

1. Einleitung

In den vergangenen 15 Jahren wurde durch die Entwicklung von verschiedenen Rastersondentechniken wie Rastertunnelmikroskopie und Atomkraftmikroskopie (Nobelpreis für Physik an H. Rohrer und G. Binnig, 1986) ein neues Fenster zur Grenzflächenuntersuchungen im atomaren Bereich aufgestoßen^{1.1)}. Mit diesen Techniken werden Untersuchungen von nanostrukturierten Systemen zugänglich, die den organischen Chemiker vor neue Herausforderungen stellen.

Während es im Bereich anorganischer Materialien durch Aufdampfen gelang, sowohl nanokristalline, pyramidförmige Germanium- Inseln auf Silizium abzuscheiden^{1.2)} (vgl. Abb. 1.1) als auch mit dem Rastertunnelmikroskop spitzeninduziert 6 Å hohe Cu-Cluster auf Gold aufwachsen zu lassen^{1.3)}, erhält man im Bereich organischer Materialien

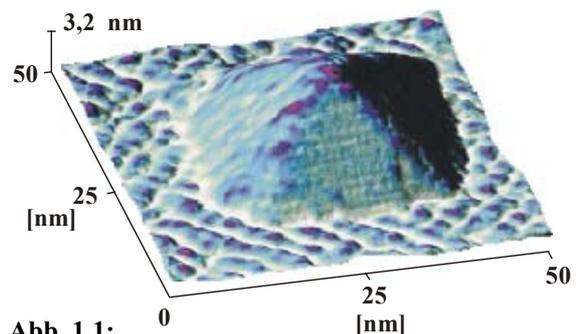


Abb. 1.1: AFM - Aufnahme einer nanokristallinen, pyramidförmigen Ge-Insel auf Silizium.

mittels photolithographischer Nanostrukturierung meist polymere Materialien mit reproduzierbaren, lateralen Strukturbreiten von kaum unter 100 nm. Die wesentlichen begrenzenden Parameter sind hierbei die Wellenlänge der für die Strukturierung verwendeten Strahlung und Unschärfefekte bei Ätzprozessen notwendiger lithographischer Zwischenschritte. So erreicht man z.B. durch das Kontaktdrucken mit Polymerstempeln^{1.4)} oder Palladiumkomplexen und Proteinen^{1.5)} gegenwärtig nur Auflösungen von mehreren hundert

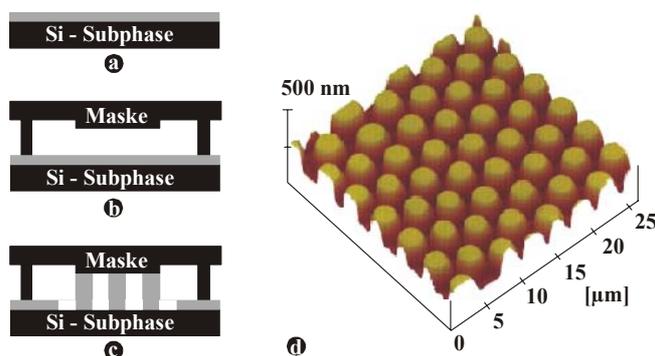


Abb. 1.2:

- a-c: Erzeugung von Polymersäulen aus einem Polymerfilm mittels lithographisch induzierter self-assembly (LISA).
- d: AFM – Aufnahme einer molekularen Landschaft bestehend aus 260 nm hohen Polymersäulen, deren Durchmesser 2,7 µm beträgt.

Nanometern. Auch durch das Verfahren der lithographisch induzierten self-assembly (LISA – lithographically induced self-assembly)^{1.6)}, bei dem eine photolithographisch erzeugte Maske die Säulenbildung eines Polymerfilms auf einer Silizium-Subphase induziert, erhält man lediglich Mikrostrukturen (vgl. Abb. 1.2).

Die Frage weiterer Miniaturisierung von organischen Strukturen hängt

demnach entscheidend von der Entwicklung neuer, geeigneter Nanostrukturierungsverfahren zur Erzeugung lateraler Strukturbreiten im Bereich von 1-100 nm ab. Die Motivation zum gezielten Aufbau von nanostrukturierten, molekularen Landschaften im Bereich von 1-100 nm ist in den mikroelektronisch^{1.7-1.9)}, optisch^{1.10)} und medizinisch/ biologisch^{1.11-1.12)} relevanten Eigenschaften zu suchen, die sich aus der Miniaturisierung ergeben.

Eine Möglichkeit freistehende Objekte auf ebenen Substraten aufzubauen, bietet die Selbstorganisation (*self-assembly*)^{1.13-1.16)} von Molekülen an der Phasengrenze fest/flüssig. Um die self-assembly zu spezifizieren, können durch gezielte Synthese nicht-kovalenter Verbindungen definierte, molekulare Landschaften^{1.17)} erzeugt werden. Diese Art der Synthese wird als *Synkinese* und die dabei verwendeten monomeren, molekularen Bausteine als *Synkinone*^{1.18)} bezeichnet. Das Prinzip der *Synkinese* beruht auf der *molekularen Erkennung*^{1.19-1.20)} zwischen gleichen oder unterschiedlichen Molekülen, die so aufeinander abgestimmt sind, dass sie durch genau passende Molekülform, Polarität, Wasserstoffbrücken, *charge-transfer*-Wechselwirkungen und/oder den hydrophoben Effekt Assoziate bilden.

So ließen sich beispielsweise durch self-assembly steife, ionenselektive Nanoröhrchen aus Cyclopeptid-Stapeln wahlweise senkrecht (a-b), horizontal (d) oder senkrecht und horizontal (c) zwischen Alkanthiolen auf einer Goldelektrode positionieren^{1.21)} (vgl. Abb. 1.3 a-d). Hierbei wird die Komplexität der self-assembly bzw. der *Synkinese* deutlich: Während man für den Aufbau der Nanoröhrchen die Versteifung der cyclischen Peptid-Ringe (*Synkinone*) durch die Bildung von intermolekularen Amid-Wasserstoffbrücken gemäß einer β -Faltblattstruktur gezielt nutzen konnte^{1.22)}, ist der Einfluss des Alkanthiols bzw. der

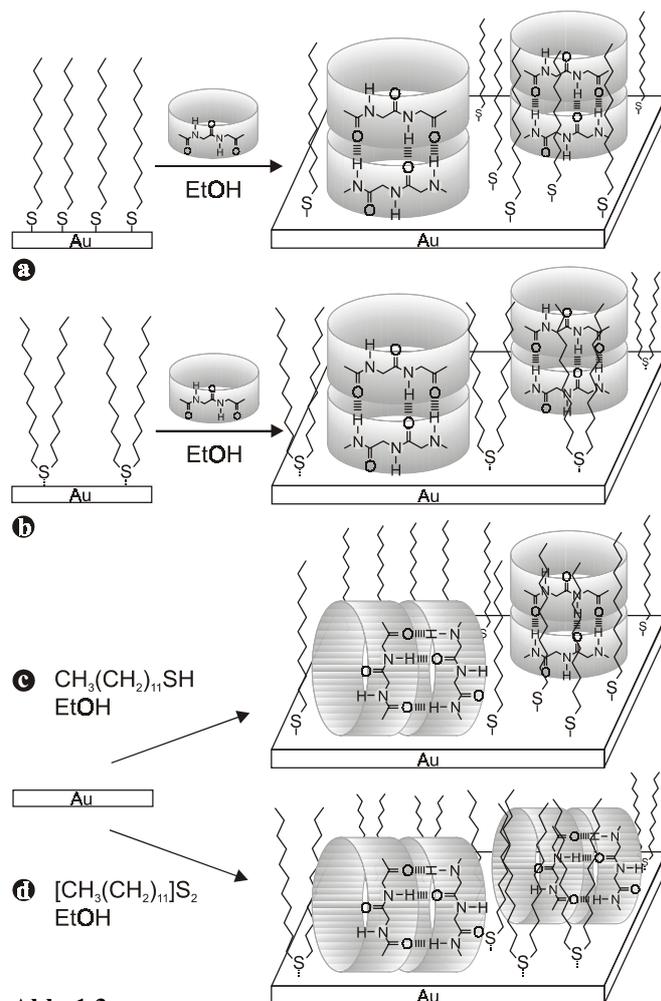


Abb. 1.3: Die Orientierung von cyclischen Peptid-Nanoröhrchen auf Gold-Elektroden ist abhängig von den self-assembly-Bedingungen.

des Alkandisulfids auf die Art der Positionierung der Cyclopeptid-Röhrchen nicht vorhersehbar gewesen. Die Gestaltung molekularer Architektur im Bereich von 1-100 nm ist demnach nicht nur ein einfaches Reduzieren von bekannten Strukturen im Mikrometerbereich, sondern führt zu qualitativ neuen Strukturen, deren Eigenschaften und Verhalten aufgrund ihrer Größe nicht mehr mit konventionellen Modellen oder Theorien erklärt werden können. Das Bestreben des *Synkinetikers*^{1.17)} ist es, durch den Aufbau molekularer Landschaften neue Erkenntnisse über nanostrukturierte, nicht-kovalent verknüpfte Verbindungen zu gewinnen, diese zu kontrollieren und für sich zu nutzen.

Ein Beispiel für den Aufbau von freistehenden, voneinander isolierten Objekten auf einem ebenen Substrat liefern die auf einer Goldoberfläche senkrecht sehenden Kohlenstoff-Nanoröhrchen^{1.23)} (vgl. Abb. 1.4 a-d). Hierfür wurden einwandige, offene Kohlenstoffröhrchen zuerst an ihren Enden durch Oxidation mit Carboxyl-Gruppen versehen, um dann ihre Enden durch Bildung einer Amid-Bindung mit Cysteamin mit Thiolgruppen zu funktionalisieren^{1.24-27)}. Anschließend wurden die so modifizierten Kohlenstoffröhrchen mit Hilfe der self-assembly^{1.28)} über Gold-Schwefel-Bindungen auf einer Goldoberfläche kovalent fixiert^{1.24)}. Hierbei entstand erstmals eine molekulare Landschaft aus 5-25 nm langen, aufrechtstehenden Kohlenstoffröhrchen. Durch Variation der self-assembly-Zeiten gelang es wahlweise einen niedrigen Bedeckungsgrad mit bis zu 10 nm großen Kohlenstoffröhrchen (Abb. 1.4 a) oder einen hohen Bedeckungsgrad mit bis zu 25 nm großen Kohlenstoffröhrchen (Abb. 1.4 b) zu erzeugen. Eine weitere Verlängerung der self-assembly-Zeiten führt nicht wie erwartet zu der

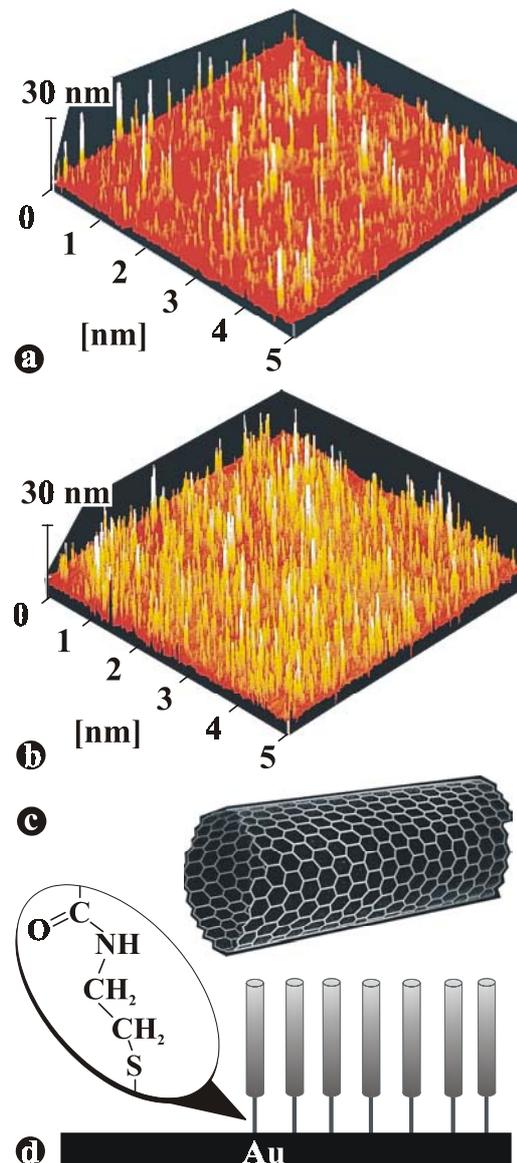


Abb. 1.4:

- a-b:** AFM-Aufnahmen von "selbstaggregierten" Kohlenstoffröhrchen auf einer Goldoberfläche nach a) 30 Minuten und nach b) 3 Stunden.
- c:** Modellausschnitt eines Kohlenstoffröhrchens.
- d:** Modell der auf der Goldoberfläche fixierten Kohlenstoffröhrchens.

Ausbildung einer vollständigen Monoschicht. Ursache hierfür könnte die Anwesenheit von überschüssigem Cysteamin in der self-assembly-Lösung sein. Das Cysteamin fungiert wahrscheinlich als *capping*-Reagenz, indem es zwischen den Kohlenstoffröhrchen an die Goldoberfläche bindet und so die Ausbildung einer vollständigen Kohlenstoffröhrchen-Monoschicht verhindert^{1,23}).

Mit dem Aufbau von isolierten, freistehenden Nanoobjekten wird die Voraussetzung für nanospezifische Untersuchungen durch Rastersondentechniken wie z.B. AFM^{1,29}) (*atomic force microscopy*), STM^{1,30}) (*scanning tunneling microscopy*) oder SNOM^{1,31}) (*scanning near-field optical microscopy*) geschaffen, da sich jedes dieser Nanoobjekte individuell anfahren lässt. Ein weiterer Reiz dieser Objekte liegt in der großen Anzahl der auf einer Elektrode zur Verfügung stehenden Analyseobjekte. Fixiert man z. B. auf einer Fläche von 100 x 100 nm = 10⁴ nm² nur 10 turmartige Nanoobjekte, so erhält man auf 1 cm² (10¹⁴ nm²) zehn Milliarden Türme, die z. B. Einzelexperimente zur Photoleitfähigkeit, Photooxidation, spitzeninduzierte Nanomanipulationen oder Erkennungsexperimente mit beschichteten Spitzen ermöglichen.

Eine besonders interessante Spezies für rastersondenmikroskopische Untersuchungen sind Porphyrine, da sie als molekulare Bausteine für nanoelektronische sowie nanooptische Funktionseinheiten und Sensoren sowie für Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie dienen können^{1,32-1,34}). Die Attraktivität der Porphyrine zeichnet sich durch ihre vorteilhaften Eigenschaften wie eine starre, planare Struktur, eine hohe Stabilität, eine intensive elektronische Absorption, eine starke Fluoreszenzemission und durch eine kleine HOMO-LUMO-Bandlücke aus. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, durch Metallierung die optischen und Redox Eigenschaften der Porphyrine flexibel einstellen zu können^{1,35-1,38}) und so z. B. Modellverbindungen für eine lichtinduzierte Ladungstrennung zwischen einem Zinkporphyrin (Elektronendonator) und einem Zinn (IV) - Porphyrin (Elektronenakzeptor) zu erzeugen. Positioniert man innerhalb eines Porphyrin-Stabs zwei aktive Zentren in definiertem Abstand, so ist die Konstruktion eines nanoelektrischen oder photonischen, molekularen Drahtes denkbar.

Auf elektrochemischem Weg ist es gelungen, gradlinige, monodisperse Porphyrin-Polymere aus Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrinen zu synthetisieren^{1.39)}, die sich von der Elektrodenoberfläche ablösen lassen und im Transmissionselektronenmikroskop als zwei parallel angeordnete Porphyrin-Polymerstränge aufgelöst werden konnten (vgl. Abb. 1.5). Diese mehrere Mikrometer langen Polymerstränge ließen sich jedoch nicht senkrecht, sondern nur flach auf Glimmer übertragen (vgl. AFM-Aufnahme in Abb. 1.5 b).

Wie gelingt es aber nun, schrittweise einzelne Porphyrine auf einem ebenen Substrat gezielt übereinander zu stapeln, um so voneinander isolierte Porphyrin-Türme aufzubauen, die später zu mechanischen oder elektrochemischen Manipulationen mit einer Rastermikroskopspitze (AFM, STM) dienen können?

Durch self-assembly lassen sich problemlos Porphyrine mit langen Alkylketten flach und in geschlossener Anordnung auf Graphit fixieren^{1.40)}. Die vier Pyrrolringe und Alkylketten jedes

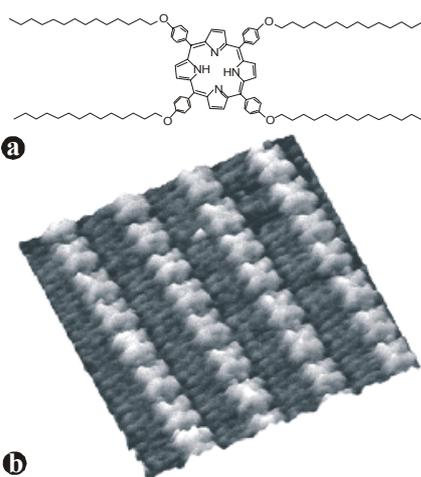


Abb. 1.6:

Durch Self-assembly von Porphyrinen mit langen Alkylketten (a) entsteht eine geschlossene kristalline Monoschicht auf Graphit, deren atomare Details mittels einer STM-Aufnahme (b) sichtbar werden.

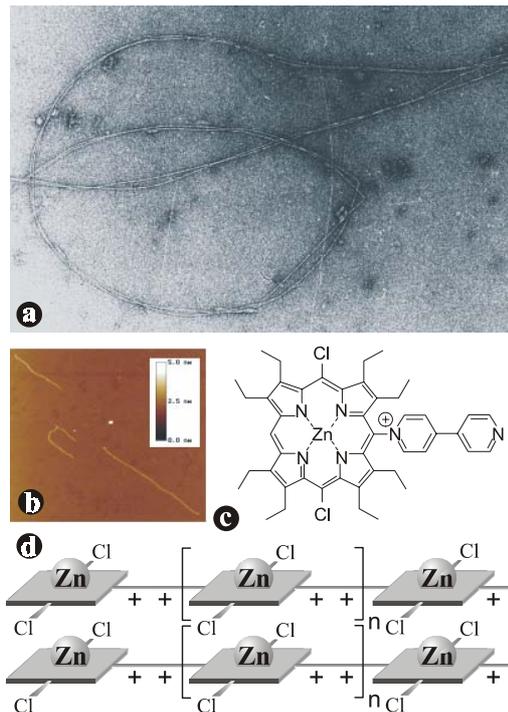


Abb. 1.5:

- a: TEM-Aufnahme eines Porphyrin-Polymer-Drahts.
- b: AFM-Aufnahme eines flach auf Glimmer liegenden polymeren Porphyrin-Drahts.
- c-d: Struktur des Monomers und des Polymers.

einzelnen Porphyrin-Moleküls ließen sich mittels STM perfekt auflösen (vgl. Abb. 1.6).

Ein Übereinanderschichten von Porphyrinen durch alternierende self-assembly von tetrakationischen und tetraanionischen Porphyrinen führt zu Porphyrin-Multischichten. Eine besonders regelmäßige Multischicht dieser Art ist aus *meso*-Tetrapyrridyl-Porphyrinen mit vier peripheren Ruthenium (II)-Komplexen und *meso*-Tetraphenylsulfonato-Porphyrinen aufgebaut^{1.41)}. Der schrittweise Aufbau von voneinander isolierten Porphyrin-Türmen erwies sich jedoch als schwierig. So wurden von Collman^{1.42)} *et al.* Ruthenium-Porphyrine an Imidazol-Moleküle komplex-

iert, die Bestandteil einer gemischten Monoschicht (*Mixed Self-Assembled Monolayer - SAM*) auf Gold sind. Diese Porphyrine wurden durch Verbrückung mit Pyrazin-Molekülen als bifunktionelle Axialliganden zu Porphyrin-Türmen aufgebaut (vgl. Abb. 1.7). Während man nach der ersten Porphyrin-self-assembly einzelne, voneinander isolierte Aggregate mit dem STM

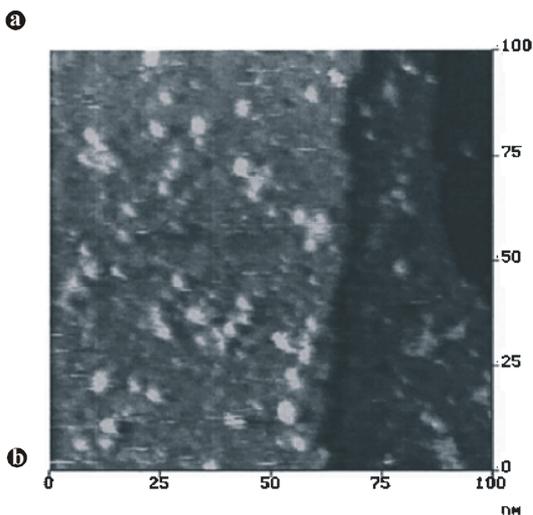
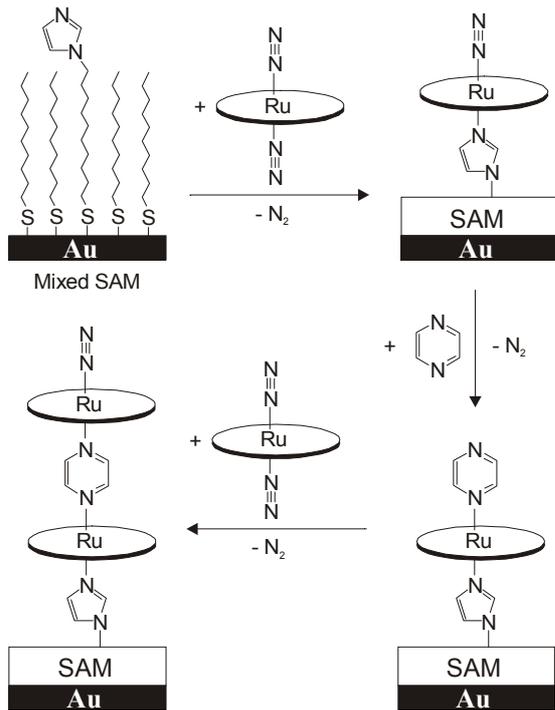


Abb. 1.7:

- a: Modell der alternierenden self-assembly von Ruthenium-Porphyrinen und Pyrazin-Molekülen zum Aufbau von Porphyrin-Türmen auf einer modifizierten Gold-Elektrode^{1,42}.
 b: STM-Aufnahme der Porphyrin-Adsorbate nach der ersten self-assembly.

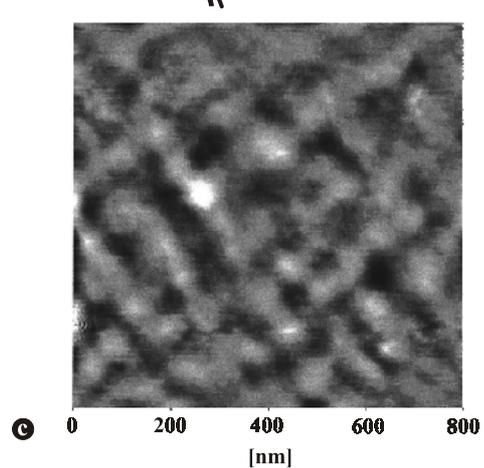
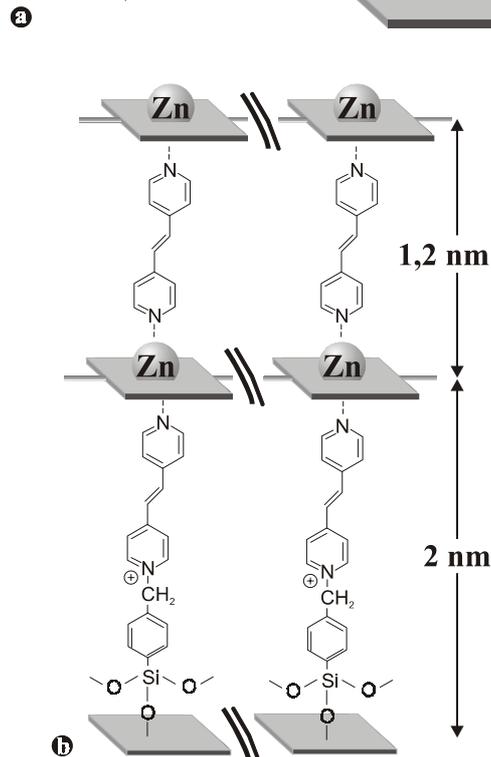
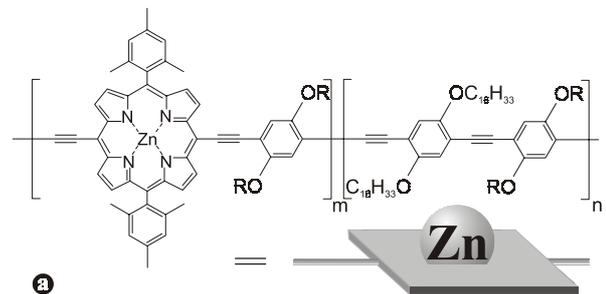


Abb. 1.8:

- a-b: Modell von gestapelten, oligomeren Zink-Porphyrinen auf einem siloxan-modifizierten Glas-Substrat^{1,44}.
 c: AFM-Aufnahme eines modifizierten Glas-Substrats nach sechsfacher Porphyrin-self-assembly (z-Achse: 0-60 nm).

abbilden konnte (Abb. 1.7 b), erhielt man bei fortschreitender self-assembly lediglich Multischichten mit Schichtdicken von bis zu $0,55 \text{ nm}^{1.42)}$. Auch der Aufbau aus Tetraphenylporphyrinen mit Phosphor als Zentralion unter Verwendung von Dihydroxyethylsulfid als bifunktionellen Axialliganden führte nicht zu einzeln stehenden Porphyrin-Türmen^{1.43)}.

Wenig erfolgreich blieb auch das Stapeln von oligomeren Zink-Porphyrinen auf einem siloxan-modifizierten Glas-Substrat^{1.44)}. Als bifunktioneller Axialligand diente u.a. 1,2-Di(4-pyridyl)-ethylen (vgl. Abb. 1.8). Wie aus der AFM-Aufnahme aus Abbildung 1.8 c zu erkennen ist, entstanden hierbei ausschließlich flächige Porphyrin-Aggregate.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Konzept zum schrittweisen Aufbau von freistehenden, voneinander isolierten Porphyrin-Türmen auf einem ebenen Substrat verwirklicht werden. Zur Fixierung der Porphyrine untereinander und auf dem Substrat soll die Metall-Phosphonat Chemie^{1.45)} verwendet werden, die sich in der Literatur zum kontrollierten Aufbau von

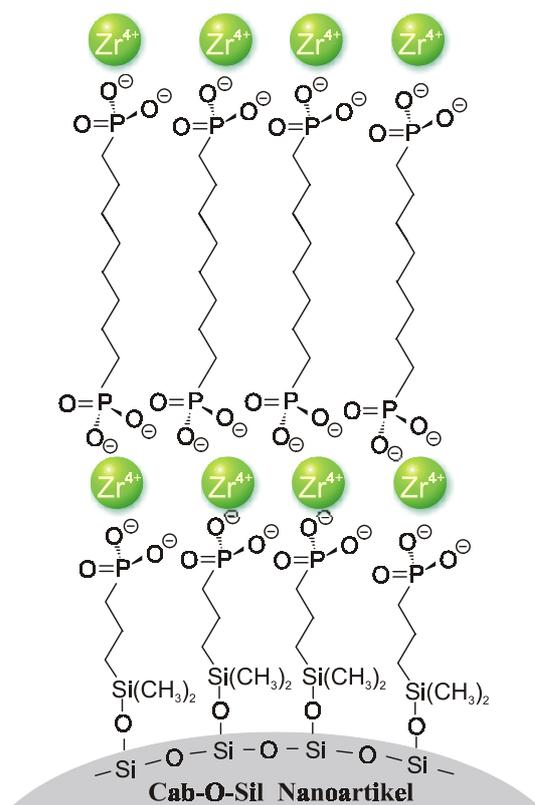


Abb. 1.9:

Von Mallouk^{1.46)} *et al.* synkinetisiertes Multischichtsystem auf Cab-O-Sil[®]-Nanopartikeln. Die hohe Oxidationsbeständigkeit des Zr(IV)-Ions erhöht die Gitterenergie und verleitet Zr(IV)-Phosphonat-Filmen eine außergewöhnlich hohe Stabilität^{1.63-1.67)}.

Multischichten etabliert hat^{1.46-1.62)}. Das meist verwendete Kation ist das Zirkonium(IV)-Ion. Alberti^{1.45)} hat gezeigt, dass Bolaamphiphile mit zwei Phosphonat-Gruppen perfekt kristallisieren. Außerdem sind Zr(IV)-Phosphonat-Multischichten außergewöhnlich stabil. So zeigte sich z. B. bei der von Katz^{1.57)} *et al.* dargestellten und bis 150 °C erhitzten Zr(IV)-Phosphonat-Multischicht keine Neuorientierung der Zr(IV)-Phosphonate in der Multischicht. Auch lassen sich diese Multischichten von den meisten Lösungsmitteln nicht wieder auflösen, was sich bei den sich wiederholenden self-assembly- und Wasch-Prozessen als Vorteil erwies.

Mallouk^{1.46)} folgend, der durch alternierende self-assembly von α,ω -bis-Phosphonsäure-Bolaamphiphilen und Zirkonium(IV)-salzen Zr(IV)-Phosphonat-Multischichten auf phosphonsäure-terminierten Cab-O-Sil[®]-Nanopartikeln aufwachsen ließ (vgl. Abb. 1.9), sollen

synthetische Phosphonsäure-Porphyrine zum Aufbau von Porphyrin-Türmen auf Silizium-wafern verwendet werden.

Abbildung 1.10 zeigt den schematischen Aufbau eines Zr(IV)-Phosphonat-Porphyrin-Turms auf einem mit Phosphonsäure-Gruppen modifizierten Siliziumwafer. Das Porphyrin trägt ober- und unterhalb der Porphyrin-Ebene jeweils vier Phosphonsäure-Substituenten. Durch *meta*-Positionierung der Phosphonsäure-Substituenten an den Phenylringen, die in einem Winkel von ca. 80-90° zur Porphyrin-Ebene fixiert sind, wird die vertikale Orientierung der Phosphonsäure-Gruppen bevorzugt. (Im kristallinen Tetraphenylporphyrin beträgt der Winkel ca. 80°.)^{1,68)} So kann das in Abbildung 1.10 dargestellte Octaphosphonsäureporphyrin zum Aufbau der Türme genutzt werden. Der Abstand der Porphyrine kann durch Variation des Alkylspacers (hier: Propyl) flexibel eingestellt werden.

Durch wiederholte, alternierende self-assembly der Octaphosphonsäureporphyrine und Zr(IV)-Kationen soll eine molekulare Landschaft aus Zr(IV)-Phosphonat-Porphyrin-Türmen, wie sie in Abbildung 1.11 modelliert ist, synkinetisiert und mit dem Rasterkraftmikroskop charakterisiert werden. Statt der Bildung einer Porphyrin-Monoschicht sollen durch die Wahl geeigneter self-assembly-Bedingungen freistehende, voneinander isolierte monodisperse Porphyrin-Türme erzeugt werden, deren Höhe man durch die Anzahl der self-assembly-Schritte einstellen kann. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten:

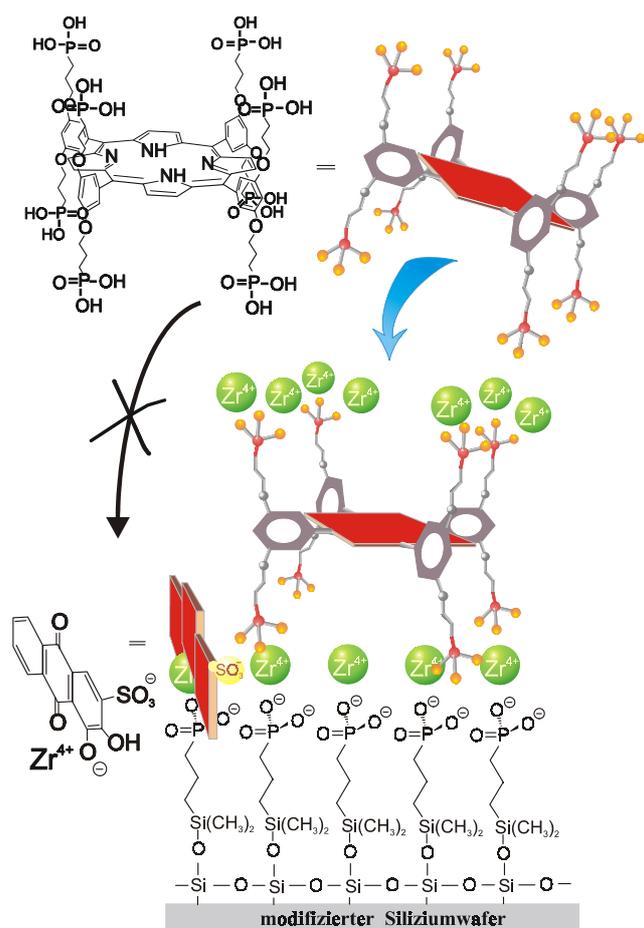


Abb. 1.10:

Entstehung eines Zr(IV) – Phosphonat – Porphyrin – Turms auf einem mit Phosphonsäure-Gruppen modifizierten Siliziumwafer. Die Rigidität des Porphyrin-Turms wird durch das starre Tetraphenylporphyrin-Gerüst und durch die Steifigkeit der Zr(IV) – Phosphonat-Bindung gewährleistet. Alizarin S fungiert als *capping*-Reagenz und verhindert die Bildung einer Porphyrin-Monoschicht.

1. Bei geringer Porphyrin-Konzentration der self-assembly-Lösung sollte die Dauer der Porphyrin-self-assembly möglichst kurz sein, um die Bildung einer Porphyrin-Monoschicht zu verhindern.

2. Nach der ersten Porphyrin-self-assembly sollten die an der Oberfläche verbliebenden reaktiven Zr(IV) – Ionen, die nicht mit Porphyrinen besetzt worden sind, durch *capping*-Reagenzien wie Phenyl- oder *tert.*-Butylphosphonsäure komplexiert werden, um so eine Zunahme des Porphyrin-Bedeckungsgrades zu verhindern. Auch Alizarin S, dessen Derivate kristallin auf vielen glatten Oberflächen aufwachsen^{1,69)}, ist als *capping*-Reagenz denkbar (vgl. Abb. 1.10).

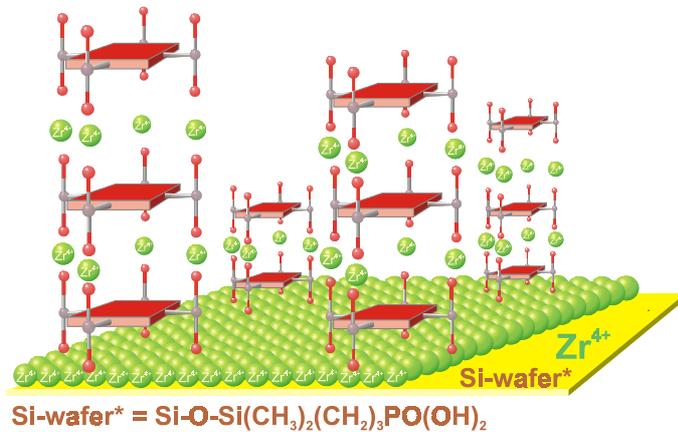


Abb. 1.11:

Nanostrukturierte, molekulare Landschaft bestehend aus monodispersen Zr(IV) – Phosphonat – Porphyrin – Türmen.

Weiterhin soll versucht werden, Porphyrin-Türme wie Stacheln an einem Igel auf Cab-O-Sil[®]-Nanopartikeln aufwachsen zu lassen, um so mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) das Wachstum der Porphyrin-Türme Schritt für Schritt verfolgen zu können.