

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Synthesen und Charakterisierung	7
2.1 Synthese des Octacarbonsäureporphyrins 1	7
2.1.1 Synthese des Formylisophtalsäurediesters 4	7
2.1.2 Synthese des Porphyrinocetaethylesters 5 und des Octacarbonsäureporphyrins 1	10
2.2 Synthese des Tetrapyridylphenylporphyrins	13
2.2.1 Synthese des Pyridybenzaldehyds 6	13
2.2.2 Synthese des Pyridylphenylporphyrins 7	15
2.2.3 Metallinsertion	17
2.2.4 Quaternisierung der Pyridinsubstituenten	17
2.3 Synthese der Mercaptoporphyrine	18
2.3.1 Synthese der Benzaldehyde	19
2.3.2 Porphyrinsynthesen	23
2.3.3 Einführung der Disulfidgruppe	27
2.3.4 Spaltung der Xanthatgruppen der Porphyrine	29
2.3.5 Verseifung des Methylesters	31
2.4 Synthese der Bolaamphiphile	31
3. Charakterisierungsmethoden	38
3.1 UV/Vis-Spektroskopie	38
3.2 Fluoreszenzspektroskopie	40
3.2.1 Fluoreszenz an Metalloberflächen	40
3.3 Infrarot-Spektroskopie	42
3.4 Zyklische Voltammetrie	44

4. Self-Assembly zweidimensionaler gemischter Monoschichten	47
4.1. Charakterisierung von Porphyrinmonoschichten auf Gold	47
4.1.1 UV/Vis-Spektroskopie	47
4.1.2. Fluoreszenzspektroskopie	49
4.2 Fluoreszenzlöschung durch Heterodimerisation	50
4.3. Charakterisierung von gemischten Monoschichten aus Porphyrinen und Alkanthiolen	54
4.3.1 Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie	54
4.3.2 Zyklische Voltammetrie	56
4.3.3 RAIR-Spektroskopie	62
4.3.3.1 Octadecylthiol und Porphyrin 1	62
4.3.3.2 Alkandiamide und Porphyrin 1	64
4.3.4. Strukturvorschlag	68
4.3.5 Fluoreszenzlöschung in den Membranporen	70
4.3.6 Löschversuche mit Porphyrin Mn-8	72
4.3.7 Fluoreszenzlöschung in gemischten Monoschichten von 1 und ODT	74
4.4 Untersuchung der Adsorptionseigenschaften in den Membranporen	76
4.4.1 Zyklische Voltammetrie	77
4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie	80
4.6 Diskussion	81
4.7 Monoschichten von Mercaptoporphyrinen	83
5. Strukturierung auf kolloidalen Goldoberflächen	86
5.1 Alkanthiole auf kolloidalem Gold	90
5.2 Fixierung von Porphyrinen durch elektrostatische Bindung	94
5.2.1 Elektrostatische Bindung an modifizierte Citrat-Goldkolloide	94
5.2.2 Elektrostatische Bindung an 2nm Goldcluster	98
5.3 Kovalente Bindung von Porphyrinen auf Citrat-Goldkolloiden	102
5.3.1 UV/Vis-Spektren	103

5.3.2 Fluoreszenzspektroskopie	106
5.3.3 Gemischte Monoschichten auf Citrat-Kolloiden	108
5.4 Kovalente Bindung an Goldcluster	110
5.5 Diskussion	113
6. Zusammenfassung	115
6.1 Deutsche Zusammenfassung	115
6.2 English Conclusion	119
7. Experimenteller Teil	122
7.1 Messgeräte und Hilfsmittel	122
7.2 Präparationen	124
7.3 Präparation der Goldkolloide	126
7.4 Synthesen	129
Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-1,3-diethylester 2	129
Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretriethylester 2b	130
5-Hydroxymethyl-isophtalsäurediethylester 3	130
5-Formyl-isophtalsäurediethylester 4	131
5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-diethoxycarbonylphenyl)porphyrin 5	132
5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-dicarboxyphenyl)porphyrin 1	133
4-Pyridin-2-yl-benzaldehyddiacetat 6a	133
4-Pyridin-2-yl-benzaldehyd 6	134
5,10,15,20-Tetrakis-(4-pyridin-2-yl-phenyl)-porphyrin 7	134
5,10,15,20-Tetrakis-(4-pyridin-2-yl-phenyl)-porphyrinato- mangan(III)-acetat Mn-7	135
5,10,15,20-Tetrakis-[4-(1-methyl-pyridin-2-yl)-phenyl]- porphyrinato-mangan(III) Mn-8	135

5-Formylsalicylsäuremethylester 9	136
Dithiocarbonsäure-S-(8-bromooctyl)ester-O-ethylester 10	136
(8-Ethoxythiocarbonylsulfanyloctyloxy)-5- formylsalicylsäuremethylester 11	136
(5-Bromopentyloxy)-5-formylsalicylsäuremethylester 12	137
(12-Bromododecyloxy)-5-formylsalicylsäuremethylester 13	137
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(8-ethoxythiocarbonylsulfanyl- octyloxy)phenyl]porphyrin 14	138
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(8-ethoxythiocarbonylsulfanyl- octyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-14	138
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-bromopentyloxy)phenyl] porphyrin 15	139
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-bromododecyloxy)phenyl] porphyrin 16	140
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-bromododecyloxy)phenyl] porphyrinato-Zink Zn-16	140
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-ethoxythiocarbonylsulfanyl- pentyloxy)phenyl]porphyrin 17	140
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-ethoxythiocarbonylsulfanyl- dodecyloxy)phenyl]porphyrin 18	141
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-ethoxythiocarbonylsulfanyl- dodecyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-18	141
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-methyldisulfanylpentyl)- phenyl]-porphyrin 19	142
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-methyldisulfanyldodecyl)- phenyl]porphyrinato-Zink Zn-20	142
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-mercaptododecyloxy)- phenyl]porphyrinato-Zink Zn-21	143
5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxy-4-(5-methyldisulfanylpentyl)phenyl]- porphyrin 22	143
(10-tert-Butoxycarbonylamino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester 23a	143
(10-Amino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester (Hydrochlorid) 23	144
(10-Acetylamino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester 24a	144
N-(10-Amino-decyl)-acetamid 24	145

6-Ethoxythiocarbonylsulfanylhexansäure 25	145
11-Ethoxythiocarbonylsulfanylundecansäure 26	146
Dithiocarboxy-S-[5-(10-acetylamino-decylcarbamoyl)-pentyl]ester -O-ethylester 27	146
Dithiocarboxy-S-[11-(10-acetylamino-decylcarbamoyl)-undecyl]ester -O-ethylester 28	147
6-Mercapto-hexansäure-(10-acetylamino-decyl)-amid 29	147
11-Mercapto-undecansäure-(10-acetylamino-decyl)-amid 30	148
8. Literaturverzeichnis	149