

## 8. Zusammenfassung

### 8.1. Deutsche Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um gezielt mit organischen Mitteln Oberflächen zu strukturieren. Als Analysemethode wurde meist die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt, die für mesoskopisch strukturierte, nicht leitende Proben die Methode der Wahl ist. Für eine noch feinere Strukturierung, wie sie im Falle der monomolekularen Lücken in einer Monoschicht vorliegt, wurde dagegen die Cyclische Voltammetrie angewandt.

Verschiedene Oberflächen kamen zum Einsatz, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen und elektronischen Struktur einen großen Einfluß auf die Adsorbate ausüben. Mit den im trockenen Zustand stabilen Polyen-Vesikeln aus *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** und dessen Zink-Komplex **1b** konnten die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der adsorbierten Vesikel anhand deren Deformation charakterisiert werden. Micellen, bestehend aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, sind multischichtig und wegen der interdigitierten Doppelschicht so stabil, daß sie als erste Micelle die Adsorption an eine Oberfläche und anschließende Trocknung überstehen. Das kürzerkettige Homologe Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** jedoch übersteht die Adsorption nicht, wobei aber die Oberfläche entscheidend ist, wie die Micellen infolge der Adsorption platzen.

Der Ansatz des sequentiellen Aufbaus beinhaltet eine Adsorption eines supramolekularen Aggregats an eine Oberfläche, und ein Auffüllen der noch freien Oberfläche mit einem selbstaggregierten Film. Es gelang, die verwendeten Faseraggregate aus N-Octyl-D-gluconamid **4** und aus unsymmetrisch mit Alanin und Lysin substituierten Bolaamphiphilen (**5**, **6**, **7** und **8**) auf verschiedene Oberflächen zu übertragen, ohne daß das metastabile Aggregat sich in einen Kristall umwandelte. Anhand der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen konnte das bereits vorhandene Modell der Aggregation bestätigt und teilweise erweitert werden. Dabei gelang es insbesondere, ein Modell zur Erklärung des Twists der Aggregate im Falle der L,L-Konfiguration und dessen Fehlen bei L,D-Konfiguration der Aminosäurekopfguppen aufzustellen. Neben den Faseraggregaten aus N-Octyl-D-gluconamid **4** wurden auch Doppelschichten untersucht. Dabei kam besonders der

Aufzeichnung von Phasenverschiebungen der schwingenden Spitze durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche eine bedeutende Rolle zu. Es konnte ein Einblick in die Mechanismen der Umwandlung der Doppelschicht von der doppelschichtigen zur monoschichtigen Anordnung gewonnen werden. Der nächste Schritt des sequentiellen Aufbaus, das Auffüllen der noch freien Oberfläche gestaltete sich jedoch schwierig, da die Amphiphilie der Aggregatmoleküle keinen großen Spielraum für die Variation der Bedingungen läßt. So konnten aus verschiedenen, aber stets verstandenen und erklärten Gründen keine Bedingungen gefunden werden, die den weiteren sequentiellen Aufbau ermöglichten.

Als alternativer Ansatz, der nicht die Probleme des sequentiellen Aufbaus aufweist, wurden gemischte Langmuir-Filme auf feste Unterlagen übertragen. Dabei konnte im gewählten System aus  $\beta$ -Tetraethyl- $\beta$ -tetrapyridyl-porphyrin **9** und Tetracosansäure Domänenbildung nachgewiesen werden. Die Domänen konnten mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie klar zugewiesen werden, sowohl aufgrund ihrer charakteristischen Topographie als auch durch ihre Phasenverschiebungen. Die Rasternahfeldspektroskopie bestätigte diese Zuordnung. Bei den Langmuir-Blodgett-Filmen der Einzelsubstanzen konnten interessante Phänomene beobachtet werden, die auch im gemischten Film wieder auftraten. Während der Langmuir-Film des Porphyrins **7** auf dem Wasser unabhängig vom pH-Wert aus einer Doppelschicht flach liegender Porphyrine besteht, unterscheidet sich der auf Glimmer übertragene Film bei pH = 2,5 deutlich vom Film bei pH = 7. Letzterer entspricht dem Film auf dem Wasser, während bei pH = 2,5 charakteristische Streifen aus senkrecht stehenden Porphyrinen entstehen. Dies ist auf Wechselwirkungen der partiell positiv geladenen Porphyrine mit der negativen Glimmeroberfläche zurückzuführen. Ein Tetracosansäurefilm, der bei einem Druck von 10 mN/m übertragen wurde, zeigte nach wenigen Rasterungen deutliche Veränderungen. Es entstanden Singularitäten, die eindeutig auf den Einfluß der Spitze zurückzuführen waren. Am deutlichsten wurde dies sichtbar durch Vergrößerung des gerasterten Probenausschnitts. Während der bereits gerasterte Film Singularitäten aufwies, wurden keine Inseln im erstmals gerasterten Bereich gefunden. Nach einigen Rasterungen jedoch stellte sich ein Gleichgewicht ein, so daß nicht mehr zwischen den beiden Bereichen unterschieden werden konnte. Grund für die Bildung der Singularitäten ist ein Phasenübergang von einer homogenen in eine inhomogene Phase. Durch die Übertragung des Filmes auf den festen Träger wird die Bewegungsfreiheit der Moleküle eingeschränkt, was mit einer Abkühlung des Wassers der Subphase vergleichbar ist. Der Film wird jedoch in der Phase, die er auf dem Wasser einnahm, übertragen, so daß er nicht im Gleichgewicht ist. Die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um den neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wird durch die Rasterung

aufgebracht. Bei einem Druck von 15 bzw. 20 mN/m wurde dieses Phänomen nicht beobachtet, da der übertragene Film die gleiche Gleichgewichtsphase aufweist wie der Film auf dem Trog. Es handelt sich hierbei um den ersten spitzeninduzierten Phasenübergang, der literaturbekannt ist. Auch im gemischten Film konnten Singularitäten induziert werden, sogar bei einem Übertragungsdruck von 20 mN/m. Daß auch bei diesem hohen Druck Inseln beobachtet wurden, rührt daher, daß sich die Porphyrine während des Übertragens teilweise aufrichten, so daß der effektive Übertragungsdruck der Fettsäuredomäne geringer als 20 mN/m ist. Die Singularitäten sind ein Beispiel dafür, daß durch Einfluß der Spitze ein bereits mesoskopisch strukturierter Film noch weiter strukturiert werden kann.

Durch Stapelung verschiedener Langmuir-Blodgett-Filme sollte eine Strukturierung in vertikaler Richtung vorgenommen werden. Dabei nahmen die einzelnen Schichten eine bestimmte Funktion ein. Eine Monoschicht aus Porphyrin **9** fungierte als Elektronendonator, während eine Schicht aus 2-Octadecyl-chinon-5-sulfonsäure **10** als Akzeptor diente. Unerwarteterweise waren die Monofilme aus dem Chinon **10** nicht einheitlich und flach, sondern zeigten Fasern, die parallel zueinander auf der Oberfläche angeordnet waren. Disklinationen, die von nematischen Strukturen bekannt sind, konnten gefunden werden. Da die Isotherme des Films auf dem Langmuir-Trog auf eine regelmäßige, senkrechte Anordnung schließen läßt, müssen diese Strukturen beim Übertragen des Films entstehen. Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind im Detail noch unklar, aber es konnte aus den gefundenen Dimensionen –speziell aufgrund der Feinstruktur der Fasern, die mit dem Rasterkraftmikroskop gefunden werden konnte- ein Modell vorgeschlagen werden. Die übereinander geschichteten Filme zeigen eine deutliche Wechselwirkung im Fluoreszenzspektrum. Während der reine Porphyrinfilm, der bei pH = 2,5 übertragen wurde, zwei Fluoreszenzbanden bei 645 nm und 660 nm (sowie eine weitere, in jedem Fall auftretende bei 715 nm) aufweist, die den liegenden respektive stehenden Porphyrinen zugewiesen werden können, zeigen die geschichteten Filme nur noch eine Fluoreszenz bei 660 nm. Die Fluoreszenz der flach liegenden Porphyrine ist hingegen gelöscht, da hier eine bessere Überlappung des  $\pi$ -Systems des Porphyrinrings mit dem Elektronenakzeptor – dem Chinon- stattfinden kann.

Mittels der Selbstaggregation von 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** auf Goldoberflächen und dem anschließenden Aufbau einer Monoschicht von Octadecanthiol um die Porphyrine konnten monomolekulare Vertiefungen in einer Monoschicht geschaffen werden. Es konnte mit cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt werden, daß sich in diesen Poren eisartiges Wasser befindet, wie dies bereits aus Systemen

mit einem adsorbierten Steroid bekannt war. Das Porphyrin schafft jedoch eine wesentlich größere Pore, die aber trotzdem mit 1,2-*trans*-Cyclohexandiol für Hexacyanoferrat-Ionen undurchlässig gemacht werden kann. Ferner konnte demonstriert werden, daß das Substitutionsmuster der Porphyrine eine wichtige Rolle bei der Selbstaggregation spielt. Während *meta*- und *ortho*-substituierte Porphyrine leicht adsorbierten und auch erst nach Tagen gegen Thiolmoleküle ausgetauscht wurden, waren *para*-substituierte Moleküle dazu nicht in der Lage.

Durch Elektropolymerisation gelang es einen Porphyrindraht herzustellen, dessen Länge die aller bisherigen Porphyrindrähte um etwa einen Faktor von 1000 übertrifft. Präparative cyclische Voltammetrie von Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25** führte zu zwei parallel verlaufenden Porphyrinsträngen, da die Ausgangsstoffe bereits dimer vorliegen. Die Stränge konnten mit Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Letztere verdeutlichte auch den dimeren Charakter des Polymers, welcher aufgrund eines Templateffektes des einen Strangs für den anderen wahrscheinlich auch der Grund für die außergewöhnliche Länge des Porphyrinpolymers ist.

Insgesamt gelang es, mit verschiedenen Ansätzen unter Verwendung von organischen Molekülen und ohne lithographische Methoden, Oberflächen mesoskopisch und nanoskopisch zu strukturieren, wenn auch bislang nur in statistischer Weise (Membranlandschaft). Auf den gewonnenen Erfahrungen läßt sich aufbauen, um kleine mesoskopisch strukturierte Funktionseinheiten herzustellen.

## 8.2. English Conclusion

This thesis documents different approaches to structure surfaces by organic means. In most cases atomic force microscopy has been used as it is the method of choice to analyze mesoscopically structured, non-conducting probes. However, for finer structured probes, like the monomolecular gaps in a monolayer, cyclic voltammetry was used.

Different surfaces have been used exerting large influences on the adsorbed species due to their functional groups and their electronic structure. With the polyene-vesicles made of *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** and its zinc complex **1b**, which are stable after drying, the interactions between the surfaces and the adsorbed vesicle could be characterized according to its deformation. Micelles, consisting of Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, are multilayered and due to their interdigitated double layer so stable that they are the first micelles, which survive an adsorption on a surface and subsequent drying. The shorter homologue Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** though does not survive adsorption. In this case the surface is decisive how the micelles burst due to adsorption.

The sequential construction approach consists of the adsorption of a supramolecular aggregate on a surface and the filling of the rest of the free surface by a self-assembled monolayer. It was possible to transfer the fibrous aggregates of N-Octyl-D-gluconamide **4** and of bolaamphiphiles substituted unsymmetrically by alanine and lysine (**5**, **6**, **7** and **8**) onto different surfaces, without the metastable aggregates being restructured to become crystalline. According to investigations with the atomic force microscope the model of aggregation could be supported and partly developed further. Especially, a model in order to explain the twist in aggregates of bolaamphiphiles with L,L-configuration of their amino acid headgroups and the lacking twist in aggregates of molecules with L,D-configuration could be established. Beside the fibrous aggregates of N-Octyl-D-gluconamide **4** double layers have been investigated. The phase shifts of the tapping tip in contact with the surface have been particularly useful in these studies. The transformation mechanism of a double layer to a single layered arrangement could be investigated this way. The next step to sequentially construct the structured surface, which is the filling of the free space between the aggregates, was found to be difficult as the amphiphilic character of the molecules did not leave a lot of space for varying the conditions. For different, but explicable and understood reasons, no conditions were found to proceed with the sequential construction.

An alternative approach, which does not suffer from the problems of sequential construction, is the transfer of mixed Langmuir-monolayers onto solid surfaces. Domain formation could be detected in the chosen system consisting of  $\beta$ -tetraethyl- $\beta$ -tetrapyrrolyl-porphyrin **9** and tetracosanoic acid. The domains could be clearly assigned by atomic force microscopy, due to their characteristic topography as well as their phase shifts. Scanning near-field optical microscopy confirmed this assignment. The Langmuir-Blodgett-films of the single substances showed interesting phenomena, that were found as well in the mixed films. The Langmuir-film of porphyrin **7** on water consists of flat-lying porphyrin dimers independently of the pH-value. However, the film transferred to mica at pH = 2.5 differs remarkably from the film at pH = 7. The latter corresponds to the film on the water surface, whereas the film transferred at pH = 2.5 shows characteristic stripes of upright standing porphyrins. This is due to the interactions of the partially positively charged porphyrins with the negatively charged mica surface. A film of tetracosanoic acid, which was transferred at 10 mN/m, changes upon scanning a few times. Singularities developed, which were doubtlessly induced by the tip. This became evident if the scanning area was enlarged. While the already scanned area showed singularities, the film which was scanned for the first time showed no islands. After a few scans a new equilibrium was reached and the two areas could no longer be distinguished. The reason for the formation of the singularities is a phase transition from a homogeneous to an inhomogeneous phase. During transfer the mobility of the molecules is decreased, comparable to the effect of lowering the water temperature in the subphase. However, the film is transferred in the state it was in on the trough and is not in equilibrium on the solid surface. The energy of activation, which is necessary to reach the new equilibrium state is brought about by the scanning process. At a pressure of transfer of 15 or 20 mN/m such a phenomenon has not been observed since the equilibrium state of the transferred film is in the same phase as the equilibrium state on the trough. These observations are the first phase transition induced by a scanning tip in the literature. In the mixed film, singularities could be induced as well even at a pressure of 20 mN/m. The reason for the finding of singularities at this high transfer pressure is, that the porphyrin molecules partially flip to an upright position during transfer, thus leaving more space to the tetracosanoic acid molecules. The effective transfer pressure of the fatty acid domain is therefore lower than 20 mN/m. The singularities are an example for a tip induced structuring of an already mesoscopically structured film. Layering of different Langmuir-Blodgett-films on top of each other was used to structure in vertical direction. Each of the layers should fulfill a certain task. A monolayer of porphyrin **9** functions as an electron source and a monolayer of 2-Octadecyl-quinone-5-sulfonic acid **10** as

an electron acceptor. Surprisingly, the films of quinone **10** were not flat and featureless, but consisted of fibers, which were arranged in a parallel way on the surface. Disclinations, which are known from nematic structures could be found. Since the isotherm of the film on the trough points to a regular, perpendicular arrangement, the structures must be formed during transfer to the surface. The details of this process are still unknown, but the dimensions of the fine structure of the fibers, that could be elucidated by atomic force microscopy, made it possible to propose a model. The layered films show a strong interaction in the fluorescence spectrum. The pure porphyrin film, transferred at pH = 2.5, shows two fluorescence bands at 645 nm and 660 nm (and an additional one at 715 nm, which is not subject to change), which can be assigned to the flat lying and upright standing porphyrins respectively. The layered films, however, only fluoresce at 660 nm. The fluorescence of the flat lying porphyrins though is quenched, because a better interaction between the  $\pi$ -system of the porphyrin ring and the electron acceptor quinone can occur.

Self-assembly of 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** on gold surfaces and subsequent filling of the rest of the surface by octadecanethiol created monomolecular gaps in a monolayer. Cyclic voltammetry proved that ice-like water fills these pores, as it is known already to be the case in systems with an adsorbed steroid. The porphyrin though creates a much larger pore, that can still be rendered impermeable for hexacyanoferrate ions by adding 1,2-*trans*-Cyclohexanediol to the system. Furthermore, it could be demonstrated that the substitution pattern of the porphyrins plays an important role for self-assembly. *Meta*- and *ortho*-substituted porphyrins adsorb easily and can be exchanged by thiol molecules only after several days. *Para*-substituted porphyrins though cannot adsorb in the same fashion.

It was possible to produce a porphyrine wire by electropolymerisation, which was by a factor of 1000 longer than all porphyrine wires known so far. Preparative cyclic voltammetry of Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrinate **25** lead to two parallel porphyrin strings as the educts already are dimers in solution. The wires could be detected by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The latter revealed the dimeric character of the polymer, which is probably also the reason for the exceptional length of the porphyrin polymer.

Different approaches were successfully developed to structure surfaces mesoscopically and nanoscopically using organic molecules and non-lithographic methods. The experiences gathered during this thesis will be very useful in order to construct small mesoscopically structured functional entities.