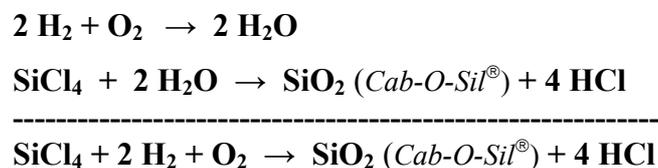


7. Versuch des Aufbaus und Charakterisierung der Zr(IV) – Phosphonatporphyrin - Türme auf modifizierten Cab-O-Sil®- Nanopartikeln

Da cryoskopische TEM - Aufnahmen der Zr(IV) – Octaphosphonatporphyrin 7 - Fasern (vgl. Abb. 4.7) ebenso wie AFM - und SEM - Aufnahmen der Porphyrin - Türme auf unterschiedlich modifizierten Siliziumwafern keinen Aufschluß über die Struktur der Porphyrin-Aggregate lieferten, wurde versucht, die Porphyrin-Türme an der Oberfläche von Cab-O-Sil®- Nanopartikeln aufwachsen zu lassen, um diese transelektronenmikroskopisch zu untersuchen. Im idealen Fall konnte man erwarten, dass die Porphyrin-Türme senkrecht von den Cab-O-Sil®- Nanopartikeln abstehen und man das Aufwachsen der Porphyrin-Aggregate an der Oberfläche Schritt für Schritt beobachten konnte. Anhand von Form und Gestalt der Porphyrin-Aggregate sollte man dann auch auf deren Struktur schließen können.

7.1 Eigenschaften von Cab-O-Sil®^{7.1)}

Cab-O-Sil®, welches auch als hochdisperse, kolloidale oder pyrogene Kieselsäure bezeichnet wird, besteht aus amorphen Nanopartikeln (Ausbleiben von Debye-Linien im Röntgenbeugungsspektrum im Gegensatz zu kristallinen Kieselsäuren wie z.B. α -Quarz oder β -Cristobalit), die einen Durchmesser von 5-20 nm und eine spezifische Oberfläche von ca. 130-400 m²/g aufweisen. Sie werden durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Wasserstoffflamme bei 1800 °C hergestellt:



Während der Abkühlungsphase verwachsen bzw. schmelzen die Primärteilchen zu dreidimensionalen Ketten- und Netzwerkstrukturen zusammen, die sich bis zu einigen hundert Nanometern ausdehnen. Abbildung 7.1 zeigt einen typischen Ausschnitt aus einer solchen Cab-O-Sil®- Netzwerkstruktur. Das IR-Spektrum des Cab-O-Sils® (Abbildung 7.2) zeigt, dass auf der Oberfläche des Cab-O-Sils® sowohl isolierte (3750 cm⁻¹) als auch über Wasserstoffbrückenbindungen benachbarte OH-Gruppen (3700-3500 cm⁻¹) vorhanden sind, die für den hydrophilen Charakter der Nanopartikel verantwortlich sind. Thermogravimetrische Analysen

zeigen, dass die Cab-O-Sil[®]-Oberfläche zu ca. $\frac{1}{3}$ mit OH-Gruppen bedeckt ist. Zwischen den isolierten und den benachbarten OH-Gruppen befinden sich hydrophobe Siloxan-gruppen (1800 und 1600 cm^{-1}). Gasadsorptionsmessungen weisen Cab-O-Sil[®] als nicht poröses Material aus, da die untersuchten Adsorptions- und Desorptionsprozesse sehr schnell verlaufen. Man kann davon ausgehen, dass die adsorbierten Moleküle nur an der Oberfläche festgehalten werden und nicht in Poren.

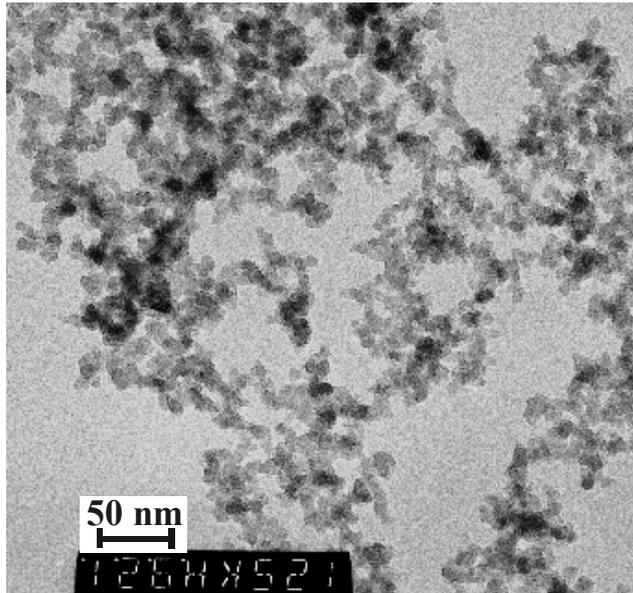


Abb. 7.1: Transelektronenmikroskopische Aufnahme von Cab-O-Sil[®]-Nanopartikeln.

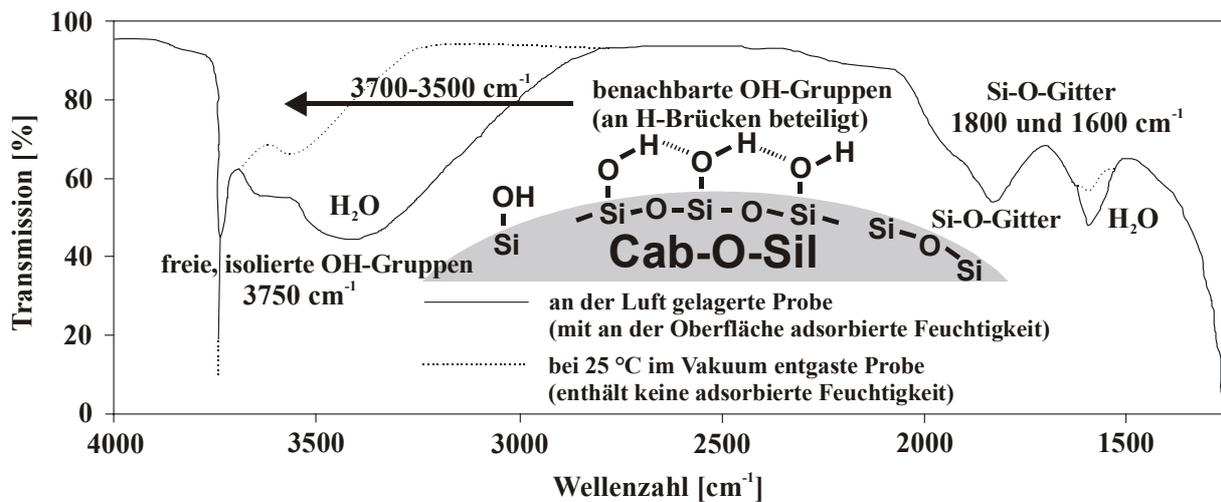


Abb. 7.2: IR-Spektrum von Cab-O-Sil[®], vermessen mit an der Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen (durchgezogene Kurve) und wasserfreier Oberfläche (gestrichelte Kurve).

7.2 Versuch der Darstellung von Porphyrin - Türmen auf modifizierten Cab-O-Sil® - Nanopartikeln

Zur Darstellung von Porphyrin-Türmen auf Cab-O-Sil®- Nanopartikeln wurde nach einer Vorschrift von Mallouk^{2,12)} 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15** kovalent an Cab-O-Sil® gebunden und die Phosphonsäuregruppen des Cab-O-Sils® I mit einer Zirkonylchlorid-Octahydrat-Lösung zirkoniert, so dass alle Phosphonsäuregruppen quantitativ mit Zr(IV)-Ionen besetzt sind (Abb. 7.3 A-C). Anschließend wurde das zirkonierte Cab-O-Sil® II mit Alizarin S beschichtet (Abb. 7.3 C-D) und man erhielt durch die Bildung des Zr(IV) – Alizarin S - Komplexes rot gefärbtes Cab-O-Sil® III.

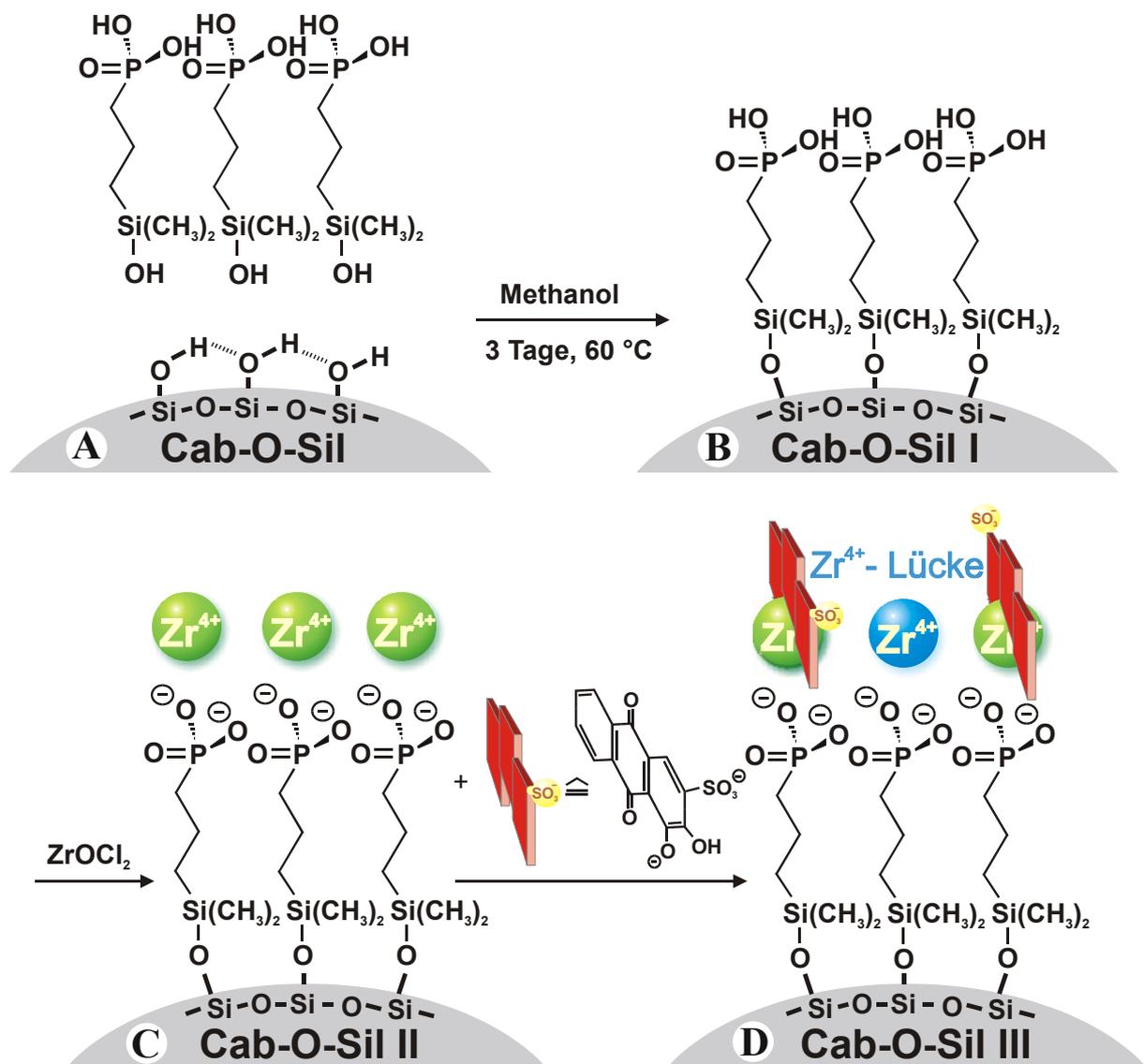


Abb. 7.3: Modifikation der Oberfläche von Cab-O-Sil®- Nanopartikeln. A-B: Cab-O-Sil® wurde mit Phosphonsäurekopfguppen modifiziert. B-C: Zirkonierung der Phosphonsäurekopfguppen von Cab-O-Sil® I . C-D: Cab-O-Sil® II – Nanopartikel wurden mit Alizarin S beschichtet.

Die oben beschriebene Zirkonierung und Alizarin S - Beschichtung des Cab-O-Sils[®] erfolgte durch Schütteln der entsprechenden wässrigen Cab-O-Sil[®]- Dispersion in Anwesenheit von Zirkonylchlorid-Octahydrat bzw. Alizarin S und anschließendem Zentrifugieren und wiederholtem Waschen der Nanopartikel mit Acetonitril.

Nach dem gleichen Verfahren wurde versucht, auf dem rot gefärbten Cab-O-Sil[®] III durch alternierendes, wiederholtes Schütteln des Cab-O-Sils[®] III mit der Porphyrin-Lösung *meta*-N-Acetonitril und Zirkonylchlorid-Octahydrat *meta*-2 – und *meta*-4 Türme aufzubauen, wobei erwartet wurde, dass die Porphyrin-Moleküle auf der Oberfläche des modifizierten Cab-O-Sils[®] sich ähnlich wie auf den Siliziumwafern aufbauen sollten (vgl. Kapitel 4).

Wie die entsprechende TEM – Aufnahme (Abb. 7.4 A) zeigt, haben sich bei dem mit Phosphonsäure-Kopfgruppen modifizierten Cab-O-Sil[®] I einige Nanopartikel zu bis zu 50 nm großen Aggregaten zusammengelagert.

Die Cab-O-Sil[®] I – Teilchen aggregieren aufgrund der Tendenz der Phosphonsäure-Kopfgruppen Wasserstoff-Brücken auszubilden, wie es im Fall des Octaphosphonsäureporphyrins 7 in wässriger und methanolischer Lösung ebenfalls zu beobachten ist (vgl. Kapitel 4, Abb. 4.6 und Kapitel 2, Abb. 2.7).

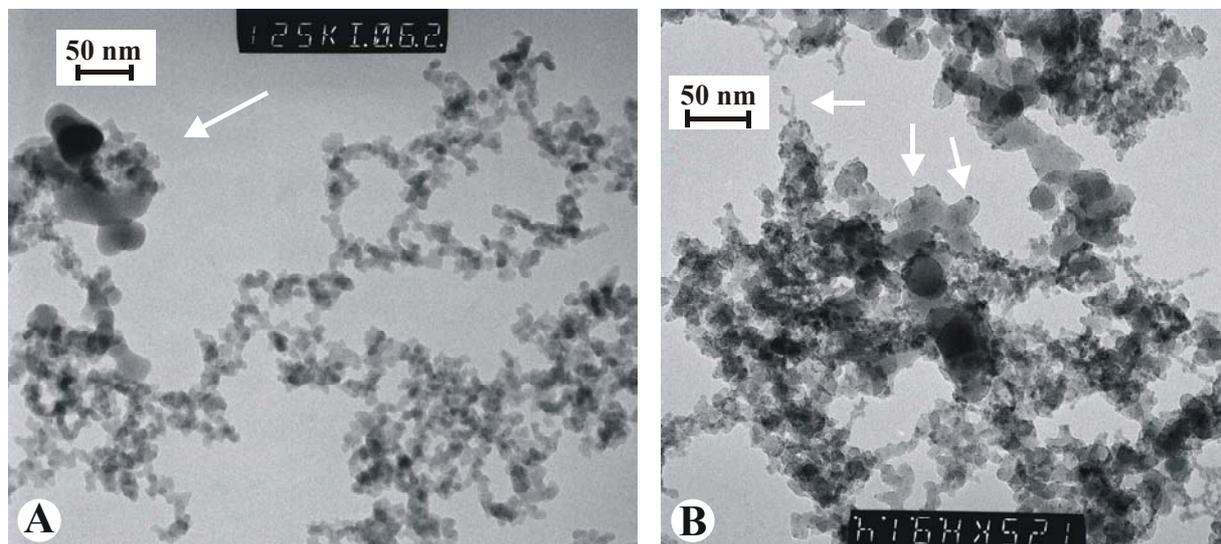


Abb. 7.4: TEM-Aufnahme von:

- A: Cab-O-Sil[®] modifiziert mit Phosphonsäure-Kopfgruppen,
 B: Cab-O-Sil[®] III nach 2-facher Behandlung mit Porphyrin 7 (Cab-O-Sil[®]-2-*meta*).

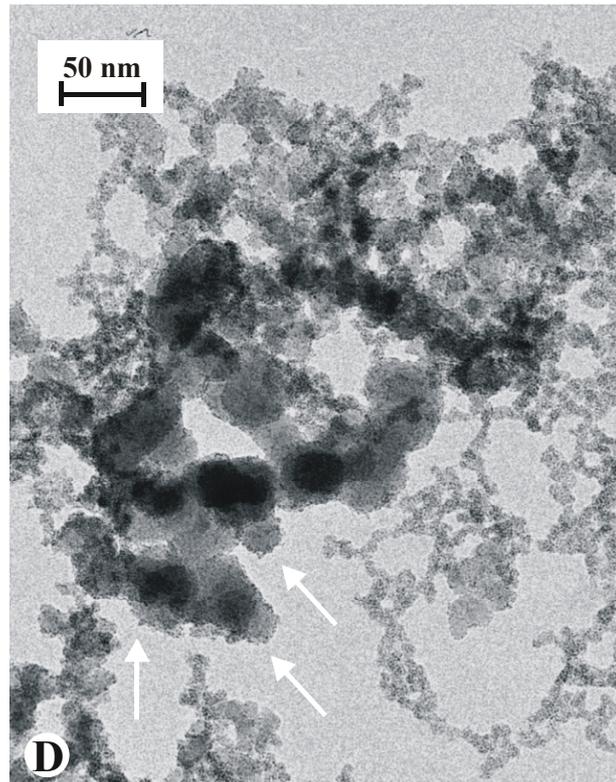
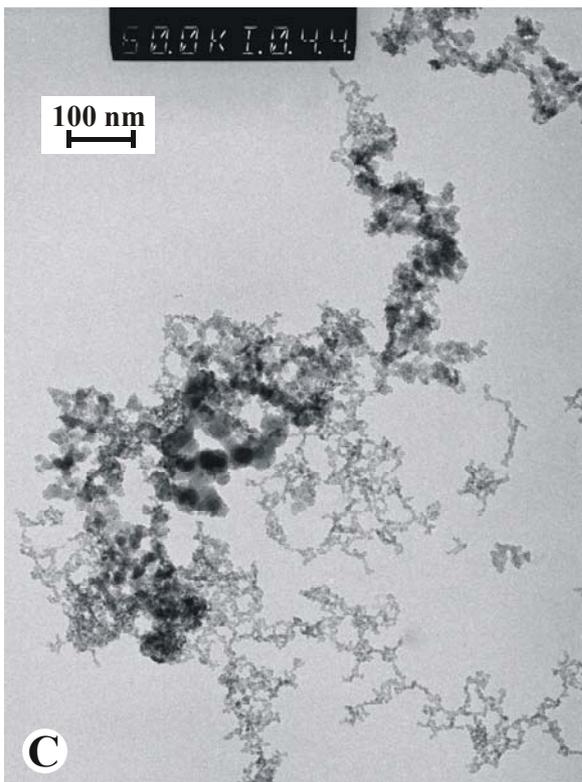
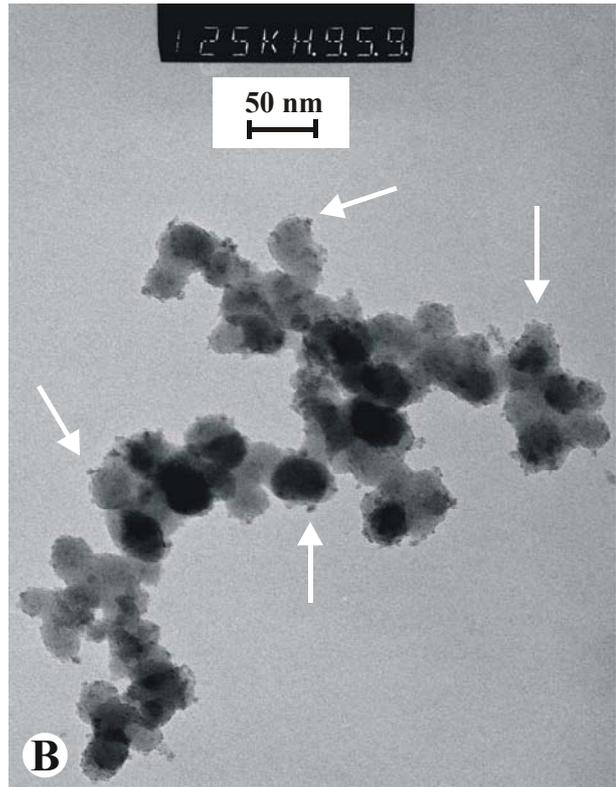
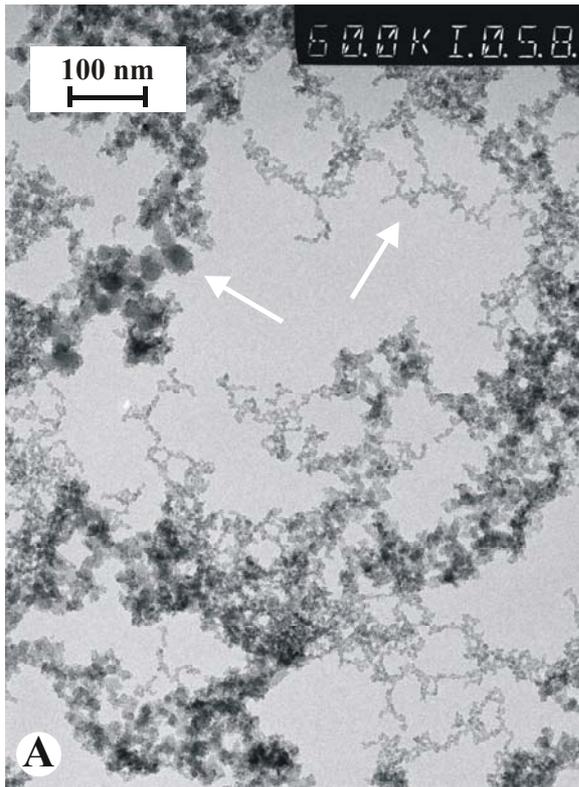


Abb. 7.5: TEM-Aufnahme von:

- A-B: Cab-O-Sil[®] III nach 4-facher Behandlung mit Porphyrin 7 (Cab-O-Sil[®]-4-meta),
 C-D: Cab-O-Sil[®] III nach 4-facher Behandlung ohne Porphyrin 7 (Cab-O-Sil[®]-4-meta-
 Vergleichsprobe).

Nach zweifacher bzw. vierfacher alternierender Behandlung des rot gefärbten Cab-O-Sils[®] **III** mit der Octaphosphonsäureporphyrin **7** – Lösung *meta*-N-Acetonitril und Zirkonylchlorid (Cab-O-Sil[®]-2-*meta* - bzw. Cab-O-Sil[®]-4-*meta* – Nanopartikel) beobachtete man nicht die erwarteten *meta*-2 – bzw. *meta*-4 Türme auf den Nanopartikeln, sondern eine vermehrte Bildung der 50 nm großen, sphärischen Cab-O-Sil[®] - Aggregate (Abb. 7.4 B und Abb. 7.5 A-B). Dies ist auf die Anwesenheit der Zr(IV)-Ionen zurückzuführen, die durch die Bildung von Zr(IV) - Phosphonaten die Aggregation begünstigen.

Weiterhin zeigen die TEM - Aufnahmen der Cab-O-Sil[®]-2-*meta* - bzw. Cab-O-Sil[®]-4-*meta* – Nanopartikel (Abb. 7.4 B und Abb. 7.5 A-B) an der Oberfläche der 15-50 nm großen Kolloide 5-8 nm breite gelartige Aggregat-Fasern, die bei den Cab-O-Sil[®]-2-*meta* - Nanopartikeln 30-50 nm und bei den Cab-O-Sil[®]-4-*meta* - Nanopartikel weit über 100 nm lang sind und teilweise miteinander vernetzt sind. Hierbei ist es möglich, dass sich, wie es in Abbildung 7.6 A dargestellt ist, um eine Faser-Aggregatbildung aus modifizierten Cab-O-Sil[®] **III** und dem Octaphosphonsäureporphyrin **7** handelt (Bei dem Modell ist zu berücksichtigen, dass die dargestellten Cab-O-Sil[®] **III** – Kolloide, bedingt durch die Aggregation, jede beliebige Größe annehmen können.).

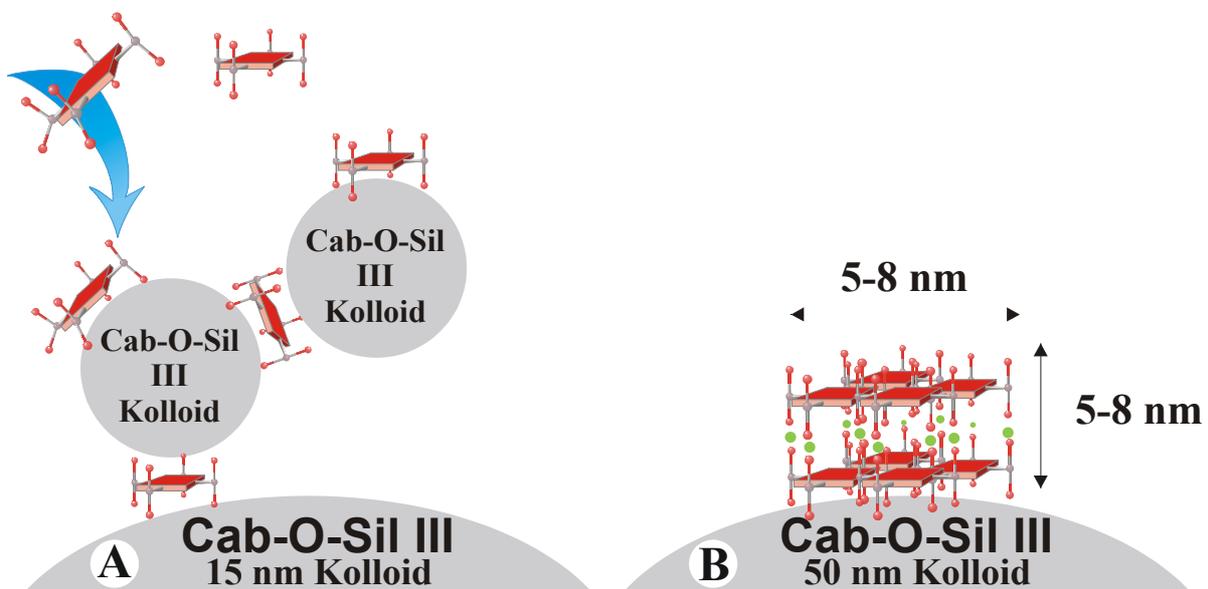


Abb. 7.6:
A: Modell der Faser-Aggregat-Bildung von Porphyrin **7** – Molekülen und Cab-O-Sil[®] - Kolloiden.
B: Modell der 5-8 nm großen Aggregaten, die auf den 50 nm Kolloiden zu finden sind.

Abbildung 7.5 C-D zeigt im Vergleich zu den Cab-O-Sil[®]-4-*meta* – Nanopartikeln die TEM – Aufnahme von identisch behandelten Cab-O-Sil[®] III – Partikeln in Abwesenheit des Octaphosphonsäureporphyrins 7 (Cab-O-Sil[®]- 4 - Vergleichsprobe).

Neben den gelartigen Faser-Aggregaten findet man auch 5-8 nm große Aggregate (Abb. 7.5 B), die von ihrer Größe und Gestalt den Verdickungen der Zr(IV) – Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Fasern ähnlich sind (Kapitel 4, Abb. 4.7). So kann es sich bei diesen Aggregaten, wie es das Modell in Abbildung 7.6 B vorschlägt, um eine Aggregation von Porphyrin-Molekülen handeln. Ebenfalls könnten diese Aggregate, wie auch die Faser-Aggregate, aus einem Cab-O-Sil[®] III - Kolloid/ Porphyrin 7 – Gemisch bestehen.

Dass die netzwerkartigen und knotenförmigen Aggregate allein von den modifizierten Cab-O-Sil[®] - Kolloiden erzeugt werden können, zeigt die TEM - Aufnahme einer Cab-O-Sil[®] - 4-*meta* - Vergleichsprobe (Abb. 7.5 C-D), die in Abwesenheit des Octaphosphonsäureporphyrins 7 nach dem gleichen Verfahren wie bei der Darstellung der Cab-O-Sil[®] - 4-*meta* - Nanopartikel hergestellt wurde.

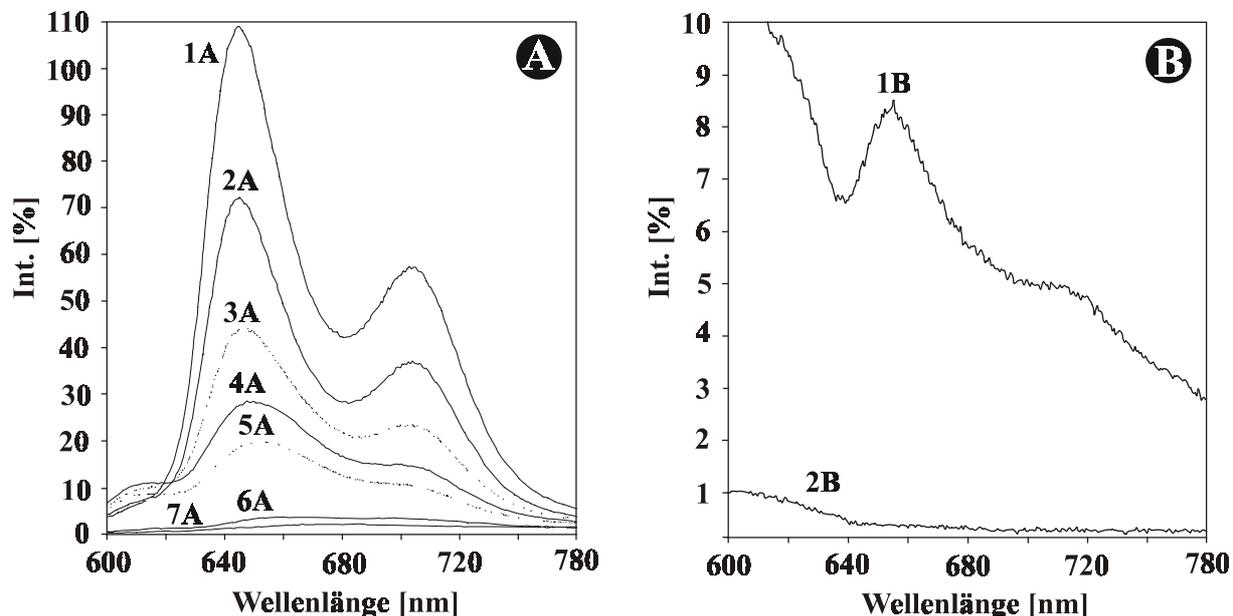


Abb. 7.7: Fluoreszenzspektren (Die Emission wurde in der Soretbande bei 417 nm angeregt.).

- A:** Kurve 1A: 10^{-6} molare, wässrige *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin 7- Lösung.
 Kurve 2A-7A: 10^{-6} molare, wässrige *meso*-Tetrakis-[3,5-bis-(3'-phosphonopropoxy)-phenyl]-porphyrin 7- Lösung in Abwesenheit von 2, 4, 6, 8, 16 und 64 moläquivalenten Zr(IV)-Ionen. (Verwendet wurde Zirkonylchlorid-Octahydrat.)
- B:** Kurve 1B: Wässrige Dispersion von Cab-O-Sil[®]- 4-*meta* – Nanopartikeln.
 Kurve 2B: Dekantierte, über dem zentrifugierten Cab-O-Sil[®]- 4-*meta* - Nanopartikeln stehende, wässrige Lösung.

Fluoreszenzmessungen zeigen jedoch, dass an den Faser-Aggregaten und/oder an den 5-8 nm Aggregaten Porphyrine beteiligt sein müssen. Nach mehrmaligem Waschen der Cab-O-Sil[®]-4-*meta*-Nanopartikel konnte in der Waschlösung keine für das Octaphosphonsäureporphyrin **7** charakteristische Fluoreszenz (Abb. 7.7 A) nachgewiesen werden (Abb. 7.7 B, Kurve 2B), während die Dispersion der Cab-O-Sil[®]-4-*meta*-Nanopartikel die charakteristische Fluoreszenz zeigte (Abb. 7.7 B, Kurve 1B).

Es konnten Porphyrine an die Oberfläche von Cab-O-Sil[®]-Nanoteilchen angelagert und durch ihre porphyrinspezifische Fluoreszenz nachgewiesen werden, jedoch gelang es nicht, die erhofften Porphyrin-Türme auf den Cab-O-Sil[®]-Teilchen aufzubauen, da in den Zr(IV)-Phosphonatporphyrin **7** - Aggregaten noch modifizierte Cab-O-Sil[®]- Kolloide eingeschlossen sind. Ursache hierfür ist die Aggregation der modifizierten Cab-O-Sil[®]- Partikel, die sich nicht, wie erwartet, als harte Siliziumdioxid-Kugeln verhielten, sondern ihre Größe und Gestalt wie ein quellbares Gel nahezu beliebig veränderten.