität.<sup>[111]</sup> Dotierung des Sensormaterials mit bspw. Pt, Nb, PdO oder  $CeO_2$  steigert zudem die Effizienz der Leitfähigkeitsänderung, was eine Absenkung der Arbeitstemperatur ermöglicht.<sup>[108,110]</sup> Inzwischen existieren SMO-Detektoren für eine

Vielzahl von Analyten<sup>[108,109]</sup> (z. B.: Wasserstoff, Sauerstoff, Alkohole, CO<sub>2</sub>, nitrose Gase, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe etc.). Für Aromaten wie Benzol können nur unzureichende Sensitivitäten erreicht werden, da es im Vergleich zu anderen aromatischen Systemen ein hohes Oxidationspotential besitzt.<sup>[112]</sup> MOON *et al.*<sup>[113]</sup> veröffentlichten einen hochsensitiven Rh-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sensor mit katalytischen Mengen an Rhodium, welcher eine Detektion von Benzol im ppb-Bereich ermöglichte, jedoch Querempfindlichkeiten gegenüber Toluol sowie *p*-Xylol aufwies. Durch Verwendung einer halbleitenden Chrom/Indiumzinnoxid-Schicht demonstrierten VAISHNAV *et al.*<sup>[112]</sup> einen selektiveren Benzolsensor, wobei eine untere Nachweisgrenze von etwa 30 ppm erreicht werden konnte. Des Weiteren veröffentlichten AROCKIAM *et al.* kürzlich einen Gassensor auf Basis eines ZnO–CdO Mischoxids, welches Benzol bei Raumtemperatur in einem Bereich von 1 bis 200 ppm selektiv detektieren kann.<sup>[114]</sup> SMO-basierte Gassensoren zeichnen sich generell durch besonders niedrige Nachweisgrenzen aus, werden aber häufig durch Luftfeuchtigkeit oder andere Gasmoleküle gestört und benötigen höhere Arbeitstemperaturen.<sup>[110]</sup>

### 2.5.3 Akustische Gassensoren

Die Quarzkristall-Mikrowaage (*quartz crystal microbalance*, QCM) gilt als erster akustischer Gassensor und wurde 1964 von KING entwickelt, der mit Hilfe dieser Konstruktion aliphatische sowie aromatische Gase detektieren konnte.<sup>[115]</sup> Er nutzte den bereits bekannten piezoelektrischen Effekt,<sup>[116,117]</sup> wobei durch mechanischen Stress ein piezoelektrisches Element ein elektrisches Potential erzeugt. Dieses Phänomen kann auch umgekehrt genutzt werden: Durch das Anlegen einer Wechselspannung bspw. an einem Quarz-Kristall kann dieser zum Schwingen angeregt werden. Somit ist es möglich, exakte Massenunterschiede durch die damit verbundenen Frequenzänderungen zu erfassen.<sup>[116,117]</sup>

Die Adsorption von Massen an einem Schwingquarz wurde erstmals von SAUERBREY im Jahre 1959 beschrieben, der einen linearen Zusammenhang zwischen Frequenz- und Massenänderung erkannte (SAUERBREY-Gleichung, Gleichung 2).<sup>[117]</sup>

Die Herstellung dieser Quarzkristalle erfolgt üblicherweise durch Aufdampfen eines Metalls auf eine Quarzoberfläche, wobei das Metall als Elektrode dient (Abbildung 11).<sup>[115]</sup>

$$\Delta f = - \left( \frac{2f_0^2}{s\sqrt{\mu_q\rho_q}} \right) \Delta m \quad (2)$$

$\Delta f$  = Frequenzänderung,  $f_0$  = Resonanzfrequenz des Quarzkristalls,  $s$  = aktive Fläche zwischen den Elektroden,  $\mu_q$  = Schermodul des Quarzes,  $\rho_q$  = Quarzdichte,  $\Delta m$  = Änderung der Masse.

QCM-Sensoren sind klein, besonders sensitiv und können kostengünstig produziert werden.<sup>[118]</sup> Aufgrund ihrer hohen Massenempfindlichkeit sind sie jedoch äußerst störungsanfällig gegenüber bspw. Feuchtigkeit, Temperatur- und Druckschwankungen, welche allerdings durch Verwendung von Referenzsystemen kompensiert werden können.<sup>[119]</sup>

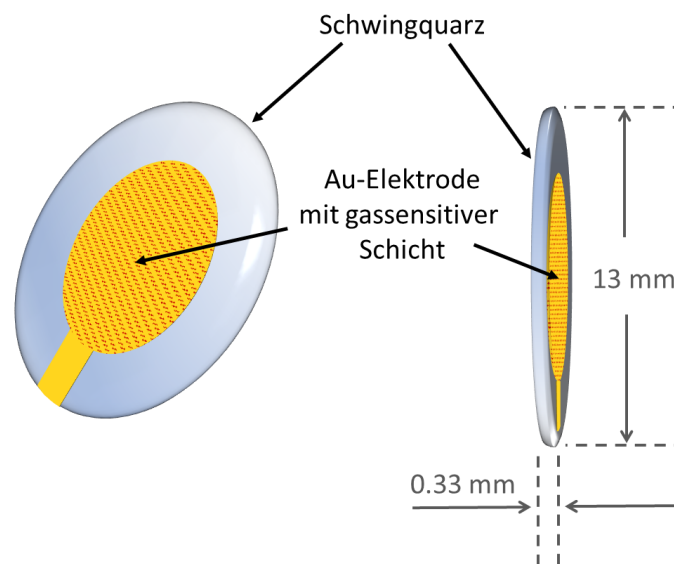


Abbildung 11: Darstellung eines Sensorelements auf Basis eines kleinen, piezoelektrischen Schwingquarzes, der mit einer Goldelektrode beschichtet ist. Auf dieser befindet sich ein sensoraktives Material.<sup>[119]</sup>

Die Anzahl von Publikationen im Bereich QCM-Gassensoren steigt stetig, wobei ein Großteil auf porösen Materialien wie metallorganischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs) basiert, deren dreidimensionale Poren eine Einlagerung von Gastmolekülen ermöglichen.<sup>[120]</sup> Ein großes Problem dieser Strukturen stellt jedoch deren thermische und chemische Stabilität dar, wobei Analyten irreversibel adsorbieren oder die Metallcluster zerstört werden.<sup>[120]</sup> Kürzlich veröffentlichten MA *et al.* MOF-QCM-Benzolsensoren, die zwar relativ hohe Sensitivitäten (ppb-Bereich) erzielten, allerdings Querempfindlichkeiten gegenüber anderen aromatischen Systemen, wie Toluol oder Xylol-Derivaten, sowie Instabilitäten gegenüber Feuchtigkeit aufwiesen.<sup>[121]</sup> BRUENING *et al.* untersuchten hochverzweigte Polyacrylsäure-Filme als mögliche gassensitive Schichten für

akustische Oberflächenwellen-Sensoren für die Detektion von bspw. Benzol sowie Toluol. Sie fanden heraus, dass die Sensitivitäten durch eine Fluorierung des Polymers erhöht werden konnten.<sup>[122]</sup> In der Literatur sind noch weitere Gassensoren auf Basis von akustischen Oberflächenwellen bzw. piezoelektrischen Elementen<sup>[123]</sup> oder Schallgeschwindigkeitsmessungen<sup>[124,125]</sup> bekannt, auf die in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden soll.

### 2.5.4 Gassensoren auf Basis gassensitiver Monolagen

Gassensoren auf Basis von Monolagen sind noch wenig untersucht, obwohl bereits in einigen Publikationen reversible Interaktionen zwischen einer SAM und gasförmigen Analyten nachgewiesen werden konnten. Dabei erfolgt die Detektion häufig mittels akustischen Oberflächenwellen bzw. QCM-Kristallen (siehe Kapitel 2.5.3). Im Zuge dessen untersuchten BRUENING *et al.*<sup>[122]</sup> unter anderem einen mit Mercaptoundecansäure funktionalisierten QCM-Sensor, der eine Detektion von leichtflüchtigen organischen Verbindungen ermöglichte, wobei die Autoren keine Erklärung eines möglichen Wechselwirkungsmechanismus publizierten. TOKUHISA und CROOKS entwickelten einen Gassensor auf Basis von SAM/Dendrimer-Doppelschichten, welche mit aromatischen Systemen funktionalisiert wurden. Dadurch war es möglich, Benzol durch akustische Oberflächenwellen zu erfassen, was höchstwahrscheinlich auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückgeführt kann.<sup>[126]</sup> Makrocyclische Verbindungen wie Cyclodextrine oder Calixaren-Derivate für den Einsatz als gassensitive Schichten sind bereits literaturbekannt und lassen eine Detektion diverser organischer Verbindungen wie *o*-Xylol, Benzol, Toluol etc. im ppm-Bereich zu, wobei *o*-Xylol die stärkste Frequenzänderung verursacht.<sup>[127]</sup> Auch CYGAN *et al.* verwendeten Calixarenthiole als SAM-bildende Moleküle, um Benzol und dessen Derivate zu detektieren.<sup>[128]</sup> Ein weitere Methode, die zur Entwicklung neuartiger SAM-basierter Sensoren genutzt werden kann, stellt die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie dar. Auf deren Grundlage untersuchten HUISMAN *et al.*<sup>[129]</sup> eine Monolage aus einem Resorcinaren-Derivat, welches kovalent mit einer Goldoberfläche verknüpft wurde. Mit dieser Schicht konnten erfolgreich aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe sowie Toluol nachgewiesen werden, wobei eine besonders hohe Selektivität gegenüber Tetrachlorethen gefunden wurde. Diese Beobachtung wird durch eine Veröffentlichung von SCHIERBAUM *et al.*<sup>[130]</sup> unterstützt, welche mit Hilfe von QCM-Messungen an einem Resorcinaren-Derivat Tetrachlorethen selektiv detektierten. Vor kurzem

entwickelten LI *et al.*<sup>[131]</sup> eine oxidierte Thiophen-SAM auf flexiblen PET-Substraten, welche eine selektive Bestimmung von Formaldehyd in geringen Konzentrationen bis etwa 1 ppm ermöglichte. Die Wechselwirkung mit Formaldehyd und anderen Analytmolekülen wurde mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen untersucht, wobei eine Verschiebung des Fluoreszenzsignals zu kürzeren Wellenlängen beobachtet werden konnte. ANDRINGA *et al.*<sup>[132]</sup> funktionalisierten das Dielektrikum eines FETs mit einer Monolage aus halbleitenden Thiophen-Einheiten, auf der ein Eisen-Porphyrin-Komplex mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht wurde. Diese Schicht ermöglichte eine Anlagerung von NO, sodass durch elektrostatische Interaktionen der Ladungstransport innerhalb des FETs beeinflusst wurde.<sup>[132]</sup> Einen hoch sensitiven Gassensor auf Basis eines Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (MOSFET) demonstrierten YUAN *et al.*,<sup>[133]</sup> welche eine Detektion von Benzol und Ethylacetat im ppb-Bereich ermöglicht. Sie stellten eine SAM aus *N*-Methylphthalimid her, die eine Interkalation von Benzol aufgrund von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zulässt, wohingegen eine Interaktion von Ethylacetat mit den polaren Gruppen der gassensitiven Schicht angenommen werden kann.<sup>[133]</sup>

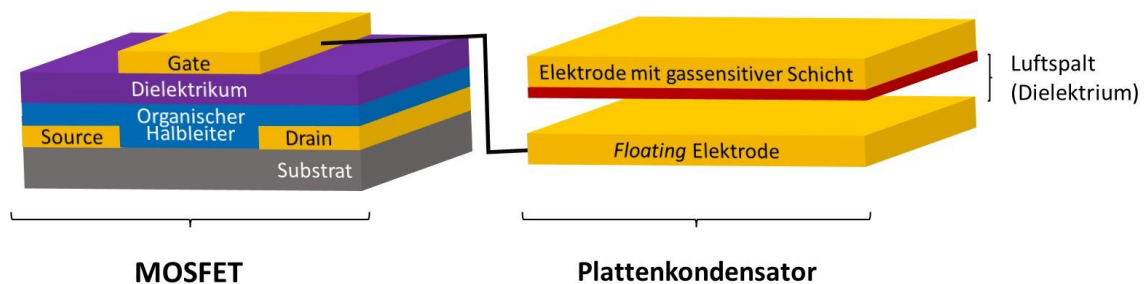


Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung eines MOSFET-basierten Gassensors, wobei eine Elektrode des Plattenkondensators mit einer gassensitiven Schicht versehen ist, die mit Gasmolekülen wechselwirken kann. Die gegenüberliegende *floating* Elektrode steuert die *Gate*-Elektrode des MOSFETs. Beide Elektroden trennt ein Luftspalt bzw. Dielektrikum voneinander, wodurch ein Plattenkondensator mit einer definierten Kapazität entsteht. Sobald eine Interaktion der gassensitiven Schicht mit entsprechenden Analytmolekülen stattfindet, ändert sich das Potential der *floating* Elektrode bzw. der Stromfluss innerhalb des MOSFETs.<sup>[133–135]</sup>

Eine schematische Darstellung des verwendeten Sensoraufbaus befindet sich in Abbildung 12.<sup>[133,134]</sup> Ein Plattenkondensator wird hierbei über dessen *floating* Elektrode mit der *Gate*-Elektrode des MOSFETs verbunden. Diese *floating* Elektrode ist in der Lage, elektrische Ladung zu speichern, welche die Schwellenspannung des Transistors verschiebt.<sup>[136]</sup> Des Weiteren ist die *floating* Elektrode über ein Dielektrikum von der zweiten Elektrode abgeschirmt, welche mit einer gassensitiven Schicht versehen werden kann. Sobald entsprechende gasförmige Analytmoleküle mit dieser Schicht wechselwirken, resultiert eine

Austrittsänderung, die das Potential der *floating* Elektrode beeinflusst. Die Potentialänderung wird auf die *Gate*-Elektrode des MOSFETs übertragen, sodass eine Änderung des Stromflusses innerhalb des MOSFETs erfolgt.<sup>[133,134]</sup>

### 2.5.5 Wichtige Sensor-Parameter

Die Selektivität eines Sensors ergibt sich aus der nachfolgenden Gleichung.

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{Sensitivität gegenüber des Analyten}}{\text{Sensitivität gegenüber einem anderen Molekül}} \quad (3)$$

Eine ausreichende Selektivität ist nur dann gegeben, wenn der resultierende Wert aus Gleichung 3 deutlich größer 1 ist.<sup>[137]</sup> Weitere wichtige Parameter eines Sensors sind die Genauigkeit, Stabilität, Lebensdauer und Ansprechzeit. Die Genauigkeit eines Sensors beschreibt den Grad der Exaktheit einer Messung im Vergleich zum wahren Wert. Die Leistung für einen bestimmten Zeitraum beizubehalten ist charakteristisch für dessen Stabilität. Das Maß für die Zeit, die ein Sensor benötigt, bis zu 90 % der Gesamtreaktion zu erreichen, wird durch die sogenannte Ansprechzeit beschrieben.<sup>[137]</sup>

## 2.6 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen

Die nachfolgenden Methoden dienen u. a. zur Charakterisierung von SAMs, sodass Aussagen über die molekulare Zusammensetzung, Schichtdicken, die Ordnung und Orientierungen der Moleküle auf den Oberflächen sowie die Packungsdichten getroffen werden können. Zusätzlich wurden KELVIN-Sonden- und *Core-Hole-Clock*-Messungen durchgeführt, die Informationen über die elektronischen Eigenschaften liefern.

### 2.6.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ermöglicht eine zerstörungsfreie Bestimmung der Dicke sowohl anorganischer als auch organischer Schichten auf reflektierenden Oberflächen mit einer äußerst

hohen Präzision von 0.01 nm, wobei lediglich sehr kurze Messdauern nötig sind. Mit Hilfe dieser oberflächenanalytischen Methode können zentrale Größen, wie die komplexen Brechungsindizes der untersuchten Oberflächen, ermittelt werden und sie erlaubt eine Abschätzung des Bedeckungsgrads sowie des Kippwinkels der Adsorbate.<sup>[138–143]</sup>

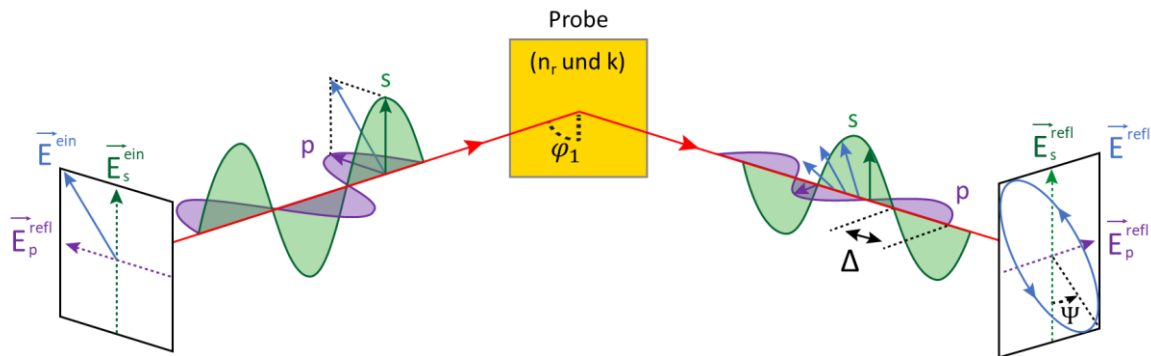


Abbildung 13: Darstellung eines ellipsometrischen Experiments,<sup>[144]</sup> wobei  $s$  den senkrechten und  $p$  den parallelen Anteil der elektromagnetischen Welle beschreibt. Das zirkular polarisierte Licht wird durch die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt, woraus eine Phasenverschiebung ( $\Delta$ ) sowie Amplitudenänderung ( $\Psi$ ) resultiert.

Für die Bestimmung der genannten Oberflächeneigenschaften wird monochromatisches Licht im Bereich zwischen Mikrowellen- und ultravioletter Strahlung verwendet.<sup>[145]</sup> Der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  des auf die Oberfläche auftreffenden Lichts kann dabei in zwei Komponenten aufgeteilt werden (Gleichung 4): Einen Vektor  $\vec{E}_p$ , der parallel, und einen Anteil  $\vec{E}_s$ , der senkrecht zur Einfallsebene ausgerichtet ist (Abbildung 13).

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \vec{E}_p \\ \vec{E}_s \end{pmatrix} \quad (4)$$

$\vec{E}$  = elektrischer Feldvektor,  $\vec{E}_p$  = parallel zur Einfallsebene ausgerichteter vektorieller Anteil,  $\vec{E}_s$  = senkrecht zur Einfallsebene ausgerichteter vektorieller Anteil

Die komplexe Darstellung des elektrischen Feldvektors  $\vec{E}$  (Gleichung 5) ermöglicht die Definition unterschiedlicher Polarisationszustände, welche aus der Phasenbeziehung der elektrischen Feldvektoren abgeleitet werden können.



$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |\vec{E}_p| e^{-i\delta_p} \\ |\vec{E}_s| e^{-i\delta_s} \end{pmatrix} \quad (5)$$

$\vec{E}$  = elektrischer Feldvektor,  $|\vec{E}_{p,s}|$  = Amplitude der entsprechenden Komponente,  $i$  = imaginäre Zahl,  $\delta_{p,s}$  = Phase der entsprechenden Komponente

Eine Phasendifferenz von  $\delta_p - \delta_s = k \cdot \pi$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) beschreibt den Polarisationszustand von linear polarisiertem Licht. Für zirkular polarisiertes Licht müssen sowohl die Amplituden  $|\vec{E}_p|$  und  $|\vec{E}_s|$  identisch sein als auch der Zusammenhang  $|\delta_p - \delta_s| = k \cdot \pi$  gelten, wohingegen der Polarisationszustand des elliptisch polarisierten Lichts keinen der beschriebenen Fälle erfüllt.

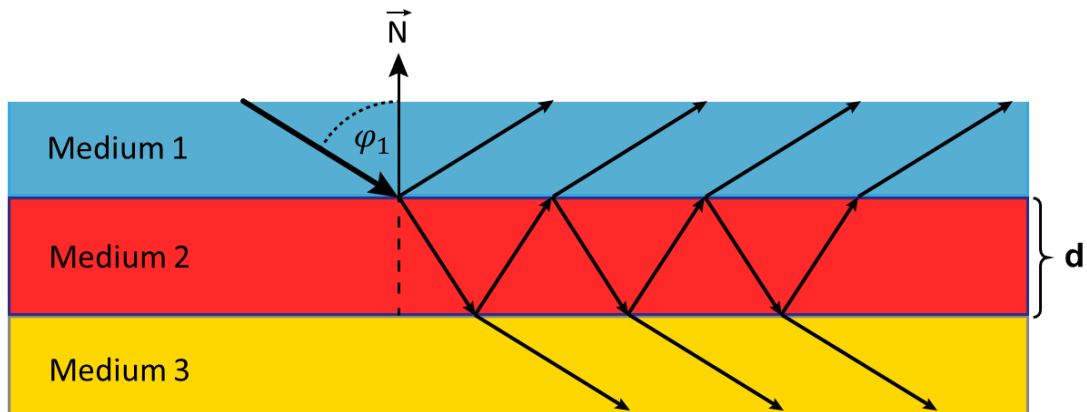


Abbildung 14: Darstellung eines Mehrschichtsystems bestehend aus drei Medien. Das monochromatische Licht trifft in einem Einfallswinkel von  $\varphi_1$  auf die Oberfläche und wird teilweise reflektiert bzw. absorbiert. Aus den Wechselwirkungs-Ereignissen resultiert elliptisch polarisiertes Licht, aus dem die Schichtdicke  $d$  bestimmt werden kann.

In der Ellipsometrie trifft monochromatisches, polarisiertes Licht in einem Einfallswinkel von üblicherweise  $70^\circ$  auf ein Mehrschichtsystem, an dem es zur Brechung der Strahlung kommt (Abbildung 14). Dieses Mehrschichtsystem kann folgendermaßen aufgebaut sein: Luft (Medium 1), SAM (Medium 2) und Substrat (Medium 3).

$$\tan \Psi = \left( \frac{\vec{E}_p^{refl}}{\vec{E}_p^{ein}} \right) / \left( \frac{\vec{E}_s^{refl}}{\vec{E}_s^{ein}} \right) \quad (6)$$

$\Psi$  = Intensitätsänderung,  $\vec{E}_p$  = parallel zur Einfallsebene ausgerichteter vektorieller Anteil,  $\vec{E}_s$  = senkrecht zur Einfallsebene ausgerichteter vektorieller Anteil,  $ein$  = eingestrahlt Licht,  $refl$  = reflektiertes Licht

Als Resultat der Reflexion und Brechung wird das zuvor zirkular polarisierte Licht in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt, welches mit Hilfe eines rotierenden Polarisationsfilters, der den Strahl auf einen Detektor leitet, gemessen werden kann.<sup>[146]</sup>

Aus der Wechselwirkung an der Grenzfläche resultiert eine Intensitätsänderung  $\Psi$  (Gleichung 6) und eine Phasendifferenzänderung  $\Delta$  (Gleichung 7) des reflektierten Strahls (Abbildung 13).

$$\Delta = \left( \delta_p^{refl} - \delta_s^{refl} \right) - \left( \delta_p^{ein} - \delta_s^{ein} \right) \quad (7)$$

$\Delta$  = Phasendifferenz,  $\delta_{p,s}$  = Phase der Komponente zur Einfallsebene ( $p$ : parallel,  $s$ : senkrecht),  $ein$  = eingestrahles Licht,  $refl$  = reflektiertes Licht

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der sogenannte komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}$  der einzelnen Medien des betrachteten Mehrschichtsystems (Gleichung 8).

$$\tilde{n} = n_r - ik \quad (8)$$

$\tilde{n}$  = komplexer Brechungsindex,  $n_r$  = Realteil des Brechungsindex,  $i$  = Imaginärzahl,  $k$  = Absorptionskoeffizient

Dabei trägt die Schichtdicke neben den bereits erwähnten Komponenten einen entscheidenden Anteil zur Polarisation des reflektierten Strahls bei, da das Licht beim Durchlaufen der Monolage je nach Dicke  $d$  der Schicht eine entsprechende Phasendifferenz erfährt.

$$C_\Delta \cdot d = \Delta_{beschichtet} - \Delta_{unbeschichtet} \quad (9)$$

$$C_\Delta = \left( \frac{180}{\pi} \right) \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \right) \cdot \frac{\cos \varphi_1 \cdot \sin^2 \varphi_1 \cdot (\cos^2 \varphi_1 - \alpha) \cdot \left( 1 - \frac{1}{n_{SAM}^2} \right)}{(\cos^2 \varphi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2} \quad (10)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_S^2 - k_S^2}{(n_S^2 + k_S^2)^2} \text{ und } \alpha_1 = \frac{2n_S \cdot k_S}{(n_S^2 + k_S^2)^2}$$

$C_\Delta$  = winkel- und systemabhängige Proportionalitätskonstante,  $d$  = Schichtdicke,  $\varphi_1$  = Einfallswinkel des Strahls,  $\alpha, \alpha_1$  = oberflächenabhängige Konstanten,  $n_{SAM}$  = Brechungsindex der SAM,  $n_S$  = Brechungsindex des Substrats,  $k_S$  = Absorptionskoeffizient des Substrats

Für die Bestimmung der Schichtdicke kann die Näherung von PAUL DRUDE<sup>[147]</sup> angewendet werden, wenn die eingestrahlte Wellenlänge größer als die Dicke der untersuchten Schicht ist. Daraus ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta$  und der Schichtdicke  $d$ , wogegen keine signifikante Änderung für  $\Psi$  nach der Reflexion auftritt und damit vernachlässigt werden kann. Daraus können die Gleichungen 9 und 10 abgeleitet und die Schichtdicke  $d$  mit den Substrat-Parametern bestimmt werden.

### 2.6.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) können reflektierende Oberflächen<sup>[148–150]</sup> untersucht werden, wobei die Identität der Adsorbate und deren Orientierung auf dem Substrat einer SAM bestimmt werden können.<sup>[151–153]</sup> Diese Methode zeichnet sich im Vergleich zu anderen oberflächenanalytischen Verfahren wie der hochauflösenden Elektronenenergieverlust- oder Raman-Spektroskopie durch eine äußerst hohe Sensitivität und Auflösung aus. Zusätzlich können Proben zerstörungsfrei unter Normbedingungen vermessen werden.<sup>[148]</sup>

Eine Bestrahlung der zu untersuchenden Oberflächen mit Licht im infraroten Bereich führt dazu, dass funktionelle Gruppen, welche ein Dipolmoment aufweisen, angeregt werden. Daraus resultiert eine Absorption der IR-Strahlung, wobei die absorbierten Frequenzen bzw. Wellenlängen charakteristisch für funktionelle Gruppen bzw. Bindungen sind. Dementsprechend kann diese Methode in der qualitativen Analytik eingesetzt werden.<sup>[154,155]</sup>

Sind die zu untersuchenden Moleküle an eine metallische Oberfläche angebunden, interagiert das elektrische Feld der Strahlung nicht nur mit den Elektronen der Moleküle,<sup>[149]</sup> sondern es kommt zu einer Wechselwirkung der Elektronendichte des Metalls mit den angeregten Dipoländerungen, wobei die Verwendung von  $p$ -polarisiertem Licht, welches im streifenden Einfall auf die Probe geleitet wird, vorteilhaft ist.<sup>[156]</sup>

Unter Verwendung von  $s$ -polarisiertem Licht wäre der entsprechende elektrische Feldvektor  $\vec{E}_s$  senkrecht zur Oberflächennormalen orientiert, weshalb mit  $s$ -polarisiertem Licht Adsorbate an der Substratoberfläche nicht detektiert werden können. Damit die Molekülschwingungen mittels IRRAS mit größtmöglicher Sensitivität erfasst werden können, sollte bei den Messungen demnach  $p$ -polarisiertes Licht in einem Einfallswinkel zwischen  $65^\circ$  und  $85^\circ$  eingesetzt werden.<sup>[157,158]</sup>

Der elektrische Feldvektor des  $p$ -polarisierten Lichts  $\vec{E}_p$  setzt sich immer aus zwei Komponenten zusammen (Abbildung 15), wobei  $\vec{E}_z$  parallel zur Oberflächennormalen  $\vec{N}$  orientiert ist.

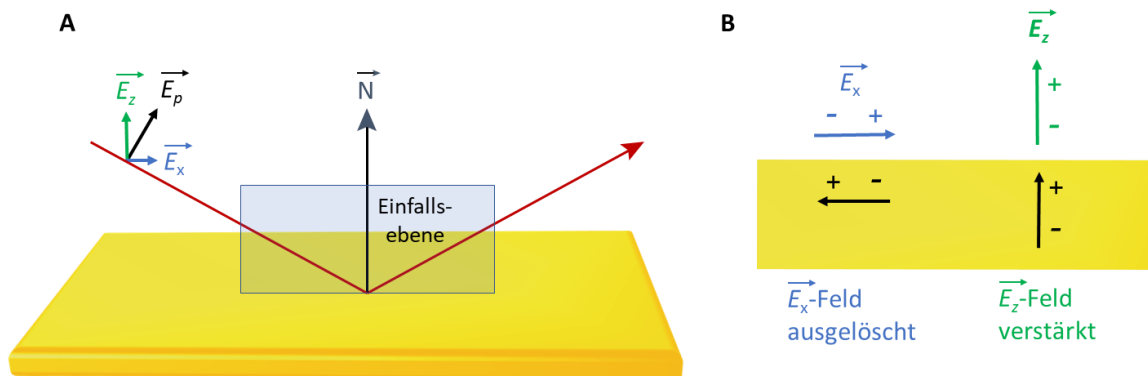


Abbildung 15: **A** Schematische Darstellung eines  $p$ -polarisierten Lichtstrahls, dessen elektrischer Feldvektor  $\vec{E}_p$  aus den Anteilen  $\vec{E}_z$  sowie  $\vec{E}_x$  zusammengesetzt ist. **B** Das elektrische Feld  $\vec{E}_x$  ist parallel zur Oberfläche ausgerichtet und wird durch die entstandenen Bildladungen ausgelöscht. Im umgekehrten Fall resultiert eine Verstärkung der senkrecht zur Oberfläche orientierten Komponente  $\vec{E}_z$ .

Dadurch resultiert eine konstruktive Wechselwirkung der Bildladungen im Metall mit dem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}_z$ . Der Anteil  $\vec{E}_x$  hingegen ist senkrecht zu  $\vec{N}$  ausgerichtet, sodass sich die elektrischen Felder gegenseitig auslöschen. Daraus kann die Auswahlregel für metallische Oberflächen abgeleitet werden, welche besagt, dass nur die Schwingungen zu den Signalintensitäten des Absorptionsspektrums beitragen, deren Übergangsdipolmomente Komponenten senkrecht zur Oberfläche haben.<sup>[148]</sup>

Mit Hilfe dieser Auswahlregel für metallische Oberflächen ist IRRAS eine gängige Methode, um die Orientierung von Molekülen auf reflektierenden Oberflächen abzuschätzen. Dabei werden die relativen Signalintensitäten eines IRRA-Spektrums mit den Signalintensitäten eines IR-Spektrums der jeweiligen Reinsubstanz verglichen.<sup>[148,159]</sup>

### 2.6.3 Abgeschwächte Totalreflexion

Das Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) ermöglicht es, intensive Reflexionsspektren schwach absorbierender Proben zu erzeugen, wobei ein IR Strahl unterhalb des sogenannten Grenzwinkels durch einen IR-durchlässigen Kristall geleitet wird. ATR-

Bauelemente bestehen aus mechanisch und thermisch stabilen Materialien wie Diamant, Silizium oder Germanium, die einen hohen Brechungsindex aufweisen. Ein Beispiel eines ATR-Aufbaus ist Abbildung 16 (links) dargestellt, wobei ein IR-Strahl durch einen Germanium-Kristall geleitet wird. Durch Reflexionsereignisse innerhalb eines ATR-Kristalls entstehen an der Oberfläche evaneszente Wellen (Abbildung 16, rechts), die mit einer zu untersuchenden Probe, die sich auf dem Kristall befindet, wechselwirken. Nach dem Austreten des reflektierten IR-Strahls aus dem Kristall können die Informationen der Probe mit Hilfe eines Detektors erhalten werden.<sup>[160,161]</sup>

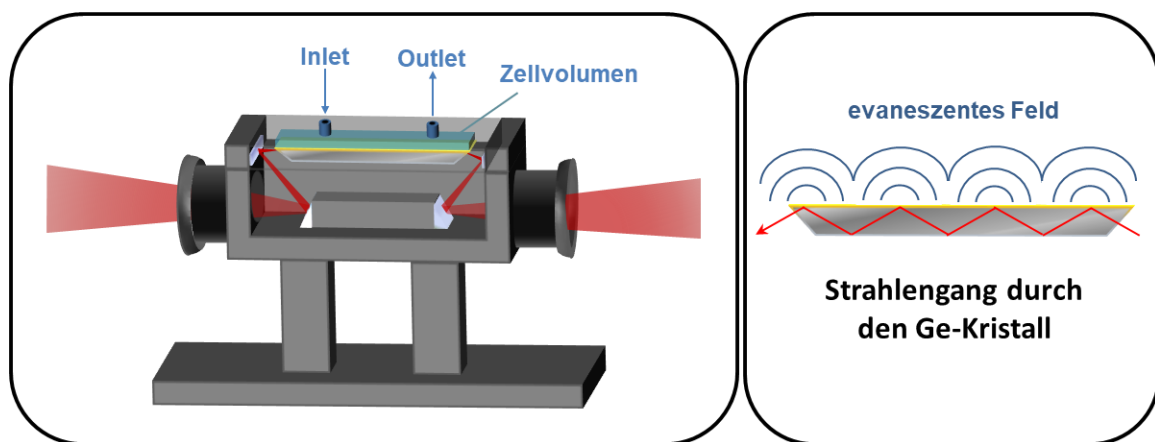


Abbildung 16: Messaufbau einer ATR-Einheit (hier in Kombination mit einer Flusszelle), wobei ein IR-durchlässiger Germanium-Kristall verwendet wird. An der Oberfläche entsteht durch Reflexionsereignisse ein sogenanntes evaneszentes Feld (rechts), welches mit einem Analyten wechselwirken kann.

#### 2.6.4 Kontaktwinkel-Goniometrie

Um die Energetik von Oberflächen zu untersuchen, kann die Methode der Kontaktwinkel-Goniometrie herangezogen werden.<sup>[162]</sup> Bei dieser zerstörungsfreien Analyse wird ein Tropfen einer Flüssigkeit (meist Wasser) vorsichtig mit Hilfe einer Spritze auf eine Probe platziert.<sup>[163]</sup> Die Form des auf der Oberfläche sichtbaren Flüssigkeitstropfens ist dabei von möglichen Interaktionen mit der Festkörperoberfläche (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen), aber auch von der Rauigkeit der Oberfläche abhängig. Für die Bestimmung des Kontaktwinkels  $\theta$  wird üblicherweise die Silhouette des Tropfens im Gegenlicht mit Hilfe einer Mikroskop-Kamera, welche seitlich am Probenstisch montiert ist, aufgenommen.

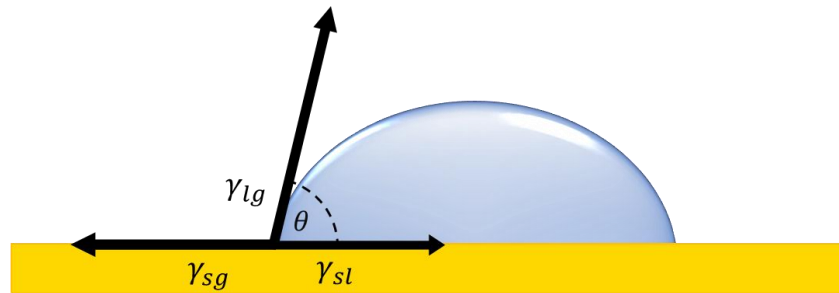


Abbildung 17: Darstellung eines Flüssigkeitstropfens, der sich auf einer Oberfläche befindet.<sup>[144]</sup> Mit Hilfe der Grenzflächenspannungen an den Übergängen fest-flüssig  $\gamma_{sl}$ , flüssig-gasförmig  $\gamma_{lg}$  (Oberflächenenergie) und fest-gasförmig  $\gamma_{sg}$  (Oberflächenspannung) kann der Kontaktwinkel  $\theta$  errechnet werden.

Experimente auf Proben mit homogenen und glatten Oberflächen können dann mit der sogenannten YOUNG-Gleichung<sup>[164]</sup> (Gleichung 11) ausgewertet werden, wobei die Grenzflächenspannungen an den Übergängen fest-flüssig  $\gamma_{sl}$ , flüssig-gasförmig  $\gamma_{lg}$  (Oberflächenenergie) und fest-gasförmig  $\gamma_{sg}$  (Oberflächenspannung) berücksichtigt werden.<sup>[163]</sup>

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (11)$$

$\theta$  = Kontaktwinkel,  $\gamma$  = Grenzflächenspannung (sg: zwischen fester und gasförmiger Phase, sl: zwischen fester und flüssiger Phase, lg: zwischen flüssiger und gasförmiger Phase)

Der Kontaktwinkel  $\theta$  ergibt sich dann, indem eine Tangente ( $\lambda_{lg}$ ) ausgehend vom Ursprung der Dreiphasengrenze an den Wassertropfen angelegt und der Winkel zwischen dieser Tangente und der Festkörperoberfläche bestimmt wird. Je größer der daraus resultierende Kontaktwinkel  $\theta$ , desto hydrophober ist die untersuchte Festkörperoberfläche. Im Allgemeinen gilt eine Oberfläche bis zu einem Kontaktwinkel von  $90^\circ$  als hydrophil. Octanthiol (OT) bildet auf Gold bspw. eine hydrophobe Oberfläche mit einem Wasserkontaktwinkel von  $106^\circ$ ,<sup>[165]</sup> wohingegen aus Nitril-terminierten SAMs aufgrund der leichten Polarisierbarkeit der CN-Substituenten hydrophile Schichten mit  $\theta \approx 70^\circ$  resultieren.<sup>[166]</sup>

### 2.6.5 Messung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit  $\Phi$  stellt eine der wichtigsten Eigenschaften von Oberflächen dar, und kann mit Hilfe einer sogenannten KELVIN-Sonde gemessen werden. Die KELVIN-Sonde besteht mit einer sehr hohen Sensitivität, wobei die Austrittsarbeit in wenigen Sekunden mit einer Genauigkeit von 0.1 mV bestimmt werden kann.<sup>[167]</sup> ZISMAN *et al.* entwickelten 1932 erstmals einen Messaufbau mit einer vibrierenden Referenzschicht,<sup>[168]</sup> der in den folgenden Jahrzehnten weiter optimiert wurde.<sup>[169–171]</sup> Ein großer Vorteil der Austrittsarbeitsmessung mittels KELVIN-Sonde im Vergleich zu photoelektrischen oder thermischen Methoden<sup>[172]</sup> ist ihre vielfältige und simple Anwendung. Dementsprechend können eine Vielzahl an leitenden Materialien zerstörungsfrei unter Normbedingungen sowie in unterschiedlichen Temperatur- und Druckbereichen untersucht werden.<sup>[167]</sup> Das Messprinzip beruht auf der Ausbildung eines Plattenkondensators, der allgemein aus zwei leitenden Oberflächen besteht, die über ein Dielektrikum (z. B. Luft) voneinander abgeschirmt sind.<sup>[169,173]</sup> Häufig wird als Referenzelektrode ein Goldnetz verwendet (Abbildung 18, B).<sup>[167]</sup> Die zu untersuchende Oberfläche wird möglichst dicht an die Referenzelektrode angenähert, woraus ein Kontaktpotential  $U$  innerhalb des Kondensators aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten  $\Phi_{SAM}$  bzw.  $\Phi_{KS}$  resultiert (Abbildung 18, A).

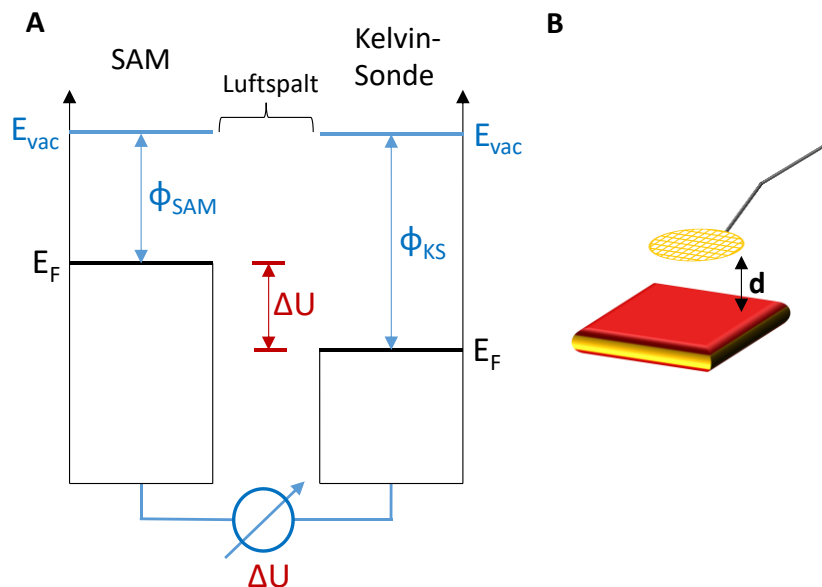


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Austrittsarbeitsmessung mittels KELVIN-Sonde (A): Die zu untersuchende SAM@Substrat mit einer definierten Austrittsarbeit  $\Phi_{SAM}$  ist über einen Luftspalt von der Referenzelektrode der KELVIN-Sonde getrennt. Die Referenzelektrode mit der Austrittsarbeit  $\Phi_{KS}$  wird mit Hilfe eines piezoelektrischen Elements zum Schwingen angeregt, sodass eine periodische Änderung des Abstands  $d$  (B) der beiden Oberflächen zueinander resultiert. Bei unveränderter Kontaktspannung  $U$  wird dadurch ein Wechselstrom erzeugt, welcher mit Hilfe einer Gegenspannung kompensiert wird.  $E_{vac}$ : Vakuumenergie,  $E_F$ : FERMI-Energie.

Moderne Geräte regen die Referenzelektrode mit Hilfe eines Piezoaktors durch Anlegen einer Wechselfspannung zum Schwingen an, was eine periodische Veränderung der Kapazität des Plattenkondensators zur Folge hat.<sup>[167]</sup> Die Kapazität eines Plattenkondensators kann durch den Quotienten aus Ladung und Spannung definiert werden (Gleichung 12).<sup>[174]</sup>

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d} = \frac{Q}{U} \quad (12)$$

$C$  = Kapazität des Plattenkondensators,  $\varepsilon_0$  = elektrische Feldkonstante,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante,  $A$  = Fläche,  $d$  = Abstand der Platten zueinander,  $Q$  = Ladung,  $U$  = Kontaktspannung

$$I = \Delta C \cdot U = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{\Delta d} \cdot U \quad (13)$$

$I$  = Stromfluss,  $C$  = Kapazität des Plattenkondensators,  $U$  = Kontaktspannung,  $\varepsilon_0$  = elektrische Feldkonstante,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante,  $A$  = Fläche,  $\Delta d$  = variabler Abstand der Platten zueinander.

Wird nun der Abstand der beiden Platten durch die oszillierende Referenzelektrode bei konstanter Kontaktspannung variiert, resultiert ein Wechselstrom (Gleichung 13).<sup>[175]</sup>

Dieser Wechselstrom kann durch Anlegen einer Gegenspannung auf null reguliert werden, woraus sich direkt das Kontaktpotential der Probe bestimmen lässt.<sup>[169,173]</sup> Da die Austrittsarbeit relativ zur verwendeten Referenzelektrode bestimmt wird, sind Referenzmessungen mit Oberflächen bekannter Austrittsarbeit wie bspw. 1-Hexadecanithiol auf Gold (4.3 eV<sup>[176]</sup>) sinnvoll, um daraus die absoluten Werte der Proben zu errechnen. Ebenso kann die Änderung der Austrittsarbeit bei Exposition zu Analyten aus der Gasphase genutzt werden, um Sensoroberflächen zu untersuchen.

## 2.6.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) liefert Erkenntnisse aus den oberen Schichten einer Oberfläche. Die maximale Informationstiefe dieser Methode beträgt hierbei etwa 10 nm, was dem gängigen Bereich der Schichtdicke einer SAM entspricht.<sup>[177]</sup> Das Messprinzip basiert auf dem photoelektrischen Effekt, wobei monochromatische Röntgenstrahlung auf die Probe geleitet wird. Durch Anregungsenergien im Bereich von 100 eV bis 1500 eV können selbst Kern-nahe Elektronen angeregt werden. XPS ermöglicht die



Detektion nahezu aller Elemente (außer Helium und Wasserstoff) bei gleichzeitig hohen Selektivitäten sowie Sensitivitäten. Aus den gemessenen kinetischen Energien lassen sich die Bindungsenergien der angeregten Elektronen berechnen.<sup>[177]</sup> Die Signalpositionen der erhaltenen Spektren sind dabei elementspezifisch und abhängig vom Oxidationszustand sowie der chemischen Umgebung.<sup>[178]</sup> Der allgemeine Aufbau eines XP-Spektrometers enthält eine Röntgenquelle, einen Energieanalysator, welcher die kinetischen Energien der Elektronen bestimmt, und einen Detektor, mit welchem die Elektronen entsprechend ihrer Energie gezählt werden. Die gebräuchlichsten Photonenquellen stellen Magnesium- ( $MgK_{\alpha} = 1253.6 \text{ eV}$ ) bzw. Aluminium-Anoden ( $AlK_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$ ) dar.<sup>[177]</sup> Hocho aufgelöste XP-Spektren können ausschließlich mittels Synchrotron erhalten werden, dass es ermöglicht, die Anregungsenergie über einen weiten Bereich präzise einzustellen. Gängige Spektrometer sind hingegen auf die Linien der eingebauten Anodenmaterialien beschränkt.<sup>[179]</sup> Die Packungsdichten sowie Schichtdicken von SAMs können schließlich über die Vermessung von Referenzschichten und dem Vergleich der Banden-Intensitäten der Proben abgeschätzt werden.<sup>[19]</sup>

### 2.6.7 NEXAFS

Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*near edge x-ray absorption fine structure*, NEXAFS) bietet eine oberflächenanalytische Methode zur Untersuchung der Kipp- und Twistwinkel (Abbildung 19) von Molekülen, wenn diese an einem Substrat angebunden sind.<sup>[180,181]</sup>

Dabei werden Elektronenübergänge aus *s*-Orbitalen in antibindende Molekülorbitale analysiert. Die Anregung der Elektronen erfolgt mit Röntgenstrahlung, deren Photonenenergie während der Messung variiert wird, sodass die NEXAFS-Spektren an einem Synchrotron aufgenommen werden müssen (vgl. Kapitel 2.6.6).<sup>[179]</sup> Je nach zu untersuchendem Element werden unterschiedliche Energie-Bereiche gewählt, wobei für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor weiche Röntgenstrahlung im Bereich 100 eV bis 700 eV verwendet wird. An der sogenannten Röntgenabsorptionskante wird die Energie erreicht, die nötig ist, um ein kernnahes Elektron anzuregen.<sup>[182]</sup> Um die Oberflächenempfindlichkeit der Methode zu erhöhen, kann die Absorption indirekt im sogenannten *partial electron yield* Modus gemessen werden, wobei Elektronen mittels Bremsstrahlung aus einem ausgewählten Bereich (z. B. einer Materialoberfläche) bis zu einer Tiefe von 3 nm detektiert werden können.

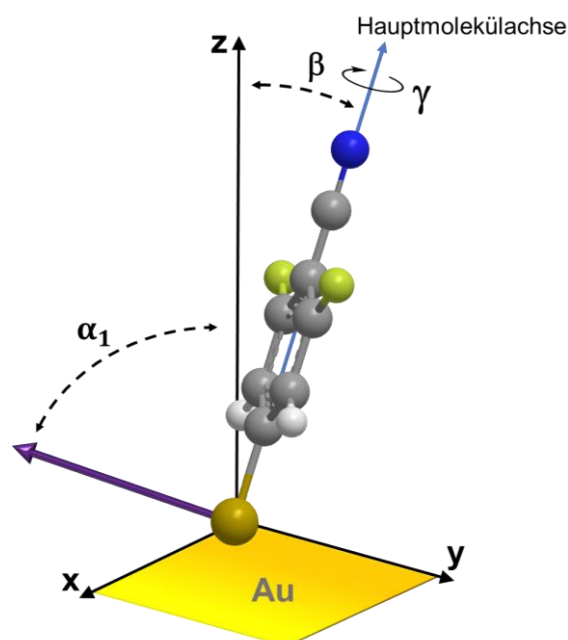


Abbildung 19: Darstellung eines an einer Goldoberfläche angeordneten Moleküls mit den entsprechenden Kippwinkeln  $\alpha$  und  $\beta$  sowie dem Twistwinkel  $\gamma$ .

Dies verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und eignet sich besonders für die Erforschung von SAMs.<sup>[182]</sup> Informationen über die Orientierung der Adsorbate können mit Hilfe der räumlichen Ausrichtung der antibindenden Molekülorbitale erhalten werden. Besonders exponierte Nitrilsubstituenten an einem Aromaten eignen sich zur Bestimmung von Kipp- und Twistwinkeln, da diese Gruppe zwei zueinander senkrecht stehende  $\pi^*$ -Orbitale besitzt, die aufgrund der Hybridisierung mit den  $\pi^*$ -Orbitalen eines entsprechenden Phenylrings entweder senkrecht oder parallel zum aromatischen System ausgerichtet sind.<sup>[183,184]</sup> Dabei werden die Einstrahlwinkel in Bezug auf die Oberfläche variiert ( $90^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $20^\circ$ ). Das Spektrum bei  $55^\circ$  (magischer Winkel) dient als Referenz, da hier winkelabhängige Effekte ausgeschlossen werden können. Die Differenz der Spektren, welche bei einem Winkel von  $90^\circ$  (normaler Einfall) bzw.  $20^\circ$  (streifender Einfall) aufgenommen werden, liefern Intensitätsunterschiede, die die Berechnung der Kipp- bzw. Twistwinkel zulassen.<sup>[180,181]</sup> Für eine präzisere Abschätzung der Orientierung von Molekülen auf einer Substratoberfläche werden häufig weitere Informationen aus bspw. Röntgenstrukturanalysen der Ausgangsstoffe miteinbezogen.<sup>[19]</sup>

### 2.6.8 Core-Hole-Clock-Methode

Die sogenannte *Core-Hole-Clock-Methode* (CHC-Methode) liefert wichtige Erkenntnisse über Ladungstransfer-Eigenschaften von dünnen Schichten.<sup>[185,186]</sup> Dabei werden Rumpfelektronen der zu untersuchenden Probe mittels Photoabsorption angeregt, woraufhin ein weiteres Elektron mit geringerer Bindungsenergie das Rumpfloch besetzt.<sup>[187,188]</sup> Die daraus resultierende Energie wird in Form eines AUGER-Elektrons freigesetzt, welches detektiert werden kann.<sup>[186]</sup> Bei der CHC-Methode wird weiche Röntgenstrahlung eingestrahlt und damit Kern-nahe Elektronen angeregt. Die entstandenen Kernlöcher sind durch sehr kurze Lebenszeiten charakterisiert, die üblicherweise im Bereich von wenigen Femtosekunden liegen.<sup>[189,190]</sup>

Prinzipiell sind mehrere Prozesse denkbar (Abbildung 20): Das angeregte Elektron kann nicht-resonant aus der Oberfläche austreten oder aus einem besetzten Valenzniveau emittiert werden. Im letzteren Fall besteht die Möglichkeit, dass ein Valenzelektron das entstandene Kernloch besetzt und die dabei freigesetzte Energie das bereits angeregte Elektron aus der Oberfläche vollständig herauslöst (*participator decay*). In einem ähnlichen Prozess fällt ein Valenzelektron in das Kernloch und ein weiteres Valenzelektron überwindet die Austrittsarbeit, sodass das zuvor Kern-nahe Elektron im angeregten Zustand verbleibt (*spectator decay*). Ein spezieller Fall tritt auf, wenn Adsorbate mit Röntgenstrahlung untersucht werden. Hierbei kann das angeregte Elektron auf die leitende Oberfläche übertragen werden (*electron transfer*), wenn die Energie des angeregten Elektrons größer als das FERMI-Niveau (siehe Kapitel 2.1) des Metalls ist.<sup>[187,188,191]</sup>

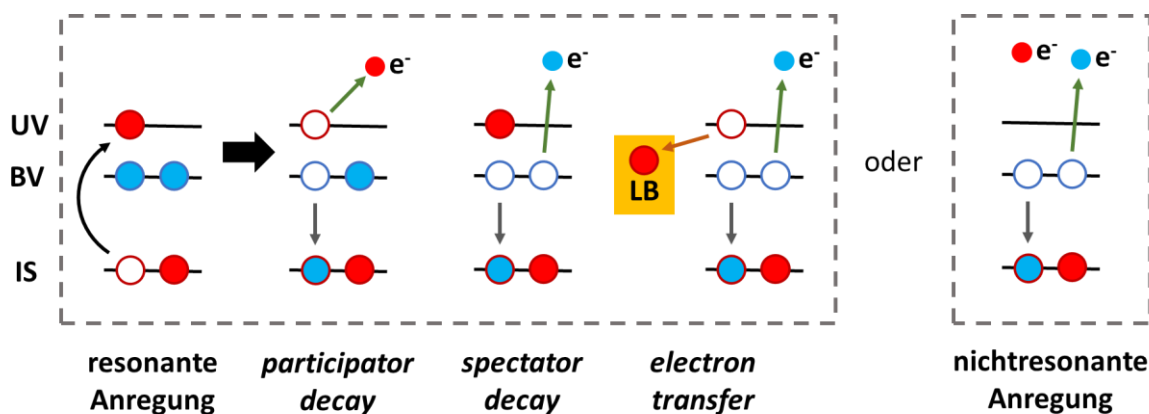


Abbildung 20: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse nach einer resonanten Anregung von Elektronen aus einer inneren Schale (IS). *Participator decay*: Ein Elektron aus einem besetzten Valenzniveau (BV) fällt in das entstandene Kernloch und das zuvor angeregte Elektron wird freigesetzt. *Spectator decay*: Ein Elektron aus BV besetzt das Kernloch und ein weiteres Elektron aus dem identischen Energieniveau wird aus der Probe herausgelöst. *Electron transfer*: Wird ein Elektron über das FERMI-Niveaus des Metalls angeregt, wird es auf die Oberfläche (LB: Leitungsband) übertragen. Hohle Kreise stellen Löcher dar.<sup>[188]</sup>

Alle möglichen Prozesse liefern charakteristische spektrale Signaturen, wobei ein Vergleich der Intensitäten die Bestimmung der Lebensdauer des *electron transfers* zulässt, aus der wichtige Informationen der Dynamik des Elektronentransfers innerhalb einer SAM erhalten werden können. Dafür sind Referenzmessungen notwendig, bei denen ein Spektrum nicht-resonanter AUGER-Elektronen sowie ein Spektrum mit einer Vergleichsprobe aufgenommen wird, um daraus eine Zuordnung der resultierenden Banden der Probemessungen den einzelnen Prozessen zuordnen zu können. Als Referenz werden hierbei die Photonenenergien von reinen Resonanzspektren der entsprechenden NEXAFS-Daten einer bekannten Monolage (z.B. ein Nitril-terminiertes Terphenylthiol auf einer Goldoberfläche), bei der die Wahrscheinlichkeit eines Elektronentransfers gering ist, herangezogen.

Die Elektronentransfer-Zeiten können daraufhin mit Gleichung 14 errechnet werden.

$$\tau_{ET} = \frac{\tau_{Kern}(1 - P_{ET})}{P_{ET}} \quad (14)$$

$\tau_{ET}$  = Elektronentransfer-Zeit,  $\tau_{Kern}$  = Lebensdauer des Rumpflochs,  $P_{ET}$  = Anteil der Elektronentransfer-Ereignisse

Erfassbare Elektronentransfer-Zeiten liegen in einem Bereich von  $0.1 \tau_{Kern} < \tau_{ET} < 10-20 \tau_{Kern}$ , wobei  $\tau_{Kern}$  abhängig von der angeregten Kernschale ist.<sup>[192]</sup> Besonders Nitrilgruppen eignen sich zur Untersuchung des dynamische Ladungstransfers, da an deren Stickstoffatomen Kern-nahe Elektronen gezielt angeregt werden können. In bisherigen Veröffentlichungen wurde beobachtet, dass  $\tau_{ET}$  stark vom molekularen Rückgrat der jeweiligen Monolage abhängig ist und dementsprechend eine gezielte Veränderung der molekularen Struktur eine Anpassung der Elektronentransfer-Zeiten ermöglichen sollte.<sup>[186,191,193–195]</sup>

## 3 Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

### 3.1 Projektmotivation

Die Überwachung der Raumluft sowie Atmosphäre ist aufgrund der ständig steigenden Bevölkerungszahlen und der damit verbundenen Erhöhung der Luftverschmutzung stets im Fokus aktueller Forschung.<sup>[120,196–200]</sup> Auch kleinste Konzentrationen an leicht flüchtigen organischen Verbindungen können auf Dauer gesundheitsschädigend wirken und schwerwiegende Erkrankungen verursachen,<sup>[201–203]</sup> weshalb eine stetige Weiterentwicklung neuer Sensortechnologien mit immer niedrigeren Nachweisgrenzen bei gleichzeitig hoher Selektivität essentiell bleibt. So existieren zwar Analysemethoden auf Basis von optischen Gassensoren oder Massenspektrometrie, welche eine präzise Bestimmung von Gasmolekülen im *sub*-ppm-Bereich zulassen, jedoch sind diese vergleichsweise teuer und für den alltäglichen Gebrauch wenig praktikabel.<sup>[204]</sup> Im Vergleich dazu sind chemische Festkörper-Gassensoren weit verbreitet, aber aufgrund irreversibler Reaktionen des Sensormaterials mit einem entsprechenden Analyten kurzlebig.<sup>[204]</sup> Gassensoren besitzen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten: Sie können als Brandmelder, zur Detektion von Lecks in der Industrie oder zur Kontrolle von Belüftungssystemen eingesetzt werden,<sup>[205]</sup> wobei die Miniaturisierung der Sensoren stetig voranschreitet.<sup>[200]</sup>

Besonders die selektive Detektion von Benzol, welches ein häufig anzutreffender Kohlenwasserstoff ist und aufgrund dessen kanzerogener Wirkung strikt reguliert wird, gestaltet sich äußerst schwierig. So weist das Molekül eine besonders geringe chemische Reaktivität auf und besitzt kein Dipolmoment, sodass neue Messprinzipien entwickelt werden müssen. Zudem tritt es selten allein auf, sondern vergesellschaftet mit anderen Kohlenwasserstoffen, wobei insbesondere Toluol zu erwähnen ist. In diesem Projekt wurde eine neue Sensortechnologie untersucht, welche eine Detektion von Benzol auf Basis von SAMs als gassensitive Schichten ermöglichen soll. Zuvor konnten bereits YUAN *et al.*<sup>[133]</sup> durch Verwendung einer 4-Amino-*N*-methylphthalimid- (ANMP-) terminierten SAM eine Wechselwirkung mit Benzolmolekülen nachweisen, wobei eine reversible Interkalation in die gassensitive Schicht durch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen (siehe Kapitel 2.4) vermutet wurde. Zur Detektion des Benzols wurde die Austrittsarbeitsänderung gemessen, die durch eine Änderung des effektiven Feldes der Oberfläche während der Interaktion mit den

Analytmolekülen hervorgerufen wird. Entscheidend hierbei könnte eine Umorientierung der Moleküle auf der Oberfläche sein, welche einen signifikanten Einfluss auf das Dipolmoment und damit auf die Austrittsarbeit haben sollte (siehe Kapitel 2.1). Zunächst wurde im Arbeitskreis Terfort die von YUAN *et al.*<sup>[133]</sup> beschriebene gassensitive Schicht reproduziert, um deren Effizienz bei der Benzol-Detektion zu evaluieren. Mittels IRRAS sowie Ellipsometrie stellte sich heraus, dass bei der Verwendung der veröffentlichten Präparations-Methode die dabei durchgeführten Oberflächenreaktionen ungeordnete Sensor-Schichten bildeten. Dementsprechend wurde als alternative Vorgehensweise der gesamte Präkursor mit Ankergruppe, *Spacer* und Kopfgruppe vor der Anbindung an Gold synthetisiert, woraus hochgeordnete SAMs resultierten. Begasungsexperimente mit Benzol-Luft-Gemischen lieferten für beide Präparations-Varianten jedoch nur zuverlässige Signale ab Benzolkonzentrationen von etwa 1000 ppm aufwärts, sodass die in der Literatur beschriebene Nachweisgrenze (500 ppb) nicht bestätigt werden konnte.<sup>[133]</sup>

## 3.2 Projektinhalt

### 3.2.1 Optimierung der dipolaren Kopfgruppe

Auf Grundlage der bisherigen Erkenntnisse unserer Arbeitsgruppe sollten in diesem Projekt neben der ANMP-Kopfgruppe zunächst weitere dipolare Substituenten untersucht werden, um deren Auswirkung auf die Austrittsarbeit während der Begasung mit einem Benzol-Luft-Gemisch zu evaluieren. Hierbei wurden Funktionalitäten wie z.B. Cyano-, Trifluormethyl- oder Nitro-Gruppen gewählt, welche laut Literatur<sup>[206]</sup> besonders starke Dipolmomente aufweisen. Als Vergleich sollte zusätzlich ein Methyl-Rest eingeführt werden, dessen Dipolmoment im Vergleich zu den anderen Substituenten gegensätzlich ausgerichtet ist. Für alle Präkursoren wurden ähnlich lange aliphatische *Spacer* eingeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

Die herzustellenden, nicht-fluorierten Verbindungen (**1a-1c**, Abbildung 21) basieren auf Propylamin- (PA-) *Spacern*, wohingegen für die Darstellung der hochfluorierten Zielmoleküle (**2a-2d**, Abbildung 21) aus synthesespezifischen Gründen Cystamin- (CA-) *Spacer* gewählt wurden. Hochfluorierte Aromaten stellen für die potenzielle Verwendung in Benzol-sensitiven Schichten eine besonders interessante strukturelle Einheit dar, da diese, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, die Elektronendichte des aromatischen Systems verringern und so eine stärkere

Interaktion mit Benzol aufgrund von Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen eingehen sollten.

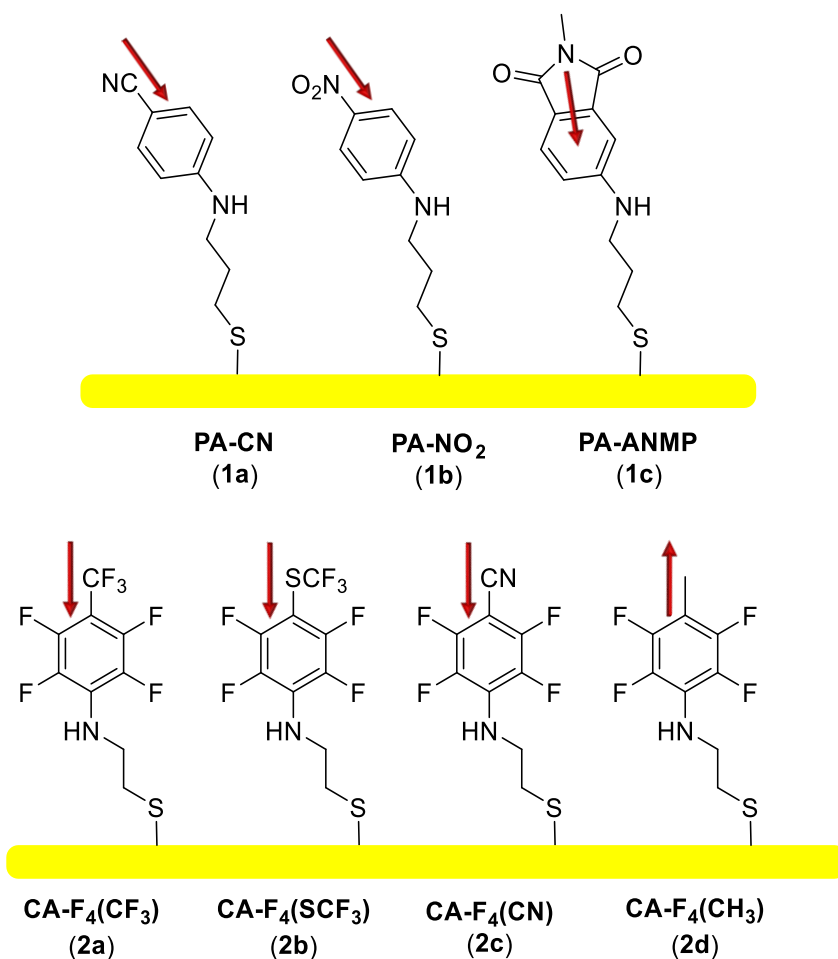
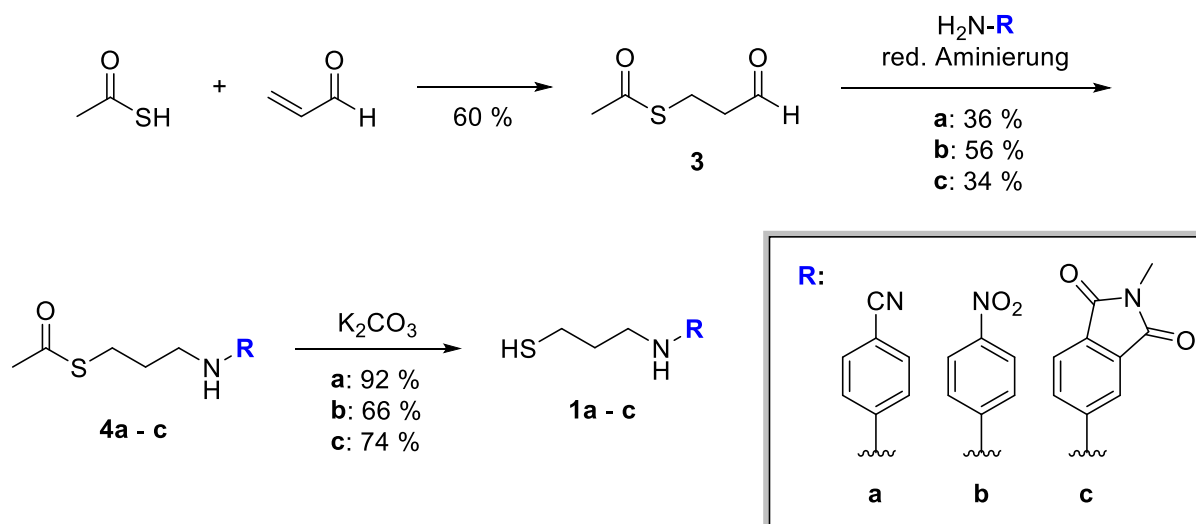


Abbildung 21: Darstellung der herzustellenden, gassensitiven Schichten auf Basis von nicht-fluorierten (**1a-1c**) sowie hochfluorierten (**2a-2d**) aromatischen Systemen. Alle Präkursoren tragen außerdem Substituenten, welche starke Dipolmomente in dem Rückgrat induzieren. Die roten Pfeile geben dabei die Richtung der Dipolmomente an. PA: abgeleitet von „Propylamin“; CA: abgeleitet von „Cystamin“.

#### 3.2.1.1 Synthese der Präkursoren

Zunächst mussten geeignete Synthesestrategien für die Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen **1a-c** bzw. **2a-d** evaluiert werden, wobei kommerziell erhältliche Grundbausteine der Kopfgruppen als Ausgangsmaterialien gewählt wurden. Demnach sollten die nicht-fluorierten Moleküle **1a-c** von den entsprechenden Aminen ausgehend synthetisiert werden (Schema 2). Die benötigte Ankergruppe **3** konnte in einer einfachen Additions-Reaktion von Acrolein mit Thioessigsäure nach einer bekannten Vorschrift<sup>[207]</sup> hergestellt und daraufhin in

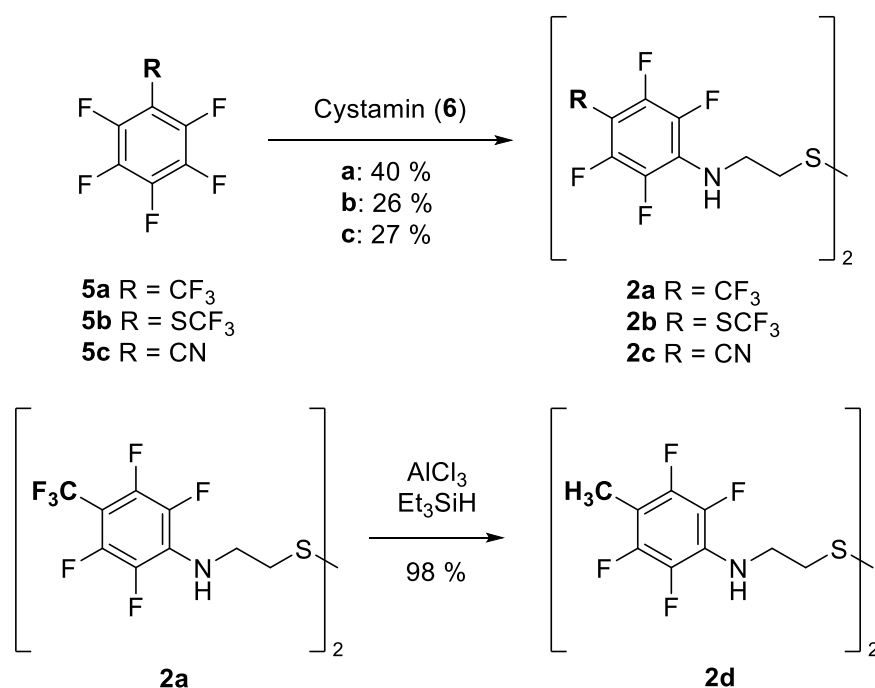
einer reduktiven Aminierung mit den Aminen umgesetzt werden, wobei gemäß der Synthesevorschrift von ABDEL-MAGID *et al.*<sup>[208]</sup> Natriumtriacetoxyborhydrid als Reduktionsmittel verwendet wurde. Die basenlabilen Acetyl-Schutzgruppen der daraus resultierenden Verbindungen **4a-c** konnten unter Einwirkung von Kaliumcarbonat erfolgreich abgespalten werden und **1a-c** wurden nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel als Reinstoffe erhalten.



Schema 2: Syntheseroute zur Darstellung der Zielmoleküle **1a-c** über eine reduktive (red.) Aminierung von **3** mit den entsprechenden Aminen. Die Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen erfolgt im basischen Milieu.

Hochfluorierte Aromaten ermöglichen nukleophile Substitutionsreaktionen,<sup>[209–211]</sup> weshalb die Präkursoren **2a-2d** mit entsprechenden elektronenarmen Aryl-Verbindungen **5a-c** synthetisiert (Schema 3) wurden. Die Freisetzung des benötigten Nucleophils Cystamin (**6**) erfolgte nach einer literaturbekannten Prozedur<sup>[212]</sup> durch Neutralisation von Cystamindihydrochlorid mit Natronlauge. Für die Darstellung der Verbindung **2b** wurde Pentafluorthiophenol mit TOGNI-Reagenz II, welches eine elektrophile Trifluormethylierung an SH-Funktionalitäten erlaubt, nach einem modifizierten Literaturprotokoll umgesetzt.<sup>[213]</sup> Das Cystamin-Derivat **2d** konnte durch Defluorierung mit Aluminiumchlorid und Hydrierung mit Triethylsilan (Et<sub>3</sub>SiH) in Anlehnung an eine Vorschrift von VOL'PIN *et al.*<sup>[214]</sup> selektiv in das entsprechende CH<sub>3</sub>-derivatisierte Produkt überführt werden. Alle gewünschten Zielmoleküle wurden in hoher Reinheit mittels Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert.





Schema 3: Synthese der perfluorierten Cystamin-Derivate **2a-2c** (oben) mit verschiedenen dipolaren Kopfgruppen. Durch eine Reduktion von **2a** konnte Zielverbindung **2d** hergestellt werden (unten).

### 3.2.1.2 Charakterisierung der Sensorschichten

Die Sensorschichten wurden, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, hergestellt und mittels Ellipsometrie sowie IRRAS charakterisiert. Da die nicht-fluorierten und hochfluorierten Präkursoren jeweils ähnliche Orientierungen auf den Goldsubstraten aufwiesen, werden im Folgenden nur die Monolagen der Moleküle **PA-CN (1a)** sowie **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** diskutiert. Dabei wurden jeweils drei charakteristische Schwingungsmoden ausgewählt, um die Orientierungen der Moleküle auf der Oberfläche abzuschätzen. Eine detaillierte Auswertung der IR-Spektren der SAMs aus **2a** bis **2d** befindet sich in Kapitel 4.2.1.2. Die IR-Spektren bzw. ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken von **1b** bzw. **1c** können dem Anhang entnommen werden.

#### Abscheidung von **PA-CN (1a)**

Nach Abscheidung der Verbindung **PA-CN (1a)** auf einer Goldoberfläche wurde eine Schichtdicke von  $1.23 \pm 0.02$  nm gemessen. Der Vergleich mit der theoretisch maximal

möglichen Schichtdicke von 1.28 nm deutete daraufhin, dass sich eine Monolage bildete und sich die Moleküle annähernd aufrecht auf der Oberfläche orientierten.

Die Schwingung **a** (Abbildung 22) resultiert aus einer NH-Streckschwingung, welche nach der Abscheidung nahezu vollständig ausgelöscht ist, da in einem IRRA-Spektrum lediglich Schwingungen mit anteiligem senkrechten Übergangsdipolmoment erfasst werden. Die CN-Streckschwingung **b** bei ca.  $2250\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 22) und die CC-Gerüstschwingung **c** (Abbildung 22) waren im IRRA-Spektrum hingegen noch sichtbar.

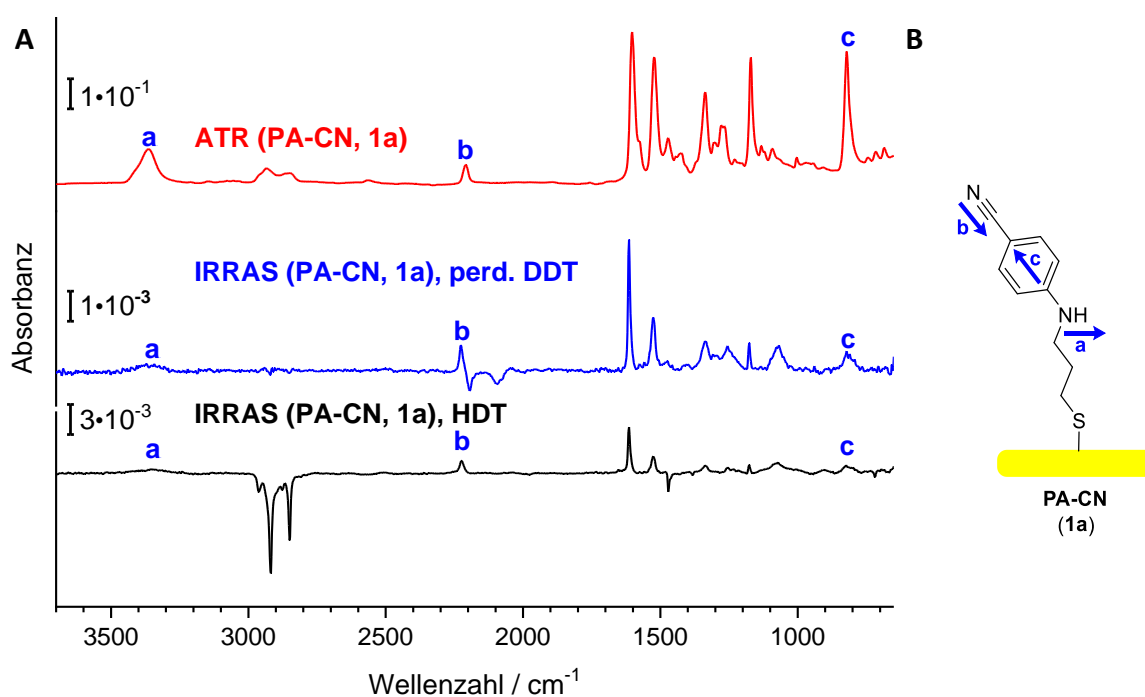


Abbildung 22: **A** Vergleich des ATR-Festkörper-Spektrums mit den erhaltenen IRRA-Spektren der SAM von **PA-CN (1a)**. Es wurde zusätzlich ein IRRA-Spektrum mit einem Hexadecanthiolat-(HDT-) Background aufgenommen, da das Signal der Schwingung **b** mit den Signalen des perde. DDT- (perdeuterierten Dodecathiolat-) Backgrounds überlappten; **a** =  $\nu(NH)_{\perp}$ , **b** =  $\nu(CN)_{\parallel}$ , **c** =  $(CC)_{Gerüst,\parallel}$ . **B** Ausrichtung der Schwingungen **a-c** von Molekül **PA-CN (1a)** auf der Goldoberfläche. Die Pfeile geben die Richtungen der Übergangsdipolmomente an.

Der Vergleich des ATR-Spektrums mit den IRRA-Spektren zeigte, dass sich die NH-Streckschwingung **a** senkrecht sowie in der aromatischen Ebene ( $\perp$ ) und die Schwingungen **b** sowie **c** unter Berücksichtigung eines Au-S-C Bindungswinkels<sup>[215]</sup> von etwa  $109^{\circ}$  parallel ( $\parallel$ ) zur Hauptmolekülachse orientierten (Abbildung 22). Demnach kann nach der Auswahlregel für metallische Oberflächen eine aufrechte Anordnung der Moleküle **PA-CN (1a)** angenommen werden.

### Abscheidung von **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)**

Die nach der Abscheidung der Verbindung **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** gemessene Schichtdicke von  $1.21 \pm 0.03$  nm ist mit der theoretischen Moleküllänge von 1.20 nm vergleichbar, sodass die Bildung einer SAM auf der Goldoberfläche angenommen werden konnte.

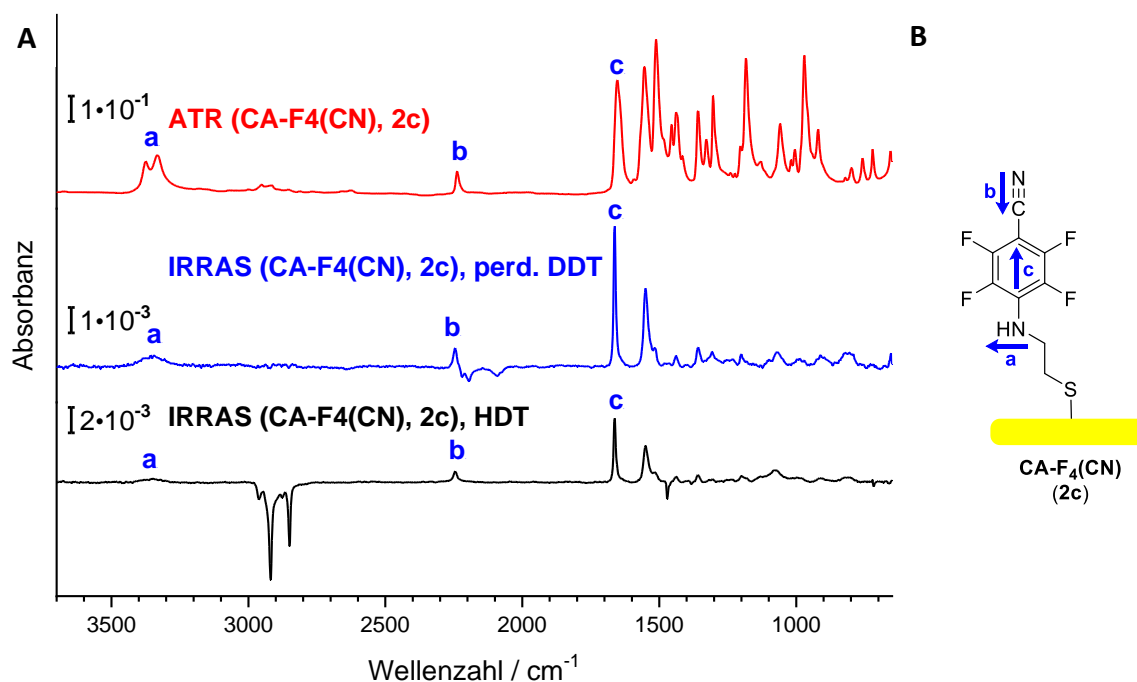


Abbildung 23: **A** ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** sowie die erhaltenen IRRASpektren der SAM. Es wurde ein zusätzliches IRRASpektrum mit einem HDT-Hintergrund gemessen, da das Signal der CN-Schwingung **b** mit den Signalen des perfluor. DDT-Hintergrunds überlappte; **a** =  $\nu(\text{NH})_{\perp}$ , **b** =  $\nu(\text{CN})_{\parallel}$ , **c** =  $(\text{CC})_{\text{Gerüst},\parallel}$ . **B** Schematische Darstellung des Moleküls **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** auf einer Goldoberfläche mit den entsprechenden Schwingungen **a-c**, wobei die Pfeile die Richtungen der Übergangsdipolmomente angeben.

Der Vergleich des ATR-Spektrums mit den IRRASpektren (Abbildung 23) zeigte eine Abschwächung der NH-Bande (**a**) sowie Signale der parallel zur Hauptmolekülachse ( $\parallel$ ) verlaufenden CN-Schwingungsmode **b** und CC-Gerüstschwingung **c**, sodass eine aufrechte Anordnung der Moleküle **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** auf dem Goldsubstrat bestätigt wurde.

#### 3.2.1.3 Begasungsexperimente

Im Folgenden werden die Messungen der Austrittsarbeitsänderungen mittels KELVIN-Sonde der Schichten bei Exposition zu etwa 300 ppm Benzol diskutiert. Die Basislinien der dargestellten Graphen wurden für eine bessere Vergleichbarkeit korrigiert.

Vor und nach jeder Messreihe wurden die Benzolkonzentrationen überprüft (siehe Kapitel 6.4.13) und der Gasdurchfluss, sofern nötig, angepasst. Es wurden jeweils vier Messungen mit den unterschiedlichen gassensitiven Schichten durchgeführt und beispielhaft die Signale einer Messung dargestellt.

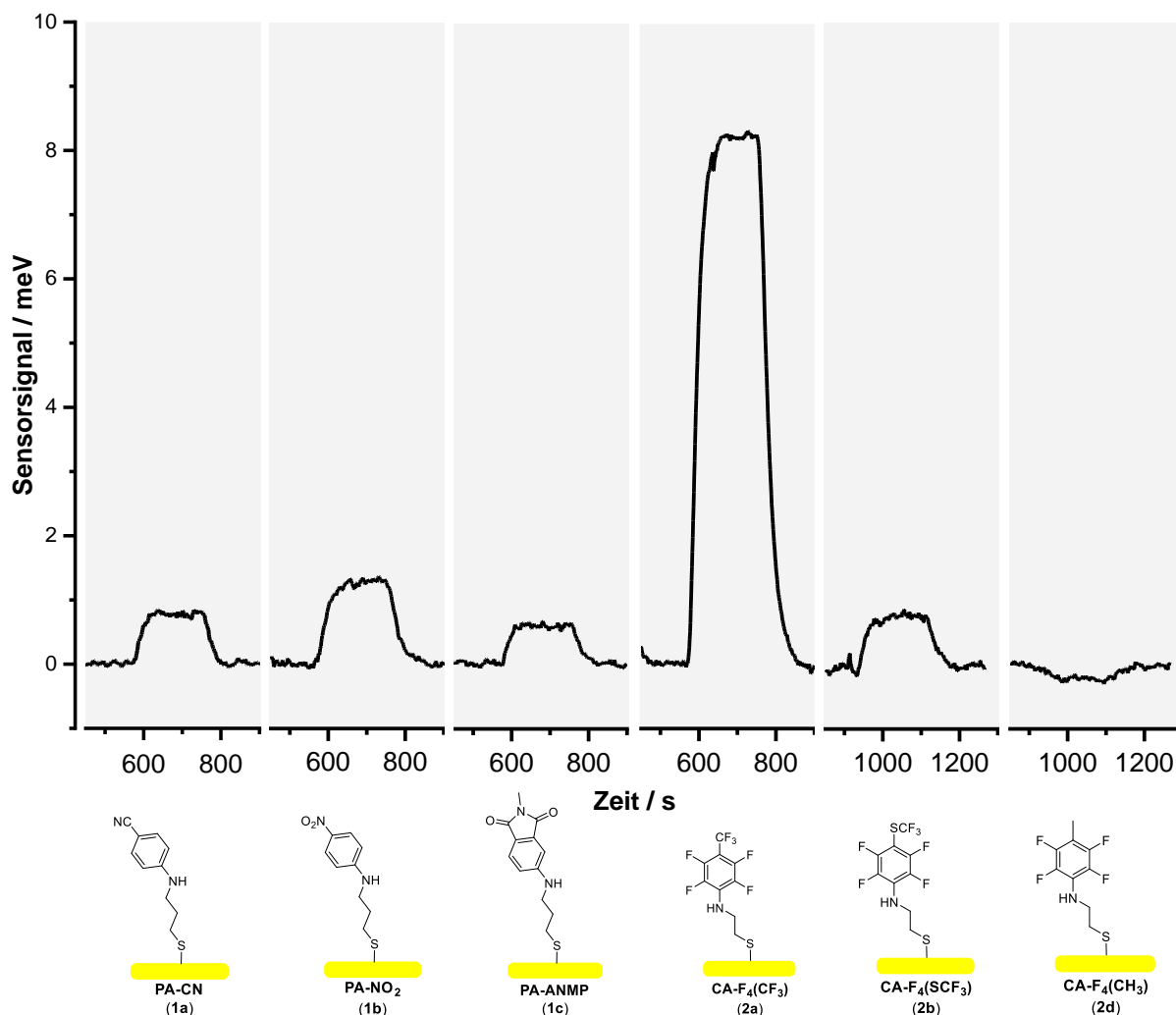


Abbildung 24: Begasungsexperimente der Schichten **1a-1c** sowie **2a, 2b** und **2d** bei Benzolkonzentrationen von 300 ppm. Für eine Monolage aus **CA-F<sub>4</sub>(CN)** (**2c**) konnte bei der gewählten Analyt-Konzentration kein Signal gemessen werden.

Referenzmessungen mit HDT-SAMs lieferten keine Signale beim Überleiten eines Benzol-Luft-Gemischs. Wie in Abbildung 24 erkennbar, zeigten SAMs aus den Verbindungen **1a-1b** sowie **2a, 2b** und **2d** Austrittsarbeitsänderungen bei Exposition zu Benzol, wobei für alle Schichten (außer **2d**) kurze Ansprechzeiten beobachtet wurden. Diese deuteten auf eine starke Wechselwirkung dieser Monolagen mit den Benzolmolekülen hin. Nach dem Abschalten der Benzol-Zuflusses fielen die Signale innerhalb weniger Sekunden bis zur Grundlinie ab, was

wiederum auf eine schnelle Desorption des Analyten zurückzuführen war. Auffällig ist, dass für das  $\text{CH}_3$ -Derivat **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** eine schwache negative Änderung der Austrittsarbeit beobachtet wurde, was möglicherweise auf das entgegengesetzt ausgerichtete Dipolmoment der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $0.36 \text{ D}$ )<sup>[206]</sup> verglichen mit den anderen Substituenten (z.B.  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) oder auf einen anderen Adsorptionsprozess zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zu **PA-CN (1a)** wurde für das entsprechende hochfluorierte Cystamin-Derivat **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** kein Signal beim Überleiten eines Benzol-Luft-Gemischs mit einer Konzentration von 300 ppm erhalten. Eine Erklärung, warum beide Nitril-Derivate nur eine geringe Sensitivität gegenüber Benzol aufweisen, könnte die Nitrilgruppe selbst liefern, welche aufgrund ihres starken Dipolmoments und „aktiven“ freien Elektronenpaares zur Bildung hydrophiler Oberflächen führt.<sup>[166,216]</sup> Dieses Elektronenpaar könnte mit polaren Verunreinigungen, wie z. B. Wasser, wechselwirken und somit eine Anlagerung von Benzol verhindern. Auch bei höheren Konzentrationen bis 950 ppm zeigte diese Schicht keine Änderung der Austrittsarbeit. Zusätzlich besteht bei **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** im Gegensatz zu der SAM aus Verbindung **PA-CN (1a)** ein Unterschied in der Länge der *Spacer*-Gruppe, wobei das Cystamin-Derivat **2c** eine Methylen-Einheit weniger aufweist. So könnte **PA-CN (1a)** aufgrund des sogenannten *odd-even*-Effekts<sup>[217]</sup> eine geringfügige Neigung auf der Oberfläche besitzen, sodass hier eine Anlagerung von Verunreinigungen an die Cyanogruppe reduziert wird und deshalb eine Interaktion mit Benzolmolekülen möglich ist.

Die höchste Sensitivität gegenüber 300 ppm Benzol konnte mit einer Austrittsarbeitsänderung von  $8.5 \pm 1.9 \text{ meV}$  unter Verwendung von **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** als sensoraktive Schicht erzielt werden (Abbildung 25), was zum einen aus stärkeren Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen mit Benzolmolekülen aufgrund des hohen Fluorierungsgrads resultieren könnte und sich zum anderen durch das besonders starke Übergangsdipolmoment der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ( $-2.61 \text{ D}$ )<sup>[206]</sup> begründen ließe. Im Vergleich dazu lieferte das  $\text{SCF}_3$ -Derivat **(2b)** lediglich schwache Signale ( $0.8 \pm 0.2 \text{ meV}$ ), obwohl eine  $\text{SCF}_3$ -Gruppe über ein nur geringfügig schwächeres Dipolmoment ( $-2.50 \text{ D}$ )<sup>[206]</sup> als eine  $\text{CF}_3$ -Funktionalität (s.o.), welche direkt mit einem Aromaten verknüpft ist, verfügt. Ausschlaggebend könnte die Geometrie des  $\text{SCF}_3$ -Substituenten sein: Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe erfährt hier aufgrund des C–S–C-Bindungswinkels eine Verkipfung zum aromatischen System,<sup>[218,219]</sup> sodass der Effekt einer Austrittsarbeitsänderung bei einer Adsorption von Benzolmolekülen möglicherweise abgeschwächt wird. Zusätzlich könnten die freien Elektronenpaare des Schwefelatoms ähnlich der Nitrilgruppe eine Anlagerung von Verunreinigungen zulassen.

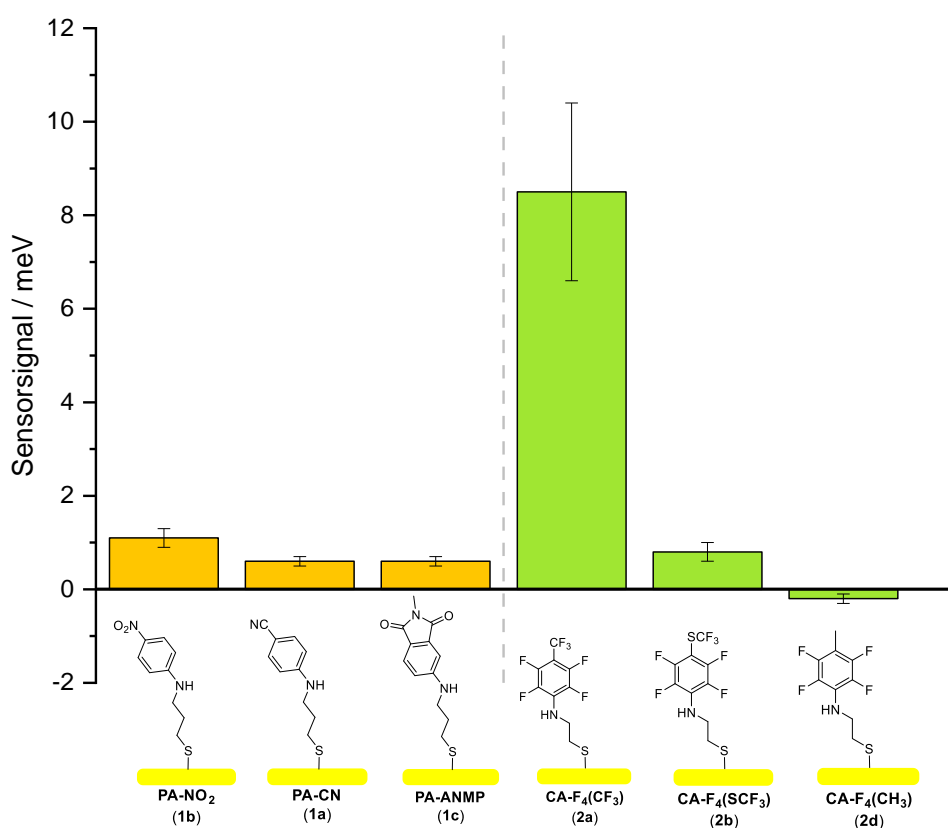


Abbildung 25: Vergleich der Antwortsignale der untersuchten gassensitiven Schichten bei Benzolkonzentrationen von 300 ppm. **1b** =  $1.1 \pm 0.2$  meV, **1a** =  $0.6 \pm 0.1$  meV, **1c** =  $0.6 \pm 0.1$  meV, **2a** =  $8.5 \pm 1.9$  meV, **2b** =  $0.8 \pm 0.2$  meV, **2d** =  $-0.2 \pm 0.1$  meV. Die Fehler wurden mit Hilfe der Standardabweichung von jeweils vier Messungen ermittelt.

Für gassensitive Schichten aus NO<sub>2</sub>-Derivat **1b** wurden Signale mit Intensitäten von etwa 1 meV (Abbildung 25) gemessen, wohingegen der Austausch dieses Substituenten mit einer CN- oder ANMP-Kopfgruppe keinen signifikanten Einfluss auf die Sensitivität hat. Die vergleichsweise schwachen Signale der nichtfluorierten aromatischen Präkursoren (**1a-1c**) könnten ebenfalls mit dem bereits erwähnten *odd-even*-Effekt erklärt werden, wobei durch die Verkippung der Moleküle die Austrittsleistungsänderung der senkrechten Komponente abgeschwächt wird, wenn Analytmoleküle gegenwärtig sind. Ein weiterer Grund könnten schwächere Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen der Benzolmoleküle mit den elektronenreicheren Aromaten dieser SAMs (im Vergleich zu den perfluorierten Monolagen) zusammenhängen.

Für CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) wurde aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Benzol zusätzlich eine Messreihe mit geringeren Konzentrationen durchgeführt (Abbildung 26), wobei noch Austrittsleistungsänderungen bei einer Benzolkonzentration von ca. 5 ppm Benzol detektiert

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

werden konnten. Weiterhin wurde kein linearer Anstieg der Signalintensitäten beobachtet, der ein Anzeichen auf eine Sättigung der gassensitiven Schicht bei höheren Benzolkonzentrationen sein könnte.

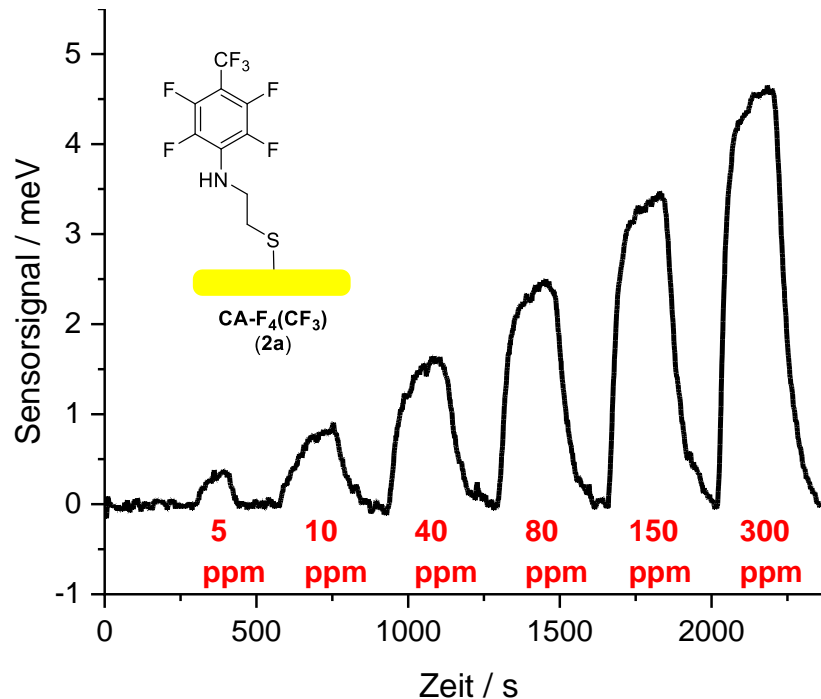


Abbildung 26: Durchgeführte Messungen mit einer gassensitiven Schicht aus CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a), wobei ein Benzol-Luft-Gemisch mit Konzentrationen von 5 ppm bis 300 ppm Benzol übergeleitet wurde. Für den Graphen wurde eine manuelle Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Signale bilden keine Plateaus aus, da während der Messreihe ein Drift des Untergrunds beobachtet wurde. 5 ppm = 0.3 meV, 10 ppm = 0.8 meV, 40 ppm = 1.5 meV, 80 ppm = 2.4 meV, 150 ppm = 3.3 meV, 300 ppm = 4.5 meV.

An die erhaltenen Messdaten wurde in *OriginPro 2020b* die Adsorptionsisotherme der LANGMUIR-Adsorption mit folgender Gleichung 15 angepasst:

$$q_f = q_{max} \cdot \frac{K \cdot c(A)}{1 + K \cdot c(A)} \quad (15)$$

$q_f$  = Anzahl der freien Adsorptionsplätze,  $q_{max}$  = maximale Bedeckung,  $K$  = Gleichgewichtskonstante (Quotient aus Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion),  $c(A)$  = Konzentration des Adsorbats.

Die LANGMUIR-Isotherme basiert auf den Annahmen, dass die Adsorption nicht über eine Monolage hinausgeht, alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und keine Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander stattfinden.<sup>[220–222]</sup>

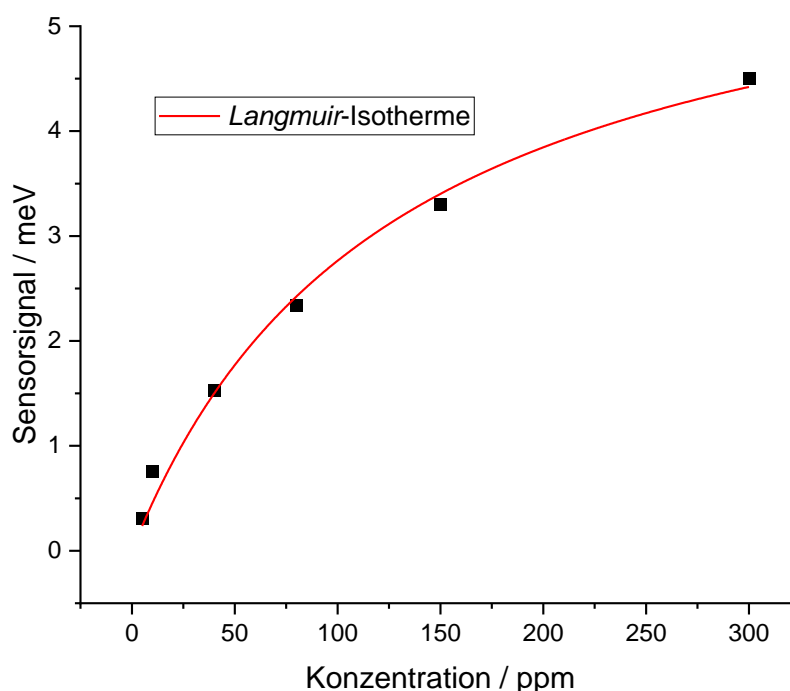


Abbildung 27: Angepasste LANGMUIR-Isotherme zur Beschreibung des Adsorptionsmodells der Wechselwirkung von gasförmigen Benzolmolekülen mit einer Monolage aus **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)**. Für den Fit wurde eine korrigiertes Bestimmtheitsmaß von  $\bar{R}^2 = 0.990$  ermittelt.

Die erhaltene, angepasste Kurve ist in Abbildung 27 dargestellt, wobei ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß  $\bar{R}^2$  von 0.990 errechnet wurde.  $\bar{R}^2$  repräsentiert die Qualität eines Fits und sollte möglichst nahe an 1 liegen. Dementsprechend kann der Adsorptionsmechanismus während des Überleitens eines Benzol-Luft-Gemischs über die hier untersuchten Schichten mit Hilfe des LANGMUIR-basierten Modells sehr gut beschrieben werden, sodass eine Sättigung bei höheren Konzentrationen eintritt. Für die Gleichgewichtskonstante K, die aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption gebildet wird, wurde ein Wert von 0.008 ermittelt, sodass für die Wechselwirkung der gassensitiven Schicht aus **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)** mit Benzol eine höhere Desorptions-Geschwindigkeit angenommen werden kann.

Zusätzlich wurde versucht, die Gleichgewichtskonstante K aus den Geschwindigkeitskonstante  $k_{des}$  (Desorption) und  $k_{ads}$  (Adsorption) zu ermitteln, wobei entsprechende e-Funktionen (Gleichung 16 und 17)<sup>[223]</sup> an die Signale gefittet wurden.

#### Signal-Anstieg

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_{obs} \cdot t}) \quad (16)$$

$q_t$  = Anzahl der adsorbierten Moleküle,  $q_e$  = Anzahl der verbleibenden Moleküle,  $k_{obs}$  = observable Geschwindigkeitskonstante ( $k_{ads} + k_{des}$ ),  $t$  = Zeit.



#### Signal-Abfall

$$q_t = q_e \cdot e^{-k_{des} \cdot (t-t_0)} \quad (17)$$

$q_t$  = Anzahl der adsorbierten Moleküle,  $q_e$  = Anzahl der verbleibenden Moleküle,  $k_{des}$  = Geschwindigkeitskonstante der Desorption,  $t-t_0$  = Zeitraum.

Aufgrund des zu geringen Signal-zu-Rausch Verhältnisses der Signale bei Benzolkonzentrationen von 5 ppm, 10 ppm und 40 ppm erfolgte diese Auswertung lediglich bei den hohen Konzentrationsbereichen. Außerdem wurde der jeweilige Auswertebereich empirisch festgelegt und die entsprechenden Konzentrationen in der Auswertung vernachlässigt.

Es resultierte eine Gleichgewichtskonstante  $K = 0.28$ , die zwar ebenfalls auf eine schnellere Desorption der Benzolmoleküle hindeutete, jedoch deutlich von dem aus der Langmuir-Isotherme ermittelten Wert abweicht (s. o.). Aufgrund der vorgenommen Vereinfachungen während der Auswertung sollte  $K = 0.008$  (aus der Langmuir-Isotherme) näher an dem wahren Wert liegen.

#### **3.2.2 Auswirkungen des Fluorierungsgrads der dipolaren Kopfgruppe sowie der zentralen Aren-Einheit auf die Sensitivität**

Aus den bereits erzielten Erkenntnissen (Kapitel 3.2.1) wurde für eine weitere Optimierung der gassensitiven Schicht zunächst der Fluorierungsgrad der exponierten  $CF_3$ -Gruppe variiert, um deren Einfluss zu erkunden (Abbildung 28). Da eine Substitution mit Cystamin an elektronenreicheren aromatischen Systemen (im Vergleich zu Octafluortoluol) scheiterte, wurde für das **F<sub>4</sub>(CF<sub>2</sub>H)** (**6**) bereits eine Selenolat-Funktionalität, die leichter einzuführen ist, als alternative Ankergruppe verwendet.

Weiterhin wurden  $CF_3$ -Derivate mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad des aromatischen Systems hergestellt (Abbildung 28, **7b-7d**), wobei innerhalb dieser Reihe konsequent weiter die Selenolat-Ankergruppe beibehalten wurde. Um den Einfluss des Wechsels der Ankergruppe zu untersuchen, wurde zusätzlich das Selen-Derivat **F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)** (**7a**) hergestellt.

Die Moleküle wurden als SAMs auf Goldoberflächen abgeschieden und mittels Ellipsometrie sowie IRRAS charakterisiert. Zusätzlich wurden Wechselwirkungen der Schichten mit Benzolmolekülen mit Hilfe einer KELVIN-Sonde untersucht.

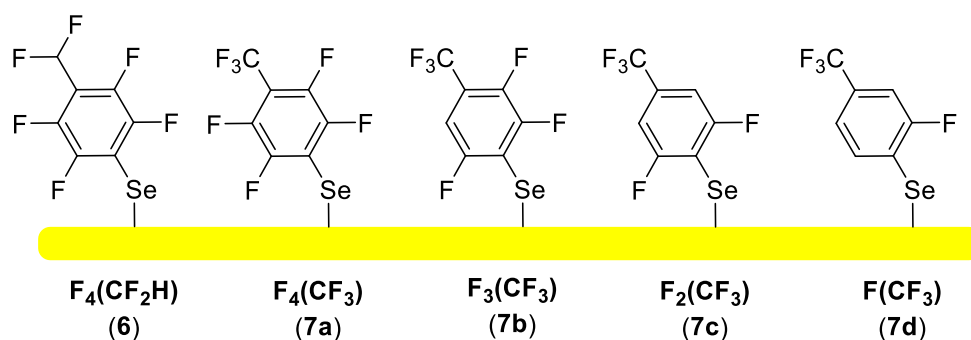
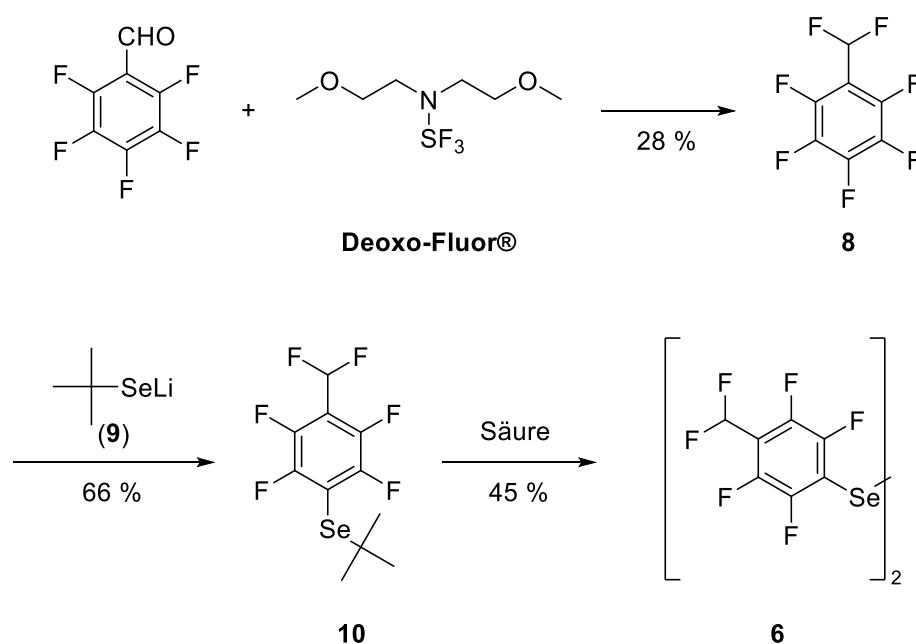


Abbildung 28: Die im Rahmen dieses Teilprojekts herzustellenden Moleküle, welche sich entweder in ihrer dipolaren Kopfgruppe (6) oder im Fluorierungsgrad des Benzolrings (7a-7d) unterscheiden.

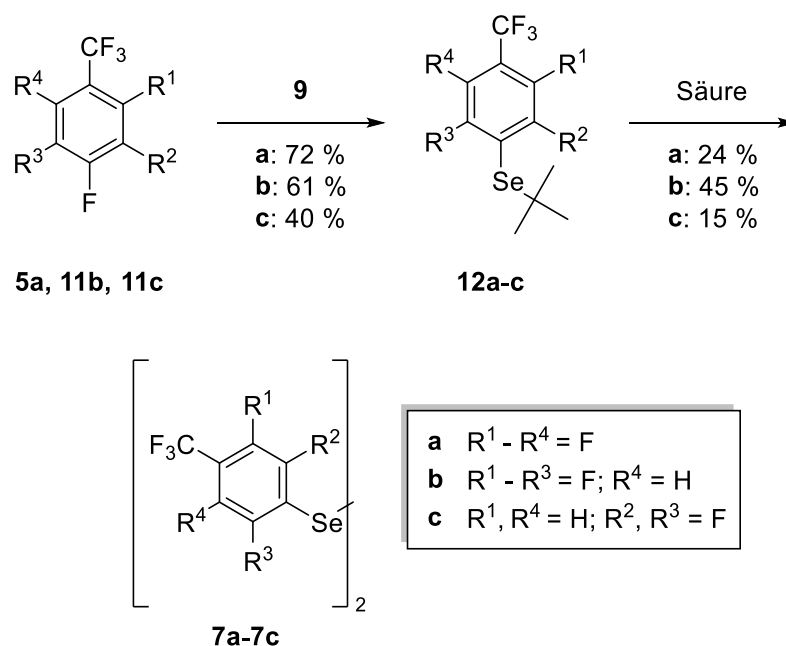
### 3.2.2.1 Synthese der Präkursoren

Die Darstellung der Zielverbindungen **6** sowie **7a-7c** erfolgte in Zusammenarbeit mit KERSTEN (Arbeitskreis Terfort).<sup>[224]</sup> Für die Herstellung des  $CF_2H$ -Derivats (**6**) wurde zunächst Perfluorbenzaldehyd mit Deoxo-Fluor<sup>®</sup> nach einer in der Literatur beschriebenen Prozedur<sup>[225]</sup> zur Reaktion gebracht (Schema 4). Die Isolierung der daraus erhaltenen Verbindung **8** gestaltete sich aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit problematisch. Schließlich erfolgte die Aufreinigung mittels fraktionierter Destillation mit einer VIGREUX-Kolonne unter Normaldruck, wobei das gemessene  $^1H$ -NMR-Spektrum offenlegte, dass noch große Anteile an Tetrahydrofuran (THF) enthalten waren. Da Verbindung **8** aufgrund des hohen Fluorierungsgrads und der damit verbundenen hohen Flüchtigkeit nicht isoliert werden konnte, wurde der Massenanteil von **8** über die Integrale im  $^1H$ -NMR-Spektrum auf 87 % bestimmt und die Lösung ohne weitere Aufreinigungsschritte in einer nukleophilen Substitution mit frisch hergestelltem Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) umgesetzt.<sup>[226]</sup> Bei der Entschützung von Verbindung **10** mit Lewis-Säuren wie bspw. Aluminiumtrichlorid oder Bortribromid wurden neben der Abspaltung der Schutzgruppe auch Halogen-Austausch-Reaktionen an der  $CF_2H$ -Gruppe beobachtet. Mit einer Mischung aus Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure in Anlehnung an PAPPO *et al.*<sup>[227]</sup> blieb der  $CF_2H$ -Substituent dagegen intakt und die *tert*-Butyl-Schutzgruppe wurde ebenfalls erfolgreich abgespalten. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts an Kieselgel zeigte die Analytik mittels GC-MS sowie NMR-Spektroskopie, dass sich anstelle des Selenols die oxidierte Spezies **6**, welche das entsprechende Diselenid darstellt, bildete.



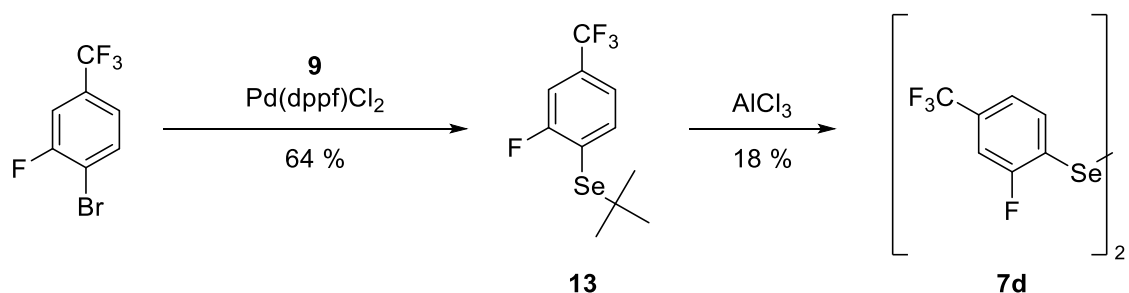
Schema 4: Syntheseroute zur Darstellung von  $F_4(CF_2H)$  (**6**), wobei Pentafluorbenzaldehyd mit Deoxo-Fluor<sup>®</sup> umgesetzt wird und anschließend **8** mit Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) reagiert. Die Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe erfolgt dann unter Einwirkung einer Brønsted- oder Lewis-Säure.

Die Präkursoren **7a-7c** wurden ähnlich der Route zur Darstellung von **6** synthetisiert (Schema 5), wobei die entsprechenden Edukte zunächst mit Lithium-*tert*-butylselenolat reagierten. Für die Darstellung der Zielverbindungen **7a** sowie **7c** wurde die Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid als Entschützungsreagenz in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift<sup>[228]</sup> eingesetzt. Dabei konnte mittels GC-MS beobachtet werden, dass die freigesetzten *tert*-Butyl-Gruppen mit dem verwendeten Lösungsmittel Toluol in einer elektrophilen aromatischen Substitution reagierten. Diese Verunreinigungen konnten mittels Gradientensublimation im Ultrahochvakuum (UHV) von den Produkten abgetrennt werden. Die Entschützung des Moleküls **12b** erfolgte analog zur Synthese von **6** unter Einwirkung von TFA und Trifluormethansulfonsäure.



Schema 5: Darstellung der Zielverbindungen **7a-7c** über nukleophile Substitutionen von **9** an den Edukten **15a** **11b** sowie **11c** und darauffolgenden Entschützungsreaktionen mit einer BRØNSTED- oder LEWIS-Säure.

Die in Schema 5 beschriebene Vorgehensweise wurde ebenfalls für die Darstellung des Aromaten **7d** untersucht, wobei keine Reaktion zum gewünschten Produkt stattfand. Es ist wahrscheinlich, dass das aromatische System des hierbei verwendeten 1,2-Difluor-4-(trifluormethyl)benzols zu elektronenreich ist, um eine nukleophile Substitution zu ermöglichen. Stattdessen konnte das *tert*-Butyl-geschützte Intermediat **13** mit Hilfe einer Pd-katalysierten Kupplungsreaktion nach einer Vorschrift von GRENADER *et al.*<sup>[229]</sup> hergestellt werden (Schema 6). Als Katalysator diente hierbei [1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen]-palladium(II)dichlorid [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>]. Die Reaktion wurde in absolutiertem (abs.) und entgastem (entg.) Toluol in einer verschlossenen Ampulle in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt. Bereits kurze Reaktionszeiten von 40 min führten zu einem vollständigen Umsatz. Die darauffolgende Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte analog der Synthese von **7a** mit AlCl<sub>3</sub>.



Schema 6: Syntheseroute zur Darstellung des  $\text{CF}_3$ -Derivats **7d**, wobei das Zwischenprodukt **13** mittels Pd-katalysierter Kupplungsreaktion hergestellt werden konnte.

### 3.2.2.2 Charakterisierung der Sensorschichten

Aufgrund der Ähnlichkeit der in diesem Teilprojekt synthetisierten Präkursoren wird im Folgenden nur auf eine gassensitive Schicht aus Verbindung **7a** eingegangen, welche nach der Vorschrift in Kapitel 6.3 hergestellt wurde. In dem aufgenommenen IRRA-Spektrum wurden drei charakteristische Banden hervorgehoben und so die Orientierungen der Moleküle auf der Oberfläche abgeschätzt. Weiterhin wurde die Schichtdicke der erhaltenen SAMs mittels Ellipsometrie bestimmt. Alle weiteren Spektren sowie Messdaten können dem Anhang entnommen werden.

#### Abscheidung von $\text{F}_4(\text{CF}_3)$ (**7a**)

Nach der Abscheidung von  $\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**7a**) auf Gold wurden Schichtdicken von  $0.87 \pm 0.04$  nm gemessen, die mit der theoretischen Schichtdicke von 0.86 nm im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, sodass von der Bildung einer Monolage ausgegangen werden konnte.

Die Feldvektoren der CC-Gerüstschwingung (**a**, Abbildung 29) sowie der FCF-Deformationsschwingung (**c**) stehen senkrecht zur Hauptmolekülachse, was deutlich an der Abschwächung der Schwingungsbanden im IRRA-Spektrum sichtbar wird. In Kombination mit der parallel zur Molekülachse ausgerichteten CC-Gerüstschwingung **b**, welche nach der Abscheidung von Verbindung **7a** eine Verstärkung erfährt, kann eine nahezu aufrechte Anordnung der Moleküle auf dem Goldsubstrat angenommen werden.

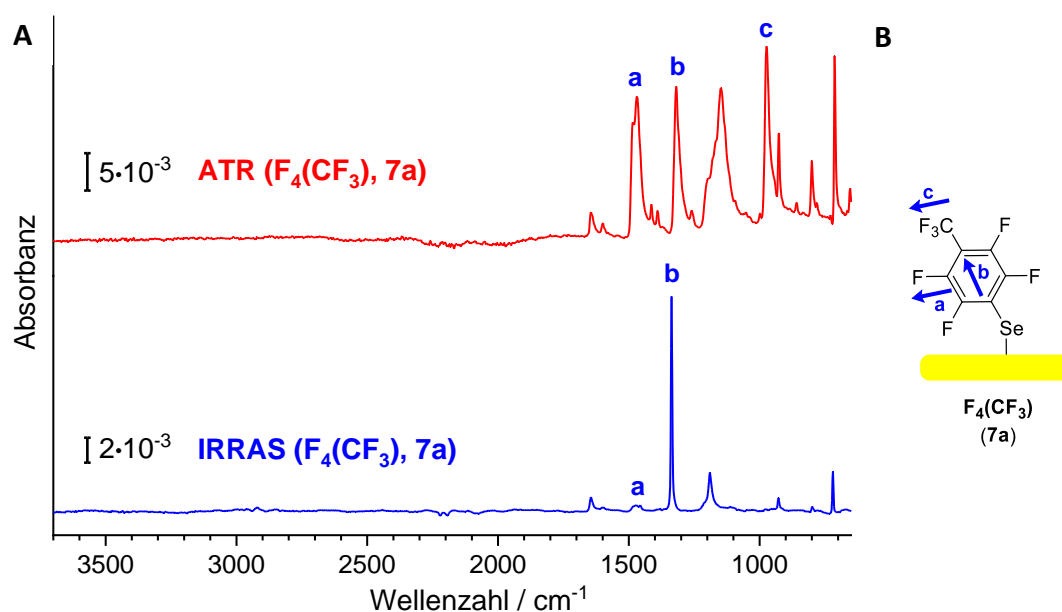


Abbildung 29: **A** ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung  $F_4(CF_3)$  (**7a**) sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum; **a** =  $\nu(CC)_{Gerüst,L}$ , **b** =  $\nu(CC)_{Gerüst,||}$ , **c** =  $\delta(FCF)_\perp$ . **B** Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der Schwingungen **a-c**.

### 3.2.2.3 Begasungsexperimente

Die nachfolgenden Messungen zeigen zunächst die gemessenen Austrittsarbeitsänderungen der jeweiligen gassensitiven Schichten bei einer Benzolkonzentration von 300 ppm (Abbildung 30), wobei die Durchführung sowie die Auswertung der Messdaten der beschriebenen Vorgehensweise in Kapitel 3.2.1.3 entsprach.

Die erhaltenen gassensitiven Schichten zeigten eine Austrittsarbeitsänderung bei Exposition zu Benzol in einer Konzentration von 300 ppm. Anhand der ähnlichen Signalformen (Abbildung 30), welche sich lediglich im Signal-zu-Rausch-Verhältnis unterscheiden, können ähnlich starke Interaktionen mit dem Analytmolekül vermutet werden. Diese Annahme wird zusätzlich durch die gemessenen Signalintensitäten gestützt, die sich für alle Schichten in den entsprechenden Konzentrationsbereichen kaum unterscheiden.

Dennoch kann ein Trend innerhalb des Fluorierungsgrads der zentralen Aren-Einheit erahnt werden, wobei das einfach-fluorierte Derivat **7d** die geringste Sensitivität aufwies (Abbildung 30).

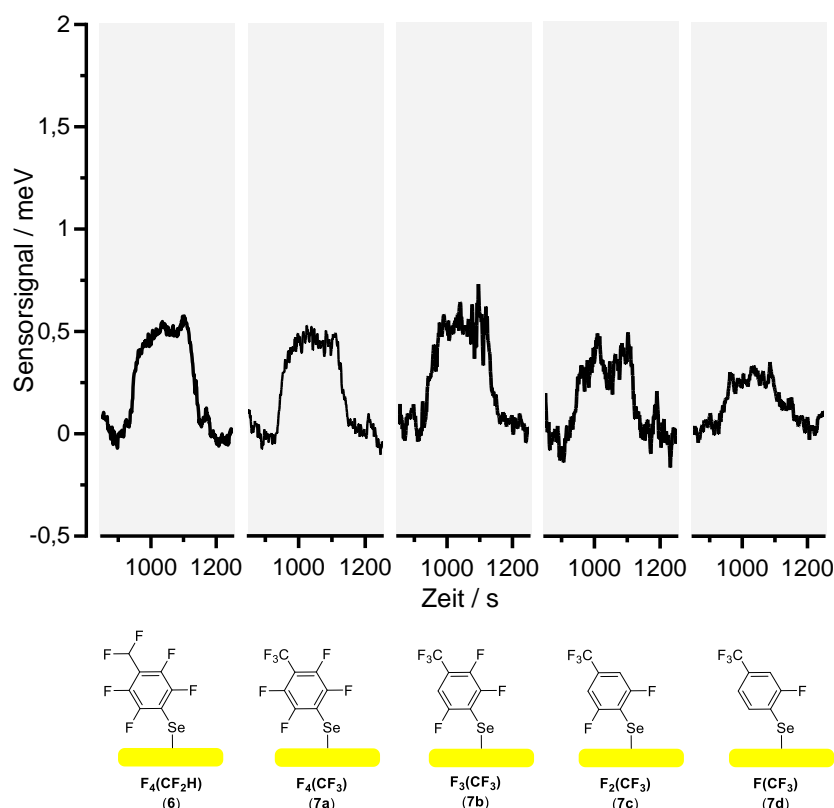


Abbildung 30: Erhaltene Signale nach dem Überleiten eines Benzol-Luft-Gemischs mit einer Konzentration von 300 ppm über gassensitive Schichten aus **6** sowie **7a-7d**. **6**:  $0.6 \pm 0.12$  meV; **7a**:  $0.44 \pm 0.21$  meV; **7b**:  $0.40 \pm 0.05$  meV; **7c**:  $0.40 \pm 0.15$  meV; **7d**:  $0.26 \pm 0.06$  meV.

Die Erniedrigung des Fluorierungsgrads der Kopfgruppe (**6**) verstärkt die Wechselwirkung mit Benzolmolekülen im Vergleich zu dem entsprechenden  $\text{CF}_3$ -Derivat **7a** geringfügig, was möglicherweise, wie von TSUZUKI *et al.*<sup>[230]</sup> beschrieben, auf eine Wechselwirkung des elektronenarmen Wasserstoffatoms der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Funktionalität mit dem aromatischen System des Benzols hindeutet. Ein besonders ausgeprägter Unterschied in den Sensorsignalen wurde zwischen den Schichten aus **2a** ( $8.5 \pm 1.9$  meV) bzw. **7a** ( $0.44 \pm 0.21$  meV) festgestellt, wobei diese sich lediglich in der Kettenlänge des *Spacers* unterscheiden.

### 3.2.3 Untersuchung des Einflusses der *Spacer*-Länge

Im weiteren Verlauf dieses Projekts wurde der Effekt des *Spacers* intensiver untersucht, wobei ausgehend von der bereits hergestellten Verbindung  $\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**7a**) die Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen Ankergruppe und Aromaten systematisch erhöht wurde. Die entsprechenden Zielverbindungen sind in Abbildung 31 dargestellt. Zunächst musste eine Syntheseroute für die beiden literaturunbekannten Moleküle **14** bzw. **15** entwickelt und anschließend geeignete

Abscheidungsbedingungen evaluiert werden. Nach erfolgreicher Synthese wurden die Moleküle kovalent an Goldoberflächen angebunden und die erhaltenen SAMs mittels Ellipsometrie sowie IRRAS charakterisiert.

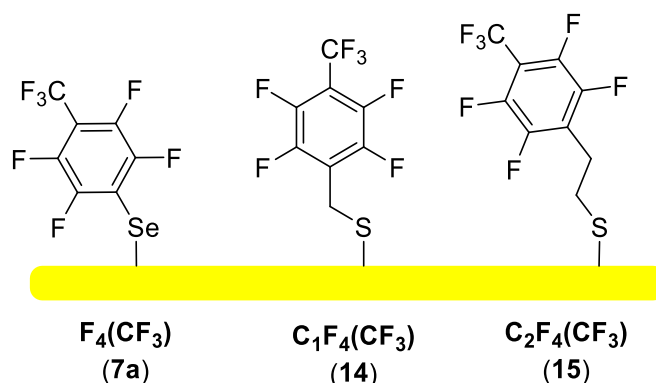


Abbildung 31: Darstellung der zu untersuchenden Schichten, wobei die Länge des *Spacers* zwischen Ankergruppe und perfluoriertem aromatischem System variiert wurde.

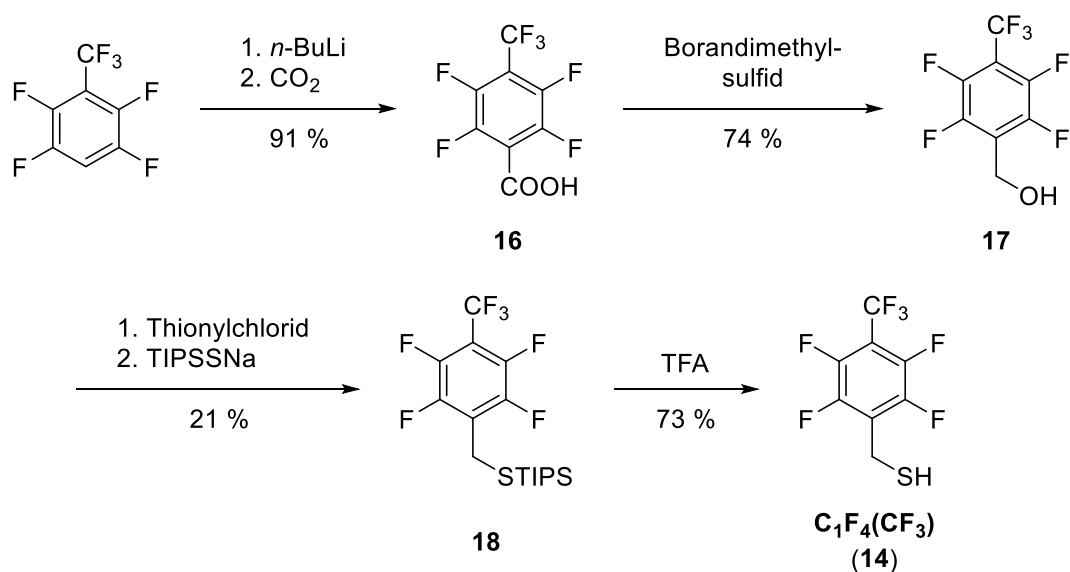
Im Folgenden wurden Begasungsexperimente mit Benzol unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt, wobei die Änderungen der Austrittsarbeit nach Wechselwirkung der Schichten mit Benzolmolekülen mit Hilfe einer KELVIN-Sonde detektiert wurden.

### 3.2.3.1 Synthese der Präkursoren

Für die Darstellung der Zielverbindung  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) wurde 2,3,5,6-Tetrafluorbenzotrifluorid mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[231]</sup> zur Reaktion gebracht. Die Syntheseschritte zu Alkohol **17** erfolgten nach einer Veröffentlichung von SCHÜPBACH *et al.*<sup>[232]</sup>. Um die weitere Reaktivität von **17** in der folgenden Substitutionsreaktion zu erhöhen, wurde das entsprechende Benzylchlorid-Derivat synthetisiert und dieses dann mit frisch hergestelltem Natriumtriisopropylsilylthiolat umzusetzen. Die finale Darstellung der Zielverbindung **14** erfolgte durch Abspaltung der säurelabilen Triisopropylsilyl-(TIPS-) Schutzgruppe mit TFA.

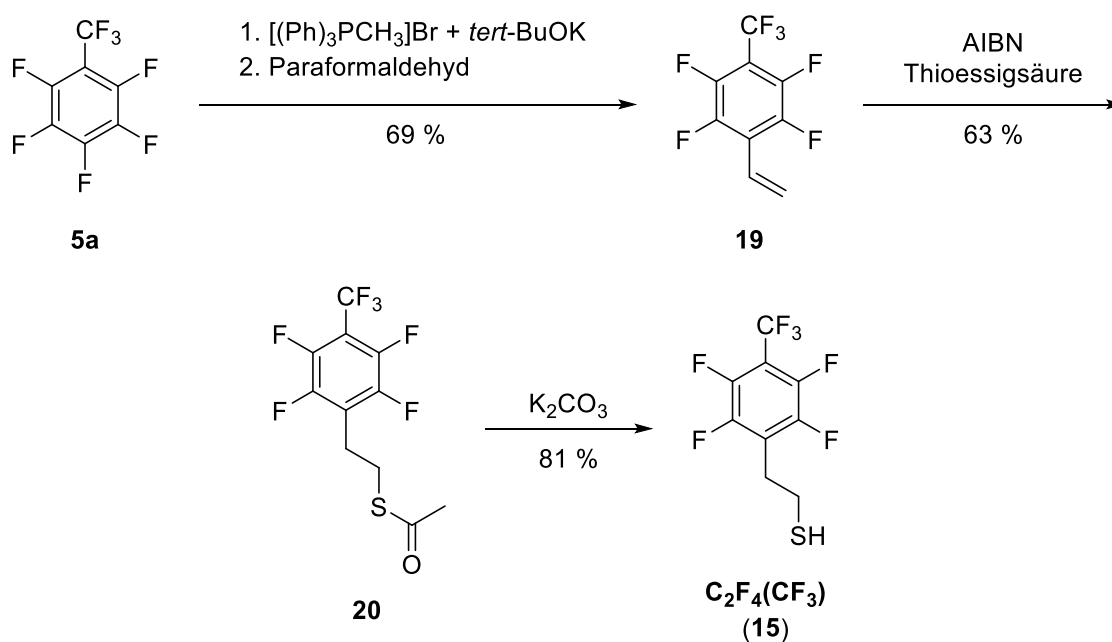


### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen



*Schema 7:* Synthesestrategie zur Darstellung von Zielverbindung **14** ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorobenzotrifluorid, welches mittels *ortho*-Lithiierung und darauffolgender Einwirkung von  $CO_2$  zu **16** reagiert. Die Reduktion von **16** zum entsprechenden Alkohol **17** erfolgt mit Borandimethylsulfid, der mit Hilfe von Thionylchlorid sowie TIPSSNa zu der TIPS-geschützten Zielverbindung **18** umgesetzt wird. Die Entschützung von **18** mit TFA liefert das gewünschte Thiol **14**.

Das Derivat  $C_2F_4(CF_3)$  (**15**) wurde über eine andere Syntheseroute dargestellt (Schema 8), wobei zunächst Methyltriphenylphosphoniumbromid ( $[(Ph)_3PCH_3]Br$ ) mit Kalium-*tert*-butanolat (*tert*-BuOK) deprotoniert und einer Substitutionsreaktion mit Octafluortoluol (**5a**) nach einer literaturbekannten Methode<sup>[233]</sup> unterzogen wurde. Eine darauffolgende WITTIG-Reaktion mit Paraformaldehyd lieferte das Styrol-Derivat **19**, das über eine radikalische Reaktion mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und Thioessigsäure nach einer Vorschrift von SCHÜPBACH *et al.*<sup>[232]</sup> zur Acetyl-geschützten Verbindung **20** reagierte. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte schließlich analog zur Entschützung der Moleküle **4a-c** (Schema 2) mit Kaliumcarbonat.



Schema 8: Darstellung von **15** durch zunächst Umsetzung von Octafluortoluol (**5a**) mit Methyltriphenylphosphoniumbromid / Kalium-*tert*-butanolat sowie Paraformaldehyd zur Herstellung des Styrol-Derivats **19**. Eine anschließende MITSUNOBU-Reaktion liefert das Acetyl-geschützte Intermediat **20**, welches durch Einwirkung von Kaliumcarbonat zur Zielverbindung **15** reagiert.

### 3.2.3.2 Charakterisierung der Sensorschichten

In diesem Kapitel werden lediglich die Spektren sowie ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken von SAMs aus  $C_1F_4(CF_3)$  (**14**) gezeigt und diskutiert, da Monolagen aus Verbindung **15** identische charakteristische Banden in den IR-Spektren lieferten. Die vermessenen Schichten wurden dabei nach der in Kapitel 6.3 beschriebenen Methode hergestellt. Die Auswertung der IR-spektroskopischen Untersuchungen von  $C_2F_4(CF_3)$  (**15**) kann dem Anhang entnommen werden.

#### Abscheidung von $C_1F_4(CF_3)$ (**14**)

Die nach der Abscheidung aus EtOH von Verbindung **14** erhaltene Monolage lieferte eine ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke von  $0.92 \pm 0.03$  nm, die mit der theoretisch maximalen Moleküllänge von 0.92 nm übereinstimmte. In Abbildung 32 ist erkennbar, dass Schwingung **a**, welche aus einer parallel zur Hauptmolekülachse verlaufende CC-Gerüstschwingung resultiert, eine höhere Intensität aufweist. Signal **b** (CF-Streckschwingung der Kopfgruppe) sowie Signal **c** (*out-of-plane* CH-Schwingung des Rings) werden hingegen vollständig ausgelöscht. Die

Übergangsdipolmomente beider Schwingungsmodi stehen senkrecht zur Hauptmolekülachse. Nach der IR-Auswahlregel für metallische Oberflächen kann somit die Annahme getroffen werden, dass die Moleküle eine aufrechte Orientierung auf dem Goldsubstrat aufweisen.

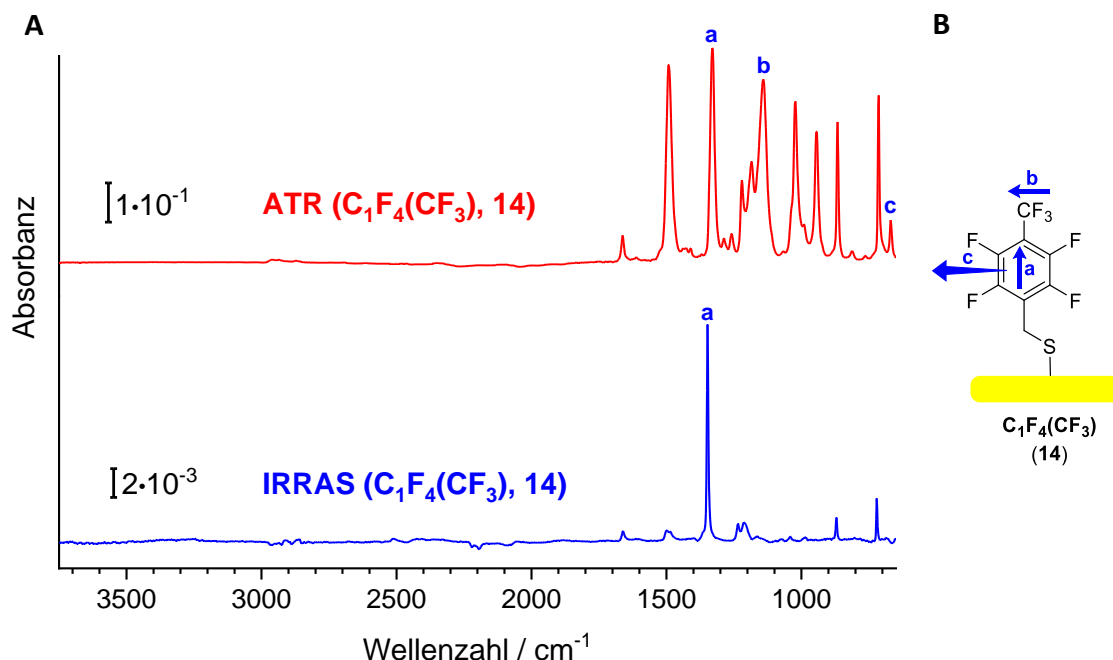


Abbildung 32: **A** Vergleich des gemessenen ATR-Festkörper-Spektrums mit dem nach der Abscheidung von Verbindung  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) auf Gold erhaltenen IRRAS-Spektrum; **a** =  $\nu(\text{CC})_{\text{Gerüst},\parallel}$ , **b** =  $\nu(\text{CF})_{\text{Kopfgruppe},\perp}$ , **c** =  $\kappa(\text{CH})_{\text{Ring}}$  (oop). **B** Schematische Darstellung der Schwingungen **a-c** der Monolage aus Molekül **14**; die Pfeile geben die Richtungen der Übergangsdipolmomente an.

Das Thiol  $\text{C}_2\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**15**) konnte ebenfalls erfolgreich auf Gold abgeschieden werden. Die dabei mittels Ellipsometrie gemessene Schichtdicke von  $0.88 \pm 0.02$  nm ist geringer als die theoretisch maximale Schichtdicke von 1.08 nm, was möglicherweise auf eine leichte Neigung der Moleküle aufgrund des *odd-even*-Effekts (vgl. Kapitel 3.2.1.3) zurückgeführt werden kann. Die IR-Spektren dieser Schicht befinden sich im Anhang.

### 3.2.3.3 Begasungsexperimente

Im Folgenden werden Messungen mittels KELVIN-Sonde der unterschiedlichen Gas-sensitiven Schichten diskutiert (für detaillierte Informationen zur Durchführung sowie Auswertung siehe Kapitel 3.2.1.3), wobei die Austrittsarbeiten der jeweiligen Schichten gegenüber einer Benzolhaltigen Luft mit Konzentrationen von 300 ppm (Abbildung 33, **A**) gezeigt werden. Zusätzlich wurden Experimente bei Benzolkonzentrationen von 100 ppm sowie 200 ppm durchgeführt

(Abbildung 33, **B**), um den in Kapitel 3.2.1.3 beobachteten nicht-linearen Trend weiter zu untersuchen.

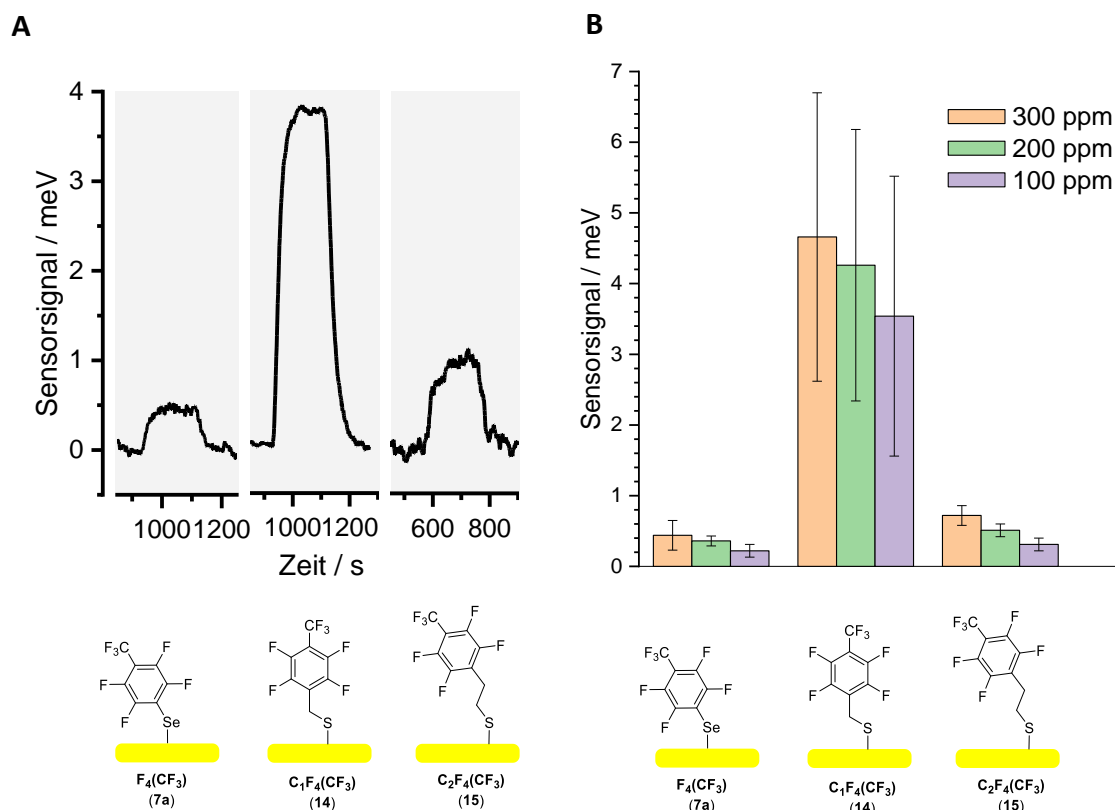
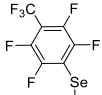
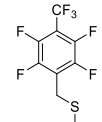
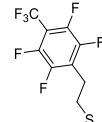


Abbildung 33: **A** Erhaltene Signale nach dem Begasen der SAMs aus Verbindungen **7a**, **14** sowie **15** mit einem Benzol-Luft-Gemisch bei Benzolkonzentrationen von 300 ppm. **B** Darstellung der gemessenen Signale unter Verwendung von Schichten aus **7a**, **14** sowie **15** nach dem Überleiten eines Benzol-Luft-Gemischs mit Konzentrationen von 100 ppm bis 300 ppm. Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt und der Fehler über die Standardabweichung ermittelt. Die resultierenden Messwerte können Tabelle 1 entnommen werden.

Für Verbindung  $C_2F_4(CF_3)$  (**15**) wurden drei Messungen bei Benzolkonzentrationen von 100 ppm bis 300 ppm durchgeführt, wobei relativ schwache Signale von  $0.31 \pm 0.09$  meV bis  $300 \text{ ppm} = 0.72 \pm 0.14$  meV detektiert wurden (Tabelle 1). Die Begasungsexperimente mit gassensitiven Schichten aus dem Thiolat  $C_1F_4(CF_3)$  (**14**) zeigten hingegen stark fehlerbehaftete und intensive Signale (Tabelle 1). Alle Signale sind durch ein schnelles Ansprechen gegenüber Benzol charakterisiert, sodass eine starke Adsorption der Benzolmoleküle an die Oberflächen angenommen werden kann (Abbildung 33).

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

Tabelle 1: Auflistung der mittels KELVIN-Sonde bestimmten Austrittsarbeitsänderungen nach Exposition der Monolagen **7a**, **14** und **15** gegenüber Benzol (300 ppm, 200 ppm, 100 ppm). Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt und der Fehler über die Standardabweichung ermittelt.

Sensorsignal / meV			
SAM	300 ppm	200 ppm	100 ppm
 $\text{F}_4(\text{CF}_3)$ <b>(7a)</b>	$0.44 \pm 0.21$	$0.36 \pm 0.07$	$0.22 \pm 0.09$
 $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$ <b>(14)</b>	$4.66 \pm 2.04$	$4.26 \pm 1.92$	$3.54 \pm 1.98$
 $\text{C}_2\text{F}_4(\text{CF}_3)$ <b>(15)</b>	$0.72 \pm 0.14$	$0.51 \pm 0.09$	$0.31 \pm 0.09$

Mit Hilfe einer Schicht aus  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) konnten schließlich Benzolkonzentrationen bis 13 ppm zuverlässig detektiert werden (Abbildung 34). An die erhaltenen Daten dieser Messreihe wurde, wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben, eine LANGMUIR-Isotherme angepasst und ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß von  $\bar{R}^2 = 0.992$  errechnet. Auch hier zeigte sich in guter Übereinstimmung mit der Adsorptionsisotherme aus Kapitel 3.2.1.3 (Abbildung 27), dass der Adsorptionsprozess mit dem LANGMUIR-Modell beschrieben werden kann und eine Sättigung der gassensitiven Schicht bei höheren Konzentrationen eintritt. Die Gleichgewichtskonstante der LANGMUIR-Isotherme setzt sich aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption zusammen (vgl. Kapitel 3.2.1.3, Gleichung 15). Die für die Messreihe in Abbildung 35 ermittelte Gleichgewichtskonstante lieferte einen Wert kleiner 1 ( $K = 0.013$ ), sodass eine höhere Desorptions-Geschwindigkeit vermutet werden kann. Zusätzlich wurde die Gleichgewichtskonstante  $K$  aus den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{des}$  (Desorption) und  $k_{ads}$  (Adsorption), wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben, bestimmt, wobei ein Wert von  $K = 0.50$  erhalten werden konnte. Dieser weicht signifikant von der mittels Langmuir-

Isotherme bestimmten Geschwindigkeitskonstante ab, was vermutlich auf während der Auswertung vorgenommenen Vereinfachungen zurückzuführen ist. Daher sollte der Wert  $K = 0.013$  (aus der Langmuir-Isotherme) zutreffender sein.

Im Vergleich zur Referenzsubstanz  $F_4(CF_3)$  (**7a**) und zu einer Monolage aus  $C_2F_4(CF_3)$  (**15**) war es möglich, die Sensitivität mit  $C_1F_4(CF_3)$  (**14**) gegenüber der Wechselwirkung mit Benzol deutlich zu steigern. Dies könnte auf den *odd-even*-Effekt (vgl. Kapitel 3.2.1.3) zurückgeführt werden, wobei der senkrechte Anteil des Dipolmoments der  $CF_3$ -Gruppe bei **14** aufgrund einer aufrechteren Anordnung der Moleküle auf der Substratoberfläche im Vergleich zu **7a** sowie **15** größer ist.

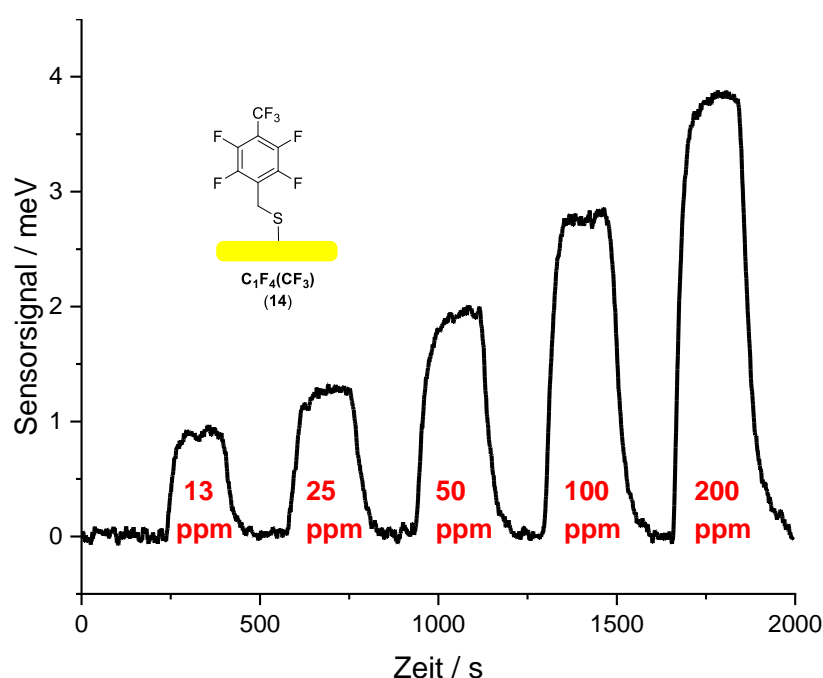


Abbildung 34: Gemessene Signale nach Wechselwirkung von Benzolmolekülen mit einer Monolage aus Verbindung  $C_1F_4(CF_3)$  (**14**) der Messreihe bei Benzolkonzentrationen von 13 ppm bis 200 ppm. 13 ppm = 0.9 meV, 25 ppm = 1.3 meV, 50 ppm = 2.0 meV, 100 ppm = 2.8 meV, 200 ppm = 3.8 meV.

Diese Annahme wird durch die Begasungsexperimente mit Schichten aus  $CA-F_4(CF_3)$  (**2a**) (vgl. Kapitel 3.2.1.3) unterstützt, deren Moleküle aufgrund des *odd-even*-Effekts auf der Substratoberfläche eine ähnliche Orientierung wie **14** aufweisen. Auch hier konnten intensive Signale als Antwort auf eine Wechselwirkung dieser gassensitiven Schicht mit Benzolmolekülen gemessen werden.

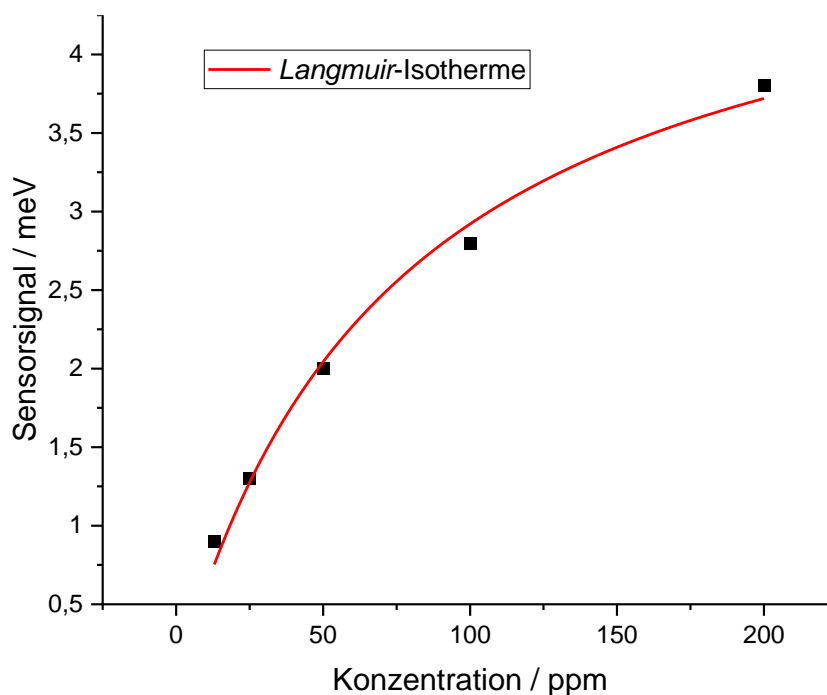


Abbildung 35: Änderung des Sensorsignals während der Wechselwirkung einer gassensitiven Schicht aus  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**15**) mit Benzolmolekülen bei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Messdaten wurden durch die LANGMUIR-Isotherme angepasst, woraus ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß von  $\bar{R}^2 = 0.992$  resultierte.

### 3.2.4 Messungen im *sub*-ppm Bereich

Im weiteren Verlauf des Projekts sollten bereits existierende Schichten (Abbildung 36) im *sub*-ppm Bereich begast werden, um zu untersuchen, ob aufgrund des nicht-linearen Verlaufs der Signalintensitäten bei unterschiedlichen Konzentrationen noch Signale im ppb-Bereich gemessen werden können.

Die Sensorschichten wurden, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, hergestellt und mittels Ellipsometrie sowie IRRAS charakterisiert.

Die anschließenden Begasungsexperimente bei etwa 800-1000 ppb wurden mit einer KELVIN-Sonde durchgeführt. Zur Erzeugung des Benzol-Luft-Gemischs mit einer konstanten Benzolkonzentration diente ein Permeationsofen, der mit einem mit Benzol gefüllten Polytetrafluorethylen- (PTFE-) Schlauch bestückt und ein Tag vor Messbeginn zur Äquilibration eingeschaltet wurde.

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

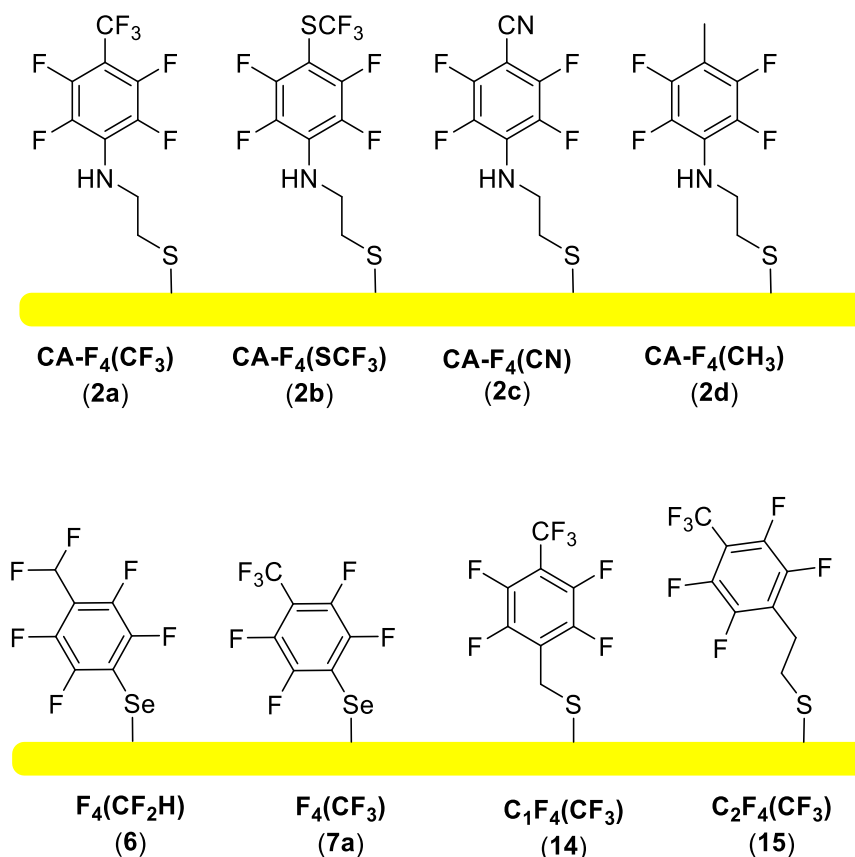


Abbildung 36: Darstellung der zu untersuchenden gassensitiven Schichten, die mit Benzolkonzentrationen im *sub*-ppm Bereich begast wurden.

Durch den Ofen wurde vorgefilterte Druckluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 mL/min geleitet, sodass bei einer Ofentemperatur von 30 °C eine Benzolkonzentration von etwa 800 ppb bis 1000 ppb erzeugt werden konnte. Der gesamte Messaufbau ist schematisch in Abbildung 37 dargestellt, wobei die Durchfluss-geschwindigkeiten mittels *mass-flow-controller* (MFC) geregelt wurden. Das Umschalten von reiner Druckluft zum benzolhaltigen Luftgemisch erfolgte über die entsprechenden Dreiwegehähne. Für die Leitungen zwischen Permeationsofen und KELVIN-Sonde wurde außerdem elektropolierter Edelstahl als Material gewählt, um mögliche Memory-Effekte ausschließen zu können. Diese könnten auftreten, wenn Benzol bspw. an Kunststoff-Schläuche adsorbieren würde.

Bei den darauffolgenden Begasungsexperimenten mit Benzolkonzentrationen von etwa 800 ppb bzw. 1000 ppb konnten für alle verwendeten Schichten keine Signale detektiert werden, was trotz eines möglichen exponentiellen Verlaufs der Sensitivitäten sehr wahrscheinlich aus einer zu geringen Empfindlichkeit dieser SAMs gegenüber einer Wechselwirkung mit Benzol resultierte.



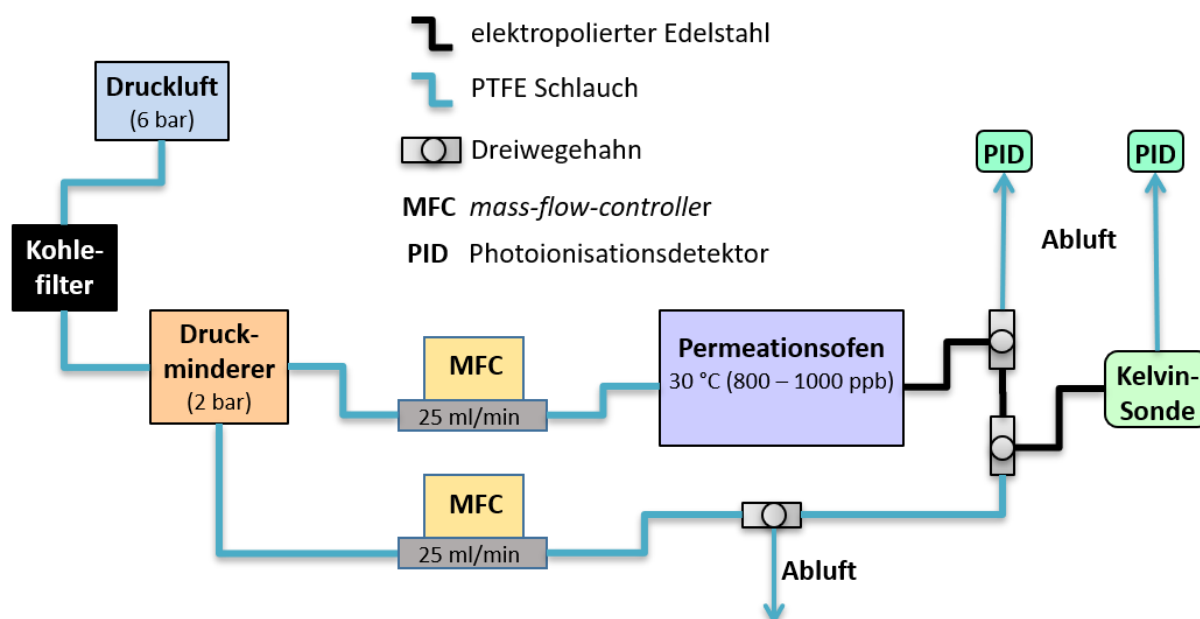


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Messaufbaus der Begasungsexperimente. Zur Erzeugung des Benzol-Luft-Gemischs wurde ein Permeationsofen mit einem PTFE-Schlauch (Länge = 12.5 cm, Durchmesser = 0.5 cm) bestückt, der zur Hälfte mit Benzol gefüllt und beidseitig jeweils mit einer Metallkugel verschlossen war. Der Ofen wurde auf 30 °C erwärmt, sodass in der Kammer der KELVIN-Sonde eine Benzolkonzentration von 800-1000 ppb eingestellt werden konnte (gemessen mit einem Photoionisationsdetektor). Die Leitungen zwischen Permeationsofen und KELVIN-Sonde bestanden aus elektropoliertem Edelstahl und die verbauten Dreieckshähne wurden manuell geschaltet.

### 3.2.5 Weitere Optimierung der sensorisch aktiven Moleküle durch hypothesengetriebenes Design

Untersuchungen von **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** mittels Rastertunnelmikroskopie zeigten (Abbildung 38), dass die bisher entwickelten Sensormoleküle hochgeordnete und dichtgepackte Monolagen auf Gold bildeten, was aufgrund des resultierenden geringen freien Volumens zwischen den adsorbierten Molekülen gegen eine Interkalation der Benzolmoleküle spricht.

Dementsprechend sollte ein gemischtes Disulfid (**21**) mehr Platz auf der Goldoberfläche für die Interkalation von Benzolmolekülen bieten (

Abbildung 39). Das OH-terminierte gemischte Disulfid wurde gewählt, da sich die entsprechende Verbindung mit einer Amino-Endgruppe in Lösung als instabil erwies.

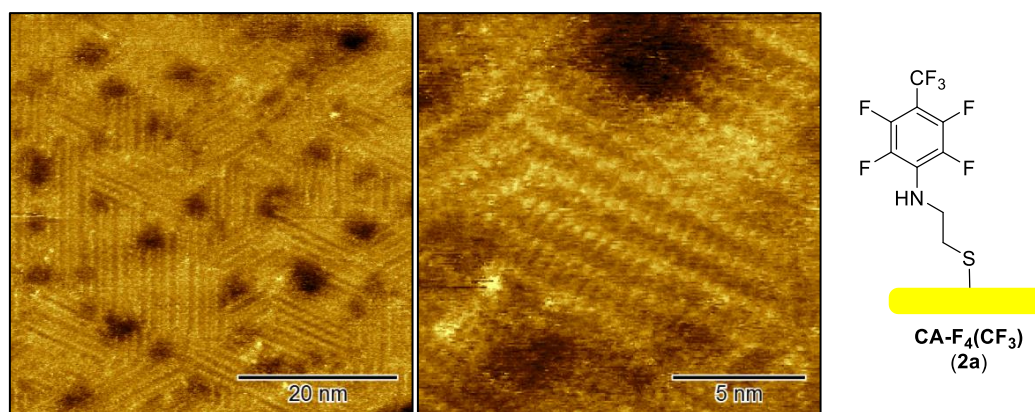


Abbildung 38: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer gassensitiven Schicht. **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** bildet auf der Goldoberfläche eine hochgeordnete Monolage mit einer Packungsdichte von  $3.71 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup>.

Für einen besseren Vergleich der dabei erhaltenen Ergebnisse wurde zusätzlich eine Schicht aus Verbindung **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** hergestellt, welches durch Umsetzung von Bis-(2-hydroxyethyl)disulfid mit dem entsprechenden perfluorierten Aromaten hergestellt wurde.

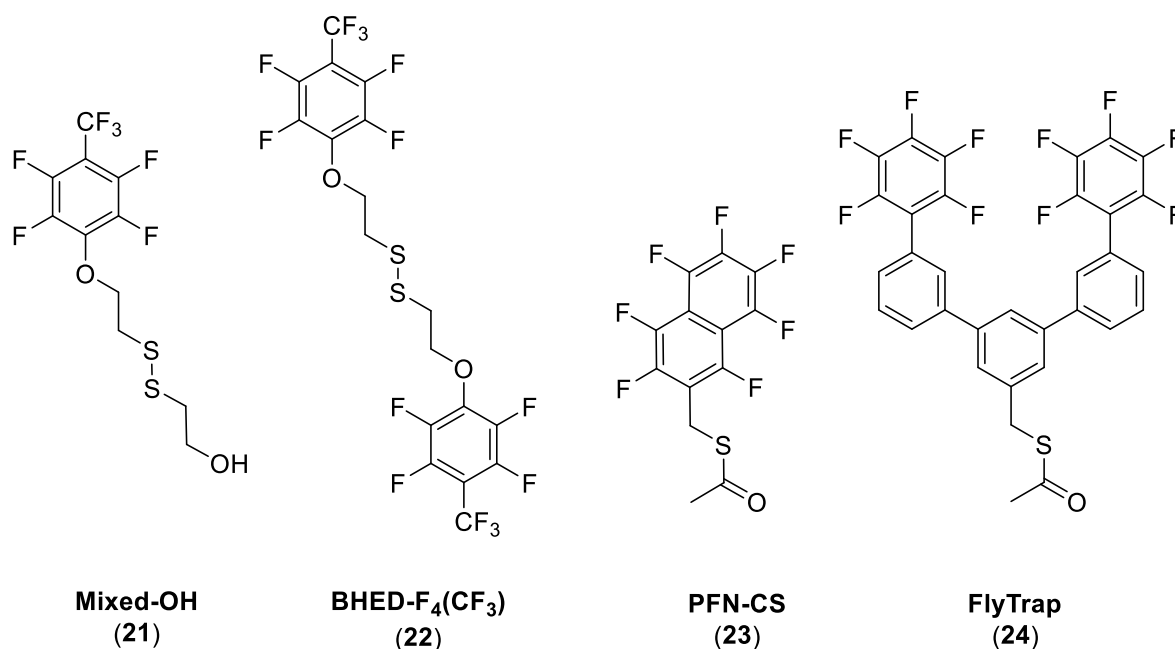


Abbildung 39: Darstellung der herzustellenden Präkursormoleküle, die auf ihre Sensitivität gegenüber Benzol untersucht wurden.

Als weiteres neues Strukturmotiv wurde das Perfluornaphthalin-Derivat **PFN-CS (23)** sowie das Molekül **FlyTrap (24)** gewählt.

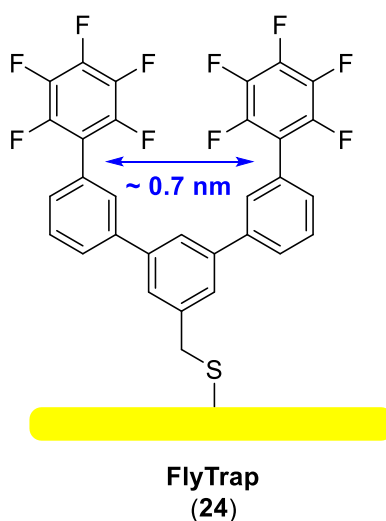
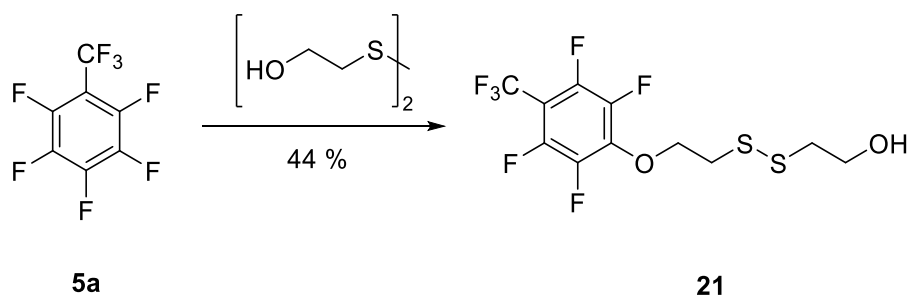


Abbildung 40: Der Abstand der beiden hochfluorierten aromatischen Systeme in Verbindung **24** beträgt in etwa 0.7 nm, sodass ausreichend Platz für eine optimale Einlagerung von Benzol gewährleistet sein sollte.

Perfluornaphthalin zeichnet sich durch ein größeres aromatisches System als einfache Phenyl-Reste aus, was möglicherweise die Wechselwirkung mit Benzol verstärken könnte. In **FlyTrap (24)** sollte der Abstand der beiden elektronenarmen Aromaten zueinander laut kristallographischen Daten einer ähnlichen Verbindung etwa 0.7 nm aufweisen (Abbildung 40),<sup>[234]</sup> sodass eine Interkalation von Benzol aufgrund von Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen möglich sein könnte, da der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungs-bindungsabstand zwischen zwei aromatischen Systemen in der Regel etwa 0.35 nm beträgt.<sup>[235]</sup> Schließlich wurden die hergestellten Schichten charakterisiert und die Sensitivitäten gegenüber Benzol untersucht.

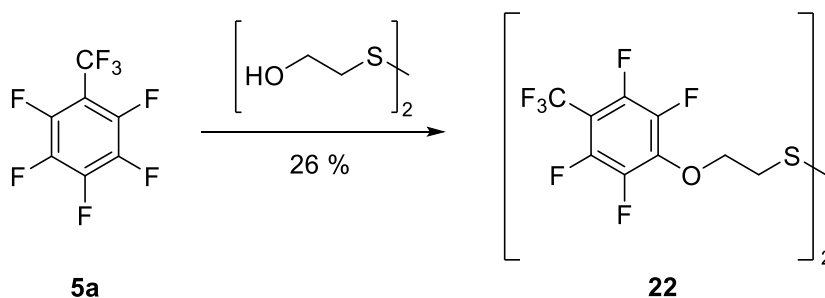
#### 3.2.5.1 Synthese der Präkursoren

Die Darstellung der Zielverbindungen **21** (Schema 9) sowie **22** (Schema 10) erfolgte mittels nukleophiler Substitution von Bis(2-hydroxyethyl)disulfid an Perfluortoluol (**5a**) mit NaH als Hilfsbase, wobei für **21** ein achtfacher Überschuss des Nucleophils eingesetzt werden musste, um eine Zweifachsubstitution zu unterdrücken.



Schema 9: Herstellung von **21** ausgehend von Octafluortoluol (**5a**), wobei ein Überschuss von Bis(2-hydroxyethyl)disulfid eingesetzt wurde.

Der Perfluornaphthalin-Präkursor **23** wurde ausgehend von Perfluornaphthalin hergestellt (Schema 11), welches zunächst durch eine Substitutionsreaktion mit Hydrazinhydrat nach einer Literaturvorschrift von FUNABIKI *et al.*<sup>[236]</sup> zu Verbindung **25** umgesetzt wurde und anschließend mit FEHLINGScher Lösung in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese<sup>[237]</sup> zu Heptafluornaphthalin (**26**) reagierte. Die darauffolgende Darstellung des Carbonsäure-Derivats **27** erfolgte mittels Lithierung und unter Einwirkung von Trockeneis,<sup>[238]</sup> woraufhin eine Reduktion mit Boran-Dimethylsulfidaddukt ( $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ ) nach einer Veröffentlichung von SCHÜPBACH *et al.*<sup>[232]</sup> den entsprechenden Alkohol **28** lieferte.

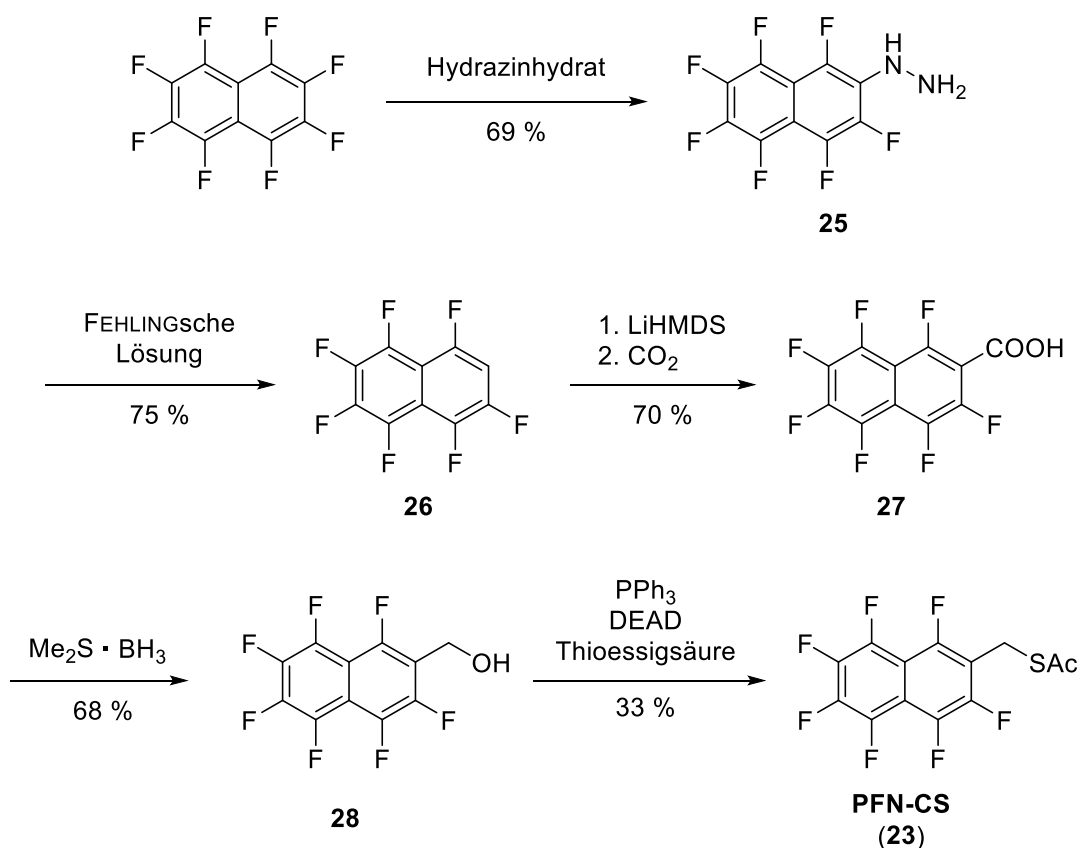


Schema 10: Synthese des auf Bis(2-hydroxyethyl)disulfid-basierenden Derivats **22**, mittels nukleophiler Substitution an **5a**.

Die finale Umsetzung von **28** in einer MITSUNOBU-Reaktion<sup>[239]</sup> mit Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ), Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) und Thioessigsäure führte zur Bildung der gewünschten Zielverbindung **PFN-CS (23)**. Da Substitutionsreaktionen während der Entschützung im basischen Milieu am elektronenarmen, aromatischen System von **23** zu erwarten waren, wurde auf eine Abspaltung der Schutzgruppe verzichtet. Außerdem war es, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, möglich, Acetyl-geschützte Thiol-Derivate unter Abspaltung der Schutzgruppe direkt auf Goldoberflächen abzuscheiden.<sup>[41]</sup> Die gewünschte Zielverbindung **24** konnte erfolgreich über Kupplungsreaktionen mit guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

(Schema 12), wobei die Syntheseroute im Rahmen der Bachelorarbeit von WACHA (*Arbeitskreis Terfort*) untersucht wurde.<sup>[240]</sup> Als Edukt diente dabei 3,5-Dibrombenzaldehyd. Der Syntheseweg über Kupplungsreaktionen mit Bis(pinacolato)diboron ( $B_2Pin_2$ ) nach DE ROUVILLE *et al.*<sup>[241]</sup> zu Intermediat **29** und anschließend mit 3-Bromiodbenzol nach ZHANG *et al.*<sup>[242]</sup> für die Darstellung von **30** zeigte in den Experimenten gute Ausbeuten und ließ eine unkomplizierte Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und anschließender Gradientensublimation zu. Auch die Folgereaktion zu Derivat **31** unter Verwendung der zuvor etablierten Methode zur Pd-katalysierten Einführung von BPin-Substituenten lieferte das Produkt **31** in guten Ausbeuten.

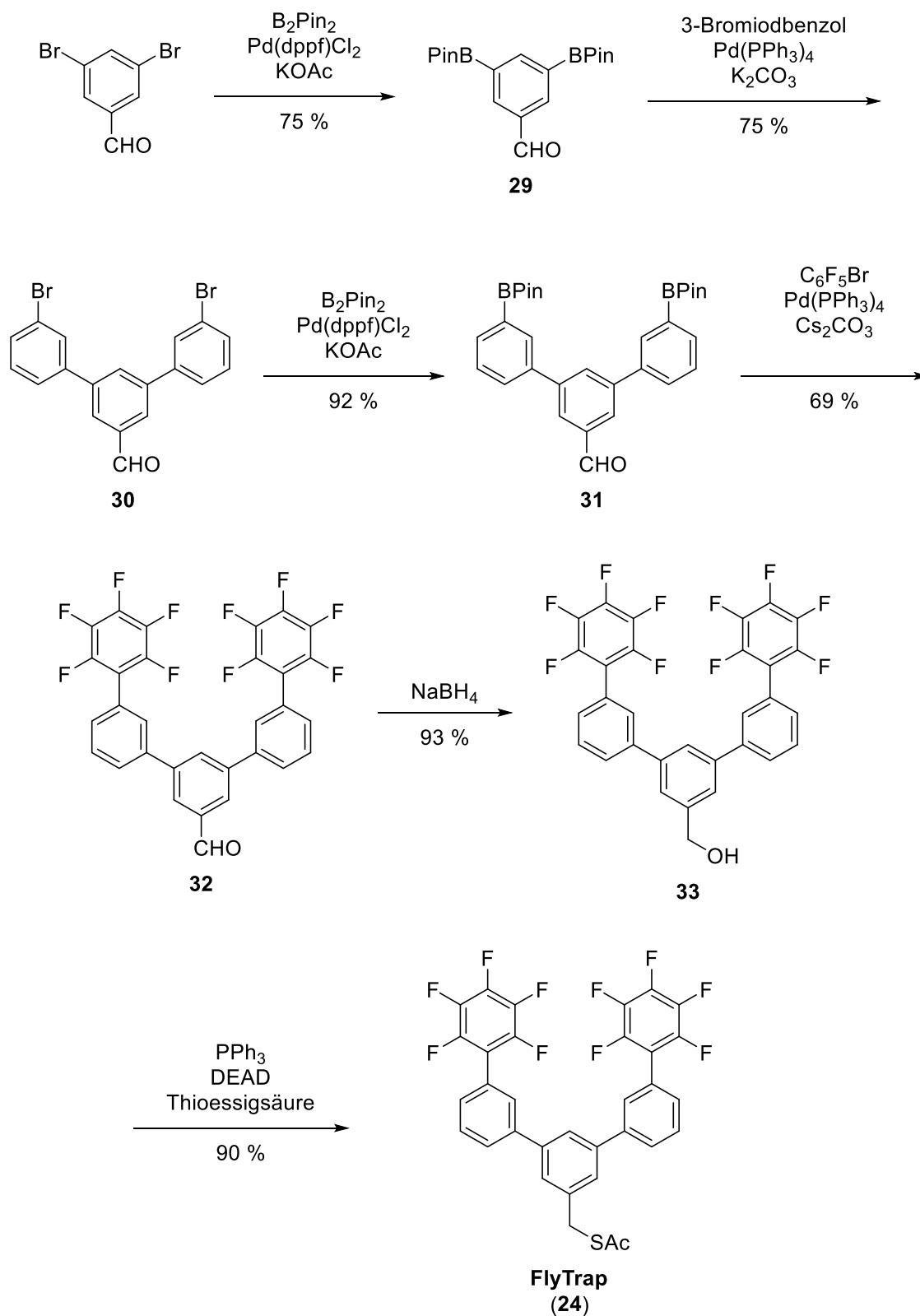


Schema 11: Synthese des PFN-Derivats **23** in einer 5-stufigen Reaktionssequenz ausgehend von Perfluornaphthalin.

Für die anschließende Kupplung mit der hochfluorierten, aromatischen Kopfgruppe zu dem Aldehyd-Derivat **32** mussten andere Reaktionsbedingungen gefunden werden, wobei sich eine Synthesevorschrift von SMITH *et al.*<sup>[243]</sup> mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) [ $Pd(PPh_3)_4$ ] sowie  $Cs_2CO_3$  als erfolgreich erwies. Die Einführung der Thiol-Ankergruppe konnte schließlich durch eine MITSUNOBU-Reaktion mit Thioessigsäure an Verbindung **33** realisiert werden, wobei der Acetyl-geschützte Präkursor **24** erhalten wurde. Eine Aufreinigung

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

mittels Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Gradientensublimation lieferte das Produkt **32**, welches mit Hilfe von  $\text{NaBH}_4$  zu dem entsprechenden Alkohol-Derivat **33** reduziert wurde.



Schema 12: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung der Zielverbindung **24**, wobei überwiegend Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen angewendet wurden.

### 3.2.5.2 Charakterisierung der Sensorschichten

Die aus Kapitel 3.2.5.1 hergestellten Präkursoren wurden, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, auf Goldoberflächen abgeschieden und mittels Ellipsometrie sowie IRRAS charakterisiert, wobei charakteristische Schwingungsbanden in den Spektren Rückschlüsse auf die Orientierungen der Moleküle auf den Substratoberflächen lieferten.

#### *Abscheidung von **Mixed-OH (21)***

Für **Mixed-OH (21)** wurde eine Schichtdicke von  $0.89 \pm 0.01$  nm gemessen. Der Vergleich mit der theoretisch maximal möglichen Schichtdicke von 0.89 nm, die sich unter der Annahme einer echten gemischten SAM aus der gemittelten Schichtdicke von **22** und HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S errechnet, deutete auf die Bildung einer gemischten Monolage hin.

Schwingung **a** (Abbildung 41) resultiert aus einer CC-Gerüstschwingung des aromatischen Systems und **b** aus einer CF-Deformationsschwingung der Kopfgruppe. Beide Schwingungen verlaufen parallel zur Hauptmolekülachse und weisen nach der Abscheidung eine hohe Intensität auf. Die *out-of-plane*-Schwingung des Aromaten **c** wird hingegen nahezu ausgelöscht, sodass eine aufrechte Anordnung der Moleküle angenommen werden konnte. Im Folgenden wird auf die Darstellung der IR-Spektren aus Verbindung **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** verzichtet, da die Moleküle auf der Oberfläche eine ähnliche Orientierung einnehmen. Zusätzlich wurden keine Intensitätsunterschiede im Vergleich zu **21** gemessen, was sich vermutlich durch horizontal ausgerichtete OH- bzw. CH<sub>2</sub>-Schwingungsmoden des 2-Hydroxyethylthiolats in der gemischten Monolage erklären lässt. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Anhang. Die nach der Abscheidung von Verbindung **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** erhaltene Monolage lieferte eine ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke von  $1.09 \pm 0.01$  nm, die mit der theoretisch maximalen Moleküllänge von 1.17 nm nahezu übereinstimmt und, wie zu erwarten, etwas höher als die Schichtdicke einer SAM aus **Mixed-OH (21)** war.

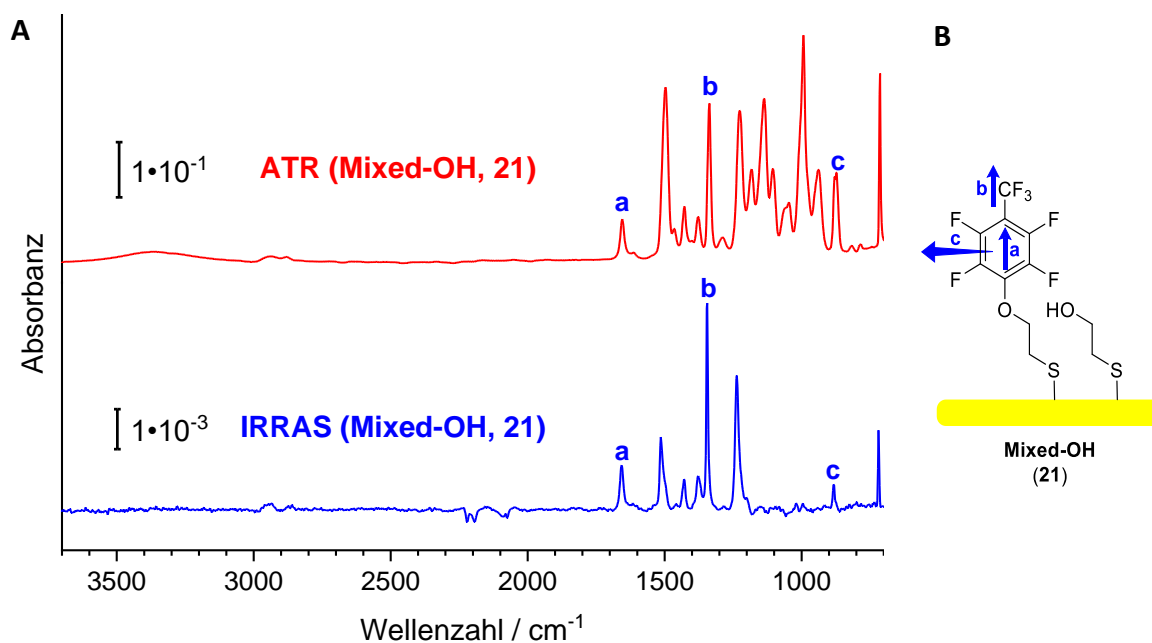


Abbildung 41: **A** ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **Mixed-OH (21)** sowie das gemessene IRRA-Spektrum; **a** =  $\nu(\text{CC})_{\text{Gerüst},\parallel}$ , **b** =  $\delta(\text{CF})_{\text{Kopfgruppe},\parallel}$ , **c** =  $\kappa(\text{CH})_{\text{Ring}}$  (oop). **B** Orientierung der Schwingungen **a-c**, wenn die Moleküle des Mixed SAMs aufrecht auf der Goldoberfläche angeordnet sind. Die Pfeile geben die Richtungen der Übergangsdipolmomente an.

### Abscheidung von **PFN-CS (23)**

Für Verbindung **PFN-CS (23)** konnte nach einer Abscheidungszeit von 24 h eine Schichtdicke von  $1.15 \pm 0.03$  nm erhalten werden, die geringfügig größer als die theoretisch maximale Schichtdicke (1.06 nm) ist. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass sich eine Monolage bildete. Das Signal im Bereich von  $1550 \text{ cm}^{-1}$  (**a**, Abbildung 42) resultiert aus einer parallel zur Hauptmolekülachse verlaufenden CC-Gerüstschwingung des aromatischen Rings und **b** ist auf eine zur Hauptmolekülachse senkrecht orientierten CC-Gerüstschwingung zurückzuführen. Die *out-of-plane*-Schwingung des aromatischen Systems **c** liegt im Bereich von  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich des ATR-Spektrums mit den IRRA-Spektren zeigt eine Verstärkung der Bande **a** sowie eine Abschwächung der Signale der Schwingungen **b** und **c**, sodass die Moleküle **PFN-CS (23)** eher aufrecht auf der Oberfläche orientiert sind. Bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  sind Signale zu erahnen, die möglicherweise aus der Acetyl-Schutzgruppe resultieren. Diese geringen Verunreinigungen sollten die Sensitivität der gassensitiven Schicht gegenüber Benzol nicht signifikant beeinflussen.



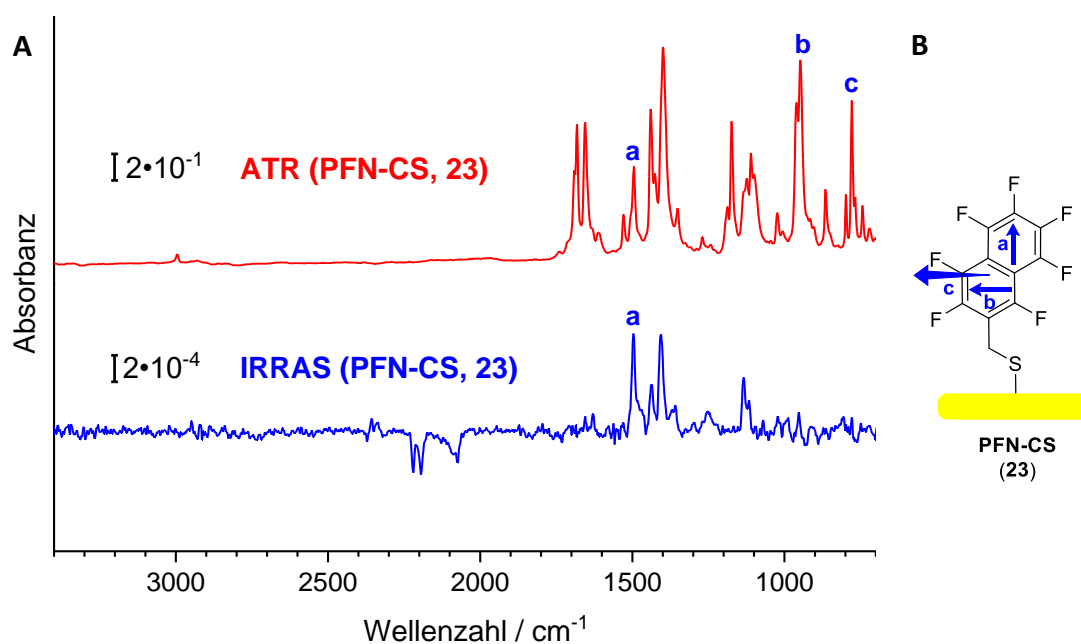


Abbildung 42: **A** Darstellung des erhaltenen ATR-Festkörper-Spektrums von **PFN-CS (23)** sowie des IRRAS-Spektrums nach der Abscheidung auf Gold; **a** =  $\delta(CC)_{Gerüst,\parallel}$ , **b** =  $\delta(CC)_{Gerüst,\perp}$ , **c** =  $\kappa(CH)_{Ring}$  (oop). **B** Schematische Darstellung des Moleküls **PFN-CS (23)** auf einer Goldoberfläche mit den entsprechenden Schwingungen **a-c**, wobei die Pfeile die Richtungen der Übergangsdipolmomente angeben.

### Abscheidung von **FlyTrap (24)**

Die Charakterisierung der Monolage aus **24** mittels IRRAS zeigte, dass die Abscheidung ohne erkennbare Verunreinigungen erfolgte (Abbildung 43). Außerdem ist das Signal der CO-Streckschwingung (**a**) der Schutzgruppe im IRRA-Spektrum nicht mehr vorhanden, was die erfolgreiche Abscheidung des Moleküls bestätigte. Die Schwingungsbanden **b** und **c** weisen eine hohe Intensität im IRRA-Spektrum auf, was auf eine Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche, wie in **B** (Abbildung 43) dargestellt, hindeutete. Da die Signale der Schwingungen **d** und **e** nicht vollständig ausgelöscht sind, kann auf eine geringfügige Neigung der Adsorbate relativ zum Goldsubstrat geschlossen werden. Mit Hilfe der zuvor ellipsometrisch bestimmten Parameter konnte eine Schichtdicke der Monolage von  $1.20 \pm 0.03$  nm gemessen werden. Die Schichtdicke ist geringfügig kleiner als die theoretische Moleküllänge von 1.48 nm, sodass die Moleküle auf der Oberfläche möglicherweise eine leichte Neigung oder eine geringere Packungsdichte aufweisen. Zusätzlich existiert ein relativ großer Freiraum unterhalb der aromatischen Seitenarme, der Platz für Adsorbate bzw. Verunreinigungen bietet und sich auf die Qualität der Monolage auswirken könnte. Mit Hilfe der hier durchgeführten

oberflächenanalytischen Untersuchungen konnten jedoch keine unerwünschten Gastmoleküle nachgewiesen werden.

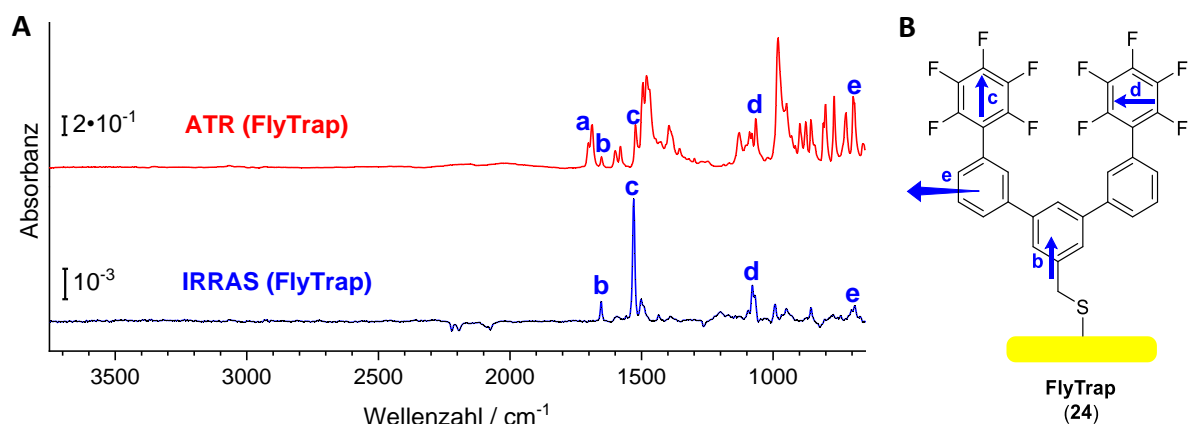


Abbildung 43: **A** Darstellung des gemessenen ATR-Festkörper-Spektrums von **24** sowie des IRRAS-Spektrums nach der Abscheidung auf Gold; **a** =  $\nu(CO)$ , **b** =  $\delta(CC)_{\parallel}$ , **c** =  $\delta(CC)_{Gerüst,\parallel}$ , **d** =  $\delta(CC)_{Gerüst,\perp}$ , **e** =  $\kappa(CH)_{Ring}$  (oop). **B** Schematische Darstellung des Moleküls **24** auf einer Goldoberfläche mit den entsprechenden Schwingungen **a-e**, wobei die Pfeile die Richtungen der Übergangsdipolmomente angeben.

### 3.2.5.3 Begasungsexperimente

Die folgenden Untersuchungen der Schichten wurden mit Benzolkonzentrationen von 100 ppm durchgeführt. Jede Verbindung wurde zweimal auf Gold abgeschieden und in der Begasungsanlage vermessen. Für **Mixed-OH (21)** konnten interessanterweise negative Signale (Abbildung 44,  $1.0 \pm 0.2$  meV) als Antwort auf eine Wechselwirkung mit Benzolmolekülen erhalten werden. Für **22** wurden hingegen bei einer Benzolkonzentration von 100 ppm positive Signale mit einer Intensität von  $0.5 \pm 0.1$  meV gemessen. Die negativen Signale im Falle der gemischten SAM **21** könnten durch eine stärkere Verkippung der Kopfgruppen (eventuell durch eine Interkalation von Benzolmolekülen) hervorgerufen werden. Das Perfluornaphthalin-Derivat **PFN-CS (23)** lieferte als Antwort auf eine Benzolkonzentration von 100 ppm Signale von  $0.6 \pm 0.1$  meV, wobei die Signale einen flacheren Anstieg aufweisen, was möglicherweise aus einer geringeren Wechselwirkung mit den Benzolmolekülen resultierte.

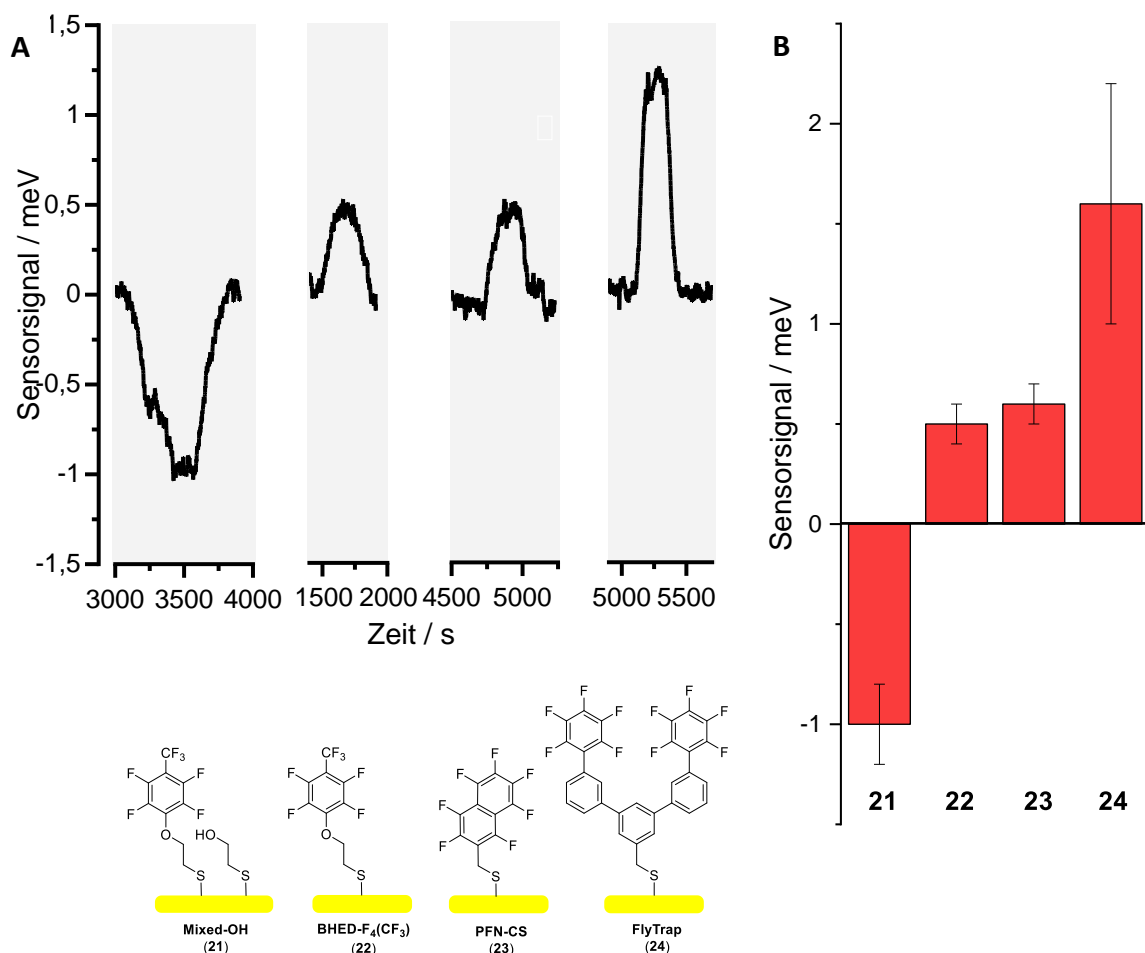


Abbildung 44: **A** Begasungsexperimente mit Schichten aus Präkursoren **21** bis **24**, wobei Benzol-haltige Luft mit einer Konzentration von 100 ppm übergeleitet wurde. **B** Vergleich der Antwortsignale der gassensitiven Schichten bei Benzolkonzentrationen von 100 ppm. **21** =  $-1.0 \pm 0.2$  meV, **22** =  $0.5 \pm 0.1$  meV, **23** =  $0.6 \pm 0.1$  meV, **24** =  $1.6 \pm 0.6$  meV. Es wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt und der Fehler über die Standardabweichung ermittelt.

Im Vergleich zu den anderen Präkursoren aus diesem Teilprojekt wurden für Schichten aus **FlyTrap** (**24**) intensive Signale ( $1.6 \pm 0.6$  meV) gemessen. Auch die Signalform deutete auf eine starke Anbindung der Benzolmoleküle hin, da eine kurze Ansprechzeit sowie Ausbildung eines Plateaus beobachtet werden konnte.

### 3.2.6 Analytische Untersuchungen zum Verständnis des Sensor-Mechanismus

In den vorangegangenen Experimenten zur Entwicklung eines SAM-basierten Benzolsensors konnten zwar erfolgreich die Sensitivitäten durch Herstellung neuer gassensitiver Schichten sukzessive gesteigert werden, jedoch bleibt der eigentliche Wechselwirkungsmechanismus der

Benzolmoleküle an die Indikatormoleküle weiterhin unbekannt. Erste Überlegungen legten eine Interkalation der Analytmoleküle in die gassensitiven Schichten nahe, wobei eine starke Änderung des Oberflächendipolmoments zu erwarten ist, die wiederum die Austrittsarbeit der Goldoberfläche ändern sollte (Abbildung 45).

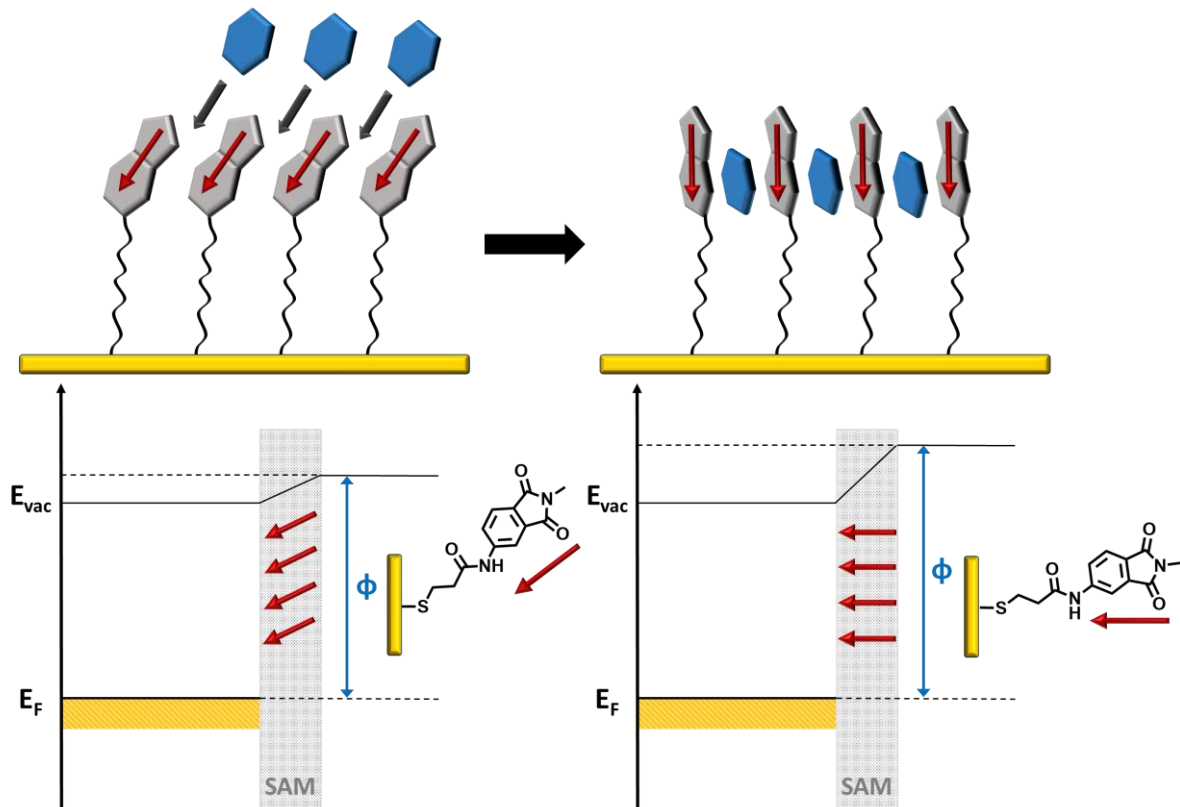


Abbildung 45: Änderung der Orientierung der Indikatormoleküle nach Interkalation von Benzolmolekülen (hier am Beispiel eines ANMP-Derivats). Die Ausrichtung der Dipolmomente (rote Pfeile) sollte sich dabei ändern, was eine starke Austrittsarbeitänderung der Metalloberfläche zu Folge hätte.

Möglicherweise kommt es aber aufgrund der Bildung von dicht gepackten Monolagen (siehe Kapitel 3.2.5) lediglich zu einer Anlagerung des Benzols an die Sensorschicht, welche die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche und damit eine Änderung der Austrittsarbeit zu Folge hätte. Zur Aufklärung des Sensor-Mechanismus wurden Messungen mit einer QCM durchgeführt, welche es ermöglicht, kleinste Massenänderungen während der Wechselwirkung zu detektieren. Dies könnte weitere Erkenntnisse darüber liefern, ob eine Interkalation des Analyten stattfindet oder ob sich die Benzolmoleküle als Multischichten-System über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf der Oberfläche anlagern. Zusätzlich wurden *in situ* IR-Experimente durchgeführt, um durch Änderungen der Signalintensitäten bzw. der Bandenpositionen mögliche strukturelle Veränderungen der SAMs detektieren zu können.

## 3.2.6.1 Messungen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage

Generell liefert eine QCM präzise Informationen über kleinste Massenunterschiede pro Flächeneinheit durch das Messen von Frequenzänderungen eines Quarzkristall-Resonators. Die Änderungen können durch Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse an einer Sensoroberfläche hervorgerufen werden. Der theoretische Hintergrund zur Funktionsweise einer QCM ist in Kapitel 2.5.3 zu finden.

Für die QCM-Experimente wurde der in Abbildung 46 dargestellte Messaufbau verwendet. Die Erzeugung eines Benzol-Luft-Gemischs mit geringen Benzolkonzentrationen erfolgte wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Außerdem war es möglich, Waschflaschen bzw. Gasflaschen der entsprechenden Analyten zwischenzuschalten. Über die entsprechenden Dreiwegehähne wurde von reiner Luft zum Analyt-Luftgemisch umgeschaltet.

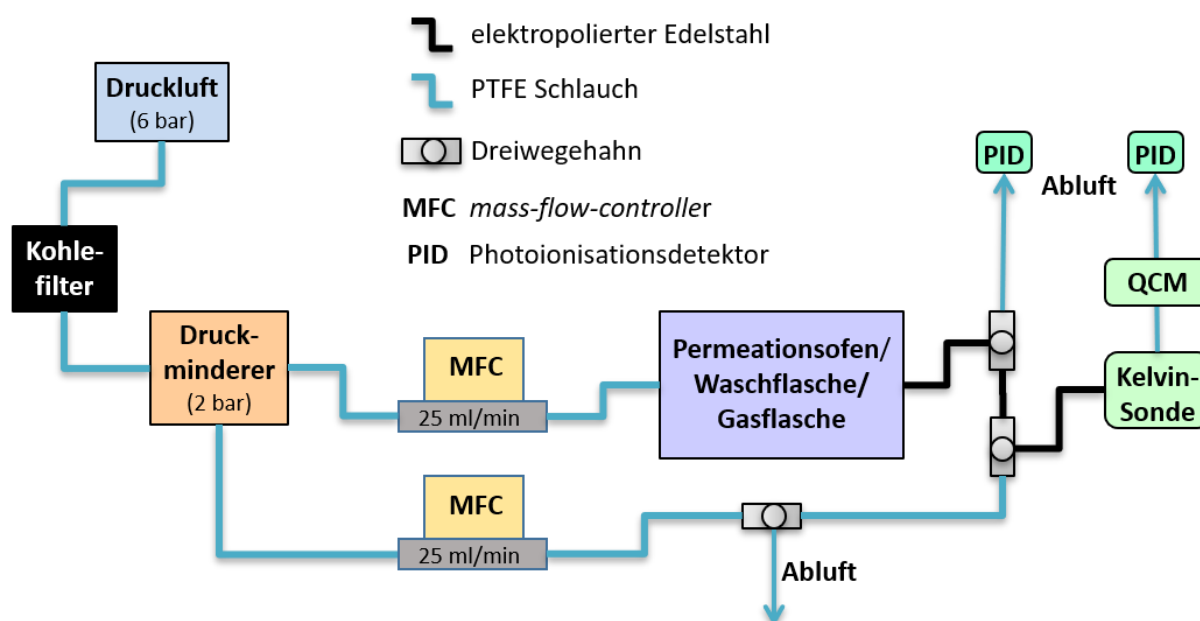


Abbildung 46: Schematische Darstellung der verwendeten Begasungsanlage, wobei der Messaufbau aus Abbildung 37 genutzt und am Ausgang der Kammer der KELVIN-Sonde eine QCM-Messsonde mit einem PTFE-Schlauch angeschlossen wurde. Zur Erzeugung des Benzol-Luft-Gemischs wurde ein Permeationsofen mit einem PTFE-Schlauch (Länge = 12.5 cm, Durchmesser = 0.5 cm) bestückt, der vollständig mit Benzol gefüllt und beidseitig jeweils mit einer Metallkugel verschlossen war. Bei einer Ofentemperatur von 55 °C konnte eine Benzolkonzentration von etwa 25 ppm erzeugt werden. Des Weiteren war es möglich, Waschflaschen bzw. Gasflaschen mit den entsprechenden Analyten zwischenzuschalten. Ein Schema der verwendeten QCM-Durchflusszelle befindet sich im Kapitel 6.4.15.

Die QCM (siehe Kapitel 6.4.15) war am Ausgang der KELVIN-Sonde montiert und die Benzolkonzentrationen wurde mit Hilfe eines Photoionisationsdetektors (PID) bestimmt. Die Monolagen aus  $C_1F_4(CF_3)$  (**14**) wurden auf Gold-bedampfte Quarzkristalle (siehe

Kapitel 6.4.15), wie in Kapitel 6.3 beschrieben, hergestellt und die Quarzkristalle mittels Ellipsometrie sowie IRRAS untersucht. Als Referenz diente hierbei eine SAM aus Hexadecanthiol (HDT).

Die gemessenen Spektren bzw. Schichtdicken von  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) wurden mit den Oberflächencharakterisierungsdaten der vorangegangenen Experimente verglichen (Kapitel 3.2.3.2). Dabei zeigte sich, dass das verwendete Indikatormolekül vergleichbare Schichten bildete. Im Folgenden wurden QCM-Messungen mit den hergestellten gassensitiven Schichten durchgeführt, wobei zunächst eine gesättigte Benzol-Atmosphäre über eine Schicht aus Verbindung  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) geleitet wurde (Abbildung 47, oben). Dabei konnten intensive Signale beobachtet werden, die einem Massezuwachs von  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  entsprachen.

Für eine dichtgepackte Monolage aus einem aromatischen Thiol kann eine Masse von etwa  $0.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei einer Packungsdichte von üblicherweise  $3.71 \cdot 10^{14}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  (Kapitel 2.5.3, Gleichung 2) erwartet werden.<sup>[244–248]</sup> Dementsprechend sollte eine Monolage Benzol ein Massezuwachs von ca.  $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $3.05 \cdot 10^{16}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$ ) ergeben, sodass aus den durchgeführten Begasungsexperimenten auf achtzig Monolagen an Benzolmolekülen auf der Goldoberfläche geschlossen werden kann. Als Vergleichsexperiment wurde eine HDT-SAM mit einer gesättigten Benzol-Atmosphäre begast (Abbildung 47, unten). Auch hier konnten intensive QCM-Signale beobachtet werden.

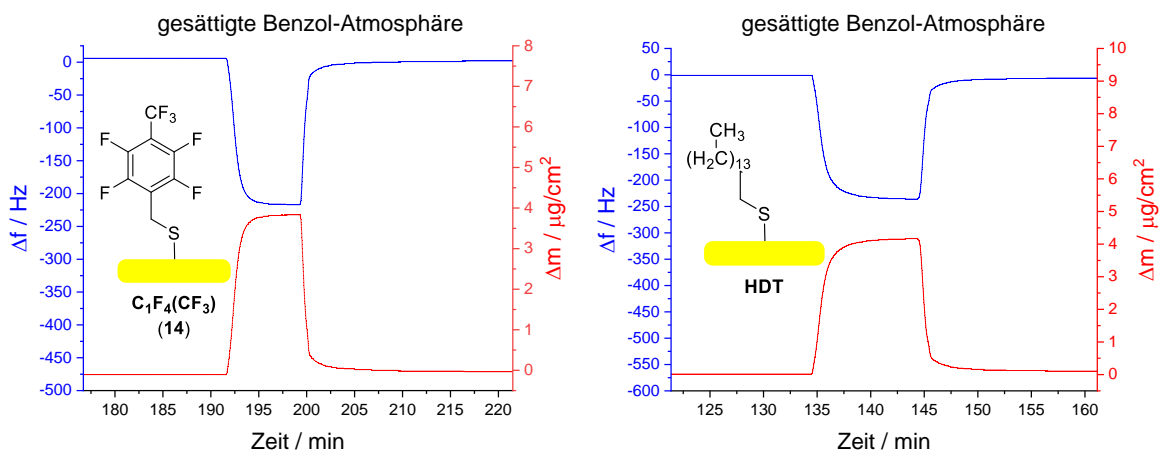


Abbildung 47: QCM-Messungen der Schichten aus  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (**14**) (links) sowie **HDT** (rechts) in einer gesättigten Benzol-Atmosphäre.

Es wurde zunächst vermutet, dass Benzol auf der Oberfläche kondensierte, weshalb eine HDT-SAM zunächst während Begasung mit *n*-Hexan und anschließend mit Propan, welches bei Raumtemperatur gasförmig ist, untersucht wurde (Abbildung 48). Aliphatische Thiole, wie

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

beispielsweise 1-Hexadecanthiol, bilden eine dichtgepackte Monolage mit etwa  $4.63 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> auf Goldoberflächen aus, was einer Masse von  $2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  entspricht.<sup>[249]</sup> Demnach wurde für eine Begasung mit *n*-Hexan mit einem Massezuwachs von  $4.18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ebenfalls Multilagen registriert, wohingegen das Begasungsexperiment mit Propan (Massezuwachs von ca.  $0.25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) die Ausbildung einer Monolage vermuten lässt. Möglicherweise wird hier eine Kondensation des Propan an der Oberfläche unterdrückt, welche die Frequenz des QCM-Kristalls beeinflussen könnte.

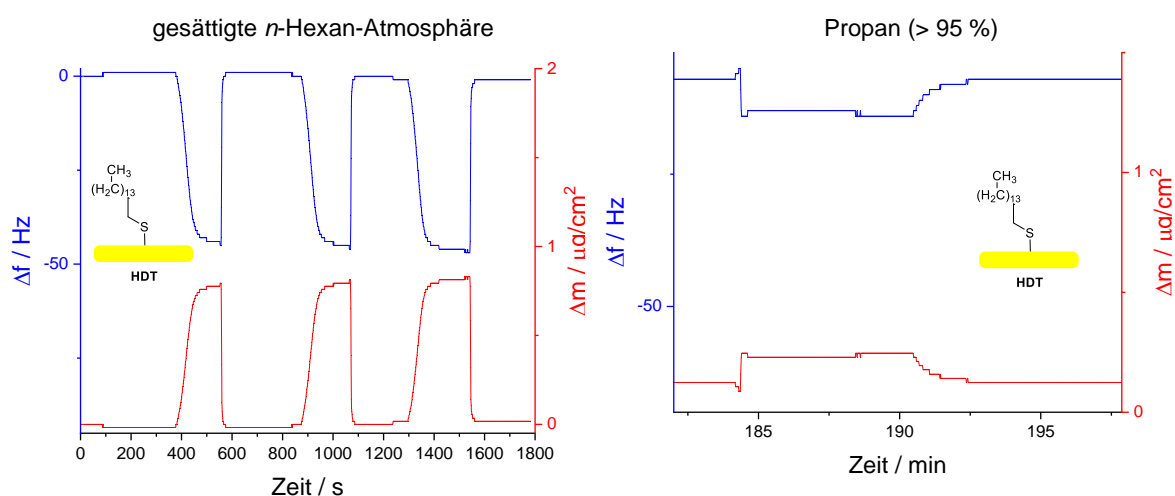


Abbildung 48: QCM-Messungen mit einer HDT-SAM. Es wurde zunächst eine gesättigte *n*-Hexan-Atmosphäre (links) und anschließend Propan (rechts) übergeleitet. Beide Messungen ergeben einen Massezuwachs, der auf Multilagen der entsprechenden Analyten hindeutete.

Im weiteren Verlauf wurde eine Schicht aus Verbindung **C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (14)** mit *n*-Hexan begast (Abbildung 49), wobei ebenfalls eine Adsorption an die Oberfläche festgestellt wurde.

Aufgrund dessen liegt die Vermutung nahe, dass Dichteänderungen der Atmosphäre innerhalb der QCM-Messzelle oder Kondensationsereignisse an der Substratoberfläche für die Frequenzänderungen verantwortlich sind.<sup>[250]</sup> Demzufolge sind QCM-Messungen für weitere Untersuchungen des Wechselwirkungs-Mechanismus ungeeignet.

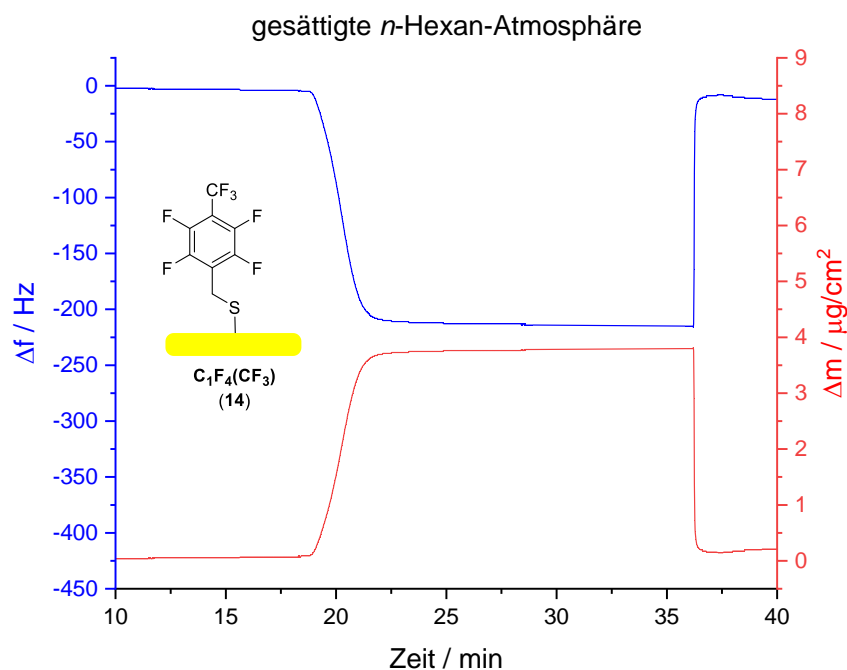


Abbildung 49: Begasung einer gassensitiven Schicht aus  $\text{C}_1\text{F}_4(\text{CF}_3)$  (14) mit einem gesättigten *n*-Hexan-Luftgemisch in der QCM-Messzelle.

### 3.2.6.2 *In situ* IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen von sensoraktiven Schichten sind in der Literatur zwar bekannt,<sup>[251–253]</sup> jedoch werden überwiegend nicht-reversible Systeme untersucht, sodass *in situ* IR-Messungen der Wechselwirkungen nicht zwingend notwendig sind. In einem Review-Artikel von FLINK *et al.*<sup>[254]</sup> werden einige *ex situ* IR-Studien an SAMs vorgestellt. CROOKS *et al.*<sup>[255,256]</sup> entwickelten eine spektroskopische Methode, die auch *in situ* Messungen zulässt, wobei der IR-Strahl durch einen Gasraum, in dem sich auch der Analyt befindet, auf die zu untersuchende Oberfläche geleitet wird. Dementsprechend resultieren während einer Messung zusätzlich intensive Signale des eingesetzten Analyten, die eine Detektion von möglichen Veränderungen der Schwingungen während der Interaktion mit einer Sensorschicht erschweren.

Bei der in dieser Arbeit entwickelten IR-Messmethode erfasst der IR-Strahl lediglich die SAM sowie die Analytmoleküle, die sich im evaneszenten Feld der Strahlung befinden, sodass eine Subtraktion des entsprechenden Analyt-Spektrums nicht mehr erforderlich ist.



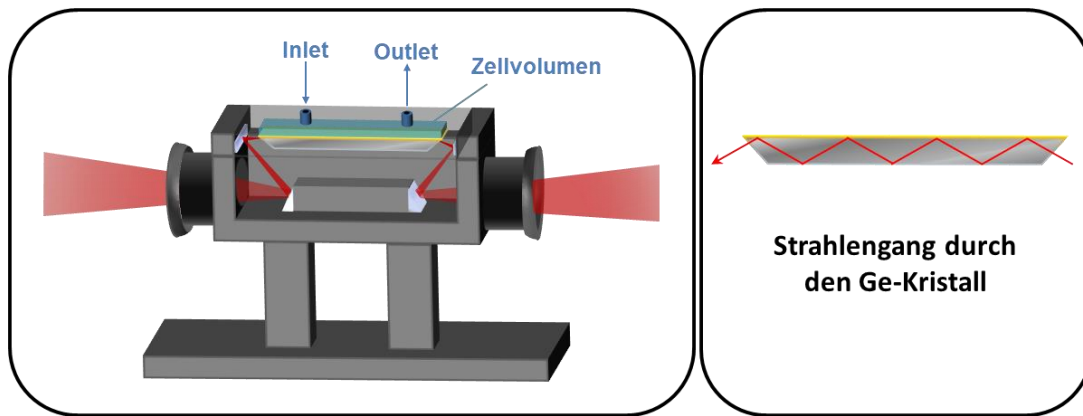
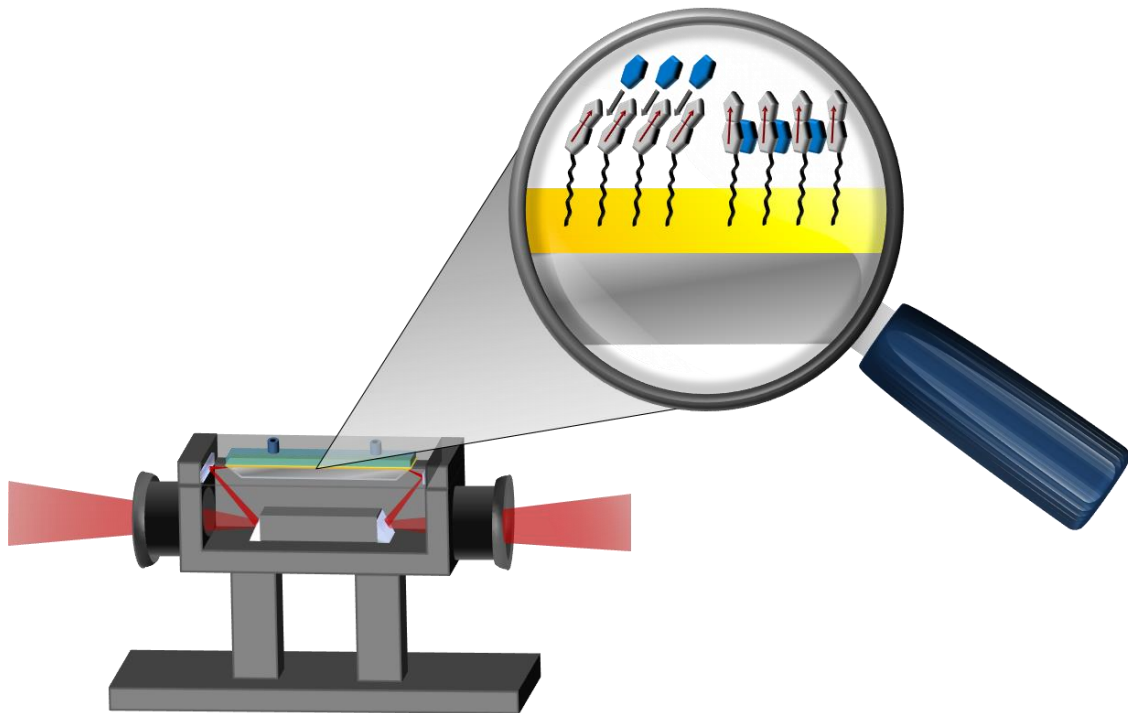


Abbildung 50: Aufbau der HATR-Messeinheit (links), wobei ein IR-Strahl durch einen Germanium-Kristall (rechts), der ggf. mit Gold beschichtet war, geleitet wurde. Die obere Seite des Kristalls bildete den Boden einer Flusszelle, die mit unterschiedlichen Gasgemischen durchströmt wurde.

Im Folgenden werden Vorversuche mit Germanium- bzw. Au@Ge-Substraten sowie Begabungsexperimente mit einer HATR (horizontale abgeschwächte Totalreflexions)-Kammer (Abbildung 50) diskutiert, wobei Gemische unterschiedlicher Analyten sowie Trägergase durch die Flusszelle geleitet wurden. Die Flusszelle der HATR-Einheit beinhaltet einen Ge-Kristall, der als Substrat für gassensitive Thiol-Derivate dienen sollte. Alternativ konnte der Kristall mit einer dünnen Schicht aus Gold versehen werden, um eine Anbindung der SAM-bildenden Moleküle zu erleichtern und gleiche Packungsdichten zu gewährleisten. Germanium wurde als Material gewählt, da es in der Kombination mit Anti-Reflexions-Beschichtungen an den Eintritts- und Austrittsstellen eine besonders hohe IR-Durchlässigkeit aufweist.<sup>[257]</sup> Im Vergleich zur herkömmlichen ATR-Infrarotspektroskopie sind besonders viele Reflexions- und Absorptions-Ereignisse möglich, sodass eine höhere Empfindlichkeit erreicht wird. Die Messungen sollten Rückschlüsse auf den Sensormechanismus zulassen, wobei eine Interkalation von Benzolmolekülen in die gassensitiven Schichten eine Strukturänderung der SAM zur Folge hätte, welche durch Änderungen der Signalintensitäten in den IR-Spektren detektiert werden können (Abbildung 51).



*Abbildung 51:* Die gemessenen Austrittsarbeitsänderungen der gassensitiven Schicht während des Überleitens eines Benzol-Luftgemischs könnten durch Änderungen der Dipolmomente (rote Pfeile) verbunden mit einer strukturellen Änderung der SAM durch eine Interkalation von Benzolmolekülen hervorgerufen werden. Die abgeschiedenen SAMs sollten mit Hilfe von HATR auf etwaige Strukturänderungen bei Adsorption von Benzol untersucht werden.

### *Messaufbau*

Der für die HATR-Experimente verwendete Aufbau, wie er in Abbildung 52 dargestellt ist, ermöglichte das Überleiten unterschiedlicher Analyt-Trägergas-Kombinationen. Der Permeationsofen diente dabei zur Erzeugung niedriger Benzolkonzentrationen, wofür ein PTFE-Schlauch (Länge = 12.5 cm,  $\varnothing = 0.5$  cm) zur Hälfte mit Benzol gefüllt und beidseitig mit einer Metallkugel verschlossen wurde. Durch Aufheizen des Ofens auf 63 °C konnte innerhalb der HATR-Einheit eine Benzolkonzentration von ca. 300 ppm eingestellt werden (gemessen mit einem PID). Gesättigte Analyt-Trägergas-Gemische wurden mit temperierten Waschflaschen bei 8 °C erzeugt, um die Möglichkeit einer Kondensation des entsprechenden Analyten auf der Kristalloberfläche zu minimieren. Als Referenz wurde zunächst ein Spektrum des reinen Trägergas aufgenommen.

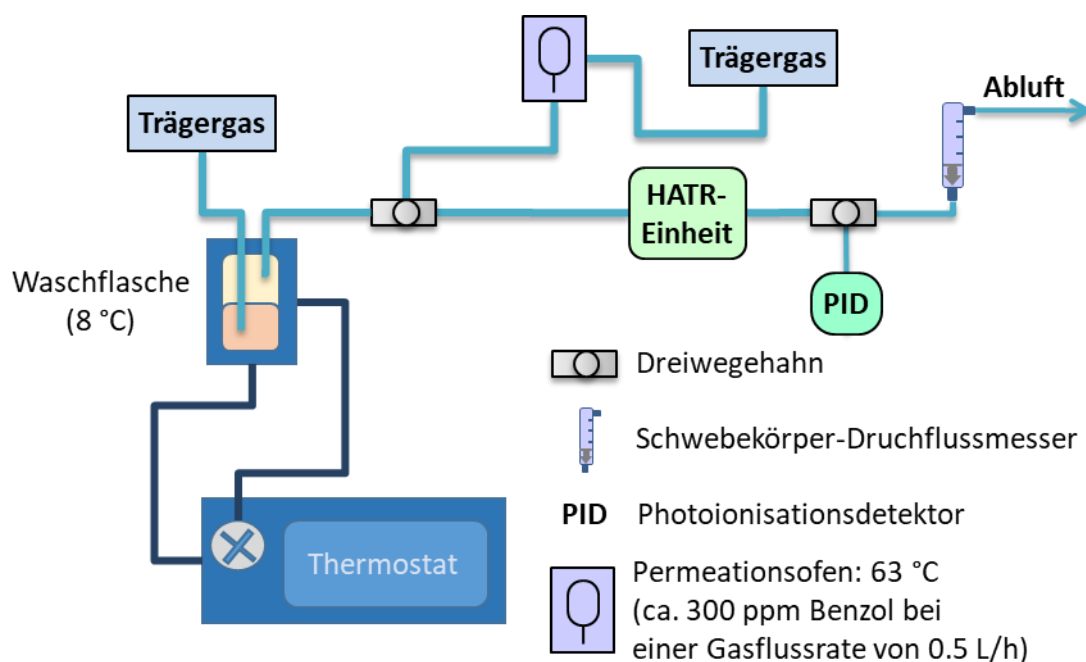


Abbildung 52: Darstellung des Messaufbaus der *in situ* IR-Experimente. Mit Hilfe der temperierbaren Waschflaschen konnten unterschiedliche gesättigte Analyt-Trägergas-Gemische erzeugt werden, wobei als Referenz zunächst ein Spektrum mit dem reinen Trägergas aufgenommen wurde. Der Permeationsofen diente zur Einstellung niedriger Benzolkonzentrationen, die mit Hilfe eines PIDs überprüft wurden. Zur Erzeugung einer Benzolkonzentration von ca. 300 ppm wurde der Ofen mit einem PTFE-Schlauch (Länge = 12.5 cm, Durchmesser = 0.5 cm) bestückt, der zur Hälfte mit Benzol gefüllt und beidseitig mit einer Metallkugel verschlossen war. Alle Begasungs-Experimente wurden bei identischen Durchflussgeschwindigkeiten (0.5 L/h) des entsprechenden Trägergases mit Hilfe eines Druckminderers durchgeführt. Zur Überwachung der Durchflussgeschwindigkeit diente ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät der Firma *Fischer & Porter* mit einem Messbereich von 1 bis 20 L/h.

#### *Abscheidung von gassensitiven Schichten auf Ge- bzw. Au@Ge-Oberflächen*

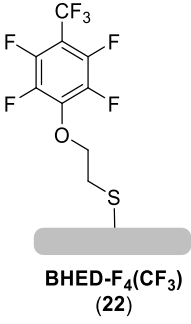
Monolagen von aliphatischen Thiol-Derivaten auf Ge sind bekannt,<sup>[258,259]</sup> sodass zunächst Abscheidungs-Experimente auf reinen Ge-Substraten durchgeführt wurden. Für die Charakterisierung der Schichten wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, wobei perfluorierte aromatische SAM-Präkursoren eingesetzt wurden, die im Vergleich zu den eher hydrophilen unbeschichteten Ge-Oberflächen hydrophobe Monolagen bilden.

Um die Ge-Oberflächen zunächst zu reinigen bzw. von der nativen Oxid-Schicht zu befreien, wurden unterschiedliche, literaturbekannte Methoden untersucht (Tabelle 2).<sup>[260,261]</sup> Die gereinigten Substrate wurden anschließend für etwa 24 h in eine 1 mM SAM-Präkursor-Lösung aus Verbindung **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** in Ethanol (EtOH) eingelegt und mittels Kontaktwinkel-Goniometrie vermessen.

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

Als SAM-Präkursor wurde **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** gewählt, da dieses einen perfluorierten Aromaten als Kopfgruppe trägt und damit einen signifikanten Einfluss auf den Wasserkontaktwinkel haben sollte.

*Tabelle 2:* Durchgeführte Reinigungsmethoden der Ge-Substrate. Nach den Spülvorgängen wurden die Substrate für 2 min im Wasserstoffplasma gereinigt und mit einer SAM aus **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** beschichtet.

Methode	Spülvorgang	SAM
-	EtOH, MilliQ-Wasser	 <p><b>BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)</b></p>
30 s in konz. HCl	MilliQ-Wasser	
40 s in 40 %ige HF-Lösung	MilliQ-Wasser	

Die durchgeführten Abscheidungs-Experimente auf Germanium scheiterten, da keine Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln der mit der SAM-Lösung behandelten Substrate und dem einer unbehandelten Ge-Oberfläche ( $53.5 \pm 2.5^\circ$ , Tabelle 3) zu beobachten waren. Bei einem Kontrollexperiment mit **22** auf Gold wurde ein Kontaktwinkel von  $97.2 \pm 2.2^\circ$  gemessen. Somit ist anzunehmen, dass sich auf den reinen Ge-Substraten gar keine oder nur sehr wenige Moleküle anlagerten und sich keine dicht-gepackte Monolage bildete. Aufgrund dessen wurden die Ge-Wafer mit einer dünnen Goldschicht von etwa 3 bis 4 nm bedampft, was der Schichtdicke einer gerade noch vollständig bedeckten Goldoberfläche auf Germanium entspricht.<sup>[262]</sup> Dies ist notwendig, um sowohl die IR-Durchlässigkeit des Substrats für die späteren Begasungsexperimente zu gewährleisten als auch eine geordnete SAM der Moleküle auf der Oberfläche zu erhalten.

Energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Messungen der Au@Ge-Substrate bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen (10 kV bzw. 18 kV) zeigten, dass in allen Bereichen der Oberfläche eine Goldschicht mit ähnlicher Konzentration vorzufinden war, was darauf hindeutete, dass das Substrat keine großen Bereiche ohne Goldatome aufwies.

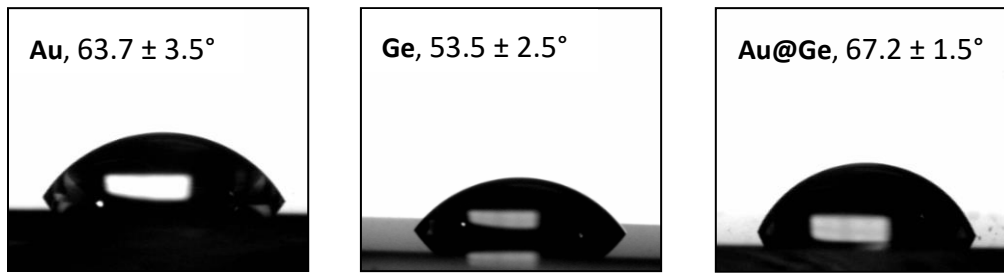


Abbildung 53: Darstellung der Kontaktwinkel-Messung einer Gold-, Germanium- sowie Au@Ge-Oberfläche.

Der erhaltene, mit Gold bedampfte Ge-Wafer wurde anschließend mittels Kontaktwinkel-Messungen untersucht (Abbildung 53 und Abbildung 54), wobei Octanthiol (OT) als stabile, aliphatische SAM auf das Au@Ge-Substrat abgeschieden wurde. Als Referenz diente ein Au@Si-Substrat, das ebenfalls mit OT beschichtet wurden. Die verwendeten Substrate wurden mit *p. a.* Ethanol gespült und für 2 min im Wasserstoff-Plasma gereinigt.

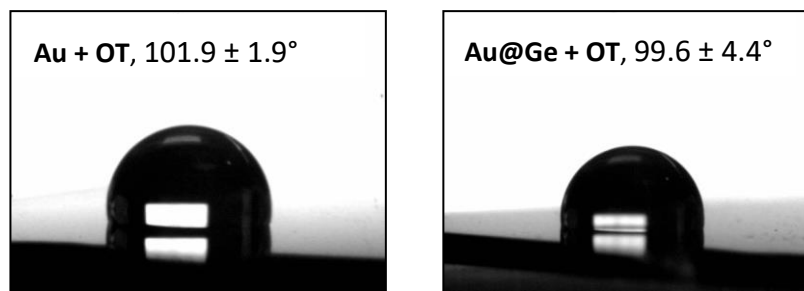


Abbildung 54: Kontaktwinkel-Messungen der mit OT beschichteten Au- bzw. Au@Ge-Oberflächen.

Unterstützend zu den Kontaktwinkel-Messungen wurden die Austrittsarbeiten mit Hilfe einer KELVIN-Sonde bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet. Eine stabile HDT-SAM, deren Austrittsarbeit von 4.3 eV (relativ zu Gold) bekannt ist, wurde hierbei als Referenz eingesetzt.<sup>[176]</sup> Der Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel sowie Austrittsarbeiten zeigte, dass sich eine Monolage sowohl auf dem herkömmlichen Goldsubstrat als auch auf dem Au@Ge-Substrat bildete. Die Kontaktwinkel im Bereich von etwa 100° stimmen gut mit den Werten aus der Literatur (106°)<sup>[165]</sup> überein und verdeutlichen die Bildung einer hydrophoben Oberfläche aufgrund der aliphatischen Kette des Octanthiols.

*Tabelle 3:* Darstellung der gemessenen Kontaktwinkel sowie Austrittsarbeiten von Au + OT und Au@Ge + OT. Als Referenz wurde ein HDT@Au-SAM verwendet, der eine Austrittsarbeit von 4.30 eV aufweist.<sup>[176]</sup> Von Gold bzw. Germanium sowie Au@Ge wurden lediglich die Kontaktwinkel ermittelt.

<b>Probe</b>	<b>Kontaktwinkel / °</b>	<b>Austrittsarbeit / eV</b>
<b>Au</b>	63.7 ± 3.5	-
<b>Ge</b>	53.5 ± 2.5	-
<b>Au@Ge</b>	67.2 ± 1.5	-
<b>Au + OT</b>	101.9 ± 1.9	4.23 ± 0.03
<b>Au@Ge + OT</b>	99.6 ± 4.4	4.28 ± 0.04

Auch die nahezu identischen gemessenen Austrittsarbeiten für Au@Ge + OT sowie Au + OT unterstützen diese Annahme. Auf einem reinen Ge-Wafer konnte die Bildung einer SAM wiederum nicht beobachtet werden, da sich der Kontaktwinkel sowie die Austrittsarbeit nach einer Belegungszeit von etwa 24 h im Vergleich zum Germanium nicht merklich veränderte.

#### *Entfernung der gassensitiven Schicht*

Nach den erfolgreichen Abscheidungen eines aliphatischen Thiols auf Au@Ge-Substrate wurden im Folgenden Untersuchungen zur Entfernung von SAMs durchgeführt, um eine mehrfache Verwendung des Ge-Kristalls der HATR-Flusszelle zu ermöglichen. Die Reinigung der Goldoberflächen wurde nach einer Anleitung von RAIBER *et al.*<sup>[45]</sup> durchgeführt, wobei zunächst die SAM mit einem stabilen aliphatischen Thiol ausgetauscht und anschließend die erhaltene aliphatische Schicht im Wasserstoffplasma entfernt wurde. Als SAM-Präkursor wurde auch hier **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** aus den bereits genannten Gründen verwendet. Zusätzlich sollten dessen CF-Streckschwingungen im IRRA-Spektrum erfahrungsgemäß intensiv sein, was eine zuverlässige Identifikation von **22** auf Gold mittels IRRAS ermöglicht. Die Experimente wurden mit den hergestellten Au@Ge-Oberflächen und für eine bessere Vergleichbarkeit mit Standard-Goldsubstraten durchgeführt. Auf den Au@Si-Oberflächen war es zusätzlich möglich, IRRA-Spektren aufzunehmen (Abbildung 55).

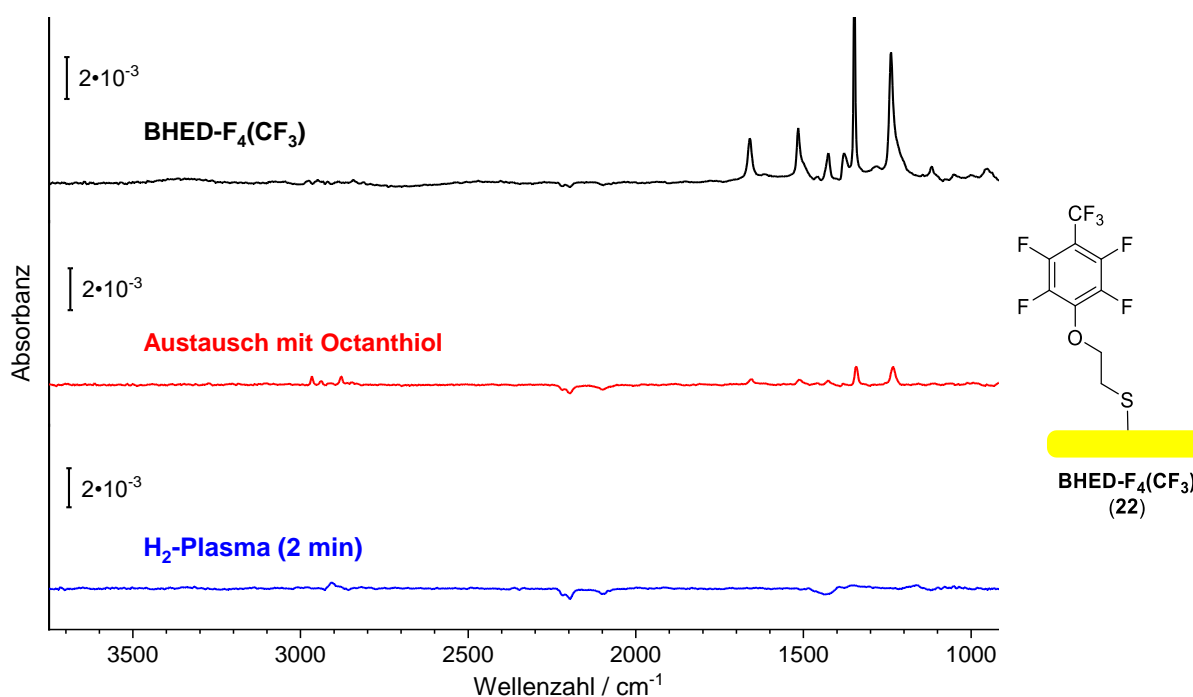
Dabei konnte beobachtet werden, dass der Austausch der gemischten SAM mit OT möglich ist, jedoch innerhalb von etwa 24 h nicht quantitativ abläuft, was an den noch verbliebenen Banden im Bereich von ca. 1200 cm<sup>-1</sup> bzw. 1300 cm<sup>-1</sup> zu erkennen war.

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

*Tabelle 4:* Kontaktwinkel- sowie Austrittsarbemessungen von Au@Si- bzw. Au@Ge-Substraten, die mit einer SAM aus **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** beschichtet und anschließend durch Austausch-Experimente mittels OT von der Oberfläche verdrängt wurden. Die Austrittsarbemessungen wurden auf einen HDT-SAM (4.30 eV)<sup>[176]</sup> referenziert.

Probe	Kontaktwinkel / °	Austrittsarbeit / eV
<b>Au + BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)</b>	100.4 ± 3.3	5.66 ± 0.02
<b>Au@Ge + BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)</b>	94.5 ± 2.5	5.74 ± 0.08
<b>Au (Austausch mit OT)</b>	105.1 ± 2.0	4.57 ± 0.01
<b>Au@Ge (Austausch mit OT)</b>	103.9 ± 0.1	4.70 ± 0.01

Nach dem Austausch mit OT wurden außerdem deutlich geringere Austrittsarbeiten (um etwa 1 eV) gemessen (Tabelle 4 und Abbildung 56), die für eine erfolgreiche aber keine vollständige Verdrängung der **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)**-Moleküle sprechen, da die gemessenen Werte von etwa 4.6 eV bzw. 4.7 eV für eine komplett mit aliphatischen Thiole bedeckte Goldoberfläche zu hoch sind (4.30 eV, vgl. Tabelle 3).



*Abbildung 55:* Vergleich der gemessenen IRRA-Spektren: Abscheidung von **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** (schwarz), Austausch-Experiment mit Octanthiol (rot) sowie Entfernung der SAM im Wasserstoffplasma (blau). Die Messungen wurden auf Au@Si durchgeführt.

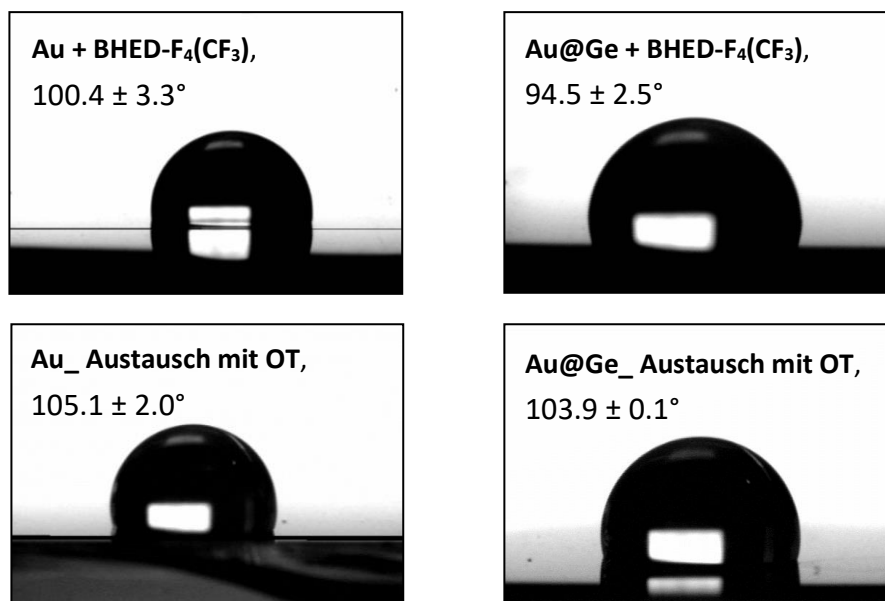


Abbildung 56: Kontaktwinkel-Messungen einer Gold- bzw. Au@Ge-Oberfläche mit einer SAM aus **BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (22)** und nach Austausch mit OT.

Durch eine darauffolgende, 2-minütige Behandlung im Wasserstoffplasma wurden die Substrate vollständig von den Thiolaten befreit. Es konnten keine Molekül-spezifischen Banden im entsprechenden IRRA-Spektrum (Abbildung 55) detektiert werden. Außerdem wurden geringere Kontaktwinkel im Bereich von  $70^\circ$  (Abbildung 57) gemessen, die auf deutlich hydrophilere Oberflächen hindeuteten und vergleichbar mit den Werten aus der Literatur<sup>[263]</sup> sind.

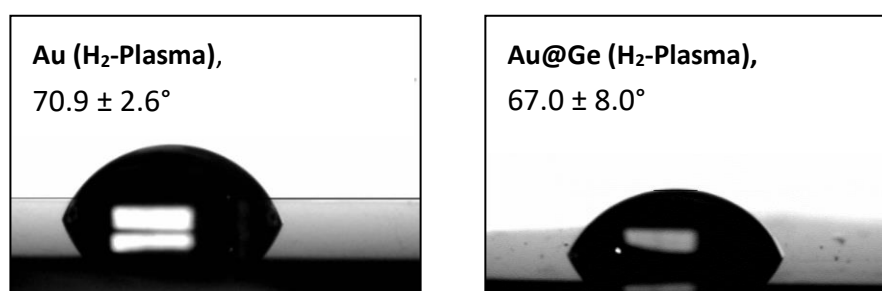


Abbildung 57: Kontaktwinkel-Messungen einer Gold- bzw. Au@Ge-Oberfläche, die zuvor mit OT funktionalisiert und anschließend im Wasserstoffplasma gereinigt wurden. Kontaktwinkel: Au (H<sub>2</sub>-Plasma) =  $70.9 \pm 2.6^\circ$ , Au@Ge (H<sub>2</sub>-Plasma) =  $67.0 \pm 8.0^\circ$ .

Zusätzlich wurden rasterkraftmikroskopische Bilder vor und nach der Reinigung der Oberflächen aufgenommen, um Veränderungen der Morphologie ausschließen zu können.



### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

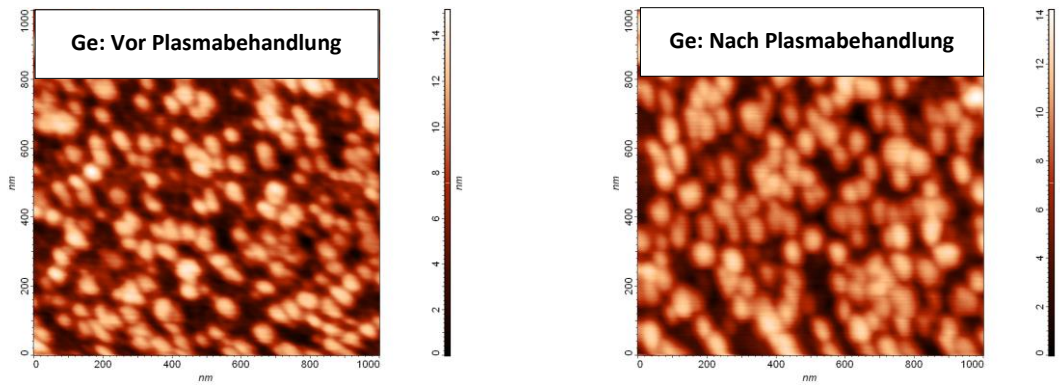


Abbildung 58: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen eines Ge-Substrats vor (links) und nach (rechts) der Behandlung im Wasserstoff-Plasma. Die Rauigkeit (quadratische Mittel) der Oberfläche betrug vorher =  $1.7 \pm 0.1$  nm sowie nachher =  $2.0 \pm 0.2$  nm.

Auf dem reinen Ge-Wafer (Abbildung 58) konnten dabei keine signifikanten Änderungen der Rauigkeit (quadratische Mittel: vorher =  $1.7 \pm 0.1$  nm, nachher =  $2.0 \pm 0.2$  nm) sowie der Oberflächenbeschaffenheit beobachtet werden. Die deutlich erkennbaren Erhebungen resultieren möglicherweise aus der nativen Oxidschicht oder aus Kristalldefekten des Germaniums. Auch auf einem Au@Ge-Substrat (Abbildung 59) zeigte sich keine Veränderung der Morphologie. Es konnte sowohl vor als auch nach der zweiminütigen Behandlung im Wasserstoff-Plasma eine Rauigkeit (quadratische Mittel) von  $0.3 \pm 0.1$  nm detektiert werden.

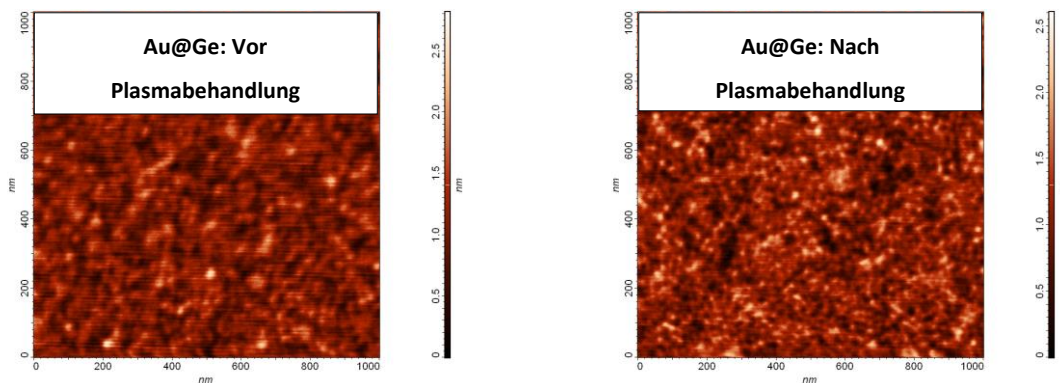


Abbildung 59: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen eines Au@Ge-Substrats vor (links) und nach (rechts) der Behandlung im Wasserstoff-Plasma. Die Rauigkeit (quadratische Mittel) der Oberfläche betrug vorher =  $0.3 \pm 0.1$  nm sowie nachher =  $0.3 \pm 0.1$  nm.

Abschließend wurde untersucht, ob das Bekleben eines Ge-Wafers mit einem Polyimid-Kapton-Klebeband, welches speziell für die Mikroelektronik entwickelt wurde und rückstandsfrei entfernt werden kann, eine Auswirkung auf die Oberfläche hat. Dies ist notwendig, um Bereiche des Ge-Kristalls der HATR-Einheit während des Aufdampfens von

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

Gold zu maskieren (Abbildung 60). Dabei musste eine Beschichtung der abgeschrägten Kanten, durch die der IR-Strahl geleitet wird, verhindert werden, um Intensitätsverluste zu vermeiden. Der zu bedampfende Ge-Kristall wurde mit Hilfe des Klebebands in die Halterung der Bedampfungsanlage über ein mit ca. 0.3 g Gold gefülltes Wolframboot eingespannt und bei  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar mit etwa 4 nm Gold bedampft (Aufdampfrate = 0.02 nm/s).



Abbildung 60: Um zu verhindern, dass die Rückseite des Kristalls beim Aufdampf-Prozess beschädigt wird sowie die abgeschrägten Kanten, die für den IR-Strahl durchlässig sein müssen, mit Gold beschichtet werden, wurden diese Bereiche mit einem Polyimid-Klebeband (gelb) geschützt.

Nach dem Entfernen des Klebebands von der Rückseite des Kristalls, die während der Begasungsexperimente nicht dem jeweiligen Analyten ausgesetzt ist, wurde eine Rauigkeit (quadratische Mittel) von  $2.8 \pm 0.1$  nm gemessen (Abbildung 61), die nur geringfügig höher war als nach der Behandlung im Wasserstoff-Plasma (vgl. Abbildung 58). Auch die Oberflächenbeschaffenheit weist keine Änderungen auf, sodass die Auswirkungen des Klebebands auf die Oberfläche vernachlässigbar sind.

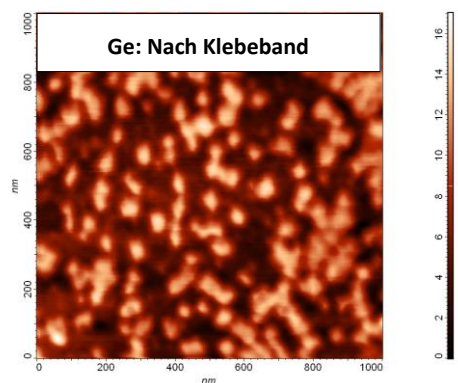


Abbildung 61: Darstellung der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen des Ge-Wafers nach dem Entfernen des Polyimid-Kapton-Klebebands. Rauigkeit (quadratische Mittel) =  $2.8 \pm 0.1$  nm.

#### *Entfernen der Goldschicht vom Germanium-Substrat*

Im weiteren Verlauf wurde eine Methode gesucht, um das auf dem Germanium befindliche Gold wieder zu entfernen, um den Kristall mit einer neuen Goldschicht versehen zu können, falls eine Schädigung oder Verunreinigung der Schicht auftritt. Aufgrund der Instabilität des Germaniums insbesondere gegenüber wässrigen Lösungen mit hohen pH-Werten wurde versucht, das Gold mit einer pH-neutralen Triiodid-Lösung abzulösen. Hierfür wurde das Au@Ge-Substrat für zunächst 10 s in eine frisch hergestellte Lösung aus 4 g Kaliumiodid und 1 g Iod in 40 ml H<sub>2</sub>O eingetaucht und mit dest. Wasser sowie *p. a.* Ethanol gespült. Mittels anschließenden EDX-Messungen der Oberfläche konnten noch Spuren von Gold detektiert werden, sodass die Einlegezeit des Substrats auf insgesamt 1 min erhöht wurde. Die darauffolgende Untersuchung des Substrats mit EDX bestätigte, dass das Gold vollständig abgetragen wurde. Eine Test-Abscheidung von OT für 24 h bei Raumtemperatur und anschließender Bestimmung des Kontaktwinkels zeigte, dass sich keine hydrophobe Oberfläche bildete (gemessener Kontaktwinkel =  $47 \pm 7^\circ$ ) und somit die Goldschicht erfolgreich von dem Germanium-Substrat entfernt werden konnte. Zusätzliche rasterkraftmikroskopische (AFM) Messungen zeigten außerdem keine signifikanten Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit.

#### *Begasungsexperimente mit gassensitiven Schichten*

In diesem Abschnitt werden die IR-Spektren der gassensitiven Schichten auf Au@Ge-Kristallen und anschließende Begasungsexperimente mit diversen Analyten diskutiert. Für die Herstellung der zu untersuchenden Monolagen (siehe Abbildung 62) wurden die Au@Ge-Kristalle für 24 h in eine 1 mM ethanolische Lösung des entsprechenden Präkursors eingetaucht. Die eingesetzten organischen Lösungsmittel zur Erzeugung des Analyt-Helium-Gemischs wurden zuvor mindestens 24 h über Molekularsieb (4 Å) zur Trocknung gelagert.

Präkursor **1c** wurde, wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, synthetisiert.

Die Herstellung des SAM-bildenden Moleküls **34** erfolgte ausgehend von Acrylsäure, welche mit Thioessigsäure lösungsmittelfrei zu Verbindung **35** umgesetzt wurde (Schema 13).<sup>[264]</sup> **35** wurde daraufhin mit Oxalylchlorid in Anlehnung an eine Veröffentlichung von WASA *et al.*<sup>[265]</sup> aktiviert, um durch die Umsetzung mit 4-ANMP das Intermediat **36** zu erzeugen.

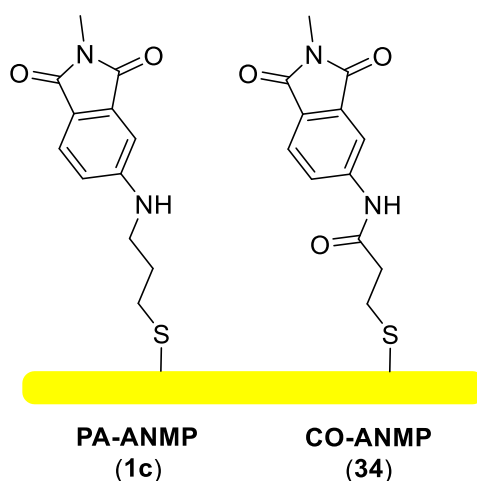
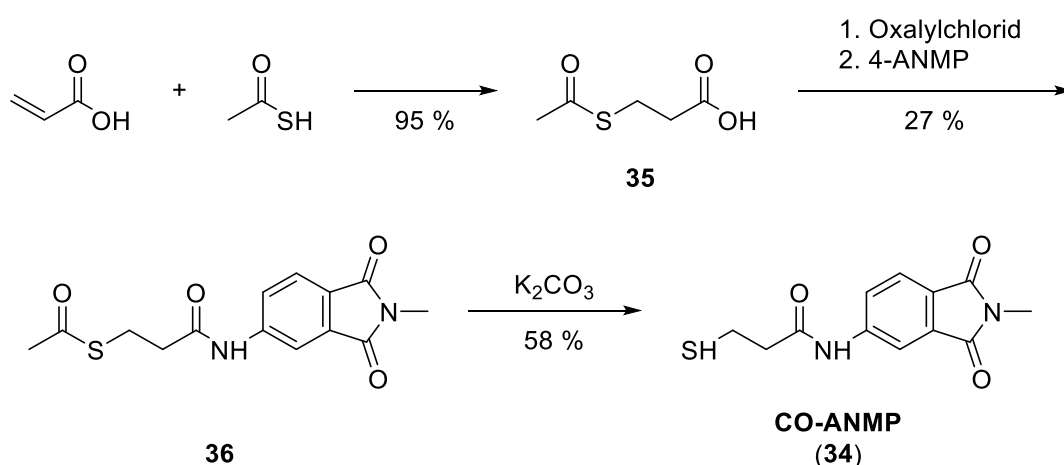


Abbildung 62: Darstellung der untersuchten Schichten, die beide als Kopfgruppe eine ANMP-Einheit tragen. Verbindung **1c** weist im Vergleich zu **34** keine Carbonylgruppe im *Spacer* auf.

Die Abspaltung der Acetylschutzgruppe zu Zielverbindung **34** konnte mit Kaliumcarbonat vollzogen werden.

In Anlehnung an YUAN *et al.*<sup>[133]</sup> wurde eine Schicht aus dem ANMP-Derivat **34** auf einen Au@Ge-Kristall abgeschieden und einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Atmosphäre sowie einem unpolaren (*n*-Hexan) bzw. polaren (H<sub>2</sub>O) Analyten ausgesetzt.

Als Trägergas für Begasungsexperimente diente Helium mit einer konstanten Durchflussgeschwindigkeit, um etwaige Effekte durch Viskositäts- bzw. Dichteänderungen (siehe QCM-Messungen, Kapitel 3.2.6.1) ausschließen zu können.



Schema 13: Syntheseroute zur Darstellung des ANMP-Derivats **34**, wobei zunächst Acrylsäure mit Thioessigsäure zu **35** umgesetzt und anschließend die 4-ANMP-Gruppe eingeführt wurde. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte im Basischen.

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

Für die Erzeugung der Analyt-Helium-Gemische wurde der Messaufbau in Abbildung 63 verwendet.

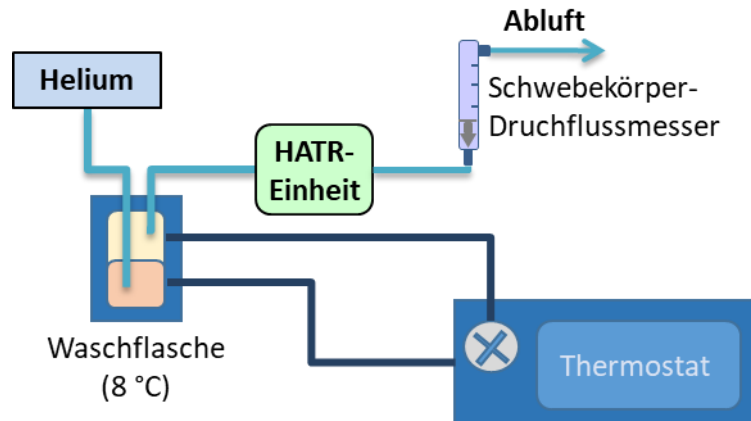


Abbildung 63: Messaufbau zur Durchführung der *in situ* IR-Experimente. Das Trägergas Helium (0.5 L/h) wurde durch eine temperierte Waschflasche (8 °C) geleitet, die entweder unbefüllt (für eine Hintergrundmessung oder zum Spülen der Anlage) oder mit dem jeweiligen Analyten befüllt war. Zur Überwachung der Durchflussgeschwindigkeit diente ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät der Firma Fischer & Porter mit einem Messbereich von 1 bis 20 L/h.

Eine Kondensation der Analyten auf den Oberflächen konnte vermieden werden, indem der Heliumstrom durch eine leicht gekühlte Waschflasche (8 °C) geleitet wurde, wodurch der Dampfdruck des Analyten abgesenkt wurde.

Tabelle 5: Dampfdrücke der verwendete Analyten *n*-Hexan, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und Wasser bei einer Temperatur von ca. 15 °C.

Analyt	Temperatur / °C	Dampfdruck / mbar
<i>n</i> -Hexan	16.6	138.19 <sup>[266]</sup>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	15.0	80.1 <sup>[267]</sup>
Wasser	15.0	17.04 <sup>[268]</sup>

Für eine Einschätzung der Dampfdrücke der verwendeten Analyten sind in Tabelle 5 Dampfdrücke bei einer Temperatur von ca. 15 °C dargestellt, da für *n*-Hexan entsprechende Daten in der Literatur nicht verfügbar sind.

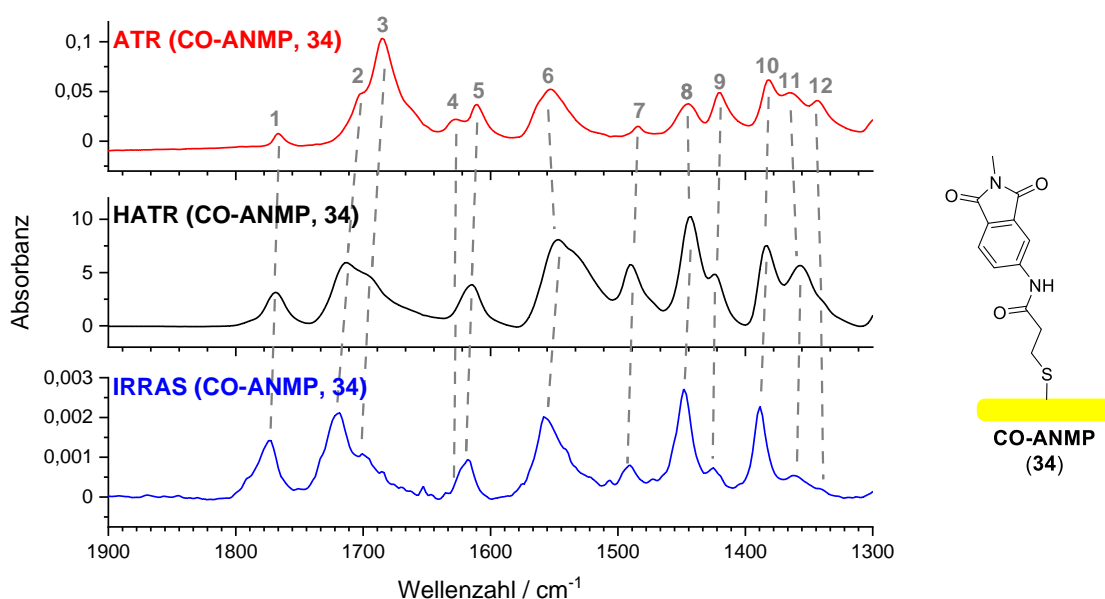


Abbildung 64: Darstellung der gemessenen IR-Spektren der Verbindung **34** für den Bereich von  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Das ATR-Spektrum beinhaltet alle Schwingungsmoden der Reinsubstanz. Für das HATR-Spektrum wurde Verbindung **34** auf einem Au@Ge-Kristall abgeschieden. Das IRRAS-Spektrum repräsentiert eine SAM auf einem Au@Si-Substrat. Die Nummern geben die jeweiligen Schwingungsmoden an, die in Tabelle 6 im Detail erläutert sind.

In Abbildung 64 ist das resultierende IR-Spektrum einer Schicht aus Molekül **34** dargestellt, welches mit Hilfe der HATR-Einheit auf einem Au@Ge-Kristall gemessen wurde. Die Spektren der Monolagen (HATR und IRRAS) weisen charakteristische Schwingungsmoden des Moleküls **34** auf, sodass von einer erfolgreichen Anbindung von **34** auf den verwendeten Substraten ausgegangen werden konnte. Auffällig sind die besonders intensiven Signale der HATR-Messung im Vergleich zum aufgenommenen IRRAS-Spektrum, die um etwa drei Größenordnungen höher sind.

Zum Vergleich ist ebenfalls das ATR-Spektrum des Reinstoffs sowie ein IRRAS-Spektrum dieser Verbindung abgebildet. Für das IRRAS-Spektrum wurde **34** auf ein Au@Si-Substrat abgeschieden. Eine detaillierte Zuordnung der Banden befindet sich in Tabelle 6.

Nach der erfolgreichen Bildung einer Monolage von **34** auf einem Au@Ge-Kristall, wurden Begasungsexperimente mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  in der HATR-Kammer durchgeführt (Abbildung 65). Deuteriertes Benzol sollte ähnlich zu Benzol eine Wechselwirkung mit den zu untersuchenden Schichten eingehen, weist aber eine charakteristische und intensive Bande bei ca.  $2250\text{ cm}^{-1}$  auf (siehe Abbildung 65), die bei der Erforschung des Sensormechanismus interessant sein könnte bzw. weitere Informationen durch etwaige Verschiebungen liefern könnte.

### 3 | Entwicklung neuartiger Gas-Sensoren auf Basis von selbstanordnenden Monolagen

*Tabelle 6:* Zuordnung der Schwingungsmoden für **34** zu den jeweiligen Bandenpositionen (angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ ) in den Spektren der Reinsubstanz sowie SAMs mit den entsprechenden Orientierungen ihrer Übergangsdipolmomente.

	Schwingungsmode <sup>a</sup>	TDM <sup>b</sup>	Reinsubstanz <sup>c</sup>		SAM <sup>c</sup> (HATR)		SAM <sup>c</sup> (IRRAS)	
<b>1</b>	$\nu\text{CO}_s$		1765	w	1773	s	1772	s
<b>2</b>	$\nu\text{CO}_{as}$	⊥	1704	m	1712	s	1719	s
<b>3</b>	$\nu\text{CO}_{Spacer}$	⊥	1686	s	1695	s	1700	m
<b>4</b>	$\nu\text{CC}_s$	⊥	1627	w	1628	w	1627	w
<b>5</b>	$\nu\text{CC}_s$	\	1610	w	1614	m	1615	m
<b>6</b>	$\delta\text{NH}$		1556	s	1548	s	1557	s
<b>7</b>	$\delta\text{CH}_{ring}$		1486	w	1489	m	1490	w
<b>8</b>	$\nu\text{CC}_{ring}$		1446	m	1443	s	1447	s
<b>9</b>	$\delta\text{CH}_{2,Spacer}$	⊥	1421	m	1422	m	1424	w
<b>10</b>	$\delta\text{CH}_{3,s}$		1383	m	1383	s	1398	s
<b>11</b>	$\nu\text{CC}_{ring}$	\	1363	m	1358	s	1360	w
<b>12</b>	$\delta\text{CS}$		1344	m	1341	w	1338	w

a)  $\nu$ : Streckmode,  $\delta$ : Deformationsschwingung in der Ebene, as: asymmetrisch, s: symmetrisch, ring: aromatisches System

b) ||: Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptachse, \: fast parallel zur Hauptachse, ⊥: senkrecht zur Hauptachse und in der aromatischen Ebene.

c) s: stark, m: mittel, w: schwach.

Um die Änderungen der IR-Spektren während der Exposition gegenüber  $\text{C}_6\text{D}_6$  zu detektieren, wurde als Referenz ein Spektrum ohne Analyten aufgenommen (**34**@Au@Ge) und anschließend von dem Spektrum des Begasungsexperiments (**34**@Au@Ge+ $\text{C}_6\text{D}_6$ ) subtrahiert. Das daraus resultierende Spektrum der Schicht (Abbildung 65) weist sowohl positive als auch negative Signale auf, die auf eine Wechselwirkung mit dem Analyten hindeuten. Negative Banden können sowohl aus einer Abschwächung als auch aus einer Verschiebung von Signalen resultieren. Letzteres ist von einer benachbarten positiven Bande begleitet.

Die Intensitätsänderungen sind ein Anzeichen auf eine strukturelle Änderung der Monolage, wobei Übergangsdipolmomente verstärkt (positive Signale) werden. Des Weiteren sind Schwingungen des Analyten (\*, Abbildung 65) zu erkennen, welche möglicherweise auf eine Anlagerung oder Interkalation hindeuten oder aufgrund des evaneszenten Feldes der IR-Strahlung im Gasraum detektiert wurden. Um eine Erklärung für die negativen Signale zu finden, wurde der Effekt der Polarität des Analyten untersucht, wobei die SAM einem Gemisch aus *n*-Hexan- (unpolar) bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf (polar) und Helium ausgesetzt wurde (Abbildung 66).

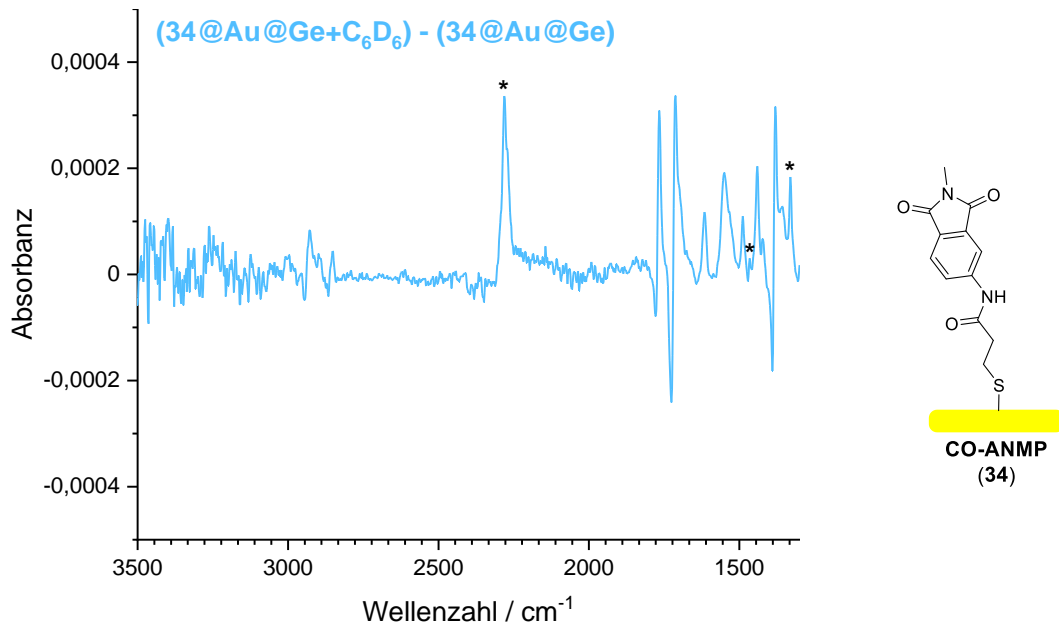


Abbildung 65: Darstellung eines Begasungsexperiments mit einer Schicht aus **34** auf einem Au@Ge-Kristall, über den eine gesättigte Helium-C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Atmosphäre geleitet wurde. Die mit \* markierten Signale sind auf Schwingungsmoden des Analyten zurückzuführen.

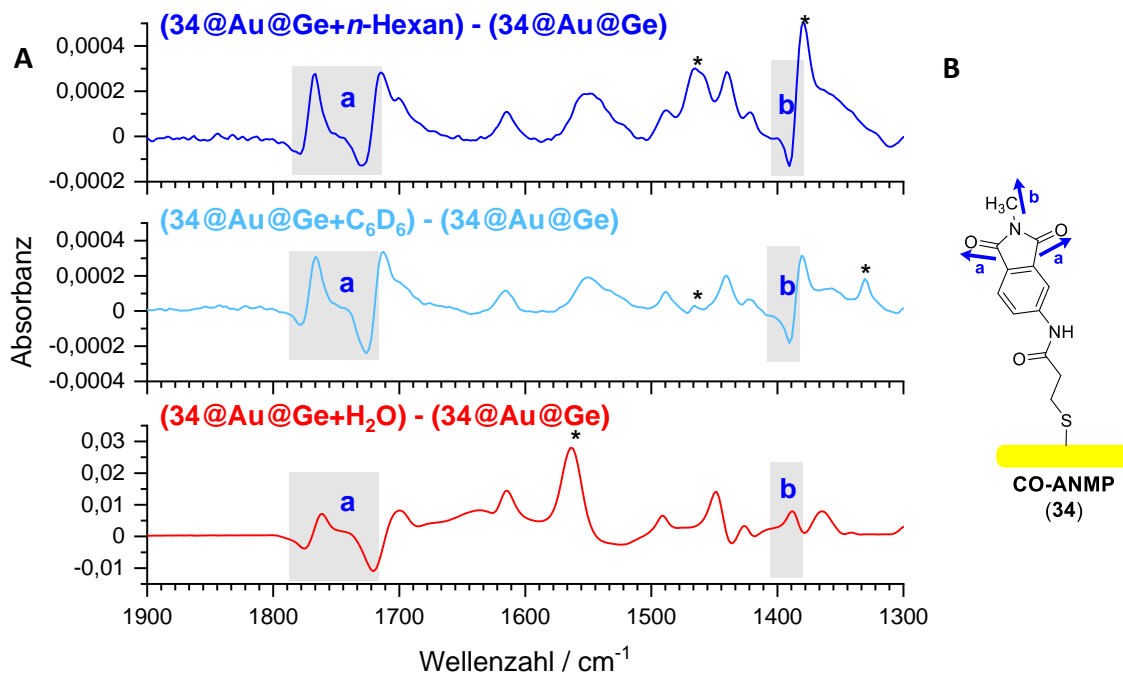


Abbildung 66: **A** Begasungsexperimente mit einer SAM aus **34**, wobei unterschiedlich polare Analyten mit Helium als Trägergas übergeleitet wurden. Als Analyten dienten *n*-Hexan, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sowie H<sub>2</sub>O. In Bereich **a** befinden sich Schwingungsmoden, welche den Carbonyl-Funktionalitäten zuzuordnen sind. Die Banden im Bereich **b** resultieren aus Deformationsschwingungen der exponierten CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die mit \* markierten Signale ergeben sich aus Schwingungen der Analyten. **B** Schematische Darstellung der relevanten Schwingungsmoden mit den jeweiligen Orientierungen der Übergangsdipolmomente (graue Pfeile).



Bei der Verwendung von *n*-Hexan zeigt sich eine deutlich geringere Verschiebung der Carbonylbanden (Bereich **a**, Abbildung 66) zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu  $C_6D_6$  oder  $H_2O$ , wohingegen das Signal der Deformationsschwingung der  $CH_3$ -Gruppe (Bereich **b**, Abbildung 66) bei *n*-Hexan vergleichsweise stärker verschoben wird. Diese Schwingung wird von  $H_2O$  nicht beeinflusst, sodass hier kein negativer Anteil detektiert wurde. Zusätzlich ist auffällig, dass die Banden während der Begasung mit  $H_2O$  um ein Vielfaches intensiver sind als die resultierenden Banden bei der Verwendung von *n*-Hexan als Analyten. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung von  $H_2O$  mit der gassensitiven Schicht hin, was möglicherweise auf eine hohe Hydrophilie der SAM zurückgeführt werden kann. Um auszuschließen, dass die Carbonylgruppe des *Spacers* einen Einfluss auf die Signalverschiebung aufweist, wurde zusätzlich eine Schicht aus **1c**, die keine Amid-Funktionalität im *Spacer* trägt, hergestellt und die gemessenen IR-Spektren zunächst mit den Spektren einer Schicht aus **34** verglichen (Abbildung 67). Die erhaltenen Spektren von **1c** sind nahezu identisch zu denen aus Verbindung **34**, weshalb die Moleküle auf den Substraten ähnlich orientiert sein sollten.

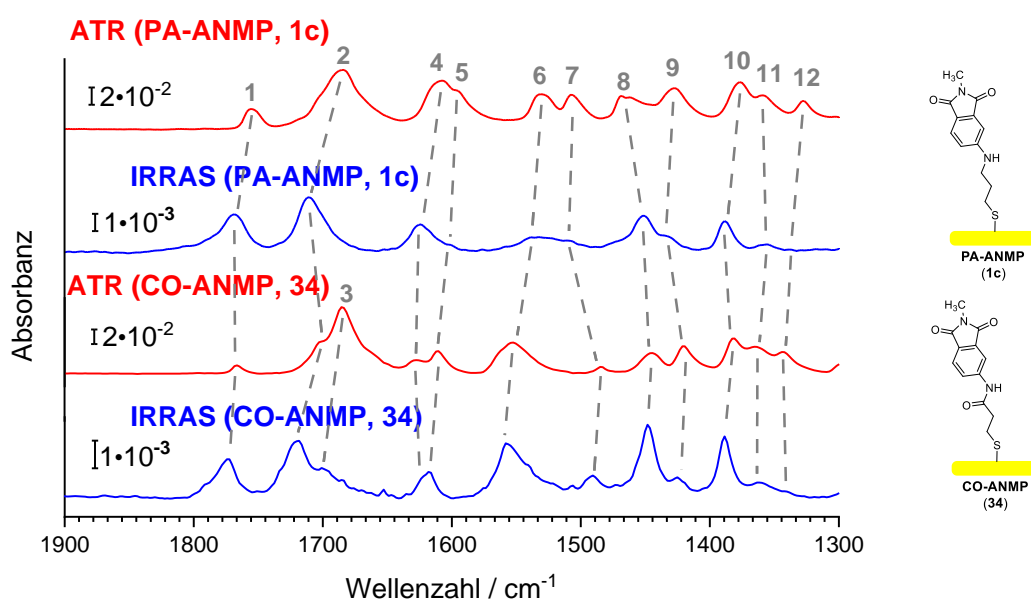


Abbildung 67: Vergleich des ATR-/IRRA-Spektrums von PA-ANMP (**1c**) mit den gemessenen Spektren von **34**. Die Intensitäten und Positionen der Schwingungsmoden stimmen nahezu überein, sodass eine identische Orientierung der Moleküle auf den Oberflächen angenommen werden kann. Dementsprechend gilt für die IR-Spektren von **1c** die Banden-Zuordnung in Tabelle 6.

Auffällig ist eine Verbreiterung der Bande 6 bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$  im IRRA-Spektrum von **1c**, die einer NH-Streckschwingung entspricht (vgl. Tabelle 6). Diese resultiert möglicherweise aus schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen der *Spacer*-Gruppen untereinander.<sup>[269]</sup>

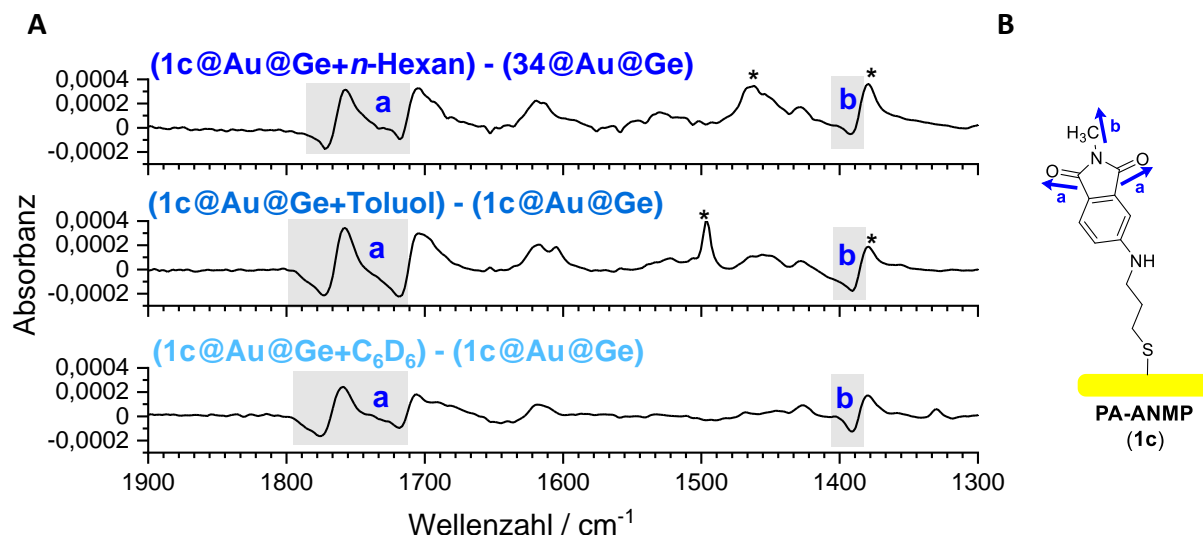


Abbildung 68: **A** Darstellung des IR-Spektrums nach dem Überleiten von *n*-Hexan-, Toluol- sowie  $C_6D_6$ -Dampf über eine Monolage aus **1c**. In Bereich **a** befinden sich Schwingungsmoden, die den Carbonyl-Funktionalitäten zuzuordnen sind. Die Banden im Bereich **b** resultieren aus Deformationsschwingungen der exponierten  $CH_3$ -Gruppe. Die negativen Anteile im Bereich der Carbonylschwingungen (**a**) nehmen zu, je unpolarer der untersuchte Analyt ist (Polarität: *n*-Hexan < Toluol <  $C_6D_6$ ). Die mit \* markierten Moden sind auf Schwingungen der Analyten zurückzuführen. **B** Darstellung der relevanten Schwingungsmoden von Verbindung **1c**. **B** Schematische Darstellung der relevanten Schwingungsmoden mit den jeweiligen Orientierungen der Übergangsdipolmomente (blaue Pfeile).

Die Monolage aus **1c** wurde daraufhin mit einem  $C_6D_6$ -, Toluol- sowie *n*-Hexan-Helium-Gemisch begast. Auch hier konnte ein ähnlicher Einfluss auf die Schwingungsmoden der Carbonylgruppen bzw.  $CH_3$ -Gruppe beobachtet werden, wobei eine Wechselwirkung der Analytmoleküle mit den CO-Gruppen mit zunehmender Hydrophobie des Analyten abnimmt. Diese Experimente verdeutlichen, dass der Analyt je nach Polarität eine Verschiebung von Signalen unterschiedlich polarer Bereiche der SAM bewirken und dass tatsächlich eine Wechselwirkung des Analyten mit der Monolage stattfindet. Durch dieses unterschiedliche Verhalten der CO- bzw.  $CH_3$ -Schwingungen kann außerdem ein äußerer Effekt ausgeschlossen werden. Eine Interaktion von Carbonylgruppen mit diversen Lösungsmitteln wurde bereits von FRIED *et al.*<sup>[270]</sup> untersucht, in deren Arbeit Acetophenon in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln gelöst und eine Verschiebung der Carbonylbande beobachtet wurde.

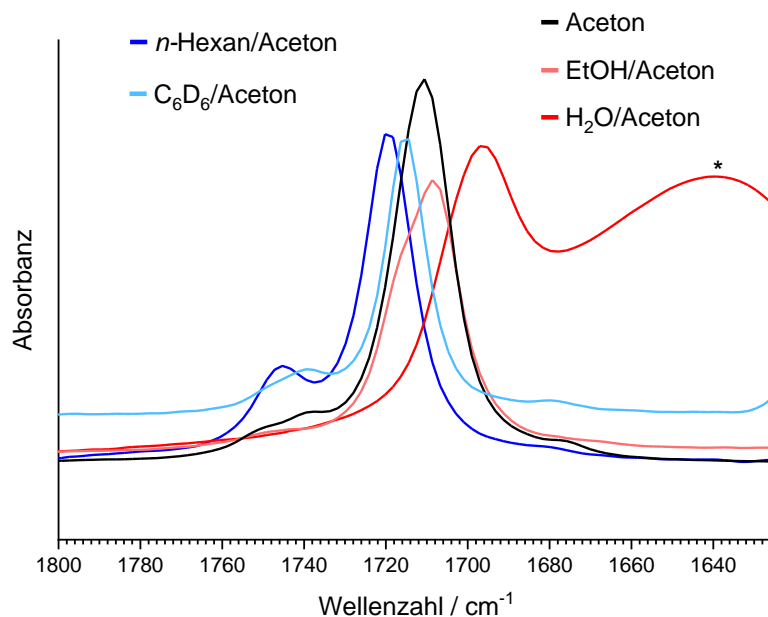


Abbildung 69: Darstellung des Signals der charakteristischen Carbonylmode von Aceton, die je nach Polarität des verwendeten Lösungsmittels zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Die mit \* markierte Bande resultiert aus einer Schwingung des Wassers. Die Bande bei etwa 1740  $\text{cm}^{-1}$  kann ebenfalls einer Carbonylschwingung zugeordnet werden,<sup>[271]</sup> die bei der Wechselwirkung mit unpolaren Analyten verstärkt wird. Der Grund dafür bleibt bisher unklar.

IR-Messungen von Aceton/Lösungsmittel- (Abbildung 69) bzw. PA-ANMP/Lösungsmittel- (Abbildung 70) Gemischen unterstützen diese Hypothese, bei denen identische Trends der Verschiebung der Carbonylbanden je nach Polarität des Lösungsmittels gemessen wurden.

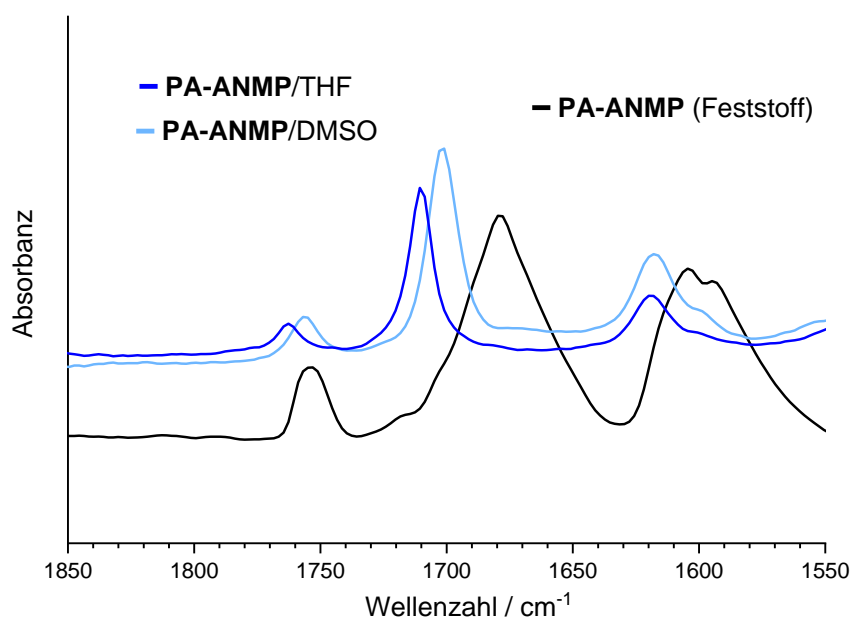


Abbildung 70: Verschiebung der Carbonylschwingungen von PA-ANMP (1c) durch Wechselwirkungen mit unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. In  $n$ -Hexan bzw. Wasser war es aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Verbindung nicht möglich, die Carbonylbanden zu detektieren.

Auch hier zeigte sich eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bei der Verwendung polarer Lösungsmittel, während unpolare Lösungsmittel das Carbonylsignal zu höheren Wellenzahlen verschoben. Sie begründeten diese Beobachtung mit einer Einflussnahme des Lösungsmittels auf das lokale Feld der Schwingung.

### 3.3 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieses Projekts wurden insgesamt 18 neuartige SAM-Präkursoren erfolgreich synthetisiert und mit Hilfe der Thiolat- bzw. Selenolat-Ankergruppe an Goldoberflächen angebunden. Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mittels Ellipsometrie sowie IRRAS und es konnte gezeigt werden, dass alle hergestellten Moleküle Monolagen bildeten.

Zu Beginn wurden elektronenarme, aromatische Systeme untersucht, die unterschiedliche funktionelle Gruppen beinhalten, welche besonders starke Dipolmomente induzieren. Im Zuge dessen wurde außerdem der  $\text{CF}_3$ -Rest des hochfluorierten Derivats **2a** in eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe umgewandelt (Verbindung **2d**), sodass das Dipolmoment im Vergleich zu den anderen Substituenten gegensätzlich ausgerichtet ist. Schichten aus Verbindung **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** zeigten die höchsten Sensitivitäten gegenüber 300 ppm Benzol ( $8.5 \pm 1.9$  meV), wobei Benzolkonzentrationen bis 5 ppm detektiert werden konnten. Die Verwendung einer gassensitiven Schicht mit einer vollständig defluorierten Kopfgruppe (**2d**) und der damit verbundenen Umkehrung des Dipolmoments resultierte in negativen Signalen, was für eine Aufrichtung dieser adsorbierten Moleküle in Anwesenheit von Benzol sprechen könnte und dementsprechend auch für alle anderen SAMs vermutet werden kann. Das Einführen einer  $\text{CF}_2\text{H}$ -Funktionalität (**6**) verstärkte die Wechselwirkung mit Benzolmolekülen im Vergleich zu dem entsprechenden  $\text{CF}_3$ -Derivat **F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (7a)**, was auf eine mögliche Interaktion des elektronenarmen Wasserstoffatoms dieser Kopfgruppe mit dem aromatischen System des Benzols hindeutete. Die Verringerung des Fluorierungsgrads des aromatischen Systems führt lediglich zu einer geringfügigen Abnahme der Signalintensitäten. Dennoch kann angenommen werden, dass hochfluorierte, aromatische Verbindungen über invers orientierte Quadrupolmomente eine stärkere Wechselwirkung mit Benzolmolekülen eingehen.

Im weiteren Verlauf wurde außerdem der Einfluss der Kettenlänge der *Spacer*-Gruppe untersucht. Die Begasungsexperimente lieferten für gassensitive Schichten aus **C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (15)** lediglich Signale mit Intensitäten von bis zu  $0.72 \pm 0.14$  meV (300 ppm), die im Vergleich zu

dem entsprechenden Selen-Derivat **F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (7a)** nur geringfügig höher waren ( $0.44 \pm 0.21$  meV bei 300 ppm Benzol). Mit **C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (14)** war es wiederum möglich, sehr geringe Benzolkonzentrationen (13 ppm) zu detektieren, was möglicherweise auf den *odd-even* Effekt zurückgeführt werden kann. Durch eine aufrechtere Anordnung dieser Moleküle auf der Goldoberfläche könnte der senkrechte Anteil des Dipolmoments der Trifluormethyl-Gruppe in Anwesenheit von Benzol verstärkt werden, sodass intensivere Signale resultieren. Zusätzlich wurde bei diesen Monolagen beobachtet, dass sich die Signalintensitäten zwischen 200 ppm bzw. 300 ppm nur noch geringfügig änderten, was für eine mögliche Sättigung bei höheren Benzolkonzentrationen sprechen könnte. An die Messergebnisse der hochsensitiven Schichten aus **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** und **C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (14)** wurde jeweils eine LANGMUIR-Isotherme angepasst und so der Adsorptionsmechanismus abgeleitet. Gemäß des LANGMUIR-Modells bildet sich auf den gassensitiven Schichten eine Monolage an Benzolmolekülen, wobei alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Weiterhin wurden SAMs aus bereits existierenden Präkursoren hergestellt und diese bei sehr niedrigen Benzolkonzentrationen von ca. 1 ppm begast, wobei bei keiner der untersuchten Schichten eine messbare Austrittsarbeitsänderung stattfand. Da vermutet wurde, dass eine Interkalation von Benzolmolekülen in eine Monolage eine effektivere Wechselwirkung darstellt, wurden weitere Struktur motive wie das **PFN-CS (23)** und das Molekül **FlyTrap (24)** gewählt sowie ein unsymmetrisches Disulfid synthetisiert (**21**). Das Perfluornaphthalin-Derivat (**23**) zeigte dabei lediglich eine schwache Austrittsarbeitsänderung in Anwesenheit von Benzol. Auffällig waren die Begasungsexperimente des **Mixed-OH (21)**, hier wurden negative Signale nach dem Überleiten eines Benzol-Luft-Gemischs erhalten. Möglicherweise liegt hier mehr Platz für eine Interkalation von Benzolmolekülen vor, die jedoch nicht zu einer Aufrichtung der angebotenen Moleküle führt, sondern diese vermutlich stärker verkippt.

Die Untersuchung einer Schicht aus **C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (14)** mit Hilfe von QCM-Messungen lieferte einen Massenzuwachs, die etwa achtzig Monolagen von Benzolmolekülen auf der Sensoroberfläche entsprachen, weshalb weitere Experimente mit *n*-Hexan und Propan durchgeführt wurden. Auch hier wurde für *n*-Hexan eine ungewöhnlich hohe Frequenzänderung gemessen, wobei sich herausstellte, dass die resultierenden Signale in Wirklichkeit auf Dichte-/Viskositätsänderungen der Atmosphäre zurückgeführt werden können. Demnach wurde diese Methode nicht mehr weiterverfolgt.

Zusätzlich wurde eine innovative IR-spektroskopische Technik etabliert, mit der Oberflächen während der Exposition gegenüber einem Analyten untersucht werden können. Im Vergleich

zu einer literaturbekannten *in situ*-Methode, bei der der IR-Strahl durch den Gasraum geleitet wird,<sup>[255,256]</sup> erfasst das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren lediglich die zu untersuchende SAM, was sich durch eine besonders hohe Empfindlichkeit bemerkbar macht. Als Substrat wird hierbei ein mit Au bedampfter Ge-Kristall eingesetzt, der die Anbindung von schwefel- oder selenhaltigen, SAM-bildenden Moleküle ermöglicht. In Anlehnung an eine Veröffentlichung von YUAN *et al.*<sup>[133]</sup> wurden Schichten aus 4-ANMP-Derivaten untersucht, wobei je nach Polarität des Analyten Wechselwirkungen mit unpolaren bzw. polaren Bereichen der Kopfgruppen detektiert werden konnten. Beim Überleiten eines H<sub>2</sub>O-Dampfes konnte im Vergleich zu *n*-Hexan-Dampf eine besonders starke Verschiebung der Carbonylgruppen zu höheren Wellenzahlen sowie prinzipiell intensivere Signale beobachtet werden, woraus eine stärkere Wechselwirkung von Wassermolekülen mit der hydrophilen SAM geschlussfolgert werden kann. Die Schwingungsmode des CH<sub>3</sub>-Substituten der ANMP-Kopfgruppe bleibt in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O unverändert, sodass durch das gegensätzliche Verhalten der CO- bzw. CH<sub>3</sub>-Gruppen ein äußerer Effekt vernachlässigt werden kann. Diese Ergebnisse belegen eine Interaktion zwischen Analyten und Monolage. Ob jedoch eine strukturelle Änderung der Monoschichten während der Exposition gegenüber C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> resultiert oder ob eine Interkalation oder Anlagerung des Analyten an der Oberfläche stattfindet, bleibt weiterhin ungeklärt und erfordert eine intensivere Erforschung. So sollten sterisch anspruchsvollere Struktur motive, wie bspw. funktionalisierte Cyclodextrin-Verbindungen<sup>[101]</sup> oder Adamantan-Derivate<sup>[272]</sup>, die ausgestattet mit drei Thiol-Ankergruppen als sogenannte „Tripod“-Verbindungen besonders raumgreifend sind, untersucht werden. Auch weitere „FlyTrap“-Verbindungen mit elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Substituenten sind denkbar, die ggf. eine größere Lücke zwischen den aromatischen Systemen erzeugen und demnach eine Einlagerung von Benzol oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erleichtern könnten.

## 4 Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

### 4.1 Projektmotivation

Die fortschreitende Digitalisierung vieler Bereiche des täglichen Lebens wie auch die Suche nach umwelt- und ressourcenschonenden Technologien erfordern die Entwicklung neuartiger, geeigneter Materialien. Die organische Elektronik mit ihren Möglichkeiten zur Miniaturisierung von Schaltkreisen ist dabei immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Halbleitende Materialien auf Basis von organischen Molekülen bieten eine Vielzahl an Vorteilen: Sie sind mechanisch flexibler,<sup>[56,273]</sup> billiger und einfacher herzustellen<sup>[274,275]</sup> als entsprechende anorganische Materialien. Die Ladungsträgerinjektionsbarrieren zwischen Metallelektroden und organischen Halbleitern führen nach wie vor zu einem erheblichen Leistungsverlust,<sup>[276,277]</sup> wobei diese Problematik möglicherweise durch eine Modifizierung der entsprechenden Metallelektroden und einer damit verbundenen Austrittsleistungsänderung überwunden werden kann.<sup>[278–281]</sup> Eine sehr einfache und effektive Optimierungsmethode bieten SAMs, welche als Injektionsschichten zwischen Elektrode und organischem Halbleiter fungieren können (siehe Kapitel 2.1.1).<sup>[282]</sup> SAMs wurden in der organischen Elektronik, z. B. in OFETs, als Injektionsschichten untersucht, um die Leistung der Bauelemente zu verbessern.<sup>[283–285]</sup> Besonders SAMs mit großen Dipolmomenten haben einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit der entsprechenden Metallelektrode,<sup>[19]</sup> sodass Substituenten wie Cyano,<sup>[286–288]</sup> Trifluormethyl,<sup>[289–294]</sup> Nitro,<sup>[288,295]</sup> Amino<sup>[286,287,289,292,293,296]</sup> oder Methyl-<sup>[290,291,294]</sup> Gruppen eine wichtige Rolle in Injektionsschichten spielen könnten. Frühere Studien haben außerdem gezeigt, dass die Perfluorierung eines aromatischen Rückgrats die elektronischen Eigenschaften enorm beeinflusst. Sie ermöglicht es, die Elektronendichteverteilung zu invertieren, sodass organische *p*-Halbleiter in entsprechende *n*-Halbleiter umgewandelt werden können, ohne die Mobilität der Ladungsträger entscheidend zu beeinflussen.<sup>[48,297]</sup> Des Weiteren werden die HOMO-/LUMO-Energieniveaus herabgesetzt, wobei ein niedrig liegendes LUMO-Niveau eine Elektroneninjektion erleichtert.<sup>[48–51]</sup> Da die Zahl der organischen *n*-Typ-Halbleiter in den letzten Jahren stetig zunahm, ist das Interesse an neuen Elektroneninjektionsschichten besonders gestiegen.<sup>[298,299]</sup>

In unserer Gruppe konnte bisher gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung von Goldoberflächen mit hochfluorierten aromatischen SAMs unter Verwendung von Perfluorterphenyl-<sup>[46]</sup> bzw. Perfluoranthracen-<sup>[47]</sup> (PFA-) Präkursoren die Austrittsarbeit von Gold um ca. 0.6 eV erhöht.

## 4.2 Projektinhalt

### 4.2.1 Erweiterung der Kopfgruppenfunktionalität in elektronenarmen aromatischen Monoschichten für Elektroneninjektionsschichten

Um noch effektivere Elektroneninjektionsschichten zu entwickeln, wurden in diesem Projekt elektronenziehende Substituenten wie -CN (4.08 D), -CF<sub>3</sub> (2.61 D) oder -SCF<sub>3</sub> (2.50 D) in hochfluorierte SAM-Präkursoren eingeführt und die Austrittsarbeit untersucht (Abbildung 71).<sup>[206]</sup> Weiterhin wurde eine Methylgruppe als elektronenschiebender Substituent gewählt, die ein invers orientiertes Dipolmoment (0.36 D)<sup>[206]</sup> aufweist, was für die Entwicklung von Elektroneninjektionsschichten aus gemischten SAMs besonders interessant sein könnte. Dieser Ansatz könnte eine noch präzisere Anpassung der Austrittsarbeit an einen entsprechenden organischen *n*-Typ-Halbleiter ermöglichen.<sup>[300,301]</sup>

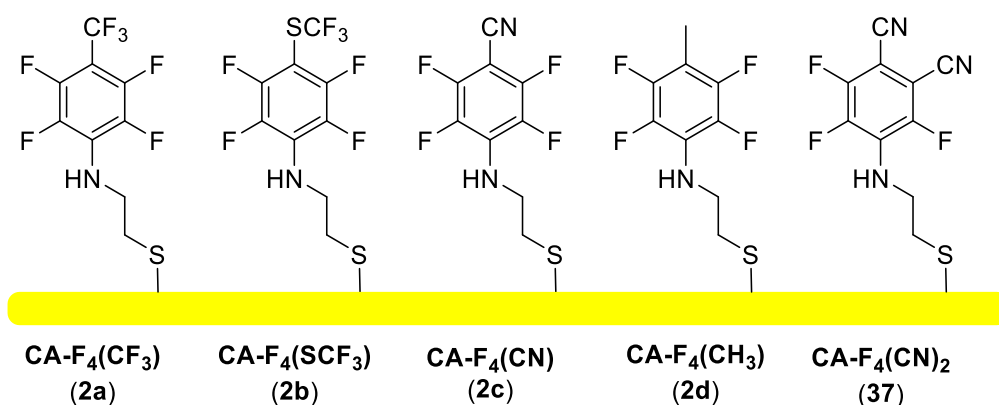


Abbildung 71: Darstellung der untersuchten SAMs, die eine einheitliche Immobilisierungsschemie, aber unterschiedliche dipolare Kopfgruppen aufweisen (2a-2d). Zusätzlich wurde ein Derivat mit zwei CN-Gruppen am aromatischen System untersucht (37).

In Anlehnung an die bereits entwickelnden PFA-basierten<sup>[47]</sup> Monolagen wurde für die folgenden SAM-bildenden Moleküle Cystamin als Spacer- bzw. Ankergruppe gewählt. So ist



#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

ein aussagekräftiger Vergleich der Monolagen untereinander möglich, da alle Moleküle identische Molekülgerüste aufweisen. Des Weiteren wurden Ausgangsverbindungen eingesetzt, die meist kommerziell erhältlich und im Gegensatz zu dem lichtempfindlichen PFA-Derivat<sup>[47]</sup> stabil sind. Zusätzlich wurde eine Synthesestrategie verfolgt, die sich im Vergleich zur Darstellung des Terphenyl-Präkursors<sup>[46]</sup> weniger komplex gestaltete.

##### 4.2.1.1 Synthese der Präkursoren

Die Darstellung der in diesem Projekt verwendeten Cystamin-Derivate und der entsprechenden Intermediate erfolgte nach bereits etablierten Synthesen (siehe Kapitel 3.2.1.1). Die Herstellung des Derivats mit zwei CN-Gruppen am aromatischen System (**37**) wurde nach einer identischen Methode durchgeführt, wobei die Zielverbindung **37** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 33 % erhalten werden konnte.

##### 4.2.1.2 Charakterisierung der Schichten

Die folgenden Monolagen wurden wie in Kapitel 6.3 beschrieben hergestellt. Für die rastertunnelmikroskopischen Messungen wurden veränderte Abscheidezeiten bzw. -temperaturen gewählt. Anschließend wurden die erhaltenen SAMs mittels IRRAS, Ellipsometrie, Rastertunnelmikroskopie (STM), Kontaktwinkel-Goniometrie sowie XPS charakterisiert und der Einfluss der unterschiedlichen Kopfgruppen auf die Austrittsarbeit der Goldoberflächen mittels KELVIN-Sonde untersucht.

##### *IRRA-Spektroskopie*

Abbildung 73 zeigt die IRRA-Spektren im Bereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  der SAMs, der Reinsubstanzen und den berechneten Spektren der untersuchten Cystamin-Derivate. Die charakteristischen Schwingungsmoden sind im Anhang aufgelistet und ihre Übergangsdipolmomente (TDMs) relativ zur aromatischen Einheit entweder  $\parallel$  (parallel),  $\perp$  (senkrecht in der Ebene), oop (*out-of-plane*) oder  $\backslash$  (fast parallel zur Hauptachse) zugeordnet. Der Vergleich der Spektren der Reinsubstanzen mit den gemessenen IRRA-Spektren macht

deutlich, dass die oop- sowie  $\perp$ -Schwingungen nach der Abscheidung abgeschwächt, während die  $\parallel$ -Moden verstärkt werden. Dementsprechend nehmen die Moleküle eine aufrechte Orientierung auf den Oberflächen ein.

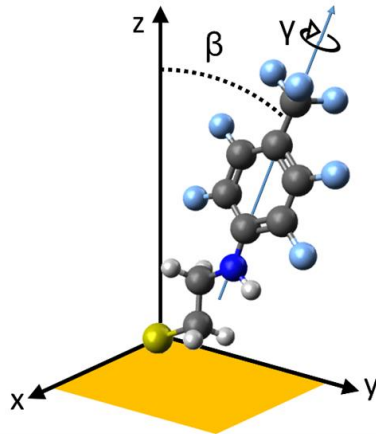


Abbildung 72: Dreidimensionales Modell von  $\text{CA-F}_4(\text{CH}_3)$  (**2d**) in einem Koordinatensystem zusammen mit  $\beta$  (Kippwinkel der Hauptmolekülachse gegenüber der Oberflächennormalen) und  $\gamma$  (molekularer Twistwinkel).

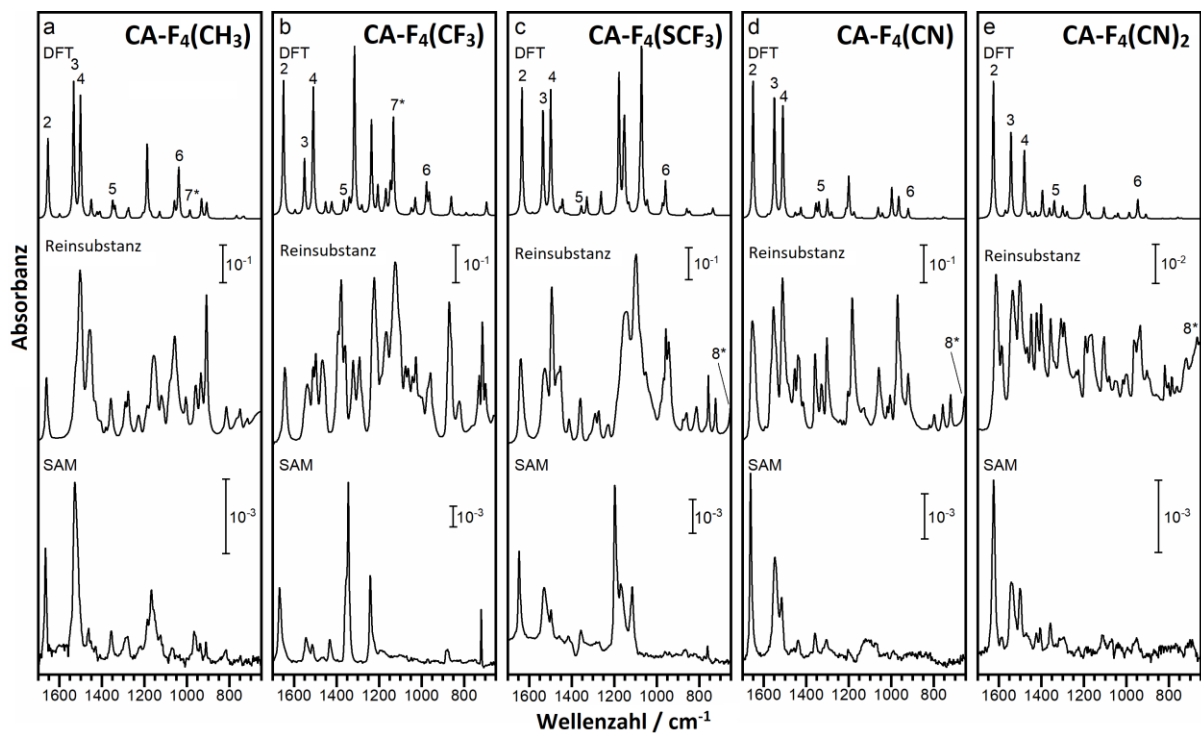


Abbildung 73: IRRA Spektren von a)  $\text{CA-F}_4(\text{CH}_3)$  (**2d**), b)  $\text{CA-F}_4(\text{CF}_3)$  (**2a**), c)  $\text{CA-F}_4(\text{SCF}_3)$  (**2b**), d)  $\text{CA-F}_4(\text{CN})$  (**2c**) und e)  $\text{CA-F}_4(\text{CN})_2$  (**37**) SAMs, den entsprechenden ATR-Spektren sowie berechneten Spektren (DFT). Charakteristische Banden sind mit Nummern versehen. Eine Tabelle mit den dazugehörigen Schwingungen befindet sich im Anhang.

Die Auswertung der Kippwinkel (siehe Beispiel in Abbildung 72) erfolgte nach der Methode von PARIKH und ALLARA<sup>[150]</sup> anhand von drei Schwingungsbanden (2, 4 and 7\*/8\*).

#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

Für **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)**, **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)**, **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)** und **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** wurden  $\beta$ -Kippwinkel von etwa 20 bis 30° berechnet (Tabelle 7), die typisch für Aryl- bzw. Perfluorphenyl-basierte SAMs auf Goldoberflächen sind.<sup>[302–307]</sup> Lediglich **CA-F<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub> (37)** zeigte auf der Oberfläche eine starke Neigung von  $52 \pm 6^\circ$ , was möglicherweise auf eine vermehrte Anlagerung von polaren Verunreinigungen an beiden Nitril-Substituenten zurückgeführt werden kann.<sup>[308]</sup> Es war nicht möglich, die Twistwinkel  $\gamma$  zu bestimmen, da die Intensitäten der oop-Schwingungen für eine zuverlässige Auswertung zu schwach waren.

Tabelle 7: Kippwinkel  $\beta$  der Moleküle auf den Goldoberflächen berechnet aus den IR-Spektren unter Verwendung der Banden 2, 4 und 7\*/8\*. Die Zuordnung dieser Banden befindet sich im Anhang.

Kippwinkel	CA-F <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )	CA-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )	CA-F <sub>4</sub> (SCF <sub>3</sub> )	CA-F <sub>4</sub> (CN)	CA-F <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>
$\beta / ^\circ$	$21 \pm 5$	$23 \pm 7$	$29 \pm 3$	$32 \pm 9$	$52 \pm 6$

#### Ellipsometrie

Eine Bestimmung der Schichtdicken erfolgte, wie in Kapitel 6.4.8 beschrieben, wobei die jeweilige theoretisch maximale Moleküllänge als Referenz diente (Tabelle 8). Die ermittelten Schichtdicken weichen nur geringfügig von den theoretischen Werten ab, sodass für alle Präkursoren die Bildung von Monolagen auf den Goldsubstraten angenommen werden konnte. **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** sowie **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** lieferten dabei geringfügig niedrigere Schichtdicken, was möglicherweise auf eine geringere Packungsdichte zurückgeführt werden kann. Die gemessenen Schichtdicken von **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)**, **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** und **CA-F<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub> (37)** stimmten im Rahmen des Fehlers mit der errechneten Moleküllängen überein.

Tabelle 8: Darstellung der gemessenen  $d_{exp}$  sowie berechneten  $d_{calc}$  Schichtdicken der Monolagen. Die Schichtdicken wurden anhand von standardisierten Bindungslängen bzw. -winkeln sowie Atomradien unter der Annahme bestimmt, dass die Moleküle aufrecht auf den Oberflächen stehen.

	CA-F <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) (2d)	CA-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (2a)	CA-F <sub>4</sub> (SCF <sub>3</sub> ) (2b)	CA-F <sub>4</sub> (CN) (2c)	CA-F <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> (37)
$d_{exp} / \text{nm}$	$1.03 \pm 0.03$	$1.09 \pm 0.02$	$1.37 \pm 0.14$	$1.21 \pm 0.03$	$1.18 \pm 0.05$
$d_{calc} / \text{nm}$	1.13	1.18	1.31	1.18	1.18

### Kontaktwinkel-Goniometrie

Mit Hilfe der Kontaktwinkel-Goniometrie wurde die Polarität der SAMs untersucht, wobei vorsichtig ein Wassertropfen auf die entsprechende Oberfläche abgesetzt und der Wasserkontaktwinkel nach der Gleichung 11 in Kapitel 2.6.4 berechnet wurde (Tabelle 9). Als Referenz diente eine hydrophobe Schicht aus HDT, deren Kontaktwinkel von  $105 \pm 2^\circ$  mit der Literatur übereinstimmte.<sup>[309]</sup> Das hydrophobe Verhalten wird durch Methyl- und Trifluormethyl-Kopfgruppen gefördert, wohingegen Nitrilgruppen eine hydrophilere Oberfläche erzeugen,<sup>[166]</sup> sodass für die Cyano-Derivate ein kleinerer Wasserkontaktwinkel von  $67 \pm 2^\circ$  (**2c**) bzw  $63 \pm 2^\circ$  (**37**) gemessen wurde. Die  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CF}_3$ - sowie  $\text{SCF}_3$ -Substituenten sind unpolare Kopfgruppen und erhöhen dementsprechend den Kontaktwinkel.

Tabelle 9: Gemessene Wasserkontaktwinkel der untersuchten Monolagen. Des Weiteren wurde als Referenz der Kontaktwinkel einer HDT-SAM bestimmt.

	<b>2d</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>37</b>	<b>HDT</b>
$\theta / ^\circ$	$91 \pm 2$	$81 \pm 2$	$88 \pm 2$	$67 \pm 2$	$63 \pm 2$	$105 \pm 2$

### Rastertunnelmikroskopie

Die rastertunnelmikroskopischen Daten (Abbildung 74 sowie Tabelle 10) wurden von A. WIESNER (*Arbeitskreis Terfort*) gemessen und ausgewertet. **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)**, **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** sowie **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** bildeten auf einer Au(111)-Oberfläche jeweils eine  $(\sqrt{3} \times 4)$ rect Elementarzelle (EZ) aus, die identisch zu der in der Literatur beschriebenen Struktur für Cysteamin auf Gold war.<sup>[310]</sup> Dabei konnte die molekulare Auflösung von **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** nur mit großem Aufwand erhalten werden, was möglicherweise auf die besonders polare Nitrilgruppe (siehe Wasserkontaktwinkel-Messungen) zurückgeführt werden kann. Diese könnte eine Anlagerung von ionischen Verunreinigungen oder von Wasser erleichtern. **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)** hingegen wies aufgrund der fehlenden Rotationssymmetrie der  $\text{SCF}_3$ -Gruppe eine  $(2\sqrt{3} \times 4)$ rect Elementarzelle auf. Für Monolagen aus den Verbindungen **2a-2d** wurden identische Packungsdichten von  $3.48 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> ermittelt, was aufgrund der gleichen Molekülgerüste zu erwarten war. Eine molekulare Auflösung für Derivat **37** konnte nicht gefunden werden, was vermutlich aus einer vermehrten Anlagerung von polaren Verunreinigungen resultiert.<sup>[308]</sup>

#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

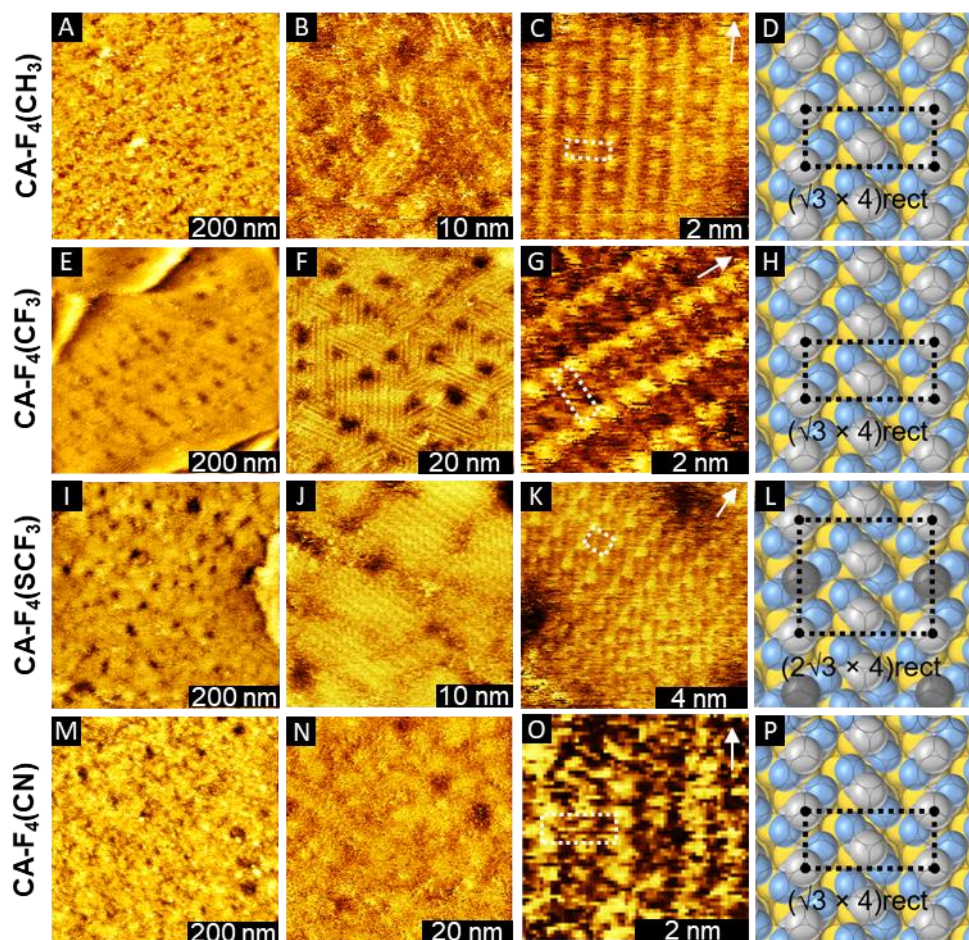


Abbildung 74: STM-Bilder der hochfluorierten Verbindungen. Die Elementarzellen sind durch gepunktete Rechtecke dargestellt und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen sind mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Bild O zeigt ein Modell der  $(\sqrt{3} \times 4)rect$  Elementarzelle auf Au(111) mit VAN-DER-WAALS-Plots von aufrecht stehenden fluorierten Phenylringen (Farbcode: C - grau, F - blau, Au - gelb). Für CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) resultierte eine  $(2\sqrt{3} \times 4)rect$  Elementarzelle. Eine molekulare Auflösung für Derivat 37 konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 10: Auflistung der STM-Daten der Monolagen aus den fluorierten Präkursoren. Eine molekulare Auflösung für Derivat 37 konnte nicht gefunden werden.

	CA-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (2a)	CA-F <sub>4</sub> (SCF <sub>3</sub> ) (2b)	CA-F <sub>4</sub> (CN) (2c)	CA-F <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) (2d)
<b>Packungsdichte</b> / 10 <sup>14</sup> Moleküle/cm <sup>2</sup>	3.48	3.48	3.48	3.48
<b>EZ</b>	$(\sqrt{3} \times 4)rect$	$(2\sqrt{3} \times 4)rect$	$(\sqrt{3} \times 4)rect$	$(\sqrt{3} \times 4)rect$
<b>Moleküle/EZ</b>	2	4	2	2
<b>Domänengröße</b> / nm	7-14	9-12	5-11	7-15
<b>Ätzloch-Größe</b> / nm	3-5	2-9	2-7	2-6
<b>Ätzloch-Bedeckung</b> / %	29	21	27	24

### Bestimmung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeitsmessungen wurden von der *Arbeitsgruppe ZHARNIKOV* aus dem *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* durchgeführt und erfolgten im UHV. Als Referenz wurden HDT-SAMs vermessen und für die daraus erhaltenen Messwerte gemäß einer Veröffentlichung von *CABARCOS et al.*<sup>[176]</sup> eine Austrittsarbeit von 4.3 eV angenommen. Die Austrittsarbeit des unbeschichteten Goldes beträgt laut Literatur 5.3 eV.<sup>[295,311]</sup> Wie in Abbildung 75 dargestellt, konnte für Monolagen des Methyl-Derivats **2d** die niedrigste Austrittsarbeit ( $4.90 \pm 0.1$  eV) bestimmt werden, da die Dipolmomente der exponierten CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $0.36$  D)<sup>[206]</sup> von der Oberfläche weg zeigen. Dementsprechend wurde für Schichten aus **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** und **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)**, deren Kopfgruppen ähnlich starke Dipolmomente von  $2.61$  D<sup>[206]</sup> (-CF<sub>3</sub>) sowie  $2.50$  D<sup>[206]</sup> (-SCF<sub>3</sub>) aufweisen und im Vergleich zu Methylgruppen invers orientiert sind, die Austrittsarbeit des Goldes annähernd identisch erhöht (**2a**:  $5.5 \pm 0.1$  eV, **2b**:  $5.6 \pm 0.1$  eV). **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** ( $4.08$  D)<sup>[206]</sup> sowie **CA-F<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub> (37)** sollten aufgrund der Nitril-Substituenten die höchsten Austrittsarbeiten liefern. Hierbei wurde jedoch mit  $4.93$  eV (**2c**) sowie  $5.07$  eV (**37**) ein ähnlich niedriger Wert wie für **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** gemessen, was möglicherweise auf eine Anlagerung von polaren Fremdmolekülen aufgrund der starken Polarisierbarkeit der CN-Gruppe zurückzuführen ist.<sup>[308]</sup>

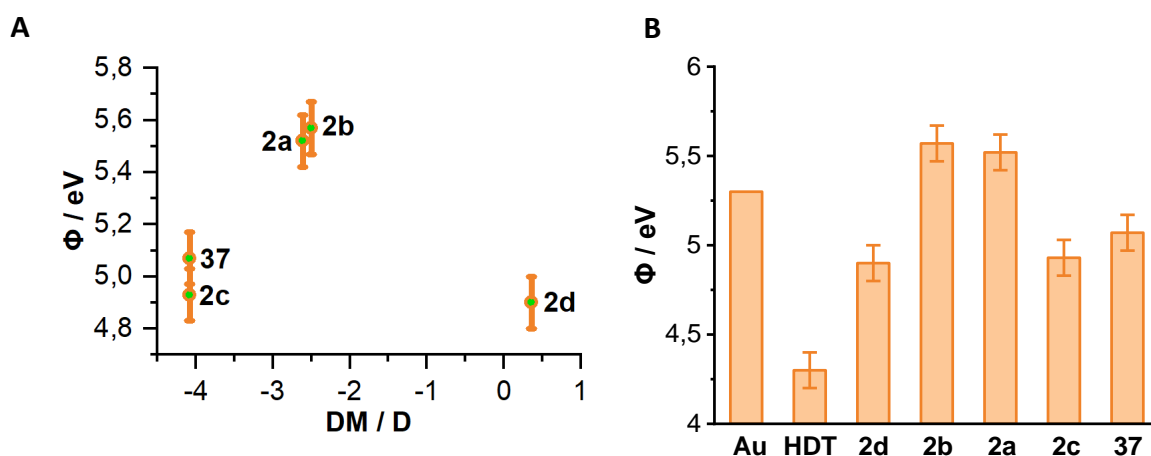


Abbildung 75: **A** Gegenüberstellung der Austrittsarbeiten  $\Phi$  der untersuchten SAMs und den entsprechenden Dipolmomenten (DMs) der dipolaren Kopfgruppen. Da in der Literatur keine Daten für die Auswirkungen von zwei Nitrilgruppen (**37**) auf das Dipolmoment eines Phenylrings existieren, wurde zur Vereinfachung der Wert von **2c** angenommen **B** Gemessene Austrittsarbeiten, die auf eine HDT-Monolage referenziert wurden. Für Gold wurde eine Austrittsarbeit von  $5.3$  eV<sup>[295,311]</sup> angenommen.

So zeigten bereits rastertunnelmikroskopische Aufnahmen dieser Monolagen eine mögliche Wechselwirkung der exponierten Cyano-Substituenten mit Wasser oder anderen

#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

Verunreinigungen. Diese Annahme wird durch die Wasserkontaktwinkel-Messungen unterstützt (vgl. Tabelle 9), wobei **2c** hydrophile Oberflächen auf Gold erzeugt.

#### 4.2.2 Anpassung der Austrittsarbeit durch gemischte Disulfide

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Injektionsschichten bieten gemischte Disulfide, die eine noch präzisere Einstellung der Austrittsarbeit einer Metallelektrode an einen entsprechenden organischen Halbleiter zulassen könnten. Dabei wurden Moleküle gewählt (Abbildung 76), die identische *Spacer*- bzw. Ankergruppen aufweisen, um so eine bessere Vergleichbarkeit der Austrittsarbeitänderungen zu ermöglichen. Hierbei bot sich 3,3'-Dithiodipropionsäure (DTPA) als Grundstruktur an, die sich aufgrund ihrer beiden Carbonsäure-Gruppen relativ einfach funktionalisieren lässt. Dementsprechend wurden die symmetrischen Disulfide **38** bzw. **39** synthetisiert, die als Kopfgruppe entweder einen Phenyl- oder Perfluortolyl-Rest tragen. Das gemischte Disulfid **40** wurde demnach aus beiden aromatischen Systemen zusammengesetzt und sollte so eine Austrittsarbeitänderung einer Goldelektrode hervorrufen, deren Wert zwischen denen der beiden symmetrischen Disulfiden liegt.

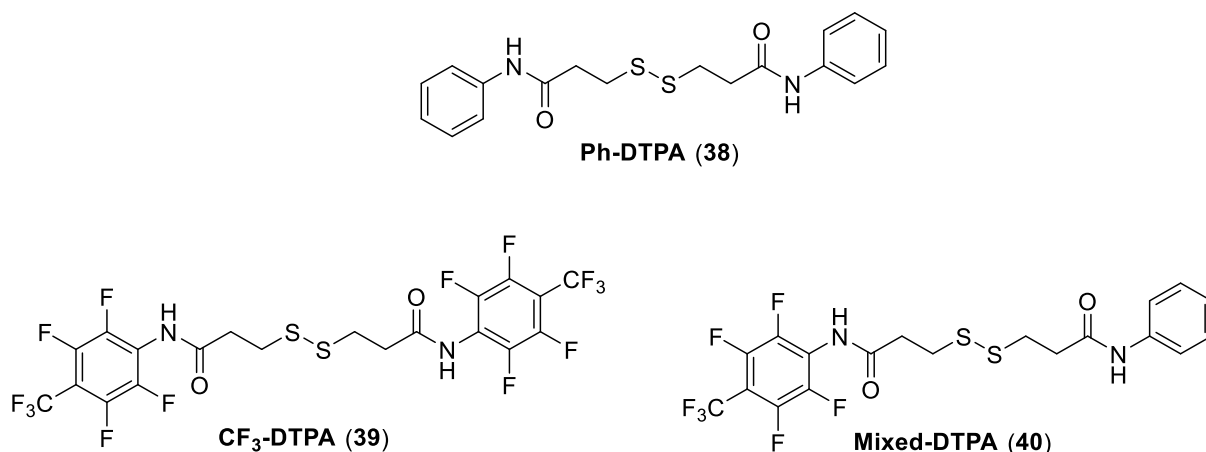
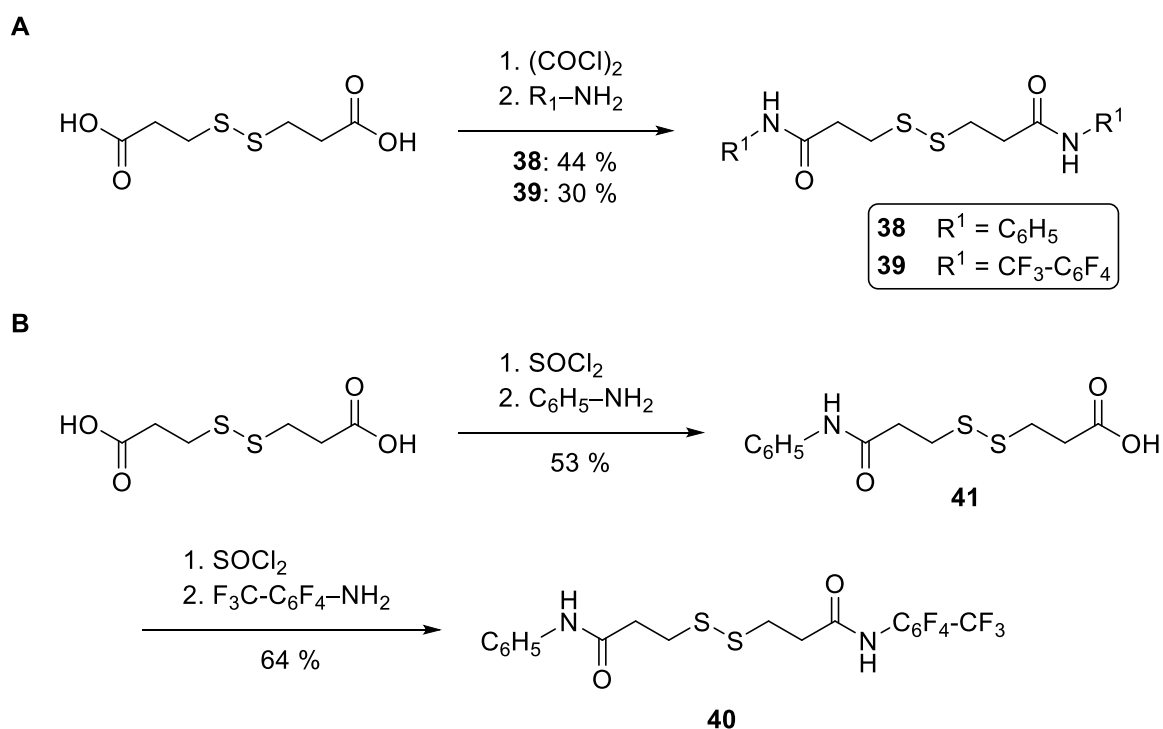


Abbildung 76: Darstellung der untersuchten symmetrischen Disulfide (**38**, **39**) sowie des unsymmetrischen Disulfids **40**.

### Synthese der Präkursoren

Die Einführung von fluorierten bzw. nicht-fluorierten aromatischen Systemen an 3,3'-Dithiodipropionsäure erfolgte nach einem modifizierten Literaturprotokoll,<sup>[312]</sup> wobei Carbonsäureamid-Bindungen geknüpft wurden (Schema 14). Dazu wurden die entsprechenden Carboxylgruppen mit Oxalylchlorid aktiviert und anschließend ein Überschuss an Anilin bzw. 4-Aminoheptafluortoluol zur Darstellung von **38** bzw. **39** hinzugegeben. Um die Bildung des Nebenprodukts **38** bei der Synthese des gemischten Disulfids **41** zu minimieren, wurde ein Überschuss an 3,3'-Dithiodipropionsäure eingesetzt, welches zu dem entsprechenden Säurechlorid und dann mit Anilin umgesetzt wurde. Anschließend folgten weitere Reaktionsschritte mit 4-Aminoheptafluortoluol als Reaktionspartner.



Schema 14: Syntheserouten zur Darstellung der symmetrischen Disulfide **38** bzw. **39** (A) sowie des entsprechenden gemischten Disulfids **40** (B).

### Charakterisierung der Schichten

SAMs aus den DTPA-Derivaten wurden mit Hilfe von Ellipsometrie sowie IRRAS untersucht und Austrittsarbeiten auf Goldoberflächen mit einer KELVIN-Sonde bestimmt. Die Präparation der Monolagen erfolgte wie in Kapitel 6.3 beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden



#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektroneninjektionsschichten

lediglich die IR-Spektren der gemischten SAM (**40**) dargestellt und diskutiert. Die Spektren aus Verbindung **38** und **39** können dem Anhang entnommen werden.

Die IRRA-Spektren der erhaltenen Monolage aus Präkursor **40** weisen sowohl Schwingungsmoden des elektronenarmen (Ph) als auch des elektronenreichen (CF<sub>3</sub>) Systems auf (Abbildung 77, Tabelle 12), sodass von einer erfolgreichen Anbindung von **40** an Gold ausgegangen werden konnte. Weil die CH-Schwingungen im Vergleich zu den CF-Banden in den Spektren deutlich geringere Intensitäten aufweisen, kann zu den Orientierungen der Phenyl-Ringe keine explizite Aussage getroffen werden.

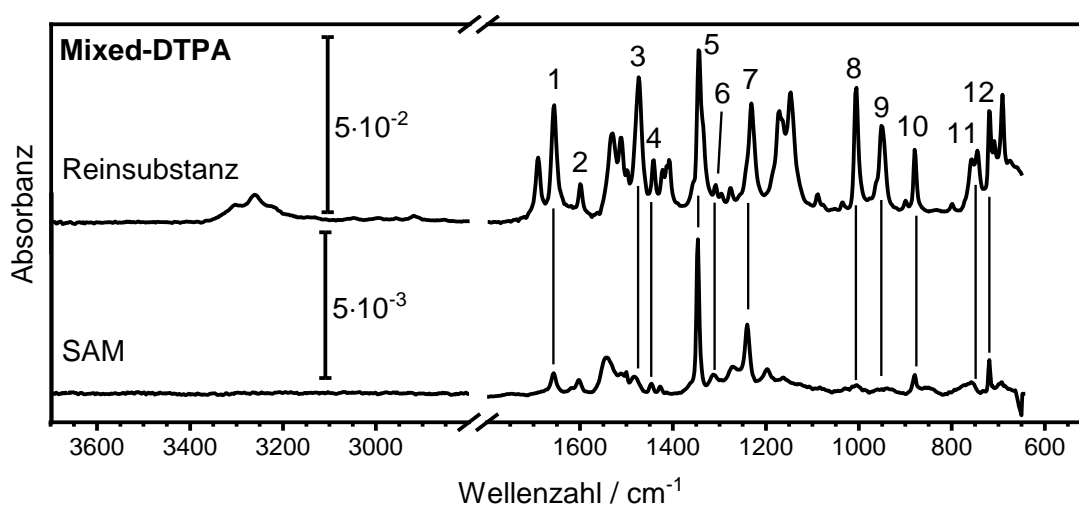


Abbildung 77: Darstellung der gemessenen IR-Spektren von **Mixed-DTPA (40)**. Gezeigt ist ein ATR-Festkörper-Spektrum der Reinsubstanz und ein IRRA-Spektrum einer SAM. Die Zuordnung der Banden befindet sich in Tabelle 12.

Für die perfluorierten Aromaten kann jedoch eine aufrechte Anordnung angenommen werden, da Schwingungsmoden wie die parallel zur Hauptmolekülachse ausgerichtete Streckschwingung der CF<sub>3</sub>-Gruppe (Bande 5, Abbildung 77) nach der Abscheidung des Präkursors **40** deutlich zu erkennen sind.

Die gemischte SAM wird sehr wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Amid-Funktionalitäten der *Spacer* stabilisiert. Aber auch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen (siehe Kapitel 2.4) zwischen den aromatischen Systemen sind denkbar.

#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektronen-injektionsschichten

*Tabelle 11:* Auflistung der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken sowie gemessenen Austrittsarbeiten. Die Austrittsarbeiten wurden auf **Mixed-DTPA (40)** referenziert. Die Moleküllängen wurden mit Hilfe von Standard-Bindungslängen bzw. -winkel errechnet. Die Fehler wurden mit Hilfe der Standardabweichung aus jeweils vier Proben bestimmt.

Monolage	Moleküllänge / nm	Schichtdicke / nm	Austrittsarbeit / eV
<b>Ph-DTPA</b>	1.14	0.90 ± 0.03	0.46 ± 0.03
<b>Mixed-DTPA</b>	1.24	1.20 ± 0.02	0 ± 0.03
<b>CF<sub>3</sub>-DTPA</b>	1.33	1.46 ± 0.01	-0.61 ± 0.01

Die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken sowie gemessenen Austrittsarbeiten (Tabelle 11) deuten auf 1:1 Mischungen aus hochfluorierten bzw. nicht-fluorierten Aromaten hin, da die erhaltenen Messwerte für **Mixed-DTPA (40)** zwischen denen der reinen Schichten aus **Ph-DTPA (38)** sowie **CF<sub>3</sub>-DTPA (39)** liegen.

*Tabelle 12:* Zuordnung der Schwingungsmoden für **40** zu den jeweiligen Bandenpositionen (angegeben in cm<sup>-1</sup>) in den Spektren der Reinsubstanz sowie SAMs mit den entsprechenden Orientierungen ihrer Übergangsdipolmomente.

Bande	Mode <sup>a</sup>	TDM <sup>b</sup>	Reinsubstanz	SAM <sup>c</sup>
1	$\nu$ CO (Ph), $\nu$ CC <sub>Ring</sub> (CF <sub>3</sub> )		1656	1656*
2	$\nu$ CC <sub>ring</sub> (Ph)		1600	1600
3	$\delta$ NH (CF <sub>3</sub> )		1475	1481*
4	$\delta$ NH, $\delta$ CC (Ph)	\	1442	-
5	$\nu$ CF <sub>(ring)</sub> , $\delta$ CC (CF <sub>3</sub> )		1346	1346
6	$\delta$ CH, $\delta$ NH (Ph)	⊥	1309	1313*
7	$\nu$ CF <sub>3</sub>		1232	1240
8	$\nu$ CF <sub>(ring)</sub>	⊥	1007	1004*
9	$\nu$ N-CO (Ph)	⊥	953	945*
10	$\nu$ C-CF <sub>3</sub>		881	881*
11	$\delta$ CH <sub>(ring)</sub> , $\delta$ CH <sub>2(al)</sub> (Ph)	oop	746	757*
12	$\delta$ CF <sub>3</sub>		721	719

- a)  $\nu$ : Streckmode,  $\delta$ : Deformationsschwingung, ring: aromatisches System, CF<sub>3</sub>: fluoriertes Aromat, Ph: Phenylring  
b) ||: Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptachse, \: fast parallel zur Hauptachse, ⊥: senkrecht zur Hauptachse und in der aromatischen Ebene, oop: *out-of-plane*.  
c) \*: stark abgeschwächte Schwingungsmoden.

### 4.3 Schlussfolgerungen

In diesem Projekt wurden elektronenarme aromatische Monolagen untersucht, die über Cystamin-Einheiten an Goldoberflächen angebunden wurden, sich aber in den dipolaren Kopfgruppen unterschieden. So resultierten identische Packungsdichten aller SAMs, wobei die elektronischen sowie chemischen Eigenschaften mit Hilfe der unterschiedlichen Substituenten beeinflusst werden konnten. Eine Charakterisierung der Oberflächen mit STM, Ellipsometrie und IRRAS zeigte dicht gepackte und hoch geordnete Monolagen. Mittels Wasserkontaktwinkel-Goniometrie wurde die Polarität der erhaltenen Oberflächen untersucht, wobei **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)**, **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)** sowie **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** hydrophobe Schichten bildeten. Im Gegensatz dazu sind Nitrilgruppen bekanntermaßen hydrophil<sup>[166,216]</sup>, sodass **CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)** sowie **CA-F<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub> (37)** die niedrigsten Kontaktwinkel und damit hydrophile Monolagen lieferten. Dies stellte sich als nachteilig heraus, da sowohl die STM- als auch die Austrittsarbeit-Messungen eine Anlagerung von Wasser oder anderen polaren Verunreinigungen vermuten ließ. So sollten SAMs aus Verbindung **2c** bzw. **37** die Austrittsarbeit des Goldes aufgrund des besonders starken Dipols der Kopfgruppe deutlich erhöhen, jedoch wurde diese auf den Wert von **CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)** abgesenkt. Für **CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)** und **CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)** resultierten erwartungsgemäß hohe Austrittsarbeiten in einer ähnlichen Größenordnung, sodass mit Hilfe einer relativ einfachen Änderung des dipolaren Substituenten, die Austrittsarbeit einer Goldoberfläche in einem Bereich von 4.9 bis 5.6 eV eingestellt werden konnte. Die in diesem Projekt hergestellten Schichten könnten in Zukunft die Entwicklung von effizienteren elektronischen Bauelementen auf Basis von organischen *n*-Typ-Halbleitern ermöglichen, indem die Austrittsarbeit der Metallelektrode an den entsprechenden Halbleiter angepasst und so die Elektronen-Injektionsbarriere überwunden werden kann. Die Verwendung von Cystamin als Grundgerüst gestattet außerdem einen einfachen Zugang zu weiteren elektronenarmen Systemen, die möglicherweise die Effektivität des Elektronentransfers von Elektrode zu Halbleiter weiter steigern könnten. Aufgrund der gleichen Packungsdichte der Cystamin-Derivate auf Gold, die auf eine identische Immobilisierungsschemie zurückzuführen ist, sollten zukünftig Mischungen der Präkursoren erforscht werden, die eine noch präzisere Modifizierung der Austrittsarbeit zulassen könnten. In diesem Zusammenhang wurde ein gemischtes Disulfid untersucht, aus dem möglicherweise eine Domänenbildung auf der Oberfläche minimiert und echte Mischungen erhalten werden konnten.

#### 4 | Fluorierte Benzol-Derivate mit dipolaren Kopf-gruppen für die Anwendung in Elektroneninjektionsschichten

Ein Indiz dafür sind die gemessenen Austrittsarbeit, wobei eine SAM aus **Mixed-DTPA (40)** einen Messwert lieferte, der zwischen den Monolagen aus **38** bzw. **39** liegt. Auch das entsprechende IRRA-Spektrum von **40** zeigt sowohl charakteristische Banden einer Schicht aus **Ph-DTPA (38)** als auch einer SAM aus **CF<sub>3</sub>-DTPA (39)**.

## 5 Untersuchung der Ladungstransport-Eigenschaften von Nitril-terminierten SAMs

### 5.1 Projektmotivation

Die Entwicklung neuer Technologien auf molekularer Ebene gewinnt immer mehr an Bedeutung, wobei das Verständnis des Ladungstransportes eine essentielle Rolle einnimmt und dementsprechend weiter erforscht werden sollte.<sup>[313–318]</sup> Zur Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften eignen sich besonders Thiolat- bzw. Selenolat-SAMs auf Münzmetallen wie Gold, die aufgrund ihrer einfachen Herstellung und relativ hohen Stabilität gut etabliert sind.<sup>[249,319–321]</sup> Erfahrungsgemäß gehen Selenolate im Vergleich zu Thiolen eine flexiblere Verbindung mit der Substratoberfläche ein, weshalb eine Selenankergruppe die Fernordnung von SAMs und im Speziellen von solchen, die aus sterisch anspruchsvollen Aryl-Rückgraten bestehen, erhöht.<sup>[322–324]</sup> Homogene und hochgeordnete Monolagen sind für die Leistungsfähigkeit von elektronischen Bauelementen äußerst relevant. Der Einbau von Halogenatomen in aliphatische Thiole erhöht den Elektronentransport,<sup>[325]</sup> wohingegen in halogenierten, aromatischen Monolagen im Vergleich zu den nicht-fluorierten Vertretern eine niedrigere Tunnelrate resultiert, unabhängig von der Position des Halogen-Substituenten.<sup>[326–328]</sup> Diese Beobachtung könnte in Depolarisierungseffekten der Präkursormoleküle innerhalb der Monolage begründet liegen.<sup>[327]</sup>

SAMs mit beispielsweise eingebetteten Dipolen bieten ein enormes Potenzial für die molekulare Elektronik und insbesondere für Anwendungen als Injektionsschichten in Feldeffekttransistoren oder organische Leuchtdioden, die einen besonders effizienten Ladungstransport erfordern.<sup>[19,47,296]</sup> Dabei besitzt die Orientierung des entsprechenden Dipolmoments einen bedeutenden Einfluss auf den Ladungstransport, weshalb eine Derivatisierung oberflächenaktiver Moleküle mit dipolaren Gruppen die Tunnelrate und demnach die Effizienz elektronischer Bauelemente signifikant beeinflussen kann, sodass das Dipolmoment von Substituenten nicht vernachlässigt werden darf.<sup>[46,325–327]</sup>

## 5.2 Projektinhalt

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse des Einflusses von dipolaren Einheiten auf den Ladungstransport innerhalb eines molekularen Gerüsts wurden in diesem Projekt eine Reihe von aromatischen Benzonitril-Derivaten hergestellt, die zum einen über eine Thiol- oder Selenoacetat-Ankergruppe für die Anbindung an Au(111)-Oberflächen<sup>[8,329]</sup> verfügten und zum anderen mit zwei Fluoratomen am aromatischen Grundgerüst ausgestattet wurden (Abbildung 78). Selenolat-Substituenten werden häufig als bessere Alternative zu der etablierten Thiolgruppe angesehen, da Selen eine flexiblere Bindung mit Gold eingeht und daher üblicherweise größere kristalline Domänen auf der Oberfläche gebildet werden.<sup>[318,319,325-329]</sup> Dies könnte eine effizientere elektronische Kopplung der Präkursoren an eine entsprechende Metallelektrode ermöglichen, wobei aktuelle Studien<sup>[322,334]</sup> keinen signifikanten Unterschied zwischen Selenolat- bzw. Thiolat-SAMs in Bezug auf den Elektronen-Transfer (ET) erkennen lassen, was möglicherweise auf einen geringen Beitrag der Ankergruppe auf den Elektronenübertrag zurückgeführt werden könnte. Dennoch stellen die hier untersuchten Moleküle ein weiteres System dar, den Einfluss einer unterschiedlichen Immobilisierungsschemie auf die ET-Dynamik weiter zu erforschen. Die aromatische Grundstruktur der Benzonitrile unterscheidet sich lediglich im Substitutionsmuster der Fluoratome, sodass diese das Dipolmoment der Präkursoren und damit den ET beeinflussen könnten.

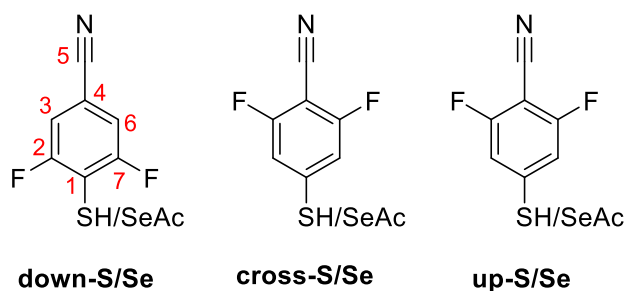


Abbildung 78: Darstellung der SAM-Präkursoren mit ihren entsprechenden Trivialnamen, welche die Ausrichtung der Fluoratom-induzierten Übergangsdipolmomente widerspiegeln. Die Anbindung der Moleküle an Au(111) erfolgte entweder über Thiol- oder Selenoacetat-Ankergruppen. Die Kohlenstoffatome in den Molekülen sind durch Nummern gekennzeichnet, auf die bei der Diskussion der spektroskopischen Daten Bezug genommen wird (siehe unten).

Berechnungen der Thiol-Derivate lieferten Dipolmomente von 5.36 D (**up-S**), 4.56 D (**cross-S**) sowie 3.49 D (**down-S**), wobei die Nitrilgruppen mit 4.08 D (am Beispiel von Benzonitril)<sup>[206]</sup> den größten Einfluss haben. Die unterschiedlichen Werte resultieren hauptsächlich aus dem

Substitutionsmuster der Fluor-Atome, die je nach Orientierung das Übergangsdipolmoment der CN-Funktionalität verstärken (**up-S**) bzw. abschwächen (**down-S**) oder nicht beeinflussen (**cross-S**). Ähnliche Dipolmomente sind für die entsprechenden Selenoacetate zu erwarten, sodass für alle SAM-bildenden Moleküle das Dipolmoment zur Substratoberfläche zeigt, wenn diese kovalent daran angebunden sind. Im Gegensatz zu den bisher genannten Studien, die statische elektrische Leitfähigkeitsexperimente durchführten (siehe Kapitel 5.1), wurde mit Hilfe der Benzonitril-SAMs die Dynamik des ET untersucht, indem die sogenannte CHC-Methode (siehe Kapitel 2.6.8) angewendet wurde. Diese Methode erlaubt es, die Zeitkonstante des Übergangs eines Elektrons aus den exponierten Nitril-Substituenten zur Goldoberfläche zu messen. Cyano-Gruppen sind dabei äußerst vorteilhaft, da sie ortsspezifisch durch schmalbandige Röntgenstrahlung resonant angeregt werden können.<sup>[186,193–195,322,334–336]</sup>

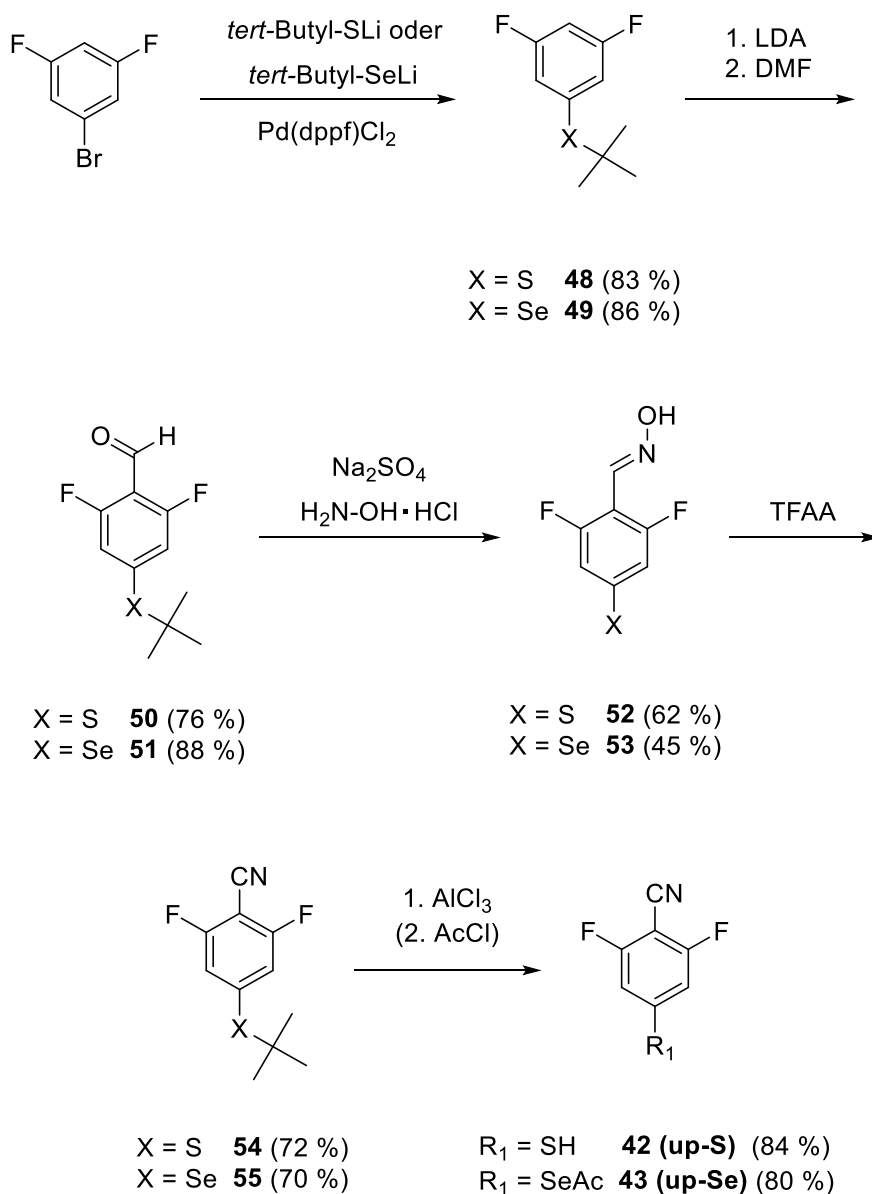
### 5.2.1.1 Synthese der Präkursoren

Die Synthesen der zweifach fluorierten Benzonitril-Derivate **42-47** sind in Schema 15 bzw. Schema 16 dargestellt, wobei für Verbindungen **42** bzw. **43** das kommerziell erhältliche 1-Brom-3,5-difluorbenzol als Startmaterial gewählt wurde.

Zunächst erfolgte die Einführung der geschützten Schwefel-Atome (Moleküle **48** und **49**) mittels Pd-katalysierter Reaktion,<sup>[229]</sup> woraufhin die entsprechenden Aldehyde **50** sowie **51** unter Verwendung einer *ortho*-Lithiierung und darauffolgender Umsetzung mit Dimethylformamid (DMF) in Anlehnung an eine Veröffentlichung<sup>[337]</sup> synthetisiert werden konnten. Die direkte Umwandlung der Aldehyd-Funktionalitäten in die Nitrilgruppen durch Reaktionen mit Hydroxylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumsulfat schlug fehl.<sup>[338]</sup>

Vielmehr konnten die entsprechenden Oxim-Derivate **52** und **53** isoliert werden, die dann wiederum mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) bei Temperaturen bis 120 °C in Mikrowellenreaktionen dehydratisiert werden konnten.

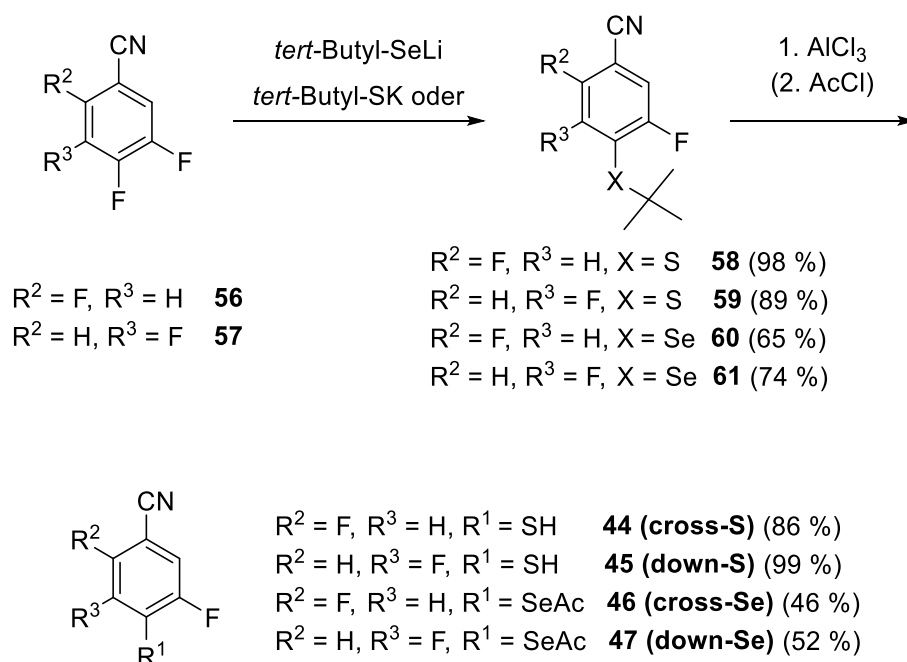
## 5 | Untersuchung der Ladungstransport-Eigenschaften von Nitril-terminierten SAMs



*Schema 15:* Darstellung der SAM-bildenden Moleküle **42** und **43** ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1-Brom-3,5-difluorbenzol, wobei die Nitrilgruppen über mehrere Syntheseschritte eingeführt werden mussten.

Die erhaltenen Nitrile **54** und **55** wurden schließlich mit Hilfe von Aluminiumchlorid entschützt,<sup>[228]</sup> wobei das daraus resultierende Selenol aufgrund dessen Instabilität gegenüber Oxidation mit einer Acetyl-Schutzgruppe versehen werden musste.





Schema 16: Nucleophile Substitutionen mit Lithium-*tert*-butylselenolat oder Kalium-*tert*-butylthiolat an elektronenarmen, aromatischen Benzonitrilen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppen zur Herstellung der Zielverbindungen **44** bis **47**.

Da nucleophile Substitutionen in den *para*-Positionen von hochfluorierten Verbindungen in der Literatur<sup>[209–211]</sup> gut etabliert sind und für die beiden Molekülgruppen "cross" sowie "down" geeignete Edukte (**55** und **56**) kommerziell verfügbar waren, konnten die entsprechenden *para*-ständigen Fluoratome durch Kalium-*tert*-butanthiolat oder Lithium-*tert*-butanselenolat (Schema 16) mit Ausbeuten bis zu 98 % substituiert werden. Die erhaltenen Intermediate **57** bis **60** wurden daraufhin nach dem gleichen Verfahren, wie für die Verbindungen **41** und **42** beschrieben, entschützt.

Kristallographische Daten von Einkristallen konnten für 2,6-Difluor-4-sulfanylbenzonitril (**41**, **up-S**), 2,5-Difluor-4-sulfanylbenzonitril (**43**, **cross-S**), 3,5-Difluor-4-sulfanylbenzonitril (**44**, **down-S**) und *Se*-(4-cyano-3,5-difluorphenyl)ethanselenoat (**46**, **down-Se**) erhalten werden. In allen Strukturen liegt eine antiparallele und nahezu koplanare Anordnung der Moleküle zueinander vor, sodass das Gesamtdipolmoment innerhalb des Kristalls null ist.

In der Elementarzelle von **up-S** (**41**) sind vier äquivalente Moleküle in Schichten parallel zur *ab*-Ebene gepackt (Abbildung 79). Es wurden keine Hinweise auf Wasserstoffbrückenbindungen gefunden.

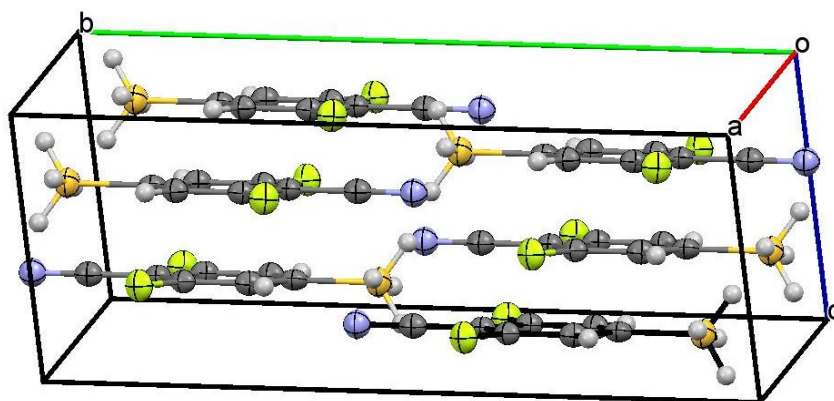


Abbildung 79: Kristallpackung von **up-S (41)**. Das Thiol **41** kristallisierte in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$  aus.

**Cross-S (43)** kristallisierte in einem triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei äquivalenten Molekülen aus (Abbildung 80), wobei die Wasserstoffatome der Thiolgruppen mit den *ortho*-ständigen Fluoratomen sowie mit den Stickstoffatomen der benachbarten Molekülen wechselwirken. Daraus resultieren zwei Ebenen von ähnlich orientierten Molekülen, die parallel zur *bc*-Ebene verlaufen.

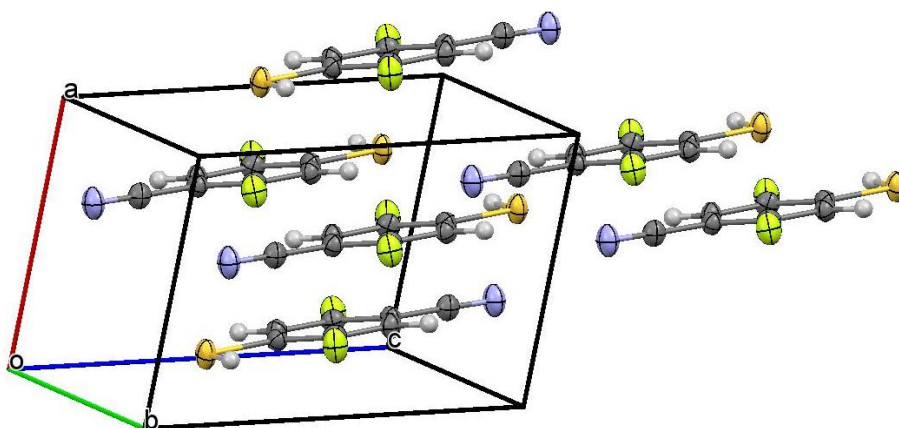


Abbildung 80: 2,5-Difluor-4-sulfanylbenzonitril (**43**) kristallisierte in einem triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  aus. In der Kristallpackung ist zu erkennen, dass die Nitril-Substituenten bzw. *ortho*-Fluoratome mit den Thiol-Gruppen wechselwirken.

Eine andere Packung wurde in den Kristallen von **down-S (44)** gefunden. Die Einheitszelle enthält vier Paare von ungleich orientierten Molekülen, die um etwa  $10^\circ$  gegeneinander gekippt sind (Abbildung 81). Durch Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoffatom einer Thiolgruppe mit dem Schwefelatom einer anderen entstehen  $S-H \cdots S-H$ -Ketten.

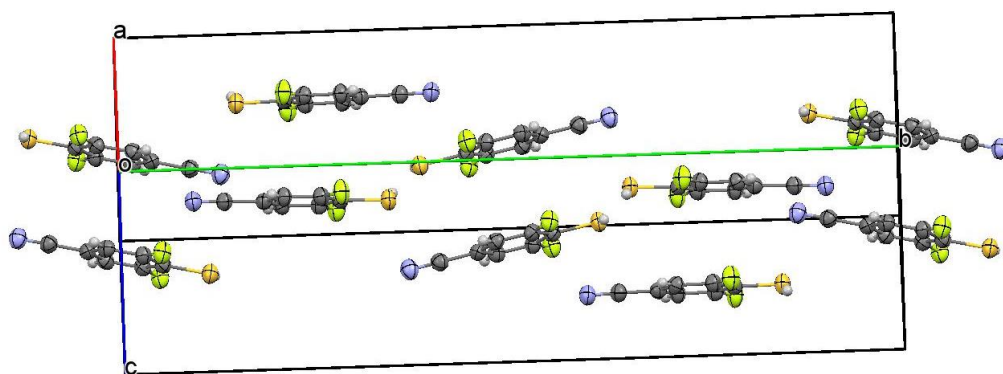


Abbildung 81: Die Kristallpackung von Verbindung **44** zeigt, dass jeweils zwei Moleküle um  $180^\circ$  verdreht und leicht verkippt zueinanderstehen. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle zeigte, dass das Zielmolekül **44** in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P21/c$  mit  $Z = 8$  auskristallisierte.

Die Packung des Selenoacetats **46** (Abbildung 82) enthält charakteristische Merkmale, wie z. B. die Ausrichtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms zum aromatischen Ring und einen Torsionswinkel von  $74^\circ$  zwischen der Ebene der Acetylgruppe und der aromatischen Ebene, der mit bereits veröffentlichten Daten übereinstimmt ( $61^\circ$  bis  $78^\circ$ ).<sup>[339]</sup> Aufgrund der antiparallelen Anordnung innerhalb jedes Paares wechselwirken die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen mit den Wasserstoffatomen an Position 2 an den gegenüberliegenden Benzolringen, was zur Stabilisierung der Struktur beiträgt.

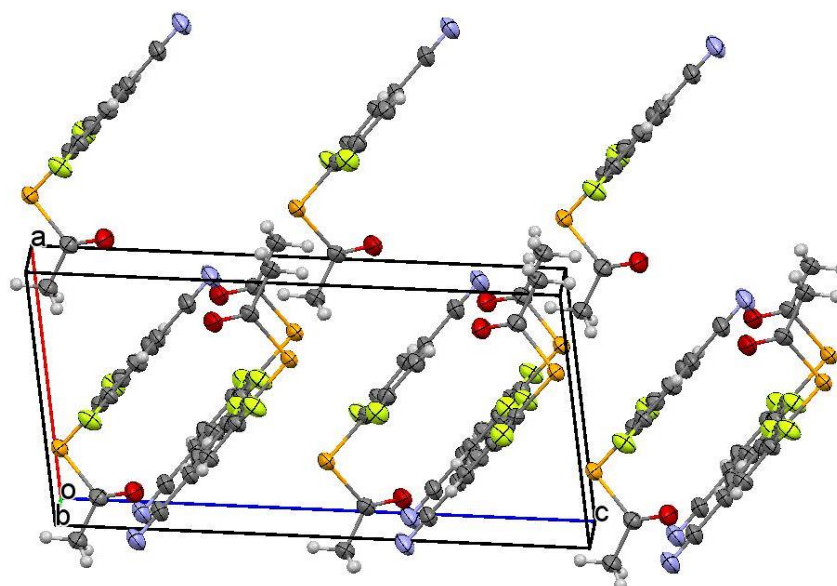


Abbildung 82: **Down-Se (46)** konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden, die in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P21/c$  mit  $Z = 4$  auskristallisierten.

### 5.2.1.2 Charakterisierung der Schichten

Die SAMs wurden, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, hergestellt. In einigen Fällen wurden kürzere Inkubationszeiten und höhere Temperaturen verwendet. Zusätzlich wurden Referenz-SAMs aus HDT, perd. DDT und nitrilsubstituiertem Terphenylthiol (NC-TPT) nach den beschriebenen Methoden hergestellt.<sup>[195,340]</sup> Die erfolgreich hergestellten Monolagen wurden mittels diverser oberflächenanalytischen Methoden (Ellipsometrie, IRRAS, STM, XPS sowie NEXAFS) charakterisiert und die ET-Dynamiken mit Hilfe der CHC-Methode untersucht.

#### *Ellipsometrie*

Die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken der Thiolat-basierten ( $0.95 \pm 0.03$  nm für **up-S**,  $0.87 \pm 0.03$  nm für **cross-S** und  $0.76 \pm 0.01$  nm für **down-S**) sowie Selenolat-basierten ( $0.93 \pm 0.02$  nm für **up-Se**,  $0.97 \pm 0.03$  nm für **cross-Se** und  $0.87 \pm 0.02$  nm für **down-Se**) Monolagen waren geringfügig kleiner als die theoretisch maximalen Moleküllängen ( $0.84$  nm für **up/cross/down-S** und  $0.90$  nm für **up/cross/down-Se**) unter Berücksichtigung des S–Au (ca.  $0.24$  nm) bzw. Se–Au (ca.  $0.25$  nm) Bindungsabstands.<sup>[341–343]</sup> Dementsprechend sind die Moleküle auf den Goldoberflächen leicht geneigt, wobei für die „down“-Derivate die kleinsten effektiven Schichtdicken resultierten, was auf eine stärkere Neigung der Adsorbate oder eine geringere Packungsdichte hindeutet.

#### *IR-Spektroskopie*

Da für die Selenolat-basierten SAMs ähnliche IR-Spektren gemessen wurden, werden im Folgenden nur die SAMs mit Thiolat-Ankergruppe diskutiert. Die entsprechenden Spektren der Reinsubstanzen und DFT-Rechnungen sowie IRRA-Spektren sind in Abbildung 83 dargestellt. Eine detaillierte Zuordnung aller relevanten Schwingungsbanden mit den Orientierungen ihrer TDMs können Tabelle 13 entnommen werden. Die IRRA-Spektren der Selenolat-SAMs befinden sich im Anhang.

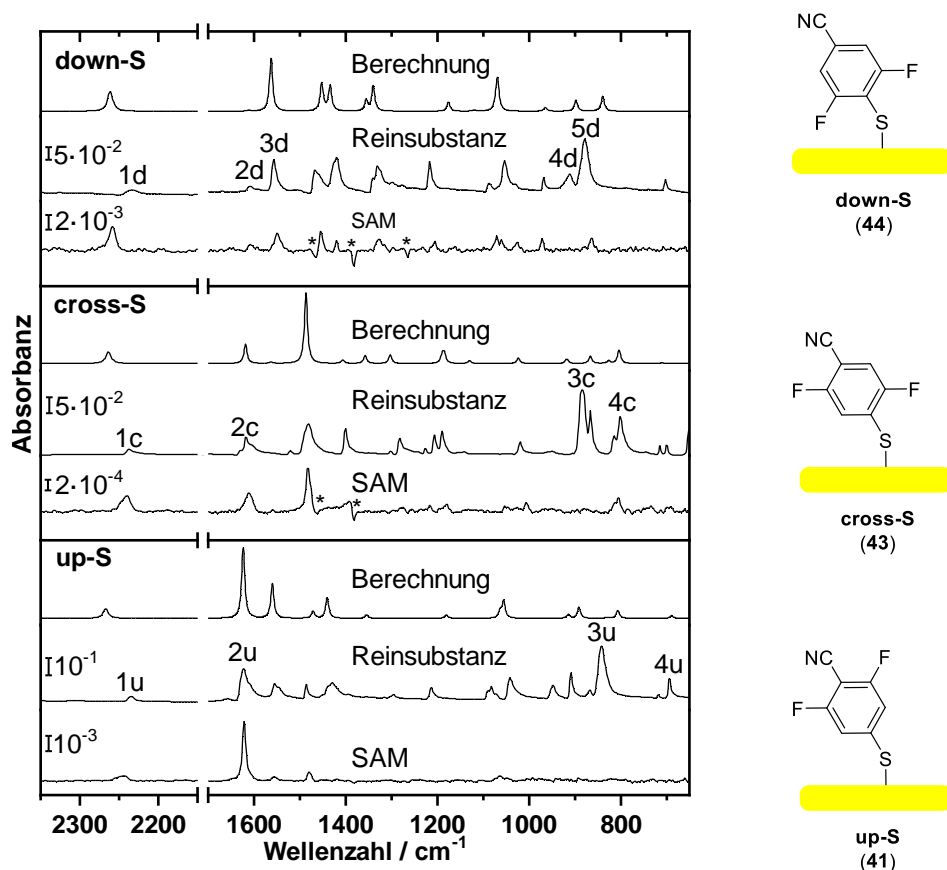


Abbildung 83: Gegenüberstellung der berechneten Spektren, ATR-Festkörper-Spektren sowie IRRA-Spektren der Thiol-Derivate. Die Absorptionsskalenbalken sind für die experimentellen Spektren angegeben. Die Zuordnungen der markierten Banden befinden sich in Tabelle 13. Negative Banden (\*) sind auf die Subtraktion der Referenz-SAM-Spektren zurückzuführen.

In den IRRA-Spektren sind die Banden der SH-Streckschwingungen nicht mehr zu erkennen, was auf eine erfolgreiche Anbindung der Moleküle an die Substratoberfläche hindeutete. Bei den Selenoacetat-abgeleiteten Schichten fehlen dementsprechend die Acetyl-Signale im Spektrum der SAM (siehe Anhang). Beim Vergleich der Spektren der Monoschichten mit den Spektren der Reinsubstanzen ist zu erkennen, dass die Intensitäten der Schwingungen mit den parallel ( $\parallel$ , Tabelle 13) zur Hauptmolekülachse orientierten TDMs im Vergleich erhöht sind, während die Intensitäten der Schwingungen mit den senkrecht zur Hauptachse orientierten TDMs innerhalb ( $\perp$ , Tabelle 13) und senkrecht (oop, Tabelle 13) zur Ebene des aromatischen Rings abgeschwächt wurden. Demnach kann unter Berücksichtigung der Auswahlregel für metallische Oberflächen eine eher aufrechte Anordnung der Moleküle innerhalb der SAMs angenommen werden.

Tabelle 13: Auflistung der Schwingungsmoden für **down-S** (d), **cross-S** (c) und **up-S** (u) mit den entsprechenden Bandenpositionen (angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ ) in den berechneten Spektren, der Spektren der Reinsubstanz sowie SAMs und der jeweiligen Orientierungen ihrer TDMs.

	Schwingungsmode <sup>a</sup>	TDM <sup>b</sup>	DFT	Reinsubstanz <sup>c</sup>	SAM <sup>c</sup>
<b>1d</b>	$\nu\text{CN}$	$\perp$	2261	2233 w	2235 s
<b>2d</b>	$\nu\text{CC}$	$\parallel$	1611	1606 w	1606 w
<b>3d</b>	$\nu\text{CC}$	$\perp$	1562	1556 s	1554 s
<b>4d</b>	$\delta\text{SH}$	$\parallel$	897	912 w	
<b>5d</b>	$\gamma\text{CH}$	oop	839	877 s	864 m
<b>1c</b>	$\nu\text{CN}$	$\parallel$	2264	2237 w	2240 m
<b>2c</b>	$\nu\text{CC}$	$\parallel$	1618	1616 m	1610 m
<b>3c</b>	$\delta\text{SH}$	$\parallel$	917	885 s	
<b>4c</b>	$\delta\text{CH}$ $\delta\text{CC}$ , ring $\nu\text{CCC}$	$\backslash$	803	800 s	804 m
<b>1u</b>	$\nu\text{CN}$	$\parallel$	2267	2233 w	2247 m
<b>2u</b>	$\nu\text{CC}$	$\parallel$	1623	1622 s	1622 s
<b>3u</b>	$\delta\text{SH}$	$\parallel$	915	949 m	
<b>4u</b>	$\gamma\text{CH}$ $\gamma\text{CC}_{\text{Ring}}$	oop	704	694 m	

- a)  $\nu$ : Streckmode,  $\delta$ : Deformationsschwingung in der Ebene,  $\gamma$ : Deformationsschwingung außerhalb der Ebene.  
b)  $\parallel$ : Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptachse, oop: senkrecht zum aromatischen Ring,  $\backslash$ : fast parallel zur Hauptachse,  $\perp$ : senkrecht zur Hauptachse und in der aromatischen Ebene.  
c) s: stark, m: mittel, w: schwach.

### STM-Messungen

Die rastertunnelmikroskopischen Experimente wurden von A. WIESNER (*Arbeitskreis Terfort*) durchgeführt, wobei die SAM-bildenden Moleküle aus ethanolischen Lösungen auf mit Gold beschichteten Glimmersubstraten (siehe Kapitel 6.3) abgeschieden wurden. Um eine ausreichende Probenqualität in Bezug auf die Ordnung der Monolagen zu erhalten, wurden kurze Inkubationszeiten von 2 h bei 60-65 °C gewählt. Lediglich für Schichten aus **up-S** konnte auch bei Raumtemperatur nach 24 h eine molekulare Auflösung erzielt werden. Nach der Entnahme aus den Lösungen wurden die Proben mit Ethylacetat (HPLC-Qualität) gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die entsprechenden Bilder sind in Abbildung 84 dargestellt, nur für die Thiolat-basierten Monolagen sowie für **cross-S** konnte molekulare Auflösung erhalten werden. Daraus wurden für **up-S** sowie **cross-S** Packungsdichten von  $3.1 \cdot 10^{14}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  (**up-S**) und  $3.5 \cdot 10^{14}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  (**cross-S**) mit Elementarzellen von  $(3 \times 9)$  (**up-S**) sowie  $(2 \times 2)$  (**cross-S**) bestimmt.

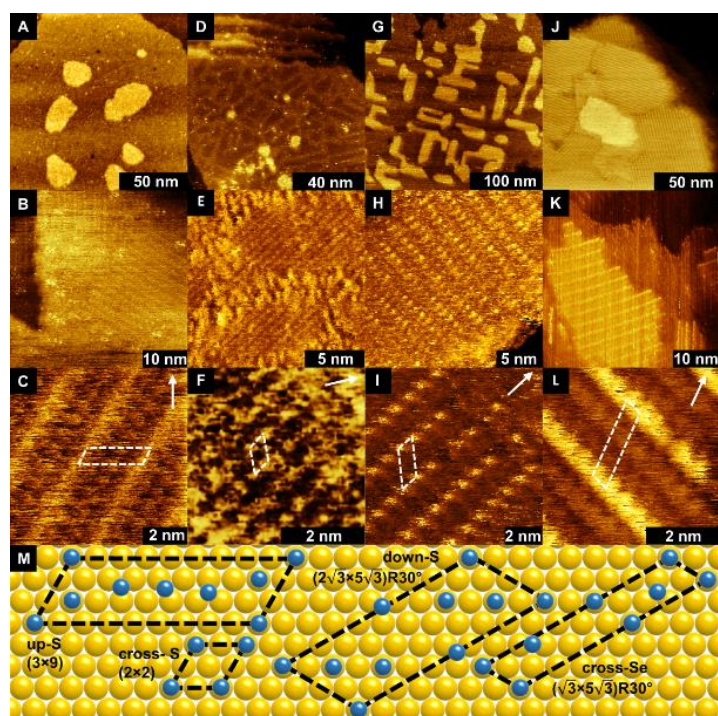


Abbildung 84: STM-Bilder von **up-S** (A-C), **cross-S** (D-F), **down-S** (G-I) und **cross-Se** (J-L) mit den entsprechenden Elementarzellen (weiße, gestrichelte Linien) sowie ein Modell jeder Elementarzelle (M). Weiße Pfeile zeigen die  $\langle 11-2 \rangle$  Richtungen an.

**Down-S** lieferte eine  $c(2\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer geringeren Packungsdichte von  $2.7 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>, was mit den gemessenen Schichtdicken übereinstimmt. Für **cross-Se** wurde eine  $(\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase gefunden und mit  $3.7 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm die höchste Packungsdichte bestimmt. Diese könnte möglicherweise aus einer höheren Flexibilität der Selenolat-Ankergruppe und damit einer höheren Ordnung der Moleküle auf den Oberflächen resultieren.<sup>[322,323,329–333]</sup> Eine detaillierte Auswertung der Messdaten ist in der entsprechenden Literaturstelle zu finden.<sup>[344]</sup>

### XPS-/NEXAFS-Messungen

Oberflächenanalytik mittels XPS und NEXAFS wurde von der *Arbeitsgruppe ZHARNIKOV* aus dem *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* durchgeführt. Für die  $Au\ 4f_{7/2}$  Signale (Abbildung 85, **a**) konnten für alle Monolagen ähnliche Intensitäten und damit vergleichbare Schichtdicken ermittelt werden, was mit den ellipsometrisch bestimmten Daten übereinstimmt. Die Spektren der Selenolat-SAMs (Abbildung 85, **b**) weisen bei ca. 54.4 eV (Se  $3d_{5/2}$ ) eine für eine Se–Au-Bindung charakteristische Lage des Dubletts (**I**) auf, was auf

eine erfolgreiche kovalente Anbindung der Präkursoren hindeutet.<sup>[330,345–347]</sup> Ein weiteres Dublett (**II**) bei etwa 53.4 eV (Se  $3d_{5/2}$ ) konnte elementarem Selen<sup>[345,347]</sup> zugeordnet werden, welches als Schulter des ersten Dubletts (**I**) auftritt und aufgrund der relativ schwachen Se–C-Bindung entstehen kann.<sup>[322,348]</sup> Die unterschiedlichen Intensitäten dieses Dubletts (**II**) je nach Anordnung der Fluoratome (für **down-Se** am intensivsten und für **up-Se** am schwächsten) lassen vermuten, dass das Auftreten von elementarem Selen auf der Oberfläche vom Substitutionsmuster des aromatischen Grundgerüsts abhängt. Physisorbierte oder oxidierte Selen-Derivate konnten auf der Oberfläche nicht identifiziert werden.<sup>[349]</sup>

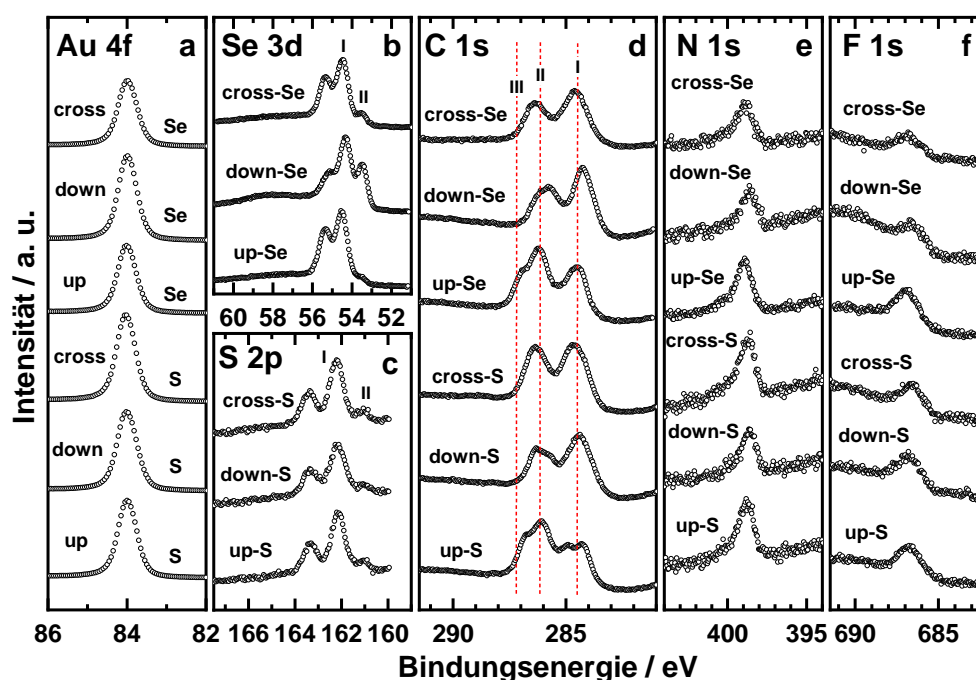


Abbildung 85: Darstellung der Röntgenphotoelektronen-Spektren der Thiolat- sowie Selenolat-SAMs, wobei Elektronen aus den Orbitalen  $4f$  (Au, **a**),  $3d$  (Se, **b**),  $2p$  (S, **c**) sowie  $1s$  (C, **d**; N, **e**; F, **f**) emittiert wurden. Charakteristische Banden sind mit römischen Zahlen gekennzeichnet, die im Text erläutert werden.

Auch aus den S  $2p$ -Spektren der schwefelhaltigen Benzotrithiol-Monolagen ist anhand der charakteristischen Dubletts bei etwa 162.0 eV (S  $2p_{3/2}$ ) ersichtlich, dass die Präkursoren über eine Au–S-Bindung (**I**) an die Oberflächen chemisorbierten.<sup>[345]</sup> Bis auf Spuren von atomarem Schwefel (**II**) bei ca. 161.0 eV,<sup>[345]</sup> die für die Qualität der SAMs vernachlässigbar sind,<sup>[350]</sup> konnten keine relevanten Verunreinigungen auf der Oberfläche beobachtet werden.

Für die Auswertung der C  $1s$ -Spektren wurden diese durch Berechnung der Bindungsenergien der Kohlenstoffatome eines entsprechenden SAM-bildenden Moleküls simuliert. Die



entsprechenden DFT-Rechnung sowie eine ausführliche Auswertung kann der Veröffentlichung<sup>[344]</sup> entnommen werden.

Die N *1s*- sowie F *1s*-Spektren sind den Stickstoffatomen der Nitrilgruppen bzw. den Fluoratomen am aromatischen Grundgerüst zuzuordnen und zeigen keinerlei auffällige Verunreinigungen. Die geringfügig unterschiedlichen Intensitäten der Signale resultieren möglicherweise aus den abweichenden Packungs- bzw. Schichtdicken.

Tabelle 14: Gegenüberstellung der mittels STM bzw. XPS bestimmten Packungsdichten der Thiolat-SAMs sowie von **cross-Se** (STM).

Monolage	Packungsdichte (XPS) / Moleküle/cm <sup>2</sup>	Packungsdichte (STM) / Moleküle/cm <sup>2</sup>
<b>up-S</b>	$3.1 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{14}$
<b>cross-S</b>	$3.1 \cdot 10^{14}$	$3.5 \cdot 10^{14}$
<b>down-S</b>	$2.7 \cdot 10^{14}$	$2.8 \cdot 10^{14}$
<b>up-Se</b>	-	-
<b>cross-Se</b>	-	$3.7 \cdot 10^{14}$
<b>down-Se</b>	-	-

Zur Bestimmung der Packungsdichten der präparierten Monolagen mittels XPS wurden als Referenz HDT-SAMs auf Gold hergestellt, die hochgeordnete und stabile Monolagen bilden und deren Packungsdichte literaturbekannt ist ( $4.63 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>).<sup>[249]</sup> Der Vergleich der Signalintensitäten lieferte die entsprechenden Packungsdichten (siehe Tabelle 14), die mit den mittels STM bestimmten Packungsdichten vergleichbar sind. Für Schichten aus **down-S** wurden lediglich  $2.7 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> (STM) bzw.  $2.8 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> (XPS) ermittelt, die mit den geringeren Schichtdicken einhergehen.

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie war es möglich, eine Aussage über die Orientierung bzw. Verkippung der Moleküle auf der Goldoberfläche zu treffen. Eine detaillierte Zuordnung der Signale ist in der entsprechenden Publikation<sup>[344]</sup> zu finden. Besonders die selektive Anregung kernnaher Elektronen der Nitrilgruppen in die entsprechenden antibindenden Molekülorbitale  $\pi_1^*$  sowie  $\pi_3^*$  bei einem Röntgeneinfallswinkel von 55° ermöglichte die Bestimmung der charakteristischen Kipp- ( $\alpha$  und  $\beta$ ) bzw. Twistwinkel ( $\gamma$ ) innerhalb der SAM, da diese Orbitale orthogonal zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 86).<sup>[184,322]</sup>

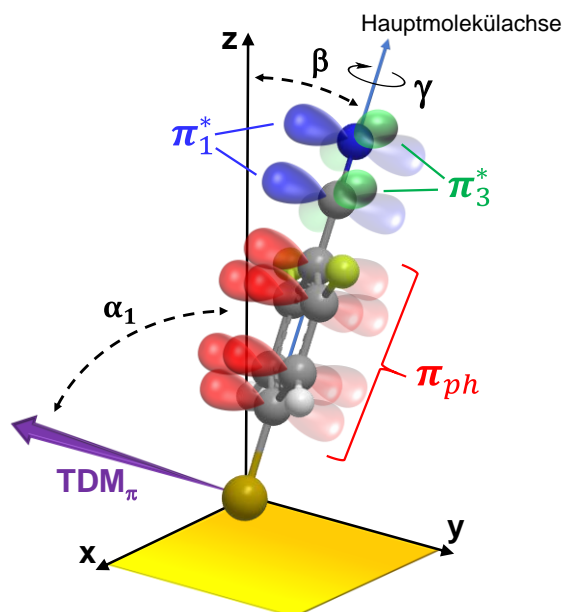


Abbildung 86: Illustration der Verkipfung in der  $z$ - $y$ -Ebene am Beispiel von **up-S** mit den charakteristischen Kipp- sowie Twistwinkel, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich  $\alpha_1$  mit dem entsprechenden TDM angegeben ist. Zusätzlich sind die relevanten  $\pi^*$ -Orbitale der Nitrilgruppe dargestellt.

Die ermittelten Werte der „*up*“- bzw. „*cross*“-Schichten (Tabelle 15) sind vergleichbar mit literaturbekannten Nitril-terminierten aromatischen Systemen und weisen auf eine eher aufrechte Orientierung der Moleküle auf den Oberflächen hin.<sup>[183]</sup> Im Gegensatz dazu sind die Moleküle von **down-S** sowie **down-Se** in den entsprechenden SAMs stärker verkippt ( $41^\circ$  bzw.  $48^\circ$ ) und geringer verdreht, was mit den ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken sowie Packungsdichten übereinstimmt. Die größeren Kippwinkel könnten möglicherweise mit einer stärkeren Wechselwirkung der Fluoratome mit der Goldoberfläche begründet werden.

Tabelle 15: Auflistung der repräsentativen Kipp- sowie Twistwinkel aller untersuchten Benzonitril-basierten SAMs, die aus den NEXAFS-Daten bestimmt wurden. Der Fehler ist ca.  $\pm 3^\circ$ .

Mittlerer Winkel/SAM	up-S	cross-S	down-S	up-Se	cross-Se	down-Se
<b>Kippwinkel, <math>\alpha_1</math></b>	$68^\circ$	$65^\circ$	$55.5^\circ$	$75^\circ$	$67^\circ$	$46^\circ$
<b>Kippwinkel, <math>\alpha_3</math></b>	$71^\circ$	$70^\circ$	$70.5^\circ$	$70^\circ$	$70^\circ$	$74^\circ$
<b>Twistwinkel, <math>\gamma</math></b>	$41^\circ$	$39^\circ$	$30^\circ$	$52^\circ$	$42^\circ$	$21^\circ$
<b>Kippwinkel, <math>\beta</math></b>	$30^\circ$	$34^\circ$	$41^\circ$	$21^\circ$	$32^\circ$	$48^\circ$

### CHC-Methode

Die Untersuchung der ET-Dynamiken der präparierten Schichten erfolgte mit Hilfe des CHC-Ansatzes (siehe Kapitel 2.6.8), wobei die Übergänge resonant angeregter Elektronen der exponierten Nitrilgruppen zur Goldoberfläche analysiert wurden. Die jeweiligen Elektronen wurden aus den kernnahen  $s$ -Orbitalen der Stickstoffatome in die antibindenden  $\pi_1^*$  sowie  $\pi_3^*$  angeregt und anschließend die Spektren der resonanten AUGER-Elektronen (RAE-Spektren) gemessen. Im Folgenden werden lediglich die Spektren der Thiolat-basierten SAMs diskutiert, da aus den entsprechenden Se-Schichten vergleichbare ET-Dynamiken resultierten. Eine ausführliche Auswertung der Daten ist in der dazugehörigen Publikation<sup>[344]</sup> zu finden.

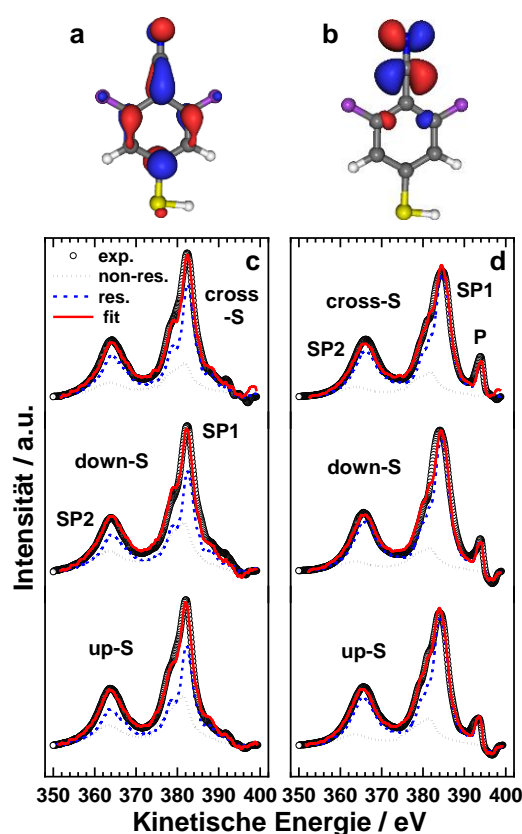


Abbildung 87: Darstellung der experimentell bestimmten  $[N1s]\pi_1^*$  (c) und  $[N1s]\pi_3^*$  (d) RAE-Spektren der Thiolat-basierten SAMs. Zusätzlich sind die relevanten Molekülorbitale (hier beispielhaft anhand von **up-S**) abgebildet (a und b). Die reproduzierten Spektren (rote Linien) ergeben sich aus Linearkombination der entsprechenden rein resonanten (blau gestrichelte Linien) und den nicht-resonanten (schwarz gepunktete Linien) Beiträgen. Die Standard-Zerfallsprozesse sind mit SP (*Spectator*) sowie P (*Participant*) markiert.

Für die Auswertung der Elektronenübergänge war es zusätzlich notwendig, Referenzspektren nicht-resonanter AUGER-Elektronen sowie eines NC-TPT-SAMs aufzunehmen, um so aus den erhaltenen komplexen Spektren der Benzotrinitril-Monolagen eine Zuordnung der drei denkbaren

Zerfallsszenarien (siehe Kapitel 2.6.8) zu ermöglichen. In Abbildung 87 sind die erhaltenen  $[N1s]\pi_1^*$ - und  $[N1s]\pi_3^*$ -RAE-Spektren der untersuchten Monolagen mit den entsprechenden berechneten Isoflächen der relevanten Molekülorbitale dargestellt, wobei Benzonitril-typische Elektronenübergänge anhand der *Spectator*-Banden bei 382-384 eV (SP1) und 364-366 eV (SP2) sowie der *Participant*-Banden bei 393.5-394 eV (P) identifiziert werden konnten.<sup>[184,194,195]</sup>

Die charakteristischen ET-Zeiten wurden dann mit Hilfe von Gleichung 14<sup>[188,351–354]</sup> (Kapitel 2.6.8) berechnet, woraus die in Tabelle 16 dargestellten Werte resultierten. Für alle untersuchten Schichten sind die Elektronenübergänge aus dem  $\pi_1^*$ -Orbital im Vergleich zum  $\pi_3^*$ -Orbital deutlich kürzer, was mit der Geometrie der Orbitale erklärt werden kann: Das  $\pi_3^*$ -Orbital ist an dem Nitril-Substituenten lokalisiert und dementsprechend vom Phenyl-Rückgrat entkoppelt (vgl. Abbildung 86). Im Gegensatz dazu ist ein effizienterer Elektronentransfer aus dem  $\pi_1^*$ -Orbital der Cyano-Gruppe in die  $\pi$ -Orbitale des aromatischen Rings möglich.<sup>[194,322,334]</sup> Der  $[N1s]\pi_1^*$ -Fall kann dabei einem resonanten Prozess, der durch die Bindungen verläuft, zugeordnet werden, wohingegen die  $[N1s]\pi_3^*$ -Banden sich aus einem Tunnelprozess ergeben.<sup>[355]</sup> Der Vergleich der ET-Zeiten macht außerdem deutlich, dass der Austausch der Thiol-Funktionalität durch eine Selenolat-Ankergruppe keinen Einfluss auf den Elektronentransfer hat, was möglicherweise auf eine Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Molekülgerüsts zurückgeführt werden kann.<sup>[322]</sup> Interessanterweise wurden keine Unterschiede in den ET-Zeiten beobachtet, wenn sich das Substitutionsmuster der Fluoratome und damit das Dipolmoment am aromatischen Grundgerüst änderte.

*Tabelle 16:* Auflistung der ermittelten ET-Zeiten aller untersuchten Schichten, die mit einem Fehler von  $\pm 4$  fs ( $[N1s]\pi_1^*$ ) sowie  $\pm 6$  fs ( $[N1s]\pi_3^*$ ) behaftet sind. Für den  $[N1s]\pi_3^*$ -Prozess der Monolage aus **down-Se** konnte die entsprechende ET-Zeit nicht zuverlässig bestimmt werden.

ET-Zeit/SAM	up-S	cross-S	down-S	up-Se	cross-Se	down-Se
$[N1s]\pi_1^*$	10.5 fs	14.5 fs	10.5 fs	11 fs	10.5 fs	10.5 fs
$[N1s]\pi_3^*$	24 fs	25.5 fs	29 fs	24 fs	25.5 fs	-

Unterschiede in der Packungsdichte (Tabelle 15) oder in der Verkippung der Moleküle auf der Oberfläche sollten hierbei keinen signifikanten Einfluss auf den Elektronentransfer haben, da dieser lediglich durch die jeweils angeregten Moleküle der Monolage abläuft.<sup>[195]</sup> Auch

eventuelle Matrixeffekte zwischen stark wechselwirkenden Moleküldomänen können aufgrund der relativ kleinen SAM-bildenden Moleküle mit sterisch anspruchsvollen Fluoratomen vernachlässigt werden.<sup>[356,357]</sup> Die ET-Zeiten von Benzonitril-SAMs<sup>[194]</sup> auf Goldoberflächen sind mit  $9 \pm 3$  fs für  $[N1s]\pi_1^*$  und  $31.5 \pm 4.5$  fs für  $[N1s]\pi_3^*$  vergleichbar mit den Werten der in diesem Projekt hergestellten, derivatisierten Benzonitril-Monolagen und unterstützen damit die Annahme, dass das Fluorierungsmuster innerhalb des aromatischen Rückgrats den ET nicht ausschlaggebend beeinflusst.

### 5.3 Schlussfolgerungen

In diesem Projekt wurden erfolgreich neue SAM-Präkursoren synthetisiert, die als Grundstruktur eine difluorierte Benzonitril-Einheit tragen, und mit Hilfe von Thiol- bzw. Selenoacetat-Ankergruppen kovalent an Au(111)-Oberflächen angebunden werden konnten (Abbildung 88). Die so hergestellten SAMs unterschieden sich lediglich im Substitutionsmuster der Fluoratome, welches das Dipolmoment des molekularen Gerüsts und damit die ET-Dynamik beeinflussen sollte.

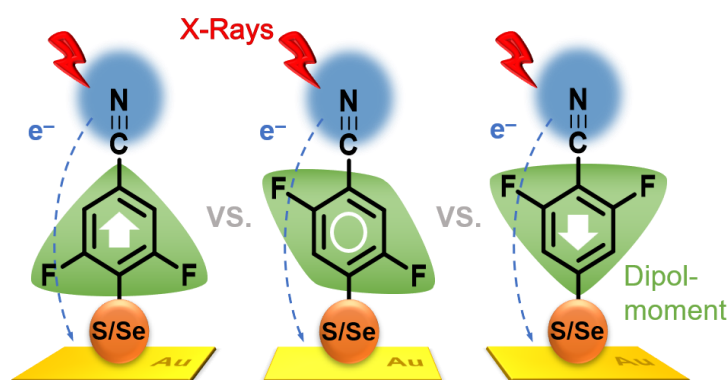


Abbildung 88: Darstellung der Thiolat- bzw. Selenolat-basierten SAMs, wobei der Einfluss der Fluor-induzierten Dipolmomente im aromatischen Rückgrat auf den Elektronentransfer von den Nitril-Kopfgruppen zur Substratoberfläche untersucht wurde.

Die hergestellten Monolagen wurden mit einer Vielzahl oberflächenanalytischer Methoden charakterisiert, die alle die Bildung geordneter SAMs belegten (Tabelle 17). Die ermittelten Schichtdicken und gemessenen IRRA- sowie NEXAFS-Spektren legten eine eher aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche nahe, wobei Schichten aus **down-S** bzw. **down-Se** eine größere Neigung aufgrund der Nähe der beiden Fluoratome zur Goldoberfläche

aufwiesen. Auch die mittels STM sowie XPS erhaltenen Packungsdichten unterstützen diese Annahme, für die „down“-SAMs resultierten die geringsten Packungsdichten.

*Tabelle 17:* Gegenüberstellung der mittels STM bzw. XPS erhaltenen Packungsdichten sowie der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken. Die Moleküllängen wurden mit Hilfe von Standard-Bindungslängen bzw. -winkeln errechnet.

Monolage	Moleküllänge	Schichtdicke	Packungsdichte	Packungsdichte
	/ nm	/ nm	(XPS) / Moleküle/cm <sup>2</sup>	(STM) / Moleküle/cm <sup>2</sup>
<b>up-S</b>		0.95 ± 0.03	3.1 · 10 <sup>14</sup>	3.1 · 10 <sup>14</sup>
<b>cross-S</b>	0.84	0.87 ± 0.03	3.1 · 10 <sup>14</sup>	3.5 · 10 <sup>14</sup>
<b>down-S</b>		0.76 ± 0.01	2.7 · 10 <sup>14</sup>	2.8 · 10 <sup>14</sup>
<b>up-Se</b>		0.93 ± 0.02	-	-
<b>cross-Se</b>	0.90	0.97 ± 0.03	-	3.7 · 10 <sup>14</sup>
<b>down-Se</b>		0.87 ± 0.02	-	-

Die Bestimmung der ET-Zeiten durch Resonanzanregung der Stickstoffatome in den Nitrilgruppen mittels RAES lieferte für alle Schichten ähnliche Messdaten, sodass kein Einfluss der Ankergruppe auf die ET-Dynamik festgestellt werden konnte. Überraschenderweise konnte dementsprechend auch durch eine Änderung des Substitutionsmusters der Fluoratome der Elektronenübergang nicht beeinflusst werden. Daraus lässt sich schließen, dass das Dipolmoment innerhalb des molekularen Gerüsts keinen signifikanten Einfluss auf die ET-Dynamik einnimmt.

Veröffentlichungen zu dem Projekt

- Werner, P., Wächter, T., Asyuda, A., Wiesner, A., Kind, M., Bolte, M., Weinhardt, L., Terfort, A. & Zharnikov, M. Electron Transfer Dynamics and Structural Effects in Benzonitrile Monolayers with Tuned Dipole Moments by Differently Positioned Fluorine Atoms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 39859–39869 (2020).

Eigenanteil an der Veröffentlichung:

- 1) Entwicklung und Durchführung der Synthesen
- 2) Charakterisierung der hergestellten Verbindungen mittels NMR- sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung
- 3) Präparation der SAMs sowie oberflächenanalytische Untersuchung der hergestellten Schichten mit Hilfe von IRRAS und Ellipsometrie





## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen mit Luft- bzw. Feuchtigkeits-empfindlichen Substanzen erfolgten unter SCHLENK-Bedingungen unter Verwendung von N<sub>2</sub> oder Ar als Inertgas. Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden wie erhalten eingesetzt. Lösungsmittel wurden zuvor destilliert und ggf. mit Hilfe der entsprechenden Standardmethoden getrocknet.<sup>[358]</sup> Eine Entgasung der Lösungsmittel erfolgte durch mehrminütiges Einleiten von Ar.

Der Verlauf von Reaktionen wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel-Polyesterfolien mit Fluoreszenzindikator (*Macherey Nagel*) überwacht. Für die säulenchromatographische Aufreinigung von Rohprodukten wurde Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) der Firma *Macherey Nagel* verwendet.

Mikrowellenreaktionen erfolgten in einem *Initiator+ Microwave Synthesizer* von *Biotage*, wobei mit Septen verschließbare Ampullen der Größe 2, 5 oder 20 mL verwendet wurden.

### 6.2 Gradientensublimation

Aufreinigungen von Rohprodukten mittels Sublimation erfolgten mit dem Aufbau in Abbildung 89.<sup>[359]</sup>

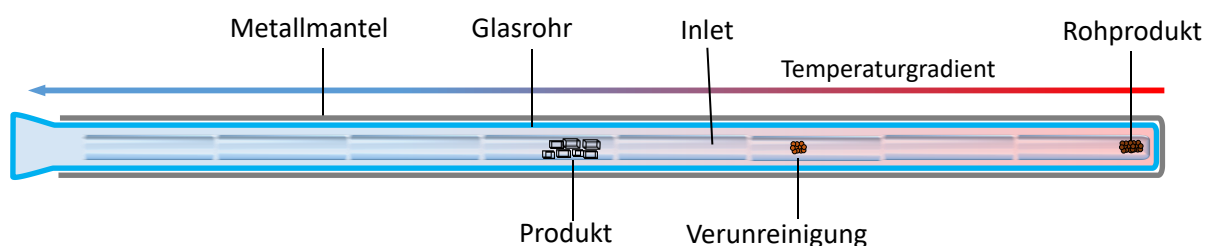


Abbildung 89: Darstellung der Gradientensublimations-Apparatur. Hierbei wird ein Rohprodukt im ÖPV oder UHV entlang eines Temperaturgradienten sublimiert, wobei Verunreinigungen abgetrennt werden können.

Hierfür wurde zunächst ein Glasrohr mit einem einseitig verschlossenen Inlet, indem sich das Rohprodukt befand, bestückt und anschließend mit weiteren Inlets aufgefüllt. Das Glasrohr wurde dann in einen Metallmantel eingeführt, der auf der Seite des Rohprodukts beheizt werden

konnte. So entstand ein Temperaturgradient entlang des Rohres. Am anderen Ende des Glasrohrs wurde eine Vakuumpumpe für Ölpumpenvakuum (ÖPV) oder Ultrahochvakuum (UHV) angeschlossen, sodass ebenfalls temperaturempfindliche bzw. höhermolekulare Verbindungen entlang des Gradienten sublimiert werden konnten.

### 6.3 SAM-Präparation

Die für die Abscheidung der synthetisierten Präkursoren benötigten Substrate wurden mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt. Dabei wurde eine ca. 200 nm dicke Gold(111)-Schicht auf Silicium(100)-Wafer der Firma *Wacker Chemie AG* aufgedampft. Als Haftvermittler diente eine Schicht aus ca. 5 nm Titan bzw. 2.5 nm Chrom. Die Rauigkeit der resultierenden Oberflächen betrug weniger als 1 nm. Die Substrate wurden vor ihrer Benutzung in einem Plasma-Cleaner *PDC-32G* der Firma *Harrick Plasma* für zwei Minuten bei 0.5 mbar Wasserstoff gereinigt und in eine Lösung der entsprechenden Verbindung in *p. a.* Ethanol für mehrere Stunden bis Tage eingelegt. Daraufhin wurden die Oberflächen mit *p. a.* Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Für die STM-Experimente wurden Glimmer-Substrate auf eine Größe von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  geschnitten und für 1 h bei 390 °C und  $10^{-5}$  mbar erhitzt, bevor das Gold in zwei Schritten aufgedampft wurde. Zunächst wurden 150 nm Gold im UHV bei 390 °C mit 20 Å/s aufgedampft, gefolgt von 50 nm bei 0.5 Å/s. Anschließend wurden die Substrate bei der gleichen Temperatur für 1 h temperiert, bevor sie langsam auf Raumtemperatur abkühlten und unter Stickstoff gelagert wurden. Unmittelbar vor der SAM-Präparation wurden die Substrate eine Minute lang temperiert, indem die Substrate mit 1 Hz durch eine Butan/Luft-Flamme geführt wurden. Anschließend wurden diese für 1 bis 3 Tage in 1-100 µM Ethanol (*p. a.*) Lösungen getaucht, nach Entnahme mit reinem Lösungsmittel gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die für die röntgenspektroskopischen Experimente benötigten Silicium(100)-Substrate wurden von *Georg Albert PVD Beschichtungen* bezogen.

## 6.4 Analytische Methoden

### 6.4.1 NMR-Spektroskopie

Für die Charakterisierung der Substanzen standen die NMR-Spektrometer *DPX250*, *DPX300*, und *AV500* der Firma *Bruker* zur Verfügung, die folgende Messfrequenzen aufwiesen:

*DPX250*:  $^1\text{H}$  (250 MHz);  
*DPX300*:  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{19}\text{F}$  (282 MHz);  
*AV500*:  $^1\text{H}$  (500 MHz),  $^{13}\text{C}$  (126 MHz),  $^{19}\text{F}$  (471 MHz),  $^{77}\text{Se}$  (95 MHz).

Als Lösungsmittel wurden verschiedene deuterierte Lösungsmittel (siehe unten) eingesetzt. Die angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala in ppm. Nicht gekennzeichnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen, wohingegen Fluor-entkoppelte Spektren mit  $\{^{19}\text{F}\}$  markiert wurden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *MestReNova* (Version 11.0.4, *Mestrelab Research S.L.*), wobei die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren anhand der Restprotonensignale der Lösungsmittel kalibriert wurden:

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta(^1\text{H}) = 7.26$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$  ppm;  
 $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta(^1\text{H}) = 7.16$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 128.06$  ppm;  
 $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta(^1\text{H}) = 2.50$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 39.25$  ppm.

Die Signal-Multiplizitäten wurden mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multiplett, br = breit.

### 6.4.2 Massenspektrometrie

Für die Untersuchung von Proben mittels Elektronenspray-Ionisation gekoppelt mit MS (ESI-MS) sowie die Aufnahme hochaufgelöster MS- (HRMS-) Spektren wurde die *Service-Einheit „Massenspektrometrie“* der *Goethe-Universität Frankfurt* genutzt. Dabei wurden Geräte der Firma *PerSeptive Biosystems* (*Mariner, Biospectrometry Workstation*) eingesetzt.

Die Daten der Messungen mittels Gaschromatographie gekoppelt mit MS- (GCMS-) wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen *Trace GC Ultra*, einem Massenspektrometer *ITQ900* sowie einem Autosampler *AI300* der Firma *Thermo Scientific* erhalten. Es wurde eine *Fused-Silica* Kapillarsäule der Firma *Macherey Nagel* mit einer Länge von 25 m und einem Innendurchmesser von 0.32 mm verwendet. Die Ofentemperatur betrug zu Beginn 50 °C,

wurde mit einem Temperaturgradienten von 12 °C/min auf 250 °C erhöht und anschließend für 5 min gehalten. Als Trägergas diente Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.5 mL/min, wobei das *Split*-Verhältnis auf 1:50 eingestellt wurde. Die ersten drei Minuten wurden nicht detektiert, um Lösungsmittel-Signale zu unterdrücken. Bei allen Messungen wurden Massen in einem Bereich von  $m/z = 100$  bis  $m/z = 700$  erfasst.

### 6.4.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma *Thermo Scientific (Nicolet 6700 FT-IR)* mit einem ATR-Probenkopf mit 32 Scans pro Messung aufgenommen. Eine Detektion der Signale erfolgte mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die Absorptionsbanden wurden mit folgenden Abkürzungen charakterisiert:

vw = sehr schwaches Signal, w = schwaches Signal, m = mittelstarkes Signal, s = starkes Signal, vs = sehr starkes Signal, br = breit.

Die beschichteten Goldsubstrate wurden mittels IRRAS charakterisiert, wobei das Spektrometer mit einer *Smart SAGA*-Einheit ausgerüstet und dessen Kammer mit getrockneter sowie CO<sub>2</sub>-freier Luft gespült wurde. Die Vermessung der Oberflächen erfolgte mit 256 Scans, wobei *p*-polarisiertes Licht mit einem Einfallswinkel von 80° relativ zur Oberflächennormalen auf die Probe geleitet wurde. Als Hintergrund diente eine perdeuterierte DDT- und/oder eine HDT-SAM, die nach in der Literatur beschriebenen Standardmethoden hergestellt wurden.<sup>[340]</sup> Die Schwingungsmoden sowie Orientierungen der Übergangsdipolmomente wurden wie folgt gekennzeichnet:

$\delta$  = Deformationsschwingung,  $\nu$  = Streckschwingung, *Gerüst* = Schwingung des aromatischen Systems,  $\perp$  = Übergangsdipolmoment senkrecht zur Hauptmolekülachse (siehe Abbildung 90) sowie in der aromatischen Ebene,  $\parallel$  = Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptmolekülachse,  $\backslash$  = Übergangsdipolmoment nahezu parallel zur Hauptmolekülachse und *oop* = Übergangsdipolmoment senkrecht zum aromatischen System (*out-of-plane*).

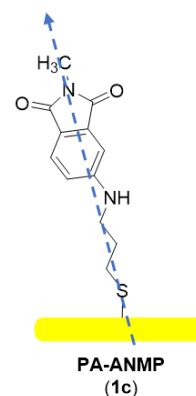


Abbildung 90: Darstellung der Hauptmolekülachse am Beispiel einer S aus PA-ANMP (1c)

#### 6.4.4 DFT-Berechnungen

Die DFT-Berechnungen erfolgten durch Dr. M. KIND (*Arbeitskreis Terfort*) mit Hilfe des *Gaussian 09 Programmpakets*<sup>[360]</sup> unter Verwendung des *SVP Basissatzes*<sup>[361]</sup> sowie dem *BP86 Funktional*.<sup>[362,363]</sup>

#### 6.4.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines *Optimelt MPA100* der Firma *Stanford Research Systems* ermittelt. Dieses ermöglichte eine optische Detektion des Schmelzpunktes anhand einer *charge coupled device*-Kamera. Bei den Messungen wurde ein Temperaturgradient von 5 °C pro Minute eingestellt.

#### 6.4.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte an einem *Stoe IPDS II* Diffraktometer, wobei  $K\alpha$ -Strahlung von Molybdän der Wellenlänge 0.7107 Å bei 173 K auf die Probe geleitet wurde. Die anschließende Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe der Software *MULABS*. Die finalen Strukturösungen mit dem Programm *SHELX*<sup>[364]</sup> sowie die bildliche Darstellung der Kristallstrukturen mit der Software *ORTEP* wurden von Dr. M. BOLTE durchgeführt.

#### 6.4.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von der *Serviceeinheit „Elementaranalyse“* der *Goethe-Universität Frankfurt am Main* an einem *Vario Micro Cube CHN-Analyzer* der Firma *Elementar* durchgeführt.

#### 6.4.8 Ellipsometrie

Die Bestimmung von Schichtdicken einzelner Monolagen erfolgte an einem *Sentech* Ellipsometer, wobei ein Laserstrahl mit der Wellenlänge 632.8 nm in einem Winkel von 70°

auf die Probe geleitet wurde. Die entsprechenden Parameter der Substrate wurden für jede Probe neu bestimmt. Als Brechungsindex wurde  $n = 1.40$  für perfluorierte, aromatische Schichten,  $n = 1.45$  für aliphatische SAMs sowie  $n = 1.55$  für aromatische Monolagen angenommen und jede Probe wurde dreimal an unterschiedlichen Positionen vermessen. Die theoretisch maximal möglichen Schichtdicken wurden anhand von Moleküllängen ermittelt, welche mit standardisierten Bindungslängen bzw. Bindungswinkeln sowie Atomradien berechnet, wobei der S–Au (ca. 0.24 nm)<sup>[341,342]</sup> bzw. Se–Au (ca. 0.25 nm)<sup>[343]</sup> Bindungsabstand berücksichtigt wurde.

#### 6.4.9 Kontaktwinkel-Goniometrie

Für die Bestimmung der Wasserkontaktwinkel wurde ein speziell angefertigtes Goniometer verwendet und die Kontaktwinkel sowohl auf der linken als auch rechten Seite unter Verwendung der *Young-LaPlace-Gleichung*<sup>[365]</sup> gemessen. Dabei stand die Software *CAM – Contact Angle Measurement* der Firma *Optrel* zur Verfügung. Alle Substrate wurden an zwei unabhängigen Stellen vermessen und die erhaltenen Werte gemittelt.

#### 6.4.10 STM-Messungen

Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurden durch A. WIESNER im *Arbeitskreis Terfort* mit einem *In-Air MultiMode V NanoScope STM* von *Bruker* im *constant current mode* durchgeführt, wobei die Spitzen durch Schneiden eines 0.25 mm dicken Pt/Ir (80/20) Drahtes mit einer Drahtschneidezange vorbereitet wurden. Zur Überprüfung der Spitzenqualität, der thermischen Äquilibrierungsbedingungen sowie zur Kalibrierung wurden Messungen auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit durchgeführt.

#### 6.4.11 XPS-, NEXAFS- und CHC-Messungen

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen mittels XPS, NEXAFS und CHC-Methode wurden von der *Arbeitsgruppe ZHARNIKOV* aus dem *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* durchgeführt. Die detaillierten Beschreibungen können der Literatur entnommen werden.<sup>[344]</sup>

### 6.4.12 Begasungsanlage

Die in Abbildung 91 dargestellte Begasungsanlage wurde von M. ZEPLICHAL (*Arbeitskreis Terfort*)<sup>[366]</sup> konstruiert und ermöglichte das Überleiten diverser Analyt-Trägergas-Gemische über gassensitive Schichten. Hohe Analytkonzentrationen wurden mit einer temperierbaren Waschflasche erzeugt und mittels MFCs auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Um einen gleichbleibenden Gasdurchfluss innerhalb der KELVIN-Sonde zu ermöglichen, wurde ein zusätzlicher MFC unmittelbar davor geschaltet, dessen Durchfluss dauerhaft konstant gehalten wurde.

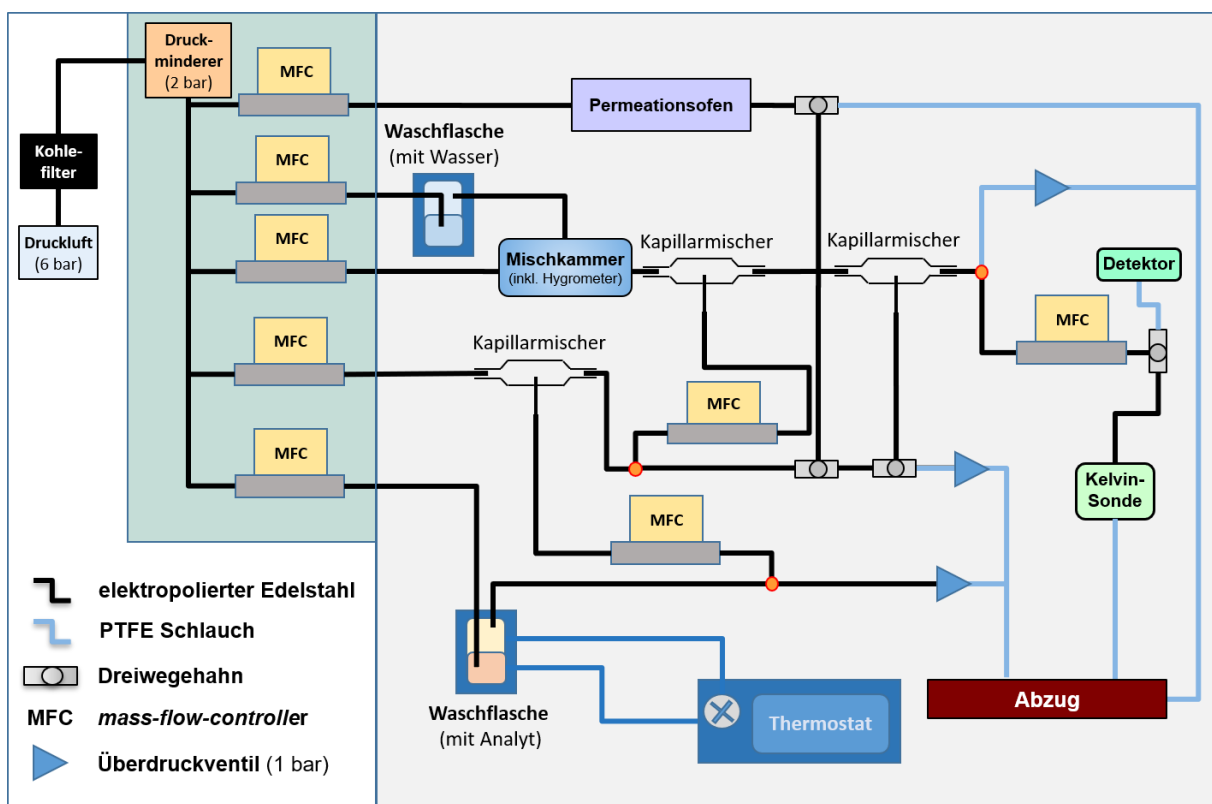


Abbildung 91: Aufbau der in dieser Doktorarbeit konstruierten Begasungsanlage, mit der unterschiedliche Analyten über gassensitive Schichten geleitet wurden, wobei die Analyt-Trägergas-Gemische mit Hilfe einer temperierten Waschflasche oder einem Permeationsofen erzeugt werden konnten. Die Durchflussgeschwindigkeiten wurden mittels *mass-flow-controller* (MFC) gesteuert und eine KELVIN-Sonde diente zur Detektion der Austrittsarbeitsänderungen. Außerdem war es mit Hilfe einer Mischkammer und einer vorgeschalteten, mit Wasser gefüllten Waschflasche möglich, eine Umgebung mit definierter Feuchtigkeit zu erzeugen. Die Analytkonzentrationen wurde mittels Photoionisationsdetektor oder einem CMS der Firma *Dräger* überprüft.

Niedrige Analytkonzentrationen im ppb-Bereich konnten mit einem Permeationsofen *Dynacalibrator® Model 150* der Firma *VICI Metronics, Inc.*, der mit einem mit dem entsprechenden Analyten gefüllten Polytetrafluorethylen- (PTFE-) Schlauch (Länge = 12.5 cm,

Durchmesser = 0.5 cm) bestückt und einen Tag vor Messbeginn zur Equilibrierung auf 30 °C eingestellt wurde, erzeugt werden. Der PTFE-Schlauch wurde hierfür zur Hälfte mit dem Analyten gefüllt und beidseitig mit jeweils einer Metallkugel verschlossen. Außerdem war es mit Hilfe einer mit Wasser gefüllten Waschflasche möglich, eine definierte Feuchtigkeit in der Anlage einzustellen. Die Analytkonzentrationen konnten mit denen in Kapitel 6.4.13 beschriebenen Detektoren überprüft werden, indem der Analyt-Trägergasstrom vor der KELVIN-Sonde mittels Dreiwegehahn umgeleitet wurde.

#### **6.4.13 Bestimmung der Analyt-Konzentrationen**

Zur Bestimmung der Analyt-Konzentrationen standen ein Photoionisationsdetektor *MultiRAE* der Firma *Rae Systems* und das Chip-Mess-System (*CMS*) sowie ein Photoionisationsdetektor *X-am 8000* der Firma *Dräger Drägerwerk AG & Co. KGaA* zur Verfügung, mit denen die entsprechenden Konzentrationen vor und nach den durchgeführten Messreihen gemessen wurden.

#### **6.4.14 Messungen der Austrittsarbeit**

Die Messungen der Austrittsarbeiten wurden mit einer KELVIN-Sonde der Firma *Besocke Delta PHI* bestehend aus einem *Kelvin Probe S* sowie einem *Kelvin Control 07* durchgeführt. Des Weiteren bestand der Aufbau aus einem Oszilloskop von *Agilent Technologies*. Die gemessenen Daten wurden mit Hilfe einer Datenerfassungskarte der Firma *National Instruments* an einen Computer übertragen. Alle untersuchten Substrate wurden vor jeder Messung gründlich mit *p. a.* Ethanol gespült, im Stickstoff-Strom getrocknet und daraufhin bei 30 °C vermessen.



### 6.4.15 QCM-Messungen

QCM-Messungen wurden mit einem *QCM25 Crystal Controller* (5 MHz-Kristall, mit Durchflusszelle) der Firma *Stanford Research Systems* mit einer Auflösung von 1 Hz durchgeführt. Für die Kalibrierung sowie Verarbeitung der Messdaten diente ein *Microbalance Digital Controller* (Modell *QCM200*) der Firma *Stanford Research Systems*. Als Substrate wurden mit Gold bedampfte Quarzkristalle (*0100RX3*) von *Stanford Research Systems* verwendet, wobei Titan als Haftvermittler diente (Abbildung 92).



Abbildung 92: Foto eines verwendeten Quarzkristalls.

Der schematische Aufbau der verwendeten Durchflusszelle mit einer Darstellung der Strömungsverhältnisse innerhalb der Messkammer ist in Abbildung 93.

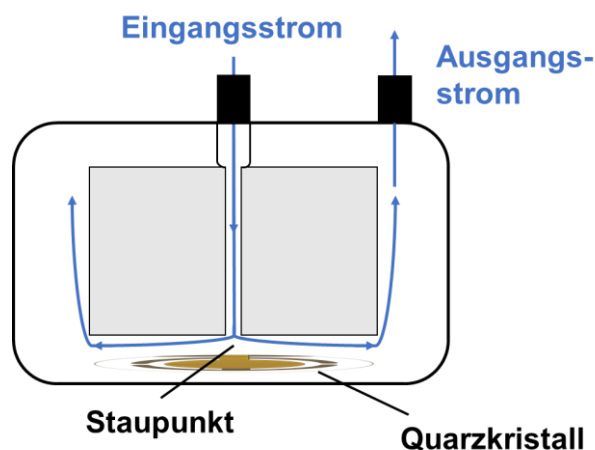
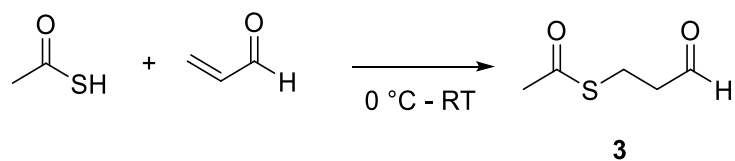


Abbildung 93: Abbildung der verwendeten Durchflusszelle deren Volumen 0.15 ml beträgt. Der Analytstrom wird mittig zur Quarzkristall-Oberfläche geleitet und fließt daraufhin radial nach außen zum Ausgangskanal. Der Staupunkt befindet sich in der Mitte, wo keine hydrodynamischen Strömungen bzw. Oberflächenscherkräfte vorherrschen.<sup>[367]</sup>

## 6.5 Synthesevorschriften

### 6.5.1 Synthese von S-(3-Oxopropyl)ethanthioat (3)



Schema 17: Darstellung von Verbindung **3** durch lösungsmittelfreie Reaktion von Thioessigsäure mit Acrolein.

Die nachfolgende Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Li *et al.*<sup>[207]</sup> durchgeführt.

Acrolein (2.0 mL, 30 mmol) wurde vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nachdem Thioessigsäure (1.3 mL, 20 mmol) vorsichtig innerhalb von 10 min zugetropft wurde, rührte der Ansatz 1 h bei 0 °C. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf RT erwärmt und rührte für weitere 18 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels fraktionierter Destillation im Ölpumpenvakuum (ÖPV) (0.8 mbar), wobei das Produkt **3** als farblose Flüssigkeit erhalten wurde. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entsprach der Literatur.<sup>[207]</sup>

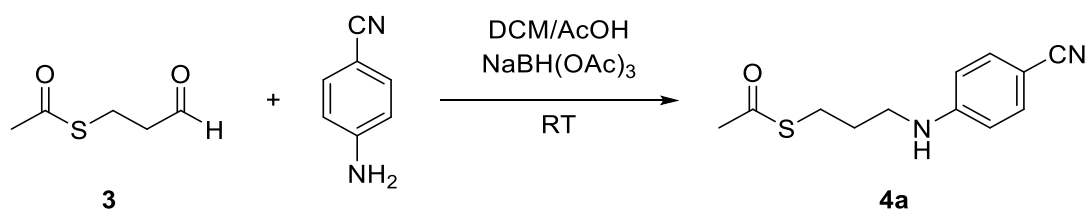
**Ausbeute:** 1.6 g (12 mmol) = 60 %, (Lit.:<sup>[207]</sup> 80 %).

**Charakterisierung:** Farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt** (bei 0.8 mbar): 46 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ/ppm = 9.75 (s, 1H, CHO), 3.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CHO), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 6.5.2 Synthese von S-(3-((4-Cyanophenyl)amino)propyl)ethanthioat (4a)



Schema 18: Darstellung von **4a** durch Reaktion von **3** mit *para*-Aminobenzonitril in Anwesenheit von NaBH(OAc)<sub>3</sub>.

Die Durchführung der reduktiven Aminierung mit Natriumtriacetoxyborhydrid [NaBH(OAc)<sub>3</sub>] erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von ABDEL-MAGID *et al.*<sup>[208]</sup>

**3** (0.90 g, 6.8 mmol) und *para*-Aminobenzonitril (0.42 g, 3.6 mmol) wurden in DCM (20 mL) gelöst und mit Essigsäure (0.34 mL) versetzt. Nachdem der Kolbeninhalt 5 min bei Raumtemperatur rührte, wurde Natriumtriacetoxyborhydrid [NaBH(OAc)<sub>3</sub>] (1.4 g, 10 mmol) hinzugefügt. Der Ansatz rührte bei Raumtemperatur (RT) über Nacht. Anschließend wurde die Reaktion mit 20 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung abgebrochen und das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Das nach der Entfernung des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/EE, 1:1).

**Ausbeute:** 0.30 g (1.3 mmol) = 36 %.

**Charakterisierung:** schwachgelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2H, CH), 6.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2H, CH), 4.49 (s, br, 1H, NH), 3.23 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 2.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.92-1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 196.5 (s, 1C, CO), 151.2 (s, 1C, C-NH), 133.7 (s, 1C, C-CN), 120.6 (s, 2C, CH), 112.4 (s, 2C, CH), 98.9 (s, 1C, CN), 41.6 (s, 1C, CH<sub>2</sub>NH), 30.8 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 29.1 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.4 (s, 1C, SCH<sub>2</sub>).

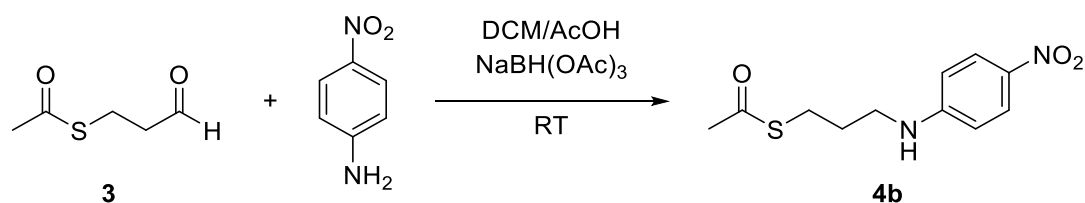
**MS** (ESI):  $m/z$  für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 235.06 (235.09).

**HRMS** (MALDI):  $m/z$  für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 235.08981 (235.08996).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3340 (m), 3287 (w), 3108 (w), 2220 (w), 1691 (s), 1590 (s), 1520 (s), 1403 (m), 1341 (w), 1318 (s), 1232 (m), 1162 (m), 1131 (m), 1006 (w), 959 (m), 850 (s), 781 (w), 687 (s).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/EE, 1:1): 0.41.

### 6.5.3 Synthese von S-(3-((4-Nitrophenyl)amino)propyl)ethanthioat (**4b**)



Schema 19: Darstellung von **4b** durch reduktive Aminierung von **3** mit *para*-Nitroanilin.

Für die Darstellung von Verbindung **4a** wurde der Syntheseprozedur in Kapitel 6.5.2 gefolgt, wobei **3** (0.45 g, 3.4 mmol), *para*-Nitroanilin (0.25 g, 1.8 mmol) sowie NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0.70 g, 5.0 mmol) in DCM (20 mL) gelöst und mit Essigsäure (0.62 mL) versetzt wurden. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EE, 4:1).

**Ausbeute:** 0.26 g (1.0 mmol) = 56 %.

**Charakterisierung:** gelber, kristalliner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.2 Hz, 2H, CH), 6.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.2 Hz, 2H, CH), 4.89 (s, br, 1H, NH), 3.30-3.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 2.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.94-1.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 196.6 (s, 1C, C=O), 153.3 (s, 1C, C-NH), 138.1 (s, 1C, C-NO<sub>2</sub>), 126.6 (s, 2C, CH), 111.2 (s, 2C, CH), 41.6 (s, 1C, CH<sub>2</sub>NH), 30.8 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 29.1 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.3 (s, 1C, SCH<sub>2</sub>).

**MS** (ESI): *m/z* für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 253.17 (254.30).

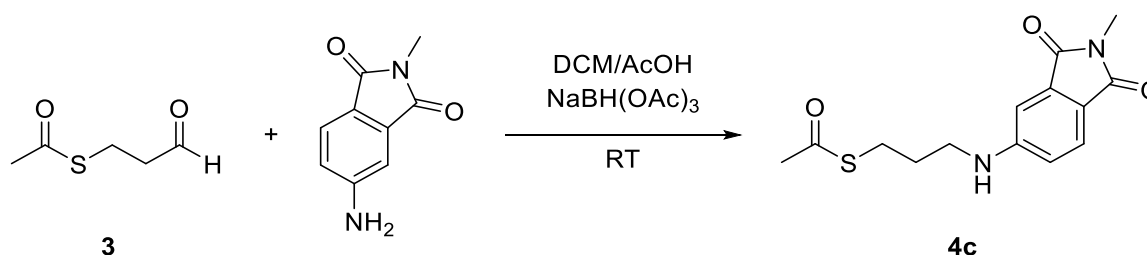
**HRMS** (MALDI): *m/z* für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 255.08011 (255.07979).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3336 (w), 2935 (w), 1678 (s), 1597 (s), 1464 (s), 1363 (w), 1275 (s), 1180 (m), 1105 (s), 972 (m), 831 (s), 750 (m), 700 (w), 671 (s).

**Schmelzpunkt:** 100 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/EE, 4:1): 0.16.

### 6.5.4 Synthese von S-(3-((2-Methyl-1,3-dioxisoindolin-5-yl)amino)propyl)ethanthioat (4c)



Schema 20: Synthese von **4c** durch Umsetzung von **3** mit 4-Amino-N-methylphthalimid in einer reduktiven Aminierung.

Die Synthese von Verbindung **4c** wurde entsprechend der Synthese von **4a** (Kapitel 6.5.2) durchgeführt. **3** (1.4 g, 11 mmol), 4-Amino-N-methylphthalimid (1.0 g, 5.7 mmol) und NaBH(OAc)<sub>3</sub> (2.2 g, 16 mmol) wurden zunächst in DCM (40 mL) gelöst und daraufhin wurde Essigsäure (2.0 mL, 34 mmol) dem Ansatz hinzugefügt. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM/EE, 4:1).

**Ausbeute:** 0.56 g (1.9 mmol) = 34 %.

**Charakterisierung:** gelber, kristalliner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 1H, CH), 6.96 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz 1H, CH), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz 1H, CH), 4.78 (s, br, 1H, NH), 3.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>2</sub>NH), 3.11 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, H<sub>3</sub>CCO), 1.95-1.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 196.5 (s, 1C, H<sub>3</sub>C-CO), 169.2 (s, 1C, CO), 168.9 (s, 1C, CO), 153.1 (s, 1C, C-NH), 135.3 (s, 1C, C-CO), 125.1 (s, 1C, C-CO), 119.5 (s, 1C, CH), 116.0 (s, 1C, CH), 106.0 (s, 1C, CH), 41.8 (s, 1C, CH<sub>2</sub>NH), 30.8 (s, 1C, H<sub>3</sub>C-CO), 29.0 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.3 (s, 1C, SCH<sub>2</sub>), 23.9 (s, 1C, N-CH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI): *m/z* für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 291.15 (291.08).

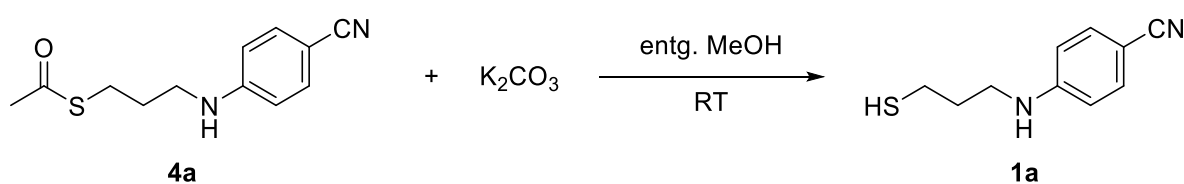
**HRMS** (MALDI): *m/z* für ([M+Na]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 293.09548 (293.09544).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3381$  (s), 2879 (w), 1753 (s), 1695 (s), 1624 (s), 1539 (s), 1448 (s), 1377 (s), 1240 (m), 1140 (m), 1113 (s), 974 (s), 885 (w), 822 (m), 746 (s), 681 (s).

**Schmelzpunkt:** 106 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert (DCM/EE, 4:1):** 0.65.

### 6.5.5 Synthese von PA-CN (1a)



Schema 21: Durch Reaktion von **4a** mit Kaliumcarbonat wurde Thiol **1a** erhalten.

Die Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe wurde in Anlehnung an eine Veröffentlichung von CARTA *et al.* durchgeführt.<sup>[368]</sup>

Zunächst wurde **4a** (0.30 g, 1.3 mmol) in entg. Methanol (20 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (0.19 g, 1.4 mmol) versetzt. Der Ansatz rührte 1 h bei RT und wurde anschließend mit 1 M HCl angesäuert und dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Eluent: DCM).

**Ausbeute:** 0.23 g (1.2 mmol) = 92 %.

**Charakterisierung:** farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta/\text{ppm} = 7.42$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2H, CH), 6.57 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2H, CH), 4.26 (s, br, 1H, NH), 3.32 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 2.65 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.95-1.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 1H, SH).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):**  $\delta/\text{ppm} = 151.2$  (s, 1C, C-NH), 133.9 (s, 1C, C-NO<sub>2</sub>), 120.5 (s, 2C, CH), 112.3 (s, 2C, CH), 99.0 (s, 1C, CN), 41.9 (s,

1C,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ ), 32.9 (s, 1C,  $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 22.2 (s, 1C,  $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

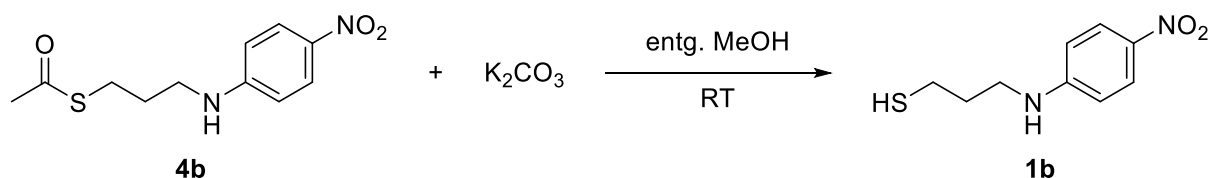
**MS (ESI):**  $m/z$  für  $([\text{M}-\text{H}]^-)$  gefunden (berechnet) = 191.09 (191.06).

**HRMS (MALDI):**  $m/z$  für  $([\text{M}+\text{H}]^+)$  gefunden (berechnet) = 193.07919 (193.07940).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3361 (w), 2929 (w), 2211 (w), 1603 (s), 1523 (s), 1470 (w), 1338 (m), 1277 (w), 1171 (s), 822 (s).

**R<sub>f</sub>-Wert (DCM):** 0.55.

### 6.5.6 Synthese von PA-NO<sub>2</sub> (**1b**)



*Schema 22:* Die Herstellung des Thiols **1b** erfolgte durch Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe mit Kaliumcarbonat in entgastem Methanol.

Die Abspaltung der Schutzgruppe wurde nach der in Kapitel 6.5.5 beschriebenen Synthesevorschrift durchgeführt. Eingesetzt wurden Verbindung **4b** (0.11 g, 0.43 mmol) und Kaliumcarbonat (0.11 g, 0.78 mmol) in Methanol (20 mL). Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM).

**Ausbeute:** 0.10 g (0.47 mmol) = 66 %.

**Charakterisierung:** gelber, kristalliner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta/\text{ppm}$  = 8.09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 6.55 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 4.56 (s, br, 1H,  $\underline{\text{N}}\text{H}$ ), 3.39 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ ), 2.66 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.99-1.94 (m, 2H,  $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 1.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{S}\underline{\text{H}}$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):**  $\delta/\text{ppm}$  = 153.2 (s, 1C,  $\underline{\text{C}}-\text{NH}$ ), 138.3 (s, 1C,  $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ ), 126.6 (s, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 111.2 (s, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 41.9 (s, 1C,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ ), 32.9 (s, 1C,  $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 22.1 (s, 1C,  $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

**MS (ESI):**  $m/z$  für  $([\text{M}-\text{H}]^-)$  gefunden (berechnet) = 211.02 (211.05).

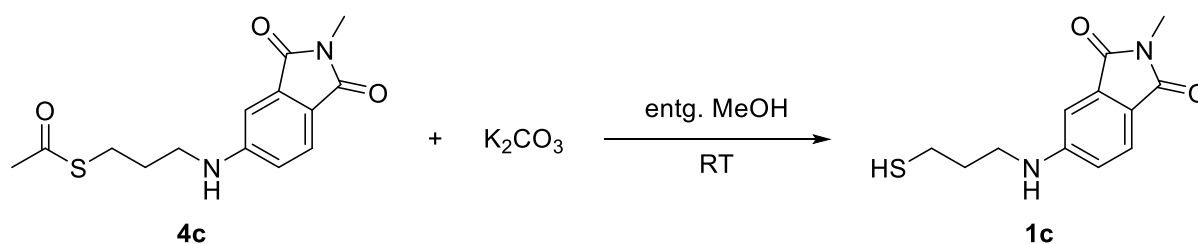
**HRMS (MALDI):**  $m/z$  für  $([M+H]^+)$  gefunden (berechnet) = 213.06916 (213.06922).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3410 (m), 2920 (w), 2567 (w), 1595 (s), 1535 (m), 1497 (s), 1452 (s), 1441 (s), 1354 (w), 1300 (s), 1281 (s), 1227 (s), 1182 (m), 1109 (s), 985 (m), 837 (s), 748 (s), 698 (s).

**Schmelzpunkt:** 70 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert (DCM):** 0.60.

### 6.5.7 Synthese von PA-ANMP (1c)



Schema 23: Darstellung der Entschützungsreaktion von **4c** mit Kaliumcarbonat.

Die Freisetzung des Thiols **1c** erfolgte nach der Vorschrift in Kapitel 6.5.5, wobei Edukt **4c** (0.25 g, 0.86 mmol) in Methanol (20 mL) gelöst und Kaliumcarbonat (0.13 g, 0.94 mmol) hinzugegeben wurde. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EE, 1:1).

**Ausbeute:** 0.16 g (0.64 mmol) = 74 %.

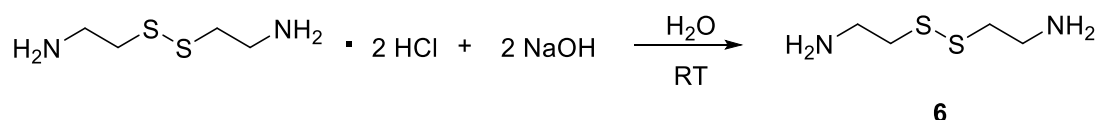
**Charakterisierung:** gelber Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta/\text{ppm}$  = 7.59 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 1H, CH), 6.97 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz 1H, CH), 6.72 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz 1H, CH), 4.52 (s, br, 1H, NH), 3.39 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, CH<sub>2</sub>NH), 3.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.66 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.99-1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 1H, SH).



<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 169.1$ (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{O}$ ), 168.9 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{O}$ ), 153.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{-NH}$ ), 135.3 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{-CO}$ ), 125.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{-CO}$ ), 119.6 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 115.9 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 106.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.1 (s, 1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ ), 32.9 (s, 1C, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 23.9 (s, 1C, $\underline{\text{S}}\text{CH}_2$ ), 22.2 (s, 1C, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).
<b>MS</b> (ESI):	$m/z$ für ( $[\text{M-H}]^-$ ) gefunden (berechnet) = 249.16 (249.07).
<b>HRMS</b> (MALDI):	$m/z$ für ( $[\text{M+H}]^+$ ) gefunden (berechnet) = 255.07845 (255.07979).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3365$ (m), 2935 (w), 1755 (m), 1687 (s), 1606 (s), 1533 (m), 1506 (m), 1468 (m), 1429 (s), 1376 (s), 1329 (m), 1284 (s), 1244 (m), 1084 (w), 1003 (m), 982 (m), 889 (w), 837 (m), 804 (w), 744 (s), 687 (m).
<b>Schmelzpunkt:</b>	140 °C.
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/EE, 1:1):	0.50.

### 6.5.8 Freisetzung von Cystamin (6)



Schema 24: Reaktion von Cystamindihydrochlorid mit NaOH für die Darstellung von **6**.

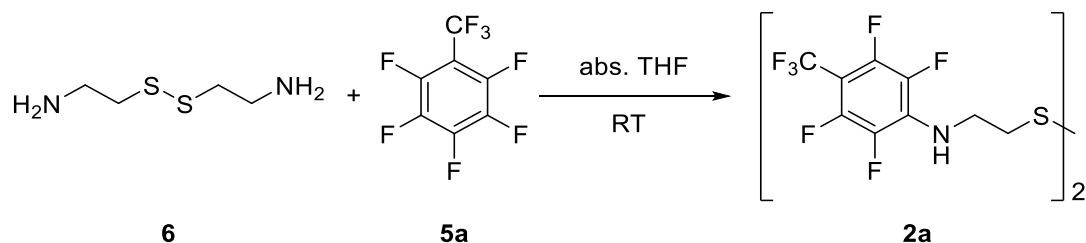
Die Freisetzung von Cystamin **6** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von KIM *et al.*<sup>[369]</sup> durchgeführt. Cystamindihydrochlorid (2.0 g, 8.9 mmol) wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) gelöst und mit einer Lösung von NaOH (0.71 g, 18 mmol) in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 10 min bei RT rührte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 50 mL Chloroform aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und Cystamin **6** konnte aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprachen denen der Literatur.<sup>[370]</sup>

**Ausbeute:** 1.2 g (7.9 mmol) = 89 %, (Lit.:<sup>[369]</sup> 94 %).

**Charakterisierung:** schwachgelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$ /ppm = 2.95 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 4H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 2.70 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>S), 1.25 (s, 4H, NH<sub>2</sub>).

### 6.5.9 Synthese von CA-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (2a)



Schema 25: Darstellung der Zielverbindung **2a** mittels nukleophiler aromatischer Substitution an Octafluortoluol (**5a**) mit Cystamin (**6**).

Die Umsetzung von Cystamin (**6**) mit Perfluortoluol (**5a**) erfolgte in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Substitutions-Reaktion.<sup>[371]</sup>

Zu einer Lösung aus **6** (0.19 g, 1.2 mmol) in abs. THF (20 mL) wurde **5a** (0.62 g, 2.6 mmol) hinzugefügt. Der Ansatz rührte über Nacht bei Raumtemperatur und wurde anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 20 mL EE aufgenommen und mit 20 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL EE extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels der vereinigten organischen Phasen wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 1:1) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 0.28 g (0.48 mmol) = 40 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

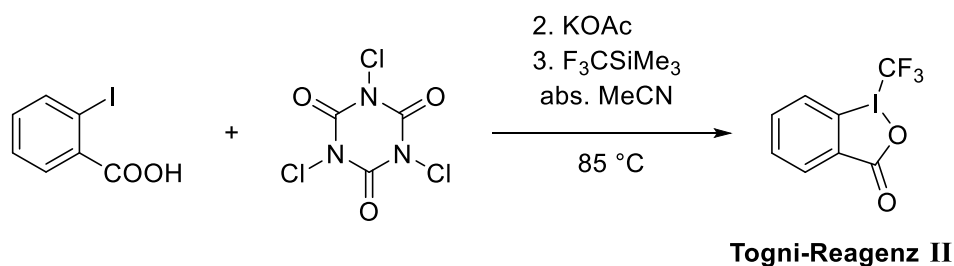
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.56 (s, br, 2H, NH), 3.84-3.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NH), 2.91 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 145.2-145.1 (m, 4C, CF), 136.9 (s, 4C, CF), 130.7 (t,  $^3J_{\text{C-H}} = 3.1$  Hz, 2C, C-NH), 120.6 (s, 2C, CF<sub>3</sub>), 97.3-96.7 (m, 2C, C-CF<sub>3</sub>), 43.6 (t,  $^1J_{\text{C-H}} = 142.0$  Hz, 2C, CH<sub>2</sub>NH), 38.4 (t,  $^1J_{\text{C-H}} = 140.3$  Hz, 2C, SCH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -54.95 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 21.1$  Hz, 6F, CF<sub>3</sub>), -142.87 bis -143.07 (m, 4F, CF), -160.17 bis -160.27 (m, 4F, CF).

<b>MS (ESI):</b>	$m/z$ für $([M-H]^-)$ gefunden (berechnet) = 582.88 (583.00).
<b>HRMS (MALDI):</b>	$m/z$ für $([M+H]^+)$ gefunden (berechnet) = 585.01353 (585.01346).
<b>EA:</b> gefunden/% (berechnet/%):	$C_{18}H_{10}F_{14}N_2S_2$ ; C 35.76 (37.00), H 1.72 (1.72), N 4.55 (4.79), S 10.97 (10.97).
<b>IR (ATR):</b>	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3428 (w), 1655 (m), 1508 (s), 1459 (m), 1432 (m), 1329 (s), 1234 (s), 1178 (m), 1120 (s), 1051 (w), 968 (s), 870 (m), 816 (w), 712 (s).
<b>Schmelzpunkt:</b>	47 °C.
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/DCM, 1:1):	0.33.

### 6.5.10 Synthese von TOGNI-Reagenz II

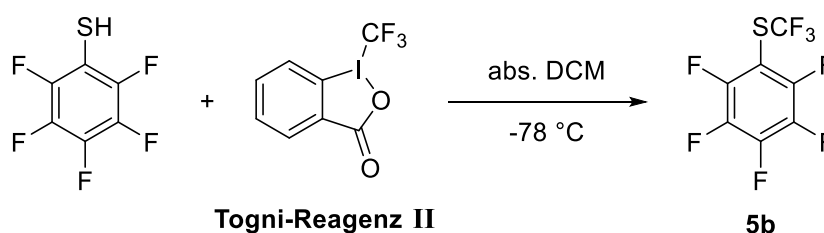


Schema 26: Darstellung des TOGNI-Reagenz II in einer *One-pot*-Reaktion.

Die Synthese des TOGNI-Reagenz II wurde wie in der Literatur beschrieben durchgeführt.<sup>[372]</sup> 2-Iodbenzoesäure (14.1 g, 55.7 mmol) wurde in abs. Acetonitril (120 mL) gelöst und Trichlorisocyanursäure (4.5 g, 19 mmol) bei erhöhter Temperatur (85 °C) zugegeben. Danach wurde die resultierende Mischung auf RT abgekühlt, gefolgt von der Zugabe von wasserfreiem Kaliumacetat (12.1 g, 123 mmol). Die Reaktion wurde zwei Stunden lang bei 85 °C gerührt und anschließend Trimethyl(trifluormethyl)silan ( $F_3CSiMe_3$ ) (12 mL, 78 mmol) sowie abs. Acetonitril (80 mL) bei RT zugegeben. Die Reaktion wurde erneut auf 85 °C erhitzt, über Celite® filtriert und mit heißem Acetonitril (insgesamt 50 mL) gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde auf 1/3 des ursprünglichen Volumens konzentriert. Nach drei Tagen bei -32 °C bildeten sich farblose Kristalle, die durch Filtration isoliert werden konnten. Die NMR-Daten sind mit denen in der Literatur identisch.<sup>[372]</sup>

<b>Ausbeute:</b>	12.1 g (38.3 mmol) = 69 %, (Lit.: <sup>[372]</sup> 72 %).
<b>Charakterisierung:</b>	farblose Kristalle.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz):	$\delta$ /ppm = 8.48-8.45 (m, 1H, <u>CH</u> ), 7.85-7.75 (m, 3H, <u>CH</u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	$\delta$ /ppm = -33.94 (s, 3F, <u>CF</u> <sub>3</sub> ).

### 6.5.11 Synthese von (Perfluorphenyl)(trifluormethyl)sulfan (**5b**)

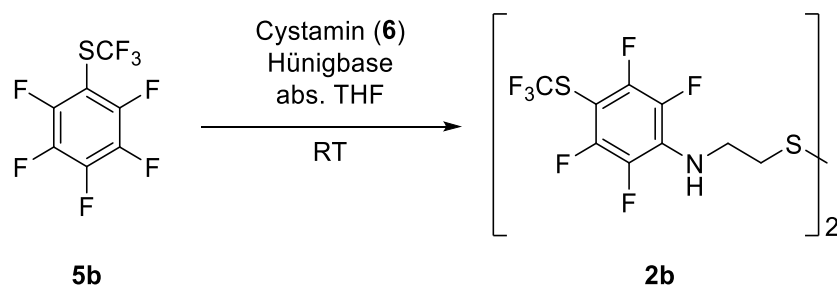


Schema 27: Einführung der CF<sub>3</sub>-Gruppe durch Umsetzung von Perfluorphenylthiol mit TOGNI-Reagenz II.

Die Einführung der Trifluormethyl-Gruppe wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von KIELTSCH *et al.*<sup>[213]</sup> durchgeführt.

Perfluorbenzothiol (1.0 mL, 7.8 mmol) wurden in DCM (50 mL) gelöst, mit einem Isopropanolbad und flüssigen Stickstoff auf -78 °C heruntergekühlt und mit dem TOGNI-Reagenz II (3.0 g, 9.4 mmol) versetzt. Nachdem der Ansatz für 2 h bei -78 °C rührte, wurde die Reaktion mit 25 mL H<sub>2</sub>O abgebrochen und filtriert. Die Aufreinigung der organischen Phase erfolgte mittels Kugelrohrdestillation bei 60 °C. (Perfluorphenyl)(trifluormethyl)sulfan (**5b**) konnte als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Im Vergleich zu einer Veröffentlichung sind die NMR-Signale leicht verschoben, da in dieser Literaturstelle TFA als Referenz verwendet wurde.<sup>[373]</sup>

<b>Ausbeute:</b>	1.6 g (6.0 mmol) = 76 %.
<b>Charakterisierung:</b>	farblose Flüssigkeit.
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	$\delta$ /ppm = -41.9 (t, <sup>5</sup> J <sub>F-F</sub> = 4.8 Hz, 3F, <u>S</u> CF <sub>3</sub> ), -128.3 bis -128.5 (m, 2F, <u>CF</u> ), -144.9 bis -145.1 (m, 1F, <u>CF</u> ), -158.8 bis -159.0 (m, 2F, <u>CF</u> ).

6.5.12 Synthese von CA-F<sub>4</sub>(SCF<sub>3</sub>) (2b)

Schema 28: Nukleophile Substitution von Cystamin (6) an (Perfluorphenyl)(trifluormethyl)sulfan (5b) in Gegenwart einer Hilfsbase.

Cystamin (1) (0.32 g, 2.1 mmol) wurde in abs. THF (40 mL) gelöst. Nach der Zugabe der Hünigbase (0.71 mL, 4.2 mmol) und des (Perfluorphenyl)(trifluormethyl)sulfans (4) (1.4 g, 5.0 mmol) rührte der Ansatz 16 h bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel befreit und über eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 2:1) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 0.36 g (0.56 mmol) = 26 %.

**Charakterisierung:** schwachgelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 4.63 (s, 2H, NH), 3.88-3.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NH), 2.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>S).

**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 149.8-148.1 (m, 4C, CF), 136.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 5.6 Hz, 4C, CF), 131.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-H</sub> = 3.1 Hz, 2C, C-NH), 132.33-124.8 (m, 2C, SCF<sub>3</sub>), 88.3-88.2 (m, 2C, C-SCF<sub>3</sub>), 43.7 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 142.0 Hz, 2C, CH<sub>2</sub>NH), 38.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 140.3 Hz, 2C, SCH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz): δ/ppm = -43.3 (t, <sup>5</sup>J<sub>F-F</sub> = 4.2 Hz, 6F, SCE<sub>3</sub>), -132.7 bis -132.9 (m, 4F, CF), -159.2 bis -159.3 (m, 4F, CF).

**MS** (ESI): *m/z* für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 647.03 (646.94).

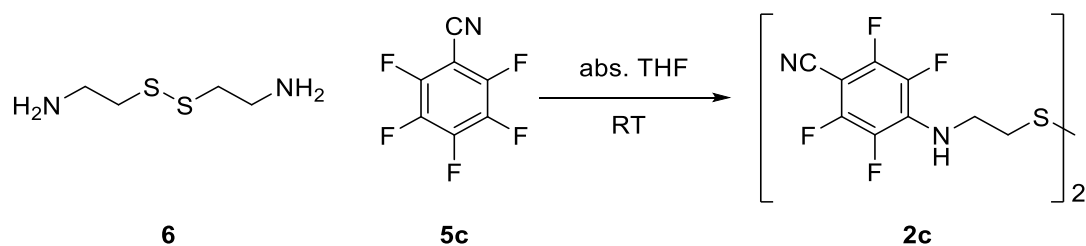
**HRMS** (MALDI): *m/z* für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 648.96047 (648.95760).

**EA:** gefunden/% (berechnet/%): C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; C 32.26 (33.34), H 1.59 (1.55), N 3.96 (4.32), S 20.31 (19.77).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3413$  (w), 1637 (m), 1531 (m), 1495 (s), 1412 (w), 1358 (m), 1290 (w), 1225 (w), 1138 (s), 1097 (s), 956 (s), 860 (w), 810 (w), 757 (m), 723 (m).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/DCM, 2:1): 0.33.

### 6.5.13 Synthese von CA-F<sub>4</sub>(CN) (2c)



Schema 29: Darstellung des Nitril-Derivats **2c** durch Umsetzung von Cystamin (**6**) mit Perfluorbenzotrile (**6**).

Die Herstellung des Cystamin-Derivats **2c** erfolgte nach der in Kapitel 6.5.9 beschriebenen Prozedur, wobei **6** (0.28 g, 2.2 mmol) mit **5c** (0.95 g, 4.8 mmol) in abs. THF (40 mL) zur Reaktion gebracht wurde. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EE, 2:1).

**Ausbeute:** 0.30 g (0.60 mmol) = 27 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 4.82$  (s, br, 2H, -NH-), 3.89-3.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NH), 2.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 148.9$ -147.6 (m, 4C, CF), 136.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 5.6 Hz, 4C, CF), 132.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 3.5 Hz, 2C, C-NH), 108.8 (s, 2C, CN), 80.2-80.1 (m, 2C, C-CN), 43.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 142.4 Hz, 2C, CH<sub>2</sub>NH), 38.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 140.5 Hz, 2C, SCH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -134.69$  bis  $-134.79$  (m, 4F, CF),  $-159.32$  bis  $-159.43$  (m, 4F, CF).

**MS (ESI):** *m/z* für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 496.97 (497.01).

**HRMS (MALDI):** *m/z* für ([M+Na]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 521.01018 (521.01113).

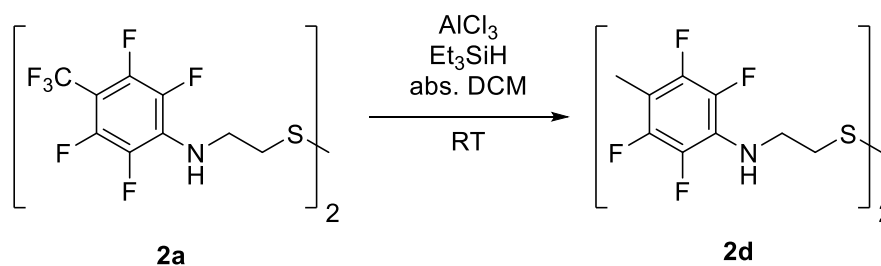
**EA:** gefunden/% (berechnet/%): C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>; C 43.47 (43.38), H 2.14 (2.02), N 11.20 (11.24), S 15.24 (12.87).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3334 (w), 2929 (w), 2237 (w), 1655 (s), 1554 (s), 1512 (s), 1437 (m), 1360 (m), 1327 (w), 1304 (s), 1182 (s), 1061 (m), 1007 (w), 970 (s), 920 (m), 721 (w), 656 (w).

**Schmelzpunkt:** 128 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/EE, 2:1): 0.24.

### 6.5.14 Synthese von CA-F<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) (2d)



Schema 30: Darstellung von **2d** durch Hydrodefluorierung des entsprechenden CF<sub>3</sub>-Derivats **2a**.

Verbindung **2d** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Prozedur synthetisiert.<sup>[214]</sup>

Edukt **2a** (0.20 g, 0.43 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (8 mL) gelöst und mit Aluminiumchlorid (0.18 g, 1.36 mmol), sowie Triethylsilan (0.54 mL, 3.4 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung rührte bei RT über Nacht und wurde durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Extraktion erfolgte viermalig mit jeweils 10 mL DCM. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: DCM) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 0.15 g (0.42 mmol) = 98 %.

**Charakterisierung:** farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 4.04 (s, 2H, NH), 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>NH), 2.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>S), 2.15 (t, <sup>4</sup>J<sub>H-F</sub> = 1.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 145.7 (q, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 4.7 Hz, 4C, CF), 138.1 (s, 4C, CF), 124.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 3.8 Hz, 2C, C-NH), 104.2 (q,

$^2J_{C-H} = 6.6$  Hz, 2C,  $\underline{C-CH_3}$ ), 44.5 (t,  $^1J_{C-H} = 140.9$  Hz, 2C,  $\underline{CH_2NH}$ ), 38.9 (t,  $^1J_{C-H} = 140.0$  Hz, 2C,  $\underline{SCH_2}$ ), 6.8 (q,  $^1J_{C-H} = 130.8$  Hz, 2C,  $\underline{CH_3}$ ).

**$^{19}F$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 471 MHz):  $\delta/ppm = -145.7$  bis  $-145.9$  (m, 4F,  $\underline{CF}$ ),  $-160.0$  bis  $-160.2$  (m, 4F,  $\underline{CF}$ ).

**MS** (ESI):  $m/z$  für  $([M+H]^+)$  gefunden (berechnet) = 477.08 (477.07).

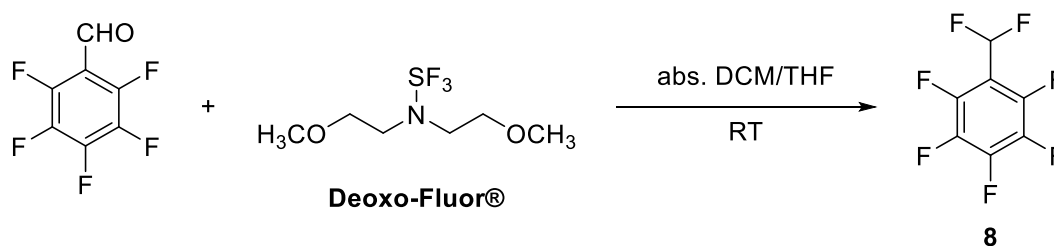
**HRMS** (MALDI):  $m/z$  für  $([M-H]^-)$  gefunden (berechnet) = 475.05307 (475.05434).

**EA**: gefunden/% (berechnet/%):  $C_{18}H_{16}F_8N_2S_2$ ; C 45.19 (45.38), H 3.39 (3.39), N 5.75 (5.88), S 14.03 (13.46).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3401$  (w), 2942 (w), 2854 (w), 1666 (m), 1500 (s), 1460 (s), 1358 (m), 1275 (w), 1230 (w), 1151 (m), 1055 (s), 1003 (m), 960 (m), 933 (m), 908 (s), 812 (w), 748 (w).

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM): 0.85.

### 6.5.15 Synthese von 1-(Difluormethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol (**8**)



Schema 31: Darstellung von Verbindung **8** durch Deoxofluorierung von Perfluorbenzaldehyd.

Für die Darstellung von Verbindung **8** wurde einer Synthesevorschrift von LAL *et al.*<sup>[225]</sup> gefolgt.

Eine 50 %ige Lösung von Deoxo-Fluor® (22.5 mL, 51.9 mmol, in THF) wurde mit abs. DCM (60 mL) versetzt. Nach der Zugabe von Perfluorbenzaldehyd (5.1 g, 25 mmol) und 24-stündigem Rühren wurde die Reaktion vorsichtig mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung unter Eiskühlung abgebrochen. Dabei war eine starke



Gasentwicklung zu beobachten. Die anschließende Extraktion erfolgte dreimal mit jeweils 50 mL DCM. Das Lösungsmittel wurde über eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne bei Normaldruck entfernt. Das Produkt **8** wurde mittels Kugelrohrdestillation bei 160 °C aufgereinigt, wobei ein Rest an THF nicht abgetrennt werden konnte. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde der Massenanteil der gewünschten Verbindung **8** auf 87 % bestimmt. Eine Isolation von **8** war aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit nicht möglich.

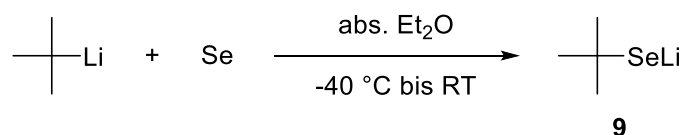
**Ausbeute** (87 %ige Lösung): 1.8 g (7.0 mmol) = 28 %.

**Charakterisierung:** gelbliche Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 6.91 (t, <sup>2</sup>J<sub>F-H</sub> = 52.5 Hz, 1 H, CF<sub>2</sub>H).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz): δ/ppm = -113.5 bis -113.6 (m, 2F, CF<sub>2</sub>H), -142.8 bis -143.0 (m, 2F, CF), -148.3 bis -148.5 (m, 1F, CF), -160.0 bis -160.2 (m, 2F, CF).

### 6.5.16 Synthese von Lithium *tert*-butylselenolat (**9**)

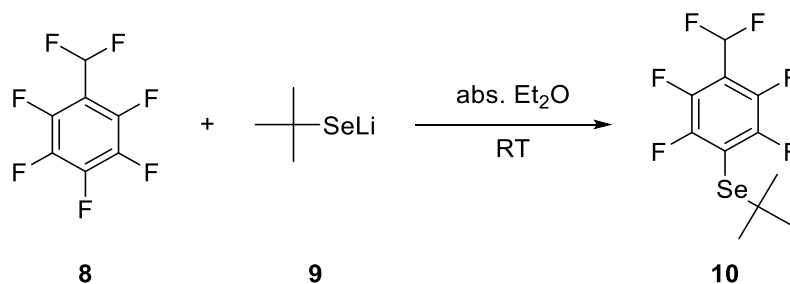


Schema 32: Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit elementarem Selen zur Darstellung von Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**).

Die Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit elementarem Selen wurde von einer Literaturvorschrift adaptiert.<sup>[226]</sup>

Selen (0.78 g, 10 mmol) wurde in abs. Diethylether (25 mL) suspendiert und auf ca. -40 °C mit einem Isopropanolbad und flüssigem Stickstoff gekühlt. Anschließend wurde eine *tert*-Butyllithium-Lösung (2 M in *n*-Heptan, 5.0 mL, 10 mmol) vorsichtig zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 0.5 h bei -40 °C rührte, wurde der Ansatz auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde und ohne weitere Analytik sowie Aufreinigung weiterverwendet, indem diese zunächst vom Diethylether befreit und in dem jeweiligen Lösungsmittel der Folgereaktion suspendiert wurde.

### 6.5.17 Synthese von *tert*-Butyl-(4-(difluormethyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)selan (10)



Schema 33: Nukleophile Substitution von **8** mit einer frisch hergestellten Lösung aus Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) in abs. Diethylether.

Eine Lithium-*tert*-butylselenolat-Lösung (**9**) (4.0 mmol, in 40 mL abs. Diethylether) wurde mit 1-(Difluormethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzol (**8**) (1.0 g, 4.0 mmol) versetzt und über Nacht gerührt. Nachdem die Reaktion mit Wasser abgebrochen und der Ansatz viermal mit jeweils 50 mL EE extrahiert wurde, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das orange, flüssige Rohprodukt wurde daraufhin säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 1:1) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 0.83 g (2.5 mmol) = 66 %.

**Charakterisierung:** gelbliche Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 6.96 (t,  $^2J_{\text{F-H}} = 52.6$  Hz, 1H, CF<sub>2</sub>H), 1.50 (s, 9H, *tert*-Butylgruppe).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 148.9-146.8 (m, 2C, CF), 145.3-143.1 (m, 2C, CF), 114.3-113.8 (m, 1C, CSe), 111.0 (t,  $^2J_{\text{C-F}} = 26.3$  Hz, 1H, C-CF<sub>2</sub>H), 108.4 (t,  $^1J_{\text{C-F}} = 239.8$  Hz, 1C, CF<sub>2</sub>H), 49.4 (s, 1C, C-CH<sub>3</sub>), 32.5 (s, 3C, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -114.1 bis -114.4 (m, 2F, CF<sub>2</sub>H), -122.6 bis -122.9 (m, 2F, CF), -142.3 bis -143.0 (m, 2F, CF).

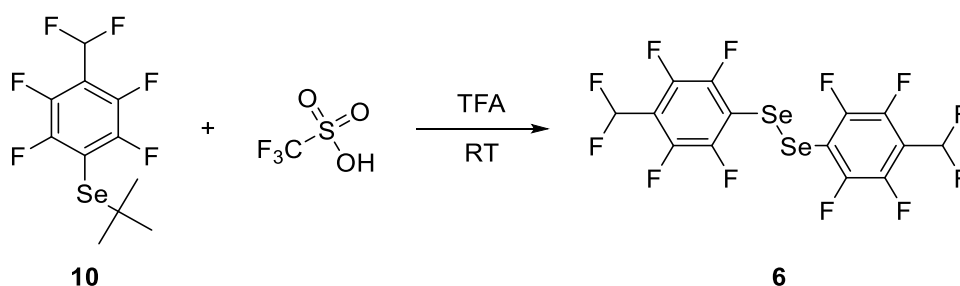
**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 95 MHz):  $\delta$ /ppm = 366.3 (t,  $^3J_{\text{Se-F}} = 18.3$  Hz, 1Se).

**GC-MS** (EI): rt = 10.2 min, *m/z* gefunden (berechnet) = 279.4 (278.9, [M-<sup>t</sup>Bu]<sup>-</sup>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2966$  (w), 2891 (w), 1639 (w), 1603 (vw), 1475 (s), 1392 (m), 1369 (m), 1277 (m), 1151 (m), 1113 (m), 1057 (s), 957 (s), 822 (w), 768 (m).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/DCM, 1:1): 0.86.

### 6.5.18 Synthese von F<sub>4</sub>(CF<sub>2</sub>H) (6)



Schema 34: Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe durch Reaktion von **10** mit Trifluormethansulfonsäure in TFA.

Die Entschützung von Verbindung **10** wurde in Anlehnung an eine in der Literatur veröffentlichten Prozedur durchgeführt.<sup>[227]</sup>

Edukt **10** (0.40 g, 1.2 mmol) wurde in TFA (20 mL) gelöst und mit Trifluormethansulfonsäure (8.0 mL, 91 mmol) versetzt. Nachdem das Gemisch bei RT für 30 min rührte, wurde die Reaktion durch das vorsichtige Zugeben von Wasser unter Eiskühlung abgebrochen. Nach viermaliger Extraktion mit jeweils 50 mL DCM wurde ein rötliches Öl als Rohprodukt erhalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 5:1).

**Ausbeute:** 0.15 g (0.54 mmol) = 45 %.

**Charakterisierung:** gelbes Öl.

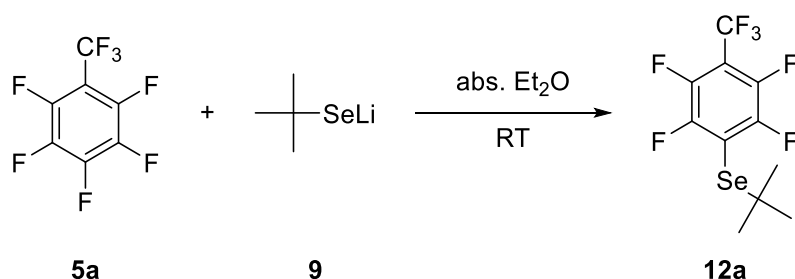
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 6.95$  (t,  $^2J_{\text{F-H}} = 52.4$  Hz, 1H, CF<sub>2</sub>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 148.1$ -145.7 (m, 4C, CF), 140.1 (s, 4C, CF), 115.0-114.9 (m, 2C, CSe), 112.0 (s, 2C, C-CF<sub>2</sub>H), 108.2 (d,  $^1J_{\text{C-H}} = 193.0$  Hz, 2C, CF<sub>2</sub>H).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -114.3$  bis  $-114.5$  (m, 4F, CF<sub>2</sub>H),  $-124.3$  bis  $-124.5$  (m, 4F, CF),  $-141.2$  bis  $-141.6$  (m, 4F, CF).

<b><math>^{77}\text{Se-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 376.9\text{-}376.5$ (m, 2Se).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 10.4 min, $m/z$ gefunden (berechnet) = 279.1 (278.9).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1780$ (w), 1639 (m), 1602 (w), 1475 (s), 1390 (s), 1269 (m), 1136 (m), 1113 (m), 1057 (s), 956 (s), 820 (w), 769 (s).
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/DCM, 5:1):	0.40.

### 6.5.19 Synthese von *tert*-Butyl(2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**12a**)



Schema 35: Darstellung der *tert*-Butyl-geschützten Verbindung **12a** durch Reaktion von Octafluortoluol (**5a**) mit Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**).

Die nukleophile Substitution von Octafluortoluol (**5a**) mit Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) wurde nach der in Kapitel 6.5.17 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) (10 mmol, 30 mL, in abs. Diethylether) wurde hierbei mit **5a** (2.4 g, 10 mmol) versetzt. Aufreinigung: Fraktionierte Destillation im ÖPV.

**Ausbeute:** 2.53 g (7.2 mmol) = 72 %.

**Charakterisierung:** gelbe Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 1.51$  (s, 9H, *tert*-Butylgruppe).

**$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 148.4$  (s, 2C, CF), 143.9 (s, 2C, CF), 122.0 (s, 1C, CF<sub>3</sub>), 119.8 (s, 1C, CSe), 112.4 (s, 1C, C-CF<sub>3</sub>), 50.1-49.9 (m, 1C, C-CH<sub>3</sub>), 34.3-31.1 (m, 3C, CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -56.5$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.1$  Hz, 3F, CF<sub>3</sub>),  $-121.8$  bis  $-121.9$  (m, 2F, CF),  $-139.3$  bis  $-139.5$  (m, 2F, CF).

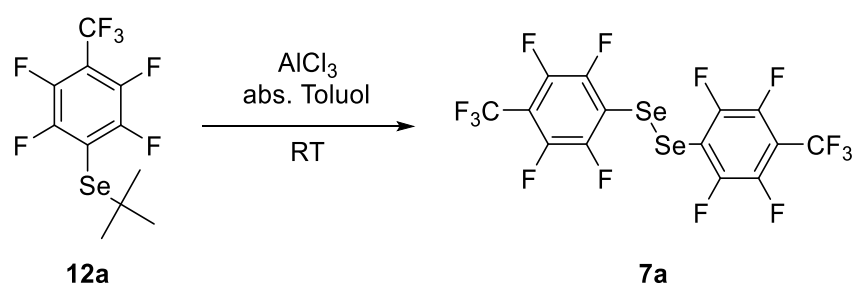
**$^{77}\text{Se-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 371.5\text{-}371.1$  (m, 1Se).

**GC-MS** (EI):  $rt = 9.0$  min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 297.1 (297.0, entschützte Spezies).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2970$  (w), 2904 (w), 1639 (w), 1593 (w), 1470 (s), 1369 (m), 1321 (s), 1255 (w), 1163 (m), 1144 (s), 972 (s), 930 (m), 802 (m), 714 (s), 658 (w).

**Siedepunkt** (ÖPV):  $66$  °C.

### 6.5.20 Synthese von $\text{F}_4(\text{CF}_3)$ (**7a**)



Schema 36: Entschützung der Verbindung **12a** durch Reaktion mit Aluminiumtrichlorid in abs. Toluol.

Die Abspaltung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  erfolgte nach einer Synthesevorschrift von UMEMOTO *et al.*<sup>[228]</sup>

Verbindung **12a** (0.74 g, 2.1 mmol) wurde in abs. Toluol (20 mL) gelöst und mit Aluminiumtrichlorid (0.28 g, 2.1 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz rührte 1 min bei RT und wurde anschließend mit 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach dreimaliger Extraktion mit jeweils 30 mL DCM wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Gradientensublimation im Ultrahochvakuum (UHV) bei  $100$  °C aufgereinigt.

**Ausbeute:** 0.30 g (0.72 mmol) = 24 %.

**Charakterisierung:** gelber Feststoff.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 148.3\text{-}146.3$  (m, 4C,  $\underline{\text{CF}}$ ),  $144.9\text{-}142.7$  (m, 4C,  $\underline{\text{CF}}$ ),  $123.9\text{-}117.4$  (m, 2C,  $\underline{\text{CF}_3}$ ),  $113.4\text{-}113.0$  (m, 2C,  $\underline{\text{CSe}}$ ),  $112.2\text{-}111.7$  (m, 2C,  $\underline{\text{C-CF}_3}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -56.4$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.2$  Hz, 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-123.6$  bis  $-123.7$  (m, 4F,  $\text{CF}$ ),  $-138.0$  bis  $-138.2$  (m, 4F,  $\text{CF}$ ).

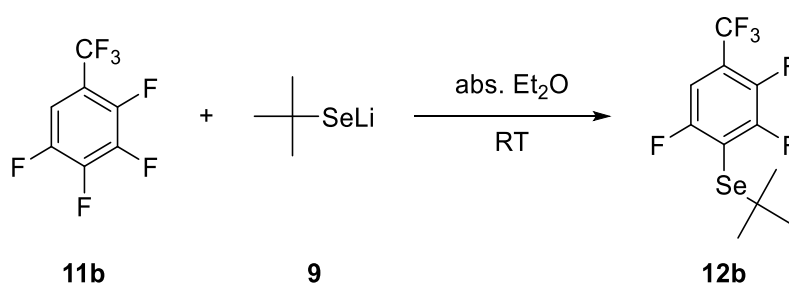
**$^{77}\text{Se}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 378.2$ - $377.7$  (m, 2Se).

**GC-MS** (EI):  $\text{rt} = 14.5$  min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 592.4 (592.1).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1645$  (w), 1599 (w), 1471 (s), 1414 (w), 1319 (s), 1149 (s), 974 (s), 928 (m), 800 (m), 714 (s).

**Schmelzpunkt:**  $25$  °C.

### 6.5.21 Synthese der Verbindung *tert*-Butyl-(2,3,6-trifluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**12b**)



Schema 37: Synthese von *tert*-Butyl(2,3,6-trifluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**12b**).

Die Einführung der *tert*-Butylselenol-Gruppe erfolgte nach der Synthesevorschrift in Kapitel 6.5.17. Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) (4.6 mmol, in 40 mL abs. Diethylether) wurde mit **11b** (1.0 g, 4.6 mmol) zur Reaktion gebracht. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/DCM, 20:1).

**Ausbeute:** 0.94 g (2.8 mmol) = 61 %.

**Charakterisierung:** gelbe Flüssigkeit.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.25$ - $7.19$  (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 1.49 (s, 9 H, *tert*-Butylgruppe).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 159.9$ - $158.0$  (m, 1C,  $\text{CF}$ ),  $153.8$ - $151.7$  (m, 1C,  $\text{CF}$ ),  $145.9$ - $143.7$  (m, 1C,  $\text{CF}$ ),  $124.7$ - $118.2$  (m, 1C,  $\text{CF}_3$ ),  $121.8$ - $121.0$  (m, 1C,  $\text{CSe}$ ),  $111.8$ - $111.3$  (m, 1C,  $\text{C-CF}_3$ ),

108.6-108.2 (m, 1C,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 49.0 (s, 1C,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 32.6 (s, 3C,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -61.4$  bis  $-61.6$  (m, 3F,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ),  $-98.9$  bis  $-99.0$  (m, 1F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $-114.7$  bis  $-114.9$  (m, 1F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $-141.4$  bis  $-141.8$  (m, 1F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ).

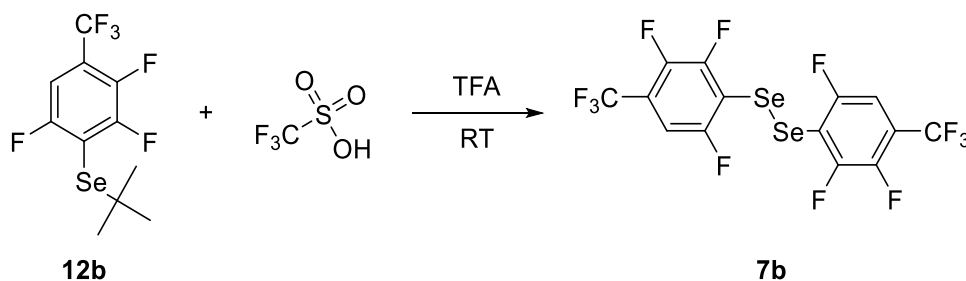
$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 360.4$  (s, 1Se).

GC-MS (EI):  $rt = 8.4$  min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 279.4 (278.9, entschützte Spezies).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2964$  (w), 2899 (w), 1477 (s), 1439 (s), 1367 (s), 1259 (s), 1221 (m), 1182 (m), 1144 (s), 1034 (m), 931 (m), 868 (w), 831 (m), 719 (m), 692 (w).

R<sub>f</sub>-Wert (*n*-Hexan/DCM, 20:1): 0.58.

### 6.5.22 Synthese von $\text{F}_3(\text{CF}_3)$ (**7b**)



Schema 38: Abspaltung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe zur Darstellung von 1,1-Bis(2,3,6-trifluor-4-(trifluormethyl)phenyl)diselenid (**7b**).

Das Diselenid **7b** wurde gemäß der Synthese von **6** (Kapitel 6.5.18) hergestellt, wobei Verbindung **12b** (0.50 g, 1.5 mmol) in TFA (20 mL) gelöst und mit Trifluormethansulfonsäure (4.0 mL, 46 mmol) versetzt wurde. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

**Ausbeute:** 0.20 g (0.36 mmol) = 48 %.

**Charakterisierung:** gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.19$ - $7.11$  (m, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 158.6\text{-}156.6$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $152.6\text{-}150.4$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $145.6\text{-}143.4$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $124.3\text{-}117.8$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ),  $117.6\text{-}117.3$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{Se}$ ),  $112.8\text{-}112.4$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{-CF}_3$ ),  $108.9\text{-}108.5$  (m, 2C,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -61.4$  bis  $-61.6$  (m, 6F,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ),  $-100.5$  bis  $-100.7$  (m, 2F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $-116.3$  bis  $-116.6$  (m, 2F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ),  $-140.6$  bis  $-141.0$  (m, 2F,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ).

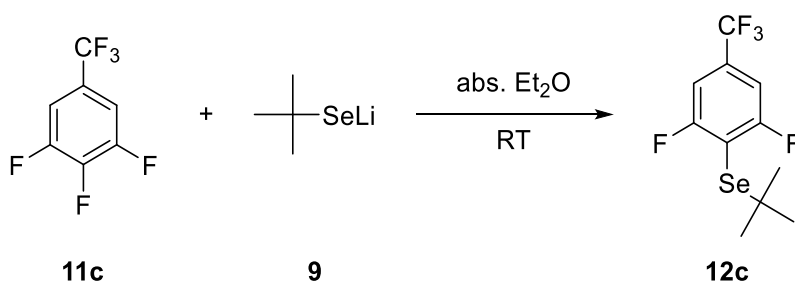
**$^{77}\text{Se}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 368.3$  (s, 2Se).

**GC-MS** (EI):  $rt = 14.2$  min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 556.9 (556.1).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1621$  (w), 1477 (s), 1438 (s), 1367 (s), 1262 (s), 1223 (m), 1180 (m), 1141 (s), 1032 (s), 931 (m), 868 (m), 825 (s), 716 (s), 689 (m), 673 (w), 654 (w).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan): 0.35.

### 6.5.23 Synthese der Verbindung *tert*-Butyl-(2,6-difluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**12c**)



Schema 39: Nukleophile Substitution von Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) an 1,2,3-Trifluor-5-(trifluormethyl)benzol (**11c**).

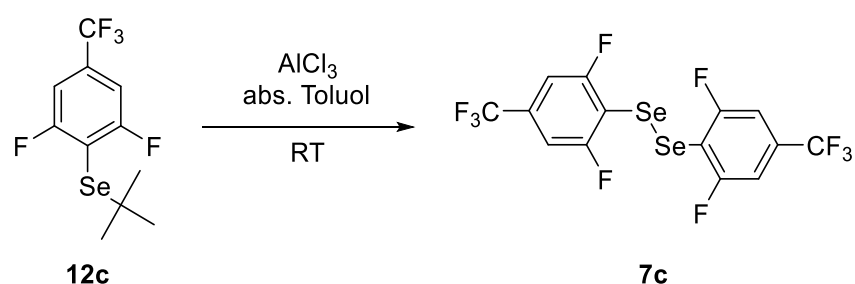
Die Reaktion von **9** mit 1,2,3-Trifluor-5-(trifluormethyl)benzol (**11c**) wurde nach der Synthesevorschrift in Kapitel 6.5.17 durchgeführt. Zu einer Lithium-*tert*-butylselenolat-Lösung (5.0 mmol, in 20 mL abs. Diethylether) wurde **9** (1.0 g, 5.0 mmol) gegeben. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/DCM, 1:1).

**Ausbeute:** 0.63 g (2.0 mmol) = 40 %.



<b>Charakterisierung:</b>	gelbe Flüssigkeit.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 7.24$ (d, $^3J_{\text{F-H}} = 5.4$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ ), 1.48 (s, 9H, <i>tert</i> -Butylgruppe).
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 164.4$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 247.6$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 6.0$ Hz, 2C, $\underline{\text{CF}}$ ), 134.6-133.7 (m, 1C, $\underline{\text{C-CF}_3}$ ), 125.9-119.4 (m, 1C, $\underline{\text{CF}_3}$ ), 109.4-109.2 (m, 1C, $\underline{\text{CSe}}$ ), 109.1-108.7 (m, 2C, $\underline{\text{CH}}$ ), 48.0 (s, 1C, $\underline{\text{C-CH}_3}$ ), 32.5 (s, 3C, $\underline{\text{CH}_3}$ ).
<b><math>^{19}\text{F-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):	$\delta/\text{ppm} = -63.2$ bis $-63.3$ (m, 3F, $\underline{\text{CF}_3}$ ), $-92.3$ bis $-92.4$ (m, 2F, $\underline{\text{CF}}$ ).
<b><math>^{77}\text{Se-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 95 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 340.2$ (s, 1Se).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 8.0 min, $m/z$ gefunden (berechnet) = 318.0 (318.0).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2960$ (m), 2887 (w), 1741 (w), 1572 (w), 1468 (m), 1423 (s), 1358 (s), 1244 (s), 1176 (m), 1136 (s), 1097 (m), 1020 (s), 903 (m), 864 (m), 719 (m), 675 (w).
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/DCM, 1:1):	0.43.

### 6.5.24 Synthese von $\text{F}_2(\text{CF}_3)$ (**7c**)

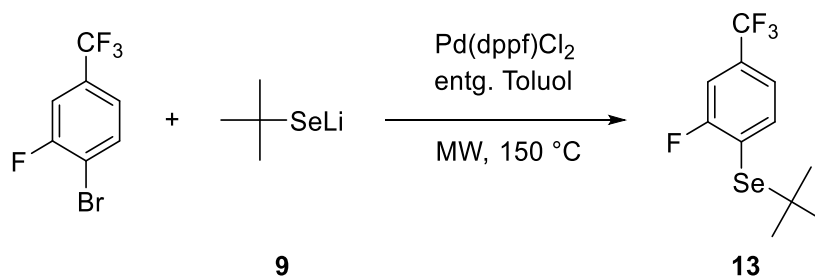


Schema 40: Synthese des  $\text{CF}_3$ -Derivats **7c** durch Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe mit  $\text{AlCl}_3$ .

Die nachfolgende Entschützungsreaktion erfolgte nach einer bereits beschriebenen Vorschrift (Kapitel 6.5.20) durch Umsetzung von **12c** (0.50 g, 1.6 mmol) mit Aluminiumtrichlorid (0.27 g, 2.1 mmol) in abs. Toluol (20 mL). Aufreinigung: Destillation im UHV bei 125 °C und Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

<b>Ausbeute:</b>	0.06 g (0.12 mmol) = 15 %.
<b>Charakterisierung:</b>	farbloses Öl.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm} = 7.22$ (d, $^3J_{\text{F-H}} = 5.8$ Hz, 2H, <u>CH</u> ).
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm} = 163.2$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 250.9$ Hz, $^4J_{\text{C-F}} = 6.8$ Hz, 4C, <u>CF</u> ), 135.2-134.3 (m, 2C, <u>C-CF<sub>3</sub></u> ), 125.7-119.2 (m, 2C, <u>CF<sub>3</sub></u> ), 111.2-110.8 (m, 2C, <u>CSe</u> ), 109.3-109.0 (m, 4C, <u>CH</u> ).
<b><math>^{19}\text{F-NMR}</math> (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm} = -63.3$ bis $-63.4$ (m, 6F, <u>CF<sub>3</sub></u> ), $-93.8$ bis $-93.9$ (m, 4F, <u>CF</u> ).
<b><math>^{77}\text{Se-NMR}</math> (CDCl<sub>3</sub>, 95 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm} = 352.7$ (s, 2Se).
<b>GC-MS (EI):</b>	rt = 13.8 min, $m/z$ gefunden (berechnet) = 520.6 (520.1).
<b>IR (ATR):</b>	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3094$ (vw), 3066 (vw), 1595 (w), 1572 (w), 1468 (m), 1427 (s), 1358 (s), 1292 (w), 1242 (s), 1176 (s), 1134 (s), 1095 (s), 1022 (s), 980 (m), 903 (s), 864 (s), 816 (m), 719 (s), 673 (m).
<b>R<sub>f</sub>-Wert (<i>n</i>-Hexan):</b>	0.44.

### 6.5.25 Synthese der Verbindung *tert*-Butyl-(2-fluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**13**)



Schema 41: Durchgeführte Kupplungsreaktion zur Darstellung von *tert*-Butyl-(2-fluor-4-(trifluormethyl)phenyl)selan (**13**).

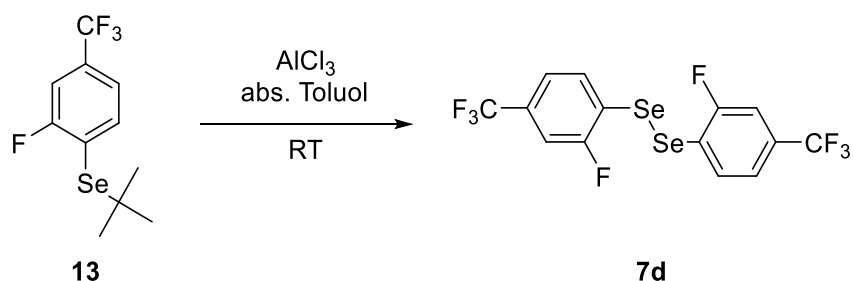
Die Pd-katalysierte Kupplungsreaktion von 1-Brom-2-fluor-4-(trifluormethyl)benzol mit Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) wurde in Anlehnung an eine Veröffentlichung von GRENADER *et al.*<sup>[229]</sup> durchgeführt.

Lithium-*tert*-butylselenolat (**9**) wurde aus elementarem Selen (0.32 g, 4.1 mmol) und *tert*-Butyllithium (2 M, 2.1 mL, 4.1 mmol) in abs. Diethylether (20 mL), wie in Kapitel 6.5.16 beschrieben, dargestellt. Anschließend wurde der Diethylether gegen absolutes Toluol (5 mL) als Lösungsmittel ausgetauscht. Separat wurde in einer Mikrowellenampulle abs. Toluol (10 mL) für 15 min mit Argon entgast und nach der Zugabe von 1-Brom-2-fluor-4-(trifluormethyl)benzol (1.00 g, 4.12 mmol) wurde dies für 5 min wiederholt. **9** und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.03 g, 0.004 mmol) wurden hinzugegeben. Nach kurzzeitigem Entgasen wurde die Reaktionsmischung bei 150 °C in einem Mikrowellenreaktor für 40 min erhitzt, woraufhin der Reaktionsansatz filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit DCM ausgespült wurde. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

<b>Ausbeute:</b>	0.79 g (2.6 mmol) = 64 %.
<b>Charakterisierung:</b>	gelbliche Flüssigkeit.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz):	$\delta$ /ppm = 7.77 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 1H, <u>CH</u> ), 7.41-7.34 (m, 2H, <u>CH</u> ), 1.45 (s, 9H, <i>tert</i> -Butylgruppe).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 126 MHz):	$\delta$ /ppm = 163.5 (d, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 246.2 Hz, 1C, <u>CF</u> ), 141.4-141.3 (m, 1C, <u>CH</u> ), 133.9-133.0 (m, 1C, <u>C-CF<sub>3</sub></u> ), 126.5-119.8 (m, 1C, <u>CF<sub>3</sub></u> ), 121.1-121.0 (m, 1C, <u>CH</u> ), 120.0-119.8 (m, 1C, <u>CSe</u> ), 113.2-112.8 (m, 1C, <u>CH</u> ), 46.3 (s, 1C, <u>C-CH<sub>3</sub></u> ), 32.5 (s, 3C, <u>CH<sub>3</sub></u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	$\delta$ /ppm = -62.8 bis -62.9 (m, 3F, <u>CF<sub>3</sub></u> ), -96.2 bis -96.3 (m, 1F, <u>CF</u> ).
<b><sup>77</sup>Se-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 95 MHz):	$\delta$ /ppm = 435.4 (s, 1Se).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 8.1 min, <i>m/z</i> gefunden (berechnet) = 300.2 (300.0).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}$ /cm <sup>-1</sup> = 2958 (w), 2893 (w), 1610 (vw), 1570 (w), 1483 (w), 1412 (s), 1340 (m), 1327 (s), 1246 (w), 1213 (m), 1172 (s), 1130 (s), 1076 (s), 906 (m), 897 (m), 829 (m), 744 (m), 719 (w), 658 (w).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan): 0.40.

### 6.5.26 Synthese von F(CF<sub>3</sub>) (7d)



Schema 42: Reaktion von **13** mit AlCl<sub>3</sub> zur Darstellung des Diselenids **7d**.

Für die Entschützung von Edukt **13** wurde der Vorschrift in Kapitel 6.5.20 gefolgt. Die *tert*-Butyl-geschützte Verbindung **13** (0.50 g, 1.7 mmol) wurde dabei in abs. Toluol (20 mL) gelöst und mit Aluminiumtrichlorid (0.29 g, 2.2 mmol) zur Reaktion gebracht. Aufreinigung: Gradientensublimation bei 125 °C im UHV sowie Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/DCM, 3:1).

**Ausbeute:** 0.07 g (0.14 mmol) = 18 %.

**Charakterisierung:** gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2H, CH), 7.39-7.29 (m, 4H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 160.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 245.3 Hz, 2C, CF), 133.8-133.7 (m, 2C, CH), 133.0-132.1 (m, 2C, C-CF<sub>3</sub>), 126.9-126.4 (m, 2C, CF<sub>3</sub>), 122.3-122.1 (m, 2C, CH), 121.4 -121.2 (m, 2C, CSe), 113.1-112.8 (m, 2C, CH).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -62.7 bis -62.9 (m, 6F, CF<sub>3</sub>), -101.4 bis -101.5 (m, 2F, Ar-F).

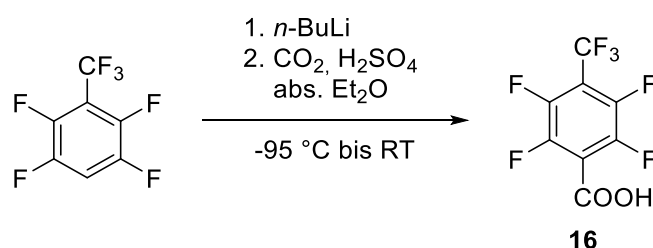
**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 95 MHz):  $\delta$ /ppm = 372.0 (s, 2Se).

**GC-MS** (EI): rt = 14.2 min, *m/z* gefunden (berechnet) = 484.8 (484.1).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3093$  (vw), 3037 (vw), 1608 (w), 1574 (w), 1483 (w), 1416 (m), 1325 (s), 1246 (m), 1207 (m), 1169 (m), 1124 (s), 1070 (s), 1036 (m), 962 (w), 904 (m), 867 (m), 822 (m), 744 (m), 708 (m), 671 (s).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/DCM, 3:1): 0.68.

### 6.5.27 Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzoesäure (**16**)



*Schema 43:* Darstellung des Benzoesäure-Derivats **16** mittels *ortho*-Lithiierung und anschließender Reaktion mit Trockeneis.

Die Darstellung des Carbonsäure-Derivats **16** erfolgte nach einer in der Literatur veröffentlichten Prozedur.<sup>[231]</sup>

1,2,4,5-Tetrafluor-3-(trifluormethyl)benzol (1.0 g, 4.6 mmol) wurde in abs. Diethylether (40 mL) gelöst und mit einem Kältebad (Aceton/Ethanol, 1:1; mit flüssigem Stickstoff) auf  $-95\text{ °C}$  gekühlt. Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.8 mL, 4.6 mmol, 2.6 M in abs. *n*-Hexan) wurde tropfenweise hinzugefügt und der Ansatz wurde langsam innerhalb von 1.5 h auf  $-55\text{ °C}$  erwärmt. Es folgte die Zugabe von zwei Pellets Trockeneis, das Reaktionsgemisch wurde auf  $-10\text{ °C}$  erwärmt und anschließend mit einer 10 %igen Schwefelsäure-Lösung (20 mL) angesäuert. Nachdem der Ansatz über Nacht bei RT rührte, wurde das Produkt mit EE extrahiert ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) und Verbindung **16** wurde als Reinstoff durch Entfernen des Lösungsmittels erhalten. Die Verschiebungen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[374]</sup>

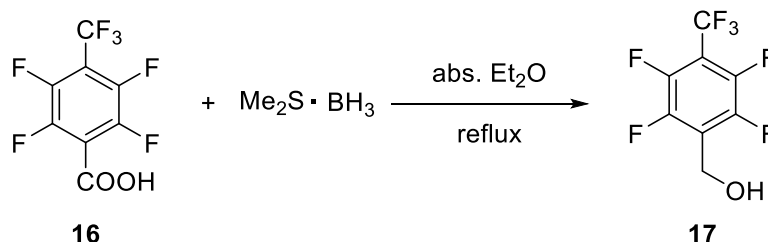
**Ausbeute:** 1.1 g (4.2 mmol) = 91 %.

**Charakterisierung:** farbloser, kristalliner Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 8.35$  (s, 1H, COOH).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -56.7$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.2$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-135.4$  bis  $-135.6$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ),  $-138.0$  bis  $-138.3$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ).

### 6.5.28 Synthese von (2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl)methanol (**17**)



Schema 44: Reduktion der Carbonsäure **16** zum entsprechenden Benzylalkohol-Derivat **17**.

Die Reduktion des Carbonsäure-Derivats **16** wurde von einer Veröffentlichung von SCHÜPBACH *et al.* adaptiert.<sup>[232]</sup>

**16** (1.0 g, 3.8 mmol) wurde in abs. Diethylether (40 mL) gelöst und mit Borandimethylsulfid-Addukt (1.1 mL, 10 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde für 26 h zum Sieden unter Rückfluss erhitzt und die Reaktion anschließend vorsichtig unter Eiskühlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgebrochen (Achtung! Starke Gasentwicklung!). Nachdem das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure angesäuert wurde, folgte eine dreimalige Extraktion mit DCM (jeweils 20 mL). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: DCM) aufgereinigt. Das gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung stimmt mit der Literatur überein.<sup>[361]</sup>

**Ausbeute:** 0.73 g (2.9 mmol) = 74 %.

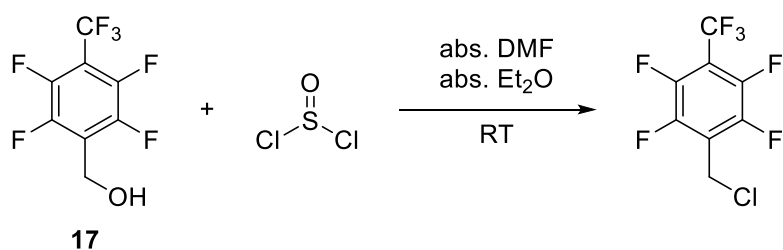
**Charakterisierung:** farbloser, kristalliner Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 4.87$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.17$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$  Hz, 1H,  $\text{OH}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -56.5$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.0$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-140.0$  bis  $-140.4$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ),  $-142.4$  bis  $-142.5$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ).

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM): 0.33.

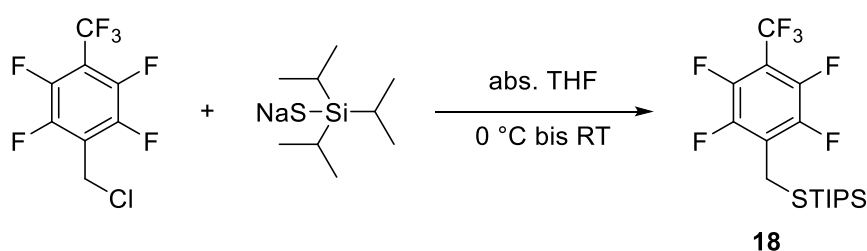
## 6.5.29 Synthese von 1-(Chlormethyl)-2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzol



Schema 45: Synthese des Benzylchlorid-Derivats durch Umsetzung von **17** mit Thionylchlorid.

Für die Substitution der OH-Gruppe wurde einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift gefolgt.<sup>[232]</sup>

Der Benzylalkohol **17** (0.35 g, 1.4 mmol) wurde mit Thionylchlorid (5 mL) sowie einer katalytischen Menge an abs. DMF (1 Tropfen) versetzt und für 19 h zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion vorsichtig unter Eiskühlung mit H<sub>2</sub>O abgebrochen und dreimal mit je 10 mL DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung und Analytik weiterverwendet.

6.5.30 Synthese von Triisopropyl((2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzyl)thio)silan (**18**)

Schema 46: Synthese des TIPS-geschützten Thiols **18** mittels nukleophiler Substitution des entsprechenden Benzylchlorid-Derivats mit Natrium-triisopropylsilanthiolat.

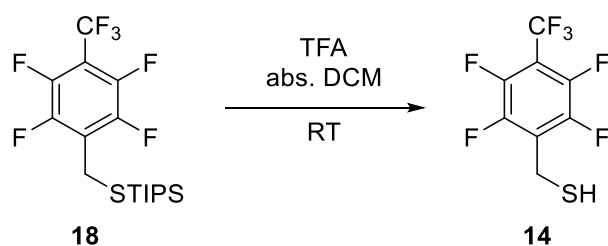
Die nachfolgende Synthese wurde in Anlehnung an eine veröffentlichten Prozedur durchgeführt.<sup>[232]</sup>

Zunächst wurde TIPSSH (0.43 g, 2.3 mmol) in abs. THF (20 mL) gelöst und unter Eiskühlung NaH (0.09 g, 2.3 mmol; 60 %ige Dispersion in Paraffinöl) hinzugefügt. Der Ansatz rührte 5 min bei RT und wurde anschließend mit dem entsprechenden Benzylchlorid (0.50 g,

1.9 mmol) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 15 h bei RT rührte, wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 mL H<sub>2</sub>O aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgte säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Eluent: *n*-Hexan).

<b>Ausbeute:</b>	0.17 g (0.40 mmol) = 21 %.
<b>Charakterisierung:</b>	farblose Flüssigkeit.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz):	δ/ppm = 3.82 (s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 1.38-1.32 (m, 3H, <u>CH</u> ), 1.16-1.15 (m, 18H, <u>CH</u> <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 126 MHz):	δ/ppm = 146.0-143.8 (m, 2C, <u>CF</u> ), 145.3-143.0 (m, 2C, <u>CF</u> ), 124.5 (t, <sup>2</sup> J <sub>C-F</sub> = 18.0 Hz, 1C, <u>CCH</u> <sub>2</sub> ), 121.0 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 277.9 Hz, 1C, <u>CF</u> <sub>3</sub> ), 108.9-108.1 (m, 1C, <u>C-CF</u> <sub>3</sub> ), 18.6 (s, 6C, <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 17.0 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> Si), 12.8 (s, 3C, <u>CSi</u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 471 MHz):	δ/ppm = -56.3 (t, <sup>4</sup> J <sub>F-F</sub> = 21.8 Hz, 3F, <u>CF</u> <sub>3</sub> ), -140.6 bis -140.8 (m, 2F, <u>CF</u> ), -141.3 bis -141.4 (m, 2F, <u>CF</u> ).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 9.03 min, <i>m/z</i> gefunden (berechnet) = 248.0 (247.5).
<b>EA:</b>	gefunden/% (berechnet/%): C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> F <sub>7</sub> SSi; C 48.68 (48.56), H 5.39 (5.51), S 7.62 (8.93).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2952 (m), 2859 (m), 1659 (w), 1494 (s), 1318 (s), 1217 (m), 1192 (m), 1141 (s), 1078 (w), 990 (s), 926 (w), 876 (s), 725 (s).
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan):	0.33.



6.5.31 Synthese von C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (14)

Schema 47: Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe durch Reaktion von **18** mit TFA.

Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe erfolgte nach einer Synthesevorschrift von SCHÜPBACH *et al.*<sup>[232]</sup>

Das TIPS-geschützte Edukt **18** (0.50 g, 1.2 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 mL) gelöst, mit einem Überschuss an TFA (5 mL) versetzt und bei RT für 21 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 20 mL H<sub>2</sub>O abgebrochen und die wässrige Phase mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

**Ausbeute:** 0.23 g (0.40 mmol) = 33 %.

**Charakterisierung:** farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 3.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 1H, SH).

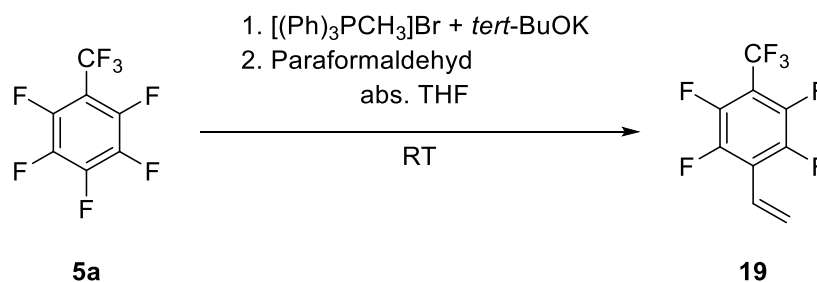
**<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 144.6 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub> = 5.6 Hz, 2C, CF), 144.2 (s, 2C, CF), 125.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-H</sub> = 5.7 Hz, 1C, CCH<sub>2</sub>), 122.0 (s, 1C, CF<sub>3</sub>), 108.7 (s, 1C, C-CF<sub>3</sub>), 15.6 (td, <sup>2</sup>J<sub>C-H</sub> = 2.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 145.8 Hz, 1C, CH<sub>2</sub>S).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -56.3 (t, <sup>4</sup>J<sub>F-F</sub> = 21.9 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>), -140.2 bis -140.4 (m, 2F, CF), -142.3 bis -141.2 (m, 2F, CF).

**GC-MS** (EI): rt = 10.12 min, *m/z* gefunden (berechnet) = 264.3 (264.2).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 2934 (w), 1647 (w), 1507 (s), 1343 (s), 1230 (m), 1179 (m), 1154 (s), 1015 (s), 939 (s), 863 (s), 712 (s), 674 (w).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan): 0.32.

6.5.32 Synthese von 1,2,4,5-Tetrafluor-3-(trifluormethyl)-6-vinylbenzol (**19**)

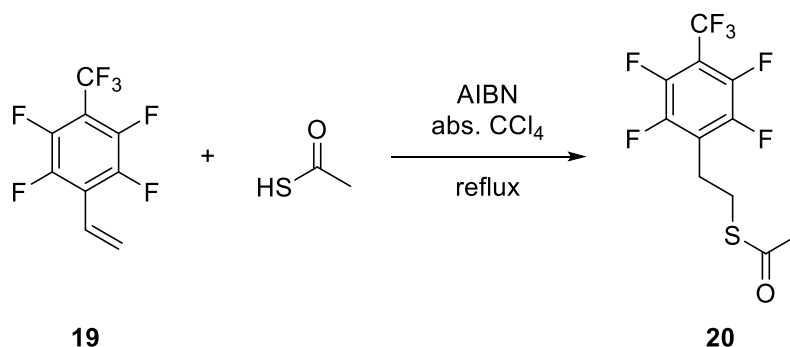
Schema 48: Synthese des Styrol-Derivats **19** durch Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Kalium-*tert*-butylbutanolat und anschließende Reaktion mit **5a** und Paraformaldehyd.

Die Darstellung des Styrol-Derivats **19** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von LI *et al.*<sup>[233]</sup> durchgeführt.

Methyltriphenylphosphoniumbromid (9.3 g, 26 mmol) wurde für 10 min im Ölpumpenvakuum getrocknet, in abs. THF (80 mL) suspendiert und mit einer Kalium-*tert*-butanolat-Lösung (16 mL, 26 mmol; 1.6 M in THF) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 3 h bei RT rührte, wurde **5a** (3.0 g, 13 mmol) portionsweise hinzugefügt, für weitere 3 h bei RT gerührt und der Ansatz mit einem Überschuss an Paraformaldehyd (9.8 g, 33 mmol) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT rührte, wurde das Lösungsmittel abdestilliert, 50 mL H<sub>2</sub>O hinzugegeben und dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Verbindung **19** konnte nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (Eluent: DCM) als Reinstoff isoliert werden. Die erhaltenen NMR-Daten entsprachen denen der Literatur.<sup>[375]</sup>

<b>Ausbeute:</b>	2.2 g (9.0 mmol) = 69 %.
<b>Charakterisierung:</b>	schwachgelbe Flüssigkeit.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz):	δ/ppm = 6.71 (dd, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.9 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, 1H, <u>CH</u> ), 6.24 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 18.0 Hz, 1H, <u>CH</u> ), 5.87 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.9 Hz, 1H, <u>CH</u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	δ/ppm = -56.2 bis -56.3 (m, 3F, <u>CF</u> <sub>3</sub> ), -141.6 bis -141.9 (m, 4F, <u>CF</u> ).
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> (DCM):	0.95.

### 6.5.33 Synthese von S-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenethyl)ethanthioat (20)



Schema 49: Radikalische Reaktion von Edukt **19** mit Thioessigsäure in Anwesenheit von AIBN als Radikalstarter für die Darstellung des Acetyl-geschützten Thiols **20**.

Für die Umsetzung von Verbindung **19** mit Thioessigsäure wurde einer Synthesevorschrift von SCHÜPBACH *et al.* gefolgt.<sup>[232]</sup>

Zunächst wurde abs. Tetrachlormethan (40 mL) entgast und anschließend das Styrol-Derivat **19** (1.0 g, 4.1 mmol) sowie Thioessigsäure (2.9 mL, 41 mmol) darin gelöst. Nachdem eine Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) (AIBN) hinzugefügt wurde, wurde der Ansatz 16 h zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Darauffolgend wurde eine weitere Spatelspitze des Radikalstarters zugegeben und nochmals für 3 h erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgte die Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 1:1).

**Ausbeute:** 0.83 g (2.6 mmol) = 63 %.

**Charakterisierung:** schwachgelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 3.15-3.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 195.0 (s, 1C, CO), 146.7-144.3 (m, 2C, CF), 145.2-142.9 (m, 2C, CF), 122.9 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 18.4 Hz 1C, CCH<sub>2</sub>), 124.3-117.7 (m, 1C, CF<sub>3</sub>), 108.9-108.0 (m, 1C, C-CF<sub>3</sub>), 30.7 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 27.8 (s, 1C, CH<sub>2</sub>S), 23.4 (s, 1C, CCH<sub>2</sub>).

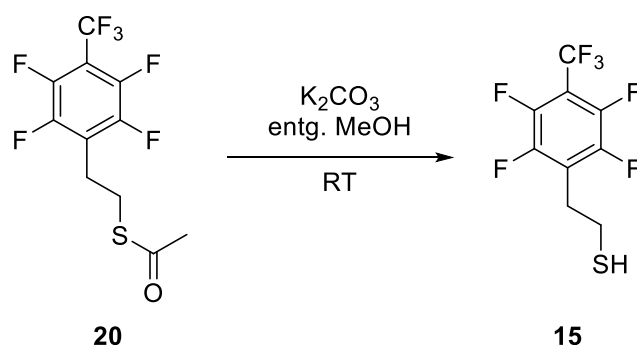
**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -56.3 (t, <sup>4</sup>J<sub>F-F</sub> = 21.9 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>), -140.9 bis -141.2 (m, 4F, CF).

**GC-MS** (EI): rt = 17.14 min, *m/z* gefunden (berechnet) = 277.4 (277.0, entschützte Spezies).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2934$  (w), 1697 (m), 1647 (w), 1483 (s), 1394 (w), 1318 (s), 1204 (m), 1192 (s), 1154 (s), 1015 (m), 939 (m), 851 (m), 825 (w), 737 (s).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/DCM, 1:1): 0.58.

### 6.5.34 Synthese von C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (15)



Schema 50: Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe durch Reaktion von **20** mit Kaliumcarbonat in entg. Methanol.

Die Abspaltung der Acetyl-Gruppe erfolgte nach der in Kapitel 6.5.6 beschriebenen Methode. Edukt **20** (0.60 g, 1.9 mmol) wurde hierbei in entg. Methanol (10 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (0.29 g, 2.1 mmol) versetzt. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

**Ausbeute:** 0.43 g (1.5 mmol) = 81 %.

**Charakterisierung:** farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 3.12\text{-}3.08$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-SH), 1.50 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-F</sub> = 8.4 Hz, 1H, SH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 146.5\text{-}144.3$  (m, 2C, CF), 145.2-143.0 (m, 2C, CF), 122.9 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 19.1 Hz 1C, CCH<sub>2</sub>), 125.0-117.7 (m, 1C, CF<sub>3</sub>), 109.0-108.0 (m, 1C, C-CF<sub>3</sub>), 27.7 (s, 1C, CH<sub>2</sub>S), 23.4 (s, 1C, CCH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -56.28$  (t, <sup>4</sup>*J*<sub>F-F</sub> = 21.9 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>), -140.8 bis -141.1 (m, 2F, CF), -141.3 bis -141.4 (m, 2F, CF).

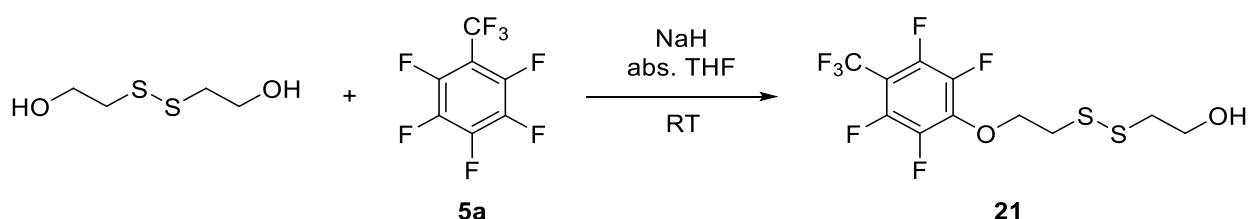
**GC-MS** (EI): rt = 9.47 min, *m/z* gefunden (berechnet) = 278.2 (278.3).

**EA:** gefunden/% (berechnet/%): C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>F<sub>7</sub>S; C 38.95 (38.86), H 1.84 (1.81), N 4.55 (4.79), S 13.65 (11.52).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 2947 (w), 1659 (w), 1495 (s), 1318 (s), 1217 (m), 1192 (m), 1141 (s), 1053 (m), 939 (s), 879 (m), 699 (s).

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan): 0.24.

### 6.5.35 Synthese von Mixed-OH (**21**)



*Schema 51:* Darstellung des unsymmetrischen Disulfids **21** mittels nukleophiler Substitution von Bis(2-hydroxyethyl)disulfid mit Perfluortoluol (**5a**).

Die folgende nukleophile Substitution wurde nach einer bereits beschriebenen Vorschrift (Kapitel 6.5.9) durchgeführt, wobei zusätzlich NaH als Hilfsbase und ein Überschuss an Bis(2-hydroxyethyl)disulfid eingesetzt wurde.

Bis(2-hydroxyethyl)disulfid (1.0 g, 6.5 mmol) wurde zunächst in abs. THF (10 mL) gelöst und mit NaH (60 %ige Dispersion mit Paraffinöl, 0.04 g, 0.80 mmol) sowie **5a** (0.10 mL, 0.80 mmol) versetzt. Aufreinigung: Säulenchromatographie (Eluent: DCM/EE, 1:1).

**Ausbeute:** 0.13 g (0.35 mmol) = 44 %.

**Charakterisierung:** farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 4.88 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$  Hz, 1H, OH), 4.62 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.62 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.13 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2.82 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>S).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 145.5-143.2 (m, 2C, CF), 141.8-139.6 (m, 2C, CF), 140.7-140.5 (m, 1C, CO), 121.0 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 269.2$  Hz, 1C, CF<sub>3</sub>), 101.8-100.8 (m, 1C, C-CF<sub>3</sub>), 72.6 (s, 1C, CH<sub>2</sub>O), 59.3 (s, 1C, CH<sub>2</sub>OH), 41.1 (s, 1C, CH<sub>2</sub>S), 37.2 (s, 1C, CH<sub>2</sub>S).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -54.9$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 21.5$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-143.2$  bis  $-143.4$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ),  $-155.1$  bis  $-155.2$  (m, 2F,  $\text{CF}$ ).

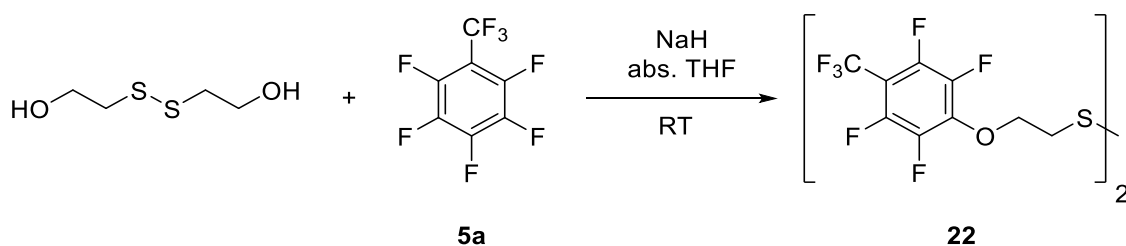
**MS** (ESI):  $m/z$  für  $([\text{M-H}]^-)$  gefunden (berechnet) = 369.25 (369.30).

**HRMS** (MALDI):  $m/z$  gefunden (berechnet) = 370.99666 (370.99602).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3355$  (br), 2902 (vw), 1657 (w), 1500 (s), 1420 (w), 1382 (w), 1344 (s), 1290 (w), 1231 (s), 1188 (m), 1139 (s), 1096 (m), 1042 (w), 993 (vs), 945 (m), 875 (m), 718 (vs).

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM/EE, 1:1): 0.76.

### 6.5.36 Synthese von BHED-F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>) (**22**)



Schema 52: Darstellung von **22** durch Reaktion von Perfluortoluol (**5a**) mit Bis(2-hydroxyethyl)disulfid.

Die Darstellung von **22** erfolgte nach der Synthesevorschrift in Kapitel 6.5.9, wobei zusätzlich NaH als Hilfsbase verwendet wurde.

Bis(2-hydroxyethyl)disulfid (0.20 g, 1.3 mmol) wurde in abs. THF (10 mL) gelöst und NaH (60 %ige Dispersion mit Paraffinöl, 0.13 g, 3.2 mmol) sowie **5a** (0.77 g, 3.2 mmol) hinzugefügt. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 5:1).

**Ausbeute:** 0.20 g (0.34 mmol) = 26 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 4.56$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.07 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 146.2$ - $143.9$  (m, 4C,  $\text{CF}$ ),  $142.0$ - $139.8$  (m, 4C,  $\text{CF}$ ),  $140.7$ - $140.4$  (m, 2C,  $\text{CO}$ ), 121.0 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.2$  Hz,

2C,  $\underline{\text{CF}_3}$ ), 104.1-104.2 (m, 2C,  $\underline{\text{C-CF}_3}$ ), 72.7 (s, 2C,  $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$ ), 38.2 (s, 2C,  $\underline{\text{CH}_2\text{S}}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -55.8$  (t,  $^4J_{\text{F-F}} = 21.7$  Hz, 6F,  $\underline{\text{CF}_3}$ ),  $-141.0$  bis  $-141.3$  (m, 4F,  $\underline{\text{CF}}$ ),  $-155.3$  bis  $-155.4$  (m, 4F,  $\underline{\text{CF}}$ ).

**GC-MS** (EI): rt = 16.5 min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 585.9 (586.4).

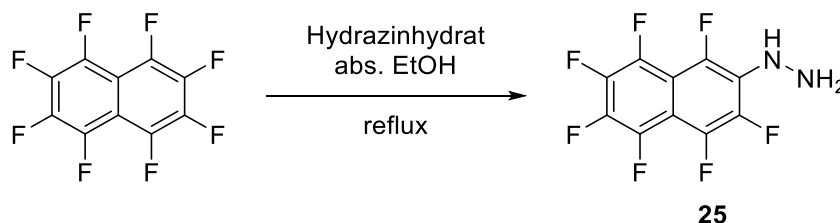
**HRMS** (MALDI):  $m/z$  gefunden (berechnet) = 585.97349 (585.97367).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2925$  (vw), 1658 (w), 1489 (vs), 1430 (w), 1343 (m), 1226 (m), 1183 (s), 989 (vs), 954 (m), 941 (m), 867 (m), 785 (w), 717 (m).

**Schmelzpunkt:** 29.6 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM/*n*-Hexan, 1:1): 0.30.

### 6.5.37 Synthese von (Perfluornaphthalin-2-yl)hydrazin (**25**)



Schema 53: Nukleophile Substitution von Hydrazinhydrat an Perfluornaphthalin für die Darstellung von Molekül **25**.

Die folgende Reaktion wurde nach einer Vorschrift von FUNABIKI *et al.* durchgeführt.<sup>[236]</sup>

Perfluornaphthalin (4.0 g, 14 mmol) wurde in abs. EtOH (60 mL) suspendiert und mit einer 64 %igen Hydrazinhydrat-Lösung (1.3 mL, 18 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde anschließend zum Sieden unter Rückfluss für 4 h erhitzt, mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach einer Gradientensublimation im UHV bei 75 °C konnte Verbindung **25** als Reinstoff isoliert werden.

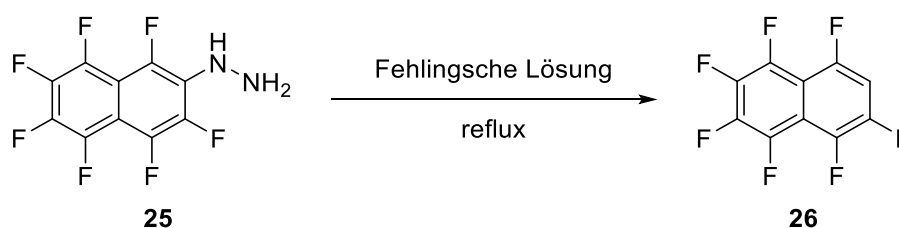
**Ausbeute:** 1.4 g (5.1 mmol) = 69 %, (Lit.:<sup>[236]</sup> 69 %).

**Charakterisierung:** beiger Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 5.51$  (br, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ), 4.10 (br, 2H,  $\underline{\text{NH}_2}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -142.4$  bis  $-142.7$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-146.5$  bis  $-146.9$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-147.2$  bis  $-147.5$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-148.3$  bis  $-148.7$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-149.3$  bis  $-149.4$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-155.4$  bis  $-155.8$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-148.1$  bis  $-158.3$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ).

### 6.5.38 Synthese von 1,2,3,4,5,6,8-Heptafluornaphthalin (**26**)



Schema 54: Synthese von **26** durch Umsetzung des Hydrazin-Derivats **25** mit FEHLINGScher Lösung.

Die Abspaltung der Hydrazin-Gruppe erfolgte nach einer literaturbekannten Syntheseroute.<sup>[237]</sup>

Frisch angesetzte FEHLINGSche Lösung (25 mL FEHLING A + 25 mL FEHLING B) wurde gemeinsam mit Verbindung **25** (1.2 g, 4.2 mmol) für 6 h zum Sieden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich farblose Kristalle im Rückflusskühler bildeten. Diese wurden in Dichlormethan gelöst und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte Molekül **26** als Reinstoff erhalten werden. Die erhaltenen NMR-Daten sind vergleichbar mit denen der Literatur.<sup>[376]</sup>

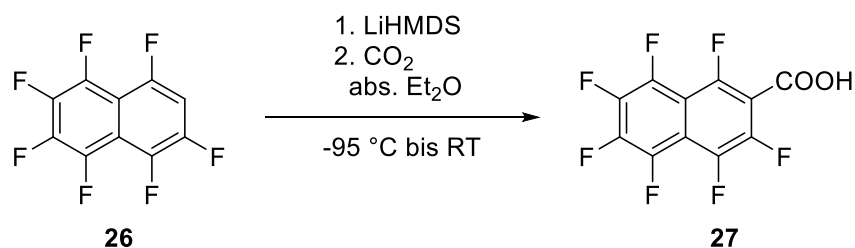
**Ausbeute:** 0.80 g (3.1 mmol) = 75 %.

**Charakterisierung:** farbloser, kristalliner Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.22$ - $7.21$  (m, 1H,  $\text{CH}$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -116.2$  bis  $-116.5$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-146.5$  bis  $-146.9$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-147.2$  bis  $-147.5$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-148.3$  bis  $-148.7$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-149.3$  bis  $-149.4$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-155.4$  bis  $-155.8$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ),  $-158.1$  bis  $-158.3$  (m, 1F,  $\text{CF}$ ).



6.5.39 Synthese von 1,3,4,5,6,7,8-Heptafluor-2-naphthoesäure (**27**)

Schema 55: Einführung der Carboxyl-Gruppe mittels Lithiierung von Verbindung **26** und anschließender Umsetzung mit Trockeneis.

Die nachfolgende Synthese wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift von GILMAN *et al.* durchgeführt.<sup>[238]</sup>

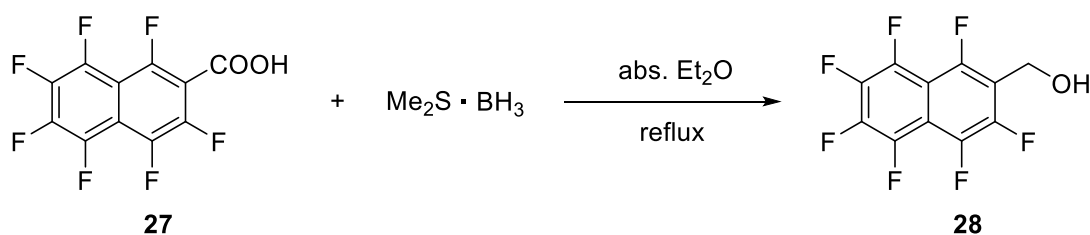
Edukt **26** (0.60 g, 2.4 mmol) wurde in abs. Et<sub>2</sub>O (20 mL) gelöst und unter Kühlung (−95 °C) mit einer 1.3 M LiHMDS-Lösung in *n*-Hexan (2.2 mL, 2.9 mmol) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch langsam eine Temperatur von −50 °C erreichte, wurden zwei Pellets Trockeneis hinzugefügt. Der Ansatz wurde im Anschluss auf −15 °C erwärmt, mit 2 M Schwefelsäure angesäuert und über Nacht im sich erwärmenden Kältebad gerührt. Die entstandene braune Lösung wurde dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde in Diethylether aufgenommen, mit einer 2M KOH-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 2 M Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel der organischen Phasen im Vakuum abdestilliert wurde, konnte Verbindung **27** als Reinstoff isoliert werden. Das gemessene <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum entsprach der Literatur.<sup>[377]</sup>

**Ausbeute:** 0.50 g (1.7 mmol) = 70 %.

**Charakterisierung:** farbloser, kristalliner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): δ/ppm = 3.49 (br, 1H, COOH).

**<sup>19</sup>F-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz): δ/ppm = −118.1 bis −118.4 (m, 1F, CF), −138.2 bis −138.3 (m, 1F, CF), −143.7 bis −144.2 (m, 1F, CF), −146.4 bis −146.8 (m, 1F, CF), −148.8 bis −149.1 (m, 1F, CF), −151.7 bis −151.9 (m, 1F, CF), −155.1 bis −155.3 (m, 1F, CF).

6.5.40 Synthese von (Perfluornaphthalin-2-yl)methanol (**28**)

Schema 56: Darstellung des Alkohols **28** mittels Reduktion von Verbindung **27** mit Boran-Dimethylsulfidaddukt.

Die Reduktion des Carbonsäure-Derivats **27** erfolgte nach der in Kapitel 6.5.28 beschriebenen Prozedur, wobei **28** (0.40 g, 1.3 mmol) in abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) gelöst und mit Boran-Dimethylsulfidaddukt (0.38 mL, 4.0 mmol) zur Reaktion gebracht wurde. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM).

**Ausbeute:** 0.25 g (0.88 mmol) = 68 %.

**Charakterisierung:** farbloser, kristalliner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 4.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (br, 1H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 147.0-146.9 (m, 1C, CF), 141.6-141.5 (m, 1C, CF), 140.6-140.5 (m, 1C, CF), 140.1 (s, 1C, CF), 138.7 (s, 1C, CF), 119.6-118.2 (m, 1C, CF), 117.8-116.5 (m, 1C, CF), 112.4 (s, 1C, C), 108.5-108.4 (m, 1C, CCH<sub>2</sub>), 105.8 (s, 1C, C), 104.4 (s, 1C, CH<sub>2</sub>).

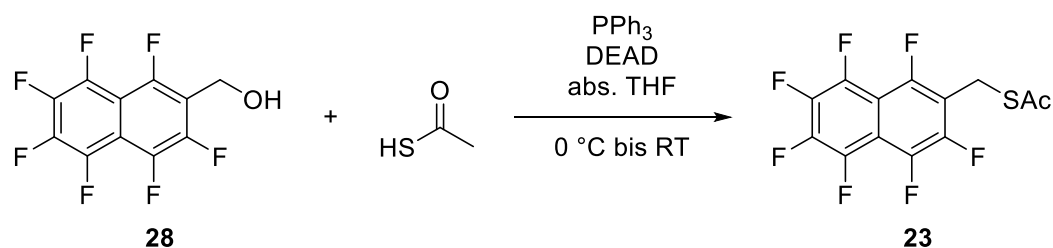
**<sup>19</sup>F-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = -122.4 bis -122.7 (m, 1F, CF), -139.9 bis -140.0 (m, 1F, CF), -143.6 bis -144.0 (m, 1F, CF), -145.6 bis -146.0 (m, 1F, CF), -148.5 bis -148.9 (m, 1F, CF), -152.6 bis -152.8 (m, 1F, CF), -155.2 bis -155.4 (m, 1F, CF).

**GC-MS** (EI):  $\text{rt}$  = 9.3 min,  $m/z$  gefunden (berechnet) = 253.9, [M-CH<sub>2</sub>OH] (254.1).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3325 (br), 1651 (m), 1506 (w), 1438 (m), 1399 (vs), 1272 (w), 1223 (vw), 1175 (m), 1116 (w), 1039 (m), 970 (s), 912 (s), 776 (w), 669 (w).

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM): 0.26.

## 6.5.41 Synthese von PFN-CS (23)



Schema 57: MITSUNOBU-Reaktion von Verbindung **28** mit Thioessigsäure für die Darstellung von **23**.

Zielverbindung **23** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[239]</sup>

Alkohol-Derivat **28** (0.10 g, 0.35 mmol) und Triphenylphosphan (0.14 g, 0.53 mmol) wurden in abs. THF (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es folgte die Zugabe einer 40 %igen Lösung von Azodicarbonsäurediethylester (DEAD, 0.23 g, 0.53 mmol) in Toluol sowie Thioessigsäure (0.03 mL, 0.42 mmol). Das Kältebad wurde entfernt und der Ansatz rührte über Nacht bei RT. Im Folgenden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 2:1) an Kieselgel aufgereinigt.

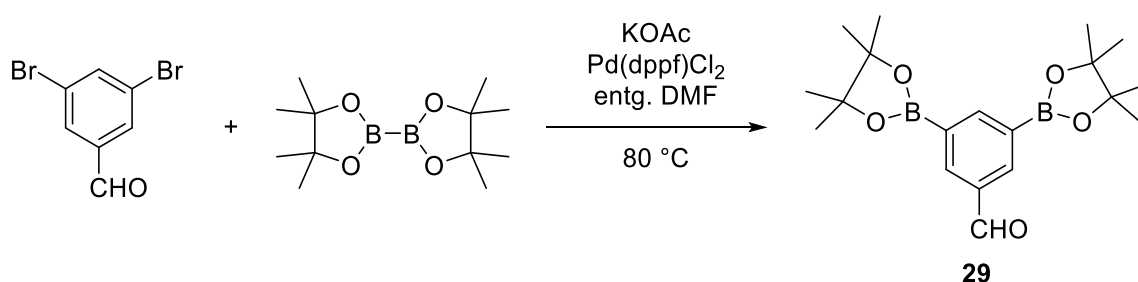
<b>Ausbeute:</b>	0.04 g (0.12 mmol) = 33 %.
<b>Charakterisierung:</b>	farbloser, kristalliner Feststoff.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz):	δ/ppm = 4.36 (s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 2.38 (s, 3H, <u>CH</u> <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 126 MHz):	δ/ppm = 193.3 (s, 1C, <u>CO</u> ), 146.2-146.1 (m, 1C, <u>CF</u> ), 141.3-141.2 (m, 1C, <u>CF</u> ), 140.5-140.4 (m, 1C, <u>CF</u> ), 139.8 (s, 1C, <u>CF</u> ), 138.7 (s, 1C, <u>CF</u> ), 119.6-118.2 (m, 1C, <u>CF</u> ), 117.8-116.5 (m, 1C, <u>CF</u> ), 114.4 (s, 1C, <u>C</u> ), 110.9 (s, 1C, <u>CCH</u> <sub>2</sub> ), 107.8 (s, 1C, <u>C</u> ), 30.2 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 20.6 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	δ/ppm = -119.0 bis -119.3 (m, 1F, <u>CF</u> ), -136.9 bis -137.0 (m, 1F, <u>CF</u> ), -143.7 bis -145.0 (m, 1F, <u>CF</u> ), -145.8 bis -146.1 (m, 1F, <u>CF</u> ), -148.5 bis -148.7 (m, 1F, <u>CF</u> ), -153.1 bis -153.2 (m, 1F, <u>CF</u> ), -155.3 bis -155.4 (m, 1F, <u>CF</u> ).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 14.0 min, <i>m/z</i> gefunden (berechnet) = 358.1 (358.1).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2997$  (vw), 1689 (s), 1652 (s), 1527 (w), 1495 (m), 1444 (s), 1398 (vs), 1357 (w), 1177 (s), 1108 (m), 951 (vs), 864 (m), 803 (m), 776 (s), 744 (w).

**Schmelzpunkt:** 30.4 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert (DCM/*n*-Hexan, 1:2):** 0.50.

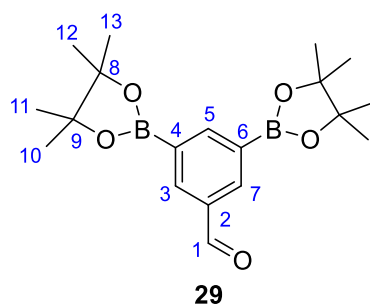
#### 6.5.42 Synthese der Verbindung 3,5-Bis(BPin)benzaldehyd (**29**)



*Schema 58:* Darstellung der Synthese von Verbindung **29** durch Umsetzung von 3,5-Dibrombenzaldehyd mit B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> unter Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>-Katalyse.

Die Reaktion wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.<sup>[241]</sup> 3,5-Dibrombenzaldehyd (2.00 g, 7.58 mmol), B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> (4.81 g, 19.0 mmol) und trockenes Kaliumacetat (4.46 g, 45.5 mmol) wurden vorgelegt und fünf Minuten im ÖPV getrocknet. Anschließend wurde abs. DMF (40 mL) hinzugefügt und das Gemisch 15 min mit Argon entgast. Der Ansatz wurde im Folgenden mit Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.88 g, 1.2 mmol) versetzt, woraufhin die Reaktion bei 80 °C rührte. Nach 18.5 h wurde die Reaktion mit 50 mL Wasser beendet und nach der Zugabe gesättigter Natriumchlorid-Lösung mit DCM extrahiert. Eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Eluent: EE) und einer anschließenden Gradientensublimation bei 130 °C im UHV für 23 h lieferte das Produkt **29** als Reinstoff (2.03 g, 5.67 mmol). Die Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind identisch zu denen in der Literatur.<sup>[378]</sup>

**Ausbeute:** 2.03 g (5.67 mmol) = 75 %, (Lit.:<sup>[378]</sup> 71 %)

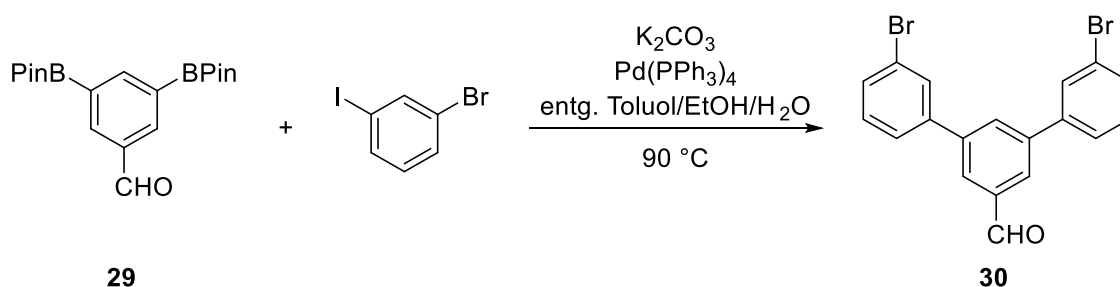


**Charakterisierung:** farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 10.06 (s, 1H, H1), 8.49 (t, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, 1H, H5), 8.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, 2H, H3, H7), 1.36 (s, 24H, H10-H13).

**R<sub>f</sub>-Wert** (EE): 0.64.

#### 6.5.43 Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-bromphenyl)benzaldehyd (**30**)



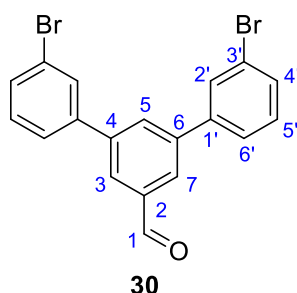
*Schema 59:* Synthese von Verbindung **30** durch Umsetzung von **29** mit 3-Bromiodbenzol mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator.

Die nachfolgende Kupplungsreaktion wurde nach einer Synthesevorschrift von ZHANG *et al.* durchgeführt.<sup>[242]</sup>

Der Aldehyd **29** (1.02 g, 2.89 mmol) und 3-Bromiodbenzol (1.64 g, 5.80 mmol) wurden in Toluol (60 mL), sowie Ethanol (30 mL) gelöst, mit einer Kaliumcarbonat-Lösung (30 mL, 2 M) versetzt und das Gemisch etwa 45 min mit Argon entgast. Anschließend wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.33 g, 0.29 mmol) hinzugefügt und die Reaktion auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur rührte das Gemisch 41 h, woraufhin es zweimal mit je 40 mL EE extrahiert wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, einer Aufreinigung mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM, 1:1) und einer Gradientensublimation bei 200 °C im UHV für 2 h konnte das Produkt **30** isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.93 g (2.2 mmol) = 75 %.



**Charakterisierung:** farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 10.15 (s, 1H, H1), 8.06 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 2H, H3 und H7), 7.97 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 1H, H5), 7.81 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 2H, H2'), 7.60 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 2H, H4'), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.6 Hz, 2H, H6'), 7.37 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 2H, H5').

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 191.9 (s, 1C, C1), 141.7 (s, 2C, C4 und C6), 141.6 (s, 2C, C1'), 137.7 (s, 1C, C2), 131.7 (s, 1C, C5), 131.4 (s, 2C, C4'), 130.7 (s, 2C, C5'), 130.4 (s, 2C, C2'), 127.7 (s, 2C, C3 und C7), 126.0 (s, 2C, C6'), 123.4 (s, 2C, C3').

**GC-MS** (EI): *rt* = 18.5 min, *m/z* für ([M-Br]) gefunden (berechnet) = 335.9 (336.2).

**EA:** gefunden/% (berechnet/%): C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O; C 54.89 (54.84), H 2.80 (2.91).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3060 (vw), 2850 (vw), 1700 (s), 1590 (m), 1560 (m), 1480 (m), 1450 (w), 1380 (s), 1330 (m), 1250 (m), 1170 (m), 1080 (m), 1060 (m), 999 (w), 930 (s), 868 (s), 789 (m), 773 (vs), 733 (m), 700 (s), 675 (s), 673 (s).

**Schmelzpunkt:** 233 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/DCM, 1:1): 0.35.



7.80 bis 7.75 (m, 2H, H6'), 7.5 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, H5'),  
1.37 (s, 24H, H3''-H6'').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 192.5$  (s, 1C, C1), 142.9 (s, 2C, C4 und C6),  
139.3 (s, 2C, C1'), 137.5 (s, 1C, C2), 134.6 (s, 1C, C5),  
133.7 (s, 2C, C4'), 132.2 (s, 2C, C5'), 130.3 (s, 2C, C2'),  
128.6 (s, 2C, C3 und C7), 127.4 (s, 4C, C3' und C6'), 84.2  
(s, 4C, C1'' und C2''), 25.0 (s, 8C, C3'' bis C6''),

**GC-MS** (EI):  $rt = 24.0$  min,  $m/z$  für ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}]$ ) gefunden (berechnet)  
 $= 428.7$  (428.1).

**HRMS** (MALDI):  $m/z$  gefunden (berechnet) = 510.27406 (510.27434).

**EA**: gefunden/% (berechnet/%):  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{O}_5$ ; C 72.78 (72.97), H 7.32 (7.11).

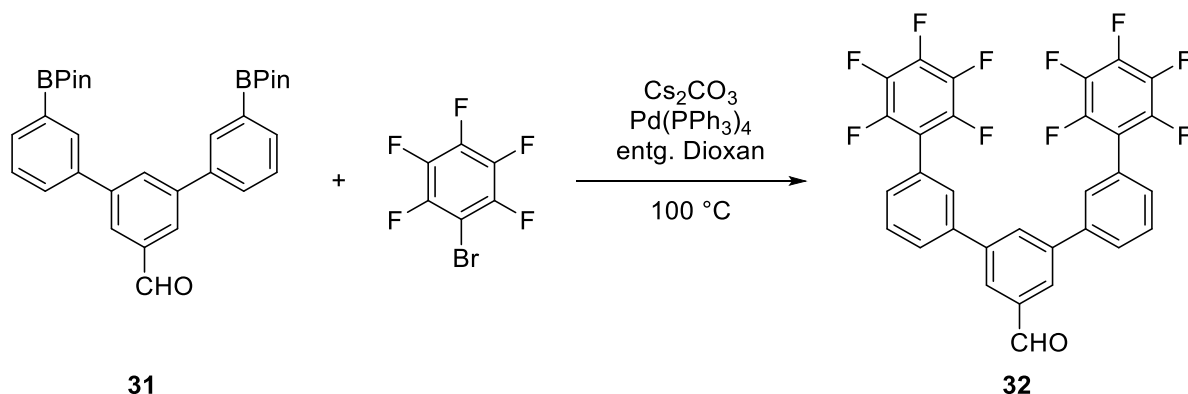
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2970$  (w), 2920 (w), 2850 (w), 1700 (m), 1600  
(w), 1460 (w), 1410 (m), 1380 (m), 1360 (s), 1320 (s),  
1270 (m), 1210 (w), 1170 (m), 1140 (s), 1100 (m), 1080  
(m), 1000 (w), 964 (m), 939 (m), 877 (m), 854 (m), 804  
(m), 704 (vs), 675 (s), 660 (m).

**Schmelzpunkt**: 183 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/EE, 3:1): 0.50.



### 6.5.45 Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-(pentafluorphenyl)phenyl)benzaldehyd (**31**)

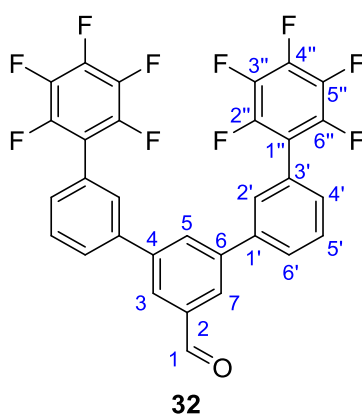


Schema 61: Reaktion von Verbindung **31** mit Pentafluorbrombenzol in Anwesenheit von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .

Die SUZUKI-Kupplungsreaktion zu Verbindung **32** wurde in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Prozedur durchgeführt.<sup>[243]</sup>

Edukt **31** (1.32 g, 2.59 mmol) wurde gemeinsam mit Pentafluorbrombenzol (1.28 g, 5.18 mmol) und Cäsiumcarbonat (5.06 g, 15.5 mmol) in abs. Dioxan (45 mL) vorgelegt und der Ansatz 15 min mit Argon entgast. Daraufhin wurde  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (0.30 g, 0.26 mmol) hinzugegeben und das Gemisch 18 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet und dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Eluent: DCM/*n*-Hexan, 2:1) konnte das Produkt **32** isoliert werden.

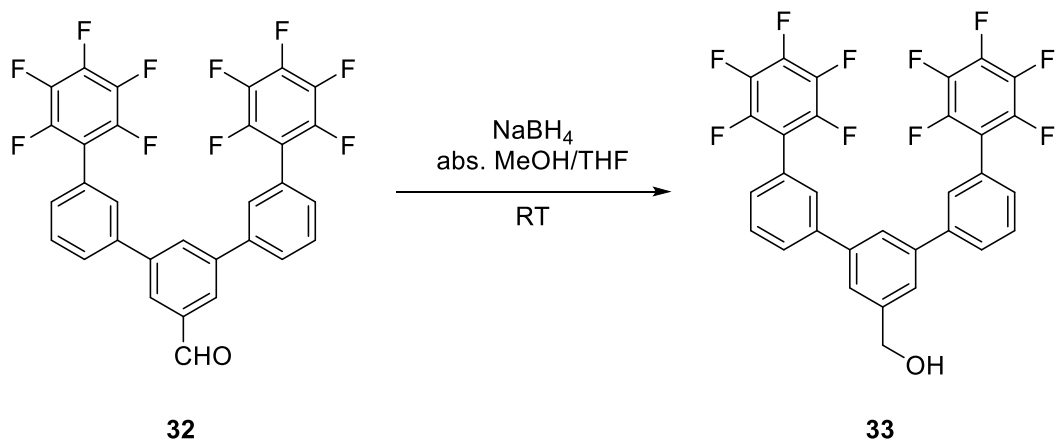
**Ausbeute:** 1.06 g (1.80 mmol) = 69 %.



**Charakterisierung:** farbloses Pulver.

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz):	$\delta$ /ppm = 10.17 (s, 1H, <u>H1</u> ), 8.12 (d, <sup>4</sup> J <sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 2H, <u>H3</u> und <u>H7</u> ), 8.07 (m, 1H, <u>H5</u> ), 7.78 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2H, <u>H2'</u> ), 7.72 (m, 2H, <u>H4'</u> ), 7.66 bis 7.63 (m, 2H, <u>H5'</u> ), 7.49 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 2H, <u>H6'</u> ).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 126 MHz):	$\delta$ /ppm = 192.0 (1C, <u>C1</u> ), 144.4 (m, 4C, <u>C2''</u> und <u>C6''</u> ), 142.3 (s, 2C, <u>C4</u> und <u>C6</u> ), 140.8 (m, 2C, <u>C4''</u> ), 140.4 (s, 1C, <u>C2</u> ), 138.1 (m, 4C, <u>C3''</u> und <u>C5''</u> ), 137.8 (s, 1C, <u>C5</u> ), 132.0 (s, 2C, <u>C3</u> und <u>C7</u> ), 130.1 (s, 4C, <u>C1'</u> und <u>C3'</u> ), 129.7 (s, 2C, <u>C5'</u> ), 129.2 (s, 2C, <u>C6'</u> ), 128.4 (s, 2C, <u>C4'</u> ), 127.8 (s, 2C, <u>C2'</u> ), 127.5 (s, 2C, <u>C1''</u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 471 MHz):	$\delta$ /ppm = -142.8 bis -142.9 (m, 2F, <u>CF</u> ), -154.7 bis -154.8 (m, 1F, <u>F4''</u> ), -161.7 bis -161.8 (m, 2F, <u>CF</u> ).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 22.5 min, <i>m/z</i> gefunden (berechnet) = 591.0 (590.42).
<b>EA:</b> gefunden/% (berechnet/%):	C <sub>31</sub> H <sub>12</sub> F <sub>10</sub> O; C 62.15 (63.06), H 2.09 (2.05).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}$ /cm <sup>-1</sup> = 3050 (vw), 2800 (vw), 2720 (vw), 1700 (s), 1650 (m), 1600 (vw), 1580 (w), 1560 (vw), 1530 (s), 1490 (s), 1480 (vs), 1410 (m), 1380 (s), 1340 (m), 1320 (m), 1270 (w), 1250 (w), 1190 (m), 1160 (s), 1100 (m), 1080 (vs), 1060 (vs), 985 (vs), 930 (m), 897 (m), 862 (vs), 798 (m), 769 (s), 735 (m), 694 (vs), 665 (vs).
<b>Schmelzpunkt:</b>	169 °C.
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/DCM, 2:1):	0.38.

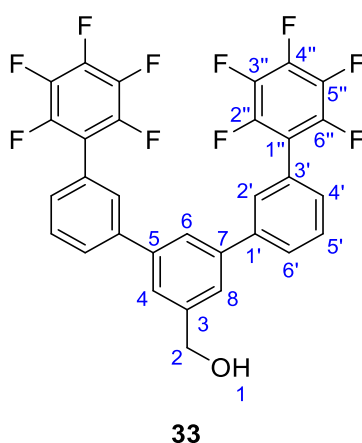
### 6.5.46 Synthese der Verbindung 3,5-Bis(3-(pentafluorphenyl)phenyl)benzylalkohol (33)



Schema 62: Schematische Darstellung der Reduktion des Aldehyds **32** zum Alkohol **33** mit Natriumborhydrid.

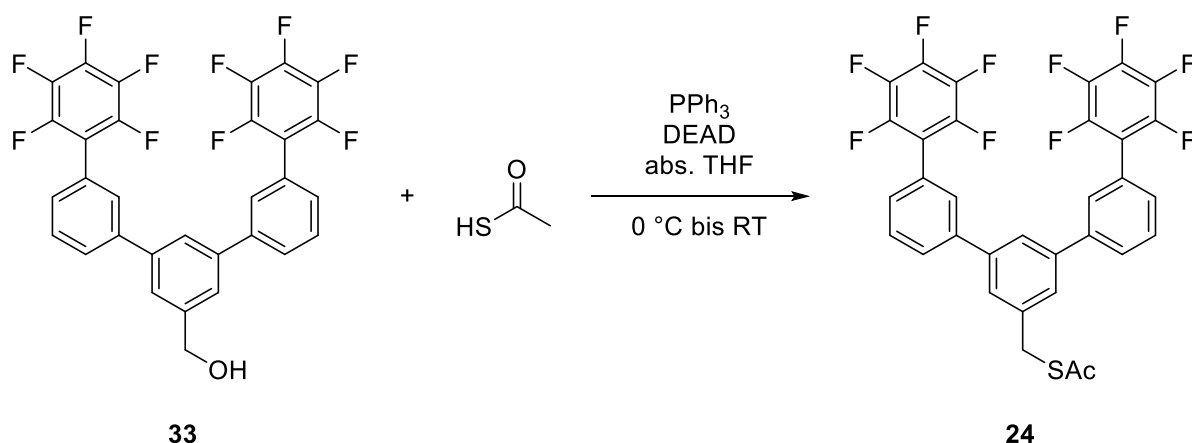
Verbindung **32** (0.90 g, 1.5 mmol) wurde in abs. THF (20 mL) gelöst und mit Natriumborhydrid (0.09 g, 2.3 mmol) versetzt. Die Reaktion rührte 18 h bei RT. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 10 mL Wasser versetzt und mit Schwefelsäure (2 M) angesäuert. Ein brauner Niederschlag wurde abfiltriert. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM), konnte der Alkohol **33** als Reinstoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 0.84 g (1.4 mmol) = 93 %



**Charakterisierung:** farbloses Pulver.

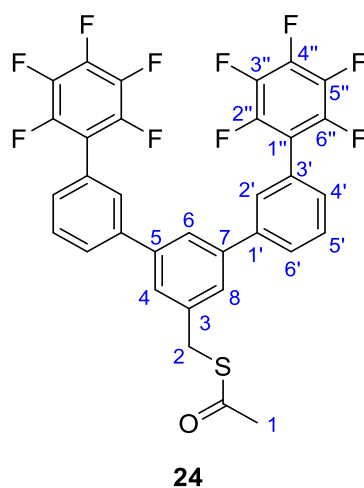
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz):	$\delta$ /ppm = 7.76 bis 7.73 (m, 3H, <u>H4</u> und <u>H6</u> und <u>H8</u> ), 7.69 bis 7.68 (m, 2H, <u>H2'</u> ), 7.63 bis 7.58 (m, 4H, <u>H4'</u> und <u>H6'</u> ), 7.45 bis 7.42 (m, 2H, <u>H5'</u> ), 4.86 (s, 2H, <u>CH<sub>2</sub></u> ).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 126 MHz):	$\delta$ /ppm = 145.5-143.2 (m, 4C, <u>C2''</u> und <u>C6''</u> ), 142.5 (s, 1C, <u>C3</u> ), 141.6 (s, 2C, <u>C5</u> und <u>C7</u> ), 141.5 (s, 2C, <u>C1'</u> ), 141.3-139.6 (m, 2C, <u>C4''</u> ), 139.2-136.8 (m, 4C, <u>C3''</u> und <u>C5''</u> ), 129.4 (s, 4C, <u>C2'</u> und <u>C3'</u> ), 129.2 (s, 2C, <u>C5'</u> ), 128.4 (s, 2C, <u>C4'</u> ), 127.2 (s, 2C, <u>C4</u> und <u>C8</u> ), 125.7 (s, 1C, <u>C6</u> ), 125.3 (s, 2C, <u>C6'</u> ), 116.4-115.7 (m, 2C, <u>C1''</u> ), 65.3 (s, 1C, <u>C2</u> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz):	$\delta$ /ppm = -142.8 bis -142.9 (m, 4F, <u>CF</u> ), -155.1 bis -155.2 (m, 2F, <u>F4''</u> ), -161.9 bis -162.1 (m, 4F, <u>CF</u> ).
<b>GC-MS</b> (EI):	rt = 18.2 min, $m/z$ gefunden (berechnet) = 591.8 (592.4).
<b>HRMS</b> (MALDI):	$m/z$ gefunden (berechnet) = 592.08673 (592.08795).
<b>EA</b> : gefunden/% (berechnet/%):	C <sub>31</sub> H <sub>12</sub> F <sub>10</sub> O; C 62.15 (63.06), H 2.09 (2.05).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}$ /cm <sup>-1</sup> = 3260 (vw), 1650 (vw), 1580 (vw), 1530 (m), 1500 (s), 1460 (m), 1380 (w), 1320 (vw), 1170 (vw), 1070 (m), 1050 (m), 987 (vs), 943 (w), 901 (w), 858 (m), 800 (m), 768 (m), 739 (w), 694 (s), 660 (m).
<b>Schmelzpunkt</b> :	196 °C.
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> (DCM):	0.48.

6.5.47 Synthese von FlyTrap (**24**)

Schema 63: Substitution der Hydroxylgruppe am Alkohol **33** durch eine acetylgeschützte Thiol-Gruppe via Mitsunobu-Reaktion mit Triphenylphosphan, DEAD und Thioessigsäure.

Die Synthese der Zielverbindung **24** erfolgte über eine MITSUNOBU-Reaktion, wie in Kapitel 6.5.41 beschrieben.

Edukt **33** (0.40 g, 0.61 mmol) wurde mit Triphenylphosphan (0.24 g, 0.92 mmol) in abs. THF (10 mL) vorgelegt und mit DEAD (0.40 g, 0.92 mmol, 40 % in Toluol) sowie Thioessigsäure (0.06 g, 0.73 mmol) versetzt. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM).



**Ausbeute:** 0.36 g (0.55 mmol) = 90 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.66 bis 7.63 (m, 2H, H2'), 7.60 (t, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 1H, H6), 7.58 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2H, H4 und H8), 7.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2H, H5'), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.69 Hz, 2H,

$\underline{\text{H4}}'$ ), 7.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\underline{\text{H6}}'$ ), 4.18 (s, 2H,  $\underline{\text{H2}}$ ), 2.31 (s, 3H,  $\underline{\text{H1}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 194.9$  (s, 1C, CO), 145.2-143.0 (m, 4C,  $\underline{\text{C2}}''$  und  $\underline{\text{C6}}''$ ), 141.4 (s, 1C,  $\underline{\text{C3}}$ ), 141.2 (s, 2C,  $\underline{\text{C5}}$  und  $\underline{\text{C7}}$ ), 139.1 (s, 2C,  $\underline{\text{C1}}'$ ), 138.8-136.6 (m, 2C,  $\underline{\text{C4}}''$ ), 133.1-133.0 (m, 4C,  $\underline{\text{C3}}''$  und  $\underline{\text{C5}}''$ ), 129.2 (s, 2C,  $\underline{\text{C2}}'$ ), 129.1 (s, 2C,  $\underline{\text{C3}}'$ ), 128.9 (s, 2C,  $\underline{\text{C5}}'$ ), 128.2 (s, 2C,  $\underline{\text{C4}}'$ ), 127.0 (s, 2C,  $\underline{\text{C4}}$  und  $\underline{\text{C8}}$ ), 126.9 (s, 1C,  $\underline{\text{C6}}$ ), 125.2 (s, 2C,  $\underline{\text{C6}}'$ ), 115.8-115.4 (m, 2C,  $\underline{\text{C1}}''$ ), 33.3 (s, 1C,  $\underline{\text{C2}}$ ), 30.3 (s, 1C,  $\underline{\text{C1}}$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -142.8$  bis  $-142.9$  (m, 4F,  $\underline{\text{CF}}$ ),  $-155.1$  bis  $-155.2$  (m, 2F  $\underline{\text{CF}}$ ),  $-161.9$  bis  $-162.1$  (m, 4F,  $\underline{\text{CF}}$ ).

**GC-MS** (EI): rt = 14.9 min,  $m/z$  für  $([\text{M-H}]^-)$  gefunden (berechnet) = 649.0 (649.5).

**HRMS** (MALDI):  $m/z$  für  $([\text{M+H}]^+)$  gefunden (berechnet) = 651.08349 (651.08400).

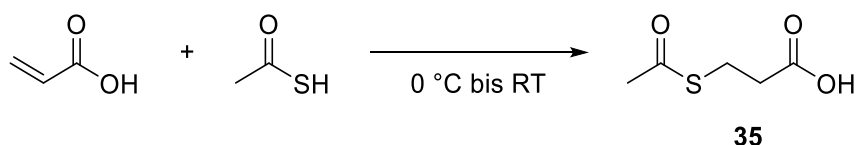
**EA**: gefunden/% (berechnet/%):  $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{OS}$ ; C 60.85 (60.93), H 2.65 (2.48), S 5.65 (4.93).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3070$  (vw), 1690 (m), 1650 (w), 1609 (w), 1581 (w), 1524 (m), 1490 (s), 1479 (s), 1401 (m), 1356 (w), 1135 (m), 1096 (m), 1064 (m), 980 (vs), 945 (s), 899 (m), 875 (m), 864 (m), 805 (s), 773 (s), 727 (m), 696 (s), 667 (w).

**Schmelzpunkt**: 162 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (DCM): 0.92.

### 6.5.48 Synthese von 3-(Acetylthio)propansäure (35)



Schema 64: Darstellung von Molekül **35** durch eine lösungsmittelfreie Reaktion von Acrylsäure mit Thioessigsäure.

Die Synthese von Verbindung **35** erfolgte nach einer Vorschrift von CRICH *et al.*<sup>[264]</sup>

Zu auf 0 °C gekühlter Acrylsäure (5.5 mL, 80 mmol) wurde Thioessigsäure (5.4 mL, 78 mmol) getropft und der Ansatz bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Verbindung **35** konnte ohne weitere Aufarbeitung als farbloser Feststoff erhalten werden. Das gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entsprach der Literatur.<sup>[379]</sup>

**Ausbeute:** 11 g (74 mmol) = 95 %, (Lit.:<sup>[264]</sup> 99 %).

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$ /ppm = 8.74 (s, br, 1H, -COOH), 3.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, -S-CH<sub>2</sub>-), 2.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOH), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 6.5.49 Synthese von 3-Acetylthio-*N*-(*N*-methylphthalimid-5-yl)propanamid (36)



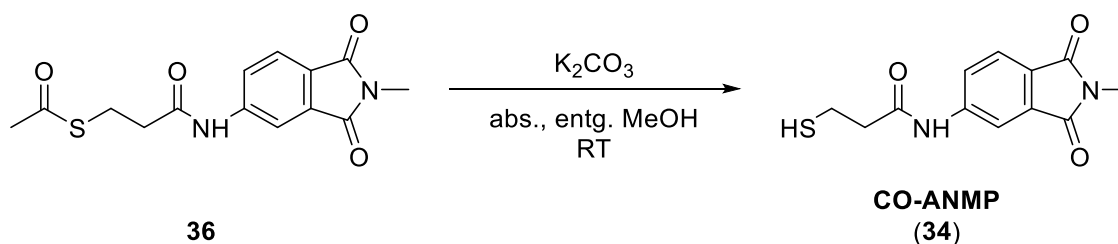
Schema 65: Herstellung des Acetyl-geschützten Moleküls **36** durch Reaktion von **35** mit Oxalylchlorid und 4-ANMP.

Die Herstellung des Intermediats **36** erfolgte in Anlehnung an eine Synthese von WASA *et al.*<sup>[265]</sup> Edukt **35** (1.0 g, 6.7 mmol) wurde in abs. DCM (10 mL) suspendiert und mit Oxalylchlorid (1.2 mL, 13 mmol) und abs. Pyridin (0.21 mL, 2.6 mmol) versetzt. Nachdem der Ansatz für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in abs. THF (20 mL) aufgenommen. 4-ANMP (1.1 g, 6.1 mmol) sowie Triethylamin (0.93 mL, 6.7 mmol) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 28.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte mit Wasser. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit EE/DCM (1:3) als Eluenten aufgereinigt.

<b>Ausbeute:</b>	0.55 g (1.8 mmol) = 27 %.
<b>Charakterisierung:</b>	schwachgelber Feststoff.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (DMSO-<math>d_6</math>, 500 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm}$ = 10.56 (s, 1H, <u>NH</u> ), 8.19-8.18 (m, 1H, <u>CH</u> ), 7.85-7.74 (m, 2H, <u>CH</u> ), 3.10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, <u>CH<sub>2</sub></u> ), 3.01 (s, 3H, N- <u>CH<sub>3</sub></u> ), 2.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, <u>CH<sub>2</sub></u> ), 2.31 (s, 3H, CO- <u>CH<sub>3</sub></u> ).
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> (DMSO-<math>d_6</math>, 126 MHz):</b>	$\delta/\text{ppm}$ = 195.4 (s, 1C, <u>CO-CH<sub>3</sub></u> ), 170.12 (s, 1C, <u>CO-NH</u> ), 167.78 (s, 1C, <u>CO-NCH<sub>3</sub></u> ), 167.64 (s, 1C, <u>CO-NCH<sub>3</sub></u> ), 144.25 (s, 1C, <u>C-NH</u> ), 133.36 (s, 1C, Ar- <u>C</u> ), 125.65 (s, 1C, Ar- <u>C</u> ), 124.09 (s, 1C, <u>CH</u> ), 122.99 (s, 1C, <u>CH</u> ), 112.59 (s, 1C, <u>CH</u> ), 36.15 (s, 1C, <u>CH<sub>2</sub>-CO</u> ), 30.53 (s, 1C, <u>CH<sub>3</sub>-CO</u> ), 24.01 (s, 1C, <u>CH<sub>2</sub>-S</u> ), 23.71 (s, 1C, <u>CH<sub>3</sub>-N</u> ).
<b>MS (ESI):</b>	$m/z$ für ( $[\text{M-H}]^-$ ) gefunden (berechnet) = 305.39 (305.33).
<b>HRMS (MALDI):</b>	$m/z$ für ( $[\text{M+H}]^+$ ) gefunden (berechnet) = 307.07479 (307.07470).
<b>IR (ATR):</b>	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3343 (m), 1685 (s), 1673 (s), 1632 (m), 1558 (m), 1490 (w), 1449 (w), 1416 (m), 1379 (m), 1360 (w), 1293 (w), 1282 (w), 1258 (w), 1238 (m), 1184 (w), 1136 (w), 1099 (m), 977 (s), 940 (w), 892 (w), 863 (m), 798 (w), 745 (s), 672 (s).
<b>Schmelzpunkt:</b>	207 °C.
<b><math>R_f</math>-Wert (EE/DCM, 1:3):</b>	0.33.



6.5.50 Synthese von 3-Mercapto-*N*-(*N*'-methylphthalimid-5-yl)propanamid (**34**)

Schema 66: Entschützung von Verbindung **36** mit Kaliumcarbonat.

Verbindung **36** (0.04 g, 0.13 mmol) wurde in MeOH (10 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (0.02 g, 0.14 mmol) zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur rührte, wurde 1 M Salzsäure (2 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Eluent: EE).

**Ausbeute:** 0.02 g (0.08 mmol) = 58 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 10.57 (s, 1H, NH), 8.16-8.15 (m, 1H, CH), 7.83-7.78 (m, 2H, CH), 3.03 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.82-2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.72-2.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 1H, SH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 170.4 (s, 1C, CO-NH), 167.8 (s, 1C, CO-NCH<sub>3</sub>), 167.7 (s, 1C, CO-NCH<sub>3</sub>), 144.4 (s, 1C, C-NH), 133.4 (s, 1C, Ar-C), 125.6 (s, 1C, Ar-C), 124.1 (s, 1C, CH), 123.0 (s, 1C, CH), 112.6 (s, 1C, CH), 23.7 (s, 1C, CH<sub>2</sub>-S), 19.4 (s, 1C, CH<sub>3</sub>-N).

**MS** (ESI): *m/z* für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 263.36 (263.30).

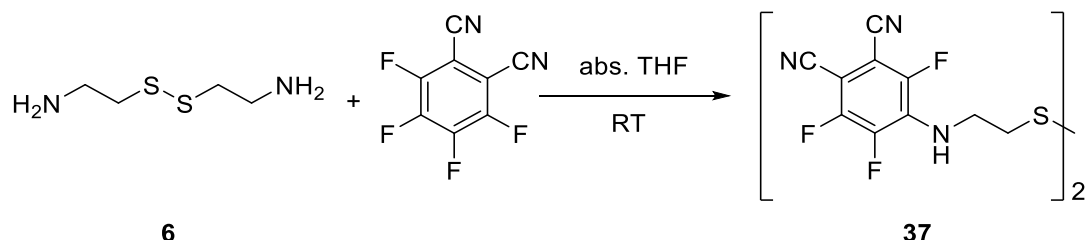
**HRMS** (MALDI): *m/z* für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 265.06462 (265.06414).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3340 (m), 3067 (vw), 2937 (vw), 1768 (w), 1686 (s), 1604 (m), 1559 (m), 1482 (w), 1447 (m), 1425 (m), 1374 (s), 1342 (m), 1303 (w), 1250 (m), 1230 (m), 1178 (w), 1133 (w), 1083 (m), 1011 (m).

**Schmelzpunkt:** 225 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert (EE):** 0.75.

### 6.5.51 Perfluorphthalonitril-Derivat (37)



Schema 67: Darstellung von **37** durch Umsetzung von Cystamin (**6**) mit Tetrafluorphthalsäuredinitril.

Die Herstellung des Cystamin-Derivats **37** erfolgte nach der in Kapitel 6.5.9 beschriebenen Prozedur, wobei **6** (0.50 g, 3.3 mmol) mit Tetrafluorphthalsäuredinitril (1.5 g, 7.3 mmol) in abs. THF (40 mL) zur Reaktion gebracht wurde. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Diethylether).

**Ausbeute:** 0.54 g (1.1 mmol) = 33 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ /ppm = 4.95 (s, br, 2H, NH), 3.92 - 3.88 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-NH-), 2.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$ /ppm = -124.66 bis -124.78 (m, 2F), -129.65 bis -129.76 (m, 2F), -144.78 bis -144.93 (m, 2F).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 150.2, 148.9, 141.7, 132.2, 110.1, 109.7, 100.1, 90.4, 43.4, 37.8.

**MS** (ESI):  $m/z$  für ([M-H]<sup>-</sup>) gefunden (berechnet) = 510.97 (511.45).

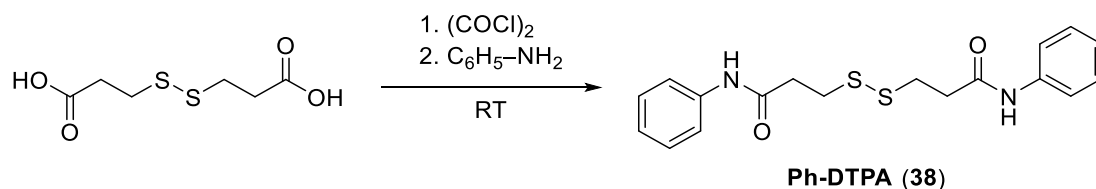
**HRMS** (MALDI):  $m/z$  für ([M+H]<sup>+</sup>) gefunden (berechnet) = 535.01975 (535.02048).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3332 (m), 2231 (w), 1612 (s), 1533 (s), 1500 (s), 1448 (m), 1421 (m), 1400 (m), 1358 (m), 1308 (m), 1294 (m), 1194 (m), 1167 (m), 1107 (m), 962 (m), 937 (s), 717 (w).

**Schmelzpunkt:** 113 °C.

**Rf-Wert** (Diethylether): 0.83.

### 6.5.52 Synthese von Ph-DTPA (38)



Schema 68: Reaktion von 3,3'-Dithiodipropionsäure mit Oxalylchlorid und anschließende Umsetzung mit Anilin.

Die Synthese von **38** wurde von KHALAJ *et al.* adaptiert.<sup>[312]</sup>

3,3'-Dithiodipropionsäure (0.50 g, 2.4 mmol) wurde in abs. DCM (10 mL) suspendiert und Oxalylchlorid (0.61 mL, 7.1 mmol) sowie abs. Pyridin (0.10 mL, 1.2 mmol) zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 3 h wurde das Lösungsmittel entfernt und durch abs. THF (20 mL) ersetzt. Hünig-Base (0.81 mL, 4.8 mmol) und Anilin (0.65 mL, 7.1 mmol) wurden zugegeben. Die Reaktion wurde für weitere 17 h gerührt, anschließend mit Wasser beendet und mit DCM extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde im Vakuum abdestilliert und das resultierende Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (1. Eluent: DCM/EE, 2:1; 2. Eluent: DCM/EE, 4:1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit denen, die in der Literatur berichtet wurden.<sup>[380]</sup>

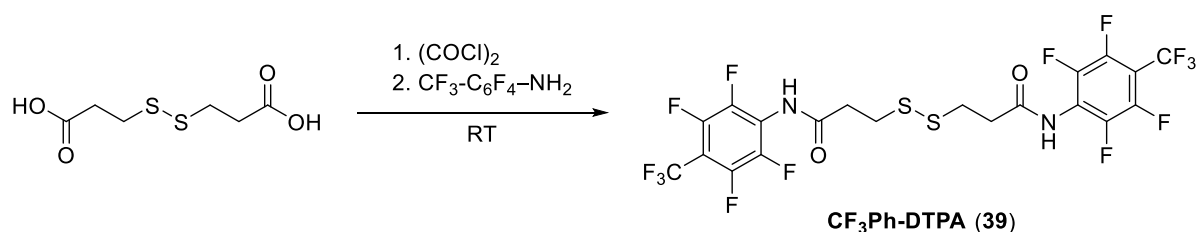
**Ausbeute:** 0.38 g (1.1 mmol) = 44 %.

**Charakterisierung:** hellgelber Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 10.01 (s, br, 2H, NH), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4H, CH), 7.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 4H, CH), 7.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH), 3.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-NH-), 2.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-).

**Rf-Wert** (DCM/EE, 2:1): 0.68.

**Rf-Wert** (DCM/EE, 4:1): 0.43.

6.5.53 Synthese von CF<sub>3</sub>Ph-DTPA (39)

Schema 69: Darstellung des Zielmoleküls **38** durch Reaktion von 3,3'-Dithiodipropionsäure mit Oxalylchlorid und 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorbenzotrifluorid.

**39** wurde nach der für die Synthese von **38** (Kapitel 6.5.52) beschriebenen Methode hergestellt durch Umsetzung von 3,3'-Dithiodipropionsäure (0.14 g, 0.68 mmol) und Oxalylchlorid (0.18 mL, 2.1 mmol) sowie abs. Pyridin (0.05 mL, 0.06 mmol) in abs. DCM (10 mL), gefolgt von der Reaktion des erhaltenen Säurechlorids mit 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorbenzotrifluorid (0.21 mL, 1.5 mmol) und Hünig-Base (0.23 mL, 1.4 mmol) in abs. THF (10 mL). Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EE, 2:1).

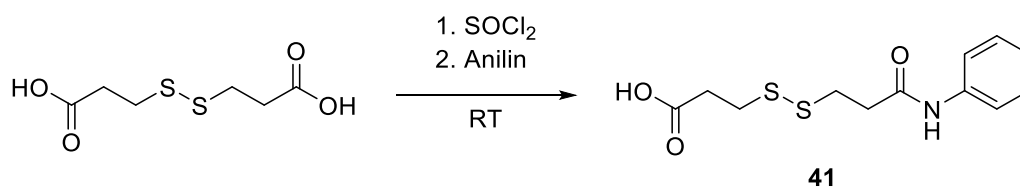
<b>Ausbeute:</b>	0.19 g (0.30 mmol) = 30 %.
<b>Charakterisierung:</b>	farbloser Feststoff.
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz):	δ/ppm = 10.62 (s, br, 2H, <u>NH</u> ), 3.01 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 4H, - <u>CH</u> <sub>2</sub> -NH-), 2.88 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 4H, -S- <u>CH</u> <sub>2</sub> -).
<b><sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 126 MHz):	δ/ppm = 169.4-169.1 (m, 1C, <u>CO</u> ), 143.9 (d, <sup>3</sup> J <sub>C-H</sub> = 5.8 Hz, 4C, <u>CF</u> ), 142.0 (d, <sup>4</sup> J <sub>C-H</sub> = 3.0 Hz, 4C, <u>CF</u> ), 142.2-117.7 (m, 2C, <u>CF</u> <sub>3</sub> ), 121.8 (s, 2C, <u>C</u> -NH-), 105.0-104.7 (m, 2C, <u>C</u> -CF <sub>3</sub> ), 35.8-33.7 (m, 4C, - <u>CH</u> <sub>2</sub> -NH-), 34.2-32.0 (m, 4C, -S- <u>CH</u> <sub>2</sub> -).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 471 MHz):	δ/ppm = -55.23 (t, <sup>3</sup> J <sub>F-F</sub> = 21.1 Hz, 6F, <u>CF</u> <sub>3</sub> ), -142.57 bis -142.65 (m, 4F, <u>CF</u> ), -142.82 bis -143.04 (m, 4F, <u>CF</u> ).
<b>MS</b> (ESI):	<i>m/z</i> für ([M-H] <sup>-</sup> ) gefunden (berechnet) = 638.84 (639.41).
<b>HRMS</b> (MALDI):	<i>m/z</i> für ([M+H] <sup>+</sup> ) gefunden (berechnet) = 662.98611 (662.98523).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3271$  (w), 1693 (m), 1660 (w), 1542 (w), 1514 (m), 1481 (s), 1412 (m), 1339 (s), 1286 (w), 1242 (m), 1189 (m), 1144 (s), 1010 (s), 957 (s), 875 (m), 717 (m).

**Schmelzpunkt:** 207 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert** (*n*-Hexan/EE, 2:1): 0.29.

### 6.5.54 Synthese von 3-((3-Oxo-3-(phenylamino)propyl)disulfanyl)propionsäure (**41**)



Schema 70: Herstellung des Carbonsäure-Derivats **41** durch Einführung eines Anilin-Substituenten.

**41** wurde ähnlich wie Verbindung **38** (Kapitel 6.5.52) durch Umsetzung von 3,3'-Dithiodipropionsäure (2.2 g, 10 mmol) und Thionylchlorid (1.7 mL, 23 mmol) sowie Pyridin (0.2 mL, 2.4 mmol) in abs. DCM (20 mL), gefolgt von der Umsetzung des resultierenden Säurechlorids mit Anilin (0.31 g, 3.3 mmol) und abs. Pyridin (0.14 mL, 1.7 mmol) in abs. THF (20 mL). Aufreinigung: Gradienten-Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: 100 % *n*-Hexan bis 100 % EE).

**Ausbeute:** 0.50 g (1.8 mmol) = 53 %.

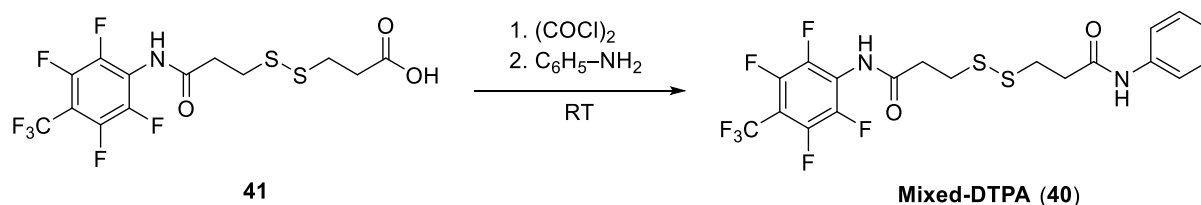
**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 12.35$  (s, br, COOH), 10.00 (s, 1H, NH), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, CH), 7.30-7.27 (m, 2H, CH), 7.04-7.01 (m, 1H, CH), 3.03-2.97 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-NH-), 2.92-2.87 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOH), 2.75-2.71 (m, 2H, -S-CH<sub>2</sub>-), 2.64-2.60 (m, 2H, -S-CH<sub>2</sub>-).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 172.9, 169.1, 139.1, 128.7, 123.2, 119.1, 36.0, 33.6, 33.5, 33.0$ .

<b>MS (ESI):</b>	$m/z$ für $([M+H]^+)$ gefunden (berechnet) = 286.09 (286.38).
<b>HRMS (MALDI):</b>	$m/z$ für $([M+Na]^+)$ , gefunden (berechnet) = 308.03911 (308.03856).
<b>IR (ATR):</b>	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3296 (m), 3034 (br), 1695 (s), 1652 (s), 1600 (m), 1519 (m), 1495 (m), 1436 (m), 1396 (s), 1359 (m), 1312 (m), 1238 (s), 1173 (m), 1071 (w), 920 (s), 812 (m), 744 (s), 688 (s).
<b>Schmelzpunkt:</b>	108 °C.

### 6.5.55 Synthese von Mixed-DTPA (40)



Schema 71: Darstellung des gemischten Disulfids **39**, das sowohl einen elektronenarmen als auch elektronenreichen Aromaten trägt.

**40** wurde entsprechend der Herstellung von Verbindung **38** (Kapitel 6.5.52) durch Reaktion von **41** (0.40 g, 0.94 mmol) und Oxalylchlorid (0.16 mL, 1.9 mmol) sowie abs. Pyridin (0.1 mL, 1.2 mmol) in abs. DCM (15 mL) und anschließender Umsetzung des erhaltenen Säurechlorids mit Anilin (0.17 mL, 1.9 mmol) und Hünig-Base (0.31 mL, 1.9 mmol) in abs. THF (15 mL) synthetisiert. Aufreinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EE, 1:1).

**Ausbeute:** 0.30 g (0.60 mmol) = 64 %.

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 10.63 (s, br, 1H, NH), 10.00 (s, br, 1H, NH), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, CH), 7.28 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.02 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1H, CH), 3.03-3.00 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-NH-), 2.89

	(t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, -S- <u>CH</u> <sub>2</sub> -), 2.74 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, -S- <u>CH</u> <sub>2</sub> -).
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 126 MHz):	$\delta/\text{ppm} = 169.1 \text{ (s, 1C, CO)}$ , 169.0 (s, 1C, <u>CO</u> ), 144.8-141.0 (m, 4C, <u>CF</u> ), 139.1 (s, 1C, <u>C-NH</u> ), 128.7 (s, 2C, <u>CH</u> ), 123.1 (s, 1C, <u>CH</u> ), 121.7-119.8 (m, 2C, <u>CF</u> <sub>3</sub> , <u>C-NH</u> ), 119.1 (s, 2C, <u>CH</u> ), 36.0 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 34.7 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 33.5 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 33.0 (s, 1C, <u>CH</u> <sub>2</sub> ).
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 471 MHz):	$\delta/\text{ppm} = -55.16 \text{ (t, } ^3J_{\text{F-F}} = 21.5 \text{ Hz, 3F, CF3)}$ , -142.50 bis -142.59 (m, 2F, <u>CF</u> ), -142.74 bis -142.95 (m, 2F, <u>CF</u> ).
<b>MS</b> (ESI):	$m/z$ für ([M-H] <sup>-</sup> ) gefunden (berechnet) = 498.95 (499.45).
<b>HRMS</b> (MALDI):	$m/z$ für ([M+K] <sup>+</sup> ), gefunden (berechnet) = 539.00853 (539.00947).
<b>IR</b> (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3306 \text{ (m)}$ , 3246 (m), 3002 (w), 2921 (w), 1701 (m), 1656 (s), 1603 (m), 1534 (m), 1502 (m), 1469 (s), 1441 (m), 1412 (m), 1347 (s), 1233 (s), 1177 (s), 1148 (s), 1006 (s), 957 (m), 880 (m), 753 (m), 721 (s), 697 (s).
<b>Schmelzpunkt:</b>	145 °C.
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b> ( <i>n</i> -Hexan/EE, 1:1):	0.67.





## Literaturverzeichnis

- [1] Poole Jr, C. P. & Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. in (John Wiley & Sons (New Jersey), 2003).
- [2] Li, Q., Wen, Z., Chen, J., Huang, H., Shi, X. & Zhang, Q. Preparation of Controllable Hydroxyapatite Nanoparticles with Abalone Shells. *Mater. Lett.* **236**, 562–565 (2019).
- [3] Sichling, K. Über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale. *Z. Für Phys. Chem.* **77**, 1–57 (1911).
- [4] Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
- [5] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [6] Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
- [7] De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. & Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **339**, 535–539 (2013).
- [8] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **105**, 1103–1170 (2005).
- [9] Bishop, A. R. & Nuzzo, R. G. Self-Assembled Monolayers: Recent Developments and Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 127–136 (1996).
- [10] Singh, M., Kaur, N. & Comini, E. The Role of Self-Assembled Monolayers in Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **8**, 3938–3955 (2020).
- [11] Hollemann, A. F. & Wiberg, N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. in vol. 8 1421–1425 (Walter de Gruyter (Berlin), 2007).
- [12] Atkins, P. W. & de Paula, J. Physikalische Chemie. in vol. 8 723–728 (Oxford University Press (Oxford), 2006).
- [13] Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. in vol. 5 116–117 (Wiley-VCH (Weinheim), 2004).
- [14] Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. in vol. 5 683–686 (Wiley-VCH (Weinheim), 2004).
- [15] Ante, F., Kälblein, D., Zaki, T., Zschieschang, U., Takimiya, K., Ikeda, M., Sekitani, T., Someya, T., Burghartz, J. N. & Kern, K. Contact Resistance and Megahertz Operation of Aggressively Scaled Organic Transistors. *small* **8**, 73–79 (2012).
- [16] Matković, A., Petritz, A., Schider, G., Krammer, M., Kratzer, M., Karner-Petritz, E., Fian, A., Gold, H., Gärtner, M. & Terfort, A. Interfacial Band Engineering of MoS<sub>2</sub>/Gold Interfaces Using Pyrimidine-Containing Self-Assembled Monolayers: Toward Contact-Resistance-Free Bottom-Contacts. *Adv. Electron. Mater.* **6**, 2000110 (2020).
- [17] Waldrip, M., Jurchescu, O. D., Gundlach, D. J. & Bittle, E. G. Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1904576 (2020).
- [18] Brédas, J.-L., Calbert, J. P., da Silva Filho, D. & Cornil, J. Organic Semiconductors: A Theoretical Characterization of the Basic Parameters Governing Charge Transport. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 5804–5809 (2002).

- [19] Abu-Husein, T., Schuster, S., Egger, D. A., Kind, M., Santowski, T., Wiesner, A., Chiechi, R., Zojer, E., Terfort, A. & Zharnikov, M. The Effects of Embedded Dipoles in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3943–3957 (2015).
- [20] Gärtner, M., Sauter, E., Nascimbeni, G., Wiesner, A., Kind, M., Werner, P., Schuch, C., Abu-Husein, T., Asyuda, A., Bats, J. W., Bolte, M., Zojer, E., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers with Distributed Dipole Moments Originating from Bipyrimidine Units. *J. Phys. Chem. C* **124**, 504–519 (2020).
- [21] Fabiano, S., Braun, S., Fahlman, M., Crispin, X. & Berggren, M. Effect of Gate Electrode Work-Function on Source Charge Injection in Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 695–700 (2014).
- [22] Asyuda, A., Gärtner, M., Wan, X., Burkhardt, I., Saßmannshausen, T., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Work Function Engineering of Oxide Substrates. *J. Phys. Chem. C* **124**, 8775–8785 (2020).
- [23] Cornil, D., Olivier, Y., Geskin, V. & Cornil, J. Depolarization Effects in Self-Assembled Monolayers: A Quantum-Chemical Insight. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1143–1148 (2007).
- [24] Bigelow, W., Pickett, D. & Zisman, W. Oleophobic Monolayers: I. Films Adsorbed from Solution in Non-Polar Liquids. *J. Colloid Sci.* **1**, 513–538 (1946).
- [25] Nuzzo, R. G. & Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481–4483 (1983).
- [26] Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y. T., Evall, J., Whitesides, G. M. & Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321–335 (1989).
- [27] Todeschini, M., Bastos da Silva Fanta, A., Jensen, F., Wagner, J. B. & Han, A. Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 37374–37385 (2017).
- [28] Lutes, O. & Schmit, J. Low-Temperature Magnetic Transitions in Dilute Au-Based Alloys with Cr, Mn, and Fe. *Phys. Rev.* **134**, A676–A683 (1964).
- [29] Gafner, G. The Development of 990 Gold—Titanium: Its Production, Use and Properties. *Gold Bull.* **22**, 112–122 (1989).
- [30] Clegg, R. S., Reed, S. M. & Hutchison, J. E. Self-Assembled Monolayers Stabilized by Three-Dimensional Networks of Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2486–2487 (1998).
- [31] Valiokas, R., Östblom, M., Svedhem, S., Svensson, S. C. & Liedberg, B. Thermal Stability of Self-Assembled Monolayers: Influence of Lateral Hydrogen Bonding. *J. Phys. Chem. B* **106**, 10401–10409 (2002).
- [32] Lewis, P. A., Smith, R. K., Kelly, K. F., Bumm, L. A., Reed, S. M., Clegg, R. S., Gunderson, J. D., Hutchison, J. E. & Weiss, P. S. The Role of Buried Hydrogen Bonds in Self-Assembled Mixed Composition Thiols on Au {111}. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10630–10636 (2001).
- [33] Lenk, T., Hallmark, V., Hoffmann, C., Rabolt, J., Castner, D., Erdelen, C. & Ringsdorf, H. Structural Investigation of Molecular Organization in Self-Assembled Monolayers of a Semifluorinated Amidethiol. *Langmuir* **10**, 4610–4617 (1994).
- [34] Clegg, R. S. & Hutchison, J. E. Hydrogen-Bonding, Self-Assembled Monolayers: Ordered Molecular Films for Study of Through-Peptide Electron Transfer. *Langmuir* **12**, 5239–5243 (1996).

- [35] Boal, A. K. & Rotello, V. M. Intra-and Inter Monolayer Hydrogen Bonding in Amide-Functionalized Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles. *Langmuir* **16**, 9527–9532 (2000).
- [36] Gärtner, M., Sauter, E., Nascimbeni, G., Petritz, A., Wiesner, A., Kind, M., Abu-Husein, T., Bolte, M., Stadlober, B. & Zojer, E. Understanding the Properties of Tailor-Made Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Interface Engineering. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28757–28774 (2018).
- [37] Yang, G. & Liu, G. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au (111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8746–8759 (2003).
- [38] Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
- [39] Nuzzo, R. G., Zegarski, B. R. & Dubois, L. H. Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Gold (111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 733–740 (1987).
- [40] Béthencourt, M. I., Srisombat, L., Chinwangso, P. & Lee, T. R. SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates are Inferior to those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols. *Langmuir* **25**, 1265–1271 (2009).
- [41] Tour, J. M., Jones, L., Pearson, D. L., Lamba, J. J., Burgin, T. P., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Parikh, A. N. & Atre, S. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols,  $\alpha,\omega$ -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529–9534 (1995).
- [42] Bashir, A., Iqbal, D., Jain, S. M., Barbe, K., Abu-Husein, T., Rohwerder, M., Terfort, A. & Zharnikov, M. Promoting Effect of Protecting Group on the Structure and Morphology of Self-Assembled Monolayers: Terphenylethanethioactate on Au (111). *J. Phys. Chem. C* **119**, 25352–25363 (2015).
- [43] Park, T.-S., Kang, H.-G., Choi, I.-C., Chung, H.-I., Ito, E., Hara, M. & Noh, J.-G. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Octylthioacetates on Au (111) in Catalytic Tetrabutylammonium Cyanide Solution. *Bull. Korean Chem. Soc.* **30**, 441–444 (2009).
- [44] Jaccob, M., Rajaraman, G. & Totti, F. On the Kinetics and Thermodynamics of S–X (X = H, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, and CN) Cleavage in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylthiols on Au (111). *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1–11 (2012).
- [45] Raiber, K., Terfort, A., Benndorf, C., Krings, N. & Strehblow, H.-H. Removal of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold by Plasma Cleaning. *Surf. Sci.* **595**, 56–63 (2005).
- [46] Kong, L., Chesneau, F., Zhang, Z., Staier, F., Terfort, A., Dowben, P. & Zharnikov, M. Electronic Structure of Aromatic Monomolecular Films: the Effect of Molecular Spacers and Interfacial Dipoles. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22422–22428 (2011).
- [47] Zhang, Z., Wächter, T., Kind, M., Schuster, S., Bats, J. W., Nefedov, A., Zharnikov, M. & Terfort, A. Self-Assembled Monolayers of Perfluoroanthracenylaminoalkane Thiolates on Gold as Potential Electron Injection Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 7308–7319 (2016).
- [48] Sakamoto, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Gao, Y., Fukai, Y., Inoue, Y., Sato, F. & Tokito, S. Perfluoropentacene: High-Performance p–n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8138–8140 (2004).

- [49] Babudri, F., Farinola, G. M., Naso, F. & Ragni, R. Fluorinated Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications: the Role of the Fluorine Atom. *Chem. Commun.* 1003–1022 (2007).
- [50] Zhang, B., Kan, Y.-H., Geng, Y., Duan, Y.-A., Li, H.-B., Hua, J. & Su, Z.-M. An Efficient Strategy for Improving Carrier Transport Performance—Introducing Fluorine into Aryl Substituted Tetracene. *Org. Electron.* **14**, 1359–1369 (2013).
- [51] Han, G., Guo, Y., Ning, L. & Yi, Y. Improving the Electron Mobility of ITIC by End-Group Modulation: The Role of Fluorination and  $\pi$ -Extension. *Sol. RRL* **3**, 1800251 (2019).
- [52] Mishra, A. & Bäuerle, P. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2020–2067 (2012).
- [53] Chiang, C. K., Fincher Jr, C., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. & MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
- [54] Wang, C., Dong, H., Hu, W., Liu, Y. & Zhu, D. Semiconducting  $\pi$ -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **112**, 2208–2267 (2012).
- [55] Lewis, J. Material Challenge for Flexible Organic Devices. *Mater. Today* **9**, 38–45 (2006).
- [56] Gelinck, G. H., Huitema, H. E. A., Van Veenendaal, E., Cantatore, E., Schrijnemakers, L., Van Der Putten, J. B., Geuns, T. C., Beenhakkers, M., Giesbers, J. B. & Huisman, B.-H. Flexible Active-Matrix Displays and Shift Registers Based on Solution-Processed Organic Transistors. *Nat. Mater.* **3**, 106–110 (2004).
- [57] Sekitani, T., Zschieschang, U., Klauk, H. & Someya, T. Flexible Organic Transistors and Circuits with Extreme Bending Stability. *Nat. Mater.* **9**, 1015–1022 (2010).
- [58] Azarova, N. A., Owen, J. W., McLellan, C. A., Grimminger, M. A., Chapman, E. K., Anthony, J. E. & Jurchescu, O. D. Fabrication of Organic Thin-Film Transistors by Spray-Deposition for Low-Cost, Large-Area Electronics. *Org. Electron.* **11**, 1960–1965 (2010).
- [59] Sokolov, A. N., Roberts, M. E. & Bao, Z. Fabrication of Low-Cost Electronic Biosensors. *Mater. Today* **12**, 12–20 (2009).
- [60] Bao, Z. Materials and Fabrication Needs for Low-Cost Organic Transistor Circuits. *Adv. Mater.* **12**, 227–230 (2000).
- [61] Vak, D., Kim, S.-S., Jo, J., Oh, S.-H., Na, S.-I., Kim, J. & Kim, D.-Y. Fabrication of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells by a Spray Deposition Method for Low-Cost Power Generation. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 0811021–0811023 (2007).
- [62] Hines, D., Ballarotto, V., Williams, E., Shao, Y. & Solin, S. Transfer Printing Methods for the Fabrication of Flexible Organic Electronics. *J. Appl. Phys.* **101**, 0245031–0245039 (2007).
- [63] Schliiske, S., Rosenauer, C., Rödlmeier, T., Giringer, K., Michels, J. J., Kremer, K., Lemmer, U., Morsbach, S., Daoulas, K. C. & Hernandez-Sosa, G. Ink Formulation for Printed Organic Electronics: Investigating Effects of Aggregation on Structure and Rheology of Functional Inks Based on Conjugated Polymers in Mixed Solvents. *Adv. Mater. Technol.* **6**, 2000335 (2021).

- [64] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W. & Woo, E. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **290**, 2123–2126 (2000).
- [65] Eder, F., Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G. & Dehm, C. Organic Electronics on Paper. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2673–2675 (2004).
- [66] Zschieschang, U. & Klauk, H. Organic Transistors on Paper: A Brief Review. *J. Mater. Chem. C* **7**, 5522–5533 (2019).
- [67] Cherenack, K. & Van Pieterse, L. Smart Textiles: Challenges and Opportunities. *J. Appl. Phys.* **112**, 0913011–09130114 (2012).
- [68] Liu, S., Wang, W. M., Briseno, A. L., Mannsfeld, S. C. & Bao, Z. Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications. *Adv. Mater.* **21**, 1217–1232 (2009).
- [69] Jiang, Z., Yu, K., Wang, H., Rich, S., Yokota, T., Fukuda, K. & Someya, T. Ultraflexible Integrated Organic Electronics for Ultrasensitive Photodetection. *Adv. Mater. Technol.* **6**, 2000956 (2021).
- [70] Roberts, M. E., Mannsfeld, S. C., Queraltó, N., Reese, C., Locklin, J., Knoll, W. & Bao, Z. Water-Stable Organic Transistors and Their Application in Chemical and Biological Sensors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 12134–12139 (2008).
- [71] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
- [72] Sirringhaus, H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **17**, 2411–2425 (2005).
- [73] Horowitz, G. Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices. *J. Mater. Res.* **19**, 1946–1962 (2004).
- [74] Park, S. K., Anthony, J. E. & Jackson, T. N. Solution-Processed TIPS-Pentacene Organic Thin-Film-Transistor Circuits. *IEEE Electron Device Lett.* **28**, 877–879 (2007).
- [75] Yasuda, T., Sakai, Y., Aramaki, S. & Yamamoto, T. New Coplanar (ABA)<sub>n</sub>-Type Donor–Acceptor  $\pi$ -Conjugated Copolymers Constituted of Alkylthiophene (unit A) and Pyridazine (Unit B): Synthesis Using Hexamethylditin, Self-Organized Solid Structure, and Optical and Electrochemical Properties of the Copolymers. *Chem. Mater.* **17**, 6060–6068 (2005).
- [76] Paloheimo, J., Isotalo, H., Kastner, J. & Kuzmany, H. Conduction Mechanisms in Undoped Thin Films of C<sub>60</sub> and C<sub>60/70</sub>. *Synth. Met.* **56**, 3185–3190 (1993).
- [77] Bendikov, M., Wudl, F. & Perepichka, D. F. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **104**, 4891–4946 (2004).
- [78] Muccini, M. A Bright Future for Organic Field-Effect Transistors. *Nat. Mater.* **5**, 605–613 (2006).
- [79] Torsi, L., Magliulo, M., Manoli, K. & Palazzo, G. Organic Field-Effect Transistor Sensors: A Tutorial Review. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8612–8628 (2013).
- [80] Klauk, H. Organic Thin-Film Transistors. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2643–2666 (2010).
- [81] Kumar, B., Kaushik, B. K. & Negi, Y. S. Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review. *Polym. Rev.* **54**, 33–111 (2014).

- [82] Patrick, C. & Prosser, G. A Molecular Complex of Benzene and Hexafluorobenzene. *Nature* **187**, 1021–1021 (1960).
- [83] Williams, J. H., Cockcroft, J. K. & Fitch, A. N. Die Struktur der Tieftemperaturphase des festen Benzol-Hexafluorbenzol-Addukts. *Angew. Chem.* **104**, 1666–1669 (1992).
- [84] Williams, J. H. The Molecular Electric Quadrupole Moment and Solid-State Architecture. *Acc. Chem. Res.* **26**, 593–598 (1993).
- [85] Cox, E. G., Cruickshank, D. W. J. & Smith, J. The Crystal Structure of Benzene at  $-3^{\circ}\text{C}$ . *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **247**, 1–21 (1958).
- [86] Pluháčková, K., Jurečka, P. & Hobza, P. Stabilisation Energy of  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{C}_6\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ) Complexes: Complete Basis set Limit Calculations at MP2 and CCSD (T) Levels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 755–760 (2007).
- [87] Clyburne, J. A., Hamilton, T. & Jenkins, H. A. The Molecular Quadrupole Moment: Solid State Architectures Containing Organic and Organometallic Molecules. *Cryst. Eng.* **4**, 1–9 (2001).
- [88] Battaglia, M., Buckingham, A. & Williams, J. The Electric Quadrupole Moments of Benzene and Hexafluorobenzene. *Chem. Phys. Lett.* **78**, 421–423 (1981).
- [89] Bacchi, S., Benaglia, M., Cozzi, F., Demartin, F., Filippini, G. & Gavezzotti, A. X-Ray Diffraction and Theoretical Studies for the Quantitative Assessment of Intermolecular Arene–Perfluoroarene Stacking Interactions. *Chem. Eur. J.* **12**, 3538–3546 (2006).
- [90] Broch, K., Heinemeyer, U., Hinderhofer, A., Anger, F., Scholz, R., Gerlach, A. & Schreiber, F. Optical Evidence for Intermolecular Coupling in Mixed Films of Pentacene and Perfluoropentacene. *Phys. Rev. B* **83**, 245307 (2011).
- [91] Chen, F. P. & Prasad, P. N. Triplet Excitation Emissions of Octafluoronaphthalene Crystalline Complexes with Naphthalene and Durene. *Chem. Phys. Lett.* **72**, 285–290 (1980).
- [92] Coates, G. W., Dunn, A. R., Henling, L. M., Dougherty, D. A. & Grubbs, R. H. Phenyl–Perfluorophenyl Stacking Interactions: A New Strategy for Supramolecule Construction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 248–251 (1997).
- [93] Coates, G. W., Dunn, A. R., Henling, L. M., Ziller, J. W., Lobkovsky, E. B. & Grubbs, R. H. Phenyl–Perfluorophenyl Stacking Interactions: Topochemical [2+2] Photodimerization and Photopolymerization of Olefinic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3641–3649 (1998).
- [94] Yu, R., Yao, H., Xu, Y., Li, J., Hong, L., Zhang, T., Cui, Y., Peng, Z., Gao, M. & Ye, L. Quadrupole Moment Induced Morphology Control Via a Highly Volatile Small Molecule in Efficient Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2010535 (2021).
- [95] Schwarze, M., Tress, W., Beyer, B., Gao, F., Scholz, R., Poelking, C., Ortstein, K., Günther, A. A., Kasemann, D. & Andrienko, D. Band Structure Engineering in Organic Semiconductors. *Science* **352**, 1446–1449 (2016).
- [96] Wiedbrauk, S., Bartelmann, T., Thumser, S., Mayer, P. & Dube, H. Simultaneous Complementary Photoswitching of Hemithioindigo Tweezers for Dynamic Guest Relocalization. *Nat. Commun.* **9**, 1–9 (2018).
- [97] Ando, M. Recent Advances in Optochemical Sensors for the Detection of  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Air. *TrAC Trends Anal. Chem.* **25**, 937–948 (2006).
- [98] Bevenot, X., Trouillet, A., Veillas, C., Gagnaire, H. & Clement, M. Hydrogen Leak Detection using an Optical Fibre Sensor for Aerospace Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **67**, 57–67 (2000).

- [99] Butler, M. A. Optical Fiber Hydrogen Sensor. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1007–1009 (1984).
- [100] Bogue, R. Detecting Gases with Light: A Review of Optical Gas Sensor Technologies. *Sens. Rev.* **35**, 133–140 (2015).
- [101] Girschikofsky, M., Rosenberger, M., Belle, S., Brutschy, M., Waldvogel, S. R. & Hellmann, R. Optical Planar Bragg Grating Sensor for Real-Time Detection of Benzene, Toluene and Xylene in Solvent Vapour. *Sens. Actuators B Chem.* **171**, 338–342 (2012).
- [102] Hodgkinson, J. & Tatam, R. P. Optical Gas Sensing: A Review. *Meas. Sci. Technol.* **24**, 012004 (2012).
- [103] Barsan, N., Koziej, D. & Weimar, U. Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How to? *Sens. Actuators B Chem.* **121**, 18–35 (2007).
- [104] Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. & Nagatani, M. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem.* **34**, 1502–1503 (1962).
- [105] Kanan, S. M., El-Kadri, O. M., Abu-Yousef, I. A. & Kanan, M. C. Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection. *Sensors* **9**, 8158–8196 (2009).
- [106] Yamazoe, N., Sakai, G. & Shimano, K. Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Catal. Surv. Asia* **7**, 63–75 (2003).
- [107] Righettoni, M., Amann, A. & Pratsinis, S. E. Breath Analysis by Nanostructured Metal Oxides as Chemo-Resistive Gas Sensors. *Mater. Today* **18**, 163–171 (2015).
- [108] Dey, A. Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Mater. Sci. Eng. B* **229**, 206–217 (2018).
- [109] Kim, H.-J. & Lee, J.-H. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors using p-Type Oxide Semiconductors: Overview. *Sens. Actuators B Chem.* **192**, 607–627 (2014).
- [110] Mahajan, S. & Jagtap, S. Metal-Oxide Semiconductors for Carbon Monoxide (CO) Gas Sensing: A Review. *Appl. Mater. Today* **18**, 100483 (2020).
- [111] Chavali, M. S. & Nikolova, M. P. Metal Oxide Nanoparticles and their Applications in Nanotechnology. *SN Appl. Sci.* **1**, 1–30 (2019).
- [112] Vaishnav, V., Patel, S. & Panchal, J. Development of ITO Thin Film Sensor for Detection of Benzene. *Sens. Actuators B Chem.* **206**, 381–388 (2015).
- [113] Moon, Y. K., Jeong, S., Jo, Y., Jo, Y. K., Kang, Y. C. & Lee, J. Highly Selective Detection of Benzene and Discrimination of Volatile Aromatic Compounds Using Oxide Chemiresistors with Tunable Rh-TiO<sub>2</sub> Catalytic Overlayers. *Adv. Sci.* **8**, 2004078 (2021).
- [114] Arockiam, C. J., Ananthanarayanan, R., Srinivasan, P. & Krishnakumar, A. Room Temperature Selective Sensing of Benzene Vapor Molecules Using Mixed Oxide Thin Film of Zinc Oxide and Cadmium Oxide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **132**, 105930 (2021).
- [115] King, W. H. Piezoelectric Sorption Detector. *Anal. Chem.* **36**, 1735–1739 (1964).
- [116] Dixon, M. C. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring: Enabling Real-time Characterization of Biological Materials and their Interactions. *J. Biomol. Tech. JBT* **19**, 151–158 (2008).
- [117] Mecea, V. M. From Quartz Crystal Microbalance to Fundamental Principles of Mass Measurements. *Anal. Lett.* **38**, 753–767 (2005).
- [118] Cheeke, J. & Wang, Z. Acoustic Wave Gas Sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **59**, 146–153 (1999).

- [119] Miura, N., Minamoto, H., Sakai, G. & Yamazoe, N. New-Type Calorimetric Gas Sensor using Temperature Characteristics of Piezoelectric Quartz Crystal fitted with Noble Metal Catalyst Film. *Sens. Actuators B Chem.* **5**, 211–217 (1991).
- [120] Wang, L. Metal-Organic Frameworks for QCM-Based Gas Sensors: A Review. *Sens. Actuators Phys.* 111984 (2020).
- [121] Ma, Z., Yuan, T., Fan, Y., Wang, L., Duan, Z., Du, W., Zhang, D. & Xu, J. A Benzene Vapor Sensor Based on a Metal-Organic Framework-Modified Quartz Crystal Microbalance. *Sens. Actuators B Chem.* **311**, 127365 (2020).
- [122] Bruening, M. L., Zhou, Y., Aguilar, G., Agee, R., Bergbreiter, D. E. & Crooks, R. M. Synthesis and Characterization of Surface-Grafted, Hyperbranched Polymer Films Containing Fluorescent, Hydrophobic, Ion-Binding, Biocompatible, and Electroactive Groups. *Langmuir* **13**, 770–778 (1997).
- [123] Jakubik, W. P. Surface Acoustic Wave-Based Gas Sensors. *Thin Solid Films* **520**, 986–993 (2011).
- [124] Wan, J., Ioffe, M. & Depew, M. A Novel Acoustic Sensing System for On-Line Hydrogen Measurements. *Sens. Actuators B Chem.* **32**, 233–237 (1996).
- [125] Vyas, J., Katti, V., Gupta, S. & Yakhmi, J. A Non-Invasive Ultrasonic Gas Sensor for Binary Gas Mixtures. *Sens. Actuators B Chem.* **115**, 28–32 (2006).
- [126] Tokuhisa, H. & Crooks, R. M. Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 12. Two New Methods for Surface-Immobilization and Functionalization of Chemically Sensitive Dendrimer Surfaces. *Langmuir* **13**, 5608–5612 (1997).
- [127] Moore, L. W., Sprjnger, K. N., Shi, J., Yang, X., Swanson, B. I. & Li, D. Surface Acoustic Wave Chemical Microsensors Based on Covalently Bound Self-Assembled Host Monolayers. *Adv. Mater.* **7**, 729–731 (1995).
- [128] Cygan, M., Collins, G., Dunbar, T., Allara, D., Gibbs, C. & Gutsche, C. Calixarene Monolayers as Quartz Crystal Microbalance Sensing Elements in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **71**, 142–148 (1999).
- [129] Huisman, B., Kooyman, R. P., van Veggel, F. C. & Reinhoudt, D. N. Molecular Recognition by Self-Assembled Monolayers Detected with Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **8**, 561–564 (1996).
- [130] Schierbaum, K., Weiss, T., Van Veizen, E. T., Engbersen, J., Reinhoudt, D. & Göpel, W. Molecular Recognition by Self-Assembled Monolayers of Cavitand Receptors. *Science* **265**, 1413–1415 (1994).
- [131] Li, M., Xie, K., Wang, G., Zheng, J., Cao, Y., Wei, F., Tu, H. & Tang, J. A Formaldehyde Sensor Based on Self-Assembled Monolayers of Oxidized Thiophene Derivatives. *Langmuir* (2021).
- [132] Andringa, A.-M., Spijkman, M.-J., Smits, E. C., Mathijssen, S. G., van Hal, P. A., Setayesh, S., Willard, N. P., Borshchev, O. V., Ponomarenko, S. A. & Blom, P. W. Gas Sensing with Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **11**, 895–898 (2010).
- [133] Yuan, H., Kang, B.-H., Jeong, H.-M., Kwon, H.-C., Yeom, S.-H., Lee, J.-S., Kwon, D.-H. & Kang, S.-W. Room Temperature VOC Gas Detection Using a Gated Lateral BJT with an Assembled Solvatochromic Dye. *Sens. Actuators B Chem.* **187**, 288–294 (2013).



- [134] Gergintschew, Z., Kornetzky, P. & Schipanski, D. The Capacitively Controlled Field Effect Transistor (CCFET) as a New Low Power Gas Sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **36**, 285–289 (1996).
- [135] Burgmair, M., Frerichs, H.-P., Zimmer, M., Lehmann, M. & Eisele, I. Field effect transducers for work function gas measurements: device improvements and comparison of performance. *Sens. Actuators B Chem.* **95**, 183–188 (2003).
- [136] Kolodny, A., Nieh, S. T., Eitan, B. & Shappir, J. Analysis and modeling of floating-gate EEPROM cells. *IEEE Trans. Electron Devices* **33**, 835–844 (1986).
- [137] Dasgupta, N., Ranjan, S. & Lichtfouse, E. Semiconductor Nanomaterials for Gas Sensor Applications. in vol. 3 338–340 (Springer (Switzerland), 2020).
- [138] McCrackin, F. L., Passaglia, E., Stromberg, R. R. & Steinberg, H. L. Measurement of the Thickness and Refractive Index of very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **67**, 363 (1963).
- [139] De Feijter, Ja., Benjamins, d J. & Veer, F. Ellipsometry as a Tool to Study the Adsorption Behavior of Synthetic and Biopolymers at the Air–Water Interface. *Biopolym. Orig. Res. Biomol.* **17**, 1759–1772 (1978).
- [140] Vedam, K. Spectroscopic Ellipsometry: A Historical Overview. *Thin Solid Films* **313**, 1–9 (1998).
- [141] Nee, S.-M. F. Ellipsometric Analysis for Surface Roughness and Texture. *Appl. Opt.* **27**, 2819–2831 (1988).
- [142] Longo, V., Leick, N., Roozeboom, F. & Kessels, W. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of SrTiO<sub>3</sub>: Stoichiometry and Crystallinity Study by Spectroscopic Ellipsometry. *ECS Trans.* **41**, 63 (2011).
- [143] Franquet, A., Terryn, H. & Vereecken, J. Composition and Thickness of Non-Functional Organosilane Films Coated on Aluminium Studied by Means of Infra-Red Spectroscopic Ellipsometry. *Thin Solid Films* **441**, 76–84 (2003).
- [144] Catapano, C. *Masterarbeit: Untersuchungen zur biorepulsiven Ausrüstung von Apatit-Oberflächen.* (Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2020).
- [145] Azzam, R. M., Bashara, N. M. & Ballard, S. S. Ellipsometry and Polarized Light. *Phys. Today* **31**, 72 (1978).
- [146] Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications.* (John Wiley & Sons (New Jersey), 2007).
- [147] Drude, P. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen. *Ann. Phys.* **287**, 77–104 (1894).
- [148] Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **44**, 310–315 (1966).
- [149] Hoffmann, F. M. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules. *Surf. Sci. Rep.* **3**, 107–192 (1983).
- [150] Parikh, A. N. & Allara, D. L. Quantitative Determination of Molecular Structure in Multilayered Thin Films of Biaxial and Lower Symmetry From Photon Spectroscopies. I. Reflection Infrared Vibrational Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **96**, 927–945 (1992).
- [151] Snyder, R., Strauss, H. & Elliger, C. Carbon-Hydrogen Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains. *J. Phys. Chem.* **86**, 5145–5150 (1982).

- [152] MacPhail, R., Strauss, H., Snyder, R. & Elliger, C. Carbon-Hydrogen Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 2. Long, All-Trans Chains. *J. Phys. Chem.* **88**, 334–341 (1984).
- [153] Arnold, R., Azzam, W., Terfort, A. & Wöll, C. Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **18**, 3980–3992 (2002).
- [154] Fuller Jr, E. Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques. ACS Symposium Series 205. (1982).
- [155] Smidt, E. & Meissl, K. The Applicability of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy in Waste Management. *Waste Manag.* **27**, 268–276 (2007).
- [156] Molt, K. Die Infrarot-Spektroskopie als Methode zur chemischen Charakterisierung von dünnen Schichten auf Metallen. *Fresenius Z. Für Anal. Chem.* **319**, 743–750 (1984).
- [157] Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. & Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films.* (John Wiley & Sons (New Jersey), 2003).
- [158] Griffiths, P. R. & De Haseth, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* vol. 171 (John Wiley & Sons (New Jersey), 2007).
- [159] Arnold, R., Terfort, A. & Wöll, C. Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects. *Langmuir* **17**, 4980–4989 (2001).
- [160] Fahrenfort, J. Attenuated Total Reflection: A New Principle for the Production of Useful Infra-Red Reflection Spectra of Organic Compounds. *Spectrochim. Acta* **17**, 698–709 (1961).
- [161] Milosevic, M. *Internal Reflection and ATR Spectroscopy.* vol. 176 (John Wiley & Sons, 2012).
- [162] Bain, C. D. & Whitesides, G. M. Modeling Organic Surfaces with Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem.* **101**, 522–528 (1989).
- [163] Kwok, D. Y. & Neumann, A. W. Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **81**, 167–249 (1999).
- [164] Young, T. III. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65–87 (1805).
- [165] Ito, E., Ito, H., Kang, H., Hayashi, T., Hara, M. & Noh, J. Influence of Surface Morphology and Substrate on Thermal Stability and Desorption Behavior of Octanethiol Self-Assembled Monolayers: Cu, Ag, and Au. *J. Phys. Chem. C* **116**, 17586–17593 (2012).
- [166] Frey, S., Shaporenko, A., Zharnikov, M., Harder, P. & Allara, D. Self-Assembled Monolayers of Nitrile-Functionalized Alkanethiols on Gold and Silver Substrates. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7716–7725 (2003).
- [167] Besocke, K. & Berger, S. Piezoelectric Driven Kelvin Probe for Contact Potential Difference Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 840–842 (1976).
- [168] Zisman, W. A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals. *Rev. Sci. Instrum.* **3**, 367–370 (1932).
- [169] Craig, P. P. & Radeka, V. Stress Dependence of Contact Potential: The AC Kelvin Method. *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 258–264 (1970).
- [170] Hölzl, J. & Schrammen, P. A New Pendulum Device to Measure Contact Potential Differences. *Appl. Phys.* **3**, 353–357 (1974).

- [171] De Boer, J., Krusemeyer, H. & Jaspers, N. B. Analysis and Improvement of the Kelvin Method for Measuring Differences in Work Function. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1003–1008 (1973).
- [172] Ertl, G., Küppers, J. & Park, R. L. Low-Energy Electrons and Surface Chemistry. *Phys. Today* **29**, 57 (1976).
- [173] Surplice, N. & D'arcy, R. A Critique of the Kelvin Method of Measuring Work Functions. *J. Phys. [E]* **3**, 477 (1970).
- [174] Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. in vol. 5 436–437 (Wiley-VCH (Weinheim), 2004).
- [175] Busch, R. *Elektrotechnik und Elektronik*. vol. 5 (Springer (Wiesbaden), 2015).
- [176] Cabarcos, O. M., Schuster, S., Hehn, I., Zhang, P. P., Maitani, M. M., Sullivan, N., Giguère, J.-B., Morin, J.-F., Weiss, P. S. & Zojer, E. Effects of Embedded Dipole Layers on Electrostatic Properties of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **121**, 15815–15830 (2017).
- [177] Van der Heide, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. in (John Wiley & Sons (New Jersey), 2011).
- [178] Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. in vol. 5 639–642 (Wiley-VCH (Weinheim), 2004).
- [179] Carlson, T. Basic Assumptions and Recent Developments in Quantitative XPS. *Surf. Interface Anal.* **4**, 125–134 (1982).
- [180] Nefedov, A. & Wöll, C. Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces. in *Surface Science Techniques* vol. 51 277–303 (Springer (Heidelberg), 2013).
- [181] Haase, J. NEXAFS and SEXAFS Studies of Chemisorbed Molecules. *Appl. Phys. A* **38**, 181–190 (1985).
- [182] Heiland, G., Ertl, G. & Küppers, J. Low Energy Electrons and Surface Chemistry. in *Monographs in Modern Chemistry* vol. 4 (Chemie (Weinheim), 1975).
- [183] Ballav, N., Schüpbach, B., Dethloff, O., Feulner, P., Terfort, A. & Zharnikov, M. Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15416–15417 (2007).
- [184] Ballav, N., Schüpbach, B., Nepl, S., Feulner, P., Terfort, A. & Zharnikov, M. Biphenylnitrile-Based Self-Assembled Monolayers on Au (111): Spectroscopic Characterization and Resonant Excitation of the Nitrile Tail Group. *J. Phys. Chem. C* **114**, 12719–12727 (2010).
- [185] Garcia-Basabe, Y., Marchiori, C. F., de Moura, C. E., Rocha, A. B., Roman, L. S. & Rocco, M. L. M. Charge Transfer Dynamics and Molecular Orientation Probed by Core Electron Spectroscopies on Thermal-Annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches. *J. Phys. Chem. C* **118**, 23863–23873 (2014).
- [186] Nepl, S., Bauer, U., Menzel, D., Feulner, P., Shaporenko, A., Zharnikov, M., Kao, P. & Allara, D. L. Charge Transfer Dynamics in Self-Assembled Monomolecular Films. *Chem. Phys. Lett.* **447**, 227–231 (2007).
- [187] Wang, L., Chen, W. & Wee, A. T. S. Charge Transfer Across the Molecule/Metal Interface Using the Core Hole Clock Technique. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 465–486 (2008).
- [188] Brühwiler, P., Karis, O. & Mårtensson, N. Charge-Transfer Dynamics Studied Using Resonant Core Spectroscopies. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 703 (2002).

- [189] Björneholm, O., Nilsson, A., Sandell, A., Hernnäs, B. & Mrtensson, N. Determination of Time Scales for Charge-Transfer Screening in Physisorbed Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1892–1895 (1992).
- [190] Wurth, W. & Menzel, D. Ultrafast Electron Dynamics at Surfaces Probed by Resonant Auger Spectroscopy. *Chem. Phys.* **251**, 141–149 (2000).
- [191] Waske, P., Wächter, T., Terfort, A. & Zharnikov, M. Nitro-Substituted Aromatic Thiolate Self-Assembled Monolayers: Structural Properties and Electron Transfer upon Resonant Excitation of the Tail Group. *J. Phys. Chem. C* **118**, 26049–26060 (2014).
- [192] Kempgens, B., Kivimäki, A., Neeb, M., Köppe, H., Bradshaw, A. & Feldhaus, J. A High-Resolution N 1s Photoionization Study of the Molecule in the Near-Threshold Region. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 5389 (1996).
- [193] Kao, P., Neppl, S., Feulner, P., Allara, D. L. & Zharnikov, M. Charge Transfer Time in Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers via Resonant Auger Electron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **114**, 13766–13773 (2010).
- [194] Hamoudi, H., Neppl, S., Kao, P., Schüpbach, B., Feulner, P., Terfort, A., Allara, D. & Zharnikov, M. Orbital-Dependent Charge Transfer Dynamics in Conjugated Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 027801 (2011).
- [195] Zharnikov, M. Probing Charge Transfer Dynamics in Self-Assembled Monolayers by Core Hole Clock Approach. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 160–173 (2015).
- [196] Saini, J., Dutta, M. & Marques, G. Sensors for Indoor Air Quality Monitoring and Assessment Through Internet of Things: A Systematic Review. *Environ. Monit. Assess.* **193**, 1–32 (2021).
- [197] Dai, J., Ogbeide, O., Macadam, N., Sun, Q., Yu, W., Li, Y., Su, B.-L., Hasan, T., Huang, X. & Huang, W. Printed Gas Sensors. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1756–1789 (2020).
- [198] Balasubramani, V., Chandraleka, S., Rao, T. S., Sasikumar, R., Kuppusamy, M. & Sridhar, T. Recent Advances in Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Toxic Gas Sensors Using Semiconducting Metal Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 037572 (2020).
- [199] Dong, C., Zhao, R., Yao, L., Ran, Y., Zhang, X. & Wang, Y. A Review on WO<sub>3</sub> Based Gas Sensors: Morphology Control and Enhanced Sensing Properties. *J. Alloys Compd.* **820**, 153194 (2020).
- [200] Lan, H., Hartonen, K. & Riekkola, M.-L. Miniaturised Air Sampling Techniques for Analysis of Volatile Organic Compounds in Air. *TrAC Trends Anal. Chem.* **126**, 115873 (2020).
- [201] Boeglin, M. L., Wessels, D. & Henshel, D. An Investigation of the Relationship between Air Emissions of Volatile Organic Compounds and the Incidence of Cancer in Indiana Counties. *Environ. Res.* **100**, 242–254 (2006).
- [202] Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris Jr, B. G. & Speizer, F. E. An Association between Air Pollution and Mortality in Six US Cities. *N. Engl. J. Med.* **329**, 1753–1759 (1993).
- [203] Thurston, G. D., Ahn, J., Cromar, K. R., Shao, Y., Reynolds, H. R., Jerrett, M., Lim, C. C., Shanley, R., Park, Y. & Hayes, R. B. Ambient Particulate Matter Air Pollution Exposure and Mortality in the NIH-AARP Diet and Health Cohort. *Environ. Health Perspect.* **124**, 484–490 (2016).

- [204] Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., Presicce, D. & Taurino, A. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5**, 1335–1348 (2003).
- [205] Sberveglieri, G. *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments*. (Springer Science & Business Media (Luxemburg), 2012).
- [206] Lien, E. J., Guo, Z., Li, R. & Su, C. Use of Dipole Moment as a Parameter in Drug-Receptor Interaction and Quantitative Structure-Activity Relationship Studies. *J. Pharm. Sci.* **71**, 641–655 (1982).
- [207] Li, A.-H., Moro, S., Forsyth, N., Melman, N., Ji, X. & Jacobson, K. A. Synthesis, CoMFA Analysis, and Receptor Docking of 3,5-Diacyl-2,4-Dialkylpyridine Derivatives as Selective A3 Adenosine Receptor Antagonists. *J. Med. Chem.* **42**, 706–721 (1999).
- [208] Abdel-Magid, A. F., Carson, K. G., Harris, B. D., Maryanoff, C. A. & Shah, R. D. Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures. *J. Org. Chem.* **61**, 3849–3862 (1996).
- [209] Fujii, S., Maki, Y. & Kimoto, H. Nucleophilic Substitution of Pentafluorobenzenes with Imidazole. *J. Fluor. Chem.* **43**, 131–144 (1989).
- [210] Marriott, J. H., Barber, A. M. M., Hardcastle, I. R., Rowlands, M. G., Grimshaw, R. M., Neidle, S. & Jarman, M. Synthesis of the Farnesyl Ether 2,3,5-Trifluoro-6-hydroxy-4-[(*E,E*)-3,7,11-trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-yloxy]nitrobenzene, and Related Compounds Containing a Substituted Hydroxytrifluorophenyl Residue: Novel Inhibitors of Protein Farnesyltransferase, Geranylgeranyltransferase I and Squalene Synthase. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **24**, 4265–4278 (2000).
- [211] Kvíčala, J., Beneš, M., Paleta, O. & Král, V. Regiospecific Nucleophilic Substitution in 2,3,4,5,6-Pentafluorobiphenyl as Model Compound for Supramolecular Systems. Theoretical Study of Transition States and Energy Profiles, Evidence for Tetrahedral S<sub>N</sub>2 Mechanism. *J. Fluor. Chem.* **131**, 1327–1337 (2010).
- [212] Jiang, X., Lau, J. T., Wang, Q., Ng, D. K. & Lo, P. pH- and Thiol-Responsive BODIPY-Based Photosensitizers for Targeted Photodynamic Therapy. *Chem. Eur. J.* **22**, 8273–8281 (2016).
- [213] Kieltsch, I., Eisenberger, P. & Togni, A. Mild Electrophilic Trifluoromethylation of Carbon- and Sulfur-Centered Nucleophiles by a Hypervalent Iodine(III)–CF<sub>3</sub> Reagent. *Angew. Chem.* **119**, 768–771 (2007).
- [214] Vol'pin, M. E., Bolestova, G. I., Zeifman, Y. V., Fialkov, Y. A. & Parnes, Z. N. Selective Hydrogenolysis of the CF Bond. *Mendeleev Commun.* **1**, 118–119 (1991).
- [215] Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D. & Parrinello, M. Interaction of Short-Chain Alkane Thiols and Thiolates with Small Gold Clusters: Adsorption Structures and Energetics. *J. Chem. Phys.* **115**, 4776–4786 (2001).
- [216] Soon Park, C., Zenasni, O., D Marquez, M., Justin Moore, H. & Randall Lee, T. Hydrophilic Surfaces via the Self-Assembly of Nitrile-Terminated Alkanethiols on Gold. *AIMS Mater. Sci.* **5**, 171–189 (2018).
- [217] Shaporenko, A., Brunnbauer, M., Terfort, A., Johansson, L. S. O., Grunze, M. & Zharnikov, M. Odd–Even Effects in Photoemission from Terphenyl-Substituted Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **21**, 4370–4375 (2005).
- [218] Shishkov, I. F., Khristenko, L. V., Rykov, A. N., Vilkov, L. V., Giricheva, N. I., Shlykov, S. A., Girichev, G. V. & Oberhammer, H. Structure and Conformation of

- (Trifluoromethyl) Thiobenzene, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCF<sub>3</sub>: Gas Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations. *J. Mol. Struct.* **876**, 147–153 (2008).
- [219] Kapustin, E. G., Bzhezovsky, V. M. & Yagupolskii, L. M. Torsion Potentials and Electronic Structure of Trifluoromethoxy- and Trifluoromethylthiobenzene: an ab initio Study. *J. Fluor. Chem.* **113**, 227–237 (2002).
- [220] Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221–2295 (1916).
- [221] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
- [222] Atkins, P. W. & de Paula, J. *Physikalische Chemie*. in vol. 8 917–920 (Oxford University Press (Oxford), 2006).
- [223] Schuck, P. Use of Surface Plasmon Resonance to Probe the Equilibrium and Dynamic Aspects of Interactions between Biological Macromolecules. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 541–566 (1997).
- [224] Kersten, N. *Bachelorarbeit: Synthese fluorierter Toluolderivate mit variierenden Linkergruppen für die Anwendung in selbstanordnenden Monolagen*. (Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2018).
- [225] Lal, G. S., Pez, G. P., Pesaresi, R. J., Prozonic, F. M. & Cheng, H. Bis(2-Methoxyethyl)aminosulfur trifluoride: A New Broad-Spectrum Deoxofluorinating Agent with Enhanced Thermal Stability. *J. Org. Chem.* **64**, 7048–7054 (1999).
- [226] Turner, D. L. & Vaid, T. P. Synthesis of Protected Benzenepolyselenols. *J. Org. Chem.* **77**, 9397–9400 (2012).
- [227] Pappo, D., Mejuch, T., Reany, O., Solel, E., Gurram, M. & Keinan, E. Diverse Functionalization of Corannulene: Easy Access to Pentagonal Superstructure. *Org. Lett.* **11**, 1063–1066 (2009).
- [228] Umemoto, T., Garrick, L. M. & Saito, N. Discovery of Practical Production Processes for Arylsulfur Pentafluorides and their Higher Homologues, Bis- and Tris (Sulfur Pentafluorides): Beginning of a New Era of “Super-Trifluoromethyl” Arene Chemistry and its Industry. *Beilstein J. Org. Chem.* **8**, 461–471 (2012).
- [229] Grenader, K., Schuepbach, B., Peters, A., Kuemmel, O., Halter, O. & Terfort, A. Catalytic C-Se Bond Formation under Very Mild Conditions for the Two-Step, One-Pot Synthesis of Aryl Selenoacetates. *Adv. Synth. Catal.* **354**, 2653–2658 (2012).
- [230] Tsuzuki, S., Honda, K., Uchamaru, T., Mikami, M. & Tanabe, K. The Interaction of Benzene with Chloro- and Fluoromethanes: Effects of Halogenation on CH/π Interaction. *J. Phys. Chem. A* **106**, 4423–4428 (2002).
- [231] Schlosser, M. & Heiss, C. Exploring Structural Opportunities: The Regioflexible Substitution of 1, 3-Difluorobenzene. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4618–4624 (2003).
- [232] Schüpbach, B., Bolte, M., Zharnikov, M. & Terfort, A. Grafting Organic *n*-Semiconductors to Surfaces: (Perfluoro-*p*-terphenyl-4-yl)alkanethiols. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3041–3048 (2010).
- [233] Li, Y.-H., Wang, C.-H., Gao, S.-Q., Qi, F.-M. & Yang, S.-D. Visible Photocatalysis of Novel Oxime Phosphonates: Synthesis of β-Aminophosphonates. *Chem. Commun.* **55**, 11888–11891 (2019).
- [234] Hori, A., Kataoka, H., Akasaka, A., Okano, T. & Fujita, M. Reversible Catenation of Coordination Rings with Pd(II) and/or Pt(II) Metal Centers: Chirality Induction Through Catenation. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **41**, 3478–3485 (2003).

- [235] Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **21**, 3885–3896 (2000).
- [236] Funabiki, K., Saito, Y., Kikuchi, T., Yagi, K., Kubota, Y., Inuzuka, T., Miwa, Y., Yoshida, M., Sakurada, O. & Kutsumizu, S. Aromatic Fluorine-Induced One-Pot Synthesis of Ring-Perfluorinated Trimethine Cyanine Dye and Its Remarkable Fluorescence Properties. *J. Org. Chem.* **84**, 4372–4380 (2019).
- [237] Brooke, G., Burdon, J., Stacey, M. & Tatlow, J. 350. Aromatic Polyfluoro-Compounds. Part IV. The Reaction of Aromatic Polyfluoro-Compounds with Nitrogen-Containing Bases. *J. Chem. Soc. Resumed* **15**, 1768–1771 (1960).
- [238] Gilman, H. & Soddy, T. Metalation of Aryl Fluorides in Tetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **22**, 1715–1716 (1957).
- [239] Hughes, D. L. The Mitsunobu Reaction. *Org. React.* **42**, 335–656 (2004).
- [240] Wacha, M. *Bachelorarbeit: Synthese elektronenarmer aromatischer Systeme*. (Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2019).
- [241] de Rouville, H.-P. J., Gourlaouen, C. & Heitz, V. Self-Complementary and Narcissistic Self-Sorting of Bis-Acrinium Tweezers. *Dalton Trans.* **48**, 8725–8730 (2019).
- [242] Zhang, Q., Wang, B., Tan, J., Mu, G., Yi, W., Lv, X., Zhuang, S., Liu, W. & Wang, L. Optimized Electron-Transport Material Based on m-Terphenyl-Diphenylphosphine Oxide with the Harmonious Compatibility of High ET and Electron Mobility for Highly Efficient OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **5**, 8516–8526 (2017).
- [243] Smith, R. C., Bodner, C. R., Earl, M. J., Sears, N. C., Hill, N. E., Bishop, L. M., Sizemore, N., Hehemann, D. T., Bohn, J. J. & Protasiewicz, J. D. Suzuki and Heck Coupling Reactions Mediated by Palladium Complexes Bearing Trans-Spanning Diphosphines. *J. Organomet. Chem.* **690**, 477–481 (2005).
- [244] Dauselt, J., Zhao, J., Kind, M., Binder, R., Bashir, A., Terfort, A. & Zharnikov, M. Compensation of the Odd–Even Effects in Aliphatic Self-Assembled Monolayers by Nonsymmetric Attachment of the Aromatic Part. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2841–2854 (2011).
- [245] Gliboff, M., Li, H., Knesting, K. M., Giordano, A. J., Nordlund, D., Seidler, G. T., Brédas, J.-L., Marder, S. R. & Ginger, D. S. Competing Effects of Fluorination on the Orientation of Aromatic and Aliphatic Phosphonic Acid Monolayers on Indium Tin Oxide. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15139–15147 (2013).
- [246] Jiang, P., Nion, A., Marchenko, A., Piot, L. & Fichou, D. Rotational Polymorphism in 2-Naphthalenethiol SAMs on Au (111). *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12390–12391 (2006).
- [247] Bashir, A., Azzam, W., Rohwerder, M. & Terfort, A. Polymorphism in Self-Assembled Terphenylthiolate Monolayers on Au (111). *Langmuir* **29**, 13449–13456 (2013).
- [248] Azzam, W., Cyganik, P., Witte, G., Buck, M. & Wöll, C. Pronounced Odd–Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs: A Combined STM and LEED Study. *Langmuir* **19**, 8262–8270 (2003).
- [249] Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151–257 (2000).
- [250] Tsionsky, V., Daikhin, L., Urbakh, M. & Gileadi, E. Behavior of Quartz Crystal Microbalance in Nonadsorbed Gases at High Pressures. *Langmuir* **11**, 674–678 (1995).
- [251] Hunger, M. & Weitkamp, J. In-Situ-IR-, -NMR-, -EPR- und -UV/Vis-Spektroskopie: Wege zu neuen Erkenntnissen in der heterogenen Katalyse. *Angew. Chem.* **113**, 3040–3059 (2001).

- [252] Lamberti, C., Zecchina, A., Groppo, E. & Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by In Situ IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4951–5001 (2010).
- [253] Coenen, K., Gallucci, F., Mezari, B., Hensen, E. & van Sint Annaland, M. An In-Situ IR Study on the Adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Hydrotalcites. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **24**, 228–239 (2018).
- [254] Flink, S., van Veggel, F. C. & Reinhoudt, D. N. Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **12**, 1315–1328 (2000).
- [255] Xu, C., Sun, L., Kepley, L. J., Crooks, R. M. & Ricco, A. J. Molecular Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 6. In-Situ FT-IR External Reflectance Spectroscopy of Monolayer Adsorption and Reaction Chemistry. *Anal. Chem.* **65**, 2102–2107 (1993).
- [256] Wells, M., Dermody, D. L., Yang, H. C., Kim, T., Crooks, R. M. & Ricco, A. J. Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 9. Structure/Reactivity Relationship Between Three Surface-Confined Isomers of Mercaptobenzoic Acid and Vapor-Phase Decylamine. *Langmuir* **12**, 1989–1996 (1996).
- [257] Cox, J. & Hass, G. Antireflection Coatings for Germanium and Silicon in the Infrared. *JOSA* **48**, 677–680 (1958).
- [258] Lommel, M., Reinhardt, F., Kolbe, M., Beckhoff, B., Müller, M., Hönicke, P. & Kolbesen, B. Characterisation of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces via NEXAFS. *ECS Trans.* **19**, 227–234 (2009).
- [259] Han, S. M., Ashurst, W. R., Carraro, C. & Maboudian, R. Formation of Alkanethiol Monolayer on Ge(111). *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2422–2425 (2001).
- [260] Lommel, M., Hönicke, P., Kolbe, M., Müller, M., Reinhardt, F., Möbus, P., Mankel, E., Beckhoff, B. & Kolbesen, B. O. Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces. in vol. 145 169–172 (Trans Tech Publ (Switzerland), 2009).
- [261] Lommel, M., Mankel, E. & Kolbesen, B. Preparation and Characterisation of Self-Assembled Monolayers on Germanium Surfaces. *ECS Trans.* **11**, 83 (2008).
- [262] Dwir, B. & Deutscher, G. Structure and Electrical Properties of Gold-Germanium Interfaces. *Phys. Rev. B* **44**, 6382–6392 (1991).
- [263] Abdelsalam, M. E., Bartlett, P. N., Kelf, T. & Baumberg, J. Wetting of Regularly Structured Gold Surfaces. *Langmuir* **21**, 1753–1757 (2005).
- [264] Crich, D. & Sana, K. S<sub>N</sub>2-Type Nucleophilic Opening of  $\beta$ -Thiolactones (Thietan-2-ones) as a Source of Thioacids for Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* **74**, 3389–3393 (2009).
- [265] Wasa, M., Engle, K. M., Lin, D. W., Yoo, E. J. & Yu, J.-Q. Pd(II)-Catalyzed Enantioselective C–H Activation of Cyclopropanes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19598–19601 (2011).
- [266] Rossini, D. Vapor Pressures and Boiling Points of some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons. *Part J. Res. Natl. Bur. Stand.* 219–244 (1945).
- [267] Ingold, C., Raisin, C., Wilson, C., Bailey, C. & Topley, B. 212. Structure of Benzene. Part II. Direct Introduction of Deuterium into Benzene and the Physical Properties of Hexadeuterobenzene. *J. Chem. Soc. Resumed* 915–925 (1936).



- [268] Bridgeman, O. C. & Aldrich, E. W. Vapor Pressure Tables for Water. *J. Heat Transf.* **86**, 279–286 (1964).
- [269] Sokolov, N. On the Mechanism of the Broadening of the Proton Vibrational IR Band in Weak Hydrogen Bonds. Double Adiabatic Approximation. *J. Mol. Liq.* **29**, 231–242 (1984).
- [270] Fried, S. D., Bagchi, S. & Boxer, S. G. Measuring Electrostatic Fields in Both Hydrogen-Bonding and Non-Hydrogen-Bonding Environments Using Carbonyl Vibrational Probes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11181–11192 (2013).
- [271] Dellepiane, G. & Overend, J. Vibrational Spectra and Assignment of Acetone,  $\alpha\alpha\alpha$  Acetone- $d_3$  and Acetone- $d_6$ . *Spectrochim. Acta* **22**, 593–614 (1966).
- [272] Kitagawa, T., Idomoto, Y., Matsubara, H., Hobara, D., Kakiuchi, T., Okazaki, T. & Komatsu, K. Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs. Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au (111). *J. Org. Chem.* **71**, 1362–1369 (2006).
- [273] Chen, Y., Au, J., Kazlas, P., Ritenour, A., Gates, H. & McCreary, M. Flexible Active-Matrix Electronic Ink Display. *Nature* **423**, 136–136 (2003).
- [274] Murphy, A. R., Fréchet, J. M., Chang, P., Lee, J. & Subramanian, V. Organic Thin Film Transistors from a Soluble Oligothiophene Derivative Containing Thermally Removable Solubilizing Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1596–1597 (2004).
- [275] Brown, A., Pomp, A., Hart, C. & De Leeuw, D. Logic Gates made from Polymer Transistors and their Use in Ring Oscillators. *Science* **270**, 972–974 (1995).
- [276] Koch, N. Energy Levels at Interfaces between Metals and Conjugated Organic Molecules. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 184008 (2008).
- [277] Liu, C., Xu, Y. & Noh, Y.-Y. Contact Engineering in Organic Field-Effect Transistors. *Mater. Today* **18**, 79–96 (2015).
- [278] Kymissis, I., Dimitrakopoulos, C. & Purushothaman, S. High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 1060–1064 (2001).
- [279] Bock, C., Pham, D., Kunze, U., Käfer, D., Witte, G. & Wöll, C. Improved Morphology and Charge Carrier Injection in Pentacene Field-Effect Transistors with Thiol-Treated Electrodes. *J. Appl. Phys.* **100**, 114517 (2006).
- [280] Acton, O., Dubey, M., Weidner, T., O'Malley, K. M., Kim, T., Ting, G. G., Hutchins, D., Baio, J., Lovejoy, T. C. & Gage, A. H. Simultaneous Modification of Bottom-Contact Electrode and Dielectric Surfaces for Organic Thin-Film Transistors Through Single-Component Spin-Cast Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1476–1488 (2011).
- [281] Kim, J., Rim, Y. S., Liu, Y., Serino, A. C., Thomas, J. C., Chen, H., Yang, Y. & Weiss, P. S. Interface Control in Organic Electronics Using Mixed Monolayers of Carboranethiol Isomers. *Nano Lett.* **14**, 2946–2951 (2014).
- [282] Casalini, S., Bortolotti, C. A., Leonardi, F. & Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 40–71 (2017).
- [283] Halik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Schmid, G., Dehm, C., Schütz, M., Maisch, S., Effenberger, F., Brunnbauer, M. & Stellacci, F. Low-Voltage Organic Transistors with an Amorphous Molecular Gate Dielectric. *Nature* **431**, 963–966 (2004).
- [284] Klauk, H., Zschieschang, U., Pflaum, J. & Halik, M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits. *Nature* **445**, 745–748 (2007).

- [285] Salinas, M., Jäger, C. M., Amin, A. Y., Dral, P. O., Meyer-Friedrichsen, T., Hirsch, A., Clark, T. & Halik, M. The Relationship between Threshold Voltage and Dipolar Character of Self-Assembled Monolayers in Organic Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12648–12652 (2012).
- [286] Heimel, G., Romaner, L., Brédas, J.-L. & Zojer, E. Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions:  $\pi$ -Conjugated Thiols on Gold. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1968061–1968064 (2006).
- [287] Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E. & Bredas, J.-L. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **41**, 721–729 (2008).
- [288] Fleischli, F. D., Suárez, S., Schaer, M. & Zuppiroli, L. Organic Thin-Film Transistors: The Passivation of the Dielectric-Pentacene Interface by Dipolar Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **26**, 15044–15049 (2010).
- [289] Lange, I., Reiter, S., Pätzelt, M., Zykov, A., Nefedov, A., Hildebrandt, J., Hecht, S., Kowarik, S., Wöll, C. & Heimel, G. Tuning the Work Function of Polar Zinc Oxide Surfaces using Modified Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7014–7024 (2014).
- [290] Lee, H. J., Jamison, A. C. & Lee, T. R. Surface Dipoles: A Growing Body of Evidence Supports their Impact and Importance. *Acc. Chem. Res.* **48**, 3007–3015 (2015).
- [291] Alloway, D. M., Graham, A. L., Yang, X., Mudalige, A., Colorado Jr, R., Wysocki, V. H., Pemberton, J. E., Lee, T. R., Wysocki, R. J. & Armstrong, N. R. Tuning the Effective Work Function of Gold and Silver using  $\omega$ -Functionalized Alkanethiols: Varying Surface Composition through Dilution and Choice of Terminal Groups. *J. Phys. Chem. C* **113**, 20328–20334 (2009).
- [292] Schmidt, C., Witt, A. & Witte, G. Tailoring the Cu (100) Work Function by Substituted Benzenethiolate Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. A* **115**, 7234–7241 (2011).
- [293] Egger, D. A., Rissner, F., Rangger, G. M., Hofmann, O. T., Wittwer, L., Heimel, G. & Zojer, E. Self-Assembled Monolayers of Polar Molecules on Au (111) Surfaces: Distributing the Dipoles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4291–4294 (2010).
- [294] Zehner, R. W., Parsons, B. F., Hsung, R. P. & Sita, L. R. Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from  $X-[C_6H_4-C\equiv C]_n-C_6H_4-SH$  ( $n = 0, 1, 2$ ;  $X = H, F, CH_3, CF_3$ , and  $OCH_3$ ). *Langmuir* **15**, 1121–1127 (1999).
- [295] Ford, W. E., Gao, D., Knorr, N., Wirtz, R., Scholz, F., Karipidou, Z., Ogasawara, K., Rosselli, S., Rodin, V. & Nelles, G. Organic Dipole Layers for Ultralow Work Function Electrodes. *ACS Nano* **8**, 9173–9180 (2014).
- [296] Hamadani, B., Corley, D., Cizek, J. W., Tour, J. & Natelson, D. Controlling Charge Injection in Organic Field-Effect Transistors using Self-Assembled Monolayers. *Nano Lett.* **6**, 1303–1306 (2006).
- [297] Reichenbacher, K., Süß, H. I. & Hulliger, J. Fluorine in Crystal Engineering—“the Little Atom that could”. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 22–30 (2005).
- [298] Anthony, J. E., Facchetti, A., Heeney, M., Marder, S. R. & Zhan, X. n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. *Adv. Mater.* **22**, 3876–3892 (2010).
- [299] Quinn, J. T., Zhu, J., Li, X., Wang, J. & Li, Y. Recent Progress in the Development of n-Type Organic Semiconductors for Organic Field Effect Transistors. *J. Mater. Chem. C* **5**, 8654–8681 (2017).

- [300] Wu, K.-Y., Yu, S.-Y. & Tao, Y.-T. Continuous Modulation of Electrode Work Function with Mixed Self-Assembled Monolayers and its Effect in Charge Injection. *Langmuir* **25**, 6232–6238 (2009).
- [301] Marquez, M. D., Zenasni, O., Jamison, A. C. & Lee, T. R. Homogeneously Mixed Monolayers: Emergence of Compositionally Conflicted Interfaces. *Langmuir* **33**, 8839–8855 (2017).
- [302] Fuxen, C., Azzam, W., Arnold, R., Witte, G., Terfort, A. & Wöll, C. Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones. *Langmuir* **17**, 3689–3695 (2001).
- [303] Frey, S., Stadler, V., Heister, K., Eck, W., Zharnikov, M., Grunze, M., Zeysing, B. & Terfort, A. Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver. *Langmuir* **17**, 2408–2415 (2001).
- [304] Kang, J. F., Ulman, A., Liao, S., Jordan, R., Yang, G. & Liu, G. Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-Mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces. *Langmuir* **17**, 95–106 (2001).
- [305] Shaporenko, A., Brunnbauer, M., Terfort, A., Grunze, M. & Zharnikov, M. Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14462–14469 (2004).
- [306] Chesneau, F., Schüpbach, B., Szelągowska-Kunstman, K., Ballav, N., Cyganik, P., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Perfluoroterphenyl-Substituted Alkanethiols: Specific Characteristics and Odd–Even Effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12123–12137 (2010).
- [307] Chesneau, F., Hamoudi, H., Schüpbach, B., Terfort, A. & Zharnikov, M. Modification of Self-Assembled Monolayers of Perfluoroterphenyl-Substituted Alkanethiols by Low-Energy Electrons. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4773–4782 (2011).
- [308] Applequist, J. & Carl, J. R. Polarizability of the Cyano Group from a Dipole Interaction Treatment of Experimental Polarizabilities of Nitriles. *J. Phys. Chem.* **77**, 2090–2093 (1973).
- [309] Collard, D. M. & Fox, M. A. Use of Electroactive Thiols to Study the Formation and Exchange of Alkanethiol Monolayers on Gold. *Langmuir* **7**, 1192–1197 (1991).
- [310] Zhang, J., Bilić, A., Reimers, J. R., Hush, N. S. & Ulstrup, J. Coexistence of Multiple Conformations in Cysteamine Monolayers on Au (111). *J. Phys. Chem. B* **109**, 15355–15367 (2005).
- [311] Sachtler, W., Dorgelo, G. & Holscher, A. The Work Function of Gold. *Surf. Sci.* **5**, 221–229 (1966).
- [312] Khalaj, A., Adibpour, N., Shahverdi, A. R. & Daneshtalab, M. Synthesis and Antibacterial Activity of 2-(4-Substituted Phenyl)-3(2H)-Isothiazolones. *Eur. J. Med. Chem.* **39**, 699–705 (2004).
- [313] Vilan, A., Aswal, D. & Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **117**, 4248–4286 (2017).
- [314] Vilan, A. & Cahen, D. Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics. *Chem. Rev.* **117**, 4624–4666 (2017).
- [315] Karthäuser, S. Control of Molecule-Based Transport for Future Molecular Devices. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 013001 (2010).
- [316] Jeong, H., Kim, D., Xiang, D. & Lee, T. High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. *ACS Nano* **11**, 6511–6548 (2017).

- [317] Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. & Guo, X. Molecular-Scale Electronics: from Concept to Function. *Chem. Rev.* **116**, 4318–4440 (2016).
- [318] Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *Chem. Rev.* **115**, 5056–5115 (2015).
- [319] Samant, M. G., Brown, C. A. & Gordon, J. G. Formation of an Ordered Self-Assembled Monolayer of Docosaneselenol on Gold (111). Structure by Surface X-Ray Diffraction. *Langmuir* **8**, 1615–1618 (1992).
- [320] Dishner, M. H., Hemminger, J. C. & Feher, F. J. Scanning Tunneling Microscopy Characterization of Organoselenium Monolayers on Au (111). *Langmuir* **13**, 4788–4790 (1997).
- [321] Huang, F. K., Horton, R. C., Myles, D. C. & Garrell, R. L. Selenolates as Alternatives to Thiolates for Self-Assembled Monolayers: A SERS Study. *Langmuir* **14**, 4802–4808 (1998).
- [322] Ossowski, J., Wächter, T., Silies, L., Kind, M., Noworolska, A., Blobner, F., Gnatek, D., Rysz, J., Bolte, M. & Feulner, P. Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **9**, 4508–4526 (2015).
- [323] Bashir, A., Käfer, D., Müller, J., Wöll, C., Terfort, A. & Witte, G. Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5250–5252 (2008).
- [324] Track, A. M., Rissner, F., Heimel, G., Romaner, L., Käfer, D., Bashir, A., Rangger, G. M., Hofmann, O. T., Bučko, T. & Witte, G. Simultaneously understanding the geometric and electronic structure of anthraceneselenolate on Au (111): A combined theoretical and experimental study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2677–2684 (2010).
- [325] Wang, D., Fracasso, D., Nurbawono, A., Annadata, H. V., Sangeeth, C. S., Yuan, L. & Nijhuis, C. A. Tuning the Tunneling Rate and Dielectric Response of SAM-Based Junctions via a Single Polarizable Atom. *Adv. Mater.* **27**, 6689–6695 (2015).
- [326] Kong, G. D., Kim, M., Jang, H.-J., Liao, K.-C. & Yoon, H. J. Influence of Halogen Substitutions on Rates of Charge Tunneling across SAM-Based Large-Area Junctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13804–13807 (2015).
- [327] Chen, X., Annadata, H. V., Kretz, B., Zharnikov, M., Chi, X., Yu, X., Egger, D. A. & Nijhuis, C. A. Interplay of Collective Electrostatic Effects and Level Alignment Dictates the Tunneling Rates across Halogenated Aromatic Monolayer Junctions. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 4142–4147 (2019).
- [328] Asyuda, A., Wan, X. & Zharnikov, M. Binary Aromatic Self-Assembled Monolayers: Electrostatic Properties and Charge Tunneling Rates across the Molecular Framework. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 10957–10967 (2020).
- [329] Romashov, L. V. & Ananikov, V. P. Self-Assembled Selenium Monolayers: From Nanotechnology to Materials Science and Adaptive Catalysis. *Chem. Eur. J.* **19**, 17640–17660 (2013).
- [330] Shaporenko, A., Cyganik, P., Buck, M., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13630–13638 (2005).
- [331] Käfer, D., Bashir, A. & Witte, G. Interplay of Anchoring and Ordering in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10546–10551 (2007).
- [332] Cyganik, P., Szlagowska-Kunstman, K., Terfort, A. & Zharnikov, M. Odd– Even Effect in Molecular Packing of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolate Self-Assembled

- Monolayers on Au (111): Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15466–15473 (2008).
- [333] Dendzik, M., Terfort, A. & Cyganik, P. Odd–Even Effect in the Polymorphism of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolates on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **116**, 19535–19542 (2012).
- [334] Wächter, T., Tröster, A., Hock, S., Terfort, A. & Zharnikov, M. Dynamics of Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers with Acene Backbone. *J. Phys. Chem. C* **122**, 4105–4115 (2018).
- [335] Blobner, F., Coto, P. B., Allegretti, F., Bockstedte, M., Rubio-Pons, O., Wang, H., Allara, D. L., Zharnikov, M., Thoss, M. & Feulner, P. Orbital-Symmetry-Dependent Electron Transfer through Molecules Assembled on Metal Substrates. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 436–440 (2012).
- [336] Wächter, T., Weinhardt, L., Terfort, A. & Zharnikov, M. Pyridine as a Resonantly Addressable Group to Study Electron-Transfer Dynamics in Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **122**, 12534–12544 (2018).
- [337] Lee, S., Lee, H., Yi, K. Y., Lee, B. H., Yoo, S., Lee, K. & Cho, N. S. 4-Substituted (Benzo[*b*]thiophene-2-carbonyl) Guanidines as Novel Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> Exchanger Isoform-1 (NHE-1) Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **15**, 2998–3001 (2005).
- [338] Dewan, S. K., Singh, R. & Kumar, A. One-Pot Synthesis of Nitriles from Aldehydes and Hydroxylamine Hydrochloride over Silica Gel, Montmorillonites K-10, and KSF Catalysts in Dry Media under Microwave Irradiation. *Synth. Commun.* **34**, 2025–2029 (2004).
- [339] Grenader, K., Kind, M., Silies, L., Peters, A., Bats, J. W., Bolte, M. & Terfort, A. Structural Characterization of a Series of Aryl Selenoacetates. *J. Mol. Struct.* **1039**, 61–70 (2013).
- [340] Chesneau, F., Zhao, J., Shen, C., Buck, M. & Zharnikov, M. Adsorption of Long-Chain Alkanethiols on Au (111): A Look from the Substrate by High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7112–7119 (2010).
- [341] Kondoh, H., Iwasaki, M., Shimada, T., Amemiya, K., Yokoyama, T., Ohta, T., Shimomura, M. & Kono, S. Adsorption of Thiulates to Singly Coordinated Sites on Au (111) Evidenced by Photoelectron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066102 (2003).
- [342] Roper, M., Skegg, M., Fisher, C., Lee, J., Dhanak, V., Woodruff, D. & Jones, R. G. Atop Adsorption Site of Sulphur Head Groups in Gold-Thiolate Self-Assembled Monolayers. *Chem. Phys. Lett.* **389**, 87–91 (2004).
- [343] de la Llave, E. & Scherlis, D. A. Selenium-Based Self-Assembled Monolayers: The Nature of Adsorbate– Surface Interactions. *Langmuir* **26**, 173–178 (2010).
- [344] Werner, P., Wächter, T., Asyuda, A., Wiesner, A., Kind, M., Bolte, M., Weinhardt, L., Terfort, A. & Zharnikov, M. Electron Transfer Dynamics and Structural Effects in Benzonitrile Monolayers with Tuned Dipole Moments by Differently Positioned Fluorine Atoms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 39859–39869 (2020).
- [345] Zharnikov, M. High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Studies of Self-Assembled Organic Monolayers. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **178**, 380–393 (2010).
- [346] Shaporenko, A., Ulman, A., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Alkaneselenolates on (111) Gold and Silver. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3898–3906 (2005).

- [347] Füsler, M. A., Sauter, E., Zharnikov, M. & Terfort, A. Synergism in Bond Strength Modulation Opens an Alternative Concept for Protective Groups in Surface Chemistry. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28839–28845 (2018).
- [348] Ossowski, J., Nascimbeni, G., Žaba, T., Verwüster, E., Rysz, J., Terfort, A., Zharnikov, M., Zojer, E. & Cyganik, P. Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au (111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **121**, 28031–28042 (2017).
- [349] Bracco, G. & Holst, B. Surface Science Techniques. in vol. 51 277–306 (Springer-Verlag (Berlin), 2013).
- [350] Sauter, E., Nascimbeni, G., Trefz, D., Ludwigs, S., Zojer, E., von Wrochem, F. & Zharnikov, M. A Dithiocarbamate Anchoring Group as a Flexible Platform for Interface Engineering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 22511–22525 (2019).
- [351] Schnadt, J., Brühwiler, P. A., Patthey, L., O’shea, J. N., Södergren, S., Odelius, M., Ahuja, R., Karis, O., Bässler, M. & Persson, P. Experimental Evidence for Sub-3-fs Charge Transfer from an Aromatic Adsorbate to a Semiconductor. *Nature* **418**, 620–623 (2002).
- [352] Föhlisch, A., Feulner, P., Hennies, F., Fink, A., Menzel, D., Sánchez-Portal, D., Echenique, P. M. & Wurth, W. Direct Observation of Electron Dynamics in the Attosecond Domain. *Nature* **436**, 373–376 (2005).
- [353] Wurth, W. & Föhlisch, A. Direct Observation of Electron Dynamics at Surfaces using X-ray Spectroscopy. in WB1 (Optical Society of America, 2006).
- [354] Menzel, D. Ultrafast Charge Transfer at Surfaces Accessed by Core Electron Spectroscopies. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2212–2223 (2008).
- [355] Ramakrishnan, R. Charge-Transfer Selectivity and Quantum Interference in Real-Time Electron Dynamics: Gaining Insights from Time-Dependent Configuration Interaction Simulations. *J. Chem. Phys.* **152**, 194111 (2020).
- [356] Bashir, A., Heck, A., Narita, A., Feng, X., Nefedov, A., Rohwerder, M., Müllen, K., Elstner, M. & Wöll, C. Charge Carrier Mobilities in Organic Semiconductors: Crystal Engineering and the Importance of Molecular Contacts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 21988–21996 (2015).
- [357] Käfer, D., Bashir, A., Dou, X., Witte, G., Müllen, K. & Wöll, C. Evidence for Band-Like Transport in Graphene-Based Organic Monolayers. *Adv. Mater.* **22**, 384–388 (2010).
- [358] Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. vol. 8 (Butterworth-Heinemann (Oxford), 2017).
- [359] Schüpbach, B. *Dissertation: Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen*. (Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2011).
- [360] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B. & Petersson, G. Gaussian, Inc., Wallingford CT. *Gaussian 09* (2009).
- [361] Liu, J., Guo, K., Zhou, G., Zeng, Y., Hu, J. & Yan, Q. Preparation Method of 1-Bromomethyl-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)benzene as Intermediate of 2-Hydroxy-5-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethylbenzylamino)benzoic Acid. *CN110117217* (2018).
- [362] Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **33**, 8822–8824 (1986).

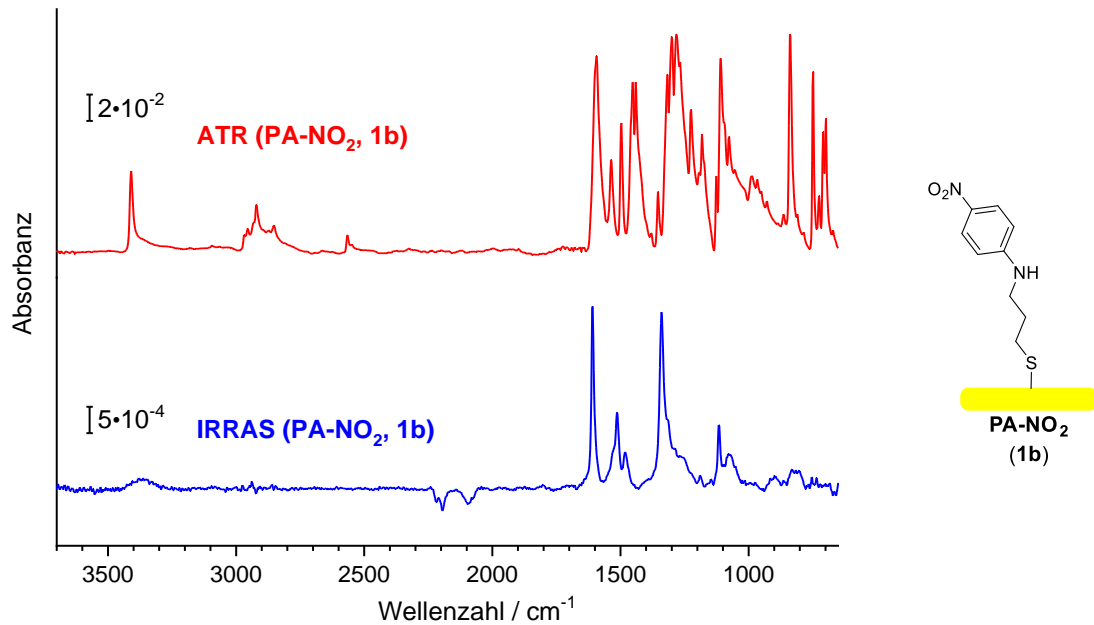
- [363] Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [364] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **64**, 112–122 (2008).
- [365] Rotenberg, Y., Boruvka, L. & Neumann, Aw. Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 169–183 (1983).
- [366] Zeplichal, M. *Dissertation: Synthese und Charakterisierung von hochfluorierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen.* (Goethe-Universität Frankfurt am Main, Manuskript in Arbeit).
- [367] Dabroś, T. & van de Ven, T. G. A Direct Method for Studying Particle Deposition onto Solid Surfaces. *Colloid Polym. Sci.* **261**, 694–707 (1983).
- [368] Carta, P., Puljic, N., Robert, C., Dhimane, A.-L., Ollivier, C., Fensterbank, L., Lacôte, E. & Malacria, M. Intramolecular Homolytic Substitution at the Sulfur Atom: an Alternative Way to Generate Phosphorus- and Sulfur-centered Radicals. *Tetrahedron* **64**, 11865–11875 (2008).
- [369] Kim, J. H., Shin, H. S., Kim, S. B. & Hasegawa, T. Hydrogen-Bonding Networks of Dialkyl Disulfides Containing the Urea Moiety in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **20**, 1674–1679 (2004).
- [370] Oba, M., Tanaka, K., Nishiyama, K. & Ando, W. Aerobic Oxidation of Thiols to Disulfides Catalyzed by Diaryl Tellurides under Photosensitized Conditions. *J. Org. Chem.* **76**, 4173–4177 (2011).
- [371] Beletskaya, I. P., Artamkina, G. A., Ivushkin, V. A. & Guillard, R. Arylation of Polyamines by Perfluoroarenes. *Tetrahedron Lett.* **41**, 313–316 (2000).
- [372] Matousek, V., Pietrasiak, E., Schwenk, R. & Togni, A. One-pot Synthesis of Hypervalent Iodine Reagents for Electrophilic Trifluoromethylation. *J. Org. Chem.* **78**, 6763–6768 (2013).
- [373] Haszeldine, R., Rigby, R. & Tipping, A. Perfluoroalkyl Derivatives of Sulphur. Part XIII. The Reaction of Polyfluoromonoiodoalkanes with Diethyl Disulphide and of Pentafluoroiodobenzene with Bis(trifluoromethyl) Disulphide. *J. Chem. Soc. Perkin I* 2180–2182 (1972).
- [374] Karpov, V., Panteleev, I. & Platonov, V. Interaction of Perfluorated Methylbenzenes and Alkenylbenzenes with Inorganic Oxides in the Presence of Pentafluoro Antimony. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **27**, 2183–2191 (1991).
- [375] Lou, L., Koike, Y. & Okamoto, Y. Synthesis and Properties of Copolymers of Methyl Methacrylate with 2,3,4,5,6-Pentafluoro and 4-Trifluoromethyl 2,3,5,6-Tetrafluoro Styrenes: An Intrachain Interaction between Methyl Ester and Fluoro Aromatic Moieties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **48**, 4938–4942 (2010).
- [376] Lu, J., Khetrapal, N. S., Johnson, J. A., Zeng, X. C. & Zhang, J. “ $\pi$ -Hole- $\pi$ ” Interaction Promoted Photocatalytic Hydrodefluorination via Inner-Sphere Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15805–15808 (2016).
- [377] Burdon, J., Gill, H. S. & Parsons, I. W. Polycyclic Fluoro-Aromatic Compounds. Part 10. Nucleophilic Replacement of Fluorine in Heptafluoro-2-Naphthyl-Lithium. *J. Chem. Soc. Perkin I* 2494–2496 (1980).
- [378] Ono, K., Aizawa, R., Yamano, T., Ito, S., Yasuda, N., Johmoto, K., Uekusa, H. & Iwasawa, N. Procedure-Dependent Construction of Two Isomers of Trimeric Self-Assembled Boronic Esters. *Chem. Commun.* **50**, 13683–13686 (2014).

- [379] Ekeröth, J., Borgh, A., Konradsson, P. & Liedberg, B. Synthesis and Monolayer Characterization of Phosphorylated Amino Acid Analogs. *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 322–330 (2002).
- [380] Tommasone, S., Tagger, Y. K. & Mendes, P. M. Targeting Oligosaccharides and Glycoconjugates Using Superselective Binding Scaffolds. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2002298 (2020).

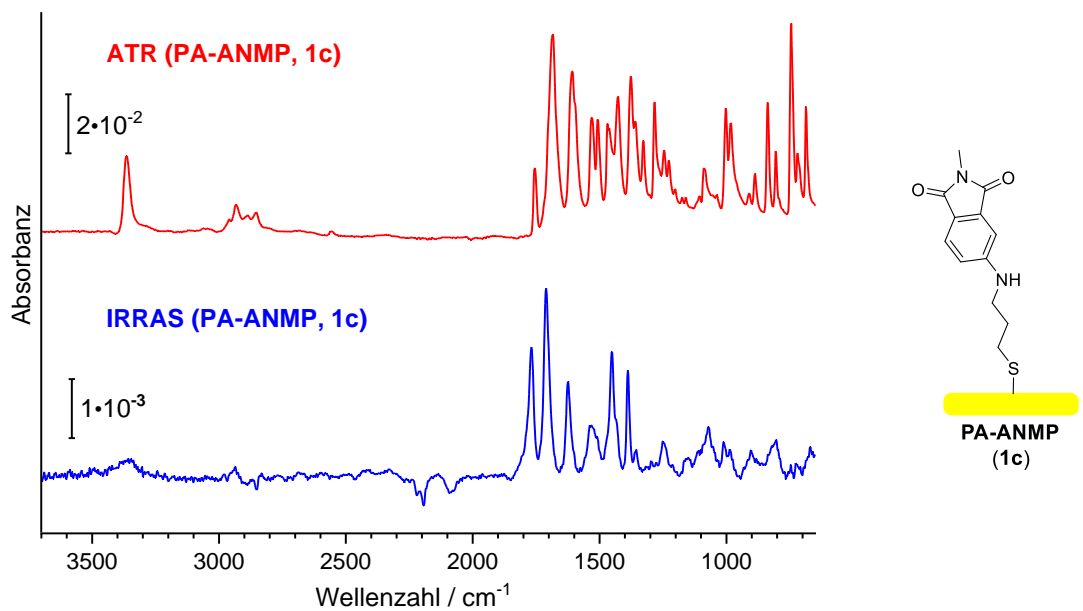


## Anhang

## Anhang zu Kapitel 3.2.1

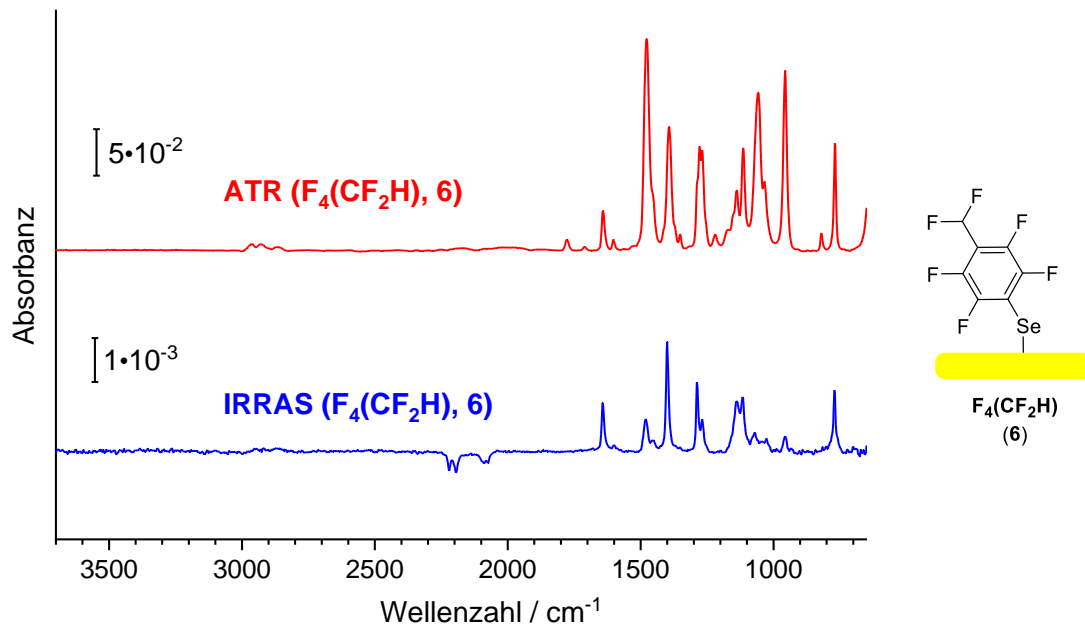


Anhang A: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **PA-NO<sub>2</sub> (1b)** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $1.44 \pm 0.04$  nm; Schichtdicke (berechnet): 1.33 nm.

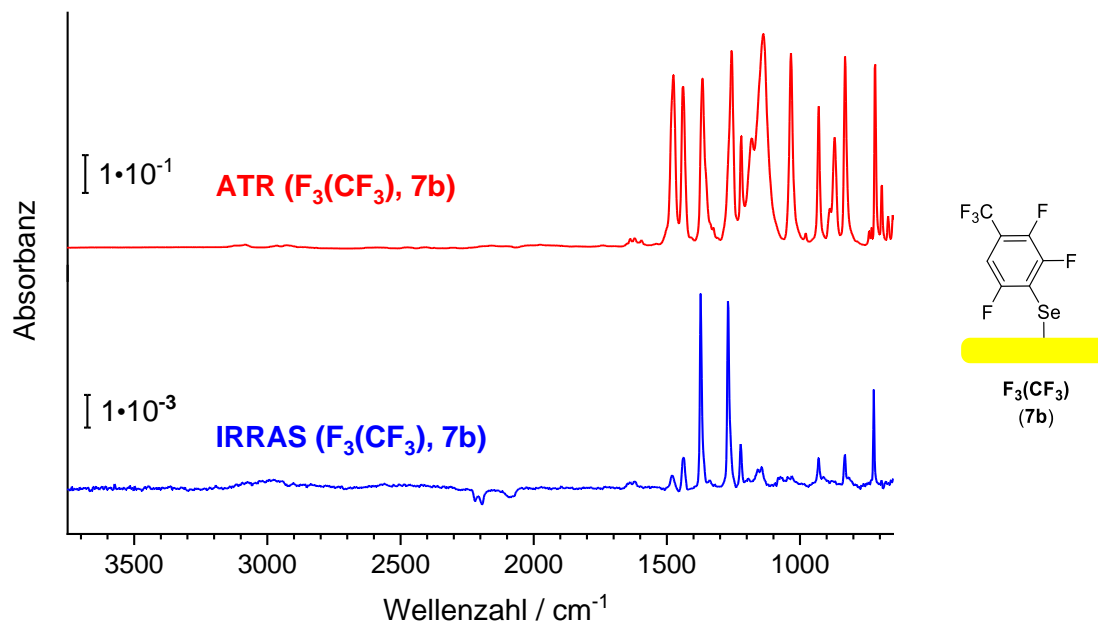


Anhang B: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **PA-ANMP (1c)** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $1.35 \pm 0.07$  nm; Schichtdicke (berechnet): 1.43 nm.

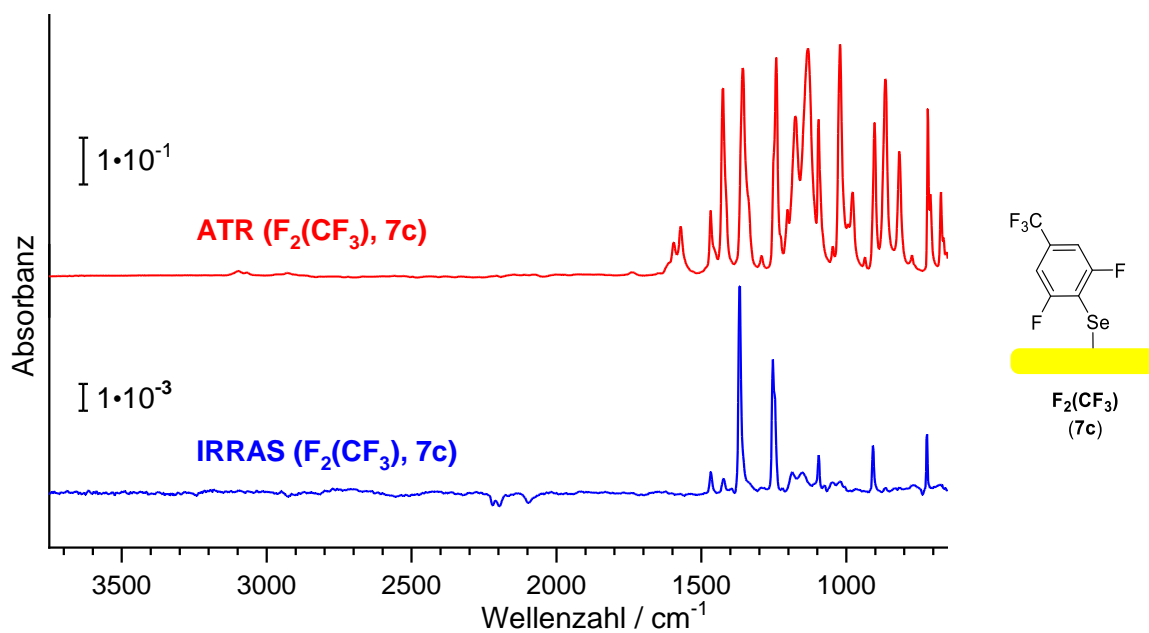
## Anhang zu Kapitel 0



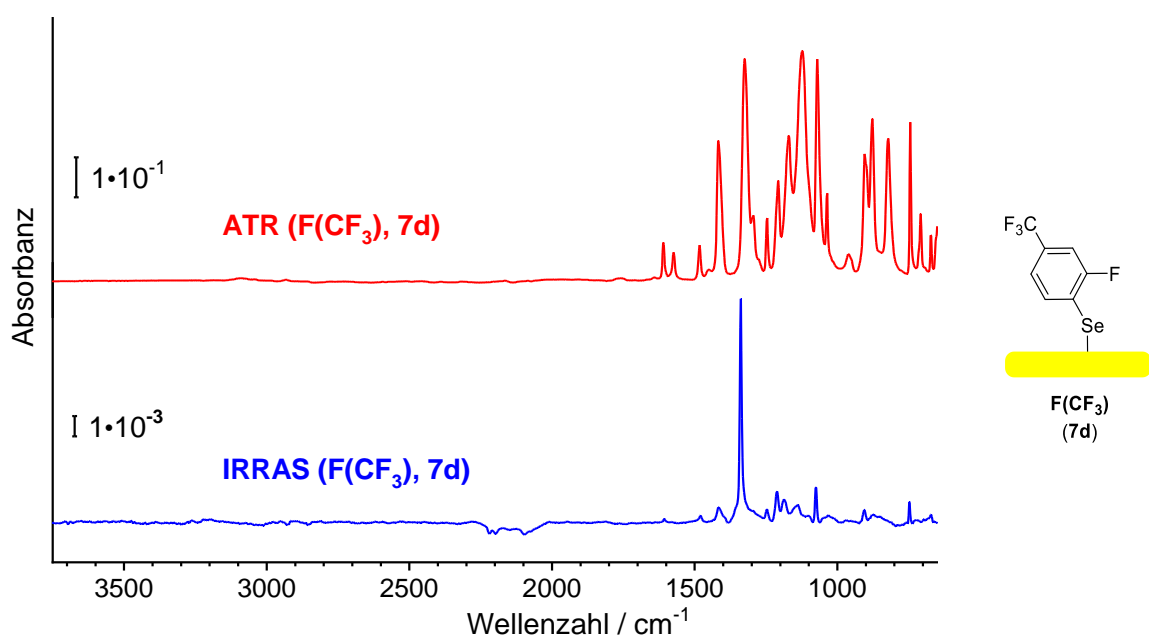
Anhang C: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung  $F_4(CF_2H)$  (**6**) sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $0.86 \pm 0.03$  nm; Schichtdicke (berechnet): 0.85 nm.



Anhang D: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung  $F_3(CF_3)$  (**7b**) sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $0.78 \pm 0.06$  nm; Schichtdicke (berechnet): 0.86 nm.

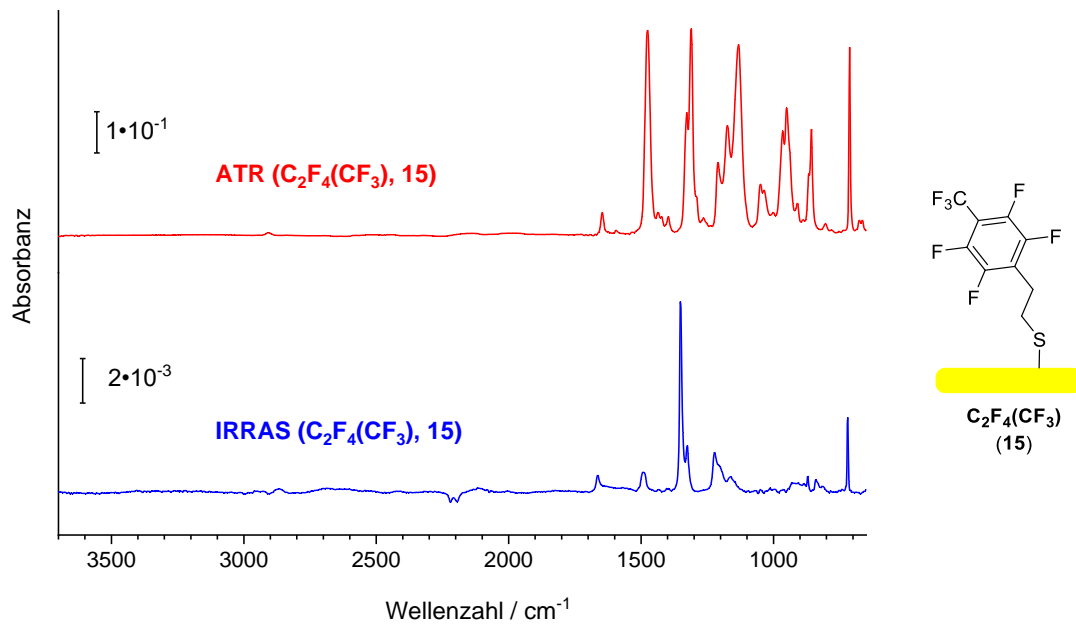


Anhang E: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **F<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) (7c)** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $1.01 \pm 0.04$  nm; Schichtdicke (berechnet): 0.85 nm.



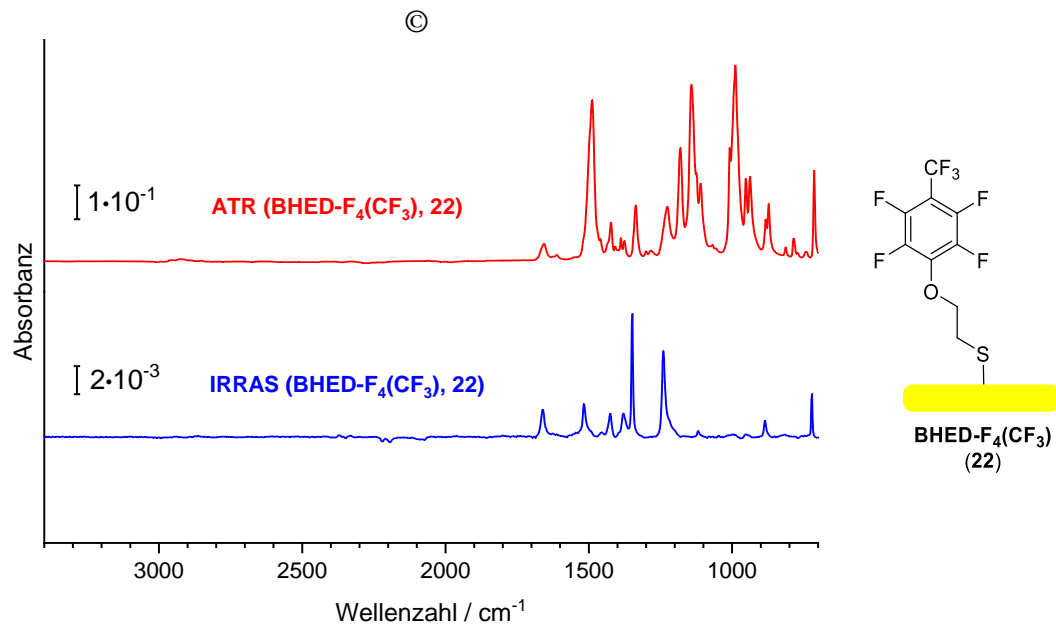
Anhang F: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung **F(CF<sub>3</sub>) (7d)** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $0.77 \pm 0.06$  nm; Schichtdicke (berechnet): 0.85 nm.

## Anhang zu Kapitel 3.2.3



Anhang G: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung  $C_2F_4(CF_3)$  (15) sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $0.88 \pm 0.02$  nm; Schichtdicke (berechnet): 1.08 nm.

## Anhang zu Kapitel 3.2.5.2



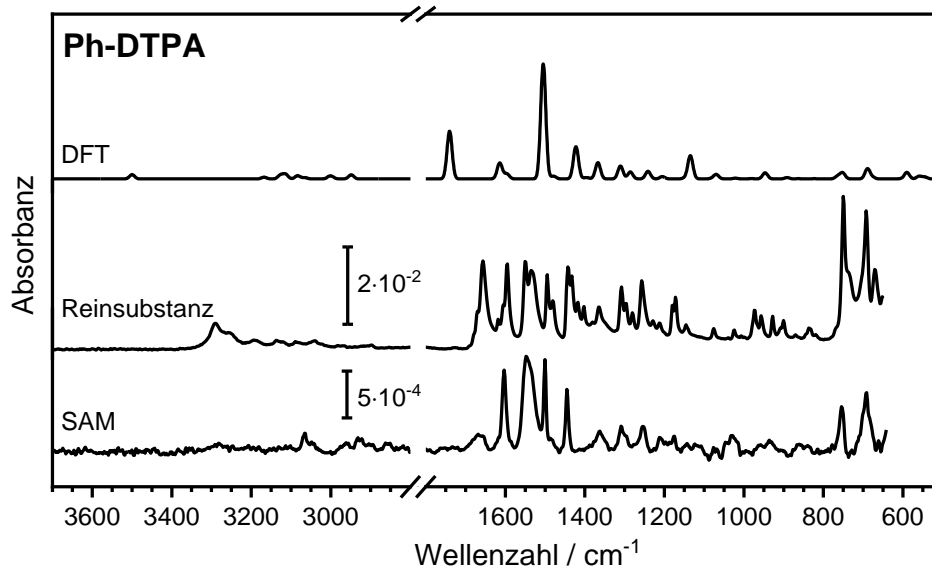
Anhang H: ATR-Festkörper-Spektrum der Verbindung BHED- $F_4(CF_3)$  (22) sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum. Schichtdicke (gemessen):  $1.09 \pm 0.01$  nm; Schichtdicke (berechnet): 1.17 nm.

## Anhang zu Kapitel 4.2.1.2

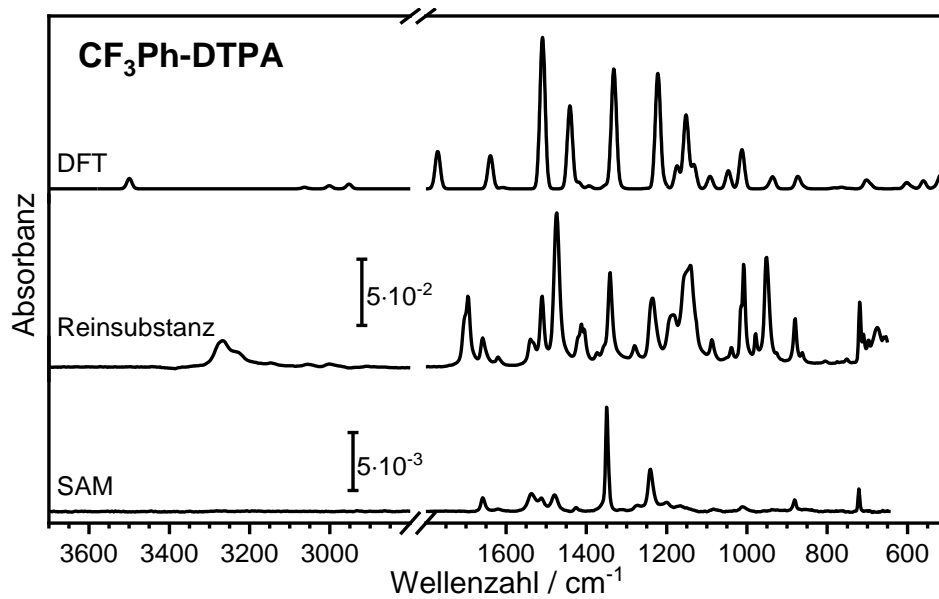
Nr.	Mode	TDM	CA-F <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) (2d)			CA-F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) (2a)			CA-F <sub>4</sub> (SCF <sub>3</sub> ) (2b)			CA-F <sub>4</sub> (CN) (2c)			CA-F <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> (37)		
			DFT	neat	SAM	DFT	neat	SAM	DFT	neat	SAM	DFT	neat	SAM	DFT	neat	SAM
1	$\nu$ NH	\	3519	3402 w	3332 w	3524 w	3412 w	3357 vw	3490	3429 w	3355 w	3523 m	3375 m	3367 w	3531 vw	3324 vw	
2	$\nu$ CC $\delta$ CF		1654	1661 m	1666 s	1649 m	1643 m	1667 m	1635 s	1640 s	1647 s	1650 s	1653 s	1662 vs	1625	1625 vs	
3	$\delta$ NH		1533	1502 vs	1527 vs	1550 m	1537 m	1544 w	1535 s	1527 s	1530 m	1550 s	1554 s	1547 s	1542 s	1542 m	
4	$\nu$ CC $\nu$ CF	⊥	1501	1457 s	1462 vw	1509 m	1498 m	1514 w	1489 m	1493 vs	1497 m	1510 m	1512 vs	1517 m	1480	1500 m	
5	$\omega$ CH <sub>2</sub>	⊥	1274	1277 vw	1280 w	1365	1379 vs	1431 w	1355 w	1359 w	1357 w	1340	1328 m	1320 vw	1339	1358 w	
6	$\nu$ CF	⊥	1038	1058 s	1071 vw	975	973 w	973 vw	961 s	944 s	940 vw	920	920 m	912 vw	946	953 vw	
7*	$\delta$ HG*	oop	1003	1005 w	1005 vw	1131	1123 vs	1134 vw									
8*	$\delta$ CCC	oop							633	653 w	668 vw	646	655 vw	655 vw	647	661 vw	

Anhang I: Zuordnung der Schwingungsmoden in den IR-Spektren der untersuchten Moleküle (neat) und ihrer SAMs sowie berechneten Positionen (DFT) mit den entsprechenden TDM-Orientierungen.  $\nu$ : Streckschwingung,  $\delta$ : Deformationsschwingung, ||: parallel zum Molekülgerüst, ⊥: senkrecht zur Hauptmolekülachse und in der aromatischen Ebene, oop: senkrecht zur aromatischen Ebene (markiert mit \*) und \: fast parallel zur Hauptachse; vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w; schwach, vw: sehr schwach.

## Anhang zu Kapitel 4.2.2

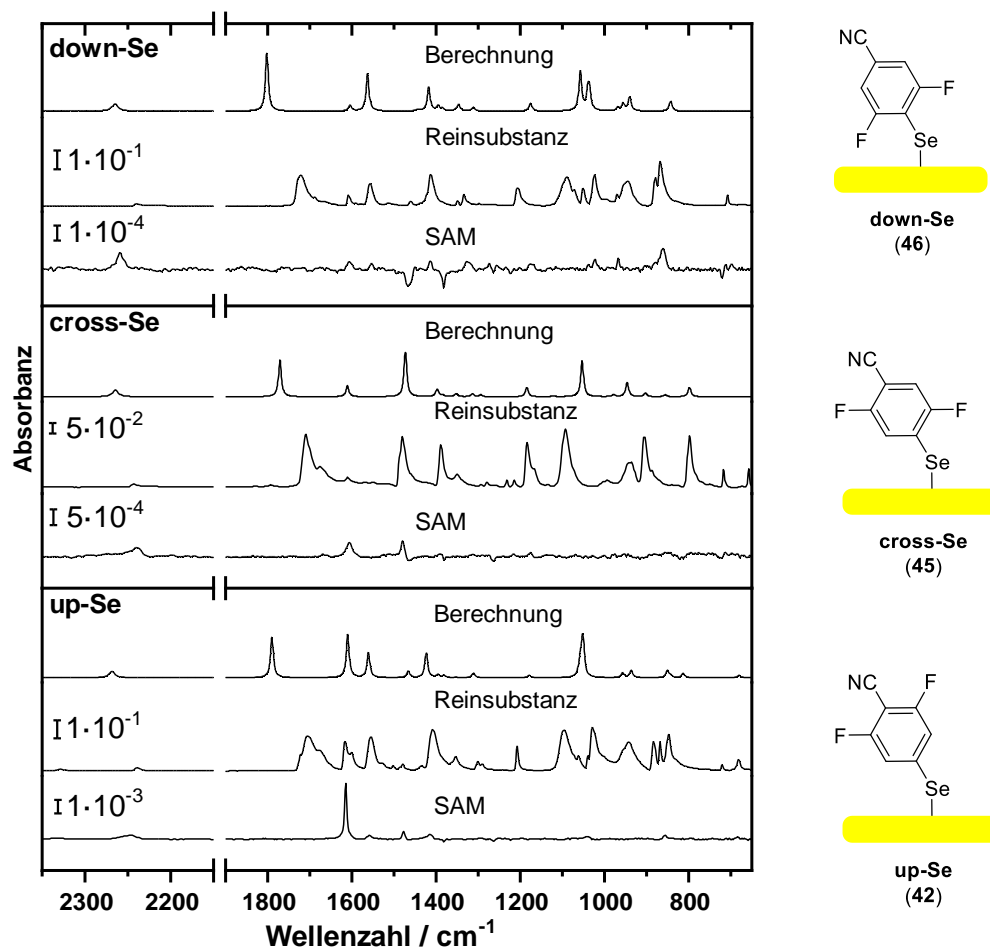


Anhang J: ATR-Festkörper-Spektrum und berechnetes Spektrum (DFT) der Verbindung **37** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum.



Anhang K: ATR-Festkörper-Spektrum und berechnetes Spektrum (DFT) der Verbindung **38** sowie das nach der Abscheidung gemessene IRRA-Spektrum.

## Anhang zu Kapitel 5.2.1.2



Anhang L: Gegenüberstellung der berechneten Spektren, ATR-Festkörper-Spektren sowie IRRA-Spektren der Selen-Derivate, die vergleichbar mit den entsprechenden Thiol-Derivaten sind (siehe Kapitel 5.2.1.2). Die Absorptionsskalenbalken sind für die experimentellen Spektren angegeben. Negative Banden sind auf die Subtraktion der Referenz-SAM-Spektren zurückzuführen.

**Röntgenstrukturanalytische Daten**Tabelle A: Kristalldaten der Strukturverfeinerung von **down-S**.

Identification code	te75	
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N S	
Formula weight	171.16	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 7.4091(7) Å	a = 90°.
	b = 28.528(3) Å	b = 119.424(7)°.
	c = 7.5842(8) Å	g = 90°.
Volume	1396.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.628 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.422 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	688	
Crystal size	0.190 × 0.170 × 0.040 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.856 to 25.082°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -33 ≤ k ≤ 33, -8 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	7323	
Independent reflections	2439 [R(int) = 0.0368]	
Completeness to theta = 25.000°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.741	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2439 / 0 / 207	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.972	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1028	
R indices (all data)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1131	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.223 e × Å <sup>-3</sup>	



## Anhang

*Tabelle B:* Kristalldaten der Strukturverfeinerung von **cross-S**.

Identification code	te74	
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N S	
Formula weight	171.16	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 6.8340(13) Å	a = 71.016(13)°.
	b = 7.0649(12) Å	b = 79.716(14)°.
	c = 8.0860(14) Å	g = 68.033(13)°.
Volume	341.65(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.664 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.431 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	172	
Crystal size	0.290 × 0.290 × 0.270 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.569 to 25.536°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	2700	
Independent reflections	1272 [R(int) = 0.0229]	
Completeness to theta = 25.000°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.421	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1272 / 0 / 104	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.109	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0840	
R indices (all data)	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0852	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.194 e × Å <sup>-3</sup>	

Tabelle C: Kristalldaten der Strukturverfeinerung von **up-S**.

Identification code	te76	
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N S	
Formula weight	171.16	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 7.3939(14) Å	a = 90°.
	b = 14.805(3) Å	b = 115.779(13)°.
	c = 6.9469(12) Å	g = 90°.
Volume	684.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.660 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.430 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	344	
Crystal size	0.210 × 0.170 × 0.120 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.633 to 25.662°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -7 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	3203	
Independent reflections	651 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 25.000°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.503	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	651 / 0 / 53	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.179	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1106	
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1130	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.472 e × Å <sup>-3</sup>	

## Anhang

*Tabelle D:* Kristalldaten der Strukturverfeinerung von **down-Se**.

Identification code	te80	
Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> N O Se	
Formula weight	260.10	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 7.8680(8) Å	a = 90°.
	b = 7.3367(5) Å	b = 99.000(8)°.
	c = 16.4544(17) Å	g = 90°.
Volume	938.14(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.842 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.996 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	504	
Crystal size	0.360 × 0.250 × 0.080 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.742 to 26.364°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -8<=k<=9, -20<=l<=20	
Reflections collected	11064	
Independent reflections	1912 [R(int) = 0.0580]	
Completeness to theta = 25.000°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.482	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1912 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.152	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1209	
R indices (all data)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1247	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.812 and -0.707 e x Å <sup>-3</sup>	



# Register

---

## Abkürzungsverzeichnis

[(Ph) <sub>3</sub> PCH <sub>3</sub> ]Br Methyltriphenylphosphoniumbromid, <i>Methyltriphenylphosphoniumbromid</i>	ESI-MS <i>Elektronenspray-Ionisation gekoppelt mit MS</i>
[NaBH(OAc) <sub>3</sub> ] <i>Natriumtriacetoxyborhydrid, Natriumtriacetoxyborhydrid</i>	ET <i>Elektronen-Transfer</i>
<i>parallel zur Oberflächennormalen (IRRAS)</i>	<i>et al. und andere</i>
abs. <i>absolutiert</i>	Et <sub>2</sub> O <i>Diethylether</i>
AcOH <i>Essigsäure</i>	Et <sub>3</sub> SiH <i>Triethylsilan, Triethylsilan</i>
AFM <i>Rasterkraftmikroskopie</i>	EtOH <i>Ethanol</i>
AIBN <i>Azobis(isobutyronitril), Azobis(isobutyronitril)</i>	<i>even gerade</i>
ANMP <i>4-Amino-N-methylphthalimid</i>	EZ <i>Elementarzelle</i>
ATR <i>abgeschwächte Totalreflexion</i>	F <sub>3</sub> CSiMe <sub>3</sub> <i>Trimethyl(trifluormethyl)silan</i>
B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub> <i>Bis(pinacolato)diboron</i>	FET <i>organischer Feldeffekttransistor</i>
BHED <i>Bis-(2-hydroxyethyl)disulfid</i>	GCMS <i>Gaschromatographie gekoppelt mit MS</i>
br <i>breit</i>	GC-MS <i>Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie</i>
BV <i>besetztes Valenzniveau</i>	HATR <i>horizontale abgeschwächte Totalreflexion</i>
CA <i>Cystamin</i>	HDT <i>Hexadecanthiol</i>
CHC <i>Core-Hole-Clock</i>	HPLC <i>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie</i>
CMS <i>Chip-Mess-System (Firma Dräger)</i>	HRMS <i>hochaufgelöste Massenspektrometrie</i>
<i>constant current mode (RTM) Modus konstanten Tunnelstroms</i>	IJS <i>Injektionsschicht</i>
d <i>Dublett (NMR)</i>	IR <i>Infrarot</i>
DCM <i>Dichlormethan</i>	IRRAS <i>Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie</i>
DEAD <i>Azodicarbonsäurediethylester, Azodicarbonsäurediethylester</i>	IS <i>innere Schale</i>
DFT <i>Dichtefunktionaltheorie</i>	KOAc <i>Kaliumacetat</i>
DMF <i>Dimethylformamid, Dimethylformamid, Dimehtylformamid</i>	<i>konz konzentriert</i>
DTPA <i>Dithiodipropionsäure</i>	LB <i>Leitungsband</i>
EDX <i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>	m <i>Multipllett (NMR), mittelstark (IR)</i>
EE <i>Ethylacetat</i>	<i>m/z Masse-zu-Ladungs-Verhältnis</i>
entg. <i>entgast</i>	Me <sub>2</sub> S • BH <sub>3</sub> <i>Boran-Dimethylsulfidaddukt</i>
ESI <i>Elektronenspray-Ionisation</i>	MeCN <i>Acetonitril</i>
	MeOH <i>Methanol</i>
	MFC <i>mass-flow-controller</i>
	MO <i>Molekülorbital</i>

MOF <i>metal-organic framework</i>	red. reduktiv
MW <i>Mikrowelle</i>	reflux <i>Sieden unter Rückfluss</i>
NaBH(OAc) <sub>3</sub> <i>Natriumtriacetoxyborhydrid</i>	R <sub>f</sub> <i>Retentionsfaktor</i>
<i>n</i> -BuLi <i>n</i> -Butyllithium, <i>n</i> -Butyllithium	RT <i>Raumtemperatur, Raumtemperatur</i>
NC-TPT <i>nitrilsubstituiertes Terphenylthiol</i>	rt (GC-MS) <i>Retentionszeit</i>
NEXAFS <i>near edge x-ray absorption fine structure</i>	s <i>Singulett (NMR), stark (IR)</i>
NMR <i>Kernspinresonanz</i>	SAM <i>selbstanordnende Monolage</i>
odd <i>ungerade</i>	SMO <i>semiconducting metal oxide</i>
OFET <i>Organischer Feldeffekttransistor</i>	STM <i>Rastertunnelmikroskopie</i>
oop <i>out-of-plane, out-of-plane</i>	t <i>Triplet (NMR)</i>
ÖPV <i>Ölpumpenvakuum, Ölpumpenvakuum</i>	TDM <i>Übergangsdipolmoment, Übergangsdipolmoment</i>
OT <i>Octanthiol, Octanthiol</i>	<i>tert</i> -BuOK <i>Kalium-tert-butanolat, Kalium-tert-butanolat</i>
<i>p. a. analysenrein</i>	TFA <i>Trifluoressigsäure</i>
PA <i>Propylamin</i>	TFAA <i>Trifluoressigsäureanhydrid</i>
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> [ <i>1,1'</i> - <i>Bis(diphenylphosphino)ferrocen</i> ]palladium(II) <i>dichlorid</i>	THF <i>Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran</i>
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <i>Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)</i>	TIPS <i>Triisopropylsilyl</i>
perd. DDT <i>perdeutrieretes Dodecanthiol</i>	TIPSSH <i>Triisopropylthiol</i>
PET <i>Polyethylenterephthalat</i>	TIPSSNa <i>Natrium Triisopropylsilylthiolat</i>
PFA <i>Perfluoranthracen</i>	TPT <i>Terphenylthiol</i>
PID <i>Photoionisationsdetektor</i>	UHV <i>Ultrahochvakuum, Ultrahochvakuum, Ultrahochvakuum</i>
PPh <sub>3</sub> <i>Triphenylphosphin</i>	vs <i>sehr stark (IR)</i>
PTFE <i>Polytetrafluorethylen</i>	vw <i>sehr schwach (IR)</i>
PVD <i>physikalische Gasphasenabscheidung</i>	w <i>schwach (IR)</i>
QCM <i>quartz crystal microbalance, Quarzkristall-Mikrowaage</i>	XPS <i>Röntgen-Photoelektronenspektroskopie</i>
RAE-Spektren <i>Spektren der resonanten Auger-Elektronen</i>	δ <i>Deformationsschwingung</i>
	⊥ <i>senkrecht zur Oberflächennormalen und in der aromatischen Ebene</i>

## Formelzeichen

$\alpha, \alpha_1$	oberflächenabhängige Konstanten	$oop$	Übergangsdipolmoment senkrecht zum aromatischen System ( <i>out-of-plane</i> )
$A$	Fläche	$\nu$	Frequenz oder Streckschwingung (IR)
$\alpha, \beta$	Kippwinkel (NEXAFS)	$\overline{v_D}$	Driftgeschwindigkeit der Elektronen
$br$	breites Signal	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$C$	Kapazität des Plattenkondensators	$\tilde{n}$	komplexer Brechungsindex
$c(A)$	Konzentration des Adsorbats	$n_r$	Realteil des Brechungsindex
$C_\Delta$	winkel- und systemabhängige Proportionalitätskonstante (Ellipsometrie)	$n_{SAM}$	Brechungsindex der SAM
$\delta$	Phase (Ellipsometrie) oder Deformationsschwingung (IR)	$n_S$	Brechungsindex des Substrats
$\Delta$	Phase	$\vec{N}$	Oberflächennormale
$d$	Abstand Sonde zu Substrat	$\varphi_1$	Einfallswinkel
$d$	Schichtdicke (Ellipsometrie)	$\Phi$	Austrittsarbeit
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante	$\Phi_e$	Injektionsbarriere für Elektronen
$\epsilon_{kin}$	kinetische Energie eines Elektrons	$\Phi_h$	Injektionsbarriere für Löcher
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante	$\Phi_{KS}$	Austrittsarbeit Referenzelektrode
$\vec{E}$	elektrischer Feldvektor	$\Psi$	Amplitude
$\vec{E}_p$	Anteil des Feldvektors von <i>p</i> -polarisiertem Licht	$p$	parallel zur Einfallsebene
$\vec{E}_s$	Anteil des Feldvektors von <i>s</i> -polarisiertem Licht	$P_{ET}$	Anteil der Elektronentransfer-Ereignisse
$E_F$	Fermienergie	$\rho_q$	Quarzdichte
$E_{vac}$	Vakuumenergie	$q_e$	Anzahl der verbleibenden Moleküle
$ein$	eingestrahles Licht	$q_f$	Anzahl der freien Adsorptionsplätze
$\Delta f$	Frequenzänderung	$q_{max}$	maximale Bedeckung
$f_q$	Resonanzfrequenz des Quarzkristalls	$q_t$	Anzahl adsorbierter Moleküle
Gerüst	Schwingung des aromatischen Systems	$Q$	Ladung
$\gamma$	Twistwinkel	$refl$	reflektiertes Licht
$\gamma_{lg}$	Grenzflächenenergie flüssig-gasförmig	$s$	senkrecht zur Einfallsebene
$\gamma_{sg}$	Grenzflächenenergie fest-gasförmig	$s$	starkes Signal (IR)
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenenergie fest-flüssig	$s$	aktive Fläche zwischen den Elektroden (QCM)
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$\theta$	Kontaktwinkel
$i$	Imaginäre Zahl	$\Theta$	Quadrupolmoment
$I$	Stromfluss	$\tau_{ET}$	Elektronentransfer-Zeit
$k$	Absorptionskoeffizient	$\tau_{Kern}$	Lebensdauer des Rumpflochs
$K$	Gleichgewichtskonstante	$U$	Kontaktspannung
$k_{ads}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	$\Delta U$	zeitliche Ableitung der Kontaktspannung
$k_{des}$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption	$vs$	sehr starkes Signal
$k_{obs}$	observable Geschwindigkeitskonstante	$vw$	sehr schwaches Signal
$k_S$	Absorptionskoeffizient des Substrats	$w$	schwaches Signal
$\mu$	Ladungsträgermobilität	$\perp$	Übergangsdipolmoment senkrecht zur Hauptmolekülachse
$\mu_q$	Schermodul des Quarzes	$\parallel$	Übergangsdipolmoment nahezu parallel zur Hauptmolekülachse
$m$	mittelstarkes Signal	$\backslash$	Übergangsdipolmoment nahezu parallel zur Hauptmolekülachse
$\Delta m$	Änderung der Masse		







## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

**„Kontrolle der Austrittsarbeit sowie des Elektronentransfers durch dipolare  
selbstanordnende Monolagen“**

ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Schriften entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

---

Ort, Datum

---

Philipp Werner