

6. Zusammenfassung

6.1 Deutsche Zusammenfassung

Das in dieser Arbeit synthetisierte octaanionische Porphyrin **1** wurde aus wässriger Lösung bei pH 12 auf aufgeraute Goldoberflächen adsorbiert. Auch nach intensivem Waschen mit 10^{-2} M wässriger KOH-Lösung konnte das Porphyrin mittels UV/Vis-Spektroskopie noch auf dem Gold nachgewiesen werden. Die Fluoreszenzintensität betrug etwa 6% der Intensität, die auf einem Poly(allylamin)-Spin-Coating Film auf Glas gemessen wurde. Die Fluoreszenz des adsorbierten Porphyrins wurde durch Zugabe des tetrakationischen Manganporphyrins **MnTypP** quantitativ gelöscht. Beide Porphyrine konnten nach der Fluoreszenzlöschung auf der Oberfläche nachgewiesen werden.

Das adsorbierte Porphyrin **1** wurde in einem folgenden Self-Assembly-Prozess in eine Monoschicht der Mercaptodiamide **41a**, **29** oder **30** eingebettet. Die Verbindungen **29** und **30** wurden aus 1,10-Diaminodecan durch unsymmetrische Amidkopplungen hergestellt. Dadurch wurde eine 2-2,5 nm dicke Membran mit Poren von 2 nm Durchmesser und Tiefe erhalten. Die Porphyrine liegen auf den Böden der Poren. Durch RAIR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass der Grad an molekularer Ordnung durch die Porphyrine nicht gestört wird. Die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen parallel zu Goldoberfläche stabilisieren die Monoschichten der Thiole. Porphyrin **1** konnte auch nach dem Self-Assembly-Schritt durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden. Lediglich 10% der Porphyrine wurden durch die Mercaptodiamide verdrängt. Der maximale Bedeckungsgrad an Porphyrinen wurde durch eine Monte-Carlo Rechnung (aufgestellt von J. Zimmermann) abgeschätzt. Danach wird 50% der Oberfläche von Porphyrinen bedeckt. Durch die zyklische Voltammetrie konnte gezeigt werden, dass die gemischten Monoschichten ionenpermeabel waren, während die reinen Monoschichten der Diamide als Isolator wirkten. Durch Variation der Adsorptionszeit für **1** wurde die Bedeckungsdichte von **1** verändert, was in den Kurvenverläufen der Zyklovoltammogramme nachvollzogen werden konnte. Dementsprechend führten kurze Adsorptionszeiten zu einer geringeren Zahl an Poren mit radialer Diffusion, während bei längeren Eintauchzeiten eine höhere Porenzahl mit linearer Diffusion erhalten wurde.

Die Zugabe des Manganporphyrins **MnTypP** zu einer gemischten Monoschicht aus **1** und **41a** führte wiederum zu einer quantitativen Fluoreszenzlöschung. Die Fluoreszenz fiel dabei wesentlich langsamer ab, als dies bei Porphyrin **1** auf nacktem Gold beobachtet worden war. Die

Löschversuche wurden mit einem zweiten Porphyrin, **Mn-8**, wiederholt. **Mn-8**, das aus der Kondensation des Pyridylbenzaldehyd **6** und Pyrrol synthetisiert worden war, hat einen um ca. 10 Å größeren Durchmesser als die Porphyrine **MnTypP** bzw. **1**. Die Fluoreszenz von Porphyrin **1** konnte auch in diesem Fall auf nacktem Gold vollständig gelöscht werden. Dagegen konnte keine Fluoreszenzlöschung mehr erreicht werden, wenn **1** in eine Monoschicht von **41a** eingebettet war. Während das kleinere Porphyrin **MnTypP** durch die Pore dringen kann, passt das größere Porphyrin **Mn-8** nicht mehr in die Membranpore und gelangt demnach nicht nahe genug an **1** heran. Die Pore der rigiden Monoschicht ist demnach größen- selektiv.

Um den Effekt der Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen auszuschalten, wurde darauf in analoger Weise eine gemischte Monoschicht aus Porphyrin **1** und Octadecylthiol (ODT) aufgebaut. Durch RAIR-Spektroskopie konnte hier gezeigt werden, dass eine starke Abnahme an molekularer Ordnung der gemischten Monoschicht im Vergleich zu reinen ODT-Monoschichten auftritt. Die durch die Porphyrine gestörte Struktur kann durch die verbleibenden zwischenmolekularen Kräfte nicht kompensiert werden. Das große Porphyrin **Mn-8** konnte die Fluoreszenz von **1** in einer Monoschicht von ODT vollständig löschen. Die fluide durch Porphyrine gestörte ODT-Monoschicht, liefert demnach keine Porenstruktur mit Größenselektivität. Die Thiole, die das am Boden liegende Porphyrin **1** umgeben, stehen nicht aufrecht, sondern knicken durch ihre Beweglichkeit ab, was zu einer diffusen aufgeweiteten Porenöffnung führt.

Die Poren konnten durch die Zugabe von *trans*-1,2-Cyclohexandiol verschlossen werden. Dies zeigten Zyklovoltammogramme, in denen die Redoxvorgänge nach der Zugabe des Blockers unterbrochen wurden. Die Blockade konnte nur durch Zugabe von Ethanol oder HCl wieder aufgehoben werden. In Gegenwart von reinem Wasser wurde auch nach Tagen keine Porenöffnung erreicht. Das *cis*-Diastereomer konnte den Ionentransport durch die Poren hingegen nicht vollständig blockieren. Die Ursache für das Verschließen der Poren kann mit einer Ko-Kristallisation von *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit den eingelagerten Wassermolekülen begründet werden. Die eingelagerten Moleküle sind in der Pore immobilisiert und tauschen nicht mit der äußeren Umgebung aus.

Diese Versuche stellen eine Methode dar, bei der erstmals wesentliche Eigenschaften der Struktur einer porenhaltigen Monoschicht indirekt über die Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden können. Ein direkter Nachweis der in den Poren eingelagerten Fremdstoffen war nicht möglich.

Der zweite Teil dieser Arbeit stellt die ersten Schritte dar, die Zahl analysierbarer Lücken durch eine Oberflächenvergrößerung zu steigern, um photochemische und NMR-spektroskopische Untersuchungen vorzubereiten. Größere Oberflächen waren durch den Einsatz von zwei verschiedenen kolloidalen Subphasen zugänglich. Clusterartige Goldoberflächen mit Durchmessern von 1-2 nm und größere Kolloide von ca. 12 nm Durchmesser wurden zu diesem Zweck hergestellt. Auf den Clustern und Kolloiden wurden Monoschichten von 2,3-Dimercaptobornsteinsäure (MBS) aufgebaut. Das kationische Porphyrin **mTyP** wurde durch elektrostatische Bindung auf den mit MBS modifizierten Partikeln fixiert. Messungen der Fluoreszenzlebensdauern und der Anisotropiezerfallszeit wiesen auf die Bindung der Porphyrine hin. Die Fluoreszenzlebensdauern lagen in beiden Fällen unter 10% der Lebensdauer des Monomeren.

Die Fluoreszenz von **mTyP** auf den 12 nm großen Kolloiden konnte mit dem tetraanionischen Porphyrin **MnTCP** fast vollständig gelöscht werden. Allerdings konnte keines der beiden Porphyrine danach auf der Goldoberfläche nachgewiesen werden. Eine Fluoreszenzlöschung wurde in einer gemischten Monoschicht von 16-Mercaptohexadecansäure und **mTyP** nicht beobachtet.

Zur kovalenten Bindung von Porphyrinen auf Gold wurden Porphyrine mit Xanthatgruppen synthetisiert. Das Tetramercaptoporphyrin **Zn-21** wurde durch Spaltung der Xanthatgruppen erhalten. Zusätzlich wurden die Porphyrine **19** und **Zn-20** mit Methyldisulfidfunktionen synthetisiert. **Zn-21**, **19** und **Zn-20** wurden auf *Citrat-Kolloide* gebunden. Die Fluoreszenz dieser Porphyrine war an der Oberfläche zu mehr als 99% gelöscht. Die Fluoreszenzspektroskopie ließ sich daher nicht auf die Identifizierung dieser Porphyrine anwenden. Anhand der Fluoreszenzlöschung konnte die maximale Bedeckung der Partikeloberfläche durch die Porphyrine bestimmt werden. Sie liegt bei ca. 93 Molekülen pro Kolloidteilchen für **19** und 105 für **Zn-20**. Auch hier wurden die gebundenen Porphyrine nicht durch eine nachfolgende Self-Assembly von Alkanthiolen verdrängt. Die gebundenen Alkanthiole wurden mittels FTIR-Spektroskopie auf den Kolloiden identifiziert.

2nm Goldcluster wurden in Gegenwart von **Zn-14** hergestellt. Hinweise für die Bindung des Porphyrins auf die Goldcluster lieferten UV/Vis- und IR-Spektroskopie. Der Stabilisierungseffekt durch das Porphyrin ist schwächer ausgeprägt als bei langkettigen Alkanthiolen.

Insgesamt liefert der zweite Teil als Ergebnis, dass eine Porphyrinfluoreszenz auf kolloidalen Oberflächen bei elektrostatischer Bindung noch gegeben ist, während die Lumineszenz kovalent gebundener Porphyrine inaktiv ist. Für photochemische Untersuchungen ist die kolloidale

Goldoberfläche daher weniger geeignet. Die kovalente Bindung über Disulfide brachte den Vorteil, über das in dieser Arbeit angewendete Syntheseprinzip den Zugang zu funktionalisierten Porphyrinen für die Bindung an Gold zu erhalten.