

1. Einleitung

Die supramolekulare organische Chemie kann als das Wissen um die Organisation molekularer Komponenten zu funktionalen und nanoskopisch strukturierten Einzelobjekten aufgefasst werden¹. Die belebte Natur ist dabei häufig eine Quelle der Inspiration und ein Lehrmeister. Die Lichtsammelkomplexe (Chlorosomen) des photosynthetisch aktiven Bakteriums *Chloroflexus aurantiacus* befinden sich auf der zytoplasmatischen Seite der Zellmembran, sie sind 166 ± 37 nm lang, 97 ± 25 nm breit und 24 ± 5 nm dick. Etwa 200 000 Moleküle Bakteriochlorophyll C sind darin verdichtet und in Form starrer Stäbe mit einer Dicke von $d = 5,2$ nm organisiert^{2,3}. Die Organisation der Chlorophylle zu stabförmigen Aggregaten geht auf das nicht symmetrische Substitutionsmuster der Molekülperipherie zurück. Während der starre und hydrophobe Porphyrinkern die Organisation der scheibenartig strukturierten Moleküle zu eindimensionalen Stapelaggregaten begünstigt, unterbindet die unregelmässig strukturierte Molekülperipherie eine seitliche Aggregation⁴.

Synthetische Porphyrine sind aussichtsreiche Modellverbindungen, um solche optimal strukturierten Lichtsammelkomplexe nachzuahmen⁵. Dies begründet sich schon aus dem umfassenden synthetischen Wissen um die Darstellung der Tetrapyrrolmakroszyklen sowie ihren gut untersuchten physikalischen Eigenschaften⁶.

Symmetrisch substituierte meso-Tetraphenylporphyrine zeigen die Tendenz zu kristallisieren, es sei denn, die Molekülperipherie wird durch gut lösliche Substituenten gebildet. Durch Variation des Substitutionsmusters kann ein Einfluss auf die Selbstorganisation erfolgen. Plattenaggregate monomolekularer Stärke wurden erhalten, wenn Porphyrine aggregierten, die bezüglich ihrer Substituenten von zweizähliger Symmetrie sind. Die besser löslichen Gruppen wenden sich der Lösung zu, während die schwerlöslichen Gruppen miteinander zweidimensional aggregieren⁷. Der unmittelbare Einfluss des Substitutionsmusters wurde durch Yokoyama et. al. durch Rastertunnelmikroskopie (STM) im Ultrahochvakuum untersucht. Durch Variation der Symmetrie wurden Tetraphenylporphyrinderivate als Monomere, in Reihen, in Trimer- und Tetramerrosettenstrukturen auf einer Goldoberfläche organisiert⁸. Porphyrinreihenstrukturen wurden auch von Oshiro et. al. unter Raumbedingungen auf Graphit beschrieben. Auch sie gehen auf Porphyrine mit einer zweizählig symmetrischen Molekülperipherie zurück⁹.

Um Tetraphenylporphyrinderivate in Form von segregierten und molekular dünnen Stäbchen zu organisieren, darf zwischen den funktionellen Gruppen der Molekülperipherie keine Bindungsmöglichkeit mehr bestehen. Alle Seitengruppen der Molekülperipherie müssen sich

gleichermassen dem Lösungsmittel oder auch der Umgebung zuwenden. Dieser Erkenntnis folgend gelang es Schwab et. al. unabhängig von dieser Arbeit kürzlich Tetraphenylporphyrinsulfonsäure in Form starrer Stäbchen zu organisieren¹⁰.

Durch Rastersondenmikroskope, auf deren Funktionsprinzip im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird, können nanoskopisch skalierte Molekülaggregate als Einzelobjekte angesteuert, charakterisiert und manipuliert werden. In Verbindung mit ausreichend sensiblen Messapparaturen sind das Leitvermögen¹¹, die Photoleitfähigkeit¹² oder auch die spektroskopischen Eigenschaften¹³ einzelner Molekülaggregate zugänglich. Die Orientierung der Objekte auf der Oberfläche bzw. im Raum ist dabei häufig nicht vernachlässigbar¹⁴. Meist lässt sich nicht ausreichend klären, auf welche Weise sich Sonde und Objekt (bzw. Objekt und Elektroden) kontaktieren¹⁵.

Vor diesem Hintergrund berichtet die Arbeit von der Darstellung und Charakterisierung starrer und monomolekular dünner Stäbchen (Kristallnadeln, Fasern) aus Natriumtetraphenylporphyrinphosphonat sowie deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop. Schliesslich werden Techniken aufgezeigt, die ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes Wachstum der Stäbchen und die Entstehung segregierter Porphyrinsäulen auf Gold ermöglichen.

-
- ¹ Fuhrhop, J.-H.; Köning, J.; *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*; The Royal Society of Chemistry; Cambridge **1994**
- ² Martinez-Planells, A.; Arellano, J. B.; Borrego, C. M.; Lopez-Iglesias, C.; Gich, F.; Garcia-Gil, J.; *Photoyn. Res.* **2002**, 71, 83-90
- ³ Olson, J. M.; *Photochem. Photobiol.* **1998**, 67, 61-75
- ⁴ Inamura, I.; Uchida, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2005
- ⁵ Fuhrhop, J.-H.; Demoulin, C.; Boettcher, C.; Koenig, J.; Siggel, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4159
- ⁶ Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R.; *The Porphyrin Handbook*, Vol 1-20; Academic Press **1999/2003**
- ⁷ Endisch, C.; Böttcher, C.; Fuhrhop, J.-H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8273
- ⁸ Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S.; *Nature* **2001**, 413, 619
- ⁹ Ohshiro, T.; Takasaki, I.; Bühlmann, P.; Umezawa, Y. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 878
- ¹⁰ Schwab, A.D.; Deirdre S. E.; Collin R. S.; Elizabeth Y. R.; Walter S. F.; Julio C. d P., *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 11339
- ¹¹ Leatherman, G.; Durantini, E. N.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Stone, S.; Zhou, Z.; Rez, P.; Liu Y. Z.; Lindsay S.M.; *J Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4006
- ¹² Schwab A. D.; Smith, D. E.; Bond-Watts, B.; Johnston, D. E.; Hone, J.; Johnson, A.T.; de Paula, J. D.; Smith, W. F.; *Nanoletters* **2004**, Vol. 4, No. 7, 1261
- ¹³ Zenobi, R.; Deckert, V.; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1814
- ¹⁴ McCarty, G. S.; Weiss, P.S.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1983
- ¹⁵ Moresco, F.; Meyer, G.; Rieder K.-H.; Tang, H.; Gourdon, A.; Joachim, C.; *Phys Rev. Lett.* **2001**, 86, 672