

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft het gebruik van functionele monolagen op siliciumoxide (glas) voor oppervlaktepatronering en sensordoeleinden. β -Cyclodextrine (β -CD) gastheermonolagen werden gemaakt en zorgvuldig gekarakteriseerd. Deze gastheermonolagen kunnen dienen als een moleculaire printplaat door ze te patroneren met geschikte gastmoleculen met behulp van lithografische technieken. Fluorescente moleculen, die via twee gast-gastheer interacties binden aan de β -CD monolaag, werden gebruikt om stabiele, maar reversibele patronen te maken. Deze patronen zijn zichtbaar gemaakt met behulp van een confocale microscoop. Immobiliseren van dendrimeermoleculen, die via meer interacties aan de gastheermonolaag kunnen binden, leidde tot de vorming van zeer stabiele patronen. De geïmmobiliseerde dendrimeermoleculen kunnen gebruikt worden als een 'moleculaire doos'. Dit is zichtbaar gemaakt door ze te vullen met fluorescente moleculen. Aan de tweedimensionale patronen werd een derde dimensie toegevoegd door middel van depositie van metalen. Op deze manier werden metaaldraden van minder dan 100 nm hoog gemaakt. Ook zijn monolagen toegepast in geminiaturiseerde chemische systemen om als sensor te kunnen dienen. Monolagen met fluorescente groepen werden vastgezet in kanaaltjes met micrometer dimensies, waar ze de zuurgraad van vloeistoffen konden meten door middel van een verandering in fluorescentie.

Een literatuuroverzicht van zelf-assemblerende monolagen op glas wordt gepresenteerd in hoofdstuk 2. De meeste aspecten van de vorming van monolagen en verdere functionalisering komen aan bod. Het laatste deel van dit hoofdstuk gaat in op de toepassingen van zelf-assemblerende monolagen op glas in de nanotechnologie. Enkele lithografische technieken waarbij monolagen een rol spelen worden behandeld.

Hoofdstuk 3 beschrijft de vorming van β -CD monolagen op siliciumoxide. Uitgaande van een cyanide-geïmmobiliseerde monolaag worden de β -CD lagen gemaakt in drie achtereenvolgende stappen. Alle monolagen zijn uitgebreid gekarakteriseerd

met behulp van randhoekgoniometrie, diktemetingen, infraroodmetingen, röntgenfoto-electronspectroscopie en “time-of-flight” secundaire-ionen-massaspectrometrie. Deze technieken duiden op een dicht-gepakt β -CD oppervlak. Adsorptie- en desorptie-experimenten met een gastmolecuul dat via twee interacties bindt lieten zien dat de binding met de β -CD monolagen reversibel is. Uit deze desorptie-experimenten werd een bindingsconstante afgeleid, die overeen komt met de bindingsconstante van een soortgelijk gastmolecuul met β -CD monolagen op goud. Hieruit blijkt dat β -CD monolagen op glas en goud sterke overeenkomsten vertonen.

In hoofdstuk 4 wordt het concept van een moleculaire printplaat op glas geïntroduceerd. Verschillende fluorescente gastmoleculen, die via een tweevoudige interactie binden, zijn gebruikt om de moleculaire printplaat te patroneren. Hiervoor zijn lithografische technieken als microcontact-printen en “dip-pen”-nanolithografie gebruikt. Patronen met (sub-)micrometer dimensies werden gecreëerd. De stabiliteit van deze patronen met betrekking tot wasprocedures met waterige oplossingen werd gecontroleerd door middel van confocale microscopie. Tevens werd confocale microscopie aangewend om de stabiliteit van de patronen op lange termijn te bepalen en om de hoeveelheid overgedragen gastmoleculen tijdens het microcontact-printen te vergelijken met adsorptie uit oplossing.

Hoofdstuk 5 beschrijft het patroneren van de moleculaire printplaat met vijfdegeneratie poly(propyleen imine) (PPI) dendrimeren. Deze moleculen binden quasi-irreversibel aan de β -CD monolaag. Net als in oplossing blijken de geïmmobiliseerde dendrimeren te kunnen functioneren als een ‘moleculaire doos’ voor geschikte moleculen, zoals negatief geladen fluorescente moleculen. Zo werden patronen van dendrimeren selectief gevuld met fluoresceïne en Bengaals rood. Ook kunnen gevulde dendrimeren weer leeggemaakt worden door middel van wasprocedures en vervolgens gevuld worden met een ander molecuul. Eveneens werd getracht individuele, gevulde dendrimeren te visualiseren met confocale microscopie. Daarvoor werden de dendrimeren in oplossing gevuld met fluorescente moleculen (oregon green 514). Na “spin-coaten” op een glasoppervlak was duidelijk het verschil te zien tussen confocale microscopieplaatjes van individuele fluorescente moleculen en van dendrimeren. Dit suggereert dat individuele dendrimeermoleculen inderdaad waargenomen zijn.

Hoofdstuk 6 beschrijft het gebruik van geïmmobiliseerde dendrimeren voor de selectieve depositie van metalen. Twee procedures om metaaldraden van enkele

tientallen nanometers hoog te verkrijgen worden gepresenteerd. De eerste maakt gebruik van electrostatische interacties tussen de geprotoneerde dendrimeerkern en goud-bevattende anionen, om zo dendrimeer-gestabiliseerde colloïden in oplossing te verkrijgen. Wanneer de moleculaire printplaat gepatroneerd werd met deze dendrimeer-gestabiliseerde colloïden, kon selectief koper worden neergeslagen op de patronen. De tweede procedure gebruikt poly(amido amine) (PAMAM) dendrimeren, die op het oppervlak vastgezet werden. Vervolgens werden palladium-bevattende ionen gecoördineerd aan de amine- en amidegroepen van de dendrimeren, die na reductie als katalysator voor cobaltdepositie konden dienen.

Zelf-assemblerende monolagen kunnen toegepast worden in geminiaturiseerde chemische systemen. Hoofdstuk 7 toont aan dat monolagen met fluorescente groepen als optische sensor in geminiaturiseerde systemen kunnen dienen. Monolagen met rhodamine groepen werden bereid in microkanalen van glas. De fluorescentie van deze monolagen kon aan- en uitgeschakeld worden door respectievelijk zure of basische organische vloeistoffen door het microkanaal te laten stromen. Wanneer de zure en basische vloeistoffen tegelijk toegevoerd werden kon het mengen van de twee vloeistoffen gevolgd worden met een confocale microscoop. Ook werd een ander fluorescent molecuul vastgezet aan een monolaag om zo de pH van *waterige* vloeistoffen te meten. Hiervoor werd een hybride systeem, bestaande uit glas en een polymeer (PDMS), gebruikt.

De resultaten die beschreven staan in dit proefschrift laten zien dat zelf-assemblerende monolagen kunnen dienen als een moleculair platform. Door het gebruiken van niet-covalente interacties tussen gastmoleculen en een gastheer-monolaag kunnen stabiele, maar toch reversibele patronen gemaakt worden, afhankelijk van het aantal interacties. Deze geïmmobiliseerde gastmoleculen kunnen als uitgangspunt dienen voor verdere functionalisering, wat zou kunnen leiden tot nieuwe nanofabricatietechnieken. Door gebruik te maken van zelf-assemblerende monolagen in geminiaturiseerde systemen kan de grote oppervlakte/volume verhouding benut worden om zo chemische grensvlakken te verkrijgen die toepassing zouden kunnen vinden als sensoren of katalysatoren.