

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2.</b>	<b>Synthesen und Charakterisierung</b>	10
2.1	Synthese des meso-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins <b>7</b>	10
2.1.1	(3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester <b>3</b>	10
2.1.2	(3-{3'-[3''-(Diethoxyphosphoryl)-propoxy]-5'-formylphenoxy}-propyl)-phosphonsäurediethylester <b>5</b>	12
2.1.3	meso-Tetrakis-[3,5-bis-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrin <b>6</b>	14
2.1.4	meso-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin <b>7</b>	18
2.2	Synthese von meso-Tetrakis[4-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin <b>11</b>	22
2.2.1	[3-(4'-Formylphenoxy)-propyl]-phosphonsäurediethylester <b>9</b>	22
2.2.2	meso-Tetrakis[4-{3'-(diethoxyphosphoryl)-propoxy}-phenyl]-porphyrin <b>10</b>	26
2.2.3	meso-Tetrakis[4-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin <b>11</b>	29
2.3	Synthese von 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure <b>15</b>	31
2.4	Synthese von (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure <b>17</b>	33
2.4.1	(3-Mercaptopropyl)-phosphonsäurediethylester <b>16</b>	33
2.4.2	(3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure <b>17</b>	34
<b>3.</b>	<b>Die Rasterkraftmikroskopie – eine ideale Methode für mesoskopische Untersuchungen organischer Nanostrukturen auf festen Subphasen unter Verwendung des <i>tapping mode</i></b>	36
3.1	Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie	36
3.2	Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche	37
3.3	Der statische Modus ( <i>contact mode</i> ) und der dynamische Modus ( <i>tapping mode</i> )	38
3.4	Das Phasenbild	41
3.5	Bestimmung der Breite von Nanoobjekten mit dem Rasterkraftmikroskop	41

<b>4. Aufbau und Charakterisierung von Zr(IV) –Phosphonatporphyrin – Türmen auf modifizierten Siliziumwafern</b>	<b>43</b>
4.1 Darstellung von Siliziumwafern mit kovalent gebundenen Phosphonsäure-Kopfgruppen und deren Zirkonierung	43
4.2 Modell der self-assembly und des Wachstums des <i>meso</i> -Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrins <b>7</b> zu n Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern <b>III</b>	44
4.3 Charakterisierung der <i>meta</i> - und <i>para</i> -Porphyrin-Türme auf modifizierten Siliziumwafern mit dem Rasterkraftmikroskop	47
4.3.1 Charakterisierung der aus der wässrigen Porphyrin-Lösung <i>meta</i> -H <sub>2</sub> O dargestellten <i>meta</i> -1 Türme bzw. Porphyrin-Fasern auf zirkonierten Siliziumwafern <b>III</b>	48
4.3.2 Charakterisierung der aus der methanolischen Porphyrin-Lösung <i>meta</i> -MeOH dargestellten <i>meta</i> -1 Türmen bzw. Porphyrin-Mauern auf zirkonierten Siliziumwafern <b>III</b>	52
4.3.3 Charakterisierung der aus der methanolischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>meta</i> -N-MeOH dargestellten <i>meta</i> -1 Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern <b>III</b>	53
4.3.4 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>meta</i> -N-Acetonitril dargestellten <i>meta</i> -1-, 2-, 4-, 8- und 16 Türmen auf zirkonierten Siliziumwafern <b>III</b>	58
4.3.4.1 Beschreibung der <i>meta</i> -1 Türme	58
4.3.4.2 Beschreibung der <i>meta</i> -2 Türme	59
4.3.4.3 Beschreibung der <i>meta</i> -4 Türme	59
4.3.4.4 Beschreibung der <i>meta</i> -8 Türme	61
4.3.4.5 Beschreibung der <i>meta</i> -16 Türme	61
4.3.5 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin <b>7</b> - Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>meta</i> -N-Acetonitril dargestellten <i>meta</i> -2- und 4 Türmen auf <i>tert.</i> -Butylphosphonsäure – beschichteten bzw. Phenylphosphonsäure - beschichteten Siliziumwafern	64
4.3.6 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>meta</i> -N-Acetonitril dargestellten <i>meta</i> -1-, 2- und 4 Türmen auf Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern <b>IV</b>	65
4.3.6.1 Beschreibung der <i>meta</i> -1 Türme	68

4.3.6.2 Beschreibung der <i>meta</i> -2 Türme	68
4.3.6.3 Beschreibung der <i>meta</i> -4 Türme	68
4.3.7 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>para</i> -N-Acetonitril dargestellten <i>para</i> -1-, 2-, 4- und 8 Türmen auf Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern <b>IV</b>	72
4.3.7.1 Beschreibung der <i>para</i> -1 Türme	73
4.3.7.2 Beschreibung der <i>para</i> -2 Türme	73
4.3.7.3 Beschreibung der <i>para</i> -4- und 8 Türme	74
4.3.7.4 Modell des Höhenwachstums und der Verbreiterung der auf der Siliziumoberfläche gebundenen <i>para</i> -Porphyrin-Türme während der self-assembly	74
4.3.9 Modellierung des strukturellen Aufbaus, der Verbreiterung und des Höhenwachstums der <i>meta</i> -Porphyrin-Türme während der Porphyrin-self-assembly	76
4.3.9.1 Bindungsverhältnisse organischer Zr(IV)-Phosphonate	76
4.3.9.2 Modellierung der Oberflächenstruktur des zirkonierten Siliziumwafers <b>III</b>	78
4.3.9.3 Modellierung von (2,5 ± 0,7) nm hohen Porphyrin-Mono- bzw. Dimeren	78
4.3.9.4 Modellierung der Grundfläche eines Porphyrin-Turms	80
4.3.9.5 Modellierung des Höhen - und Breitenwachstums der Porphyrin - Türme während der Porphyrin - self - assembly	83
4.3.9.6 Überlegungen zur Gestalt der Porphyrin – Türme	86
<b>5. Vergleichende Charakterisierung der <i>meta</i>- und <i>para</i>-Porphyrin-Türme auf modifizierten Siliziumwafern mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)</b>	90
5.1 Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie	90
5.2 Bestimmung der Breiten der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydroxid <i>meta</i> - bzw. <i>para</i> -N-Acetonitril dargestellten <i>meta</i> -bzw. <i>para</i> -1-, 2- und 4 Türmen auf Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern <b>IV</b>	91
<b>6. Nanomanipulation an <i>meta</i>-4 Türmen, dargestellt aus der Porphyrin-Lösung <i>meta</i>-N-Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhydroxid auf Alizarin S beschichteten Siliziumwafern <b>IV</b></b>	95

<b>7.</b>	<b>Versuch des Aufbaus und Charakterisierung der Zr(IV) –Phosphonat-porphyrin - Türme auf modifizierten Cab-O-Sil<sup>®</sup>-Nanopartikeln</b>	99
7.1	Eigenschaften von Cab-O-Sil <sup>®</sup>	99
7.2	Versuch der Darstellung von Porphyrin - Türmen auf modifizierten Cab-O-Sil <sup>®</sup> -Nanopartikeln	101
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung, Ausblick und English Conclusion</b>	107
8.1	Diskussion	107
8.2	Ausblick	108
8.3	Zusammenfassung	109
8.4	English Summary	112
<b>9.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	115
9.1	Meßgeräte und Probenpräparation	115
9.2	Synthesevorschriften	118
9.3	Darstellung von Porphyrin-Türmen auf Siliziumwafern	129
9.4	Versuch der Darstellung von Porphyrinphosphonat-Zr(IV) – Türmen auf Cab-O-Sil <sup>®</sup> - Nanopartikel	139
<b>10.</b>	<b>Anhang – Literatur</b>	140