

8. Diskussion, Ausblick, Zusammenfassung und English Summary

8.1 Diskussion

Die in der Einleitung beschriebenen Versuche von Collman, Jones und Rogers Porphyrin-Türme mittels Metall- bzw. Phosphor-Porphyrinen und geeigneten bifunktionellen Axialliganden auf glatten Oberflächen aufwachsen zu lassen, führten zu Flächen-Aggregaten; die Auftrennung in einzelne Objekte wurde in keinem Fall nachgewiesen. Erst mit der Verwendung der Zr(IV) – Phosphonat-Chemie als außergewöhnlich stabile nicht-kovalente Verknüpfungs-Einheit gelang hier die Präparation von freistehenden, voneinander isolierten $(2,5-30) \pm 0,7$ nm hohen Porphyrin-Türmen auf einem glatten Substrat. Jede dieser 1 cm^2 großen Proben ermöglicht mit seinen etwa 10 Milliarden Porphyrin-Türmen nahezu unendlich viele Einzelversuche. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus deren Individualität und der Ansteuerbarkeit der Porphyrin-Türme: Da die Proben Türme mit unterschiedlichen Höhen und Breiten tragen, kann man z.B. Verschiebungs- oder Leitfähigkeitsexperimente in Abhängigkeit der Turm-Höhe an ein und derselben Probe durchführen. So gelang durch den Transport eines Porphyrin-Turms um ca. 100 nm erstmals das zerstörungsfreie Verschieben eines ionisch gebundenen Nano-Aggregats entlang einer Ionenschicht. Durch ein schrittweises Zusammenschieben von Porphyrin-Türmen, könnten z.B. Experimente in Abhängigkeit von der unmittelbaren Umgebung auf einen Porphyrin-Turm durchgeführt werden.

Im Vergleich zu den perfekten Nanoröhrchen aus Kohlenstoff ist die chemische Variationsfähigkeit der hier erarbeiteten Türme bemerkenswert: Die graphitähnlichen Materialien lassen kaum chemische Modifikationen zu, während der schrittweise Aufbau aus verschiedenen Metall-Porphyrinen den Einbau photochemisch aktiver Elektronendonoren und –akzeptoren erlaubt. Durch Verwendung eines Zink – Octaphosphonsäureporphyrins und Beschichtung einer Goldelektrode mit der synthetischen (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17** sollen Leitfähigkeitsexperimente mit dem Rastertunnel-elektronenmikroskop (STM) ermöglicht werden.

Auch der ungeordnete Landschaftscharakter erweist sich als Vorteil: Mit dem AFM oder STM können beliebig hohe Türme im Bereich von 2,5-30 nm und beliebige

Nachbarschaftsmotive (Doppeltürme, Abstände der Türme, Verknüpfung durch nachträgliche Verschiebung) ausgenutzt werden.

8.2 Ausblick

Im Anschluß an diese Arbeit gelang in Zusammenarbeit mit M. Lauer der Aufbau der Porphyrin-Türme auf einer Gold-Elektrode. Hierfür wurde die Goldoberfläche durch self-assembly der (3-Mercaptopropyl)-phosphonsäure **17** mit Phosphonsäure-Gruppen modifiziert und anschließend nach dem in dieser Arbeit entwickeltem Verfahren mit Zr(IV) – Phosphonatporphyrin **7** - Türmen beschichtet und mit dem Rasterkraftmikroskop charakterisiert. Aufgrund eines zu hohen Tunnelwiderstands gelingt es jedoch nicht, den Aufbau Schritt für Schritt mit dem Rastertunnelelektronenmikroskop (STM) zu dokumentieren und damit weitere Strukturinformationen über die Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Aggregate zu erhalten.

Um den Tunnelwiderstand zu verringern, gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Der Aufbau der Porphyrin-Türme muß direkt auf der Goldoberfläche erfolgen. Hierfür gilt es, ein Porphyrin zu synthetisieren, daß sowohl Phosphonsäure- als auch Thiol- oder Disulfid-Substituenten trägt (vgl. Abb. 8.1).

2. Der Aufbau der Porphyrin-Türme könnte, angelehnt an die Arbeiten von Wang^{1,40)} *et al.* (vgl Kapitel 1, Abb. 1.6), mit einem Trialkylphosphonsäureporphyrin (Abb. 9.2) auf Graphit erfolgen. Die bei der Synthese als Nebenprodukt anfallenden tetraalkyl-substituierten Porphyrine können zum Erlernen von Routineaufnahmen und zur Darstellung einer gemischten molekularen

Landschaft dienen, die aus Tetraalkylporphyrinen und aus Trialkylphosphonsäureporphyrinen besteht. Kritisch ist jedoch die wässrige self-assembly der Zr(IV) – Kationen an einer mit Trialkylphosphonsäureporphyrinen bedeckten Graphit-Subphase. Hier muß das Experiment klären, ob ein Aufbau von Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Türmen gelingt oder

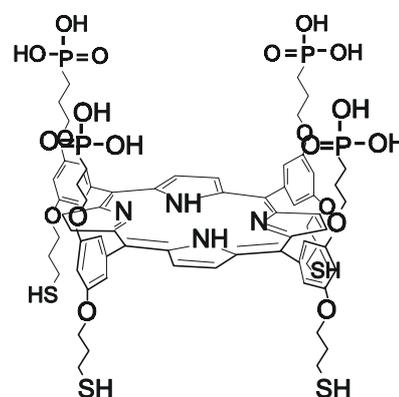


Abb. 8.1:
Modell eines Thiolphosphonsäureporphyrins, welches sich für den Aufbau von Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Türme auf Gold und einer anschließenden STM-Untersuchung eignen sollte.

die physiosorbierten Trialkylphosphonsäureporphyrine während der self-assembly von den Zr(IV) –Kationen wieder abgelöst werden.

Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, an den Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Turm-Landschaften chemische Kraftmikroskopie (CFM)^{1,29)} zu betreiben. Hierbei lassen sich durch chemische Modifikationen der Rastersonden Fragestellungen zur ortsaufgelösten Bestimmung von Oberflächenenergien bis zur lokalen Bestimmung von

pK-Werten über die Messung von Adhäsionskräften bearbeiten. Hierfür bietet sich die wahlweise Beschichtung von Rastersonden mit Zr(IV) –Kationen oder mit Zr(IV) – Phosphonatporphyrinen an. Bei dieser Art der Beschichtung ist auch eine Nutzung der Octaphosphonsäureporphyrine als Lichtquelle in der optischen Nahfeldmikroskopie (*scanning near-field optical microscopy* - SNOM)^{1,31)} denkbar.

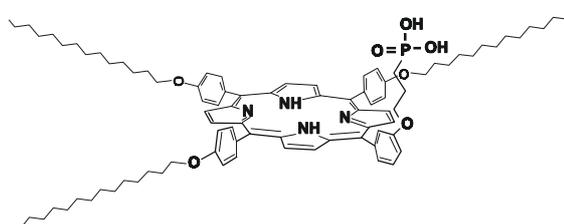


Abb. 8.2:
Modell eines Trialkylphosphonsäureporphyrins, welches sich für den Aufbau von Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Türme auf Gold und einer anschließenden STM-Untersuchung eignen sollte.

8.3 Zusammenfassung

Für den Aufbau von Zr(IV) – Phosphonatporphyrin-Türmen auf modifizierten Siliziumwafern wurde das Octaphosphonsäureporphyrin **7** synthetisiert, welches ober- und unterhalb der Porphyrin-Ebene jeweils vier Phosphonsäure-Gruppen trägt. Begonnen wurde die Synthese mit der Umsetzung von Triethylphosphit **1** mit 1,3-Dibrompropan **2** zum (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester **3**, der mittels Cäsiumcarbonat in DMF an den 3,5-Dihydroxybenzaldehyd **4** gekoppelt wurde. Der so mit Phosphonsäurediethylestern dialkylierte Benzaldehyd **5** wurde in Propionsäure mit Pyrrol zum Octaphosphonsäurediethylesterporphyrin **6** mit einer Ausbeute von 7,3 % umgesetzt. Die Dealkylierung der Phosphonsäureester-Gruppen gelang bei –40 °C mit Trimethylsilyljodid und anschließender Hydrolyse zum gewünschten Octaphosphonsäureporphyrin **7**. Unter Verwendung des 4-Hydroxybenzaldehyds **8** gelang unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Synthese des Tetraphosphonsäureporphyrins **11** in einer Ausbeute von 11,4 %. Die Elementaranalyse, das ¹H-, ¹³C-NMR- und das Massenspektrum des Tetraphosphonsäureesterporphyrins **10** steht in perfektem Einklang mit der Theorie.

Als geeignete Subphase für den Aufbau von Porphyrin-Türmen dienten Siliziumwafer mit Phosphonsäure-Kopfgruppen, für deren Herstellung synthetische 3-(Hydroxydimethylsilyl)-propanphosphonsäure **15** – Moleküle kovalent an die Hydroxy-Gruppen der Siliziumwafer gebunden worden sind. Diese Siliziumwafer wurden durch eine sich wiederholende, alternierende self-assembly einer wässrigen Zirkonylchlorid-Lösung und einer Octaphosphonsäureporphyrin **7** - Lösung mit freistehenden Porphyrin-Türmen bedeckt. Eine vollständige Bedeckung der Siliziumwafer mit Porphyrinen wurden durch die Wahl einer geeigneten, niedrigen Porphyrin-Konzentration von 10^{-6} mol/l und einer geringen self-assembly-Dauer von 15 Sekunden verhindert.

Anfängliche Versuche, die im Transelektronenmikroskop charakterisierten 2-10 nm großen Porphyrin-Aggregate aus wässriger Lösung oder aus DMSO/Wasser-Gemischen als Porphyrin-Inseln auf zirkonierten Siliziumwafern abzuscheiden, gelangen nicht. Stattdessen beobachtete man an der Oberfläche statistisch adsorbierte 2-7,5 nm hohe Porphyrin-Aggregate, die eine Ausdehnung von bis zu 800 nm erreichen.

Bei Verwendung von Methanol als Porphyrin-Lösungsmittel erhielt man an vereinzelt Stellen bis zu 7,5 nm hohe, isolierte Porphyrin-Aggregate. An anderen Stellen fand man immer wieder senkrecht auf der Oberfläche fixierte Porphyrin-Aggregate, die so dicht nebeneinander stehen, dass sie wie eine Mauer aus Porphyrin-Türmen erscheinen.

Die Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid während der self-assembly bewirkt eine Anlagerung der voluminösen Tetrabutylammonium-Kationen an die deprotonierten Phosphonsäure-Gruppen der Porphyrine und verringert damit sterisch die Aggregation der Porphyrin-Moleküle in der self-assembly-Lösung. So fand man neben 2,5 μ m großen Porphyrin-Aggregaten auch vereinzelt Stellen auf der Siliziumoberfläche, die gleichmäßig mit 2,5, 5, 7,5 und 10 nm hohen Porphyrin-Inseln bedeckt waren.

Erst mit der Verwendung von Acetonitril und Tetrabutylammoniumhydroxid erhält man erstmals eine einheitliche Bedeckung der modifizierten Siliziumwafer mit freistehenden, voneinander isolierten Porphyrin-Türmen, die ca. 50 % schmaler sind als die Türme, die man bei der Verwendung von Methanol erhielt. Nach dem ersten self-assembly-Zyklus erhielt man Porphyrin-Türme mit Höhen von 2,5, 5 und 7,5 nm. Mit fortschreitender self-assembly gelang es, weitere Porphyrine schrittweise auf den vorhandenen Porphyrin-Inseln aufwachsen zu lassen. Nach 16-facher Porphyrin-self-assembly entstanden Porphyrin-Türme, die eine Höhe von bis zu 45 nm erreichen. Ab der vierten Porphyrin-self-assembly

verlieren die meisten dieser Inseln jedoch ihre kreisförmige Gestalt. Ursache hierfür kann ein seitliches Anwachsen von Porphyrinen an die vorhandenen Aggregate sein.

Da mit fortschreitender self-assembly neben dem Höhenwachstum auch neue Porphyrin-Türme aufwachsen, wurde versucht, nach der ersten Porphyrin-self-assembly die an der Oberfläche verbliebenden, reaktiven Zr(IV) – Kationen, die nicht mit Porphyrinen besetzt worden sind, mit Phenyl- und *tert.*-Butylphosphonsäure zu komplexieren und damit eine Zunahme des Porphyrin-Bedeckungsgrades zu verhindern. Diese Versuche schlugen jedoch fehl. Stattdessen beobachtete man eine drastische Zunahme des Bedeckungsgrades. Erst mit der Verwendung von Alizarin S als *capping*-Reagenz konnte die Reaktivität der Zr(IV) – Ionen herabgesetzt werden und damit auch der Bedeckungsgrad eingeschränkt werden. Es gelang also nicht nur erstmals freistehende, voneinander isolierte Porphyrin-Türme auf einer glatten Oberfläche aufwachsen zu lassen, sondern die self-assembly-Bedingungen so einzustellen, dass die auf modifizierten Siliziumwafern aufgewachsenen Zr(IV) – Phosphonat-Porphyrin-Türme wahlweise Höhen von $(2,5-12,5) \pm 0,7$ nm bei niedrigem Bedeckungsgrad (mit Alizarin S - Beschichtung) oder Höhen von $(2,5-35) \pm 0,7$ nm bei hohem Bedeckungsgrad (ohne Alizarin S - Beschichtung) aufweisen. Das Gelingen des Aufbaus der Porphyrin-Türme ist hauptsächlich auf die außergewöhnlich stabile Zr(IV) – Phosphonat-Chemie zurückzuführen, da die in der Literatur bekannten Versuche, mit verschiedenen Metall-Porphyrinen und bifunktionellen Axialliganden freistehende, isolierte Porphyrin-Aggregate aufzubauen, scheiterten.

Bei Verwendung des Tetraphosphonsäureporphyrins **11** anstelle des Octaphosphonsäureporphyrins **7** lassen sich wider Erwarten ebenfalls Porphyrin-Türme auf modifizierten Siliziumwafern aufbauen, was nur mit senkrecht auf der Oberfläche adsorbierten Porphyrin-Molekülen zu erklären ist.

Weiterhin gelang es, einzelne Porphyrin-Türme gezielt mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops unbeschadet über die Oberfläche des Siliziumwafers zu bewegen.

Für die Bestimmung der Breiten der Porphyrin-Türme wurde die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Im Rasterelektronenmikroskop zeigen die Porphyrin-Inseln unabhängig von der Anzahl der self-assembly-Zyklen Breiten von $(8-21) \pm 4$ nm. Eine Zuordnung der Breiten zu einer bestimmten Höhe ist nicht möglich.

Da es sowohl mit dem Rasterkraftmikroskop als auch mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht gelang, nähere Strukturinformationen der Porphyrin-Türme zu erhalten, wurde versucht, mit die Zr(IV) - Phosphonat-Porphyrin-Türme auf Cab-O-Sil[®]- Nanopartikeln aufwachsen zu lassen. Im idealen Fall konnte man erwarten, mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) das senkrechte Aufwachsen der Porphyrin-Türme an der Oberfläche des Cab-O-Sils[®] Schritt für Schritt beobachten zu können und anhand der Form und Gestalt der Porphyrin-Türme auch auf deren Struktur zu schließen. Durch porphyrinspezifische Fluoreszenz konnte die Anlagerung des Octaphosphonsäureporphyrins **7** zwar 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 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.

8.4 English Summary

Octaphosphonic acid porphyrin **7** was synthesized for the construction of Zr(IV) phosphonate porphyrin towers on modified silicon wafers. The phosphonic acid groups lie above and below the porphyrin plane. The synthesis started with triethylphosphite **1** and 1,3-dibromopropane **2** which were converted to (3-bromo-propyl)-phosphonic acid diethylester **3**. Coupling with 3,5-dihydroxybenzaldehyde **4** in the presence of caesium-carbonate in DMF gave the dialkylated benzaldehyde **5**, which was condensed with pyrrole in propionic acid to give the octaphosphonic acid diethylester porphyrin **6** in a yield of 7,3 %. Dealkylation of the phosphonic acid groups occurred at -40 °C with iodotrimethylsilane. Subsequent hydrolysis gave the desired octaphosphonic acid porphyrin **7**. An analogous synthesis using 4-hydroxy-benzaldehyde **8** as starting material gave tetraphosphonic acid porphyrin **11** under the same reaction conditions in a yield of 11,4 %. Elementary analysis, ¹H-, ¹³C-NMR- and the mass spectra of the tetraphosphonic acid ester porphyrin **10** agreed with expectation.

Silicon wafers with phosphonic acid head groups served as substrate. They were activated with 3-(hydroxydimethylsilyl)-propanephosphonic acid **15**. These silicon wafers were then connected with isolated porphyrin towers by a repetitive, alternating self-assembly procedure of an aqueous solution of Zr^{4+} -chloride and a solution of octaphosphonic acid porphyrin **7**. A complete coverage of the silicon wafers with porphyrins was first prevented by the choice of a suitable, low porphyrin-concentration of 10^{-6} mol/l and by a short self-assembly duration of 15 seconds. Initial attempts to bind the 2-10 nm porphyrin aggregates in water, which were found in electron micrographs, to the silicon surface from aqueous solution or from DMSO/water-mixtures, failed. We only observed statistically adsorbed 2-7,5 nm porphyrin crystallites with a width of up to 800 nm.

Using methanol solutions instead of water yielded isolated porphyrin hills with a height of up to 7,5 nm were found. They stood so close to each another that they appear as a wall out of porphyrin towers. The presence of tetrabutylammoniumhydroxide caused an attachment of the voluminous tetrabutylammonium cations at the deprotonated phosphonic acid groups of the porphyrins and diminish the aggregation of the porphyrin-molecules in the self-assembly solution. Besides 2,5 μ m crystallites we observe isolated areas on the silicon surface with 2,5, 5, 7,5 and 10 nm porphyrin hills.

The introduction of acetonitrile and tetrabutylammoniumhydroxide as a solvent system caused a uniform covering of the modified silicon wafers with isolated porphyrin towers for the first time. After the first self-assembly cycle, porphyrin towers with heights of 2,5, 5 and 7,5 nm were found. After a 16-fold porphyrin self-assembly process, porphyrin towers with a height of up to 45 nm, emerged. With the fourth porphyrin self-assembly process most of the porphyrin islands lost their regular shape. Lateral growth of the porphyrin towers took also place.

It was then to tried to limit the surface coverage by capping the Zr^{4+} - ions with phenyl- and *tert.*-butylphosphonic acid. These attempts failed however. A drastic increase of coverage was observed instead. Only alizarin s was successful as a capping-reagent in reducing the numbers of porphyrin towers. We thus succeeded not only for the first time to grow isolated porphyrin towers on a smooth surface, but also in adjusting their number and heights. The best capping reagent was alizarin s.

Using the tetraphosphonic acid porphyrin **11** in place of the octaphosphonic acid porphyrin **7** gave similar porphyrin towers.

It was also found to be possible to move single porphyrin towers with the AFM-tip over a distance of 100 m on the silicon wafer surface without damaging it.

The width of the porphyrin towers was also determined by *scanning electron microscopy* (SEM). Independent of the number of the self-assembly cycles the width of the porphyrin hills was not uniform. Values from 8-21 nm were found.

It was also tried to build up the towers on the silicon nanoparticles Cab-O-Sil[®] in order to observe the vertical towers by electron microscopy. Fluorescence spectroscopy proved the adsorption of the octaphosphonic acid porphyrin **7**, but the Cab-O-Sil[®] also changed its size and shape by swelling. Therefore the porphyrin towers could not be detected.