

## 7. Beispiele für nanoskopische und polymere mesoskopische Strukturierung

### 7.1. Molekulare Lücken in Thiolmonoschichten

In den Kapiteln 4 bis 6 wurde die mesoskopische Strukturierung von Oberflächen mit organischen Mitteln beschrieben. Die dabei verwendeten Aggregate formen Strukturen im Bereich von ca. 50 nm bis zu einigen Mikrometern. Strukturiert man hingegen in noch kleineren, molekularen Dimensionen sind neue Effekte zu erwarten, die auf Grenzflächenphänomene zurückzuführen sind. Theoretische Rechnungen ergaben, daß Wassermoleküle an einer hydrophoben Oberfläche eine eisartige Struktur einnehmen<sup>243-245</sup>, die drei bis vier Moleküllagen weit reicht<sup>245</sup>. Diese eisartige Struktur ist darauf zurückzuführen, daß die hydrophobe Oberfläche die Wassermoleküle dazu zwingt, die Wasserstoffbrücken auf einen Bindungspartner auszurichten (Koordinationszahl: 4), während im Volumen teilweise gabelförmige Bindungen vorliegen, die zu einer durchschnittlichen Koordinationszahl von 4,4 führen<sup>246</sup>. Für wassergefüllte Lücken zwischen zwei hydrophoben Wänden sind theoretisch allerdings größere geordnete Bereiche möglich<sup>246</sup>. Die maximale Reichweite der eisartigen Struktur muß somit anhand von Modellsystemen geklärt werden. Diese Fragestellung ist von hohem Interesse, weil bei enzymatischen Reaktionszentren ähnliche Phänomene zum Tragen kommen. Das Substrat einer enzymatischen Reaktion wird im Reaktionszentrum in einer genau definierten Weise fixiert, wobei neben Wechselwirkungen mit Enzymseitenketten auch eisartiges Wasser eine Rolle spielen kann. Modellsysteme müssen eine möglichst einheitliche Größe von Poren oder Lücken aufweisen. Eine Möglichkeit zur Herstellung von regelmäßigen mesoporösen Siliziumdioxid-Poren ist die Templatierung mit Hilfe von Blockcopolymeren<sup>247</sup>. Zur Darstellung monomolekularer Lücken definierter Größe jedoch hat sich die sequentielle Selbstaggregation bewährt. Dieser Ansatz wurde erstmalig erfolgreich mit Deacetylspironolacton als Lückenbildner in einer Octadecylthiol-Monoschicht auf Gold angewandt<sup>248</sup>. Die auf diese Weise entstandene Lücke hat eine Größe von 7 Å. Der eisartige Charakter des darin befindlichen Wassers wird deutlich durch Permeabilitätsmessungen mittels Cyclischer Voltammetrie (CV). Man verwendet die modifizierte Goldoberfläche als Elektrode in einer wäßrigen Lösung von 10<sup>-3</sup>M Kaliumhexacyanoferrat(III) und 1M Kaliumchlorid. Die Fläche unter der CV-Kurve der modifizierten Elektrode betrug 30% der Fläche einer reinen Goldelektrode<sup>248</sup>. Nach Zugabe

von *trans*-Cyclohexandiol jedoch war die Elektrode nicht mehr zugänglich für Kaliumhexacyanoferrat(III)-Ionen. Dieser Befund kann durch Einlagerung von 1,2-*trans*-Cyclohexandiol in die eisartige Wasserstruktur erklärt werden. Das 1,2-*cis*-Isomere hingegen zeigte diese Eigenschaft nicht, da es sich schlechter in die Eisstruktur einpassen läßt<sup>249</sup>.

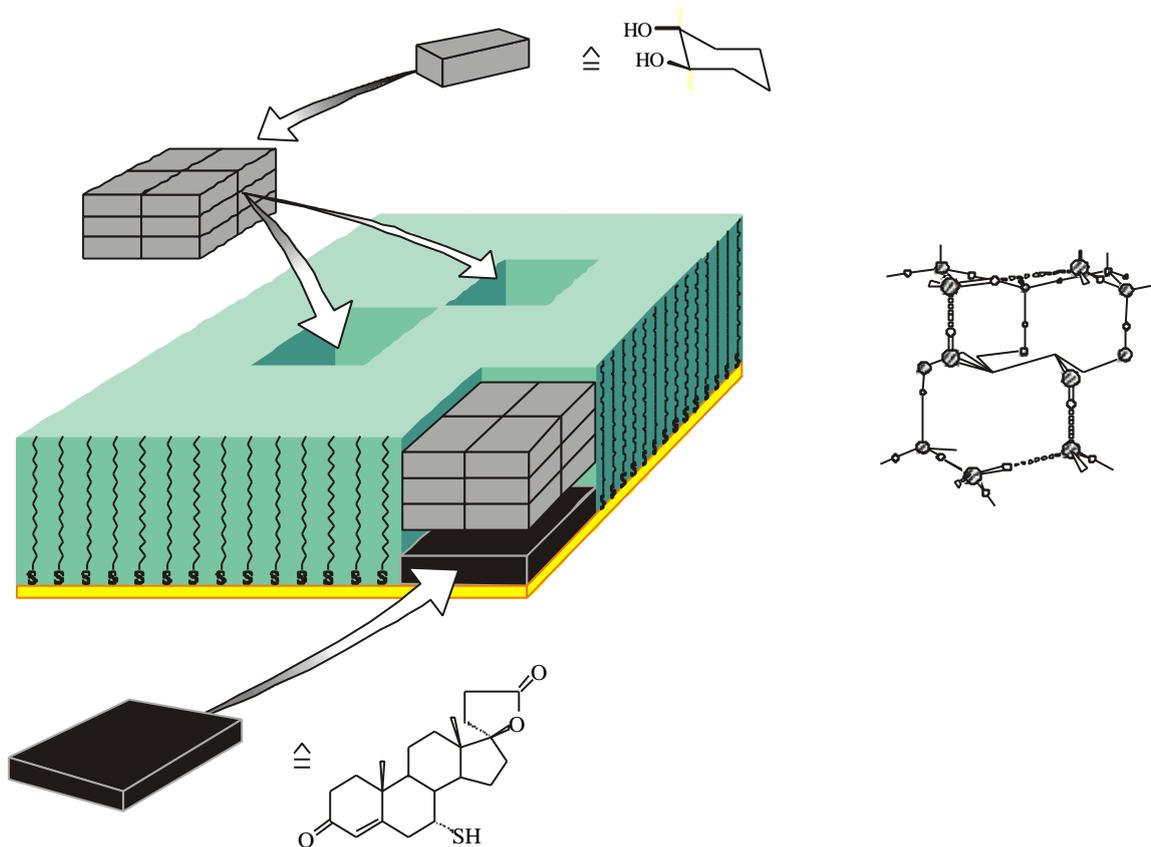


Abb.7-1: Schematische Darstellung einer Octadecylthiolmonoschicht mit Deacetylspironolacton als Lückenbildner. Die Lücken beinhalten eisartiges Wasser (rechts) und können 1,2-*trans*-Cyclohexandiol einlagern<sup>248</sup>.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente sollen überprüfen, ob sich diese Versuche auch mit einem Porphyrin als Lückenbildner wiederholen lassen. Die Lücke, die durch ein *meso*-phenylsubstituiertes Porphyrin gebildet wird, ist nicht mehr 7 Å, sondern 17 Å groß. Dieser Abstand zwischen den hydrophoben Wänden ist somit ungefähr so groß, daß er von einer geordneten Schicht von 3-4 Wassermolekülen von beiden Seiten der Lücke gefüllt werden könnte.

### 7.1.1. Synthese von Porphyrinen mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen

Verwendbare Porphyrine müssen funktionelle Gruppen enthalten, die fest an eine Goldoberfläche binden können. In Frage kommen natürlich die Thiolgruppe, aber auch andere schwefelhaltige Gruppierungen wie die Isothiocyanatgruppe. Um zu gewährleisten, daß die adsorbierten Porphyrine flach auf der Oberfläche liegen, muß das Molekül vier Ankergruppen aufweisen. Diese sollten möglichst nahe am Porphyrinring liegen, um ihre Zugänglichkeit herabzusetzen, und so zu verhindern, daß eine Substitution durch die anschließend aufgebraute Alkylthiolschicht stattfinden kann. Dabei spielt eine entscheidende Rolle an welcher Position des Phenylrings sich die Ankergruppe befindet (Abbildung 7-2). Am günstigsten erscheint eine *ortho*-Substitution. Diese hat jedoch den Nachteil, daß Atropisomere<sup>250</sup> entstehen können, die die Synthese verkomplizieren und nicht in allen Fällen an der Oberfläche isomerisieren, so daß ein Gemisch zur Selbstaggregation eingesetzt werden kann. *Para*-substituierte Porphyrine können aufgrund ihrer Geometrie nicht so an die Goldoberfläche adsorbieren, daß das Molekül flach liegt. *Meta*-substituierte Porphyrine sind dagegen gut geeignet. Deren Synthese führt allerdings zu wesentlich schlechteren Ausbeuten als die analoge Synthese der *ortho*- oder *para*-substituierten Isomere<sup>251</sup>. So führt zum Beispiel die Synthese des hier als Zwischenprodukt auftretenden *meta*-Nitrophenylporphyrins zu nur 9 % Ausbeute, während die des *ortho*-Isomers 20 % und die des *para*-Isomers 25 % Ausbeute erzielt<sup>251</sup>.

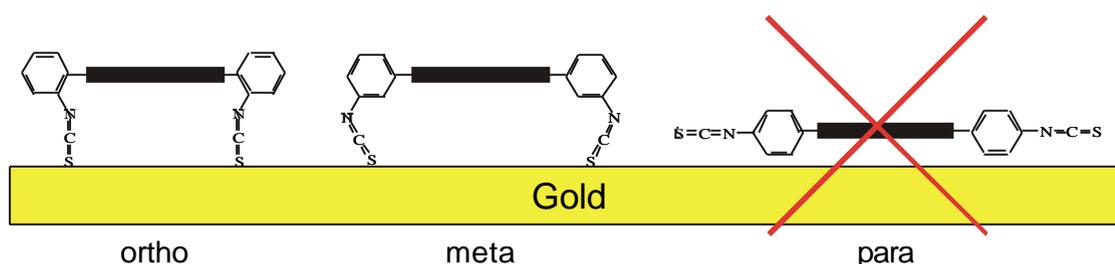
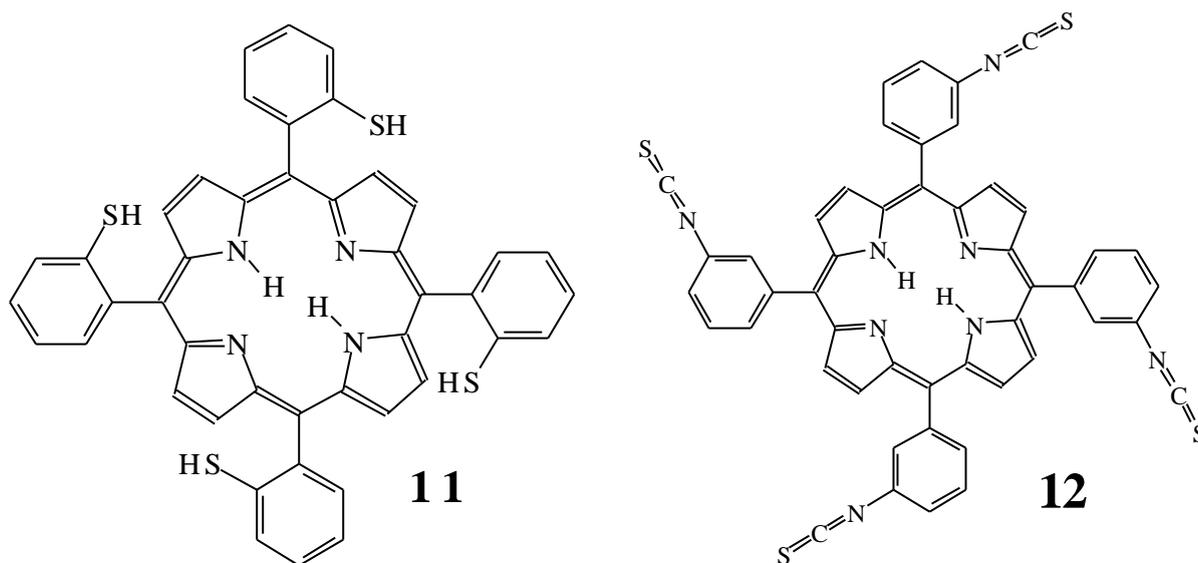


Abb.7-2: Einfluß des Substitutionsmusters an der Phenylgruppe auf die Adsorption an Gold, verdeutlicht anhand des Beispiels Isothiocyanatophenylporphyrin. Während *ortho*- und *meta*-substituierte Porphyrine flach liegend adsorbieren, ist dies für das *para*-substituierte Isomer nicht möglich.

Thiolsubstituierte Porphyrine wurden bisher nur mit Spacergruppen zwischen Porphyrin und Thiolgruppe synthetisiert<sup>252-255</sup>, teilweise bis zu 10 Kohlenstoffatome lang<sup>255</sup>.

Spacergruppen machen aber die adsorbierte Gruppe angreifbarer für das Alkylthiol, so daß versucht wurde ein Thiophenylporphyrin darzustellen. Ein mono-isothiocyanat-substituiertes Porphyrin ist literaturbekannt<sup>256</sup>, wobei dessen Fähigkeit, an Gold zu binden, nachgewiesen wurde.

Es wurde parallel versucht, zwei Porphyrine darzustellen: 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*ortho*-mercaptophenyl]porphyrin **11** und 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12**.



Zur Synthese von **11** wurde zunächst versucht, *ortho*-Mercaptobenzaldehyd **17** nach der Methode von Corrigan und West<sup>257</sup>, die ihrerseits eine Abwandlung der Methode von Leaver *et al.*<sup>258</sup> ist, darzustellen (Abb. 7-3).

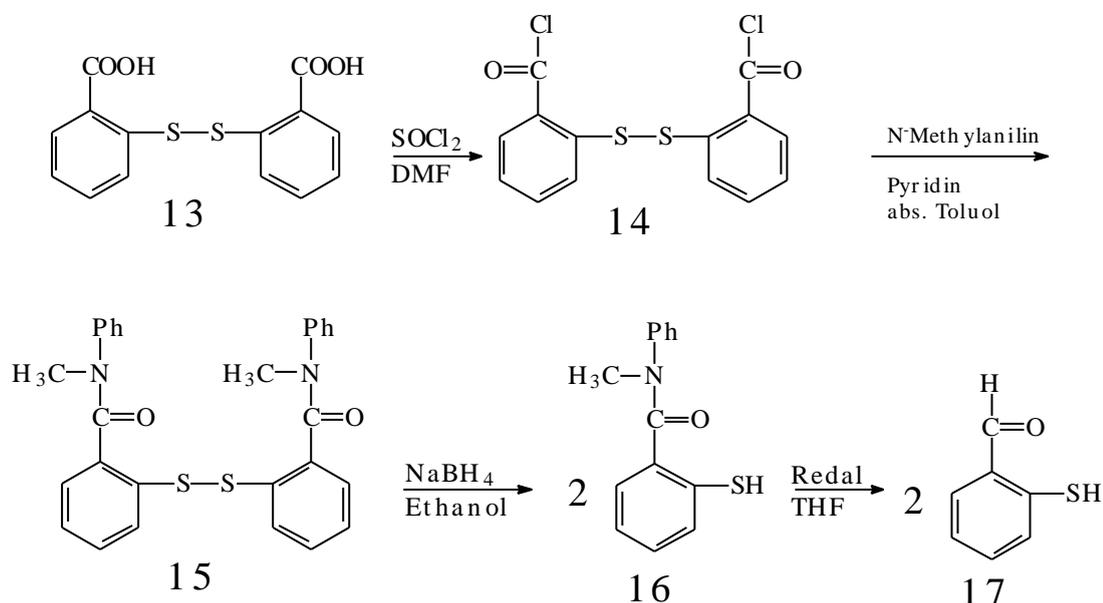


Abb.7-3: Reaktionsschema zur Darstellung von *ortho*-Mercaptobenzaldehyd **17** nach der Methode von Corrigan und West<sup>257</sup>

Da die Ausbeuten an dem instabilen *ortho*-Mercaptobenzaldehyd aber sehr schlecht waren

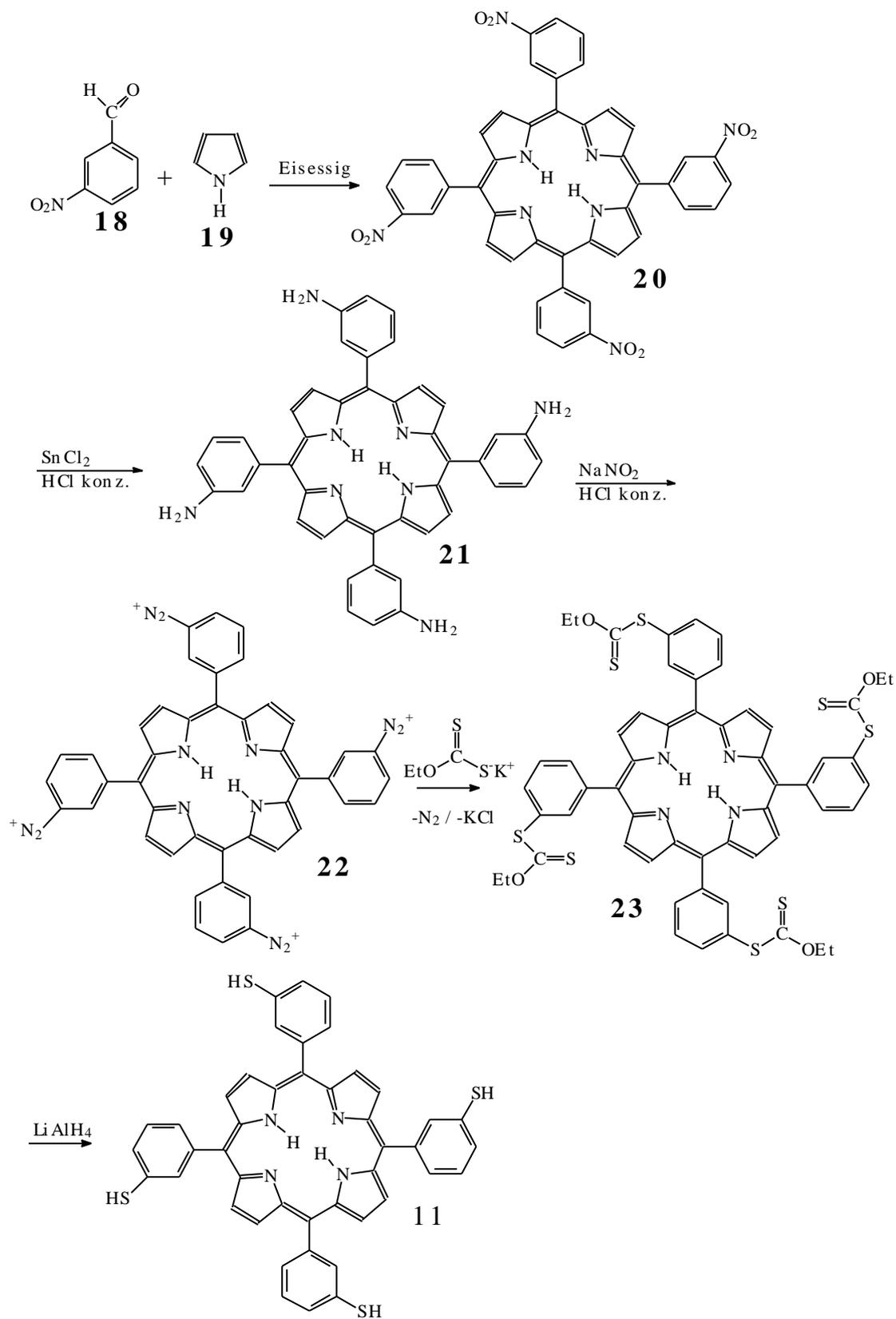


Abb. 7-4: Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-[*meta*-mercaptophenyl]porphyrin **11**

und der Ringschluß mit Pyrrol zum Porphyrin ebenfalls nur mit sehr geringen Ausbeuten durchführbar ist, wurde ein alternativer Weg eingeschlagen (Abbildung 7-4): Zunächst wurde Nitrobenzaldehyd **18** mit Pyrrol **19** und Eisessig zu 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-nitrophenyl]-porphyrin **20** umgesetzt, welches mit Zinnchlorid zu 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-aminophenyl]-porphyrin **21** reduziert wurde<sup>130</sup>. Gemäß einer Vorschrift nach Tarbell und Fukushima<sup>259</sup> wurde die Amingruppe mit Natriumnitrit und Salzsäure in das Diazoniumsalz **22** überführt, welches mit Kaliummethylxanthat umgesetzt wurde. Dabei entweicht Stickstoff, was zu Explosionen führen kann, wenn nicht die kalte Diazoniumsalzlösung langsam in die auf 70°C vorgewärmte Xanthatlösung eingetropft wird. Das erhaltene Arylxanthat **23** kann mit Kaliumhydroxid oder Lithiumaluminiumhydrid zum 5,10,15,20-tetrakis-[*ortho*-mercaptophenyl]porphyrin **11** umgesetzt werden.

Dieser Weg führte zwar zum gewünschten Porphyrin **11**, dieses stellte sich jedoch als extrem oxidationsempfindlich heraus. Säulenchromatographie muß mit mit Argon gespültem Lösungsmittel erfolgen und die Belüftung nach dem Einrotieren muß ebenfalls mit Argon durchgeführt werden. Ansonsten erhält man vollständig unlösliches Porphyrinpolymer, das über vier Disulfidbrücken quervernetzt sein kann. Erneute Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erwies sich als nicht mehr möglich. Die Charakterisierung des Porphyrins **11** erfolgte daher nur mit schnell durchführbaren Methoden in Lösung (NMR (Abbildung 7-5), UV/vis), da das Molekül insbesondere im trockenen Zustand sehr oxidationsempfindlich ist.

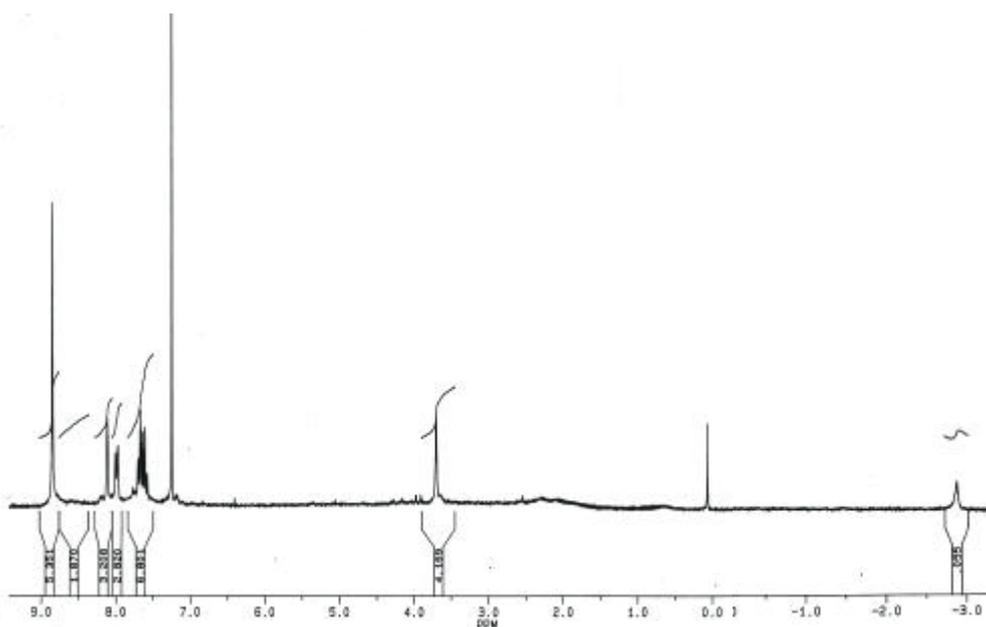


Abb.7-5: NMR-Spektrum von 5,10,15,20-tetrakis-[*ortho*-mercaptophenyl]porphyrin **11**

Es kann aus den genannten Gründen nicht ausgeschlossen werden, daß partielle Oxidation schon in Lösung vorliegt, welche die Selbstaggregation beeinträchtigt. Aufgrund dieser Schwierigkeiten und der erfolgreichen Synthese von 5,10,15,20-tetrakis-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Die Synthese des Porphyrins **12** verläuft zunächst parallel zur Synthese von **11**, d.h. man verwendet 5,10,15,20-Tetrakis-[*meta*-aminophenyl]-porphyrin **21** zur Weiterreaktion. In der

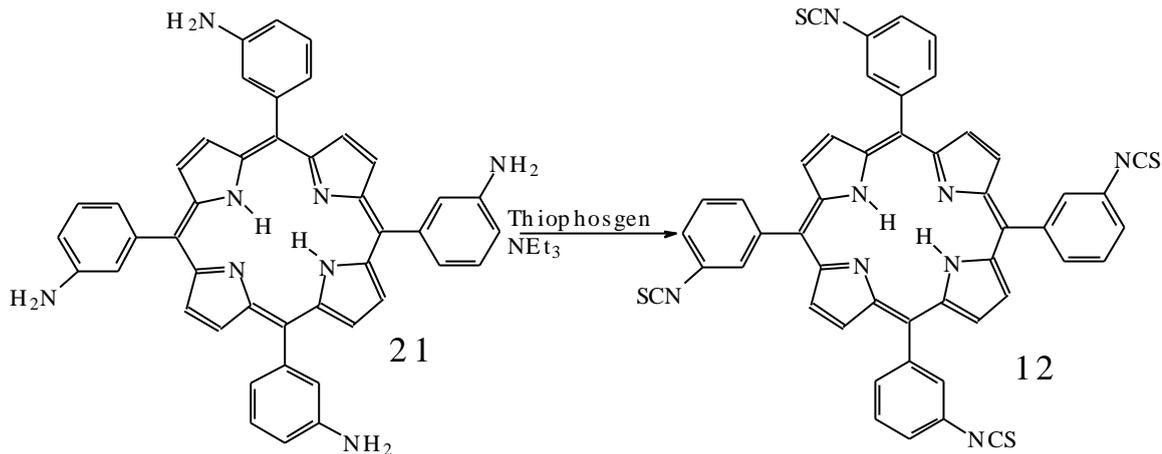


Abb.7-6: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakis-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** ausgehend von 5,10,15,20-Tetrakis-[*meta*-aminophenyl]-porphyrin **21**.

Veröffentlichung von Han *et al.*<sup>256</sup> wird di-2-Pyridylthiocarbonat zur Darstellung der Isothiocyanatgruppe verwendet, was sich aber insbesondere bei der Darstellung des *ortho*-Isomeren als unzweckmäßig herausstellte, da es zu sterischer Hinderung kommen kann. Besser ist die Verwendung von Thiophosgen, die zu guten Ausbeuten (76,9 %) führt.

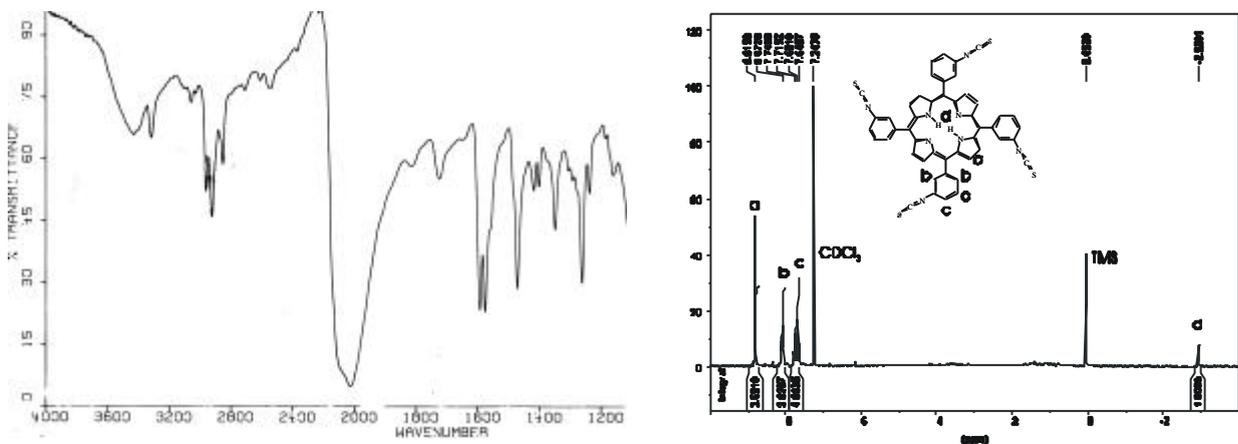


Abb.7-7: Infrarot-Spektrum und NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12**

Abbildung 7-6 zeigt die Synthese ausgehend von 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-aminophenyl]-porphyrin **21**, das gemäß Abbildung 7-4 dargestellt wurde.

Das Infrarot-Spektrum von 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** in Abbildung 7-7 zeigt deutlich eine Bande bei  $2023\text{ cm}^{-1}$ , die der Isothiocyanatgruppe zugeordnet werden kann. Die aromatischen Signale im NMR-Spektrum (Abbildung 7-7) sind infolge der gegenüber dem Aminophenylporphyrins **21** verringerten Elektronendichte weniger tieffeldverschoben; die Signale der Aminogruppe sind nicht mehr vorhanden.

### 7.1.2. UV/vis-Spektren

Abbildung 7-8 stellt die UV/vis-Spektren von 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12** in Lösung (links) und auf Gold (rechts) dar. Letzteres wurde in Reflektion mittels eines Lichtleiters gemessen. Es ist eine starke Verschiebung der Soret-Bande festzustellen, von 423 nm nach 438 nm, sowie eine Verbreiterung der Bande. Gemäß der Excitonentheorie (Abbildung 4-25) bedeutet eine Rotverschiebung eine laterale Aggregation der Porphyrine. Der gleiche Effekt wurde schon für kovalent an einer Oberfläche fixierte Porphyrine<sup>260-262</sup> und für Porphyrine, die in Langmuir-Blodgett-Filmen<sup>263-265</sup> flach liegen, gefunden. Eine faciale Aggregation müßte dagegen zu einer blauverschobenen Soretbande führen, die nicht gefunden wird. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Porphyrine sich flach auf die Goldoberfläche legen.

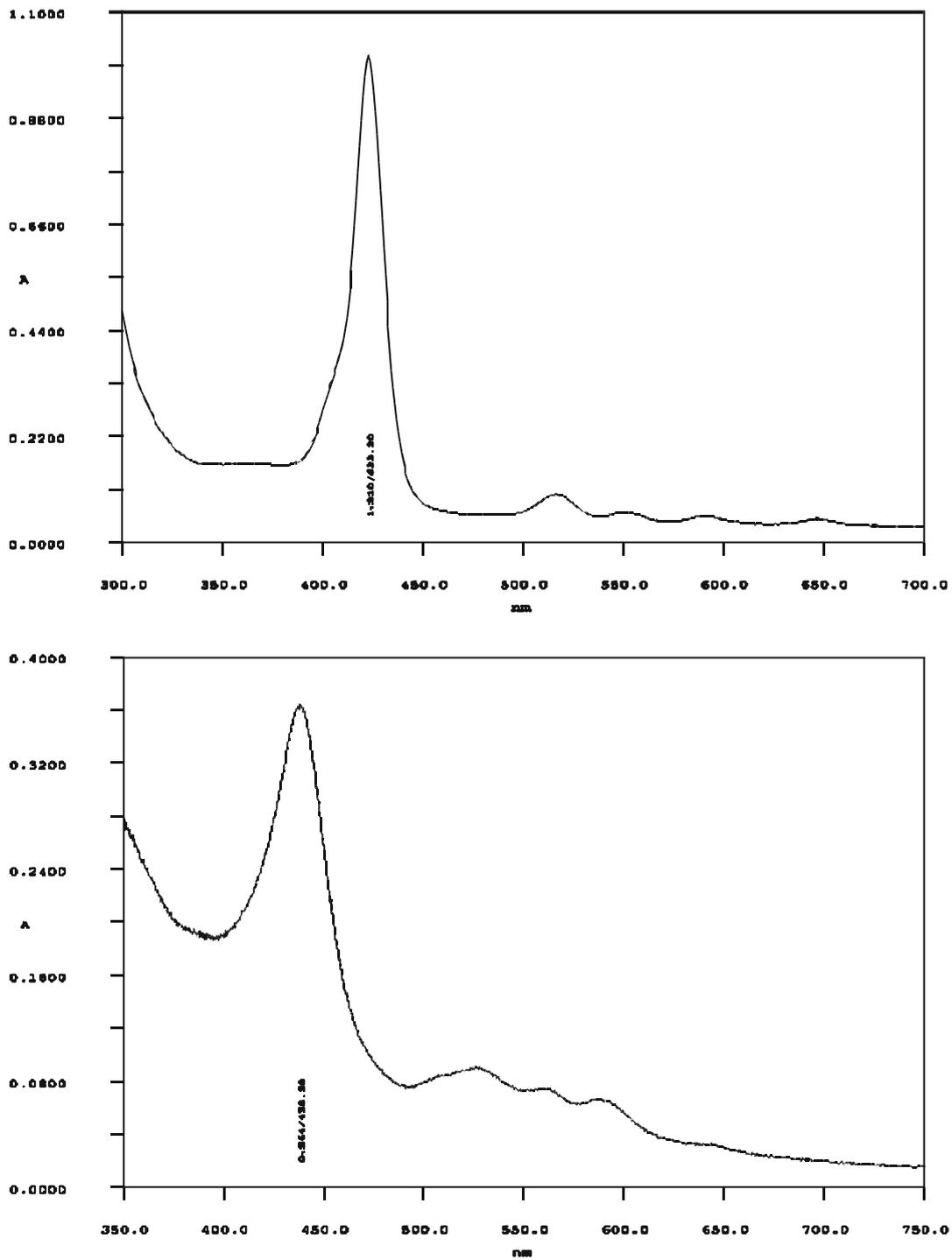


Abb. 7-8: UV/vis -Spektren von 5,10,15,20-*Tetrakis*-[*meta*-Isothiocyanatophenyl]-porphyrin **12**; oben: in Lösung (Chloroform), unten: auf Gold, gemessen in Reflektion mittels Lichtleiter

### 7.1.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Kaliumhexacyanoferrat(III)- Lösung ( $10^{-3}$ M) in 1M wässriger Kaliumchlorid-Lösung wurde für Permeabilitätsmessungen mittels Cyclischer Voltammetrie verwendet. Dieses System ist gut charakterisiert und in der Lage, Änderungen der Elektrodenoberfläche zu detektieren, da

der Elektronentransfer langsam ist<sup>266</sup>. Zunächst wird als Referenz das cyclische Voltammogramm des Hexacyanoferrat-Redoxprozesses an der blanken Goldelektrode aufgezeichnet. Die Fläche unter dieser Kurve wird zu 100 % gesetzt und die abnehmende Permeabilität der Elektrode anhand der abnehmenden Fläche unter der Kurve qualitativ wiedergegeben. Es konnte bereits nachgewiesen werden, daß die Stärke des bei der Cyclischen Voltammetrie gemessenen Stroms eine Funktion der Häufigkeit und Größe von Löchern in einer Monoschicht, durch die Ladungsträger an die Elektrode gelangen können, ist<sup>267</sup>. Dreitägige Adsorption des Porphyrins an die Goldelektrode ändert die Fläche unter der Kurve kaum, da die Bedeckung der Elektrode nicht vollständig ist. Eintägige Selbstaggregation mit Octadecylthiol verringert die Fläche unter der Kurve auf  $85 \pm 5$  % des ursprünglichen Wertes für die *ortho*- und *meta*-Isomeren des 5,10,15,20-*Tetrakis*-[Isothiocyanatophenyl]-porphyrins **12**. Dieser Wert liegt deutlich über dem Wert von 30 %, der für das Steroid erreicht wurde<sup>248</sup>, was auf die größeren Porphyrinlücken zurückzuführen ist. Das *para*-Isomer hingegen erreicht nur noch einen Wert von  $10 \pm 5$  % des Ausgangswertes. Eine Goldelektrode ohne adsorbiertes Porphyrin zeigt unter den gleichen Bedingungen eine komplette Isolierung der Elektrode. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß der Geometrie (Abbildung 7-2): Das *para*-Isomer kann nicht flach über vier Koordinationsstellen an das Gold binden. Es ist lediglich eine Bindung senkrecht zur Goldoberfläche möglich. Diese kann nur über zwei Isothiocyanatgruppen erfolgen, die zudem sehr exponiert sind und leicht durch Octadecylthiolmoleküle, die eine höhere Affinität zum Gold aufweisen, substituiert werden können. Die vier Bindungen der beiden anderen Isomere an das Gold befinden sich dagegen unter dem Porphyrinmolekül, das sie geradezu vor einem Angriff schützt. Sollte sich tatsächlich eine Bindung lösen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie wieder von Neuem geknüpft wird, groß, da die anderen drei Isothiocyanatgruppen das Porphyrin ortsfest halten. Schließlich ist es noch entropisch ungünstig ein gebundenes Molekül durch vier Moleküle zu ersetzen. Zwischen den *ortho*- und *meta*-substituierten Isomeren ist kein Unterschied festzustellen. Ein störender Einfluß der Atropisomerie ist daher auszuschließen. Die Isothiocyanatgruppe übt also keine große sterische Hinderung auf die Drehbarkeit der Phenylsubstituenten aus.

Zur Beantwortung der Frage, ob die mehr als doppelt so großen Porphyrinlücken in der Thiolmonoschicht eisartiges Wasser wie die 7 Å großen Steroidlücken induzieren können, wurden die Elektroden mit einer 1M Lösung von 1,2-*trans*-Cyclohexandiol behandelt. Dabei zeigte sich bereits nach einer Stunde eine deutliche Abnahme der Fläche unter dem Cyclischen Voltammogramm (Abbildung 7-9).

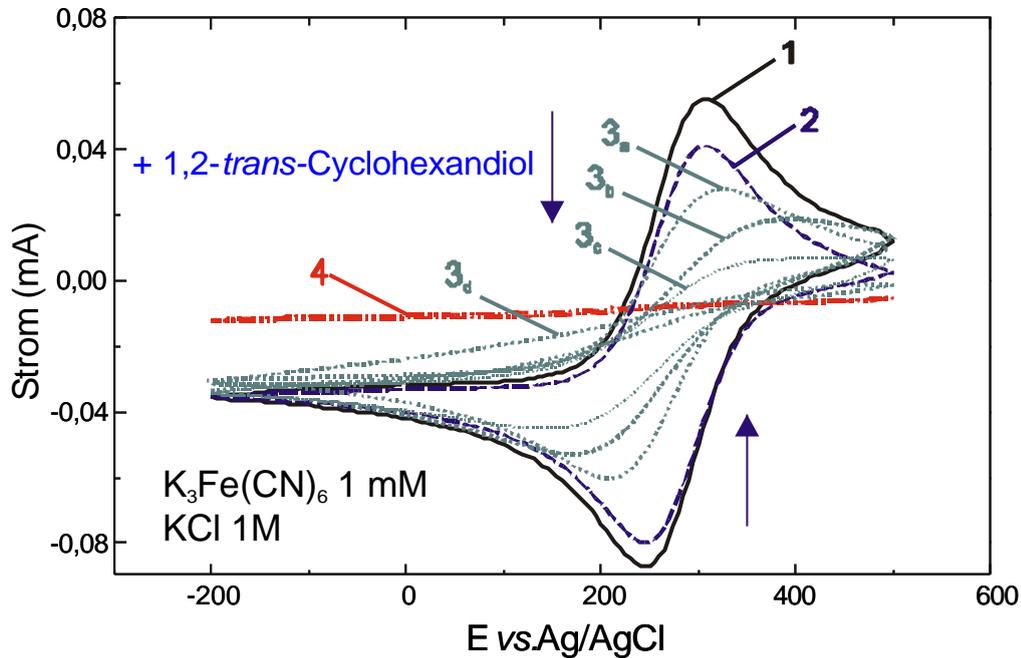


Abb.7-9: Cyclische Voltammogramme einer Goldelektrode: 1) blankes Gold; 2) Gold + 3 Tage Porphyrin **12** + 1 Tag Octadecylthiol; 3a) + 60 Minuten 1,2-*trans*-Cyclohexandiol; 3b) + 90 Minuten 1,2-*trans*-Cyclohexandiol; 3c) + 150 Minuten 1,2-*trans*-Cyclohexandiol; 3d) + 8 Stunden 1,2-*trans*-Cyclohexandiol; 4) + 5 Tage 1,2-*trans*-Cyclohexandiol

Durch längeres Einwirken des 1,2-*trans*-Cyclohexandiol läßt sich die Fläche unter dem Cyclischen Voltammogramm noch weiter verkleinern. Die Blockierung der Elektrode durch die eingelagerten 1,2-*trans*-Cyclohexandiol-Moleküle vollzieht sich aber nur langsam. Erst nach 5 Tagen erhält man ein vollständig geschlossenes Cyclisches Voltammogramm, das dem einer geschlossenen Octadecylthiol-Monoschicht entspricht. Die Elektrode wird also deutlich langsamer blockiert als dies im Falle der kleineren Steroidlücken der Fall war. Dort wurde ein um 90 % verringerter Stromfluß nach einer Einwirkzeit von nur 30 Minuten gemessen<sup>248</sup>. Dies ist ein Hinweis auf eine aktive Rolle des 1,2-*trans*-Cyclohexandiols beim Aufbau der eisartigen Wasserstruktur.

Erniedrigung des pH-Wertes führt zur Zerstörung der eisartigen Struktur. Bereits nach fünf Minuten in einer wässrigen Salzsäure der Konzentration 0,05 mol/l kann man eine größere Fläche unter dem Cyclischen Voltammogramm beobachten (Abbildung 7-10).

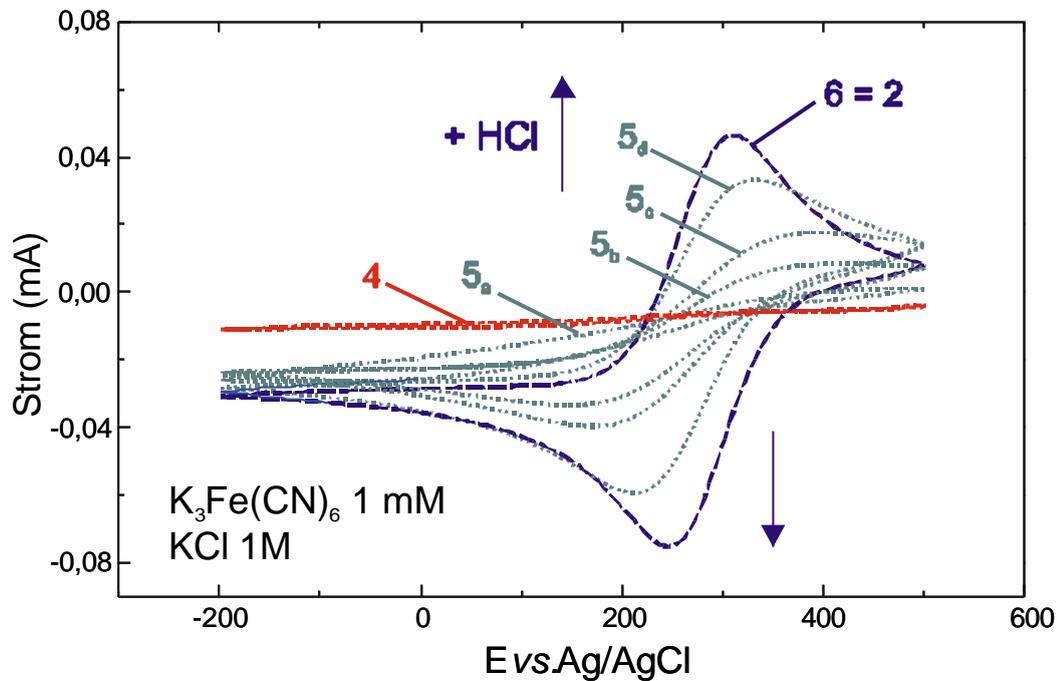


Abb.7-10: Goldelektrode, die der Behandlung in Abbildung 7-8 unterzogen wurde: 4) entspricht Kurve 4 in Abb. 7-8; 5a) + 5 Minuten 0,05M HCl; 5b) + 10 Minuten 0,05M HCl; 5c) + 35 Minuten 0,05 M HCl; 5d) + 1 Stunde 0,05M HCl; 6) entspricht Kurve 2 in Abb. 7-8, d.h. vor der Behandlung mit 1,2-*trans*-Cyclohexandiol

Nach einer Stunde Behandlung mit 0,05 M HCl ist die Blockierung der Elektrode durch 1,2-*trans*-Cyclohexandiol fast beseitigt. Durch erneutes Eintauchen in die 1,2-*trans*-Cyclohexandiol-Lösung läßt sie sich jedoch wieder herbeiführen. Dieser reversible Prozeß kann mehrfach wiederholt werden. Abbildung 7-11 zeigt schematisch den reversiblen Prozeß.

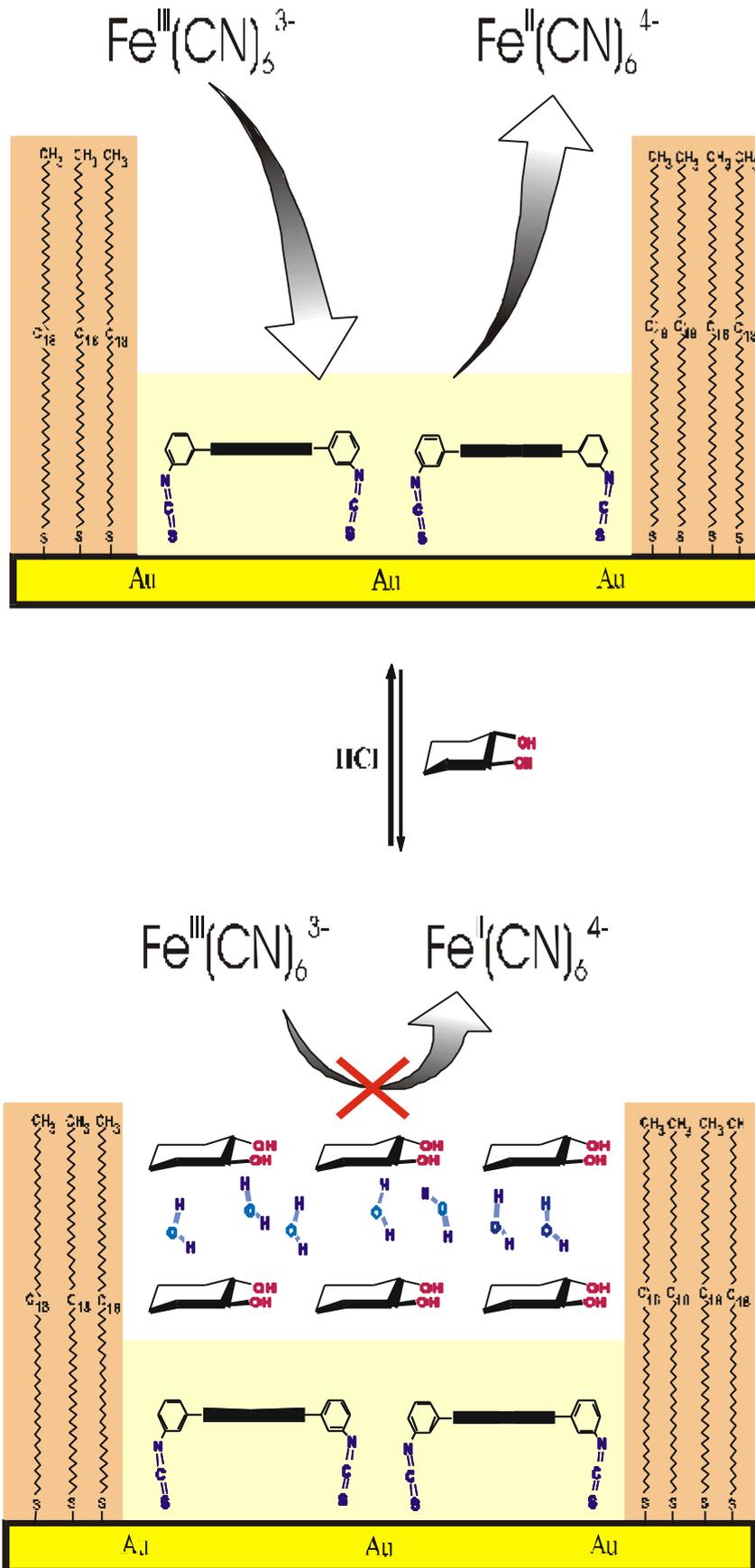


Abb.7-11: Schematische Darstellung des reversiblen Prozesses der Blockierung einer Porphyrinlücke in einer Thiolmonoschicht durch 1,2-*trans*-Cyclohexandiol. Die eisartige Struktur des Wassers kann mit Säure zerstört werden.

Eisartiges Wasser kann also auch in den größeren Porphyrinlücken (ca. 17 Å Durchmesser) existieren. Dabei ist es unerheblich, ob das Porphyrin eine freie Base ist oder ein Metalloporphyrin, da das Mn(III)-Derivat des Porphyrin **12** das gleiche Verhalten zeigt. In Zukunft kann versucht werden, die Größe der Lücken in der Monoschicht noch weiter zu steigern, um das Maximum zu erreichen. Da die Größe, die Substituenten und auch das Substitutionsmuster der eingelagerten Moleküle eine Rolle spielen<sup>248</sup>, ist es ferner von Interesse eine Systematik bezüglich der Präferenz der eingelagerten Moleküle zu erhalten.

## 7.2. Polymere Porphyrindrähte

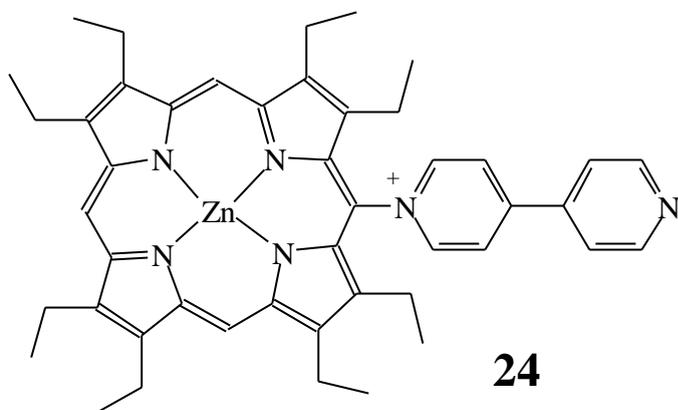
Kovalente oder nicht-kovalente Oligomere und Polymere von Pigmenten können molekulare photonische und elektronische Drähte darstellen, die auf der Basis von entweder Elektronen- oder Energietransfer funktionieren. Klassisches Beispiel für einen photonischen Draht sind die nicht-kovalenten Scheibe-Aggregate<sup>194,195,268,269</sup>, in den Excitonen bis zu 50 nm wandern können<sup>270</sup>. Die effizientesten Elektronenleiter sind Co-Kristalle aus chinonhaltigen Donoren und Akzeptoren, die parallel angeordnet sind<sup>271</sup> oder Polyacetylene und Polypyrrole<sup>272</sup>. Porphyrinhaltige photonische Drähte waren bislang höchstens 9 nm lang<sup>273-275</sup>.

Eine Strategie zur Verlängerung der Porphyrindrähte ist die Elektropolymerisierung von monomeren Porphyrinen. Eine Polymerisierung auf der Elektrode ist erkennbar in cyclischen Voltammogramm durch ein Anwachsen der Redoxpeaks<sup>19,20</sup>.

### 7.2.1. Elektrochemische Darstellung eines Polymers

Zink-Octaethylporphyrin kann reversibel elektrochemisch oxidiert werden. Dabei entsteht zunächst das  $\pi$ -Kationradikal bei 0,68 V (gegen eine Kalomelektrode), und bei 0,94 V das Dikation<sup>276</sup>. Bei Gegenwart eines Nucleophils jedoch wird dieses leicht bereits an das Radikal addiert, wobei Isoporphyrine entstehen, die eine gesättigte Methinbrücke aufweisen<sup>19,277,278</sup>. Auf diese Weise gelingt es auch in 70%iger Ausbeute 4,4'-Bipyridin und Zink-Octaethylporphyrin zu verknüpfen<sup>279,280</sup>. Das auf diese Weise von L. Ruhlmann

erzeugte Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24** kann als Monomer zur Elektropolymerisierung verwendet werden. Zu diesem Zweck wurden Indium-Zinn-Oxid (ITO) Elektroden, sowie Goldelektroden als Arbeitselektroden verwendet. Abbildung 7-12 zeigt das cyclische Voltammogramm der Verbindung **24**. Die bei  $E = 1,20$  V stattfindende



Oxidation ist irreversibel, da kein zugehöriger Reduktionspeak gefunden werden kann. Grund hierfür ist, daß das gebildete Porphyrindikation mit dem nucleophilen Stickstoff am freien Ende des Bipyridinsubstituenten reagieren

kann. Auf diese Weise entsteht zunächst ein Isoporphyrindimer, das im reduktiven Bereich des Cyclischen Voltammogramms entweder zum Startmaterial reduziert werden kann<sup>281</sup> oder unter Protonenabgabe zum Porphyrindimer rearomatisiert.

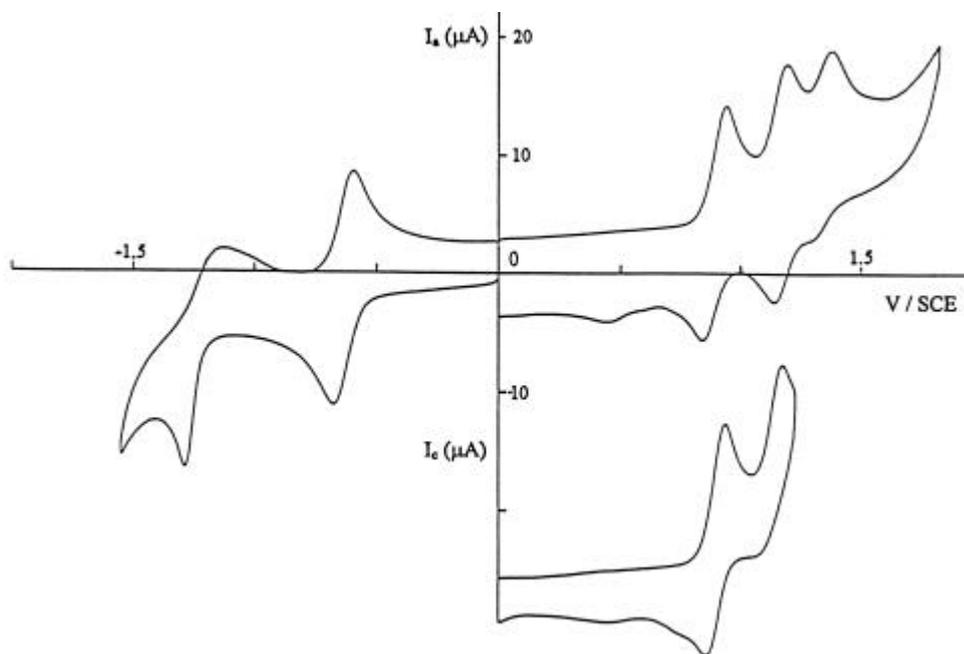


Abb. 7-12: Einmaliges Durchlaufen eines cyclischen Voltammogramms der Verbindung **24**. Neben verschiedenen reversiblen Oxidationen liegt eine irreversible Oxidation bei  $E = 1,20$  V vor.

Das Porphyrindimer kann nun seinerseits von einem Bipyridinsubstituenten eines Monomers nucleophil angegriffen werden. Auf diese Weise kann die Kette der Oligomeren immer weiter verlängert werden bis ein Polymer entsteht. Abbildung 7-13 zeigt, daß das Durchlaufen vieler voltammetrischer Cyclen dazu führt, daß die Redoxpeaks ansteigen, was auf Ablagerung des Polymers auf der Elektrode schließen läßt. In der Tat läßt sich schon nach zwei cyclovoltammetrischen Durchläufen ein grüner Film auf der ITO-Elektrode erkennen, der bei fortgesetzter präparativer cyclischer Voltammetrie immer deutlicher wird.

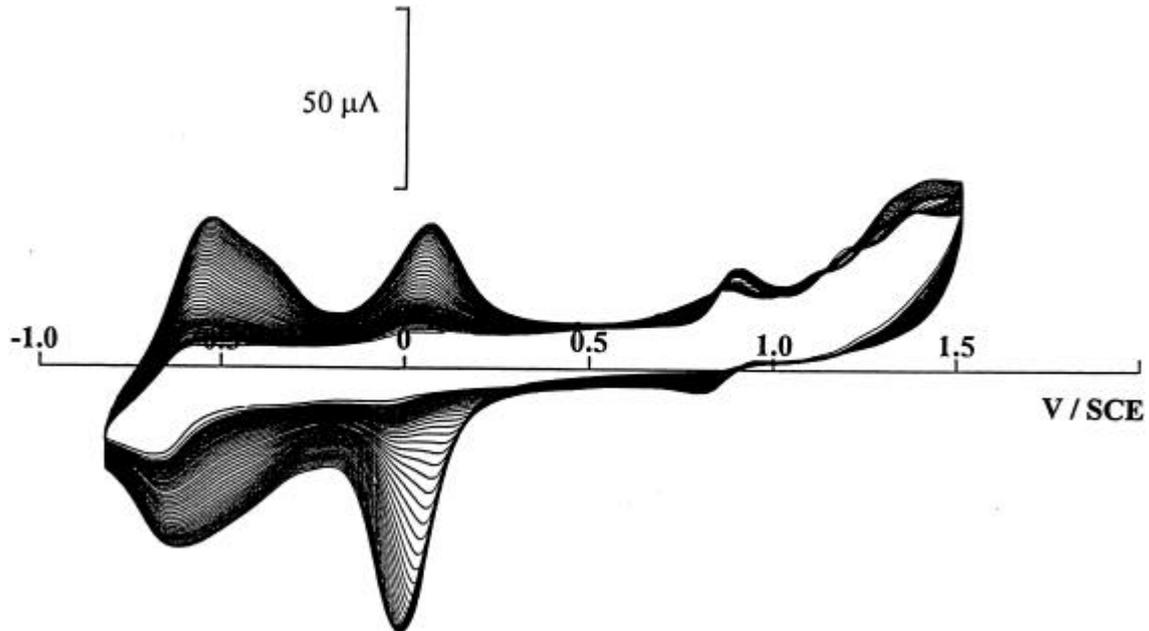
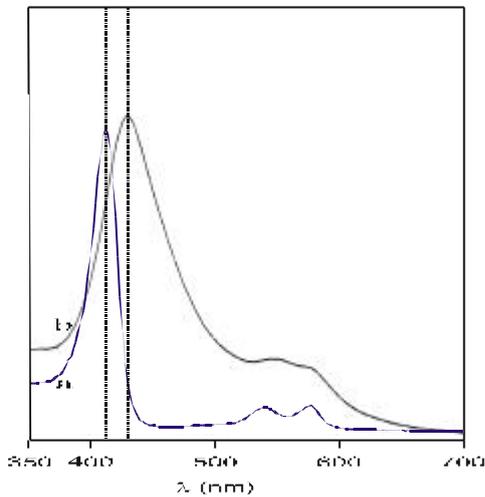


Abb. 7-13: Kontinuierliche präparative cyclische Voltammetrie von Monomer **24**. Die wachsenden Strompeaks deuten auf das sich auf der Elektrode ablagernde Polymer hin.

### 7.2.2. Charakterisierung des Polymers aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24**



Durch excitonische Wechselwirkung der lateral nebeneinanderliegenden Porphyrine wird die Soret-Bande rotverschoben und verbreitert. Abbildung 7-14 zeigt im Vergleich die UV-vis-Spektren des Monomers und des Polymers nach Ablösen von der

Abb. 7-14: UV-vis-Spektren von: a) Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24** und b) dessen Polymer

Elektrode. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen des Polymers direkt auf der ITO-Elektrode zeigen relativ undefinierte kugelförmige Polymere. Nach zwei Durchläufen des cyclischen Voltammogramms findet man vereinzelte Kugeln, während nach drei Durchläufen die ITO-Oberfläche bereits fast vollständig bedeckt ist (Abbildung 7-15).

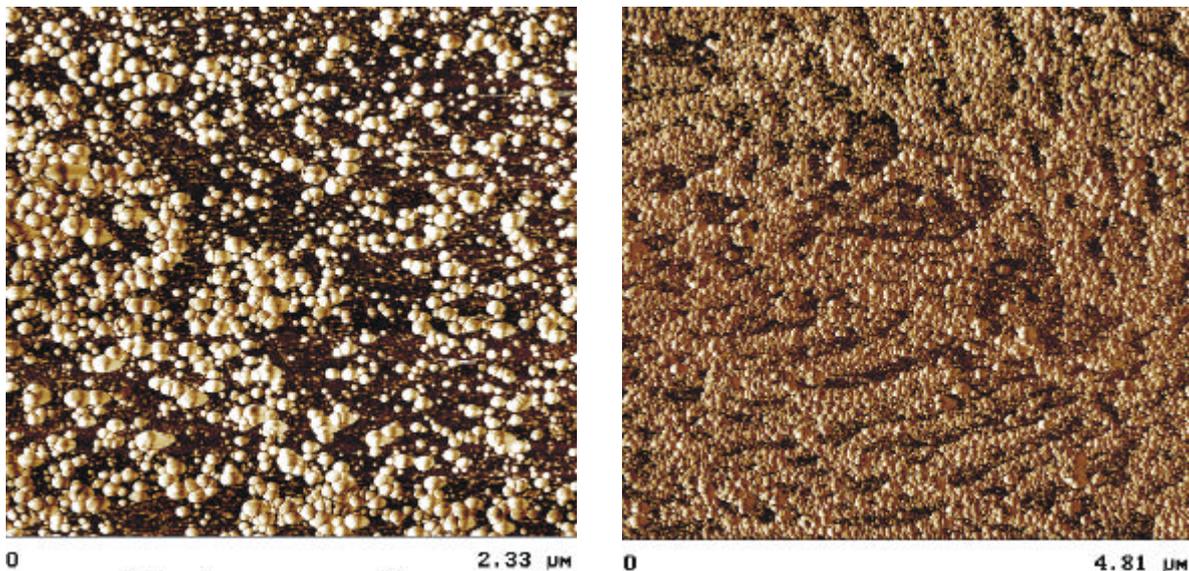


Abb. 7-15: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit Polymer aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24** bedeckten ITO-Elektrode: a) nach 2 cyclischen Voltammogrammen; b) nach 3 cyclischen Voltammogrammen

Die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche nimmt mit der Zeit ab, so daß nach 500 Durchläufen des Cyclovoltammogramms die Rauigkeitswerte RMS und  $R_q$  (siehe Kapitel 2.7) nur noch etwa ein Drittel der Ausgangswerte der reinen ITO-Elektrode betragen (Abbildung 7-16).

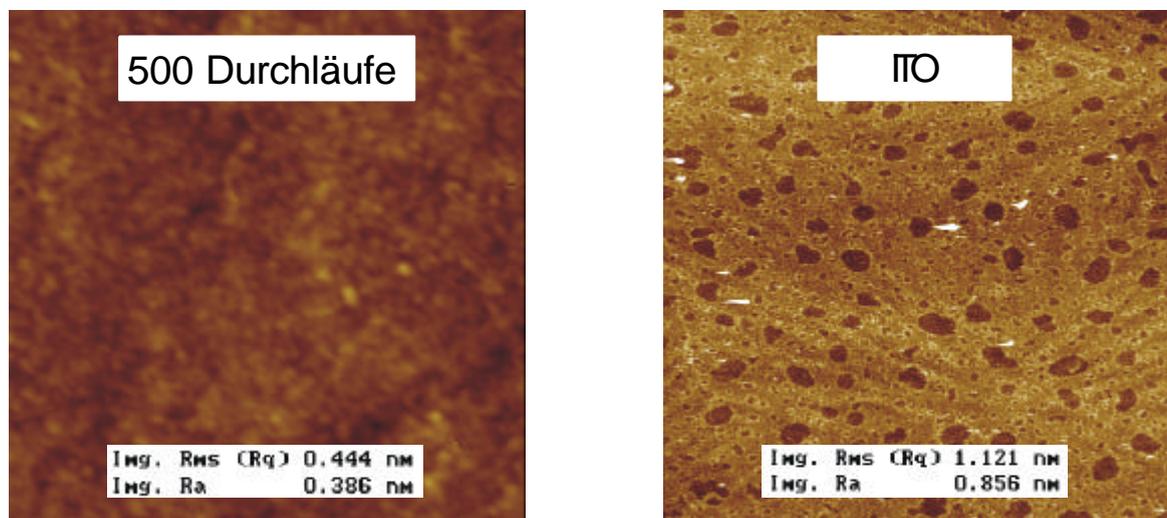


Abb. 7-16: Vergleich der Rauigkeit einer mit Polymer aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24** und einer reinen ITO-Elektrode.

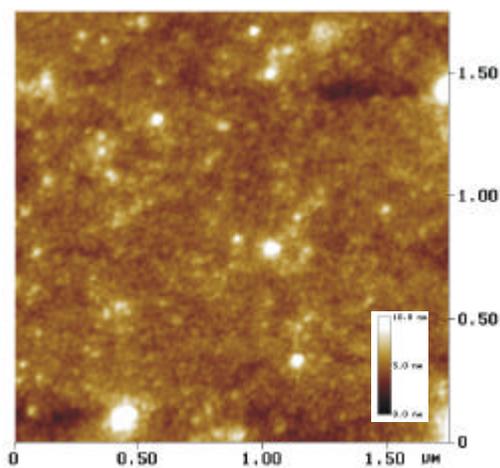


Abb. 7-17: Polymer aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24**, abgelöst von der ITO-Elektrodenoberfläche mit Dimethylformamid und auf Glimmer aufgetragen

Die im rechten Teil der Abbildung 7-16 auf der ITO-Elektrode zu sehenden Löcher sind charakteristisch für diese Oberfläche und stammen aus dem Herstellungsprozeß. Das Polymer läßt sich teilweise mit Dimethylformamid von der Elektrodenoberfläche ablösen, während es in Methanol, Ethanol, Acetonitril und Chloroform unlöslich ist. Abbildung 7-17 zeigt eine Glimmeroberfläche, auf der eine Dimethylformamid-Lösung des Polymers aufgetragen wurde. Auch hier erkennt man lediglich runde Strukturen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Zweitsubstitution am Porphyrinring entweder in einer der beiden zur Erstsitution benachbarten meso-Positionen oder gegenüber erfolgt. Es entsteht also entweder 5,10- oder 5,15-substituiertes Porphyrin im Polymer. Die Substitution erfolgt dabei statistisch<sup>279,280</sup>. Es entsteht also eine Zick-zack-Kette aus polymerisierten Porphyrinen. Hinzu kommt, daß Octaethylporphyrine in Lösung<sup>226</sup>

und im Festkörper<sup>282</sup> als Dimere vorliegen, so daß auch im Polymer zwei parallele Ketten vorliegen. Abbildung 7-18 zeigt schematisch die entstandenen Polymerketten.

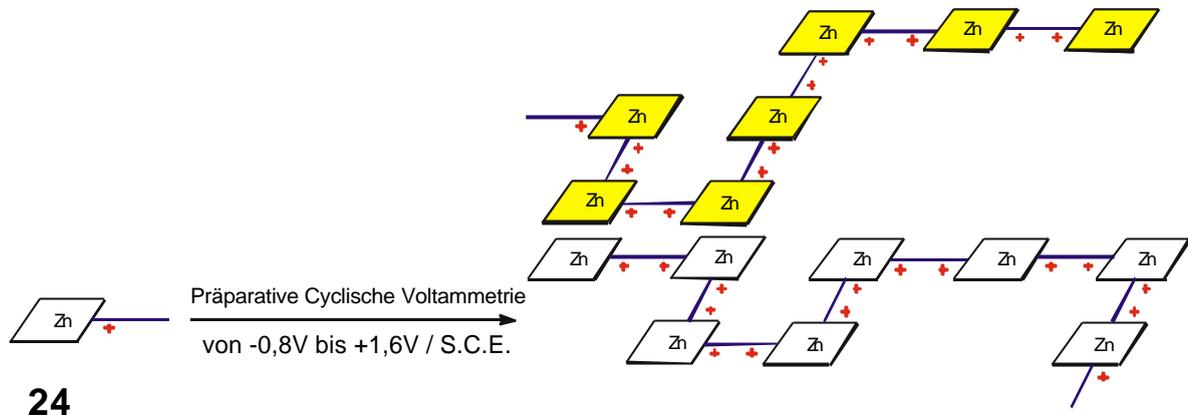
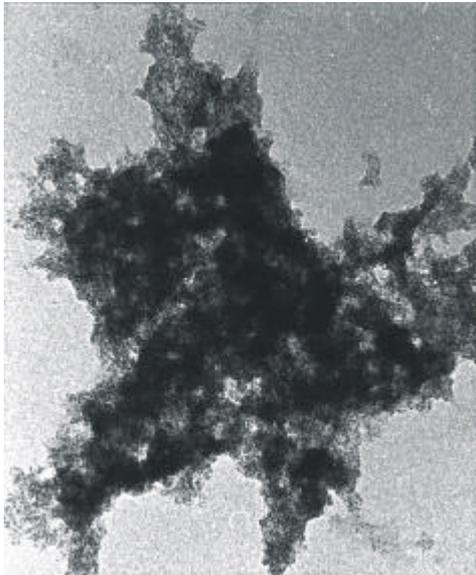


Abb.7-18: Schematische Darstellung des Polymers aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24**, das aufgrund des dimeren Charakters des Monomers in Lösung aus zwei parallelen Strängen besteht.

Die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie konnten auch in der Transmissions-



Elektronenmikroskopie bestätigt werden. Abbildung 7-19 zeigt eine Aufnahme der in Dimethylformamid aufgenommenen Polymere, übertragen auf ein Kohlenstoffnetzchen und kontrastiert mit Phosphorwolframsäure. Auch elektronenmikroskopisch lassen sich nur amorphe Strukturen nachweisen.

Abb. 7-19: Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahme des Polymers aus Zink-5-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **24**, abgelöst von der ITO-Elektrodenoberfläche mit Dimethylformamid, übertragen auf ein Kohlenstoffnetzchen und mit Phosphorwolframsäure kontrastiert..

### 7.2.3. Elektrochemische Darstellung der Porphyrindrähte

Interessanter jedoch ist, ein lineares Porphyrin darzustellen. Zu diesem Zweck muß man die beiden zum Viologensubstituenten benachbarten *meso*-Positionen blockieren, indem man als Ausgangsverbindung 5,15-Dichloro-octaethyl-porphyrin verwendet, das nach einer literaturbekannten Vorschrift <sup>283</sup> hergestellt werden kann. Nach Reaktion mit 4,4'-Bipyridin erhält man Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25**, welches analog zum Porphyrin **24** polymerisiert werden kann, wie die zunehmenden Strompeaks bei

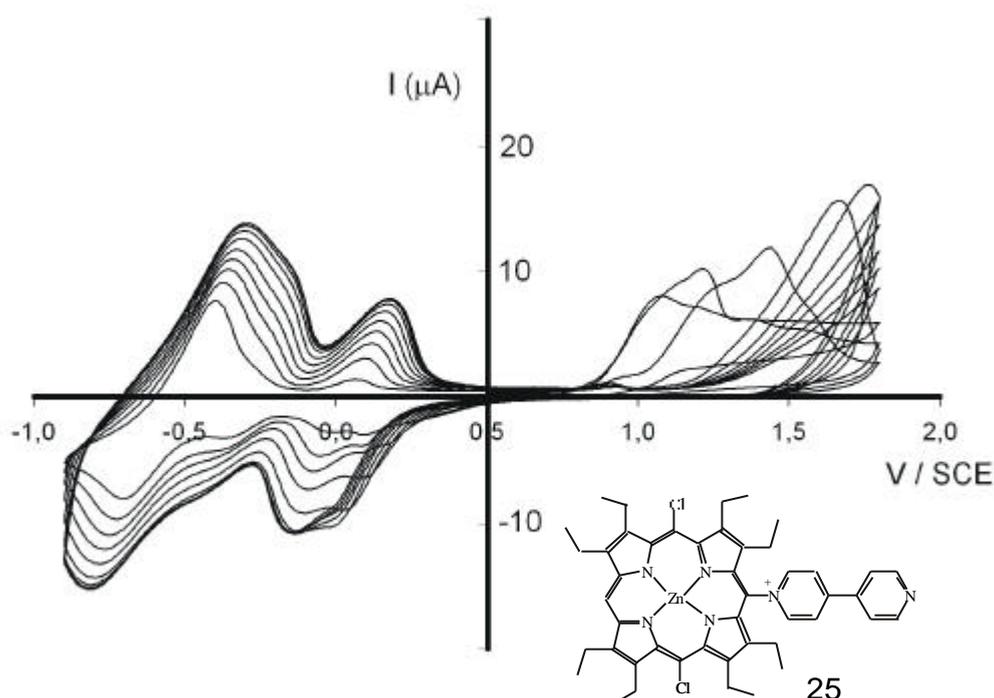


Abb. 7-20: Kontinuierliche präparative cyclische Voltammetrie von Monomer **25**. Die wachsenden Strompeaks deuten auf das sich auf der Elektrode ablagernde Polymer hin.

fortgesetzter Cyclovoltammetrie beweisen (Abbildung 7-20).

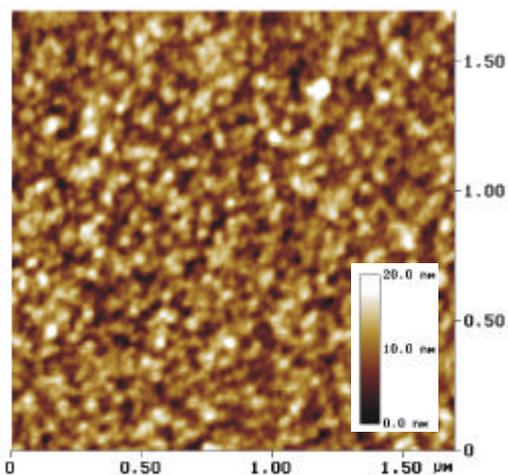


Abb.7-21: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit Polymer aus Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25** bedeckten ITO-Elektrode (nach 5 Durchläufen)

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen direkt auf der Oberfläche der ITO-Elektrode brachten keine länglichen Polymere zu Tage, vermutlich weil neben einigen längeren Ketten auch viele kürzere Oligomere entstehen (Abbildung 7-21). Nach Ablösen des Polymers von der Elektrodenoberfläche mittels Dimethylformamid und Übertragung auf eine Glimmeroberfläche jedoch können langkettige Polymere auf der Oberfläche gefunden werden

(Abbildung 7-22). Deren Länge beträgt mehrere Hundert Nanometer und deren Höhe entspricht mit 0,8 nm einem flachliegenden Porphyrindimer (Abb. 4-33). Einzelne Stränge des dimeren Porphyrins können jedoch mit der Rasterkraftmikroskopie nicht mehr aufgelöst werden.

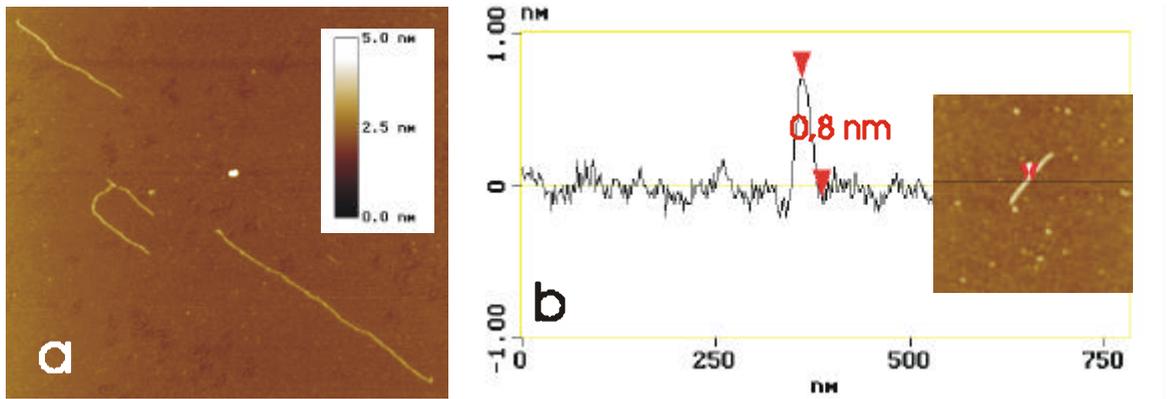


Abb. 7-22: Polymer aus Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25**, abgelöst von der ITO-Elektrodenoberfläche mit Dimethylformamid und auf Glimmer aufgetragen; a) Rastergröße 1,2  $\mu\text{m}$ ; b) Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie

Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen jedoch konnten zwei parallel

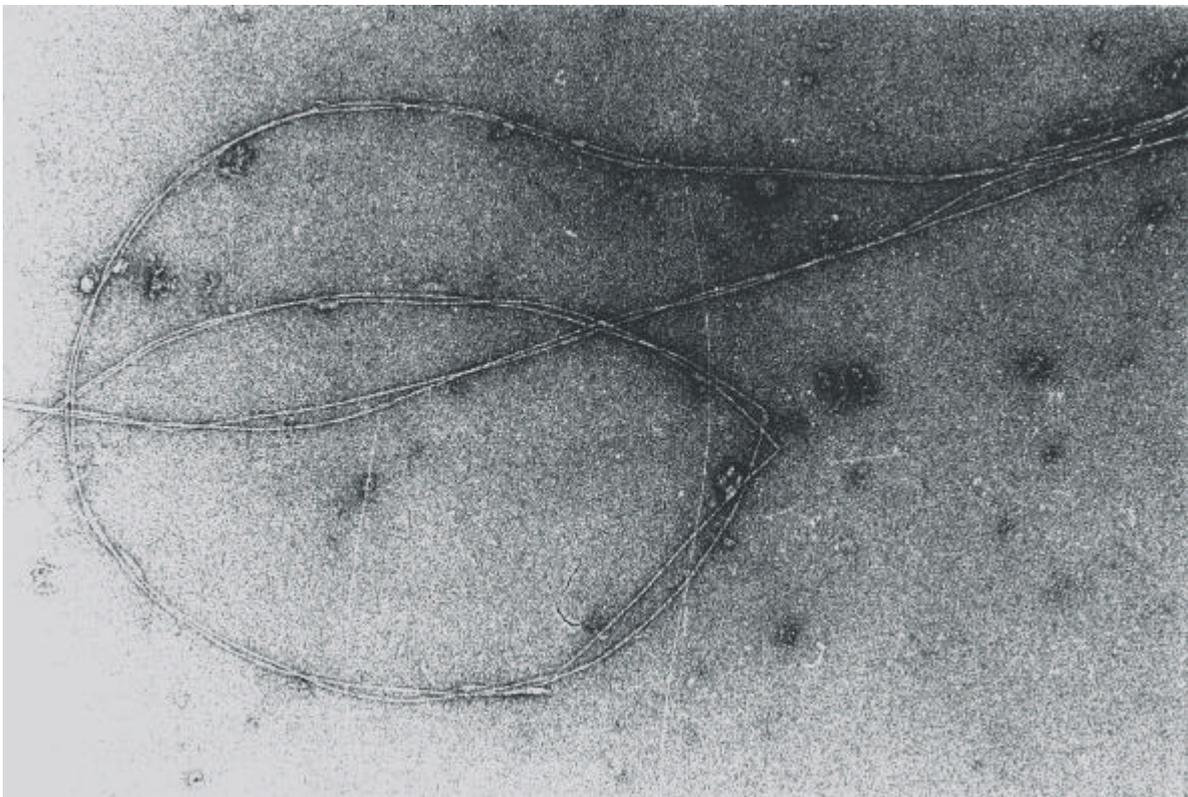


Abb. 7-23: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Polymer aus Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25**, abgelöst von der ITO-Elektrodenoberfläche mit Dimethylformamid, übertragen auf ein Kohlenstoffnetzchen und mit Phosphorwolframsäure kontrastiert.

angeordnete Polymerstränge auflösen (Abbildung 7-23). Die auf den Kohlenstoffnetzchen gefundenen Fasern sind sogar noch länger als die auf Glimmer entdeckten und weisen eine Länge von mehreren Mikrometern auf. Die außerordentliche Länge ist vermutlich auf einen Templateffekt der Stränge aufgrund des dimeren Charakters der Monomere zurückzuführen. Vernetzung der Stränge untereinander tritt nicht ein, da die Porphyrinmonomere zu steif dazu sind.

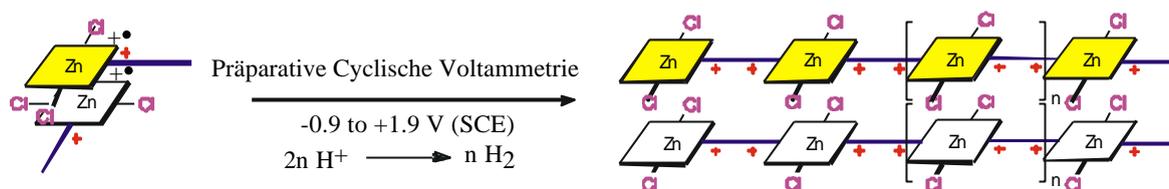


Abb. 7-24: Schematische Darstellung der Polymerisation von Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25** durch präparative cyclische Voltammetrie.

Abbildung 7-24 zeigt eine schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der Polymerisation.

Das bei der Synthese von Zink-5,15-dichloro-10-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **25** als Nebenprodukt anfallende Zink-5,10-dichloro-15-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **26** wurde ebenfalls elektrochemisch polymerisiert. Hier konnten keine geradlinigen Polymere gefunden werden. Abbildung 7-25 zeigt eine Probe, die auf gleiche Weise wie jene in Abbildung 7-22 hergestellt wurde. Die Art der gefundenen Strukturen ähnelt vielmehr denen des Polymers aus Porphyrin **24**, welches nicht mit Chlor substituiert war (Abbildung 7-17 und 7-19).

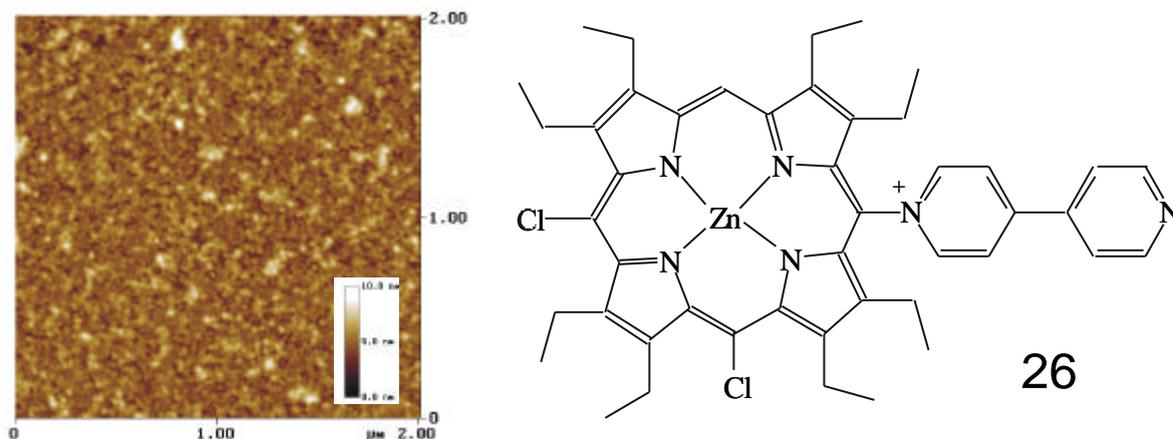


Abb. 7-25: Polymer aus Zink-5,10-dichloro-15-[4,4'-bipyridinium-perchlorat]-porphyrin **26**, abgelöst von der ITO-Elektrodenoberfläche mit Dimethylformamid und auf Glimmer aufgetragen

Der Porphyrindraht, der durch Polymerisierung von Verbindung **25** entsteht, verspricht sehr interessante Eigenschaften zu haben. Er sollte leitfähig sein und so die Möglichkeit eröffnen, Leitfähigkeiten extrem dünner Leiter zu untersuchen. Untersuchungen in diese Richtung scheiterten allerdings bislang daran, daß das Polymer nicht in größeren Mengen dargestellt werden konnte.