

## 4. Self-Assembly zweidimensionaler gemischter Monoschichten

### 4.1. Charakterisierung von Porphyrinmonoschichten auf Gold

#### 4.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Porphyrin **1** wurde durch Eintauchen der Elektroden aus wässrig-alkalischer Lösung bei pH 12 auf der Goldoberfläche adsorbiert. In regelmäßigen Abständen wurden die Elektroden aus den Porphyrinlösungen entnommen und ihre Bedeckung durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Eine nachweisbare Bedeckung wurde dabei erst bei Eintauchdauern von mehr als drei Tagen erreicht. Diese Bedeckung konnte dann auch bei noch längeren Zeiten nicht mehr gesteigert werden. Bei Konzentrationen unter  $1 \cdot 10^{-4}$  M konnte **1** auch nach mehreren Tagen nicht identifiziert werden. Daher wurden  $1 \cdot 10^{-3}$  M Lösungen für die Adsorption von **1** verwendet. Obwohl Carbonsäuren üblicherweise nicht als Ankergruppen für Gold Verwendung finden, ließ sich eine Beschichtung von **1** mit acht Carboxylgruppen durch längeres Spülen der Elektroden mit verd. Natronlauge bei pH 12 nicht mehr von der Oberfläche entfernen. Eine Fluoreszenz von **1** in den Waschlösungen war nur am Anfang des Spülens detektierbar, wobei alle lose gebundenen Porphyrine entfernt wurden. Eine Monoschicht von Porphyrin **1** blieb auf der Oberfläche.

Im UV/Vis-Spektrum des adsorbierten Porphyrinlayers ist eine breite Bande bei 425 nm und eine schwache Schulter bei 472 nm zu erkennen (Abb. 4.1). Diese Bande entspricht der Soret-Bande, die im Falle des Monomeren in Wasser bei pH 12 bei 424 nm liegt. Nach anfänglicher Intensitätsabnahme durch Waschen mit wässriger  $10^{-2}$  M KOH Lösung nahm die Absorptionsintensität schließlich einen konstanten Wert an. Die Ablagerung der Porphyrine auf der Goldoberfläche führte zu keiner signifikanten Verschiebung der Soret-Bande gegenüber dem Monomerenspektrum, allerdings weist die langwellige Schulter auf eine Aufspaltung der Bande mit einer rotverschobenen Komponente hin, was als Hinweis für eine flach auf dem Gold liegende Anordnung dienen kann (s. vorheriges Kapitel). Dünne Porphyrinfilme aus eingedampfter Lösung hingegen zeigen in der Regel in ihren Absorptionsspektren nur eine Verbreiterung der Soret-Bande ohne dass eine zusätzliche Schulter auftritt<sup>114,115</sup>. Bei Verbreiterungen ohne Verschiebung der Bandenlage sind Stapelungen wie auch laterale Anordnungen ohne Bevorzugungen zu erwarten.

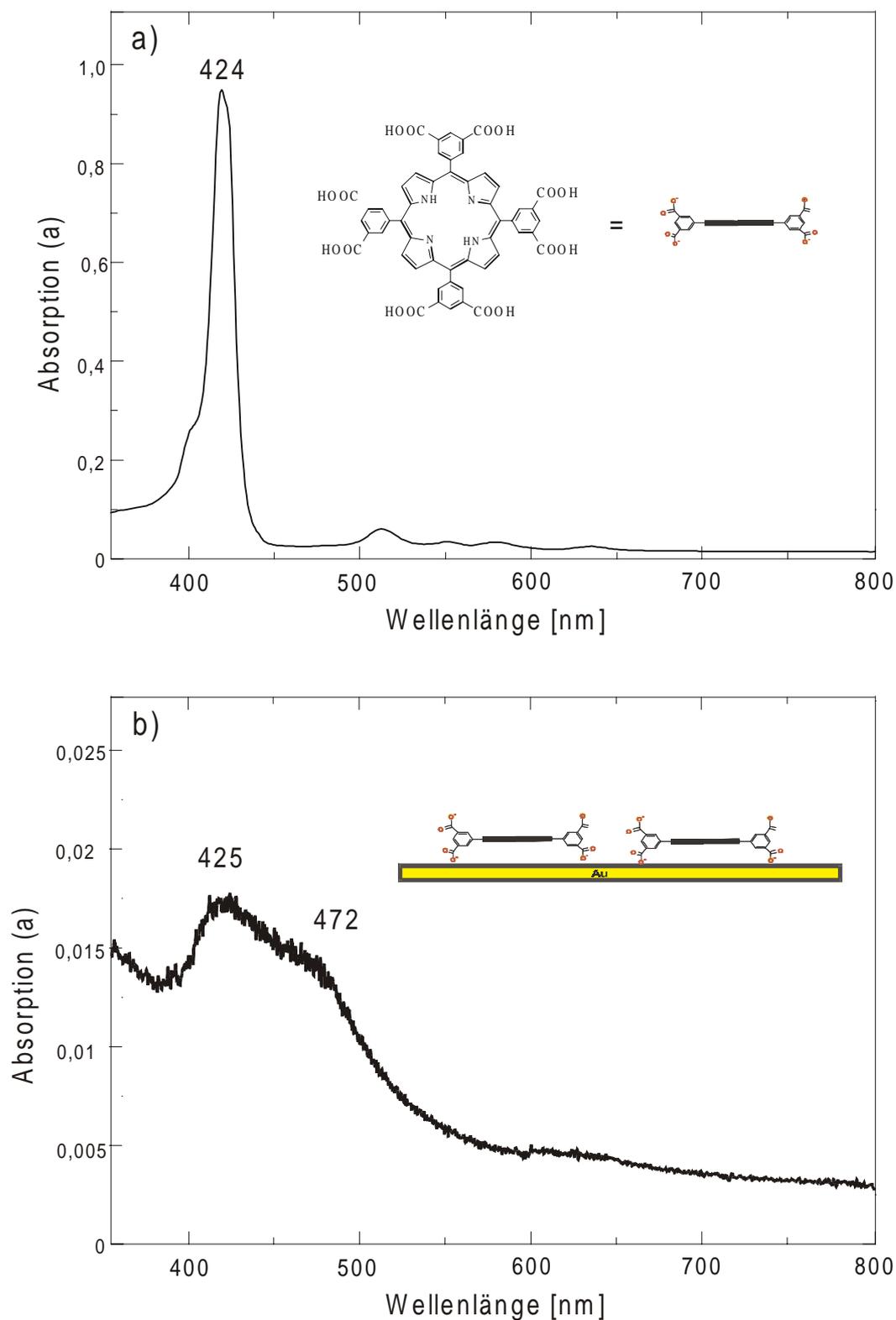


Abb. 4.1: UV/Vis-Spektren von Porphyrin 1: In wässriger Lösung bei pH 12 ( $2 \times 10^{-6}$  M), a) und das Reflektions-Absorptionsspektrum auf einem Goldträger, b).

Die Bedeckung mit Porphyrin 1 entspricht keinem Self-Assembly Vorgang mit Ausbildung kovalenter Bindungen. Die sich ablagernden Porphyrine arrangieren sich erstens nicht zu ei-

nem zweidimensionalen geordneten Kristall, sondern besetzen statistisch freie Stellen auf der Oberfläche. Zweitens bindet Carboxylat nicht fest an Gold.

#### 4.1.2. Fluoreszenzspektroskopie

Die Lumineszenz des Monolayers von **1** wurde bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm mittels eines Argon-Lasers untersucht. Auf vollkommen glatten Goldoberflächen, die durch die Goldbedampfung einer Glimmeroberfläche und anschließendem Entfernen der Glimmerschicht erhalten worden waren („Glimmergold“), wurde kein Fluoreszenzsignal detektiert. Die für die Systeme dieser Arbeit verwendeten Goldelektroden weisen allerdings eine mittlere Rauigkeit von ca. 30 Å auf<sup>16</sup>. In rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen dieser Oberflächen sind Inseln von mehreren Nanometern Durchmesser zu erkennen (Abb. 4.2).

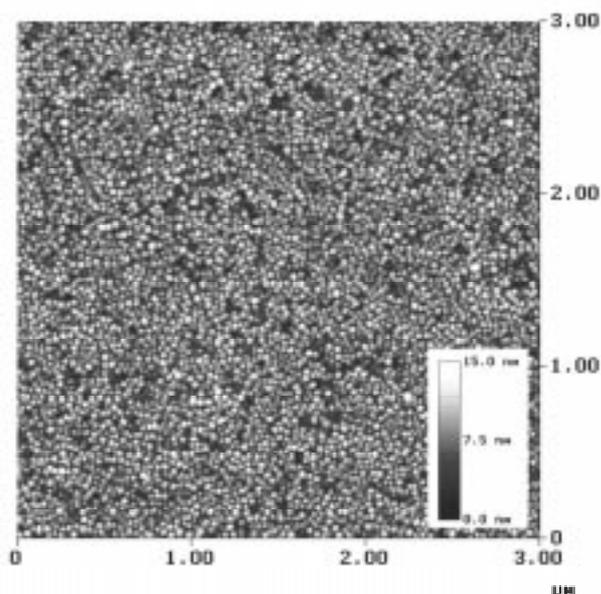


Abb. 4.2: Rasterkraftfeldmikroskopische Aufnahme (Tapping Mode) einer Goldoberfläche

Die Fluoreszenzspektren wiesen bei diesen rauen Oberflächen zwei Maxima bei 652 und 718 nm auf (Abb. 4.3). Wurde die Fluoreszenz bei einer Anregung von 420 nm (Ti:Sa-Laser) im Bereich der wesentlich stärker absorbierenden Soret-Bande vermessen, waren die Intensitäten der Fluoreszenzsignale nicht intensiver. Demnach wird die Emission über eine Oberflächenplasmonresonanz verstärkt (s. Kapitel 3).

Vollkommen glattes „Glimmergold“ löscht die Fluoreszenz dagegen vollständig. Die Notwendigkeit dieser Oberflächenverstärkung wird deutlicher, wenn zum Vergleich die Fluoreszenz von Porphyrin **1** auf mit Poly(allylaminhydrochlorid) beschichteten Glasoberflächen untersucht wird. Eine etwa 16fach stärkere Fluoreszenzintensität trat auf, da auf Glas keine Deaktivierung des angeregten Zustandes durch Energietransfer erfolgen kann. Eine Restlumineszenz kann nur detektiert werden, wenn der Oberflächenverstärkungseffekt die Fluoreszenzlöschung ausreichend kompensieren kann.

Nach dem Waschen der beschichteten Goldelektroden mit wässriger Kaliumhydroxidlösung nahm die Fluoreszenzintensität zunächst stark ab und erreichte schließlich einen konstanten

Wert. Keine weiteren Porphyrine wurden durch Waschen abgelöst. Dieser Befund deutet auf die Bildung einer Monolage von Porphyrinen unbekannter Bedeckung hin.

Im nächsten Abschnitt wird die Existenz einer Monolage durch weitere Hinweise bestätigt.

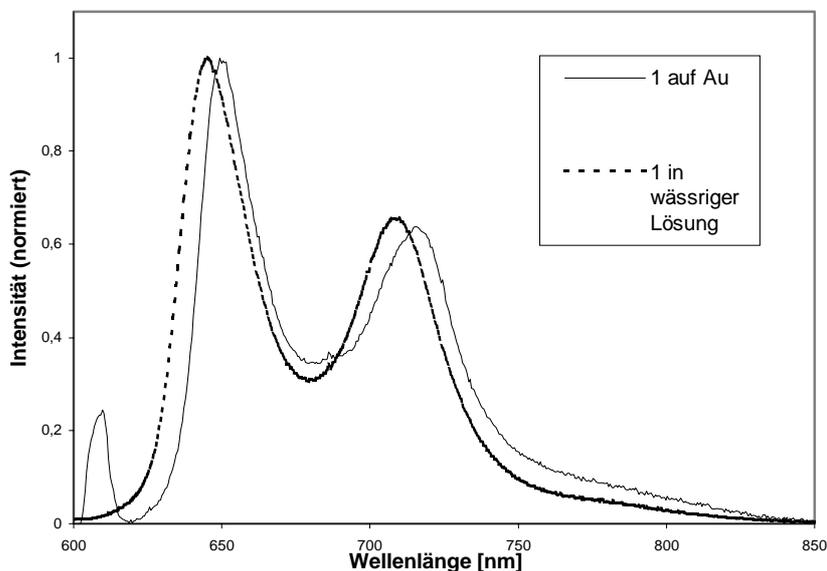


Abb. 4.3.: Normierte Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** in wässriger Lösung bei pH 12 und auf Au. ( $\lambda_{\text{EX}}=514$  nm)

#### 4.2 Fluoreszenzlöschung durch Heterodimerisation

Porphyrin **1** bildet zusammen mit Mangan- $\beta$ -tetraethyl- $\beta'$ -tetrapyridiniumporphyrin **MnTypP** in Lösung nichtfluoreszierende Heterodi- und trimere. **MnTypP** wurde von Claus Endisch synthetisiert<sup>117</sup>. Aus der Titration von Porphyrin **1** gegen **MnTypP**, ergibt sich bei der Auftragung der relativen Fluoreszenz von **1** über das molare Verhältnis der beiden Porphyrine anfänglich eine Gerade, die bei Extrapolation die Abszisse bei 1,6 schneidet (Abb. 4.4). Demnach bilden sich zu Beginn der Titration auch Trimere der Zusammensetzung **MnTypP -1- MnTypP** aus. Beide Seiten des Porphyrinringes von **1** können also von den kationischen Metalloporphyrinen flankiert werden, wie es bereits bei der Titration von Tetrasulfonatoporphyrinen bekannt ist<sup>58,118</sup>.

Wenn Porphyrin **1** flach auf der Goldoberfläche gebunden ist, bleibt eine Seite der Porphyrinebene noch frei, um durch Coulombwechselwirkungen **MnTypP** zu binden.

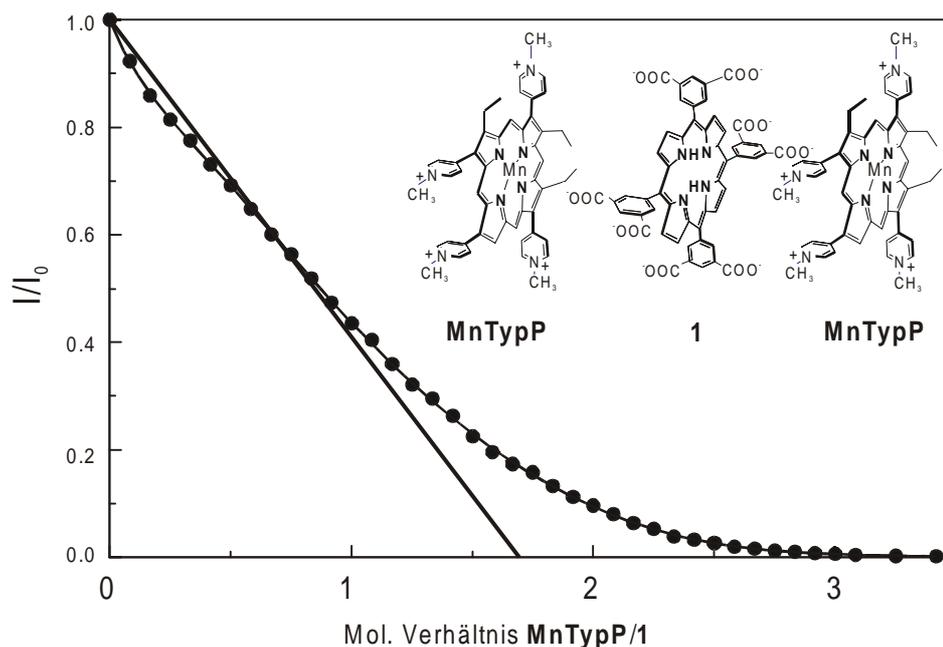


Abb. 4.4: Relative Fluoreszenz (650 nm) bei der Titration von Porphyrin **1** ( $2 \cdot 10^{-6}$  M) gegen **MnTypP** ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) bei pH 12 in wässriger Lösung. Exzitationswellenlänge 530 nm.

Für die Lösversuche mit **MnTypP** wurde die Fluoreszenz der mit **1** bedeckten Goldträger in mit Wasser gefüllten Küvetten vermessen. Um den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzabnahme an einem festen Punkt auf dem Träger verfolgen zu können, wurde **MnTypP** direkt nach dem Beginn der Messung zugesetzt. Nach der Zugabe beträgt die Konzentration des Manganporphyrins in der Messküvette etwa  $10^{-6}$  M. Da keine äußere Durchmischung stattfand, erfolgte die Verteilung von **MnTypP** in der Lösung ausschließlich durch Diffusion. Etwa 5 Sekunden nach Zugabe von **MnTypP** fiel die Fluoreszenzintensität auf weniger als 10% des Anfangswertes ab, nach 30 Sekunden waren keine Fluoreszenzbanden mehr zu erkennen (Abb. 4.5 und 4.6). Eine Fluoreszenz war nach folgendem Waschen der Elektrode mit Wasser nicht mehr zu detektieren, die Löschung war irreversibel.

Um sicher zu stellen, dass sowohl Porphyrin **1** wie auch **MnTypP** noch immer auf den Goldträgern adsorbiert waren und nicht der Fall eintrat, dass **1** von der Oberfläche abgelöst und als nichtfluoreszierendes Heterodimer in Lösung gegangen war, wurden die Goldträger nach der Fluoreszenzlöschung erneut mittels der UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

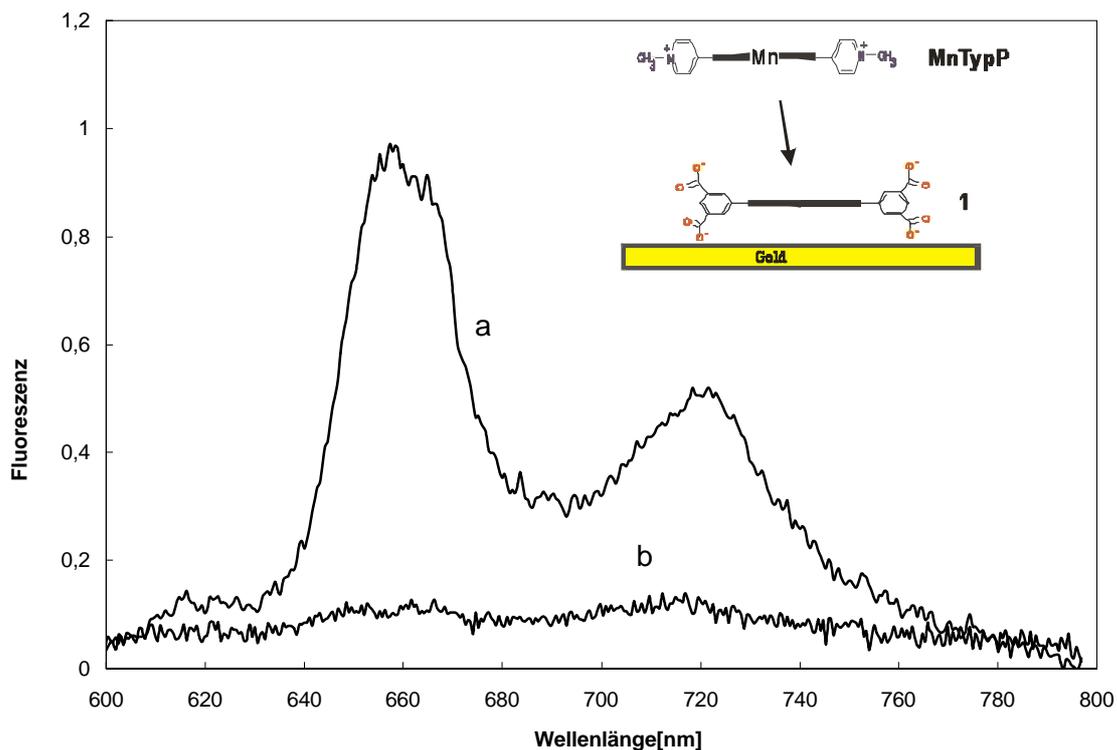


Abb. 4.5: Fluoreszenzspektrum von Porphyrin **1** auf einem aufgerauten Goldträger ( $\lambda_{\text{EX}}=514$  nm): a) vor und b) 30 Sekunden nach Zugabe von Porphyrin **MnTypP**.

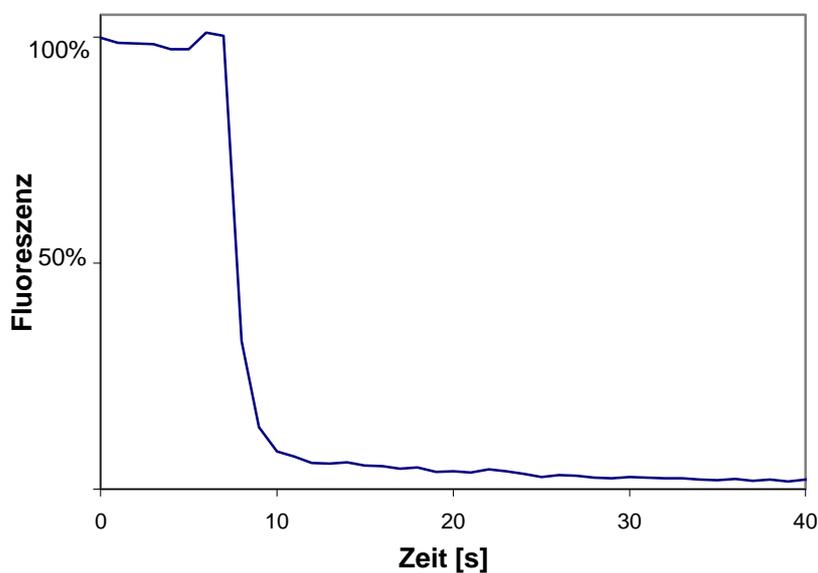


Abb. 4.6: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzabnahme von **1** nach Zugabe von **MnTypP**, bei 655 nm

Für die Fluoreszenzlöschung durch Heterodimerisierung wurde ein Manganporphyrin gewählt, da dessen Soret-Bande bei höheren Wellenlängen liegt als die anderer paramagnetischer Metalloporphyrine oder der freien Base **1**. Nach der Fluoreszenzlöschung von **1** durch Zugabe von **MnTypP** und anschließendem Waschen des Goldträgers mit Wasser waren im

UV/Vis-Spektrum zwei Banden auf dem Träger zu erkennen (Abb. 4.7). Während die kurzwellige Bande bei 425 nm nach wie vor der Soret-Bande von **1** zugeschrieben werden kann, lässt sich die hinzugekommene langwellige Bande bei 468 nm auf das adsorbierte Mangaporphyrin zurückführen, das in Lösung eine Soret-Bande von 466 nm aufweist. Die nichtfluoreszierenden Dimere werden also nicht quantitativ vom Goldträger abgelöst, sondern verbleiben nachweisbar auf der Oberfläche. Aus dem Befund, dass **MnTypP** die Fluoreszenz vollständig löschte, kann man schließen, dass die Goldoberfläche nicht von mehreren Schichten von **1** bedeckt ist. Eine vollständige Fluoreszenzlöschung würde nicht eintreten, wenn Porphyrin **1** nicht in einer Monolage, sondern in mehreren übereinanderliegenden Schichten auf dem Gold adsorbiert wäre, bei denen die Fluoreszenz in tieferen Lagen nicht gelöscht werden könnte. Die vollständige Fluoreszenzlöschung und der anschließende Nachweis von beiden Porphyrinen auf dem Goldträger sprechen damit für das Vorliegen einer Porphyrinmonoschicht.

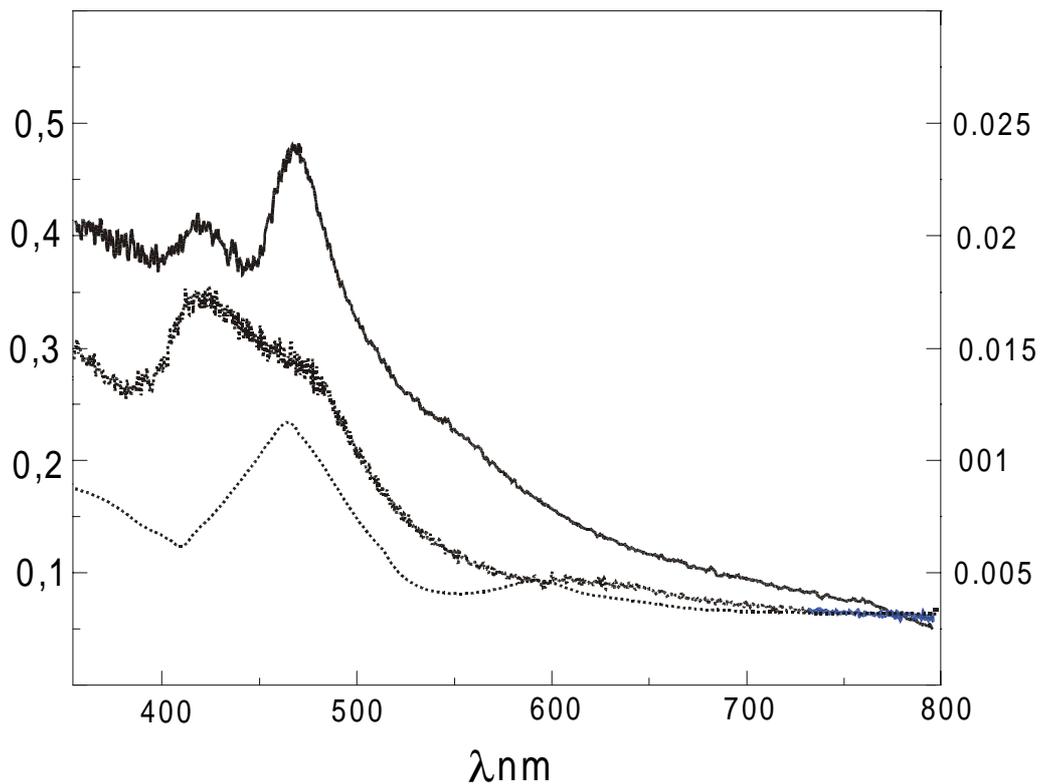
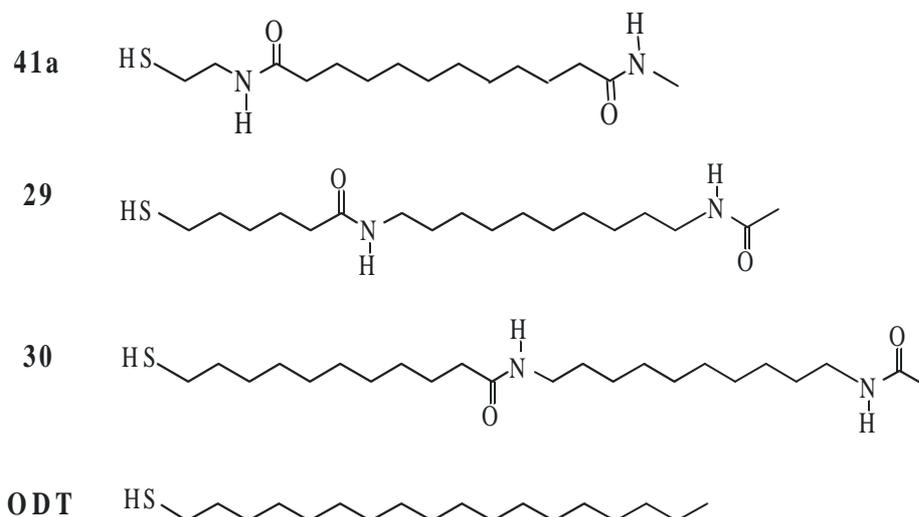


Abb. 4.7: UV/Vis Reflektions-Absorptionsspektren von Porphyrin **1** auf Gold vor (mittlere Kurve) und nach (obere Kurve) der Zugabe von **MnTypP** (rechte Abszisse). Untere Kurve: **MnTypP** in Wasser pH 12  $10^{-5}$  M (linke Abszisse).

## 4.3. Charakterisierung von gemischten Monoschichten aus Porphyrinen und Alkanthiolen

## 4.3.1 Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie

Die mit Porphyrin **1** beschichteten Goldträger wurden in einem zweiten Schritt mit einer Alkanthiol-SAM modifiziert<sup>119,120,28</sup>. Für den Aufbau dieser Schichten wurden neben Octadecanthiol (ODT) auch Alkanthiole mit Amidgruppen verwendet. Das Mercaptodiamid **41a**, das von Johannes Schneider<sup>121</sup> synthetisiert worden ist, unterscheidet sich von den in dieser Arbeit synthetisierten Amiden **29** und **30** durch ein anderes Verknüpfungsmuster und unterschiedliche Kettenlängen. Die Charakterisierung dieser SAMs wird in den folgenden Abschnitten mithilfe der zyklischen Voltammetrie und der RAIR-Spektroskopie diskutiert.



Nachdem die mit Porphyrinen bedeckten Goldträger 24 Stunden in die  $10^{-4}$  M ethanolischen Lösungen der Thiole getaucht worden waren, wurden ihre Fluoreszenzspektren vermessen. Da die Porphyrine teilweise von den Thiolen verdrängt wurden, wurden die Träger vor den Messungen mit alkalischem Wasser gespült, bis keine abgelösten Porphyrine mehr in den Lösungen detektiert wurden.

In Abbildung 4.8 ist das Fluoreszenzspektrum des gemischten Monofilms aus **1** und **41a** dargestellt. Die Maxima der Q(0,0) und Q(0,1) Banden in den normierten Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** verschieben sich nach der Self-Assembly des Diamids von 652 auf 657 nm bzw. von 718 auf 721 nm. In wässriger Lösung liegen diese Banden bei wesentlich kleineren Wellenlängen mit 648 und 710 nm. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität von **1** nach der Self-Assembly von **41a** betrug etwa 10%.

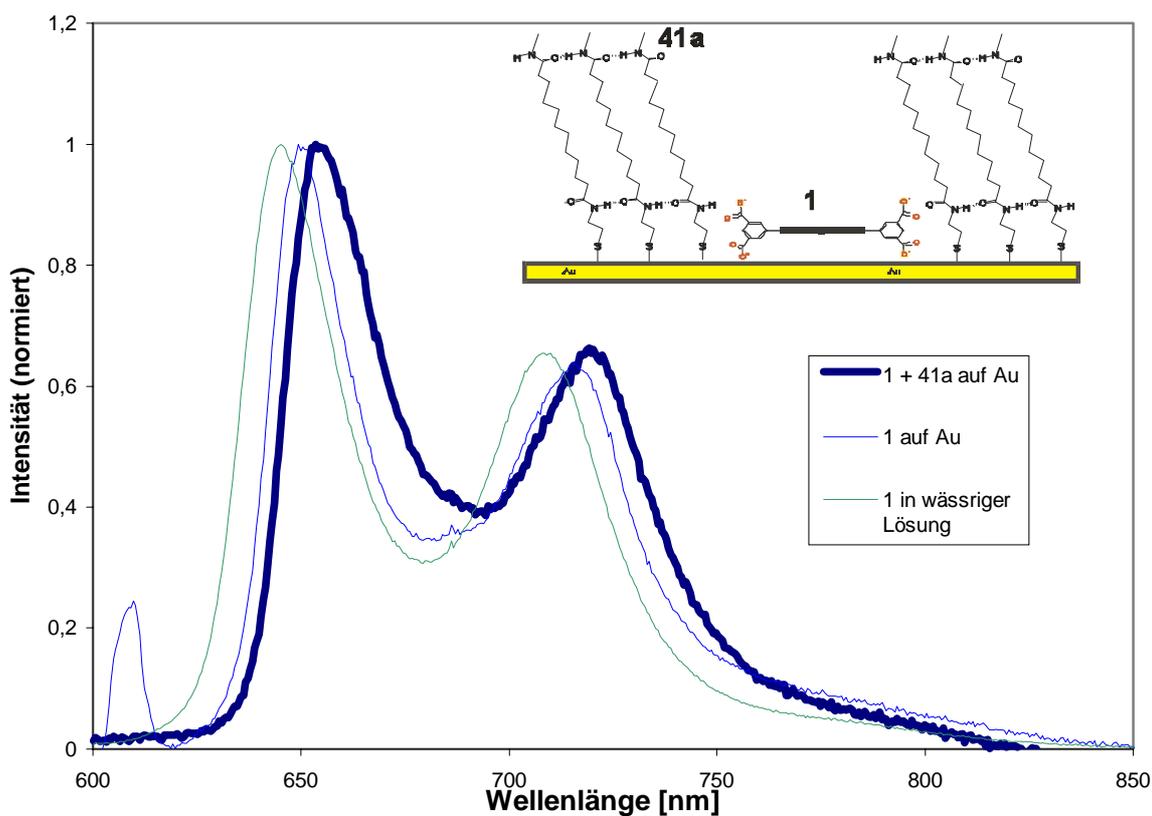


Abb. 4.8: Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** in wässriger Lösung bei pH 12, auf Au und mit **41a** auf Au. ( $\lambda_{\text{EX}}=514 \text{ nm}$ )

Die Einlagerung von **1** in eine Monoschicht aus **41a** führt also zu einer Rotverschiebung der Porphyrinfluoreszenzen, dies kann durch eine Veränderung der lokalen Umgebung um die eingebetteten Porphyrine hervorgerufen werden. In den UV/Vis-Spektren sind schwach ausgeprägte Rot-Verschiebungen um 6 nm zu erkennen (Abb. 4.9).

Ein Vergleich der Intensitäten von Porphyrin **1** vor und nach dem Self-Assembly von **41a** zeigt, dass die Intensität von **1** im gemischten Film nur in geringfügigem Maß abgenommen hat. Demnach ist die Bindungsstärke der Porphyrine an die Goldoberfläche stark genug, um den folgenden Prozess der Chemiesorption der Thiole zu überstehen. Ein geringer Verlust an **1** kann einer Verdrängung von noch lose gebundenen Molekülen zugeschrieben werden.

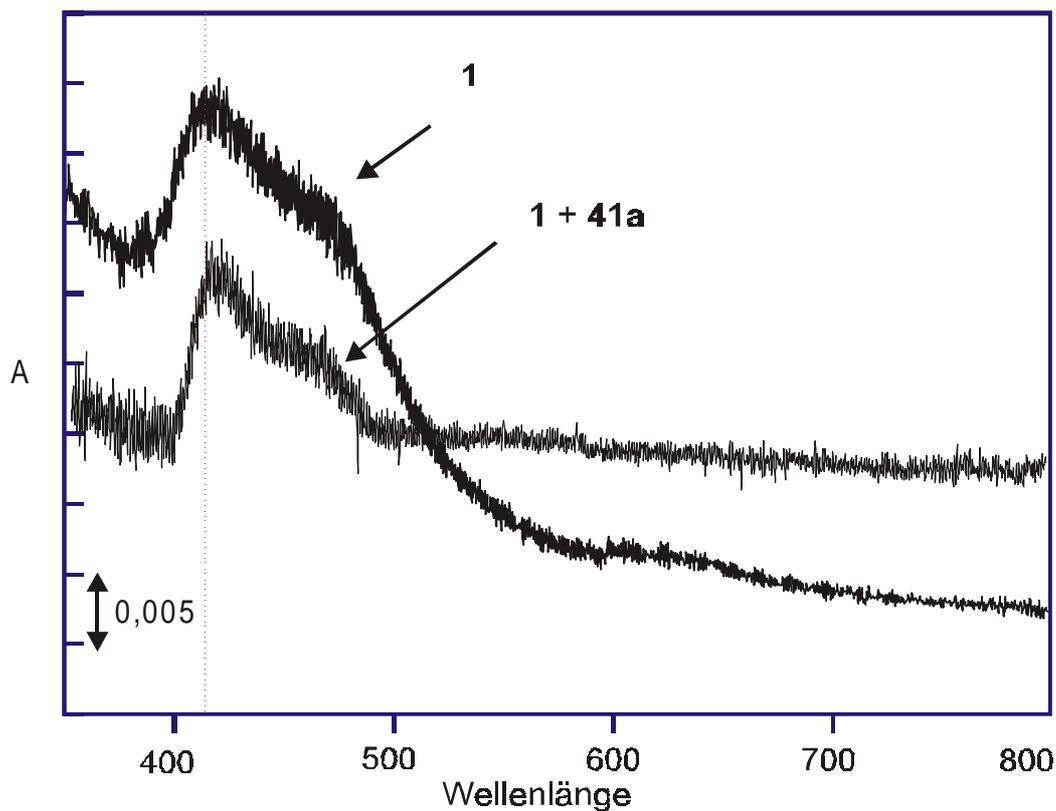


Abb. 4.9: UV/Vis -Spektren von Porphyrin **1** und Porphyrin **1 + 41a** auf Gold.

#### 4.3.2 Zyklische Voltammetrie

Elektrochemische Methoden eignen sich aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeiten hervorragend zur Charakterisierung von Monoschichten auf leitenden Oberflächen. Das zyklische Voltammogramm eines gelösten redoxaktiven Probemoleküls wie z. B. Hexacyanoferrat verläuft an einer blanken Goldelektrode wie in Abb. 4.10a dargestellt. Eine dicht gepackte defektfreie Monoschicht blockiert den Elektronentransfer zur Metalloberfläche vollständig, so dass keine Strompeaks auftreten (Abb. 4.10b).

Dies wurde bei den reinen Self-Assembly Monoschichten der Mercaptodiamide **29** und **41a** ohne Porphyrine auf Gold am Redoxsystem Hexacyanoferrat in wässriger Lösung mit 1 M KCl als Leitsalz beobachtet (Abb. 4.10). Die aus den Amphiphilen gebildeten Filme sind demnach frei von Defektstellen und verhalten sich wie ein Isolator. Der kürzeste Abstand

eines Redoxmoleküls zur Elektrodenoberfläche liegt in der Größenordnung von 25-30 Å, so dass Tunnelströme nur in geringem Maß auftreten.

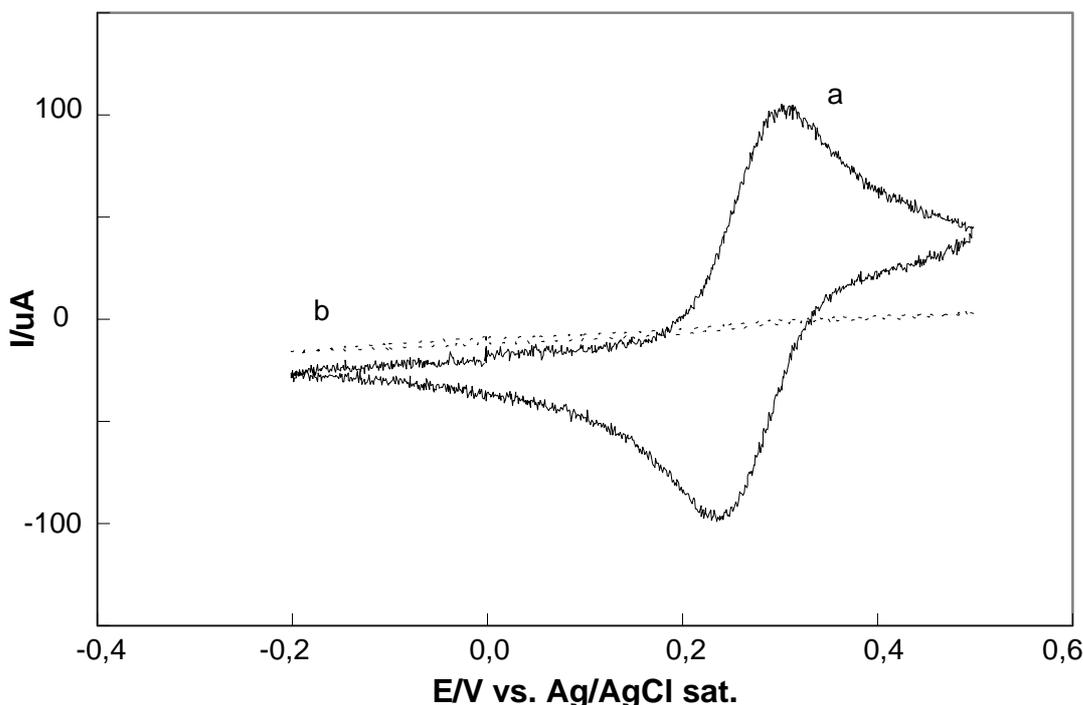


Abb. 4.10: Zyklische Voltammogramme von 1 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in 1 M KCl an einer blanken Goldelektrode (a) und an einem Self-Assembly Film von **29** (b). Vorschubgeschwindigkeit= 50 mV/s

Die nur mit Porphyrin **1** beschichteten Goldelektroden unterscheiden sich in den Zyklovoltammogrammen dagegen wenig von den blanken Elektroden. Der Faradaysche Strom fließt zwischen der Metalloberfläche und der angrenzenden Lösung und wird durch die am Boden liegenden Porphyrine nicht unterbrochen. Der Abstand der Spitzenpotentiale  $\Delta E_p$  liegt wie bei den blanken Elektroden bei ca. 60 mV.

In den folgenden Experimenten werden stellvertretend SAMs aus **1** und **29** beschrieben. Eine Membran von **29** stellt eine Isolatorschicht von etwa 25 Å dar, die Kettenlänge von **41a** ist etwas geringer, führte aber zu keinen anderen Resultaten.

In den perforierten Monoschichten aus Porphyrin **1** und dem Amphiphil **29** treten Defektstellen auf. Durch defekthaltige Monoschichten können zwar Redoxströme passieren, allerdings mit einem verlangsamten Ladungstransfer. Die Zyklovoltammogramme unterscheiden sich dadurch deutlich von denen, die an blanken Elektroden vermessen wurden. Zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften poröser Membranen hat sich die Verwendung des Redox-

systems  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  bewährt. Gegenüber dem System  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  weist es eine niedrigere Transferrate auf, während die Diffusionskoeffizienten und Ionenradien ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen<sup>122,123</sup>. Voltammogramme des Ruthenium(II/III)-Redoxsystems weisen bereits bei einer sehr geringen Zahl an Defektstellen erkennbare Stromspitzen auf, während das Ferrocyanatredoxsystem erst auf eine höhere Zahl von Defektstellen anspricht<sup>43,44</sup>.

Werden nur kurze Eintauchzeiten von wenigen Stunden für Porphyrin **1** zugelassen, verläuft das Voltammogramm nach dem Self-Assembly von **29** ohne Stromspitzen und  $\Delta E_p$  liegt mit ca. 140 mV bei deutlich größeren Werten als bei den blanken Elektroden (Abb. 4.11).

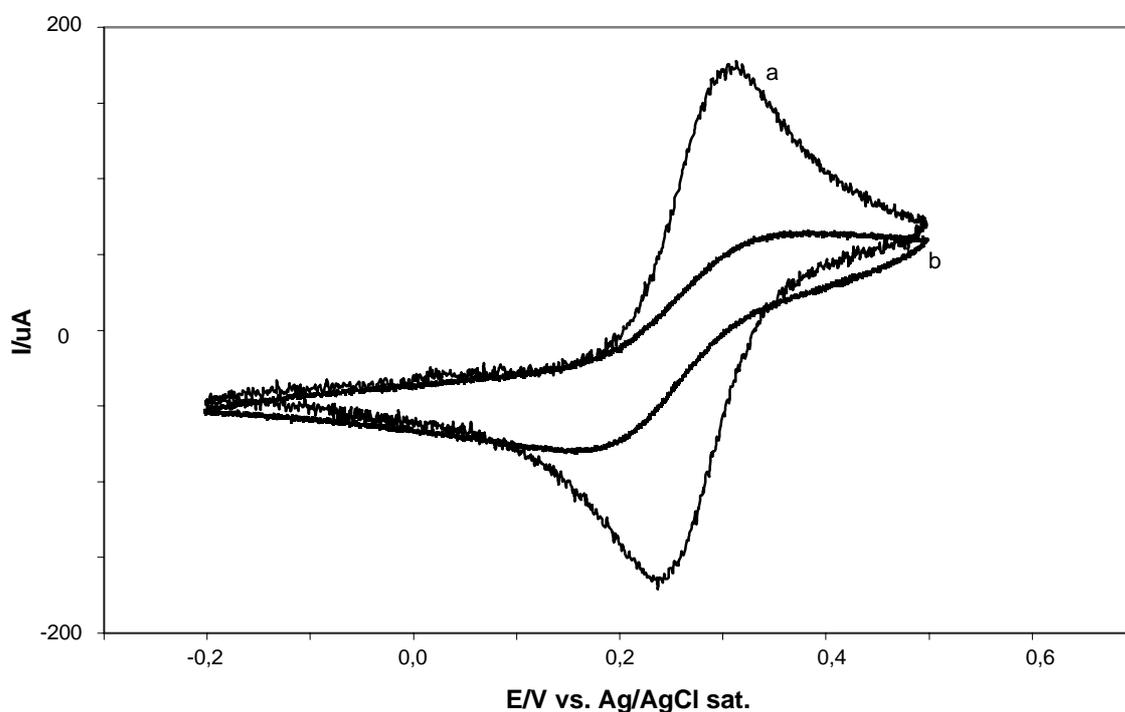


Abb.4.11: Zyklische Voltammogramme von 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in 1 M KCl einer blanken Goldelektrode (a); nach 2h Eintauchen in eine Lösung von **1** und 24 h Eintauchen in eine Lösung von **29** (b).

Der Bedeckungsgrad an **1** ist bei diesen Elektroden so gering, dass die Fluoreszenz von **1** noch nicht nachweisbar ist. Die Fläche der Kurven liegt bei etwa 50% der Fläche der Voltammogramme unbeschichteter Elektroden, an denen die gesamte Oberfläche für den Ladungsaustausch zur Verfügung steht.

Man kann eine Monoschicht von **29**, die nur mit wenigen Defektstellen von molekularer Größe gestört ist, mit einer Anordnung von Ultramikroelektroden (UME-Array) vergleichen. Die UMEs sind in Abständen voneinander separiert, die größer sind als ihre Durchmesser, und

von einer Isolatorschicht umgeben. Der Verlauf der Voltammogramme ist dann durch eine radiale Diffusion charakterisiert, deren wachsende Diffusionsschicht nicht mehr zu einem Abfall des Stromes führt<sup>43,44,124</sup> (Abb. 4.12). Anstelle von deutlichen Stromspitzen treten jetzt S-förmige Kurven mit flachen Plateaus auf.

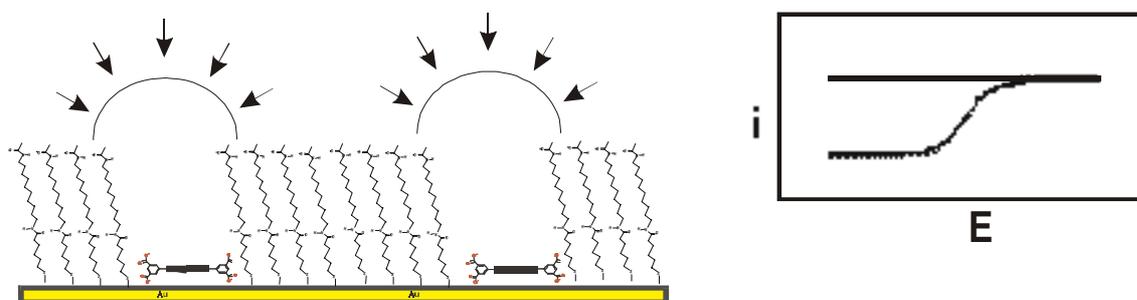


Abb. 4.12: Schematische Darstellung des Diffusionsverhaltens in Abhängigkeit von der Porenkonzentration. Links: An wenigen isolierten Poren erfolgt radiale nicht überlappende Diffusion. Rechts: Darstellung des Stromverlaufs.

Anhand des UME-Modells stellten Amatore *et al* eine Formel<sup>124</sup> auf, mit der der Grenzstrom an Elektroden mit isolierten Defektstellen innerhalb einer Isolatorschicht berechnet werden kann:

$$i_{lim} = nFAC_0D (1-\theta)/(0,6 R_a)$$

[A=Elektrodenoberfläche;  $\theta$ = Flächenanteil der Isolatorschicht;  $R_a$ = Radius der Defektstelle]

Zyklovoltammogramme, die ausschließlich durch radiale Diffusion charakterisiert sind, zeigen keine Abhängigkeit des Grenzstromes  $i_{lim}$  von der Vorschubgeschwindigkeit. Dagegen gilt bei linearer Diffusion für die Höhe des Peakstromes  $i_p$  die Abhängigkeit:  $i_p \sim \sqrt{v_{Vorschub}}$ .

Die Messung bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 und 400 mV/s ergab keine  $\sqrt{v_{Vorschub}}$ -Abhängigkeit. Die Höhe der Plateaus veränderte sich nur geringfügig, so dass nur ein kleiner Beitrag linearer Diffusionen durch überlappende Diffusionsschichten anzunehmen ist (Abb. 4.13).

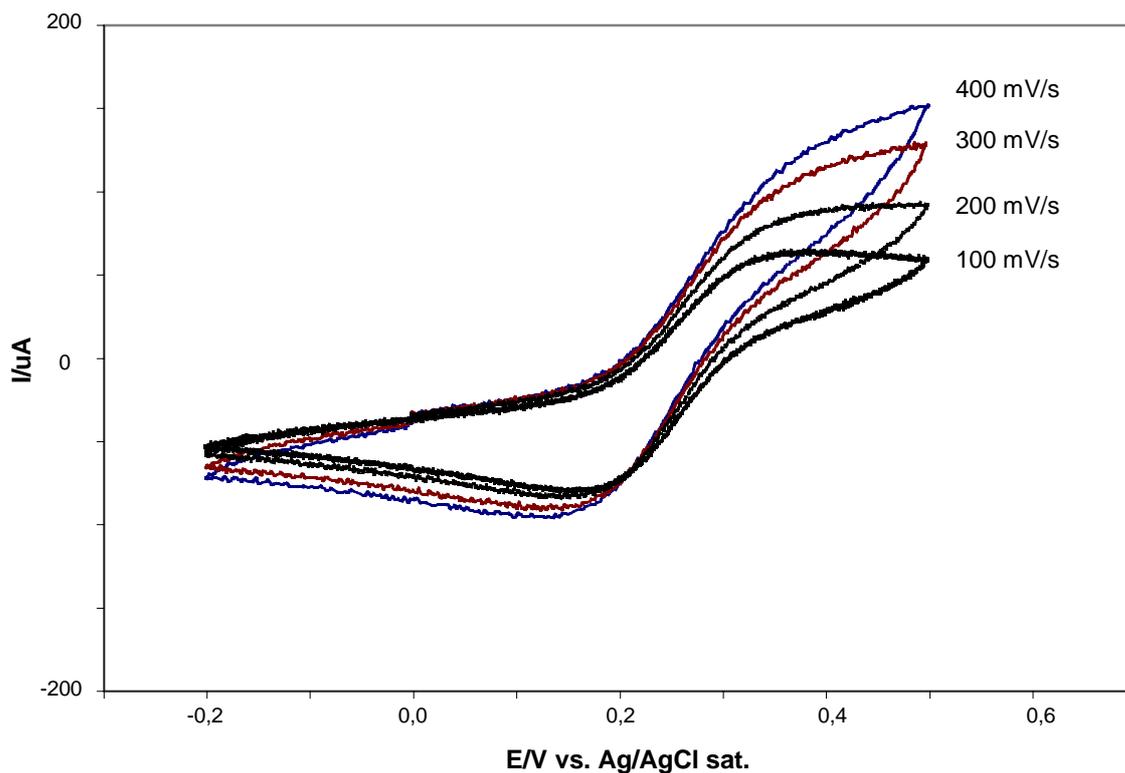


Abb.4.13: Zyklische Voltammogramme von 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in 1 M KCl einer Goldelektrode (2h Eintauchen in eine Lösung von **1** und 24 h Eintauchen in eine Lösung von **29**) bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Bei viertägiger Eintauchzeit der Goldelektroden in die Lösung von Porphyrin **1** (mit nachweisbarer Fluoreszenz) und anschließendem Self-Assembly von **29** wurden symmetrische Zyklovoltammogramme mit erkennbaren Spitzen erhalten (Abb. 4.14).

Der Abstand der Spitzenpotentialabstände mit  $\Delta E_p=130$  mV ist auch hier gegenüber den blanken Elektroden vergrößert. Mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 und 400 mV/s nahm die Höhe der Stromspitzen dann wesentlich stärker zu (Abb. 4.15).

Die Fläche der Zyklovoltammogramme dieser stärker perforierten Monoschichten beträgt 85% von der Fläche der Voltammogramme der blanken Elektrode.

In bereits bekannten Systemen aus Steroiden und Octadecanthiol, betrug die Fläche nur 30%<sup>53</sup>. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Porphyrine größere Lücken bilden als die Steroide.

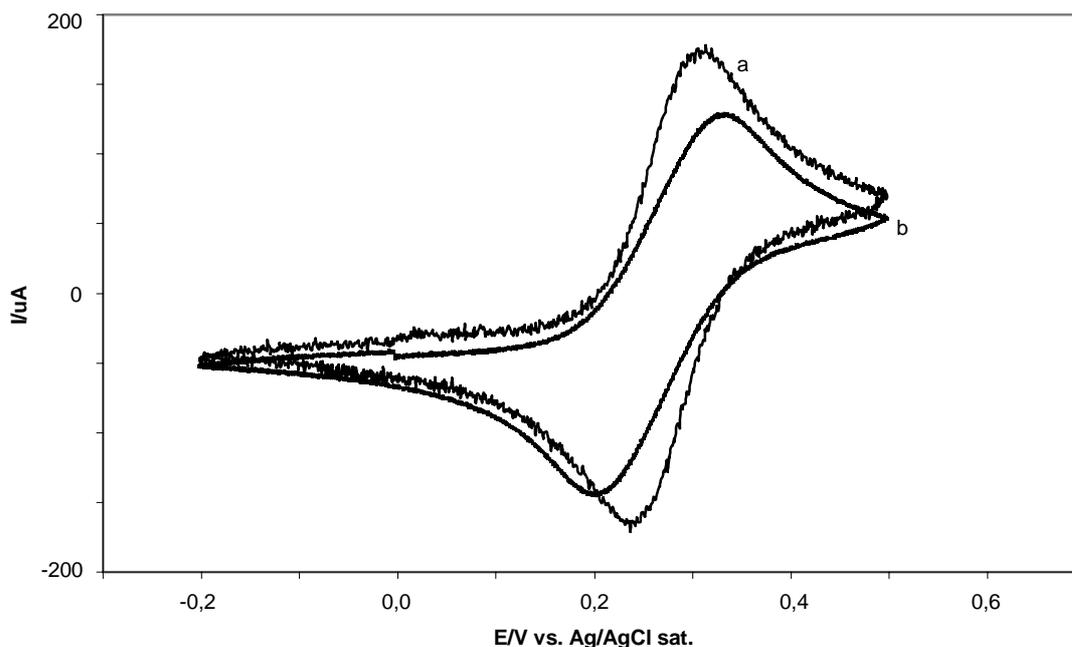


Abb. 4.14: Zyklische Voltammogramme von 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  in 1 M KCl einer blanken Elektrode (a); nach 96 h Eintauchen in eine Lösung von Porphyrin **1** und 24 h Eintauchen in eine Lösung von **29** (b).

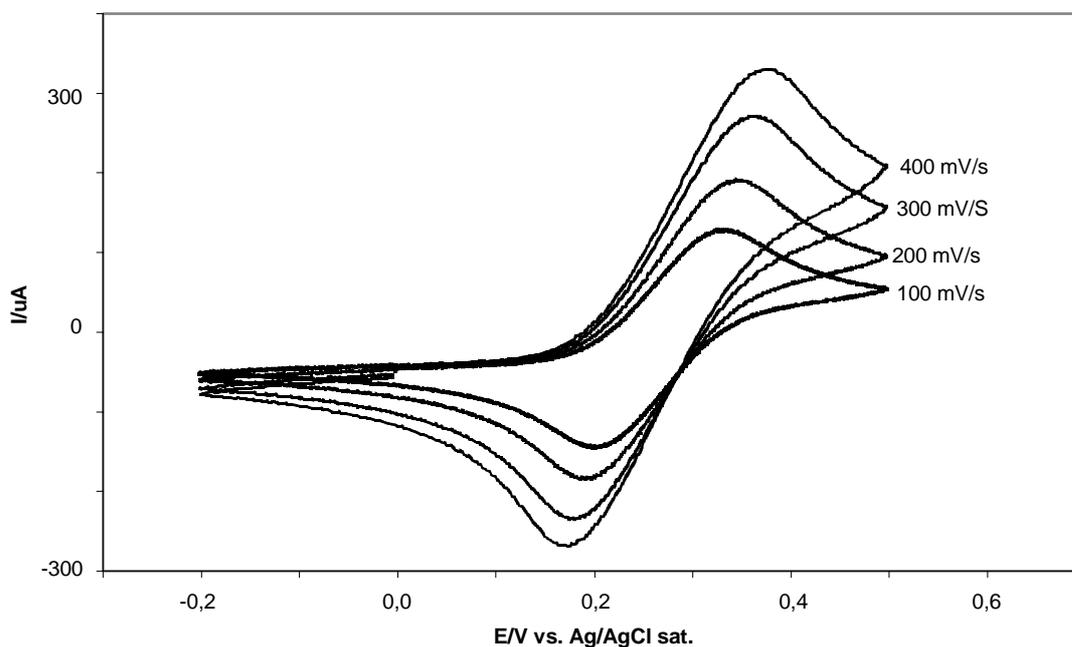


Abb. 4.15: Zyklische Voltammogramme von 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  in 1 M KCl einer Goldelektrode (nach 96 h Eintauchen in eine Lösung von Porphyrin **1** und 24 h Eintauchen in eine Lösung von **29**) bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Durch die höhere Oberflächenkonzentration an elektrochemisch aktiven Lücken überlappen die Diffusionsschichten und führen zu einem Verlauf, wie er bei linearer Diffusion auftritt

(Abb. 4.16). Der Stromverlauf ist nicht mehr durch Plateaus, sondern durch scharfe Stromspitzen charakterisiert.

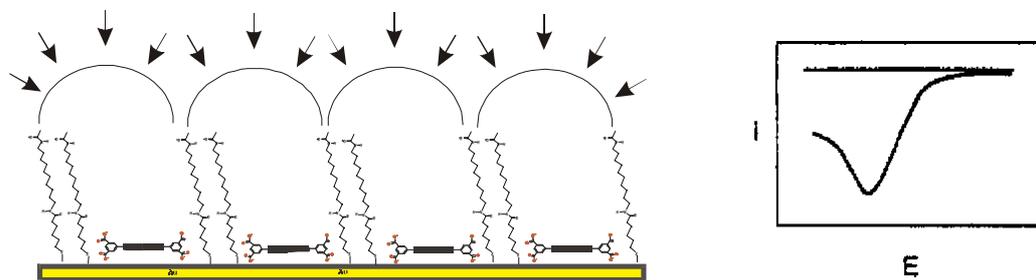
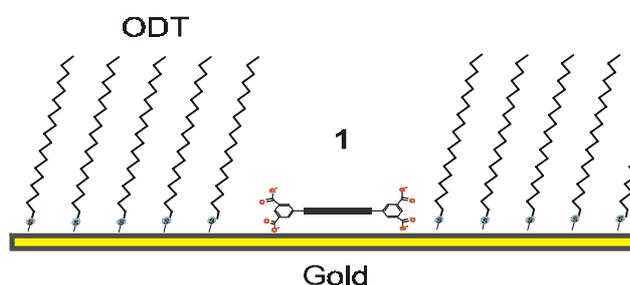


Abb. 4.16: Schematische Darstellung des Diffusionsverhaltens in Abhängigkeit von der Porenkonzentration. Links: Bei hoher Porendichte überlappen die Diffusionsschichten, was letztendlich zu linearer Diffusion durch die Poren führt. Rechts: Darstellung des Stromverlaufs.

#### 4.3.3 RAIR-Spektroskopie

Direkte Hinweise über den Ordnungsgrad von Alkanthiolmonoschichten geben die Frequenzen und Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingungen und gegebenenfalls das Verhältnis zwischen den Intensitäten der Amid I und Amid II Banden.

##### 4.3.3.1 Octadecanthiol und Porphyrin **1**



Gegenüber hochgeordneten Monoschichten von Octadecanthiol (ODT) auf Gold, weisen gemischte Monoschichten von ODT und Porphyrin **1** eine flüssig-artige Struktur auf. Dies wird aus einem Vergleich der Schwingungsfrequenzen im Wellenzahlenbereich zwischen 3100 und 2700 Wellenzahlen deutlich (Abb. 4.17).

Im Spektrum des reinen ODT-Monofilms liegen die Banden der asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , bei  $2916\text{ cm}^{-1}$ , der symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , bei  $2848\text{ cm}^{-1}$  und asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , bei  $2965\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Fermi Resonanz mit niederfrequenten  $\text{CH}_3$ -Deformationsmoden ist die Bande der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung aufgespalten, eine Komponente ist mit  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  überlagert, während die zweite deutlich bei  $2878\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist<sup>125</sup>. Fast identische Werte werden von kristallinen ODT in KBr Preßlingen erhalten. Die relativ niedrigen Schwingungsfrequenzen weisen auf Vibrationen von all-trans konfigurierten Alkylketten hin.

Im Spektrum des gemischten Monofilms von Porphyrin **1** und ODT sind nur noch zwei Banden der Methylengruppenschwingungen zu erkennen. Die asymmetrische Schwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  liegt jetzt bei  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  liegt bei  $2851\text{ cm}^{-1}$ .

Mit höheren Wellenzahlen nimmt der Grad der Fluidität aufgrund vermehrter *gauche* Konformationen zu. In flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Octanthiol erreicht  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  einen Wert von  $2924\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings liegt der Wert bei Monoschichten von Octanthiol bei etwa  $2921\text{ cm}^{-1}$ , die Bindung an Gold führt also bereits bei kurzen Ketten zu einer geordneteren Struktur.

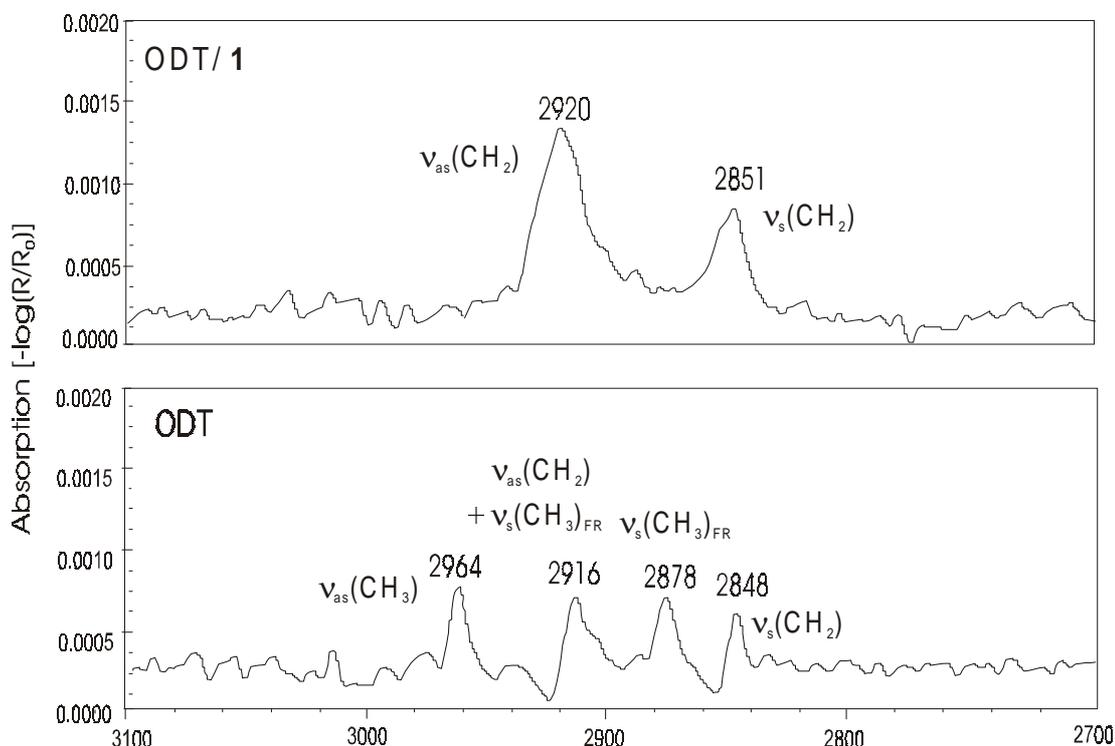


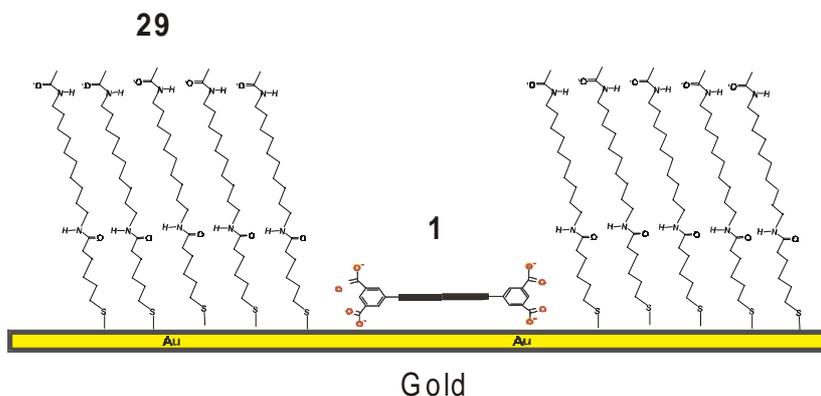
Abb. 4.17: RA-IR Spektren von ODT/Porphyrin **1** auf Gold (oben) und ODT (unten)

Zusätzliche Informationen über den fluiden Charakter der gemischten Monoschicht im Gegensatz zum hochgeordneten einheitlichen Monofilm von ODT lässt sich aus einem Vergleich

der Intensitäten ziehen. Die Banden  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  des ODT-Monofilms haben geringere Halbwertsbreiten und Intensitäten als die entsprechenden Banden des gemischten Films (siehe Tabelle 4-1). Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen mit einer parallelen Komponente zur Goldoberfläche nicht angeregt werden können (s. Abschnitt 3.3). In einem reinen ODT-Monofilm beträgt der Neigungswinkel der Moleküle  $25\text{-}30^\circ$ <sup>126</sup>, so dass der Anteil der nichtanregbaren Schwingungen noch relativ hoch ist. Im gemischten Monofilm, indem die Alkylketten ungeordnet um die Porphyrine verteilt sind, nimmt der Anteil senkrechter Schwingungskomponenten zu, die zu einer verstärkten Absorption beitragen.

Weiterhin auffällig ist, dass das IR-Spektrum des gemischten Films keine Methylguppenschwingungen,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ , zeigt. Das Intensitätsverhältnis zwischen Methyl- und Methylengruppenschwingungen, z. B.  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , bei ODT auf Gold liegt bei etwa 1 (Tabelle 3-1), die Schwingung einer Methylgruppe ist demnach genauso intensiv wie die Schwingungen von 17 Methylengruppen. Bei den gemischten Filmen kommt es zu keiner Bevorzugung der Methylgruppe durch die Auswahlregeln, so dass nur noch die 17 Methylengruppen detektiert werden.

#### 4.3.3.2 Alkandiamide und Porphyrin **1**



Einheitliche Monoschichten von Diamiden auf Gold zeigen an ihren IR-Spektren, dass nicht mehr der mit der kristallinen Form der KBr Preßlinge vergleichbare Ordnungsgrad erreicht wird. So liegen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  des Diamids **29** in KBr bei  $2850$  und  $2919\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.18). In einem Monofilm auf Gold sind sie zu  $2849$  und  $2921\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Betrachtet man den Wellenzahlenbereich zwischen  $1800$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$ , so fällt auf, dass sich das Intensitätsverhältnis zwischen der Amid I und Amid II Bande bei **29** auf Gold etwa um-

gekehrt hat (Abb. 4.19). In den Preßlingen ist die Amid I Bande intensiver als die Amid II Bande<sup>127</sup>. Die als Amid I bezeichnete Valenzschwingung der Carbonylgruppe ist beim Monofilm auf Gold dagegen kaum noch zu erkennen, da sie hauptsächlich aus Komponenten parallel zur Oberfläche besteht. Amid II ist aus einer NH-Deformationsschwingung und einer CN-Valenzschwingung zusammengesetzt. Sie ist auf Gold demnach die intensivere, da sie kaum über parallel zur Oberfläche gerichtete Komponenten verfügt. Für Monoschichten von Alkan-diamiden geradzahlig Alkylspacer mit zwei Ebenen von Wasserstoffbrücken parallel zur Goldoberfläche wurde ein Neigungswinkel von  $18^\circ$  berechnet<sup>37</sup> (Abb. 4.20). Zwar liefern die Wasserstoffbrücken zusätzliche Stabilität, führen aber auch zu einem größeren Abstand zwischen den Schwefelatomen und damit zu einer kleineren Packungsdichte als bei Monoschichten von ODT<sup>126</sup>.

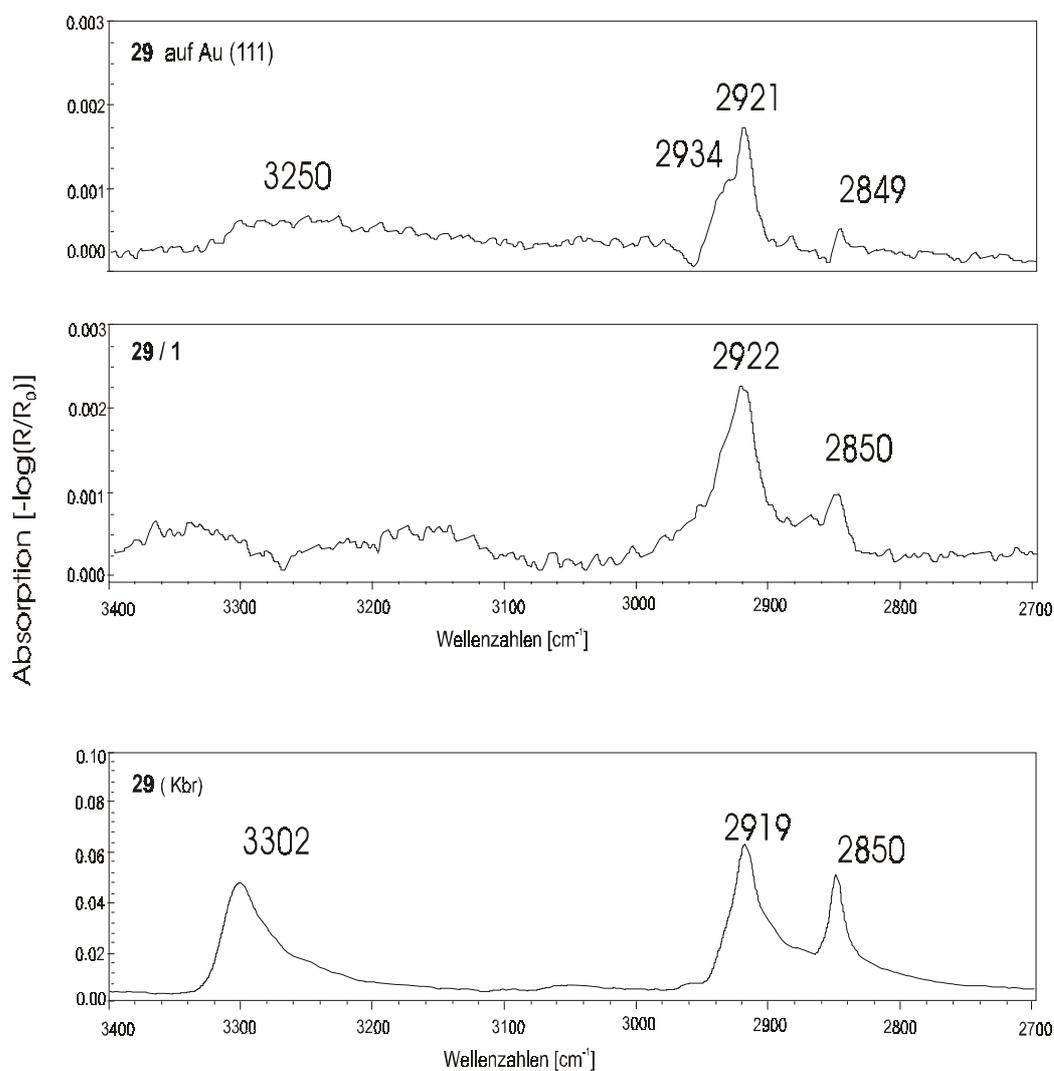


Abb. 4.18: IR-Spektren des Diamids **29**: Oben: einheitlicher Monofilm, Mitte: gemischter Monofilm mit Porphyrin **1**, unten: auf KBr. Wellenzahlenbereich 3400-2700; Einheit  $-\log[R/R_0]$

Die NH-Valenzschwingung, die im KBr-Spektrum bei  $3302\text{ cm}^{-1}$  erscheint, ist im Reflektionsspektrum ebenfalls nicht zu erkennen.

In den Spektren der gemischten Self-Assembly Filme traten nur geringfügige Veränderungen auf. Die Methylenvalenzschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  liegen bei  $2922$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Demnach sind höhere Anteile an *gauche* Konformationen anzunehmen. Das Intensitätsverhältnis zwischen  $\nu$  (Amid II) und  $\nu$  (Amid I) liegt beim gemischten Film nur noch bei 3,3, während der einheitliche Monofilm ein Verhältnis von 4,8 aufweist (siehe Tabelle 4-1). Demzufolge erfolgen Carbonylvalenzschwingungen nicht mehr im selben Maße parallel zur Oberfläche, die Struktur weist verstärkte Unordnung auf.

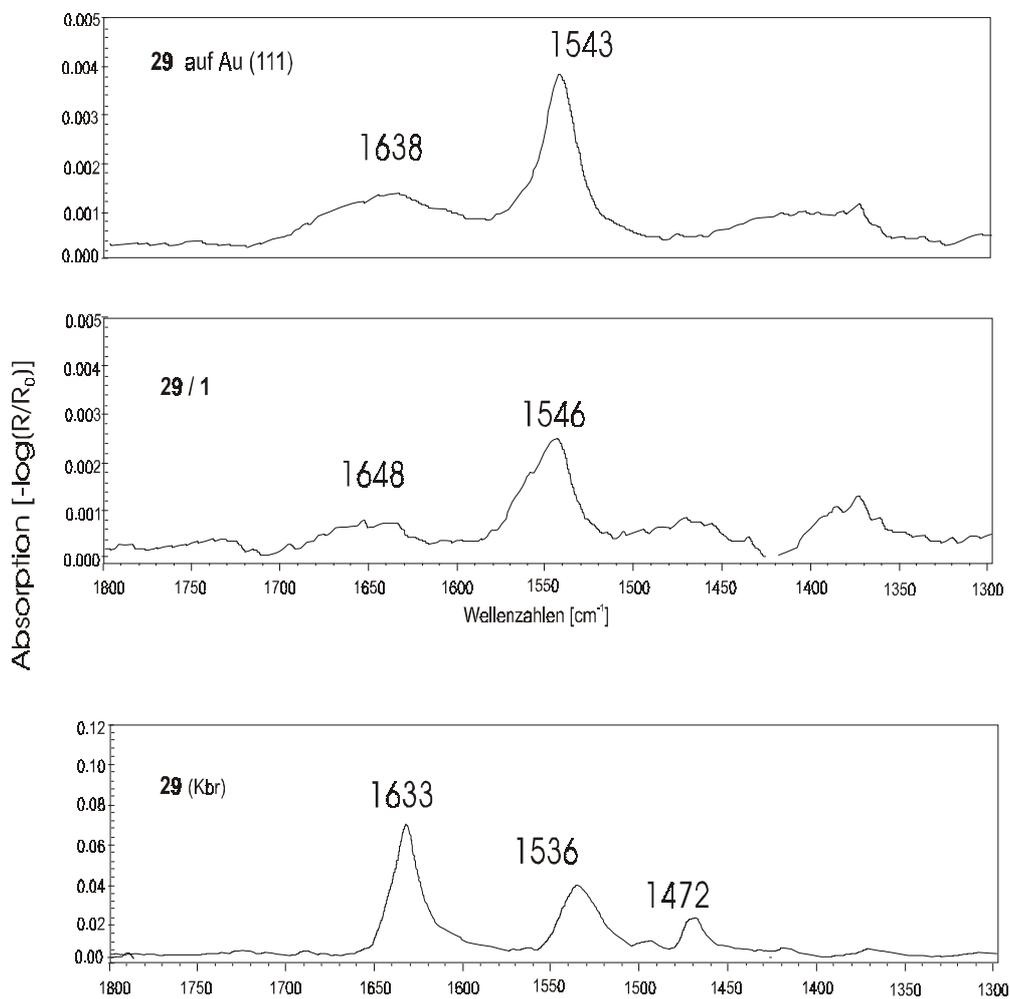


Abb. 4.19: IR Spektren des Diamids **29**: Oben: einheitlicher Monofilm, Mitte: gemischter Monofilm mit Porphyrin **1**, unten: in KBr. Wellenzahlenbereich 1800-1300; Einheit  $-\log[R/R_0]$

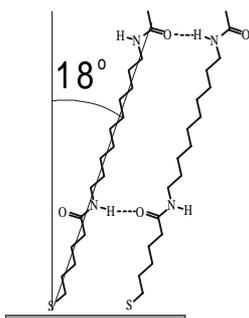


Abb. 4.20: Anordnung von Mercaptoalkandiamiden auf einer Goldoberfläche. Bei geradzahligen Spacern zwischen den Amidgruppen können zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Der Neigungswinkel beträgt  $18^\circ$  und der N-H-O Abstand beträgt  $2,8 \text{ \AA}^{128}$

Der Vergleich gemischter Monoschichten der Systeme ODT/Porphyrin **1** und Diamid **29**/Porphyrin **1** führt zu dem Ergebnis, dass in beiden Systemen eine ungeordnetere Struktur erhalten wird als in den entsprechenden einheitlichen Filmen. Dieser Effekt ist aber bei ODT besonders ausgeprägt. Der reine ODT-Film auf Gold weist die perfekte Kristallinität auf, während reine Monofilme von Diamiden ausnahmslos geringere Ordnung aufweisen.

Tab. 4-1: IR Bandenlagen und Intensitäten von ODT und Diamid **29** auf Gold und ihren gemischten Monofilmen mit Porphyrin **1**

<b>ODT</b>	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität
ODT auf Au	2965	$0,5 * 10^{-3}$	2916	$0,5 * 10^{-3}$	2848	$0,3 * 10^{-3}$
ODT+Porphyrin <b>1</b> auf Au	----	-----	2920	$1,0 * 10^{-3}$	2851	$0,5 * 10^{-3}$

<b>Diamid 29</b>	$\nu(\text{NH})$	Intensität	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität
<b>29</b> (KBr)	3302	0,03	2919	0,04	2850	0,03
<b>29</b> auf Au	----	----	2921	$1,6 * 10^{-3}$	2849	$0,3 * 10^{-3}$
<b>29</b> +Porphyrin <b>1</b> auf Au	----	----	2922	$1,7 * 10^{-3}$	2850	$0,6 * 10^{-3}$

<b>Diamid 29</b>	Amid I	Intensität	Amid II	Intensität
<b>29</b> (KBr)	1633	0,05	1536	0,03
<b>29</b> auf Au	1638	$0,7 * 10^{-3}$	1543	$3,4 * 10^{-3}$
<b>29</b> +Porphyrin <b>1</b> auf Au	1648	$0,6 * 10^{-3}$	1546	$2,0 * 10^{-3}$

## 4.3.4. Strukturvorschlag

Für die auf der Goldoberfläche adsorbierten Porphyrine können zwei mögliche Anordnungen erwartet werden. Zum einen ist die Bildung eines geordneten zweidimensionalen Kristalls und zum anderen eine statistische ungeordnete Anordnung diskutierbar. Die UV/Vis-Spektren der reinen Porphyrinmonoschichten lassen nur geringe exzitonische Effekte erkennen, dies spricht nicht für eine regelmäßige Besetzung durch eine 2D Kristallisation. Die Formation eines 2D Kristalls würde voraussetzen, dass sich die Porphyrine auf der Oberfläche bewegen können, um ihre optimale Position einzunehmen. Da die Carboxylatgruppe keine starke Bindung mit der Goldoberfläche eingeht, steht die horizontale Bewegung der Porphyrine in Konkurrenz mit der Desorption der Moleküle in die wässrige Phase. Demnach wird ein adsorbiertes Porphyrin seine Position bis zur Desorption nicht mehr verändern. Dass eine statistische unvollständige Bedeckung wahrscheinlicher ist, erklärt sich außerdem damit, dass im folgenden Self-Assembly Schritt durch die Alkanthiole nur wenige Porphyrine verdrängt werden, also ausreichend freie Stellen zur Verfügung standen. Nach diesem Vorgang sind dann stärkere bathochrome Verschiebungen in den UV/Vis- und Fluoreszenzspektren zu erkennen.

In einem Monte Carlo Modell nach Zimmermann<sup>129</sup> wird angenommen, dass ein Porphyrin mit einem Durchmesser von ca. 18 Å nach der Adsorption auf dem Gold seine anfängliche statistische Orientierung beibehält und sich nicht zu einer dichteren Packung anordnet (Abb. 4.21).

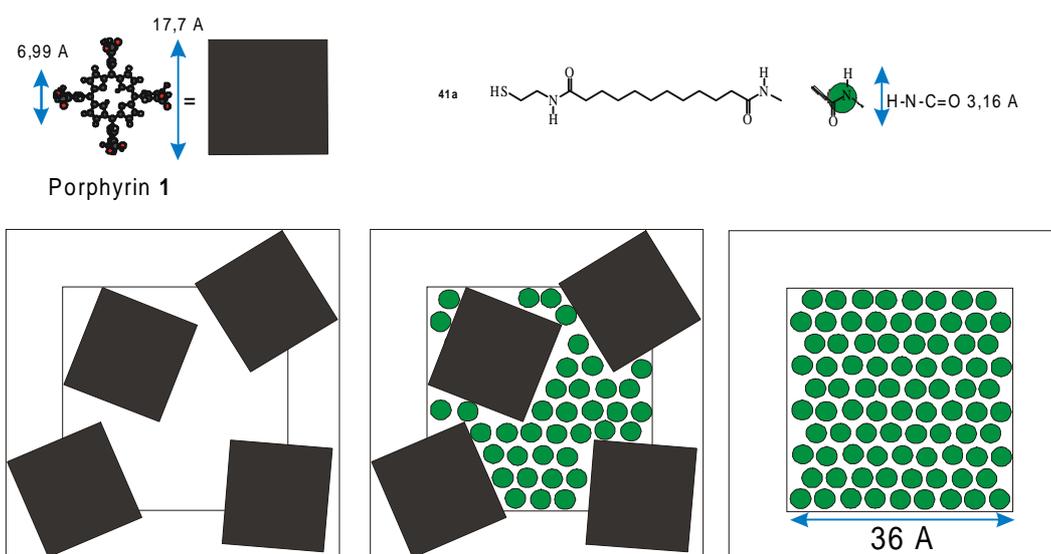


Abb. 4.21: Strukturvorschlag für die sequentielle Formation einer gemischten Monoschicht aus statistisch angeordneten Porphyrinen und einer Self-Assembly Monoschicht von Mercaptodiamiden.

Schrittweise besetzen weitere Porphyrine die freien Stellen ohne Überlappungen mit ihren Nachbarn. Letztendlich sind etwa 50% der Fläche von Porphyrinen besetzt, wenn kein weiterer Platz mehr zur Verfügung steht. Der verbleibende Platz kann dann von den Alkanthiolen besetzt werden. Hier würde die Besetzungsdichte an Alkanthiolen 50% von einer unbeschichteten Goldoberfläche betragen.

Quantitative Aussagen aus den Intensitäten der RAIR-Spektren werden dadurch erschwert, dass Intensitäten von der Oberflächenkonzentration und Orientierung zur Goldunterfläche abhängen. Die Intensitäten sämtlicher Banden der gemischten Filme sind aufgrund der niedrigeren Ordnung größer als die der einheitlichen Filme. Eine Ausnahme bildet hierbei die Amid II Bande, die kaum noch Abhängigkeit von der Orientierung zur Oberfläche aufweist. Die Intensität dieser Bande beträgt bei dem gemischten Film aus Porphyrin **1** und **29** nur 58% von der des einheitlichen Films.

Hieraus kann schließlich angenommen werden, dass Porphyrine und Amphiphile die Goldoberfläche jeweils etwa zur Hälfte besetzen.

## 4.3.5 Fluoreszenzlöschung in den Membranporen

Die Fluoreszenz der perforierten Membran aus Porphyrin **1** und dem Mercaptodiamid **41a** wurde in einer mit 10 mL wässriger Kaliumhydroxidlösung ( pH=12 ) gefüllten Küvette vermessen. Nach Beginn der Messung wurden 100  $\mu$ L einer wässrigen Lösung von Porphyrin **MnTypP** (  $c= 10^{-4}$  M ) ohne äußere Durchmischung zugesetzt. Die Konzentration an **MnTypP** betrug damit  $10^{-6}$  M. Nach der Zugabe erfolgte eine langsame Abnahme der Fluoreszenzintensität, die nach ca. 4 Minuten auf die Hälfte ihres Anfangswertes zurückgegangen war ( Abb. 4.22 und 4.23).

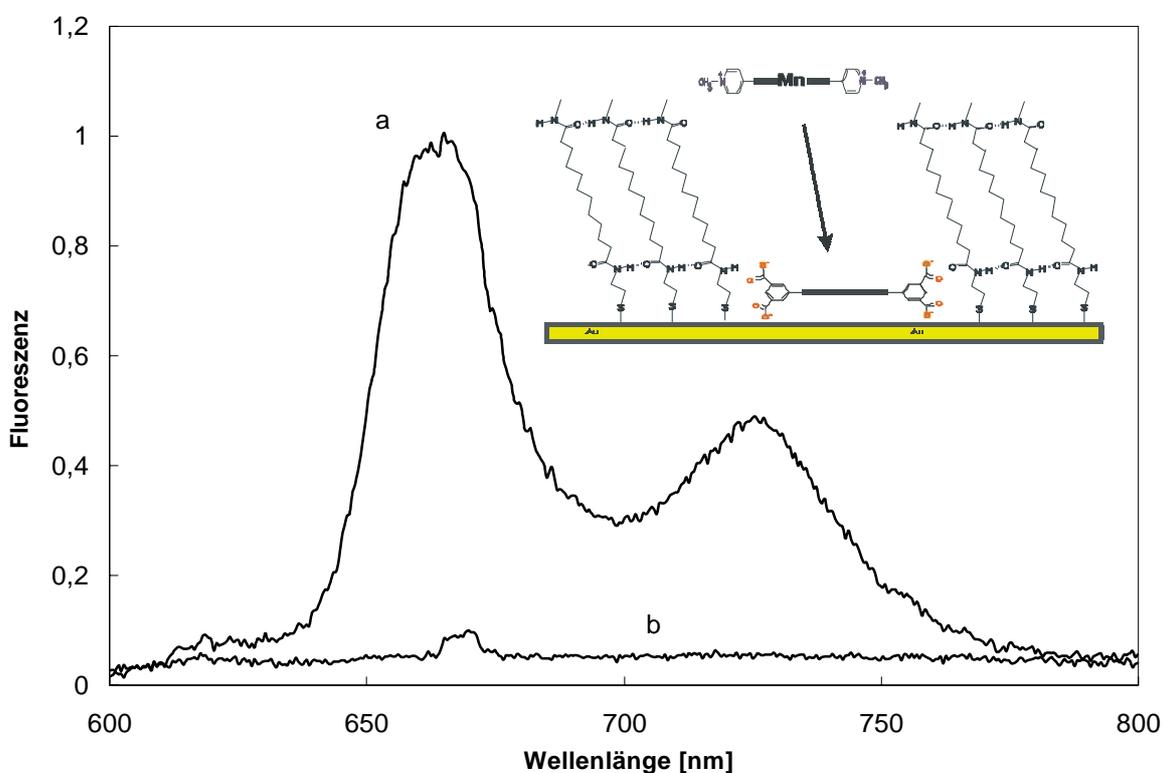


Abb. 4.22: Fluoreszenzspektrum von Porphyrin **1** in einem gemischten Monofilm aus **1** und **41a** auf Gold. a) vor Zugabe von **MnTypP** und b) 1 h danach. ( $\lambda_{\text{Ex}}=514$  nm)

Erst nach 30 min war die quantitative Löschung erfolgt. Da bei Zugabe von **MnTypP** zu einer Elektrode, die ausschließlich mit Porphyrin **1** bedeckt war (s. Abschnitt 4.2), die gleiche Fluoreszenzlöschung schon innerhalb weniger Sekunden erfolgte, kann die Ursache für das langsamere Abfallen der Fluoreszenzintensität nur mit einem langsamen Such- und Finde-Prozess des am Boden der steifen Pore liegenden Porphyrins erklärt werden. Porphyrin **MnTypP** dif-

fundiert zunächst entlang der Membranoberfläche. Beim Erreichen einer Lücke müsste zunächst durch Drehungen die passende Stellung zur Membranöffnung eingenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit der Rückdiffusion ins Volumenwasser ist viel größer als das Eindringen in die Pore. Die in der Pore eingelagerten Wassermoleküle müssten von dem eindringenden Gastmolekül verdrängt werden. Voraussichtlich würde sich daher die Diffusion in noch tiefere Poren weiter verlangsamen.

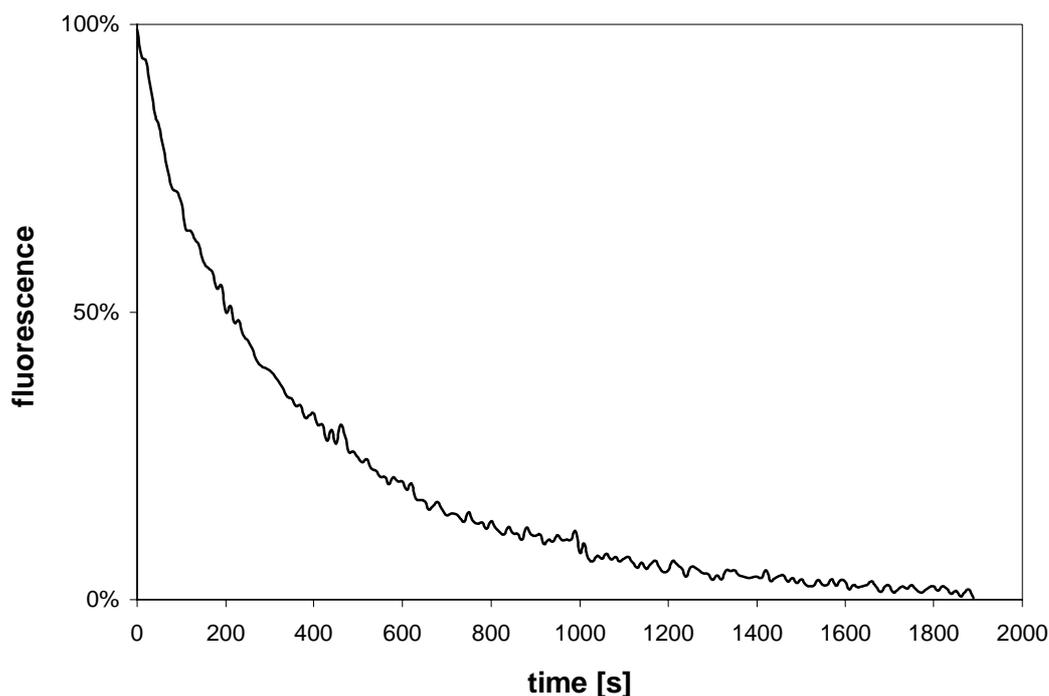


Abb. 4.23: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzabnahme nach der Zugabe von **MnTypP** bei 660 nm.

Auch nachdem die Elektroden, die mit **1** und **41a** beschichtet wurden, mehrere Stunden in einer  $10^{-4}$  M Lösung von **MnTypP** aufbewahrt worden sind, ist noch die Soret-Bande von Porphyrin **1** in den UV/Vis-Spektren bei 424 nm zu erkennen (Abb. 4.24). Intensiver ist aber die Soret-Bande des Manganporphyrins bei 488 nm. Das Intensitätsverhältnis blieb nach Waschen mit Wasser unverändert.

Die Intensitäten beider Soret-Banden waren allerdings nach nur 10 min Verweildauer der Elektrode in der Lösung von **MnTypP** etwa gleich, die Fluoreszenz betrug dann aber noch etwa 20% des Ausgangswertes. Die Konzentration des Manganporphyrins in der Lipidschicht nimmt also innerhalb des Zeitverlaufs bis zur kompletten Fluoreszenzlöschung erwartungsgemäß zu.

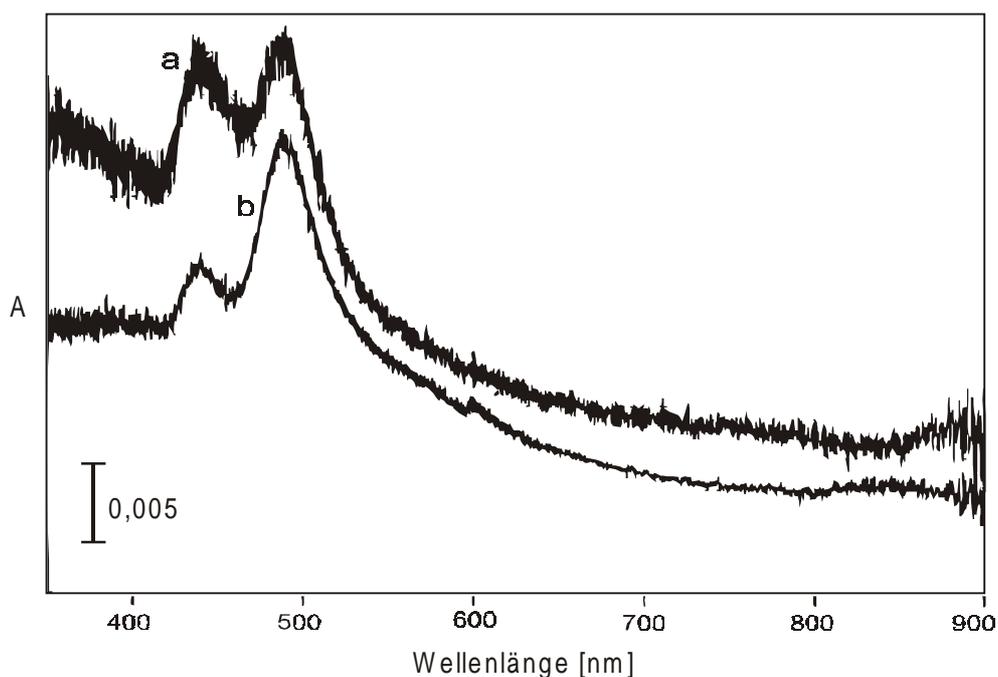


Abb. 4.24: UV/Vis-Spektren gemischter Monoschichten von Porphyrin **1** und Mercaptodiamid **41a** auf Gold. a) 10 min nach Eintauchen in eine  $10^{-6}$  M Lösung von **MnTypP** und b) nach 1 h. Die Abszissen beziehen sich auf unterschiedliche Skalen.

#### 4.3.6 Lösversuche mit Porphyrin **Mn-8**

Eine vollständige Fluoreszenzlöschung von Porphyrin **1** konnte auch bei der Zugabe des Porphyrins **Mn-8** beobachtet werden (Abb. 4.25).

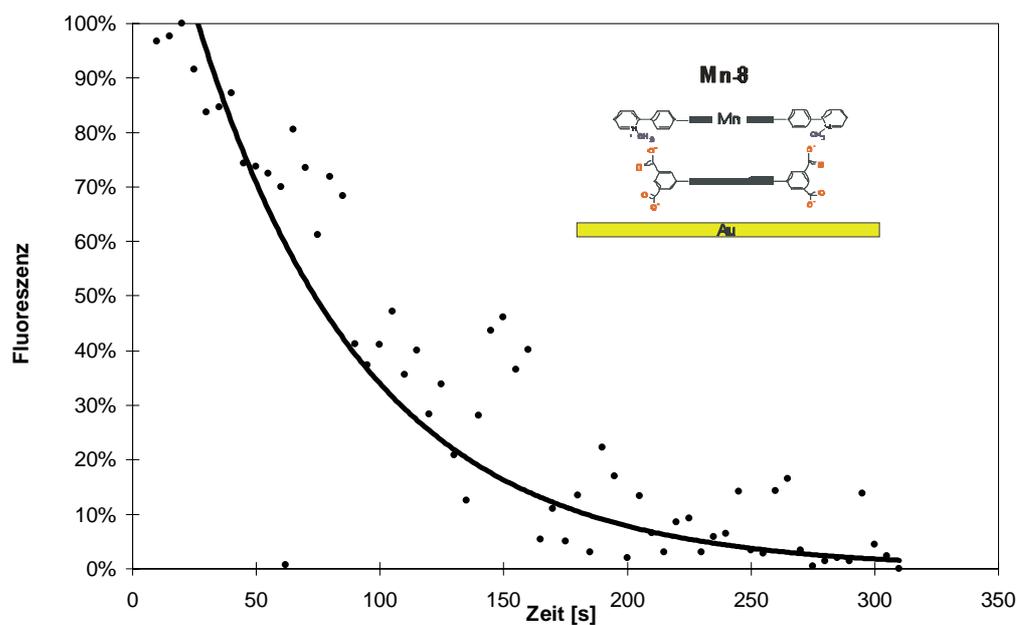


Abb. 4.25: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzlöschung von Porphyrin **1** auf Gold durch Zugabe von **Mn-8** ( $10^{-6}$  M).  $\lambda_{Em}=660$  nm.

Bei Zugabe des Löschers zu in Wasser getauchten Goldelektroden, die nur mit Porphyrin **1** bedeckt sind, ist der Abfall der Fluoreszenz verlangsamt.

Eine mögliche Ursache hierfür könnte in dem größeren Platzbedarf von **Mn-8** zu finden sein. Für die Löschung von zwei dicht benachbarten Porphyrinen **1** müssten sich die zwei erforderlichen Löscher **Mn-8** so orientieren, dass es zu keiner Überlappung kommt.

Gegenüber dem kleinen Porphyrin **MnTypP** ist der Durchmesser von **Mn-8** durch die Phenylspacer um etwa 10 Å vergrößert. Wurde das große Manganporphyrin zu einer in Wasser (pH=12) eingetauchten Elektrode mit einer SAM von Porphyrin **1** und **41a** zugesetzt, kam es zu keiner Löschung der Fluoreszenz (Abb. 4.26). Auch höhere Konzentrationen von **Mn-30** konnten zu keiner merklichen Verringerung der Fluoreszenz führen. Sobald aber das kleinere Porphyrin **MnTypP** hinzugefügt wurde, nahm die Fluoreszenz deutlich ab.

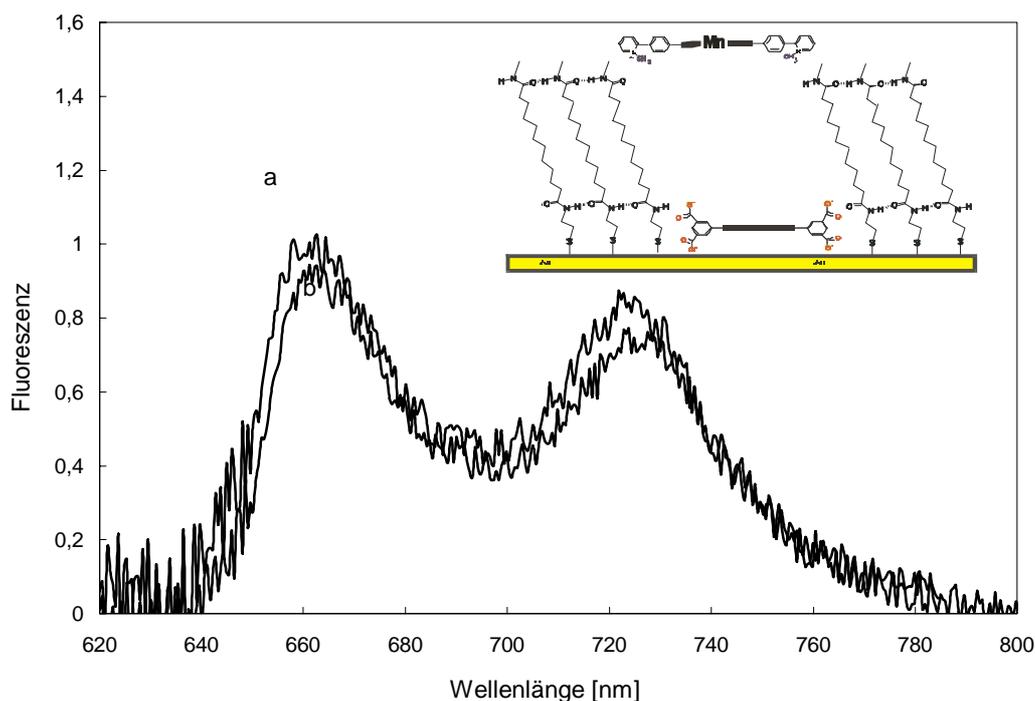


Abb. 4.26: Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** in einem gemischten Monofilm aus **1** und **41a** auf Gold. a) vor Zugabe von **Mn-8** und b) 800 Sekunden danach. ( $\lambda_{\text{Ex}}=514 \text{ nm}$ )

Die Fluoreszenz fällt dann wieder langsam ab, wie es zuvor bei der Löschung in Abwesenheit des großen Porphyrins der Fall war. Eine vollständige Löschung wurde hier nicht mehr erreicht (Abb. 4.27).

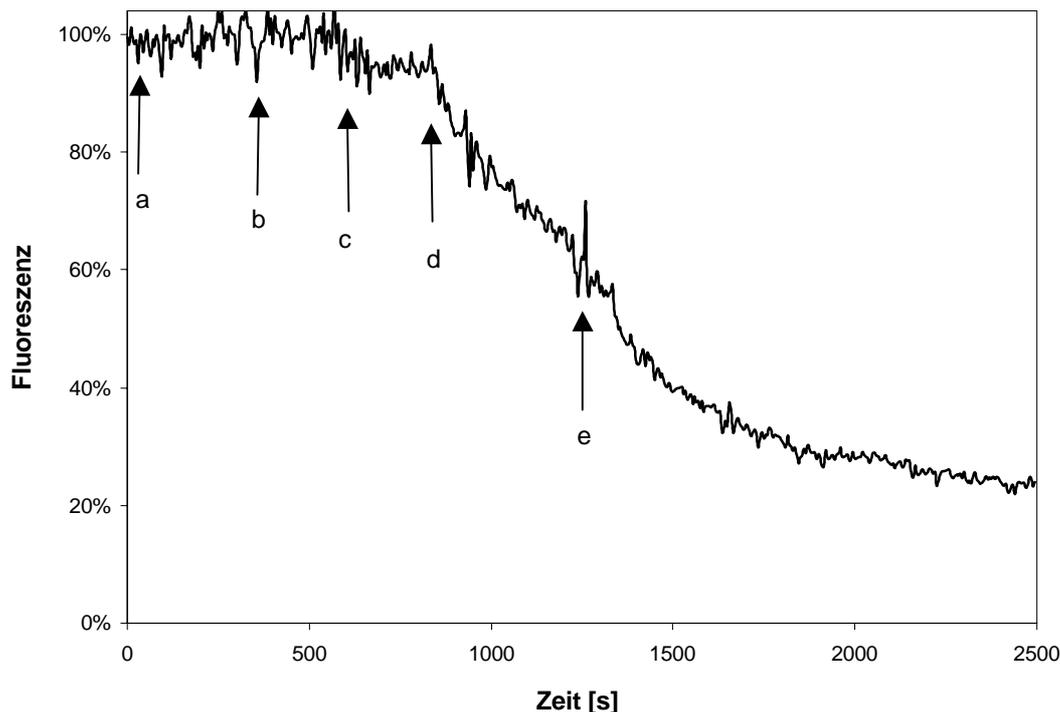


Abb. 4.27: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz bei 660 nm: a) Zugabe von 30  $\mu\text{L}$  **Mn-8**; b) 50  $\mu\text{L}$  **Mn-8** (nach 360 s); c) 100  $\mu\text{L}$  **Mn-8** (600 s); d) 100  $\mu\text{L}$  **MnTypP** (nach 840 s); e) 100  $\mu\text{L}$  **MnTypP** (nach 1260 s). Die Konzentrationen der zugesetzten Lösungen betragen jeweils  $10^{-4}$  M, Gesamtvolumen 10 mL.

#### 4.3.7 Fluoreszenzlöschung in gemischten Monoschichten von **1** und ODT

Die Diskriminierung bezüglich der Fluoreszenzlöschung durch das räumlich anspruchsvollere Porphyrin **Mn-8** (Durchmesser 30 Å statt 20 Å) wurde bei perforierten Membranen mit Octadecanthiol (ODT) anstelle des Diamids **41a** nicht beobachtet. Die Zunahme der Fluidität solcher Membranen gegenüber reinen ODT-Monoschichten wurde bereits durch Anwendung der RAIR-Spektroskopie beschrieben (Abschnitt 4.3.3). Die Fluoreszenz von Porphyrin **1** in einer Monoschicht von **1** und ODT konnte vollständig gelöscht werden (Abb. 4.28). Nach Zugabe des Löschers nahm die Fluoreszenz ab und war nach ca. 10 min auf null abgefallen (Abb. 4.29). Damit war die Geschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung sogar größer als bei dem Löschexperiment der Monoschicht aus **1** und **41a** durch das kleinere Porphyrin.

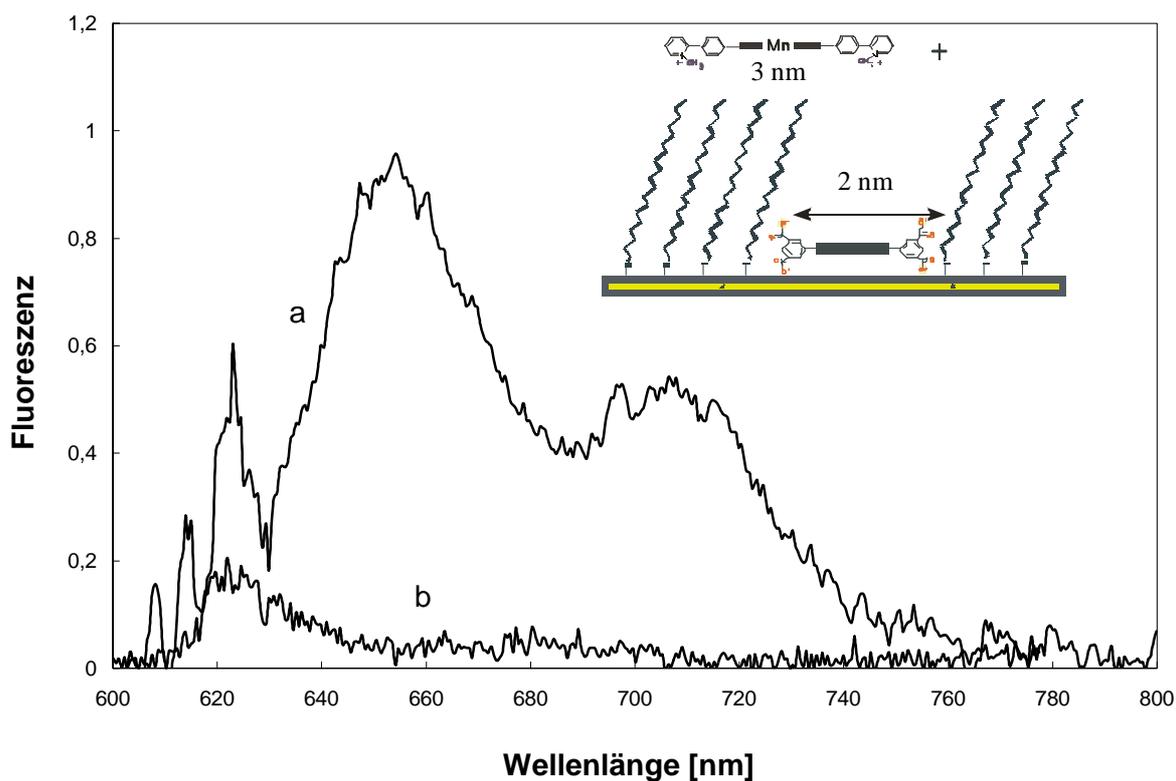


Abb. 4.28: Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** in einer gemischten Monoschicht aus **1** und ODT. a) vor Zugabe von **Mn-8** und b) 10 min nach Zugabe von **Mn-8** (Endkonzentration  $10^{-6}$  M)

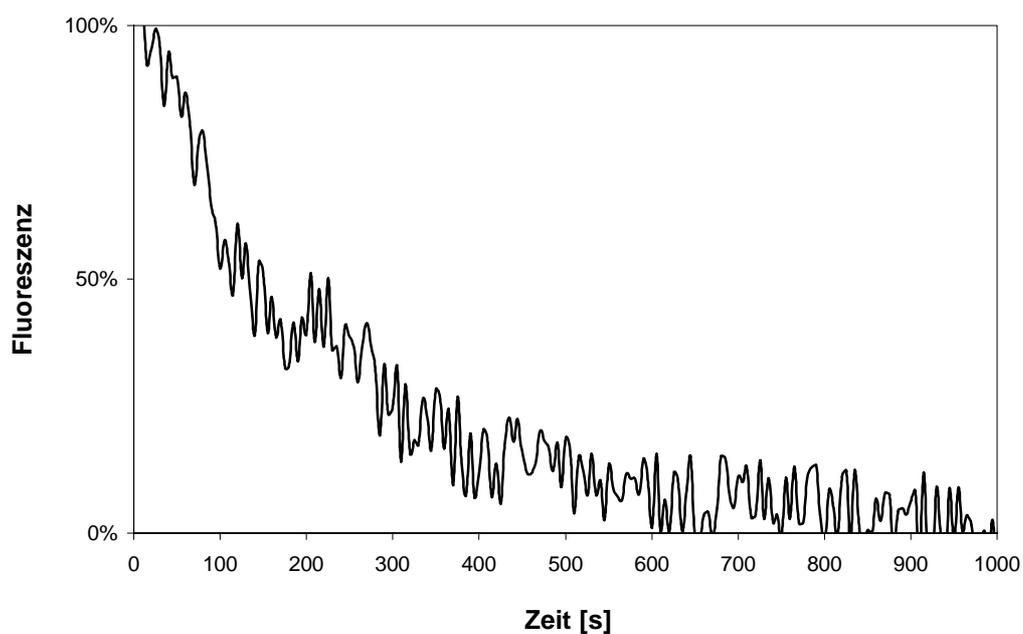


Abb. 4.29: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz bei 660 nm nach Zugabe von **Mn-8** (Endkonzentration  $10^{-6}$  M)

Das Ausbleiben des Diskriminierungseffektes kann nur auf die Struktur der ODT-Monoschicht zurückgeführt werden. Während das Belegungsmuster von Porphyrin **1** auf der Goldoberfläche durch das starre Gerüst der steifen Diamide **41a** exakt an der Membranoberfläche wiedergegeben wird, sind die Porenöffnungen der Membranen von ODT vergrößert. Die endständigen Moleküle in den Randbereichen der Pore sind beweglicher, da sie nicht durch die zusätzlichen horizontal ausgerichteten Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Dadurch wird auch größeren Molekülen das Eindringen in die diffusen Membranporen ermöglicht (4.30).

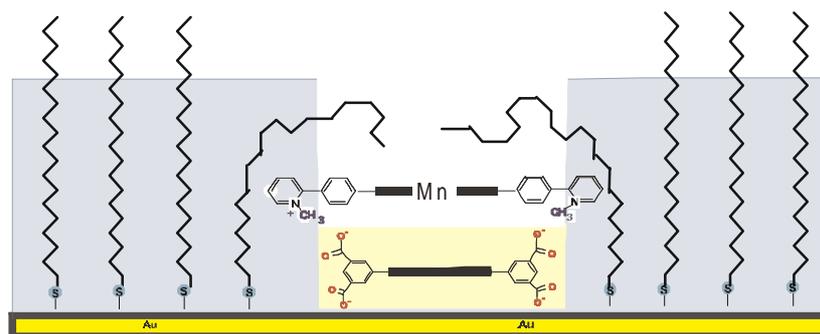


Abb. 4.30: Schematische Darstellung einer gemischten Monoschicht aus Porphyrin **1** und ODT. Das größere Porphyrin **Mn-8** kann durch die fluide Pore dringen und die Fluoreszenz von **1** löschen.

#### 4.4 Untersuchung der Adsorptionseigenschaften in den Membranporen

##### 4.4.1 Zyklische Voltammetrie

Die mit Porphyrin **1** (vier Tage Eintauchdauer) und dem Amphiphil **29** modifizierten Elektroden wurden für 60 min in eine 0,5 M wässrige Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol eingetaucht und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Die folgende Vermessung der Elektroden zeigt eine vollständige Blockade des Stromtransportes von Ferrocyanat (Abb. 4.31). Auch nachdem die Elektrode 24 h in der Messzelle verweilt hatte, blieb der Stromfluss unterbrochen.

Das eingelagerte Cyclohexandiol diffundiert also nicht in die angrenzende wässrige Phase. Neben der *ex-situ* Blockade durch Eintauchen in Lösungen von *trans*-1,2-Cyclohexandiol und anschließender Vermessung wurde auch eine *in-situ* Blockade beobachtet, wenn die blockierende Substanz in der Lösung der Redoxmoleküle gelöst wird und eine Elektrode mit **1** und

**29** eingetaucht wurde. In diesem Fall ließ sich allerdings die Blockade durch Waschen mit neutralem Wasser aufheben, es erfolgte dann also eine Diffusion aus der Membran heraus. Demnach stört die Gegenwart von KCl und Ferrocyanat die Blockade der Poren. Die Verschließung der Pore kann nur aufrecht erhalten werden, so lange sich die Elektroden in einer elektrolytfreien Lösung des Blockademoleküls befinden.

Auch die Zugabe von HCl bei pH 2 oder die Zugabe von Ethanol führte bei den *ex-situ* Versuchen zu einem Stromfluss (Abb. 4.32). Mit dem Herauslösen der adsorbierten Moleküle wird die Blockade aufgehoben. Die Kurvenform ähnelt hier denen bei isolierten Poren, d. h. einer radialen Diffusion. Dies wurde auch bei kurzen Eintauchzeiten in die Porphyrinlösungen, die zu einer geringen Porenzahl führten, beobachtet. Es lassen sich also mit HCl oder Ethanol die blockierten Poren wieder öffnen und der ursprüngliche Zustand wieder herstellen.

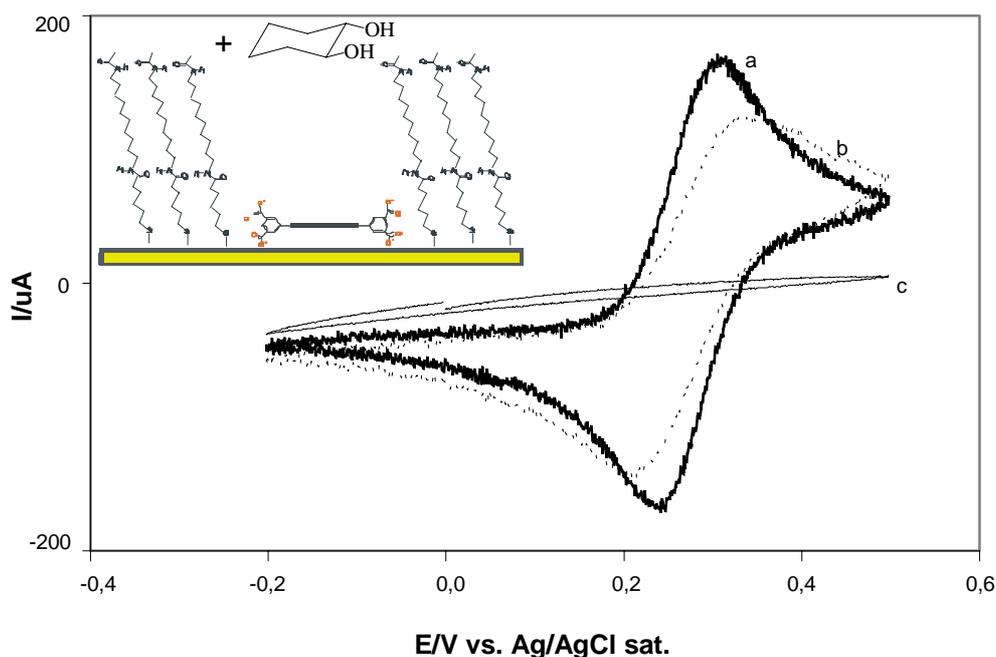


Abb. 4.31: Zyklische Voltammogramme von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (1mM): a) An einer blanken Goldelektrode; b) an einer mit Porphyrin **1** ( vier Tage Eintauchzeit ) und Diamid **29** ( 24 h Eintauchzeit ) beschichteten Elektrode und c) an einer wie in b) beschichteten Elektrode nach Eintauchen in einer 0,5 M wässrigen Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol für 1 h . Leitsalz 1 M KCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s

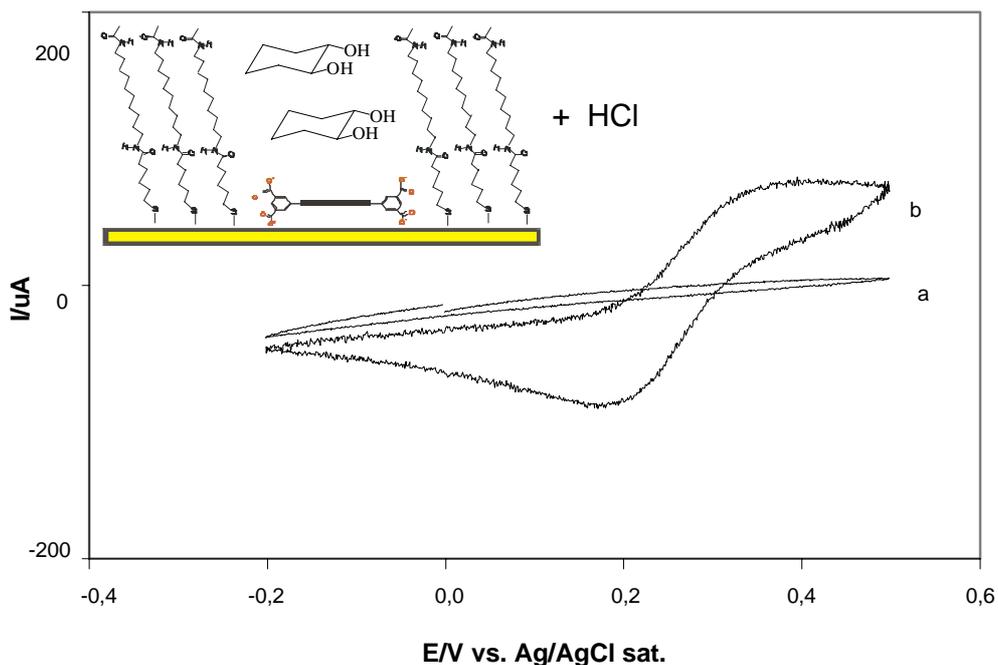


Abb. 4.32: Zyklische Voltammogramme von  $K_3[Fe(CN)_6]$  (1mM) an mit Porphyrin **1** ( vier Tage Eintauchzeit ) und Diamid **29** ( 24 h Eintauchzeit ) beschichteten Elektroden: a) nach Eintauchen in eine 0,5 M wässrige Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol für 1 h und b) nach 5 min Eintauchen in eine HCl Lösung pH = 2. Leitsalz 1 M KCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s

Diese unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich nur damit erklären, dass *trans*-1,2-Cyclohexandiol in die Poren eindringen kann und dort im Fall der *ex-situ* Behandlung immobilisiert wird. Bei der *in-situ* Adsorption in der Messzelle erfolgt zwar eine Einlagerung in die Poren, es kommt aber zu keiner Immobilisierung und die Substanzen können jetzt leicht herausgewaschen werden.

Bei der Verwendung des *cis*-Diastereomers von 1,2-Cyclohexandiol ließ sich keine vollständige Blockade des Stromes erreichen (Abb. 4.33). Es wurden unsymmetrische Voltammogramme mit kaum erkennbaren weit auseinanderliegenden Stromspitzen erhalten. Die Fläche ist gegenüber den Voltammogrammen der blanken Elektroden stark verkleinert. Da der Kurvenverlauf eher auf eine Dominanz der radialen Diffusion schließen lässt, ist entweder die Zahl der zugängigen Porenstellen oder ihr Durchmesser kleiner als bei den perforierten Elektroden, die nicht mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol behandelt worden sind. Die Moleküle könnten also in die Poren dringen und werden dort von den Redoxmolekülen verdrängt.

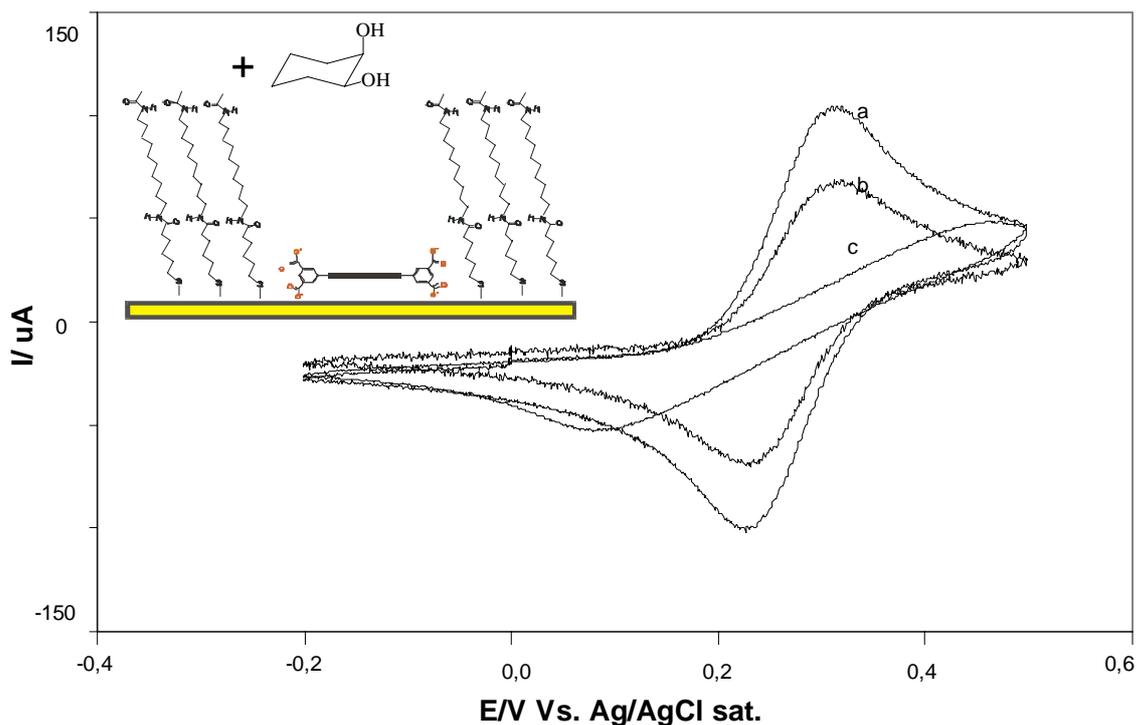
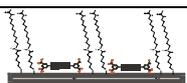
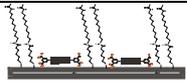


Abb. 4.33: Zyklische Voltammogramme von  $K_3[Fe(CN)_6]$  (1mM): a) An einer blanken Goldelektrode; b) an einer mit Porphyrin **1** ( vier Tage Eintauchzeit ) und Diamid **29** ( 24 h Eintauchzeit ) beschichteten Elektrode und c) an einer wie in b) beschichteten Elektrode nach Eintauchen in einer 0,5 M wässrigen Lösung von *cis*-1,2-Cyclohexandiol für 1 h . Leitsalz 1 M KCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s

Die Strompeaks, ihre Abstände und die Flächen aller Zyklovoltammogramme sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Zyklovoltammogramme von  $K_3[Fe(CN)_6]$  der beschriebenen Systeme. Die Fläche unter den Kurven ist jeweils auf das Zyklovoltammogramm der blanken Elektrode (100%) bezogen.

Oberflächensystem	$\Delta E_p / V$	$i_p^{an} / \mu A$	$i_p^{kat} / \mu A$	Fläche $\Gamma / \%$
Au unbedeckt	0,066	170	-170	100
Au + Porphyrin <b>1</b> (2h) + Diamid <b>29</b> (24h) 100mV/s	0,140	60	-95	48
Au + Porphyrin <b>1</b> (96h) + Diamid <b>29</b> (24h) 100mV/s	0,126	125	-140	85
 + <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol + HCl	0,187	75	-88	56
 + <i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol	0,374	47	-52	28

## 4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Auch das Fluoreszenzexperiment mit **MnTypP** wurde an mit Porphyrin **1** und Diamid **41a** bedeckten Elektroden angewendet, die zuvor 1 h in eine 0,5 M wässrige Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol eingetaucht wurden. Hierfür wurde die auf diese Weise mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol behandelte Elektrode in eine  $10^{-5}$  M Lösung von Porphyrin **MnTypP** getaucht und die Fluoreszenz durch die Küvette vermessen. Auch nach 60 min Eintauchzeit in die Lösung des Metalloporphyrins, konnte die Fluoreszenz von Porphyrin **1** in fast unveränderter Intensität detektiert werden (Abb. 4.34).

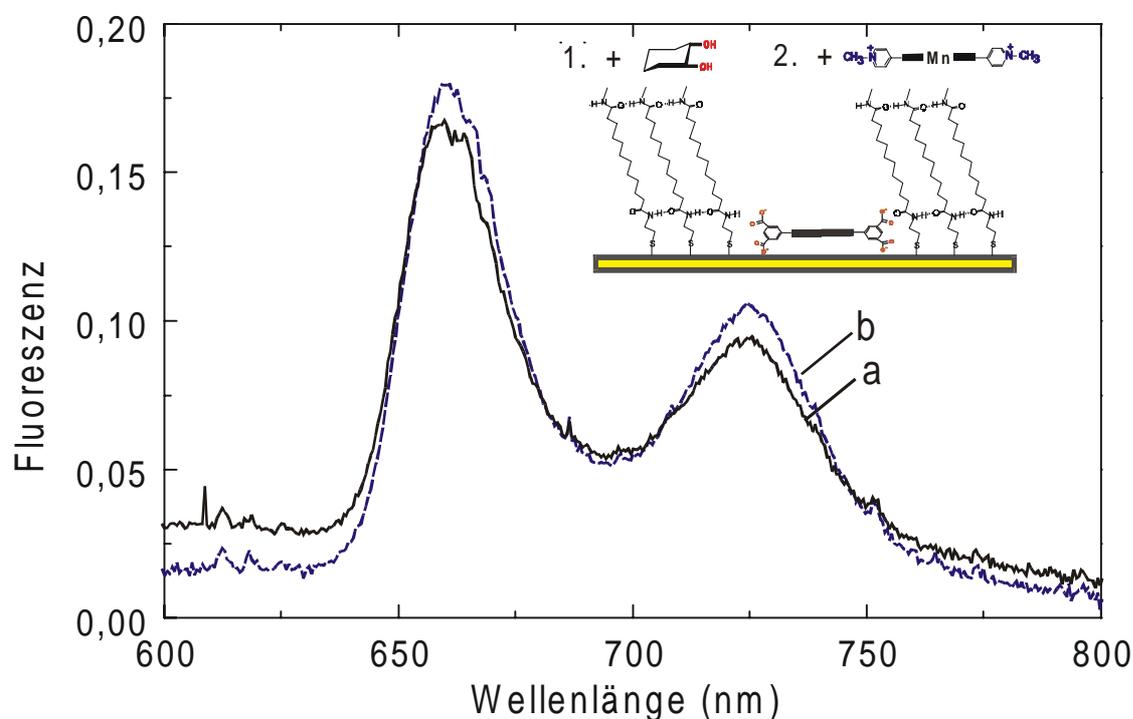


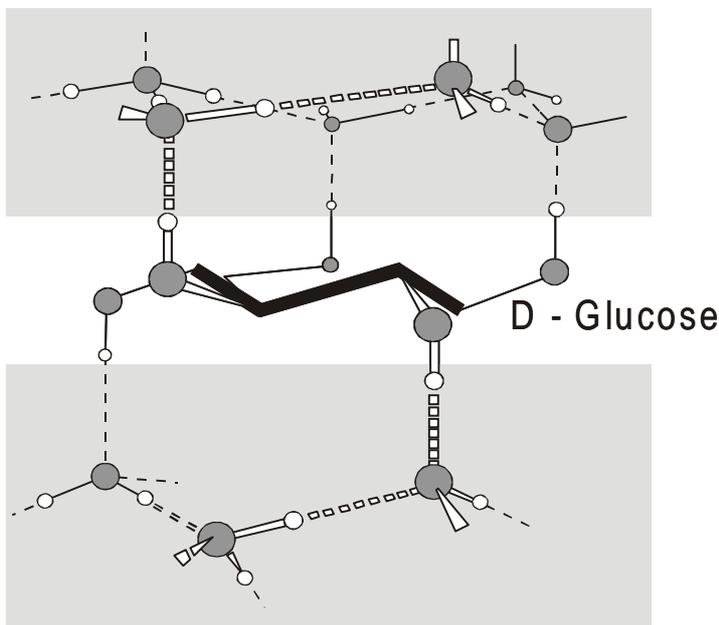
Abb. 4.34: Fluoreszenzspektren von Porphyrin **1** in einem gemischten Monofilm aus **1** und **41a** auf Gold, der für 1h in eine wässrige 0,5 M Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol eingetaucht wurde. a) vor Zugabe von **MnTypP** und b) 30 min danach. ( $\lambda_{\text{EX}}=514$  nm)

Die Heterodimerisation von **1** und **MnTypP**, die in Abwesenheit von Cyclohexandiol in wenigen Minuten erfolgte und zur vollständigen Fluoreszenzlöschung geführt hatte, wird also durch die Einlagerung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol verhindert.

## 4.6 Diskussion

Der Ionentransport durch die Lücken der Membranen aus Porphyrin **1** und den Diamiden **41a** und **29** wurde vollständig unterbrochen, wenn die Elektrode in eine Lösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol getaucht worden war. In weiteren analogen Experimenten, die in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, zeigten diesen Effekt auch cyclische Moleküle mit zwei hydrophilen Substituenten wie *trans*-1,2-Cyclohexandiamin, Tyrosin und Brenzcatechin<sup>53,130</sup>. Gemeinsam ist diesen Verbindungen, dass sie aus sechsgliedrigen Ringen bestehen und als Amphiphile mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Kante (Kantenamphiphil) beschrieben werden können. Der Blockadeffekt ist stereoselektiv und wird z. B. nicht bei *cis*-1,2-Cyclohexandiol mit einer *axialen* Hydroxygruppe beobachtet. Offenkettige Verbindungen und Cyclopentanderivate ergaben keinerlei Blockade. Es stellt sich die Frage, warum die Blockademoleküle der Auflösung durch das angrenzende wässrige Medium tagelang widerstehen und nicht durch das Wasser herausgelöst werden.

Eine Pore hat eine Oberfläche von etwa 4 nm<sup>2</sup> und eine Tiefe von ca. 2 nm. Die Physisorption der in Wasser gelösten Verbindungen findet also in einem mit Wasser gefüllten Volumen von ca. 8 nm<sup>3</sup> statt. Computersimulationen ergaben an hydrophoben Grenzflächen immobilisierte Wasserstrukturen mit einer Dicke von 3-4 Schichten<sup>131,132</sup>. Eine Aneinanderreihung von 7-9 Wassermolekülen würde von einer Porenwand zur anderen reichen. In Abwesenheit der Blockademoleküle reicht die Beweglichkeit der Wassermoleküle aber offensichtlich noch aus, um einen Ionentransport zu ermöglichen. Erst die Integration der Amphiphile führte unter Bildung eines Kokristalls zu



4.35 Modell eines in die Eisstruktur eingelagerten Glucosemoleküls

einer vollständigen Immobilisierung der eingelagerten Wassermoleküle („ice cube“). Das Kantenamphiphil muss die passenden strukturellen und stereochemischen Voraussetzungen aufweisen, die zur Einlagerung in die Membran und die hexagonale Wasserstruktur nötig

sind<sup>133</sup> (Abb. 4.35). Cyclohexanverbindungen mit äquatorialen, vicinalen Hydroxygruppen erfüllen diese Bedingungen. In der resultierenden Struktur wären die Wasser- und die Blockermoleküle so stark fixiert, dass kein Austausch mit angrenzendem Wasser möglich wird (Abb. 4.36). Die Zugabe von Ethanol führt zu einer raschen Auflösung der starren Struktur.

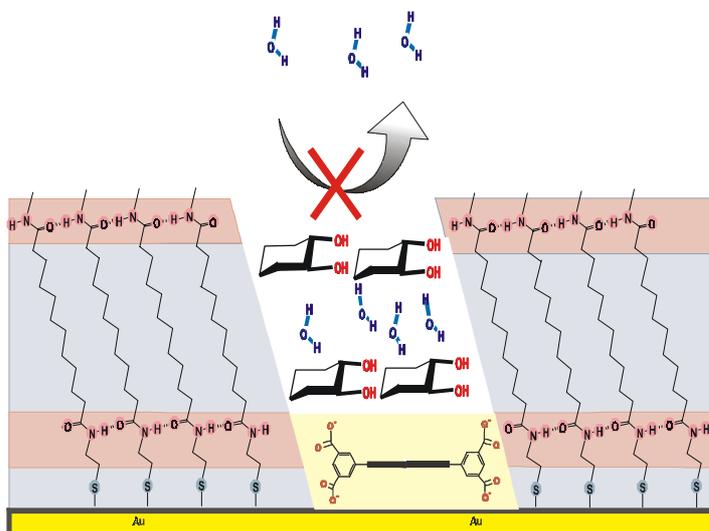


Abb. 4.36: SAM aus Porphyrin **1** und Diamid **41a**. Adsorbiertes *trans*-1,2-Cyclohexandiol diffundieren nicht in die angrenzende Lösung.

Durch die Blockade von *trans*-1,2-Cyclohexandiol in der Membranpore kann das in die Pore passende Porphyrin **MnTypP** nicht dort hineindiffundieren.

Das breitere Porphyrin **Mn-8** mit einem Durchmesser von ca. 30 Å statt 20 Å kann auch ohne den Zusatz des Diols nicht an das Porphyrin am Boden gelangen, wenn die Porphyrine von einer SAM aus Mercaptodiamiden umgeben werden (vgl. Abschn. 4.3.7). Erst bei einer SAM von ODT wird die Löslichkeit beobachtet. Dies zeigt, dass bei ausreichender Fluidität eine Größendiskriminierung zwischen **MnTypP** und **Mn-8** nicht mehr realisiert werden kann. In den IR-Spektren wird die dramatische Zunahme an Fluidität bei der Perforation einer ODT Monoschicht deutlich. Reine Kohlenwasserstoffe knicken an den Rändern ab. Der hohe Perforationsgrad, der einen großen Anteil an Randbereichen mit sich bringt, liefert keinerlei Selektivität in Bezug auf die Größe der Gastmoleküle. Darin unterscheidet sich das System aus Porphyrinen und Alkanthiolen von dem System der Cyaninfarbstoffe und Octadecylsilane von Sagiv<sup>45,46</sup>. Bei Diamiden ist die ohnehin niedrige Packungsdichte durch Perforation weniger beeinträchtigt. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die Amidwasserstoffbrückenbindungen die entstandenen Randbereiche stabilisieren. Die poröse Membran hat an den Randbereichen annähernd die gleiche Steifheit wie in inneren Bereichen.

#### 4.7 Monoschichten von Mercaptoporphyrinen

Die Porphyrine **Zn-21** und **22** wurden für die kovalente Fixierung an Goldoberflächen synthetisiert. Ihre Platzbeanspruchung sollte aufgrund der Substitution in Parastellung größer sein als die von meta oder ortho substituierten analogen Porphyrinen. Damit sind auch kleinere Oberflächenbedeckungen zu erwarten<sup>134,135</sup>. Eine zum Gold parallel ausgerichtete Stellung wird ermöglicht, wenn alle vier Alkylketten über ihre Schwefelgruppen an Gold binden.

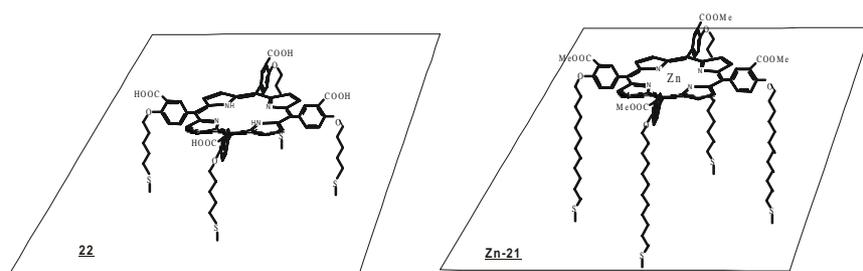


Abb. 4.37: Ausdehnung von Tetraphenylporphyrinen auf Gold mit *para*- bzw. *meta*-substituierten Mercaptoalkylgruppen.

Porphyrin **Zn-21** kann aus Chloroform und **22** aus wässriger Lösung durch 24 h Self-Assembly auf Gold binden. Im Gegensatz zur Physisorption von **1** auf Gold können die Mercaptoporphyrine aus wesentlich stärker verdünnten Lösungen von  $10^{-6}$  M gebunden werden. Im UV/Vis-Spektrum von **22** lässt sich eine sehr starke bathochrome Verschiebung von 419 nm des Monomeren in Lösung auf 444 nm der goldgebundenen Form erkennen (Abb. 4.38).

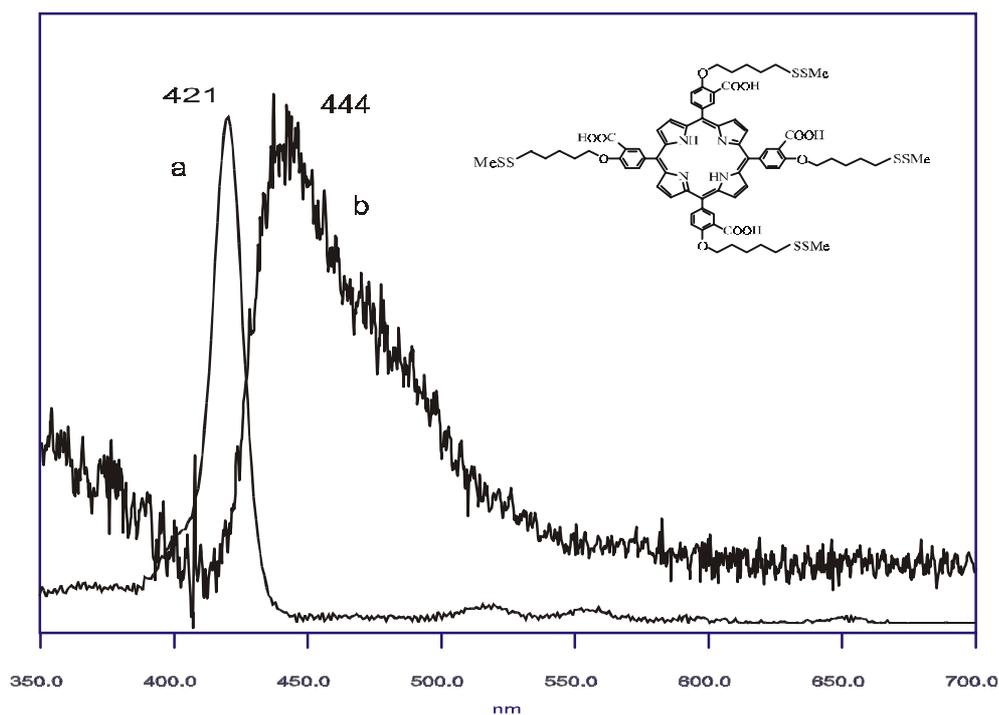


Abb. 4.38: Normierte UV/Vis-Spektrum von **22** in Wasser/Ethanol  $c=10^{-6}$  M (a) und auf Gold (b).

Für **Zn-21** wurden vergleichbare Verschiebungen beobachtet. Die für diesen Effekt verantwortlichen lateralen Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinen sprechen dafür, dass jeweils alle vier Schwefelgruppen für eine feste Verankerung sorgen und keine Neigungen der Moleküle auftreten.

Die auf Goldelektroden adsorbierten Zinkporphyrine lassen sich mithilfe der zyklischen Voltammetrie detektieren (Abb. 4.39). Zwei reversible Peaks bei 837 und 1157 mV entsprechen den Oxidationspotentialen des Porphyrinrings. Ein Zinkporphyrin wurde verwendet, weil die Oxidationspotentiale der Radikalbildung hier bei relativ niedrigen Werten liegen<sup>136</sup>, das entsprechende apo-Porphyrin ist nicht detektierbar. Die Kurven verändern ihr Aussehen auch nach dem Durchführen mehrerer Zyklen nicht merklich. Im Bereich außerhalb der Redoxpeaks ist der kapazitive Strom durch die Beschichtung mit den Porphyrinen gegenüber einer blanken Elektrode verkleinert. Der relativ niedrige Spitzenpotentialabstand mit  $\Delta E_p = 45$  mV für den ersten Redoxvorgang ist charakteristisch für Zyklovoltammogramme von oberflächengebundenen redoxaktiven Systemen<sup>137,138,139</sup>.

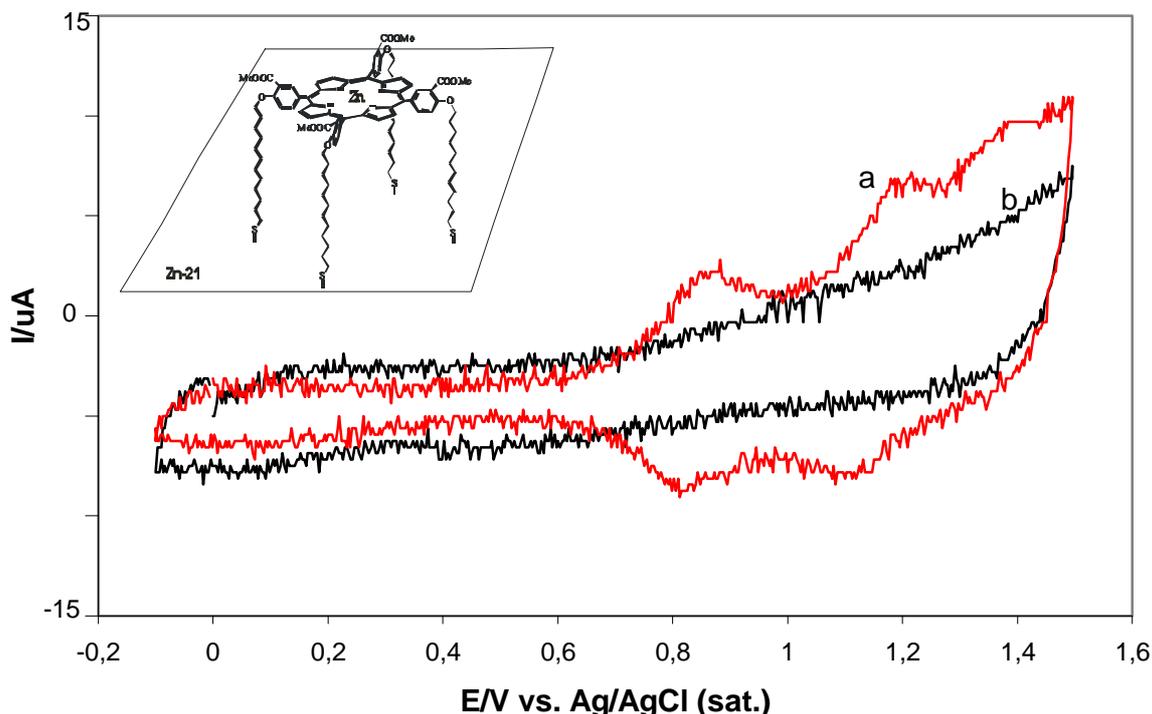


Abb. 4.39: Zyklische Voltammogramme in Methylenchlorid von Porphyrin **Zn-21** auf einer Goldelektrode, (a). Zur Bestimmung der Oberflächenbedeckung  $\Gamma$  ist zusätzlich das Voltammogramm einer blanken Elektrode abgebildet, (b). Leitsalz: Tetrabutylammoniumperchlorat. Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s

Quantitativ lässt sich die elektroaktive Spezies auf der Elektrodenoberfläche durch die Integration der umgesetzten Ladung ( $Q$ ) unterhalb eines Einelektronenoxidationspeaks berechnen.

Sie entspricht der Fläche, die von den Kurven der bedeckten und unbedeckten Elektrode beim ersten Oxidationspeak eingeschlossen wird. Die Oberflächenkonzentration der Porphyrine  $\Gamma$  ergibt sich aus der Beziehung

$$\Gamma = Q/nFA$$

Die mit Porphyrinen bedeckte Elektrodenfläche  $A$  beträgt  $0,5 \text{ cm}^2$ . Daraus resultiert ein Wert von  $\Gamma = 0,97 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ . In der Literatur finden sich vergleichbare Werte, bei Systemen, in denen Metalloporphyrine über 4-Mercaptopyridin durch axiale Ligandenbindung an Gold fixiert werden<sup>140</sup>. Die hierbei ermittelten Werten liegen bei  $\Gamma = 0,81 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  also bei etwas niedrigerer Packungsdichte. Die Oberflächenrauigkeit ist in diesen Berechnungen vernachlässigt worden, allerdings zeigt es sich, dass auf glattem Mica-Gold wesentlich höhere Bedeckungen erreicht werden als auf Gold-bedampften Elektroden<sup>2</sup>. In senkrecht zur Goldoberfläche ausgerichteten Schichten von Kobalt-*meso*-tetrakis(4-pyridyl)porphyrinen wurde eine Oberflächenkonzentration von  $3,3 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  berechnet<sup>1</sup>, dies bekräftigt, dass Porphyrin **Zn-21** in dichter Packung flach auf die Goldoberfläche gebunden ist.