

3. Resultate und Diskussion

3.1. Vorarbeiten und Stand des Wissens

3.1.1 Darstellung von Inselaggregaten durch irreversible Aggregation von Phosphonatporphyrinen mit Zirkon(IV+)

Im Jahr 1988 stellte die Gruppe um Mallouk eine Methode zum schrittweisen Aufbau geordneter Multischichten aus Bolaamphiphilen vor^{71,72}. Die Dicke der Multischicht kann durch die Anzahl schrittweise aufgebracht Monoschichten eingestellt werden. Dazu wird eine Siliziumoberfläche mit 3-(Hydroxyldimethylsilyl)-propanphosphonsäure modifiziert⁶⁷ (Abbildung 17). Die so generierte Monoschicht ist dann quantitativ mit Phosphonatgruppen bedeckt. Sie wird im Anschluss mit Zirkonyldichlorid behandelt, wobei Zirkon(IV+)dichlorid

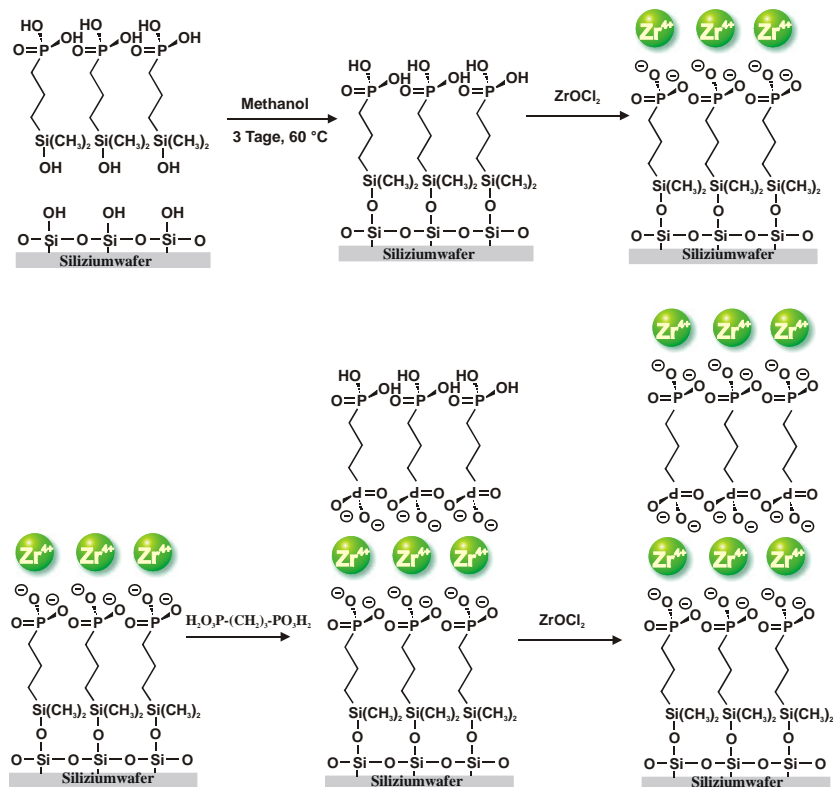


Abbildung 17: Reaktionsschema zum Aufbau von Multischichten auf Silizium. Der Aufbau erfolgt stufenweise durch alternierendes Auftragen von Lagen aus Zirkon(IV+) und Phosphonaten. Die Abbildung zeigt den Aufbau einer Multischicht aus zwei separierten Lagen.

auf der Phosphonatlage irreversibel chemisorbiert. Die erzeugte Zirkonlage trägt noch zwei Chloridionen, die noch gegen Phosphonate ausgetauscht werden können. Es können daher Membranen aus Bolaamphiphilen oder auch Porphyrine⁷³ mit funktionellen Gruppen aus Phosphonsäure angetragen werden. Durch alternierendes Vorgehen können Multischichten von kristalliner Ordnung erzeugt werden. Einzelne meist organische Schichten sind dann

durch Phosphonsäuregruppen mit Zirkonium (+IV) als „Bindemittel“ irreversibel assoziiert oder keramisch verklebt.

Durch Klyszcz et. al. wurde geprüft, ob sich diese Methode zur selektiven Schichtung einzelner Porphyrine und zum Aufbau vereinzelt stehender Säulen eignet.^{74,75} Dazu sind diverse Tetra-Phenyl-Porphyrine (TPP) dargestellt und charakterisiert worden. Alle sind von näherungsweise vierzähliger Symmetrie und durch Phosphonsäure- bzw. Carboxylgruppen in den peripheren und löslichkeitsvermittelnden Seitenketten funktionalisiert (Abbildung 18).

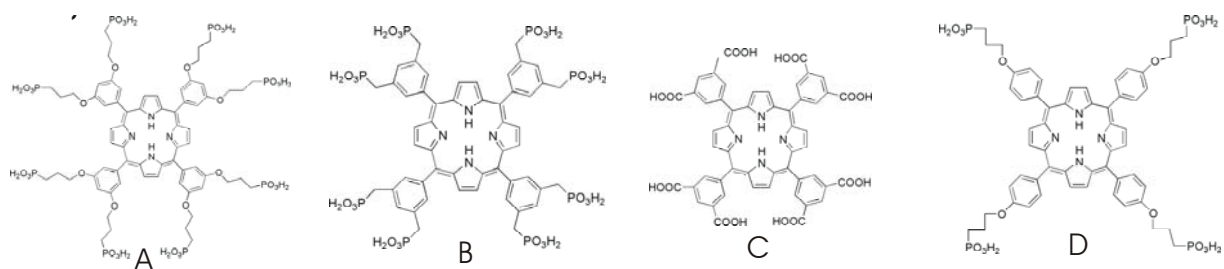


Abbildung 18: Durch Klyszcz und Gonzaga dargestellte saure Tetra-Phenyl-Porphyrine von näherungsweise vierzähliger Symmetrie.

Eine mit 3-(Hyoxyldimethylsilyl)-propanphosphonsäure modifizierte Siliziumoberflächen wurde dann mit Zirkonyldichlorid behandelt. Einzelne Phosphonatporphyrine sollten dann in möglichst flacher Orientierung an die nun zirkonylierte Oberfläche aufgetragen werden. So sollten "fundamentale Grundbausteine" oder initialen Wachstumskeime generiert werden (Abbildung 19). Eine insulare und nicht vollkommen bedeckende Abscheidung der sehr reaktiven Oberfläche konnte jedoch erst nach Komplexierung der Zirkonlage erfolgen. Zur Maskierung eignete sich Alizarin-S, da diese Verbindung eine 2-dimensional geordnete Lage auf der Zirkonschicht ausbildete⁷⁶. Wenn die Komplexierung jedoch nicht fehlerfrei erfolgte, wurden ausreichend viele Lochdefekte in der Alizarin-S-Schicht erzeugt, durch die nun einzelne Phosphonatporphyrine an die darunter liegende Zirkonschicht binden konnten. Die Eigenaggregation der Phosphonatporphyrine über

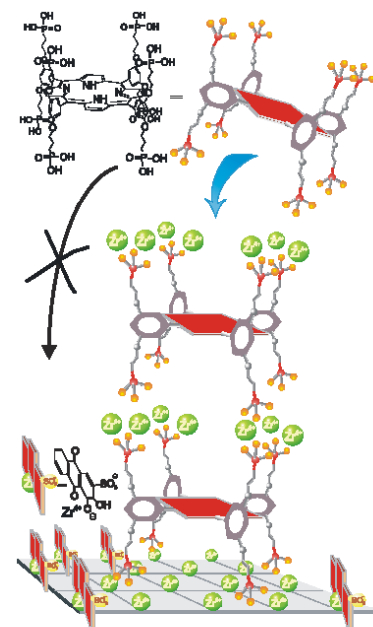


Abbildung 19: Strukturschema. Stufenweise werden Octaphosphonatporphyrine (A) durch Zirkon(IV+) auf einer durch Alizarin-S maskierten Oberfläche zu Türmen gestapelt.

Wasserstoffbrückenbindungen wurde durch quartäre Ammoniumkationen als Gegenionen und durch Verdünnung der Präparationslösung auf TPP-Dimere reduziert. Es gelang so, schrittweise und systematisch wachsende Zirkon-Porphyrinphosphonat-Aggregate zu erzeugen. Die Darstellung einheitlicher, segregierter und molekular dünner Säulen oder Porphyrinstapel, war so jedoch nicht möglich. Die Aggregation der Porphyrine zeigte in Gegenwart von Zirkon (IV) keine ausreichende Selektivität. Anstelle monomolekular dünner Säulen konnten daher nur amorphe und analytisch nicht weiter eingrenzbar Inseln erzeugt werden. Dieses Vorgehen erwies sich zur Darstellung von Porphyrinsäulen als nicht geeignet.

3.1.2 Ableitung einer neuen experimentellen Strategie zum Aufbau einheitlicher Porphyrinsäulen

Zahlreiche Tetraphenylporphyrine mit vierzählig-symmetrisch substituierter Peripherie kristallisieren für sich und aus geeigneten Lösungen in kolumnar geordneten Schicht- und Stapelkristallen.⁷⁷

Die strukturverleihenden Kräfte bestehen aus $\pi \rightarrow \pi$ -Wechselwirkung der aromatischen Gerüste⁵¹, Van der Waals-Wechselwirkung, solvophober Kraft²⁷ sowie Bindungen unter den Gruppen der Molekülperipherie.

Die strukturgebenden Kräfte wirken dabei näherungsweise unabhängig voneinander. Die intermolekulare Wechselwirkung der rigiden Porphyringerüste und der solvophobe Effekt führen zur Ausbildung kolumnar geordneter Stapelaggregate. Kristalle aus solchen kolumnaren TPP-Stapeln wurden bereits 1991 als „building-blocks“ für den Aufbau von 1- und 2-dimensionalen Aggregaten erkannt⁷⁸. Die löslichkeitsvermittelnden peripheren Seitenketten sind häufig unabhängig vom eigentlichen Molekülstapel miteinander assoziiert.

Die Kristallstruktur des meso-Tetrabenzoesäureporphyrins⁷⁷ (Abbildung 20) zeigt eine Raumausfüllung von 65%. Zwischen den kolumnar geordneten Porphyrinstapeln, die lateral durch

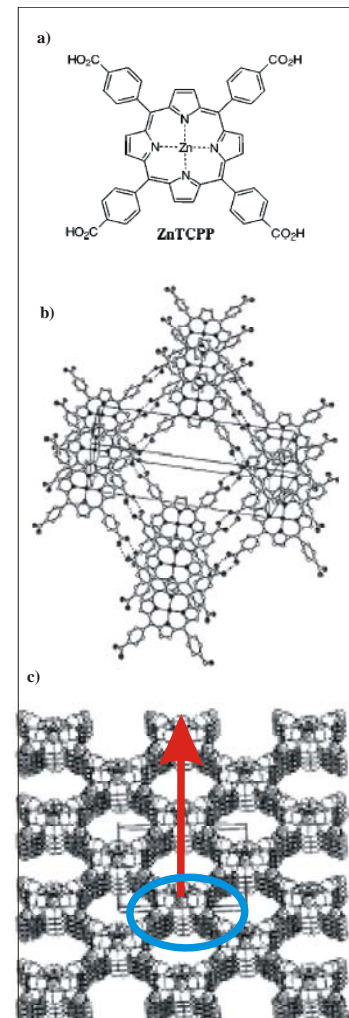


Abbildung 20: Publierte Kristallstruktur des Zn-meso-Tetra-Benzoesäure-Porphyrin

- a) Molekülstruktur,
- b) Elementarzelle (monoklin).
- c) Strukturschema. Der rote Pfeil zeigt die Stapelachse der Porphyrine im Festkörper, der blaue Ring markiert die Wechselwirkung

Carboxylgruppen miteinander assoziiert sind, befinden sich Hohlräume, in die Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen sind⁷⁹. Die Stapelaggregation aus diesem Tetra-Phenyl-Porphyrinen ist daher ein von der Packungsdichte losgelöster Effekt. Die Stapelung scheint jedoch auch unabhängig von der Art der peripher gebundenen Substituenten zu sein.

In Gegenwart von Zirkon(IV+) erfolgt unter den gewählten Bedingungen zumindest kein selektives Stapeln der Porphyrine und die aus einem Analogieschluss zu den vorgestellten Kristallstrukturen erwartete Aggregation der TPP-Gerüste bleibt aus.

Um kolumnare Säulen auf einer Festkörperoberfläche zu generieren, wären Bedingungen erforderlich, die zu einer rein eindimensionalen Aggregation der TPP's führen. Um die Aggregation der TPP's auf die senkrechte Stapelung zu begrenzen und segregierte Säulen darzustellen, müsste die Aggregation, die über die peripheren Gruppen erfolgen kann, inhibiert werden (Abbildung 20 c). In Anlehnung an Erfahrungen, die durch Traeger et. al. im Beispiel der mizellaren Fasern der Myristinsäure beschrieben wurden, kann dies durch Deprotonierung der peripher gebundenen Carboxyl- bzw. Phosphonatgruppen in einem Bereich von pH = 13 erfolgen⁸⁰. Es bliebe dann festzustellen, ob ein so generierter molekular dünner Oberflächenkristall unter Raumbedingungen auch hinreichend stabil sein kann, um ihn auf einer noch zu bestimmenden Festkörperoberfläche zu einer freistehenden und kraftmikroskopisch messbaren (charakterisierbaren) Säule „aufrichten“ zu können. Vergleichbar strukturierte und orientierte Präparate sind gegenwärtig unbekannt.

-
- ⁷¹ Lee, H.; Kenpley, L. J.; Akhter, S.; Mallouk, T. E.; *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2597
- ⁷² Hong, H. G.; Sackelt, D. D.; Mallouk, T. E.; *Chem., Mater.*, **1991**, 3, 521
- ⁷³ Ungashe, S. B.; Wilson, L.W.; Katz, H.E.; Scheller, G. R.; Putvinski, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(22), 8718
- ⁷⁴ A. Klyszcz; Dissertation, FU Berlin (2001)
- ⁷⁵ Klyszcz, A.; Lauer, M.; Kopaczynska, M.; Böttcher, C.; Gonzaga, F.; Fuhrhop, J.-H.; *Chem. Comm.*, **2004** in print
- ⁷⁶ G. M. Blackburn and D. Ingleson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 871
- ⁷⁷ Diskin-Posner, Goldberg, J.; *Chem. Comm.* **1999**, 1961
- ⁷⁸ Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3606
- ⁷⁹ Krishna Kumar, R.; Balasubramanian, S.; Goldberg, J.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 541
- ⁸⁰ Täger, O.; Sowade, S.; Böttcher, C.; Fuhrhop, J.-H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9120