

## 5. Strukturierung auf kolloidalen Goldoberflächen

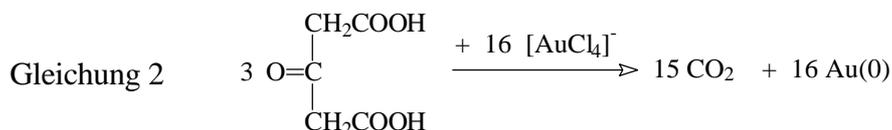
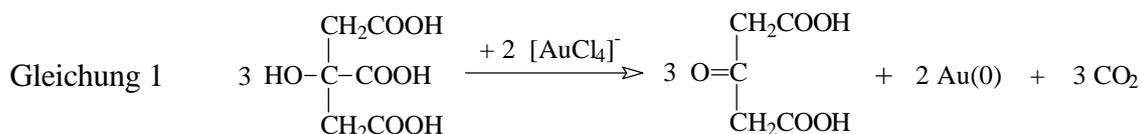
Hochdisperse Formen von metallischem Gold mit Partikeldurchmessern von 1 nm-1  $\mu\text{m}$  weisen gegenüber dem makroskopischen Zustand (bulk) einen um mehrere Zehnerpotenzen erhöhten Anteil an Oberflächenatomen auf. Bei einem Partikeldurchmesser von 10 nm stehen bereits 10 % aller Goldatome als Unterfläche für eine bedeckende SAM zur Verfügung, 1 mL einer  $10^{-3}$  M Lösung entspricht dann bereits einer SAM-Oberfläche von  $46 \text{ cm}^2$ .

Rubinrote wässrige Goldsole wurden erstmals von Faraday mittels Reduktion von Goldchlorid durch weißen Phosphor erhalten<sup>141</sup>, weitere häufig angewandte Methoden sind die Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  durch Natriumcitrat<sup>142</sup>, Alkohol<sup>143</sup>, Formaldehyd<sup>144</sup>, Hydroxylamin<sup>145</sup> oder Hydrazin<sup>146</sup>. Die unterschiedlichen Herstellungsverfahren entscheiden dabei sowohl über die Stabilität wie auch das Löslichkeitsverhalten der Nanopartikel<sup>147</sup>. Die kolloidalen Dispersionen müssen in jedem Fall vor einer weiteren Agglomeration bewahrt werden, entweder durch das Dispersionsmittel selbst oder eine umhüllende Schutzschicht. So bildet sich zum Beispiel bei dem mit Natriumcitrat reduzierten Goldsol eine elektrische Doppelschicht aus Citratanionen und den Metallkationen aus, die zu einer verstärkten Coulombabstoßung zwischen den Partikeln beiträgt<sup>148</sup>. Substituiert man die adsorbierten Anionen durch ungeladene Adsorbate, entfällt dieser stabilisierende Effekt und die Partikel agglomerieren. Dies konnte mit dem Austausch von Citrationen gegen Pyridin gezeigt werden<sup>149</sup>. Neben der elektrostatischen Stabilisierung kann auch eine sterische Stabilisierung durch Adsorption von Polymeren z. B. Poly(vinylpyrrolidon) PVP<sup>150</sup>, Dendrimeren<sup>151</sup> oder Amphiphilen<sup>152</sup> erreicht werden. Kontrolliertes Wachstum wurde durch Einkapselung des Goldsalzes in inverse Mizellen aus Cetyltrimethylammoniumbromid oder Pentaethylenglykoldodecylether und anschließende photochemische Reduktion erreicht<sup>153</sup>, in jüngster Zeit haben sich dafür besonders laserphotolytische Reduktionen in Gegenwart von Block-Copolymeren<sup>154</sup> bewährt. Die Stabilität der Kolloide gegenüber ihrer Tendenz zur Koagulation kann darüber hinaus durch die Gegenwart von Liganden merklich erhöht werden, so lassen sich hochstabile isolierbare umhüllte Kolloide durch Zusatz von wasserlöslichen Phosphanen zu mit Citrat reduziertem Gold erhalten<sup>155</sup>. Auch Goldcluster mit Partikeldurchmessern deutlich unter 2 nm lassen sich in dispersiver Form gewinnen, zum Beispiel liefert die Reduktion von Chloro(triphenylphosphan)gold  $\text{AuCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  mit Diboran den Phosphan-stabilisierten Cluster  $\text{Au}_{55}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_{12}\text{Cl}_6$ <sup>156,157</sup>. Clusterartige Partikel mit einer Größe von 1-3 nm lassen sich nach einer von *Brust* entwickelten Methode bei Phasentransfer durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Alkanthiolen erzeugen<sup>158</sup>. Die Reduktion erfolgt meist im Zwei-

phasensystem Wasser/Toluol. Etwa 110-4800 Goldatome bilden jeweils einen Cluster meist in Form eines abgestumpften Oktaeders aus. Durch Laserdesorptionsionisationsmassenspektroskopie (LDI-MS) ließen sich Fraktionen bevorzugter Partikelgrößen identifizieren, bei denen die Goldatome in sogenannten magischen Zahlen vorlagen, die stets Clustern mit abgeschlossenen Atomschalen entsprechen<sup>159</sup>. Über die Variation der molaren Verhältnisse zwischen Aurat und Thiol kann die mittlere Teilchengröße kontrolliert werden<sup>160</sup>.

Für die Herstellung von Goldkolloiden, die als Unterphase für Monoschichten dienen können, haben sich besonders die Citratmethode und die Methode von Brust hervorgehoben. Diese Methoden sind auch in dieser Arbeit angewendet worden und die erhaltenen Partikel werden im weiteren als „*Citrat-Kolloide*“ bzw. „*Brust-Cluster*“ bezeichnet.

Bei der Citratmethode wird eine wässrige Lösung von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  in der Siedehitze von im Überschuss zugesetzten Natriumcitrat reduziert (Gleichung 1 und 2). Die Konzentration an Gold beträgt in diesen rotfarbenen Solen etwa  $10^{-3}$  M, ein Koagulieren von Gold ist auch nach wochenlangem Stehenlassen nicht zu beobachten.



Die Bedeckung der auf diese Weise erhaltenen Goldoberflächen mit Monoschichten kann durch die Zugabe von Alkanthiolen in wässrig/alkoholischen Medien erreicht werden. Mercaptophenole wie p-Dimercaptobenzol<sup>161</sup>, p-Mercaptobenzoesäure<sup>162</sup> und aliphatische ω-Mercaptocarbon- und phosphonsäuren<sup>163</sup> auf *Citrat-Gold* sind eingehend untersucht worden. Die schwach gebundenen Citrationen werden dabei völlig von der Goldoberfläche verdrängt. Die kolloidalen Dispersionen sind trotz der Umhüllungen noch immer instabil und koagulieren beim Einengen des Dispersionsmittels.

Bei den *Brust-Clustern* sind organische Adsorbatschichten aufgrund des hohen Oberflächenanteils leichter charakterisierbar, dabei lassen sich insbesondere NMR- und IR-spektroskopische Methoden anwenden<sup>164,165</sup>. Die mit Alkanthiolen stabilisierten Partikel aggregieren nicht und sind somit ohne Probleme isolierbar und für verschiedene Lösungsmittel

geeignet. Die clusterartigen Partikel zeichnen sich andererseits durch einen hohen Grad an Krümmung bzw. eine große Zahl an durch Kanten abgegrenzten kleinen Flächen aus.

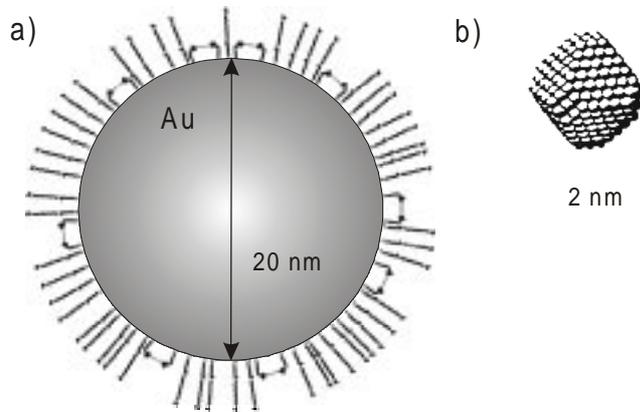


Abb. 5.1: Modifizierbare Oberflächen auf kolloidalem Gold unterschiedlicher Größen: a) Membranlandschaft von Tetraphenylporphyrinen und Alkandiamiden auf Citrat-Gold mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 14 nm; b) Nach der Methode von Brust hergestellter Cluster mit einem Durchmesser 2 nm.

Für den Aufbau komplexer aus größeren Sub-Einheiten zusammengesetzten Strukturen eignen sich daher die weniger gekrümmten ungestörten Oberflächen der großen *Citrat-Kolloide*.

Die Absorptionsspektren von Goldkolloiden sind durch eine intensive Plasmonbande charakterisiert, die aus einer kollektiven Oszillation der Leitungselektronen als Reaktion auf ein schwingendes äußeres elektromagnetisches Feld resultiert. Wenn die Größe sphärischer Partikel ( $>10$  nm) wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, lässt sich die Lage und Breite der Plasmonbande über die klassische Theorie von Mie bestimmen<sup>166,167</sup>. Hierbei hängt die Gesamtabsorption in einem mit isolierten Partikeln gefüllten Raum von der wellenlängenabhängigen relativen Dielektrizitätskonstanten des absorbierenden Mediums ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) und der relativen Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ( $\epsilon_m$ ) ab:

$$A = n \cdot d / \ln(10) \cdot 9 \cdot \epsilon_m^{3/2} \cdot V_0 \cdot \omega / c \cdot \epsilon_2 / [(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2]$$

(n= numerische Teilchendichte, d= Schichtdicke,  $V_0$ = Teilchenvolumen,  $\omega$  = Frequenz, c= Lichtgeschwindigkeit)

Die Absorption hat bei Dipolresonanz ein Maximum, das bei kolloidalem Gold bei etwa 520 nm liegt. Diese Bande ist bei geringen Teilchendichten unabhängig von der Teilchengröße.

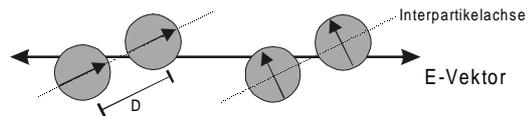
Bei höheren Teilchendichten verändert sich das wirksame elektrische Feld durch zusätzliche Polarisationen der umgebenden Partikel, wodurch sich das Maximum zu niedrigeren Energien verlagert.

Die Lage der Plasmonbande wird abhängig vom Teilchendurchmesser und die einfache Mie-Formel ist nicht mehr gültig. Es lässt sich anhand der UV/Vis-Spektren bei hohen Monodispersitäten die ungefähre Teilchengröße abschätzen.

$\lambda_{\max}$ [nm]	beobachtete Farbe	Teilchendurchmesser [nm]
510	gelbrot	4
513	rot	8
530	tiefrot	22
542	tiefrot	30
570	blau	100
590	violett	55

Tabelle 5.1: Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Bandenmaximum wässriger kolloidaler Goldsole

Bei aggregierten Partikeln spaltet sich das Absorptionsmaximum in zwei Peaks auf. Bei kurzen Abständen zwischen den Partikeln koppeln die resonanzfähigen Dipole parallel und senkrecht zur Interpartikelachse<sup>168</sup>.



Die Resonanz senkrecht zur Interpartikelachse entspricht etwa der des isolierten Partikels und verschiebt sich nur um wenige nm, während die Resonanz parallel zur Interpartikelachse zu etwa 710 nm verschoben ist. Somit lässt sich zum Beispiel die zunehmende Aggregation durch pH-Änderung mit Hilfe der Absorptionsspektren quantitativ untersuchen<sup>169</sup> (Abb. 5.2).

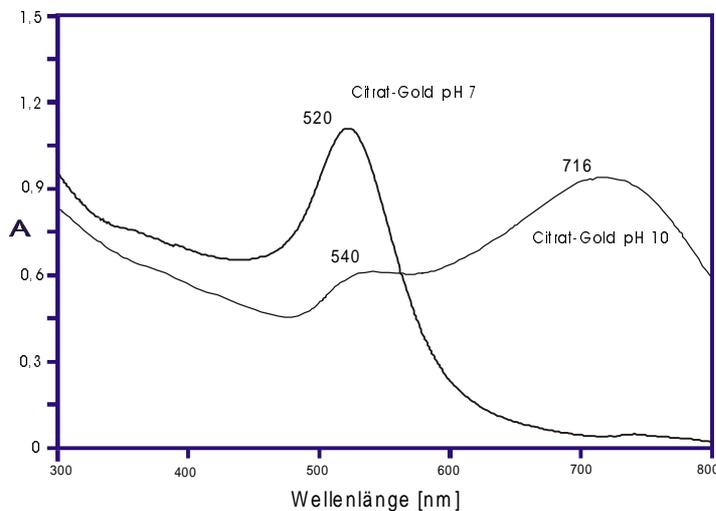


Abb. 5.2: Absorptionsspektrum von Goldkolloiden in Wasser bei pH7 und pH 10. Erhöhung des pH führt zur Aggregation, was durch eine Aufspaltung der Plasmonbande von 520 nm in ein Bandenpaar von 530 und 680 nm zu erkennen ist.

## 5.1 Alkanthiole auf kolloidalem Gold

IR-Spektren von Alkanthiolen auf *Brust-Clustern* wurden von Hostetler untersucht<sup>170</sup>. Es zeigte sich, dass die Thiole bereits bei einer Kettenlänge von nur 6 C-Atomen in einer quasi kristallinen Anordnung auf dem Gold orientiert waren. Für die antisymmetrische CH<sub>2</sub>-Valenzschwingung fanden sich auf Goldclustern für sämtliche Kettenlängen Werte um 2918 cm<sup>-1</sup>, wie es für kristalline *all-anti* Konformationen zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu wird dieser Wert bei zweidimensionalen SAMs erst ab einer Kettenlänge von 16 C-Atomen beobachtet. Bei kürzeren Ketten liegen die Valenzschwingungsbanden der Methylengruppen aufgrund von *gauche* Defekten bei etwas höheren Wellenzahlen. Die Tatsache, dass das kristalline Verhalten auf *Brust-Clustern* schon bei wesentlich kürzeren Ketten erreicht ist als auf flachen Oberflächen, widerspricht der Erwartung, dass die hohe Krümmung der kleinen Partikel die Ordnung stört. Der Grund liegt in der mehr als doppelt so hohen Packungsdichte, die die Clusteroberfläche gegenüber der planaren Oberfläche bietet, bedingt durch ihren hohen Anteil von Goldatomen an Kanten- und Eckplätzen. So ergeben thermogravimetrische Experimente 68% Bedeckung (bezogen auf die Zahl der Bindungsstellen), während die zweidimensionale Oberfläche nur zu 33% bedeckt wird<sup>110</sup>.

Die Modifikation *Citrat-Kolloide* wurde durch Zugabe der wässrigen Sole zu Lösungen von Octadecanthiol (ODT) in Ethanol erreicht, das lose gebundene Natriumcitrat wurde durch Zentrifugieren und Waschen entfernt. Die Löslichkeitseigenschaften veränderten sich durch die Hydrophobisierung und Stabilisierung der Oberfläche. Die modifizierten Kolloide waren in Chloroform und Toluol löslich und aggregierten nicht beim Einengen des Lösungsmittels.

In den IR-Spektren der kolloidalen Systeme findet sich die antisymmetrische CH<sub>2</sub>-Schwingung bei 2918 und die symmetrische Bande bei 2849 cm<sup>-1</sup>, in KBr-Preßlingen von Octadecanthiol liegen diese Werte mit 2919 und 2850 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.3). Diese auffallend niedrigen Werte weisen auf Methylengruppen, die überwiegend in *all-trans* Konformation angeordnet sind. Im Wellenzahlbereich zwischen 1500 und 1400 cm<sup>-1</sup> erscheinen die Scherenschwingungen der Methylengruppen (Abb. 5.4). Scherenschwingungen in der Nachbarschaft von *gauche* Konformationen,  $\delta_g$ , finden sich bei etwa 1460 cm<sup>-1</sup>, Schwingungen bei *all-trans* ständigen Konformationen,  $\delta_t$ , etwas höher bei ca. 1468 cm<sup>-1</sup>.

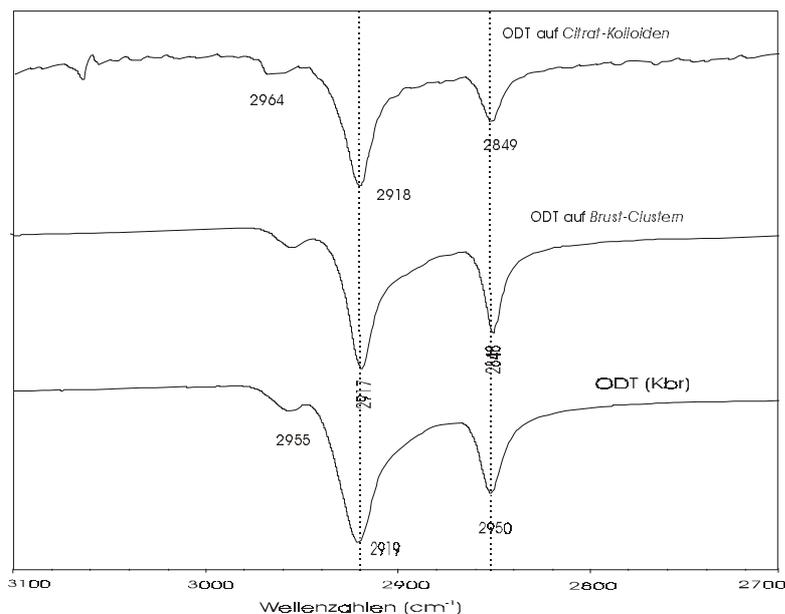


Abb. 5.3: IR-Spektren von Octadecanthiol auf Goldkolloiden hergestellt nach der Citratmethode, nach der Methode von Brust und in kristalliner Form in einem KBr-Preßling. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben und der unterschiedlichen Verhältnisse Au/Thiol sind absolute Intensitäten nicht vergleichbar.

Die Banden bei 1468 bzw. 1469  $\text{cm}^{-1}$  für Octadecanthiol auf dem großen bzw. dem kleinen Goldpartikel sprechen jeweils für stark ausgeprägte *all-trans*-Scherenschwingungen.

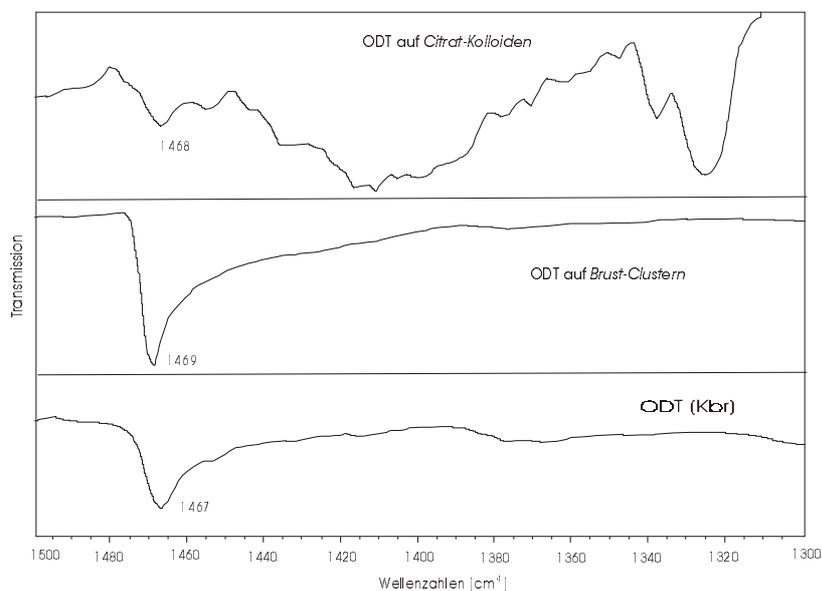
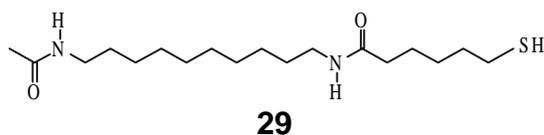


Abb. 5.4: IR-Spektren von Octadecanthiol auf Goldkolloiden hergestellt nach der Citratmethode, nach der Methode von Brust und in kristalliner Form in einem KBr-Preßling. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben und der unterschiedlichen Verhältnisse Au/Thiol sind absolute Intensitäten nicht vergleichbar.

Während sich anhand der IR-Spektren von ODT auf Goldkolloiden kein wesentlicher Unterschied in den Anordnungen der SAMs auf beiden Partikeltypen zeigt, liegen die Verhältnisse anders bei der Beschichtung mit dem Diamid **29**.



Die Herstellung der *Brust-Cluster* erfolgte durch eine Verdrängungsreaktion und nicht durch direkte Reduktion in Gegenwart von **29**. Dadurch lassen sich Veränderungen der Teilchengröße gegenüber den ODT-stabilisierten Clustern ausschließen<sup>165,171</sup>. Es wurden Octanthiol-stabilisierte Cluster verwendet, da ein Austausch von 75-100% bei der Verdrängung eines kurzkettigen Thiols gegen ein langkettiges beobachtet wurde<sup>172</sup>. Die *Citrat-Kolloide* hingegen wurden wie bereits beschrieben durch Verdrängung der Citrathülle hergestellt. Im Wellenzahlenbereich zwischen 3400 und 2700  $\text{cm}^{-1}$  sind neben den CH-Valenzschwingungen die NH-Valenzschwingungen zu beobachten, die in den Monoschichten der Kolloide stark verbreitert bei 3278 und 3290  $\text{cm}^{-1}$  liegen (Abb. 5.5).

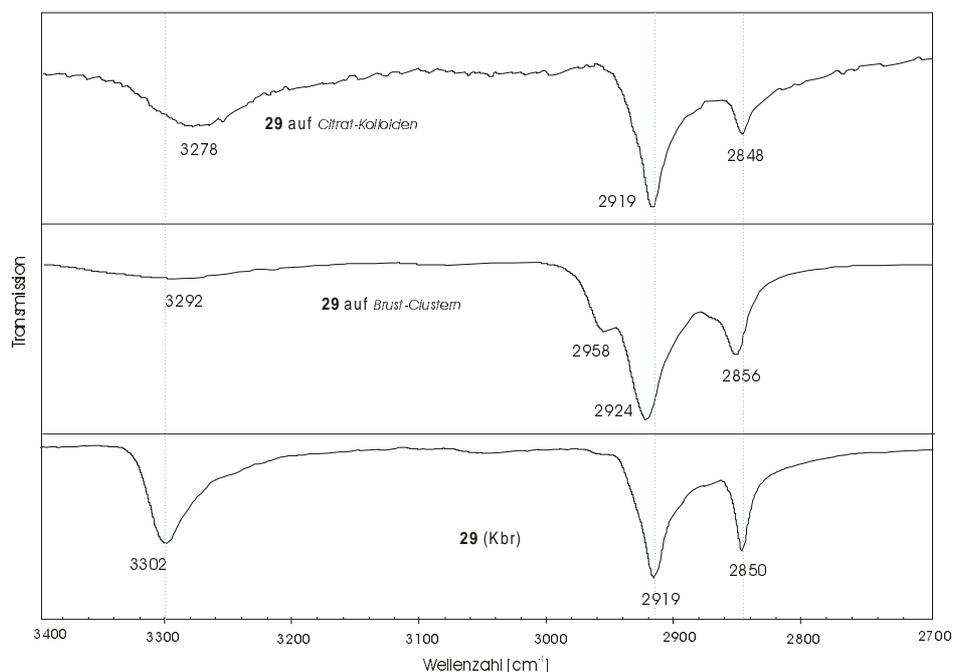


Abb. 5.5: IR-Spektren von Amid **29** kolloidalen Goldoberflächen. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben und der unterschiedlichen Verhältnisse Au/Thiol sind absolute Intensitäten nicht vergleichbar.

Die starken Verschiebungen der symmetrischen bzw. antisymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen für die *Brust-Cluster* bei 2856 und 2924  $\text{cm}^{-1}$  zeigen, dass die Alkanthiole nicht in einer dichten Packung angeordnet sind. Auch bei einem nur mit Octanthiol stabilisierten Cluster liegen diese Werte deutlich niedriger. Die kleineren Wellenzahlen auf den *Citrat-Kolloiden* von 2848 und 2919  $\text{cm}^{-1}$  zeigen aber, dass hier der Grad an Kristallinität fast

dem des KBr-Preßlings gleichkommt. Dies bestätigt sich auch bei Betrachtung der unterschiedlichen Bandenlagen im Bereich zwischen  $1700$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.6). In KBr-Preßlingen von **29** liegt die Amid I Bande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$ , die Amid II Bande bei  $1536\text{ cm}^{-1}$ . Auf beiden Oberflächensystemen findet man diese Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auf dem *Citrat-Kolloid* liegen die Banden bei  $1642$  und  $1542\text{ cm}^{-1}$ , die Verschiebung fällt nicht so stark aus wie bei dem *Brust-Cluster*, mit  $1648$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Die *all-trans*-Scherenschwingung von **29** tritt nur im KBr-Preßling bei  $1472\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  von **29** auf dem kleinen Kolloid liegt dagegen genau im Bereich der *gauche*-Scherenschwingung  $\delta$ . Auf dem *Citrat-Kolloid* lässt sich keine Scherenschwingung zuordnen.

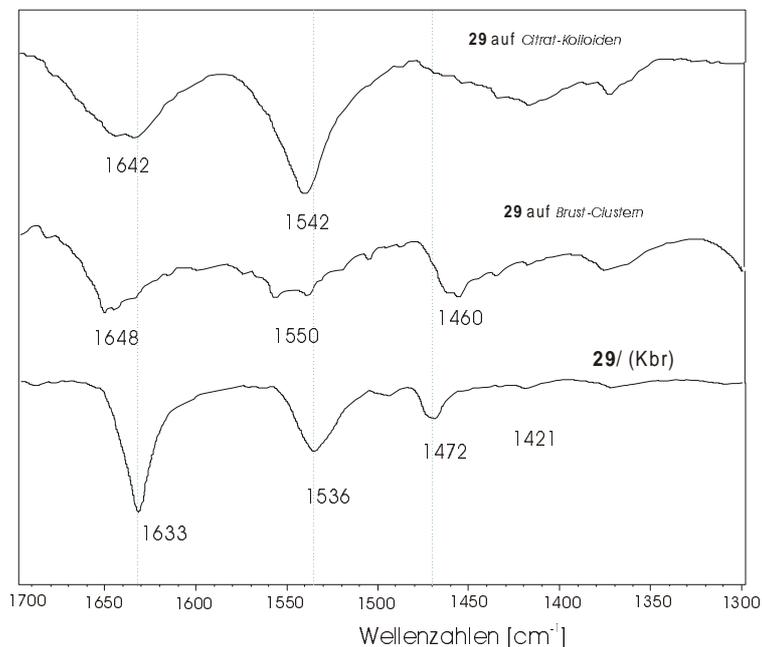


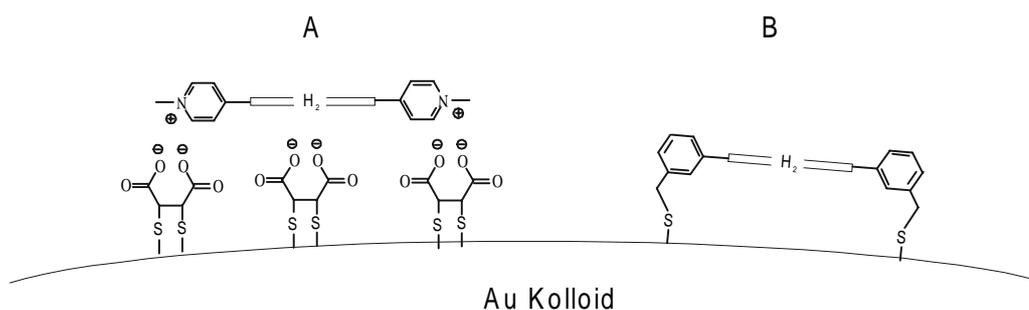
Abb. 5.6: IR-Spektren von Amid **29** auf kolloidalen Goldoberflächen. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben und der unterschiedlichen Verhältnisse Au/Thiol sind absolute Intensitäten nicht vergleichbar. Optimierte Intensitäten entsprechen unterschiedlichen Skalen.

Im Gegensatz zu den einfachen Alkanthiolen nimmt also bei den Mercaptodiamiden die Kristallinität in der Reihenfolge KBr-Preßling, *Citrat-Kolloid*, *Brust-Cluster* ab, vor allem weil auf dem *Brust-Cluster* noch immer Octanthiol gebunden ist. Damit liegt eine gestörte Struktur aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen der beiden Komponenten vor.

## 5.2 Fixierung von Porphyrinen durch elektrostatische Bindung

Für die Bindung von Porphyrinen auf Goldkolloiden sind stärkere intermolekulare Bindungskräfte erforderlich. Die im vorausgegangenen Kapitel beschriebene Synthese ausgehend von der Adsorption eines Octacarboxylatoporphyrins ließ sich nicht auf eine kolloidale Unterphase übertragen, da **1** nicht irreversibel auf den Kolloiden haftete. Sowohl elektrostatische wie auch kovalente Bindungen sollten ihre Anwendung bei der Herstellung von Porphyrinschichten auf clusterartigen oder kolloidalen Goldunterphasen finden<sup>173</sup>. Für eine elektrostatische Bindung stehen kationische Tetrapyridinumporphyrine zur Verfügung. Sie lassen sich über Ankergruppen wie Mercaptobernsteinsäure<sup>175</sup> fixieren. Mercaptoamine<sup>174</sup> oder -pyridine könnten auf analoge Weise anionische Porphyrine binden, allerdings konkurriert hier der Stickstoff mit dem Schwefelatom um die Bindung an Gold. Für die direkte kovalente Bindung eignen sich Mercapto- oder Disulfanylporphyrine ihre Fixierung wird in Abschnitt 5.3 besprochen.

Die Goldkolloide wurden zum einen durch die Citratmethode hergestellt, mit dem Ziel auf möglichst großen Partikeln mit kleiner Krümmung Landschaften aufzubauen, und zum anderen durch die Brust-Methode, in der größere Gesamtoberflächen und bessere Stabilitäten erreichbar sind.

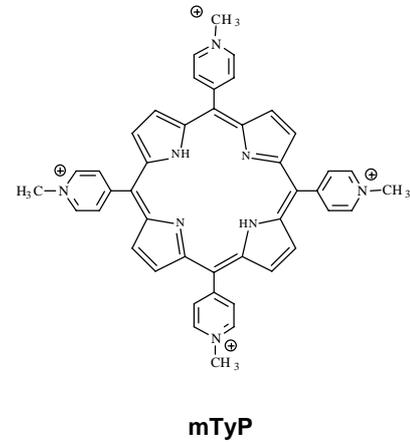


### 5.2.1 Elektrostatische Bindung an modifizierte Citrat-Goldkolloide

Um negative Ladungen fest auf die Kolloidoberfläche zu bringen, wurden die *Citrat-Kolloide* mit Dimercaptobernsteinsäure (MBS) modifiziert. Dies erfolgte durch Zutropfen der Kolloidlösungen zu MBS in Ethanol im Verhältnis  $M(\text{Au})/M(\text{MBS}) = 100/1$ . Die Plasmonbande ver-

schoß sich dabei nur um wenige nm zu längeren Wellenlängen. Zur Entfernung des überschüssigen Natriumcitrats wurden die Sole zentrifugiert und mit 1mM KBr Lösung gewaschen.

Wurden zu wässrigen Lösungen von *meso*-Tetra-(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrinen (**mTyP**) die mit MBS modifizierten Goldsole zugesetzt, wurde eine Fluoreszenzlöschung beobachtet. Eine vollständige Löschung war aber auch bei hohen Zusätzen an Goldsol nicht zu erreichen. Nach mehrfachem Zentrifugieren und Waschen war die Lumineszenz auf den Partikeln noch immer detektierbar und die abgetrennte Lösung frei von Monomeren.



Bei zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenz ergab sich für die Lebensdauer von **mTyP** auf dem Kolloid ein Wert von 2 ns, dagegen lag der Wert des Monomeren Porphyrins in Lösung bei 12 ns (Abb. 5.7). Im UV/Vis-Spektrum ist die Soret-Bande verbreitert und eine Rotverschiebung um 8 nm zu erkennen (Abb. 5.8).

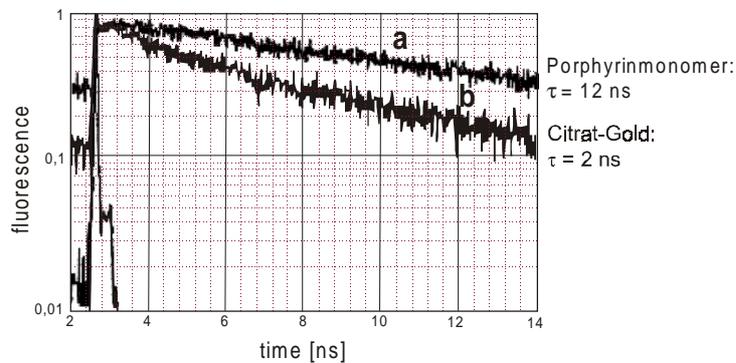
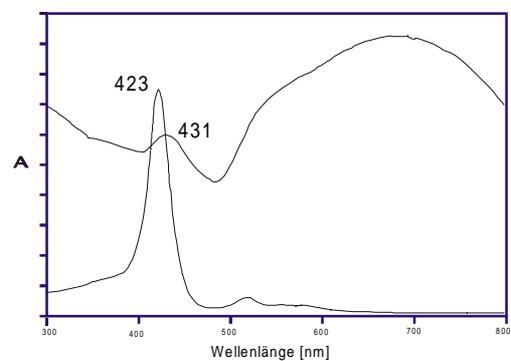


Abb. 5.7: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren des ungebundenen **mTyP** Monomer (a); Porphyrin auf 14 nm Citrat Au (b); ( $\lambda_{\text{EX}} = 420 \text{ nm}$ )

Abb. 5.8: UV/Vis-Spektren von **mTyP** in wässriger Lösung und in Suspension auf kolloidalem Citratgold (nachdem Citrat gegen Mercaptobernsteinsäure ausgetauscht wurde).



Damit treten deutliche Unterschiede zwischen freiem und goldgebundene, Porphyrin auf.

Die Zugabe von Mangan Tetrakis-(p-carboxyphenyl)porphyrin **MnTCP** zu den fluoreszierenden Partikeln in wässrigem Medium führte zu einer Löschung der Fluoreszenz auf ca. 1%. Eine geringe Restfluoreszenz verblieb auch bei Überschüssen von **MnTCP** (Abb. 5.9).

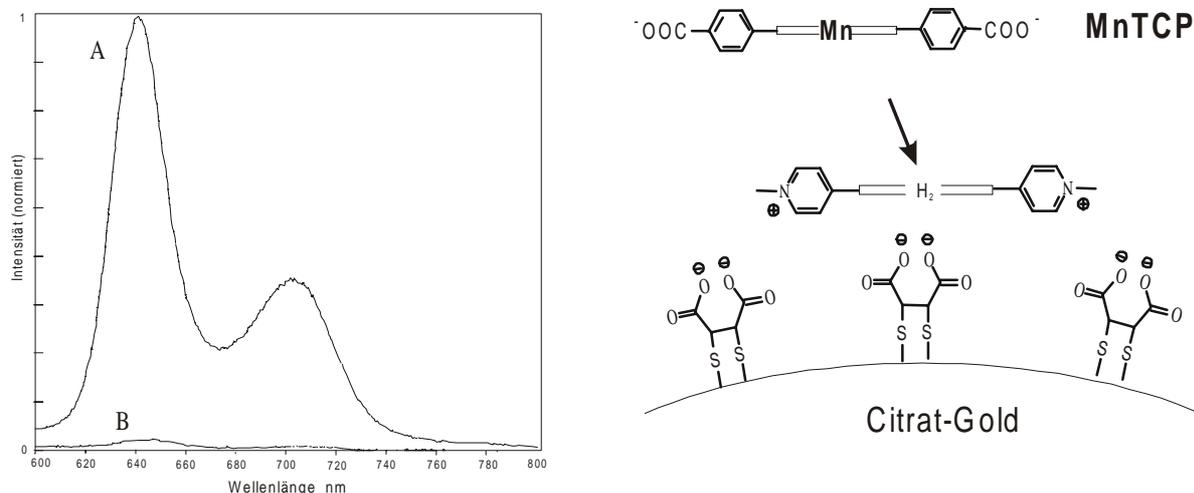


Abb. 5.9: Fluoreszenzspektren von **mTyP** auf Goldkolloiden, die mit Mercaptobernsteinsäure modifiziert wurden ( $\lambda_{\text{Ex}}=424$  nm). A) vor Zugabe von **MnTCP** und B) danach.

Wie im letzten Kapitel sollte auch hier bewiesen werden, dass das nichtfluoreszierende Heterodimer nicht von der Oberfläche abgelöst worden ist. Dazu wurden die Dispersionen nach der Zugabe des Lösers zentrifugiert. In den UV-Spektren konnte allerdings keine für **mTyP** charakteristische Bande gefunden werden (Abb. 5.10).

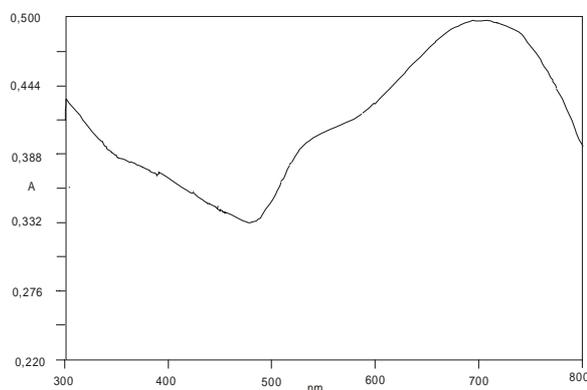
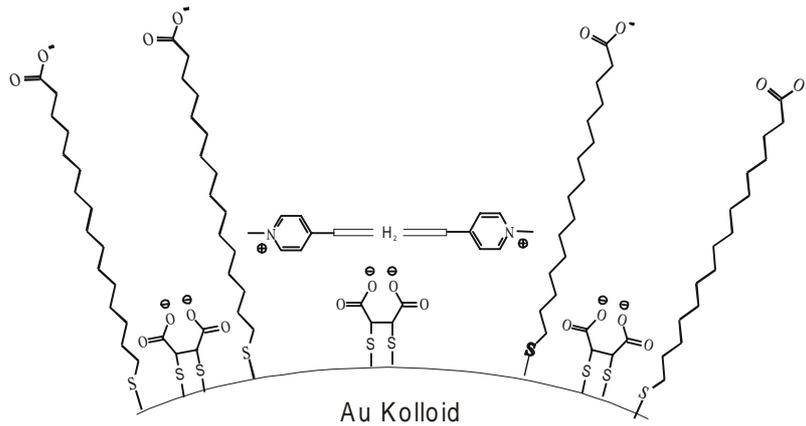


Abb. 5.10 UV/Vis-Spektrum der resdispertierten nicht-fluoreszierenden Sole nach dem Zentrifugieren

Durch eine folgende Self-Assembly mit einem langkettigen Alkanthiol sollte eine lückenhaltige Struktur erhalten werden. Da für die Fluoreszenzlöschversuche in wässriger Lösung gearbeitet werden musste, wurde Mercaptohexadecansäure anstatt der Diamide verwendet. Die mit **mTyP** bedeckten Goldkolloide wurden zu einer Lösung der Carbonsäure gegeben und anschließend zentrifugiert. In den UV-Spektren der Waschlösungen wurde das abgelöste Porphyrin detektiert.



Auch die redispergierten Sole wiesen eine Fluoreszenz auf. Diese betrug nur noch etwa 10% der Fluoreszenz der Sole, die nur mit **mTyP** modifiziert waren (Abb. 5.11a).

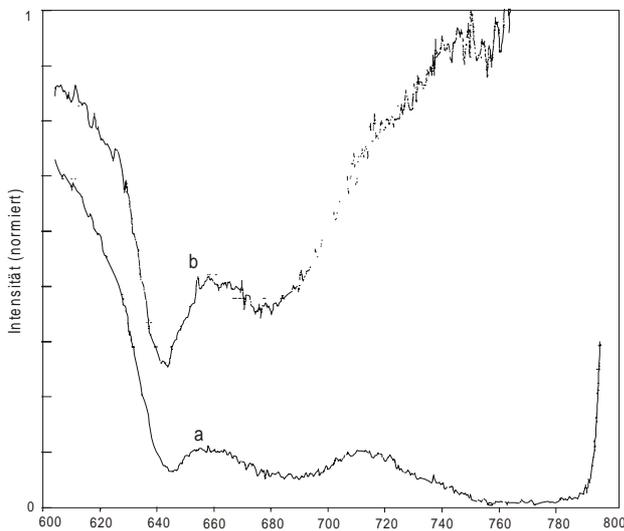


Abb. 5.11: Fluoreszenzspektren von **mTyP** und Mercaptohexadecansäure auf Goldkolloiden in wässrigem Medium, die zuvor mit Mercaptobernsteinsäure modifiziert wurden ( $\lambda_{\text{Ex}}=424$  nm). a) Vor Zugabe von **MnTCP** und b) danach. Die auftretenden Streuungen sind durch das Spektrometer verursacht und durch Filter auf ein Minimum reduziert wurden.

Der Zusatz des Lösers **MnTCP** führte zu keiner Fluoreszenzabnahme (Abb. 5.11b). Der Löscher konnte demnach nicht das an das Kolloid gebundene Porphyrin erreichen. Mögliche Ursache hierfür könnte die elektrostatische Abschirmung der Kolloidoberfläche durch die negativ geladenen Carboxylatgruppen der Mercaptohexadecansäure sein. Besser würden sich daher Amphiphile mit ungeladenen Kopfgruppen eignen. Weitere Versuche wurden an diesem System nicht unternommen.

### 5.2.2 Elektrostatische Bindung an 2nm Goldcluster

Wasserlösliche ligandenstabilisierte *Brust-Cluster* lassen sich durch Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von 2-Mercaptobernsteinsäure<sup>175</sup> oder 2,3-Dimercaptobernsteinsäure in Methanol erhalten. Ein Vergleich zwischen den IR-Spektren von 2,3-Dimercaptobernsteinsäure in reiner Form und der auf dem Kolloid gebundenen Spezies in KBr (Abb. 5.12) deutet auf eine Veränderung der Carboxylfunktionen hin. Während die reine Form eine starke Bande der Carbonyl-Valenzschwingung bei  $1698\text{ cm}^{-1}$  aufweist, was auf über Wasserstoffbrücken verbundene Dimere zurückzuführen ist, sind bei der gebundenen Form zwei Peaks bei  $1576$  und  $1405\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, dies entspricht den asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingungen von Carboxylatgruppen. Eine Carboxylbande bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  trat nicht auf.

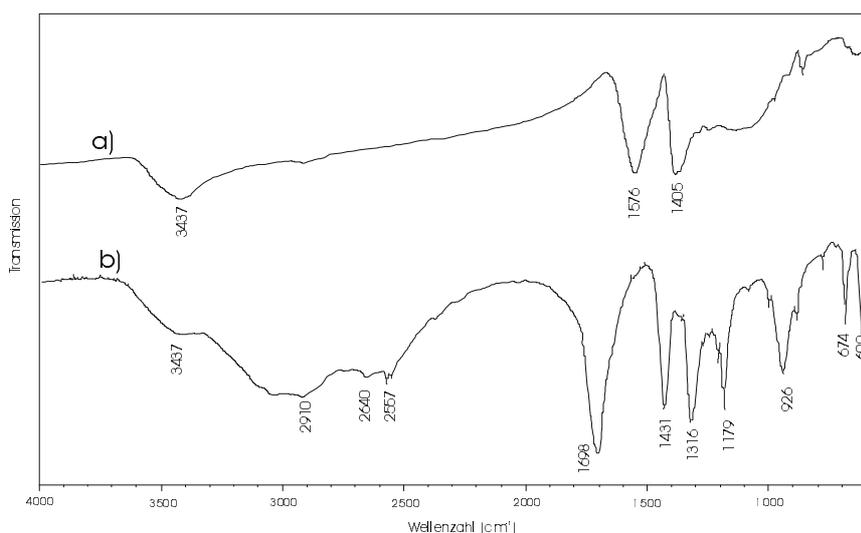


Abb. 5.12: IR-Spektren von 2,3-Dimercaptobernsteinsäure b) in ungebundener Form und a) auf Brust-Goldclustern gebunden in KBr Preßlingen.

Gold gebundene Mercaptobernsteinsäure liegt also ausschließlich als Carboxylat-Salz vor, die breite Bande um  $3400\text{ cm}^{-1}$ , die auch nach längeren Trocknungszeiten nicht kleiner wurde, ist wohl auf Wassermoleküle zurückzuführen, die an der Partikeloberfläche gebunden sind. Die SH-Valenzschwingung bei  $2557\text{ cm}^{-1}$  ist bei dem Kolloid nicht mehr zu erkennen, demnach liegen keine freien Thiolgruppen mehr vor.

Die schwarz-braunen Lösungen sind über einen weiten pH-Bereich löslich und eignen sich somit hervorragend als Substrat für positiv geladene Tetramethylpyridiniumporphyrine.

Die mittlere Teilchengröße liegt nur bei etwa  $1,6 \pm 0,5$  nm (Abb. 5.13). In den optischen Spektren solch kleiner Partikel sind keine sichtbaren Bandenmaxima erkennbar<sup>167,176</sup>, die Absorption steigt kontinuierlich mit kleiner werdender Wellenlänge an.

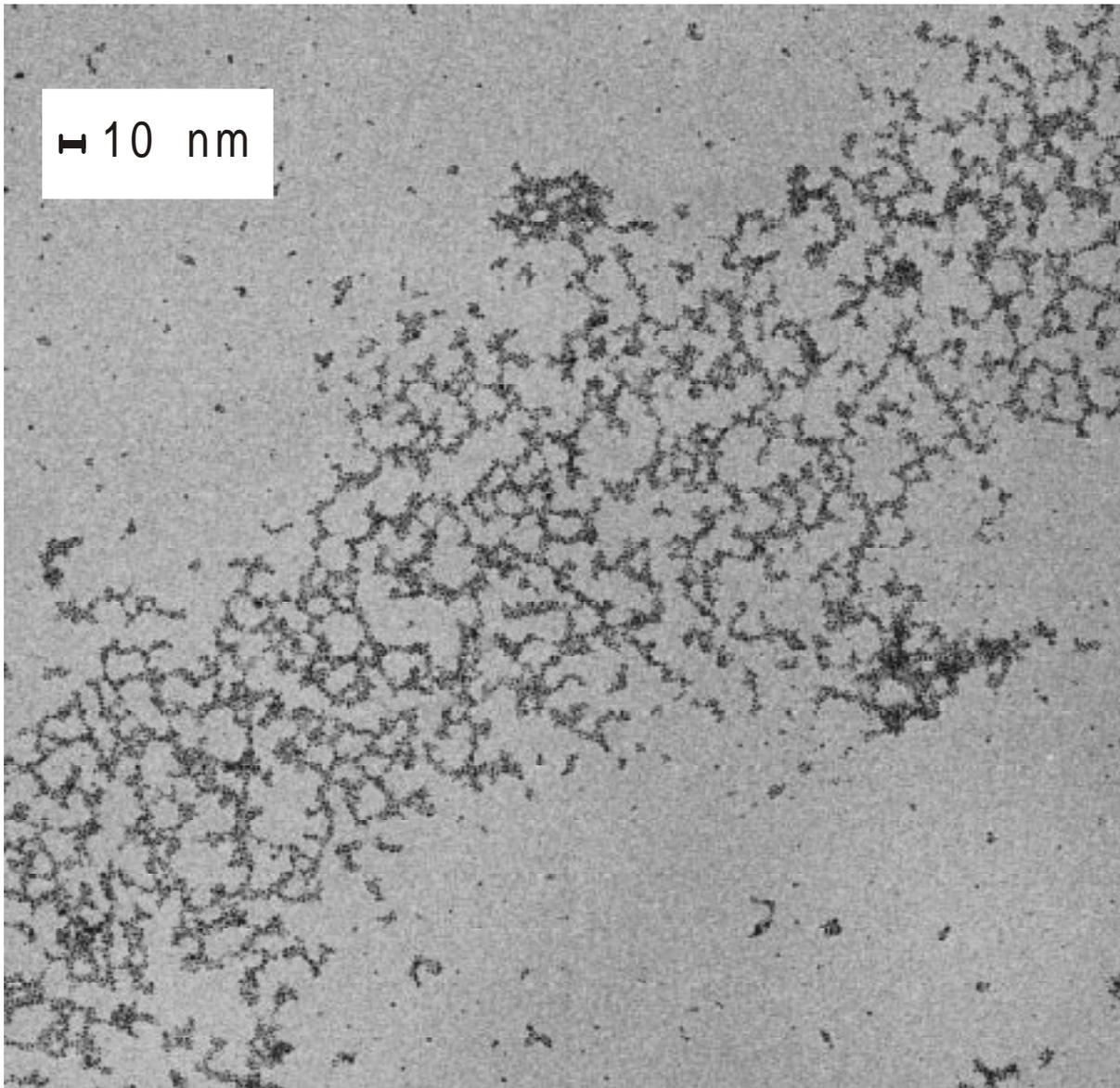


Abb. 5.13: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mit Mercaptobernsteinsäure modifizierten Brust-Goldcluster

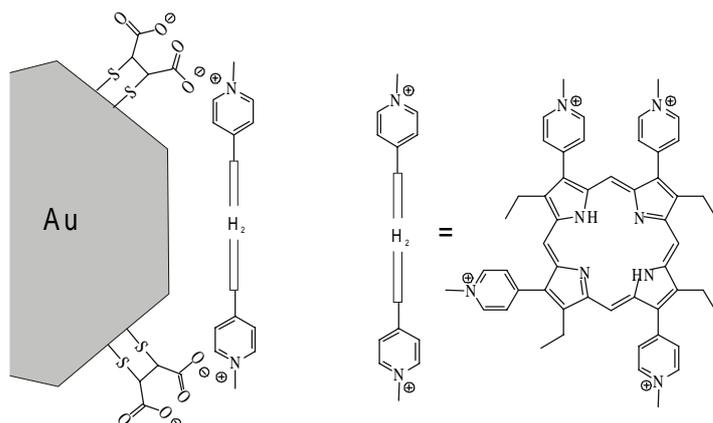


Abb. 5.14: Schematische Darstellung der Modifikation eines Goldclusters: Dimercaptobornsteinsäure bildet die erste Schicht, die über elektrostatische Kräfte eine zweite Schicht von **mTyP** bindet.

Durch die Zugabe von **mTyP** suspendierten die Partikel aus der wässrigen Lösung (Abb. 5.14). Nach Trennung der ungebundenen Porphyrine ist im UV/Vis-Spektrum der aufgeschüttelten Suspensionen die Soret-Bande gegenüber dem Monomeren verbreitert und von 422 auf 430 nm rotverschoben (Abb. 5.15).

Die Halbwertsbreite des Monomeren in Lösung beträgt 27 nm, die des Porphyrins auf Gold 44 nm. Da sich Goldkolloide bei Neutralisation ihrer Oberflächenladungen zu fadenförmigen Aggregaten zusammenlagern können<sup>149</sup>, treten somit auch Wechselwirkungen der gebundenen Porphyrine untereinander auf.

Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung des gebundenen Porphyrins ergeben sich bei der Anpassung der Kurve zwei Zerfallskonstanten von etwa 200 ps und 1 ns (Abb. 5.14).

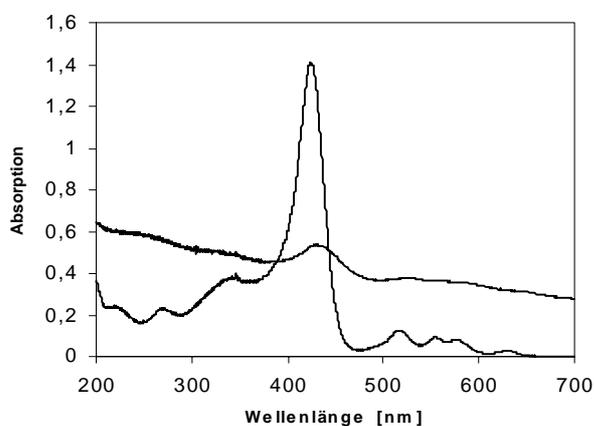


Abb. 5.15: UV/Vis-Spektrum von **mTyP** in Lösung und auf Gold I

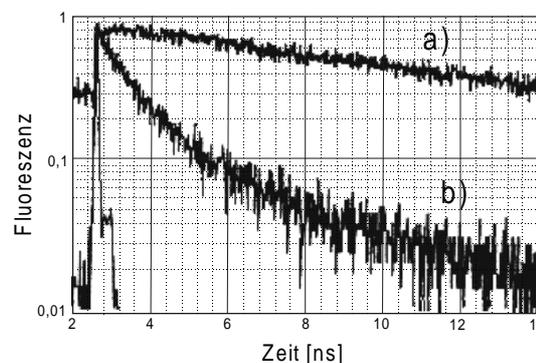


Abb.5.16: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren a) **mTyP** Monomer; b) Porphyrin auf Au; ( $\lambda_{\text{EX}} = 420$  nm)

Die Messung von Fluoreszenz-Anisotropie-Zerfallszeiten ermöglicht die Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit von Molekülen. Die Rotationsdiffusionskonstanten können damit zur Beurteilung der Größe der fluoreszierenden Partikel herangezogen werden. Bei der Aggregation oder Komplexbildung von lumineszierenden Molekülen wird durch die Einschränk-

kung ihrer Bewegungen eine Vergrößerung der Anisotropiezerfallskonstante beobachtet<sup>177</sup>. Typische Rotationszeiten für Porphyrine in Lösung liegen zwischen 200 und 500 ps<sup>129</sup>. Die Rotationskonstante  $\tau_{\text{rot}}$  des auf dem Kolloid fixierten Porphyrins liegt bei etwa 3 ns (Abb. 5.17), also oberhalb der bestimmten mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die langsame Rotationsbewegung spricht demnach auch für die Fixierung der Porphyrine.

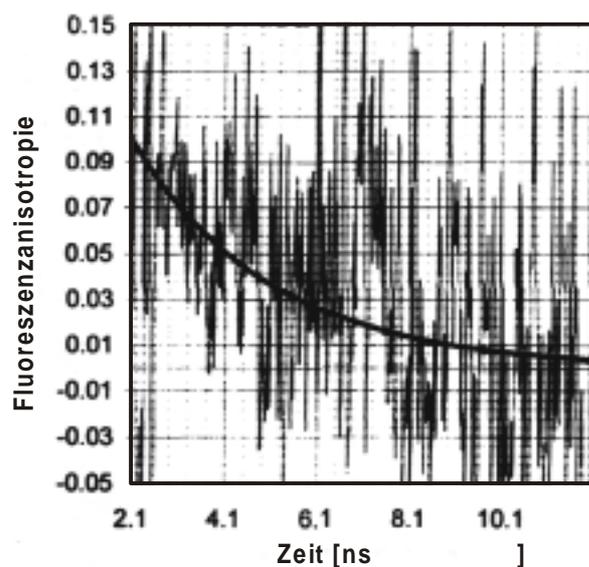


Abb. 5.17: Zeitaufgelöster Verlauf der Fluoreszenzanisotropie ( $\lambda_{\text{EX}}= 420 \text{ nm}$ ) von **mTyP** auf mit Mercaptobernsteinsäure modifiziertem Kolloid,  $\lambda_{\text{rot}}=3\text{ns}$ .

Porphyrin	<b>mTyP</b> / Wasser	<b>mTyP</b> / Au-Cluster ca. 2nm	<b>mTyP</b> / Au-Citratmethode
Fluoreszenzlebensdauer $\tau_1$	12 ns	$\tau_1 = 200 \text{ ps}$ $\tau_2 = 1 \text{ ns}$	2 ns
Rotationskonstante $\tau_{\text{rot}}$	ca. 300 ps <sup>5</sup>	3 ns	-----

Tabelle 5.2: Lebensdauern und Rotationszeiten von mTyP in Lösung und auf kolloidalen Oberflächen.

## 5.3 Kovalente Bindung von Porphyrinen auf Citrat-Goldkolloiden

Für die feste Bindung von Porphyrinen an Goldoberflächen über schwefelhaltige Gruppen sind in dieser Arbeit *meso*-Tetraphenylporphyrinderivate mit Mercapto-, Xanthat- und Disulfidgruppen verwendet worden. Die Chemisorption von Disulfiden ist mit einer oxidativen Addition der S-S Bindung an Gold verbunden, so dass die Self-Assembly von Thiolen oder Disulfiden letztendlich zu identischen SAMs führen<sup>119</sup>. Durch verschiedene Alkylspacer zwischen den Ankergruppen und den Phenolgruppen sollen die Porphyrinringe in festen Abständen zur Goldunterphase gehalten werden. Bei einer Meta-Substitution aller vier Phenolgruppen durch die Alkylketten können sich alle goldgebundenen Schwefelgruppen unterhalb der Ringebene anordnen, wenn der Porphyrinring selbst parallel zur Goldoberfläche ausgerichtet ist. Für die coplanare Adsorption der *para*-substituierten Tetraphenylporphyrine müsste es zu einer Abwinkelung der Alkylketten kommen, wenn alle vier Schwefelgruppen auf Gold binden. Dies würde zu einer Ausbildung von *gauche* Konformationen führen (Abb. 5.18). Thermodynamisch wird dieser höhere Energiegehalt durch die exotherme Au-S Bindung kompensiert<sup>178</sup>.

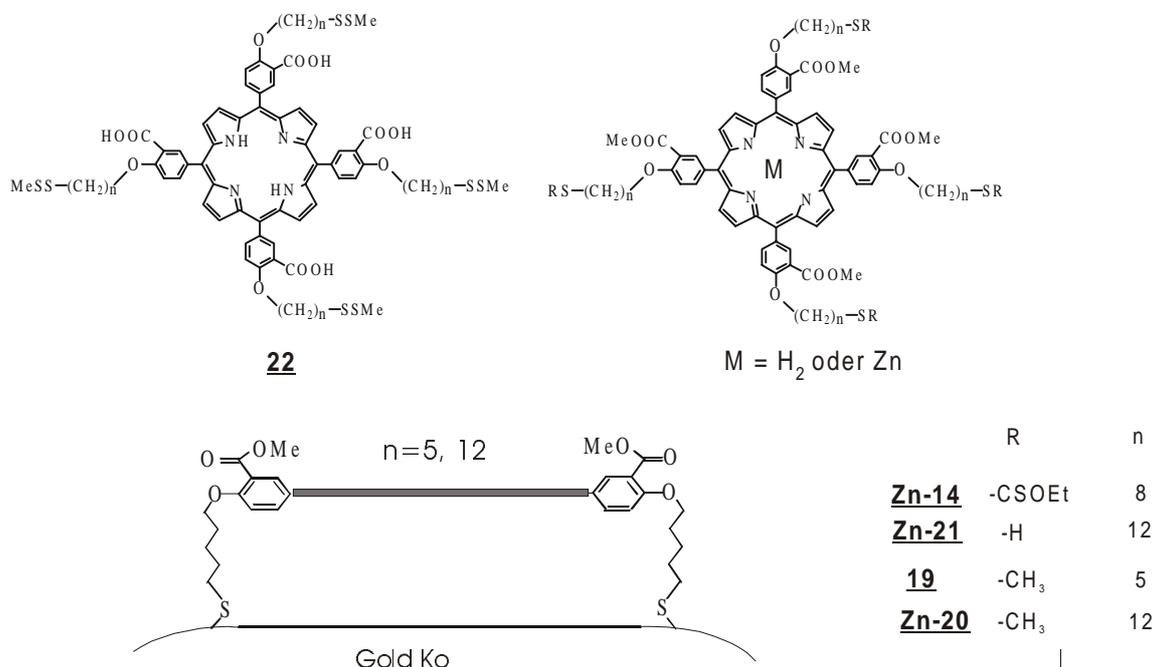


Abb. 5.18: Schematische Darstellung der Anordnung *para*-substituierter Mercaptoalkylporphyrine auf einer kolloidalen Goldoberfläche

### 5.3.1 UV/Vis-Spektren

Die Self-Assembly der Porphyrine auf den mittels der Citratreduktion hergestellten Goldkolloiden kann entweder durch Titration der kolloidalen Lösung mit den Porphyrinen oder umgekehrt über die Titration einer Porphyrinlösung mit Goldsol erfolgen. Die Goldkolloide zeigten bei beiden Methoden ein unterschiedliches Aggregationsverhalten.

Das wässrige Goldsol wurde vor der Zugabe der Porphyrinlösungen mit Ethanol auf eine atomare Goldkonzentration von  $10^{-4}$  M verdünnt. Durch die Verdünnung veränderte sich das Absorptionsspektrum des Sols. Die scharfe Plasmonpeak des wässrigen Sols bei 521 nm spaltete sich in zwei breite Peaks bei 536 bzw. 666 nm auf (Abb. 5.19). Damit lagen in der Lösung keine voneinander isolierten Partikel mehr vor, sondern kleinere lose miteinander verbundene Agglomerate, die aber auch nach längerer Zeit nicht weiter aggregierten.

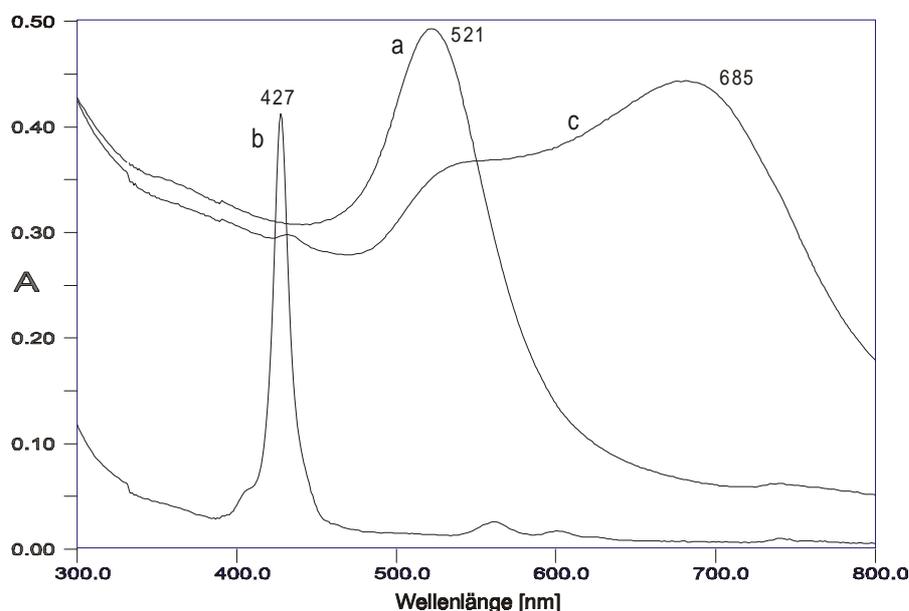


Abb. 5.19: UV/Vis-Spektren: a.)  $10^{-4}$  M Goldsol in Wasser pH 5; b.)  $1 \cdot 10^{-6}$  M **Zn-21** in Wasser/Ethanol 1:10 und c)  $1 \cdot 10^{-7}$  M Zinkporphyrin **Zn-21** zugesetzt.

Die folgende Titration mit dem Zinkporphyrin **Zn-21** führte zu einer Verschiebung der langwelligeren Plasmonbande auf 685 nm, beide Plasmonbanden wurden mit der Zeit schwächer. Nach einigen Stunden war die Lösung farblos und das meiste Kolloid ausgefallen. Der Niederschlag ließ sich durch Ultraschallbehandlung wieder dispergieren.

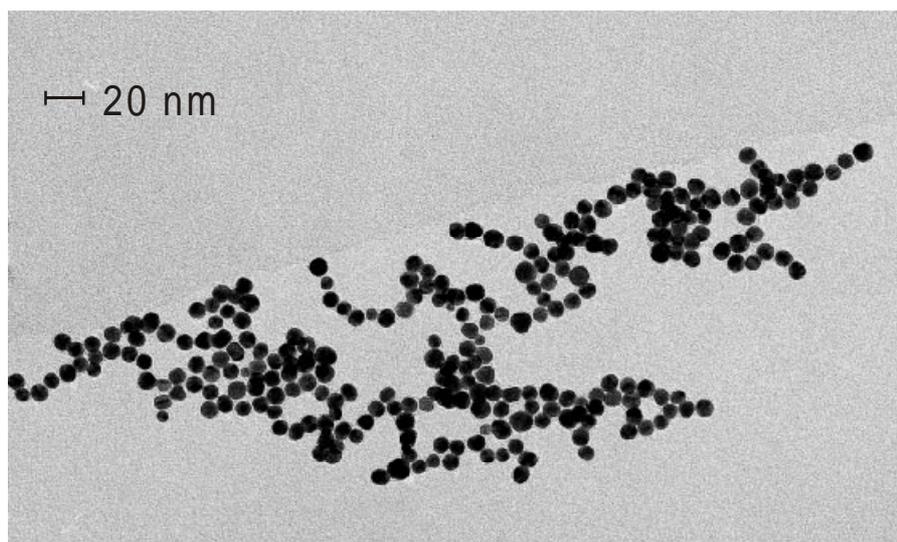


Abb. 5.20: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von „Citrat-Goldkolloiden“, mit  $10^{-7}$  M Porphyrin **Zn-21** in Ethanol

In transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser mit Ethanol verdünnten Goldsole und Porphyrin **Zn-21** sind immer noch die einzelnen Kolloidpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 12 nm zu erkennen (Abb. 5.20), sie unterscheiden sich damit nicht von Aufnahmen von Goldsolen ohne Porphyrine in Wasser<sup>148</sup>.

Die Soret-Bande von **Zn-21**, die in den Lösungsmitteln Ethanol oder Methylenchlorid bei 427 nm liegt, ist um ca. 6 nm bathochrom verschoben. Rotverschiebungen können aus lateralen Aggregation hervorgehen, wie es bei Porphyrinen auf planaren Gold bekannt ist<sup>91,92</sup> und aus Kopplungen mit dem Metall<sup>179</sup> (Abb. 5.19). Bei Übertitration war schließlich wieder die monomere Form mit einer Soret-Bande von 427 nm präsent.

Anders veränderten sich die UV/Vis-Spektren, als Porphyrinlösungen mit dem Goldsol titriert wurden. Während der 521 nm Plasmonpeak bei Zugabe von Ethanol in zwei schwächere Banden aufspaltete, trat nur eine Bande bei 540 nm hervor, als das Goldsol zur Porphyrinlösung in Ethanol zugesetzt wurde. Nach dem Zentrifugieren wurde eine Rotverschiebung der Soret-Bande bei Porphyrinen **Zn-21** und dem Disulfid **Zn-20** beobachtet, die über Dodecylgruppen gebunden werden (Abb. 5.21). Im Gegensatz dazu zeigte Porphyrin **19** mit Pentylspacern nur eine Verbreiterung der Soret-Bande (5.22). Im Spektrum der redispergierten Sole mit **Zn-21** und **Zn-20** ist eine stärkere Verbreiterung der Plasmonbande zu erkennen, das Spektren unterscheidet sich allerdings noch deutlich von Spektren irreversibel agglomerierter Sole.

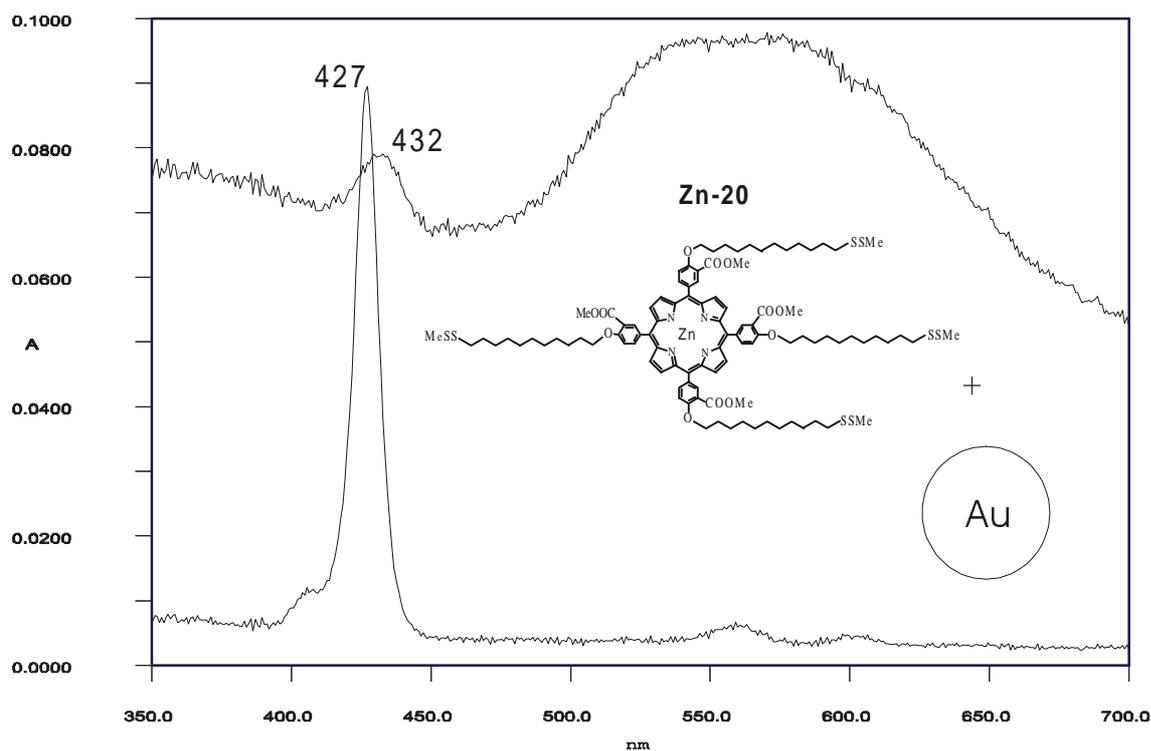


Abb. 5.21: Absorptionsspektrum von **Zn-20** in Lösung (Ethanol  $4 \cdot 10^{-7}$  M) und in einer Dispersion nach Zugabe von kolloidalem Gold (nach dem Zentrifugieren).

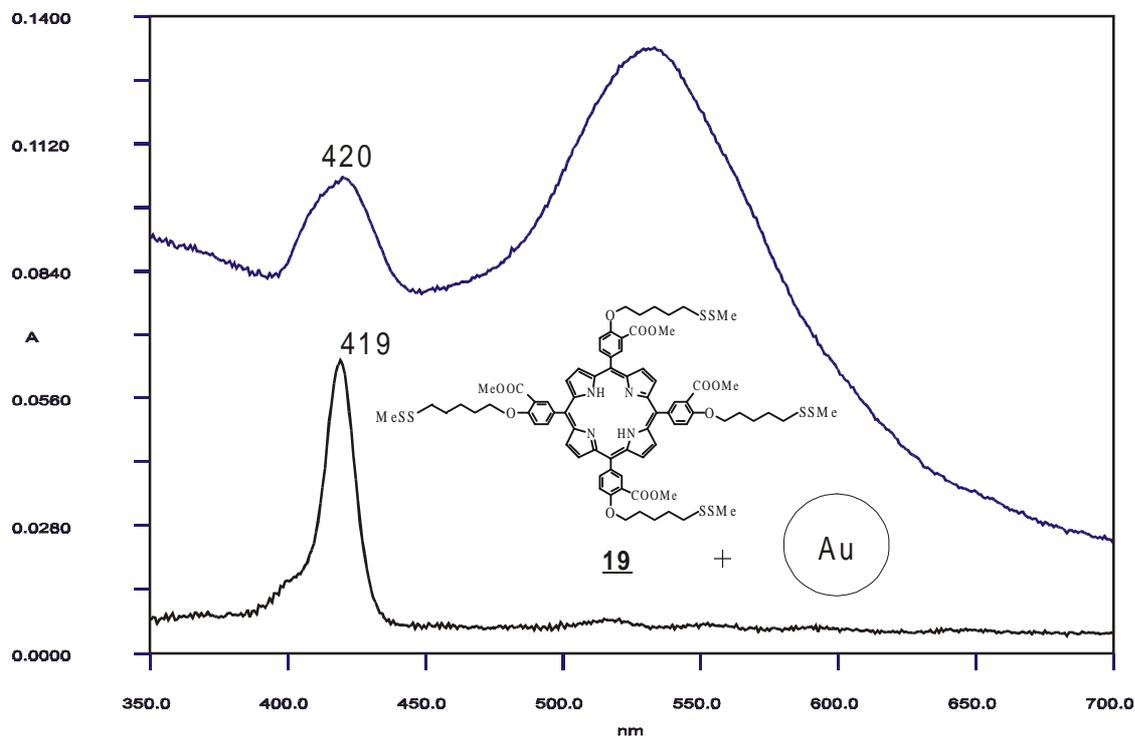


Abb. 5.22: Absorptionsspektrum von **19** in Lösung (Ethanol  $4 \cdot 10^{-7}$  M) und in einer Dispersion nach Zugabe von kolloidalem Gold.

Durch Zugabe von Ethanol oder alkoholischen Lösungen von Thiolen wird die Partikel schützende Ionenhülle abgebaut und es kommt zur Koagulation<sup>162</sup>, es traten zwei stark separierte

Plasmonresonanzen auf (Abb. 5.19). Die Partikel blieben voneinander isoliert als sie den Porphyrinlösungen in Ethanol zugesetzt wurden. Die Dielektrizitätskonstante des Mediums nimmt in beiden Fällen stark ab. Daher spielt die anfängliche Verdünnung der Kolloide im zweiten Fall die entscheidene Rolle für den Erhalt der Stabilität. In allen folgenden Experimenten wurde daher die Goldlösung den Porphyrinen zugesetzt und nicht umgekehrt.

### 5.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Durch Zugabe der wässrigen Goldsole zu den Porphyrinlösungen nahm die Intensität der Porphyrinfluoreszenz aufgrund eines Energietransfers zum Gold stark ab. Ein Goldkolloid wirkt somit als Fluoreszenzlöcher und seine Effektivität kann in einem reziproken Stern-Volmer-Plot dargestellt werden. Wurden die Porphyrine hingegen nicht mit „nacktem“ *Citrat-Gold*, sondern mit Goldkolloiden, die zuvor durch Self-Assembly mit dem Diamid **29** in Ethanol modifiziert wurden, titriert, war eine wesentlich schwächere Löschung zu beobachten (Abb. 5.23 und 5.24). Da der Zugang zur Metalloberfläche durch den durch Amidwasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Self-Assembly Film blockiert ist, kann keine kovalente Bindung zwischen den Porphyrinen und dem Gold ausgebildet werden. Nur kurzzeitige Zusammenstöße zwischen Kolloidpartikel und Porphyrin können zur Fluoreszenzlöschung führen. Das unterschiedliche Lösungsverhalten dieser Kolloide spricht daher für starke Fluoreszenzlöschung gebundener Porphyrine.

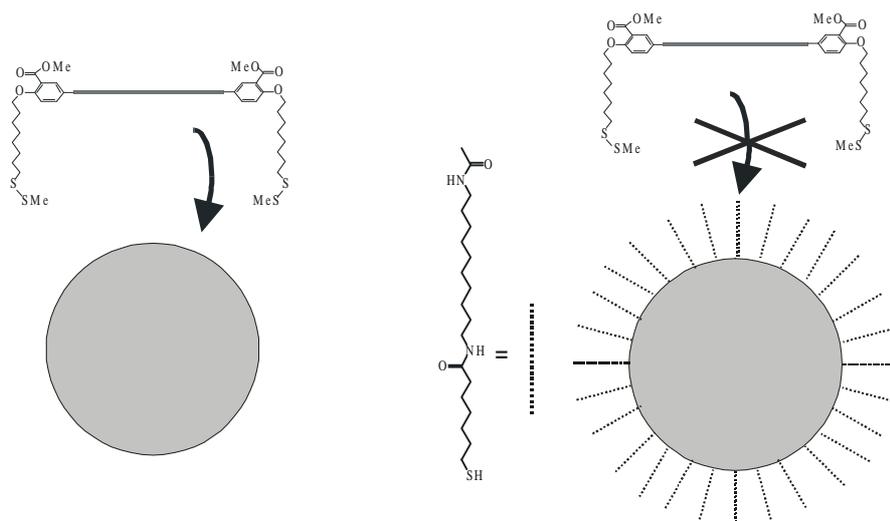


Abb. 5.23: Bindung eines Porphyrins über die Disulfidgruppen (links) und Blockierung des Zuganges zur Goldoberfläche durch Diamid **29** (rechts)

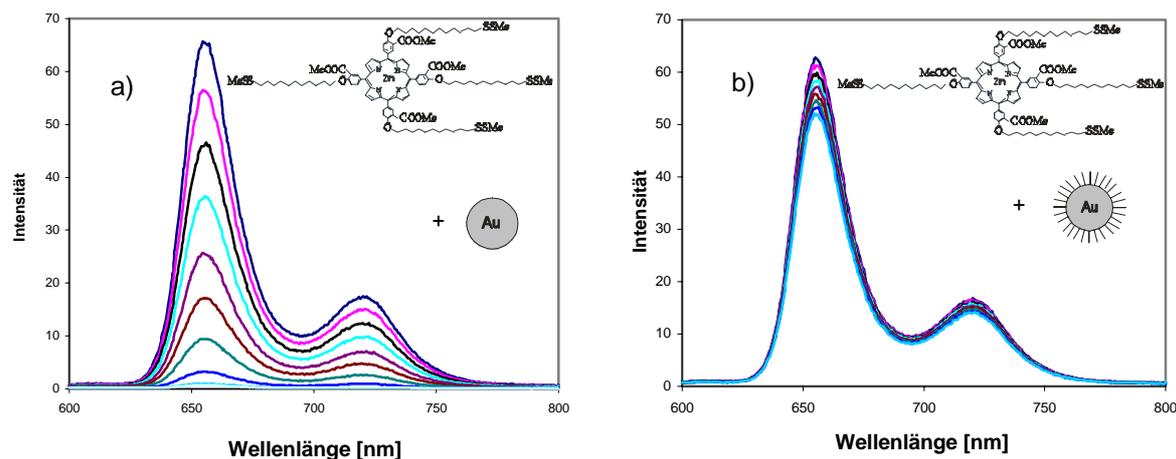


Abb. 5.24: Fluoreszenzspektren einer  $4 \cdot 10^{-8}$  M Lösung von Porphyrin **Zn-20** titriert mit einer Lösung von kolloidalem Gold. ( $\lambda_{\text{Ex}}=420$  nm) in Ethanol a) Nacktes Citrat-Kolloid; b) Citrat-Kolloid modifiziert mit Diamid **29**. Die Konzentration der kolloidalen Lösungen wurden jeweils schrittweise um  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l erhöht.

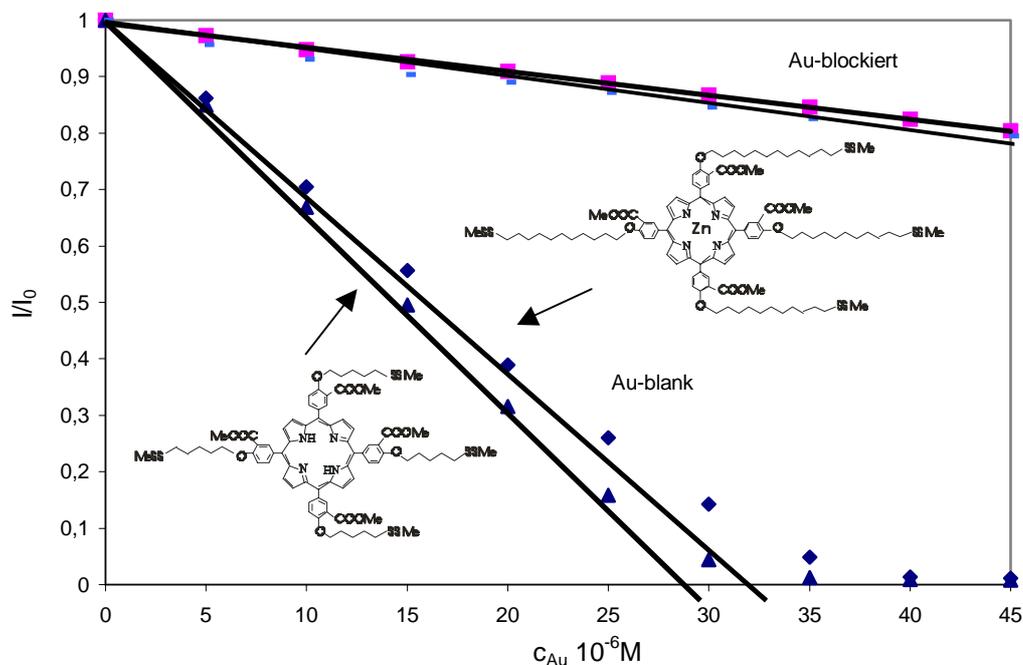


Abb. 5.25: Darstellung der Fluoreszenzlöschung von Porphyrin **19** ( $4 \cdot 10^{-8}$  M) und **Zn-20** ( $4 \cdot 10^{-8}$  M) titriert mit Citrat-Kolloiden

Die Titration von Lösungen von **19** und **Zn-20** gleicher Konzentrationen mit Goldsol führte schließlich zur kompletten Fluoreszenzlöschung. Trägt man  $I/I_0$  gegen den Zusatz an Goldpartikeln auf, zeigt sich, dass die relative Fluoreszenz von **19** etwas stärker abfällt (Abb. 5.25). An den Schnittpunkten der Ausgleichsgeraden mit der Abszisse ( $I/I_0 = 0$ ) kann die Goldkonzentration abgelesen werden, bei der gerade alle Porphyrine adsorbiert sind und ihre Fluoreszenz gelöscht ist. Die Konzentrationen dieser Porphyrinlösungen betragen je  $4 \cdot 10^{-8}$  M. Die Schnittpunkte liegen bei  $2,9 \cdot 10^{-5}$  M Au für **19** und  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M Au für **Zn-20**. Bei einem Parti-

keldurchmesser von 12 nm und einem Atomradius von 0,14425 nm für Gold<sup>180</sup> besteht ein Kolloid aus ca. 75000 Goldatomen. Die Kolloidkonzentrationen an den Schnittpunkten betragen damit  $3,8 \cdot 10^{-10}$  M für **19** und  $4,2 \cdot 10^{-10}$  M für **Zn-20**. Für Porphyrin **19** errechnen sich 105 Moleküle und für Porphyrin **Zn-20** insgesamt 93 Moleküle pro Kolloid. Van Galen und Majda haben für die Platzbeanspruchung von Kobalt-*meso*-tetrakis(4-pyridyl)porphyrinen 2,6 nm<sup>2</sup> für coplanare und 0,5 nm<sup>2</sup> für senkrechte Orientierungen auf der planaren Goldoberfläche angegeben<sup>134</sup>. Die Oberfläche eines Kolloids mit einem Durchmesser von 12 nm beträt 450 nm<sup>2</sup>. Dieser Wert würde auf einer planaren Oberfläche Platz für 170 Porphyrine in horizontaler Anordnung liefern. Die Bedeckungen auf sphärischen Oberflächen liegen somit bei 62% für **19** und 55% für **Zn-20** des theoretischen Wertes. Die Abweichung kann zum einen auf die höhere Platzbeanspruchung dieser Porphyrine durch die Substitution der Phenolringe mit den langen Alkylketten zurückgeführt werden. Dies zeigt sich bereits darin, dass das Porphyrin mit der kürzeren Kette eine etwas höhere Bedeckung erreichen kann. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass bei der sukzessiven Zugabe der Kolloide zu der Porphyrinlösung eine vollständige Bedeckung aufgrund des dafür erforderlichen langen Zeitbedarfs noch nicht erreicht ist.

### 5.3.3 Gemischte Monoschichten auf Citrat-Kolloiden

Die Herstellung eines Monolayers aus zwei Komponenten erfolgte durch sequentielle Bindung von Porphyrin **19** gefolgt von dem Diamid **29** (Abb. 5.26).

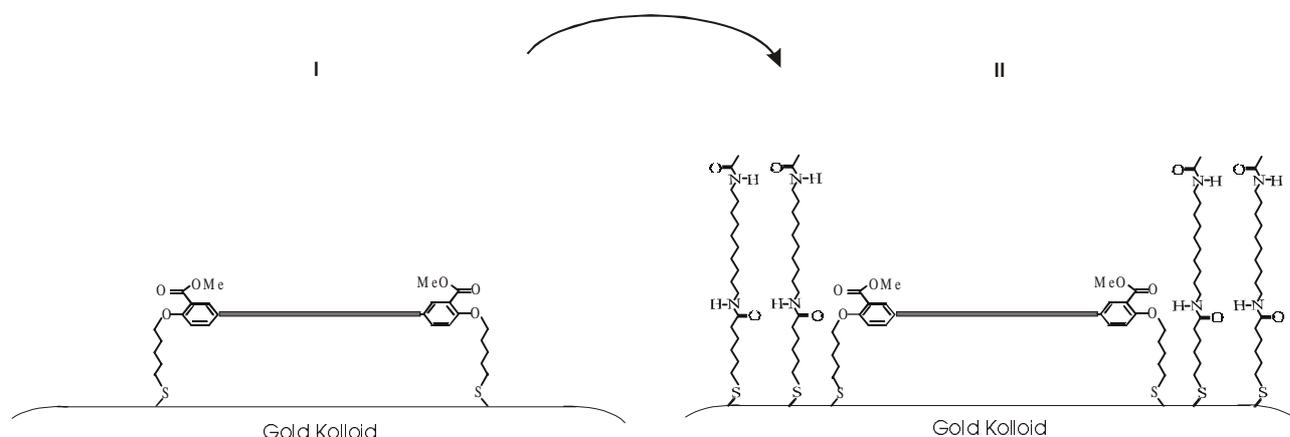


Abb. 5.26: Schematische Anordnung der sequentiellen Self-Assembly Formation einer gemischten Monoschicht von Porphyrinen und Alkanthiolen

Eine Verdrängung des Porphyrins von der Goldoberfläche hätte zu einem Anstieg der Fluoreszenz führen müssen, da es in Lösung wieder fluoreszieren würde. Eine Zunahme der Fluoreszenzintensität wurde aber nicht beobachtet, die Porphyrine lösen sich also nicht ab. Für **29** bleiben also nur die freien unbesetzten Bereiche auf den Goldkolloiden zu besetzen.

In den IR-Spektren setzen sich im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen die Banden aus den Pentylketten der Porphyrine und den insgesamt 15 Methyleneinheiten der Diamide zusammen (Abb. 5.27). Gegenüber den einheitlichen Monoschichten des Diamids sind die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben. Im Bereich der Amidschwingungsbanden zeigt sich die Amid II Bande der gemischten Monoschicht bei  $1536\text{ cm}^{-1}$  bei geringeren Wellenzahlen (Abb. 5.28).

Die durch die Porphyrine eingebrachten Defekte führten also zu keiner merklichen Herabsetzung des Ordnungsgrades der Monoschicht der Diamide, deren Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von mit Porphyrinen „gestörten“ Diamidmonoschichten auf planaren Oberflächen in Kapitel 4.3.

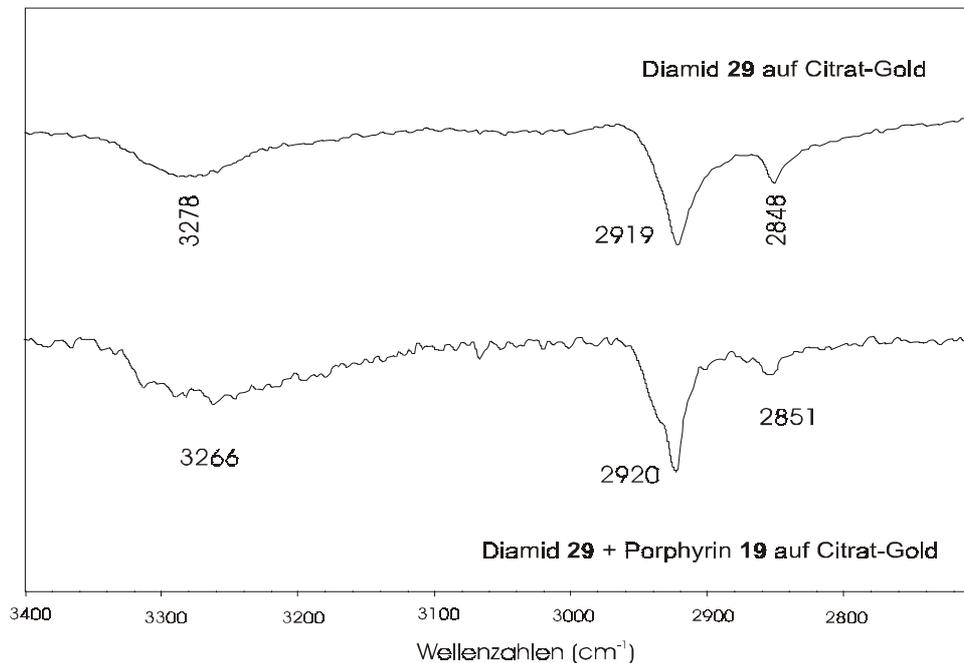


Abb. 5.27: IR-Spektren von Amid **29** und Amid **29**/Porphyrin **19** auf *Citrat-Kolloiden*. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben sind die Intensitäten nicht vergleichbar.

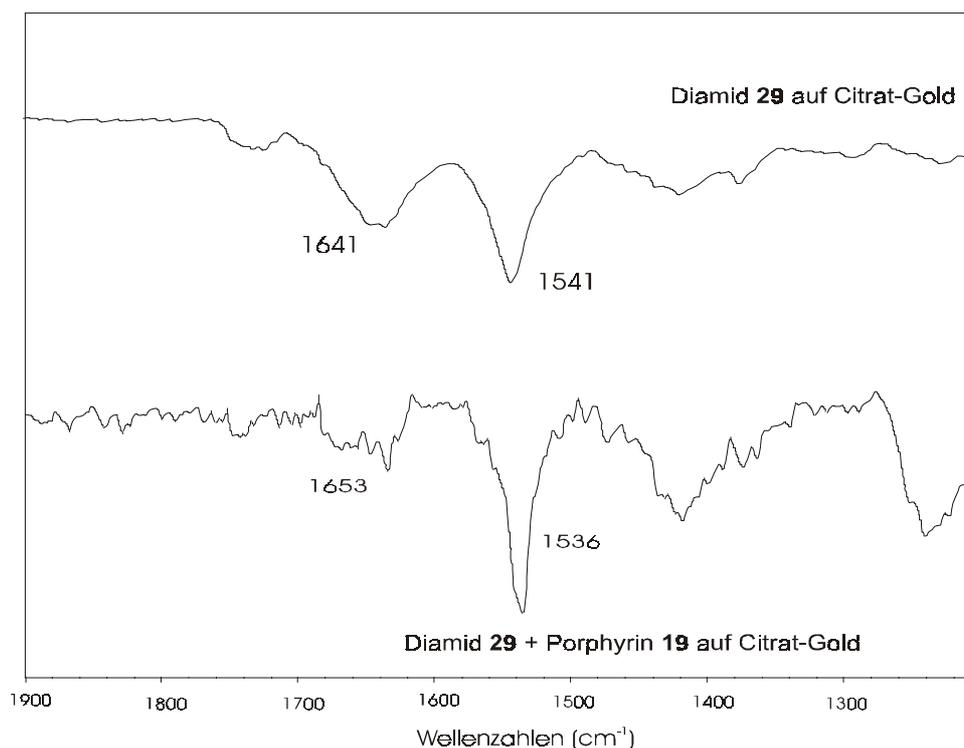


Abb. 5.28: IR-Spektren von Amid **29** und Amid **29**/Porphyrin **19** auf Citrat-Kolloiden. Aufgrund der unterschiedlichen Präparationen der Proben sind die Intensitäten nicht vergleichbar.

Diamid <b>29</b>	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}/[\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}/[\text{cm}^{-1}]$	Amid I/ $[\text{cm}^{-1}]$	Amid II/ $[\text{cm}^{-1}]$
<b>29</b> auf Citrat Gold	2919	2848	1641	1541
<b>29</b> + Porphyrin <b>19</b> auf Citrat-Gold	2920	2851	1653	1536

#### 5.4 Kovalente Bindung an Goldcluster

Für die Herstellung der mit Alkanthiolen geschützten Cluster nach der Methode von Brust<sup>158</sup> wurde das Goldsalz in Gegenwart des Xanthats **Zn-14** reduziert. Obwohl die Xanthatgruppe an Goldoberflächen adsorbiert werden kann<sup>181</sup>, wurde Ethylendiamin zugesetzt, um das Porphyrin die Thiolform zu überführen.



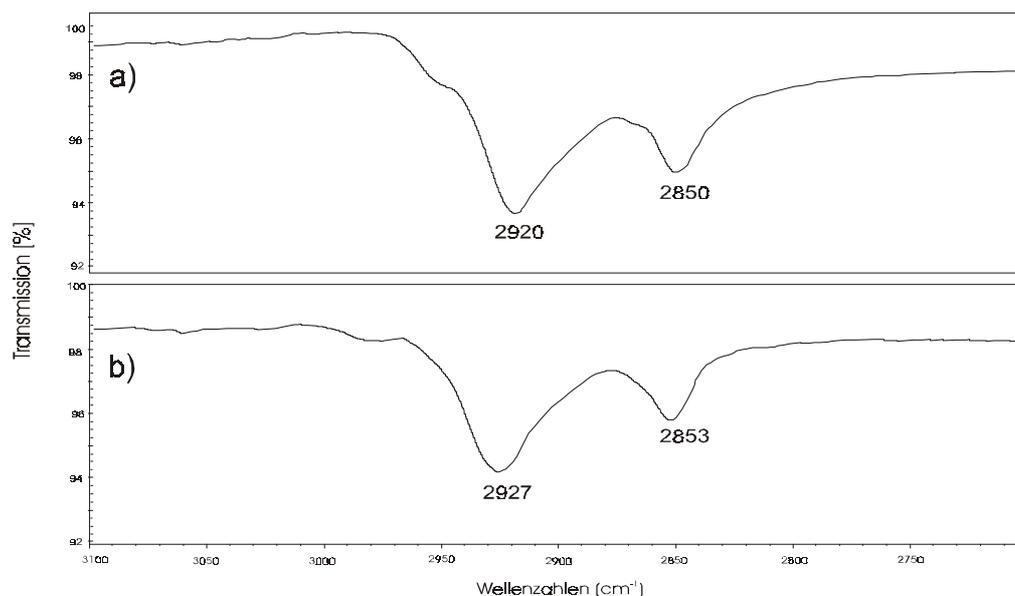


Abb. 5.30: FT-IR-Spektren von Porphyrin **Zn-14**. a) In gebundener Form auf *Brust-Clustern*; b) als Film auf einem KBr Kristall.

In den UV/Vis-Spektren von **Zn-14** in Chloroform führte die Bindung an die Goldpartikel zu einer bathochromen Verschiebung der Soret-Bande von 420 auf 434 nm (Abb. 5.31). Etwas weniger ausgeprägte Rotverschiebungen traten ebenfalls bei den Q-Banden auf. Damit zeigt sich auch anhand der UV-Spektren, dass die Porphyrine zusammen mit den Goldclustern in einem Aggregat verbunden sind.

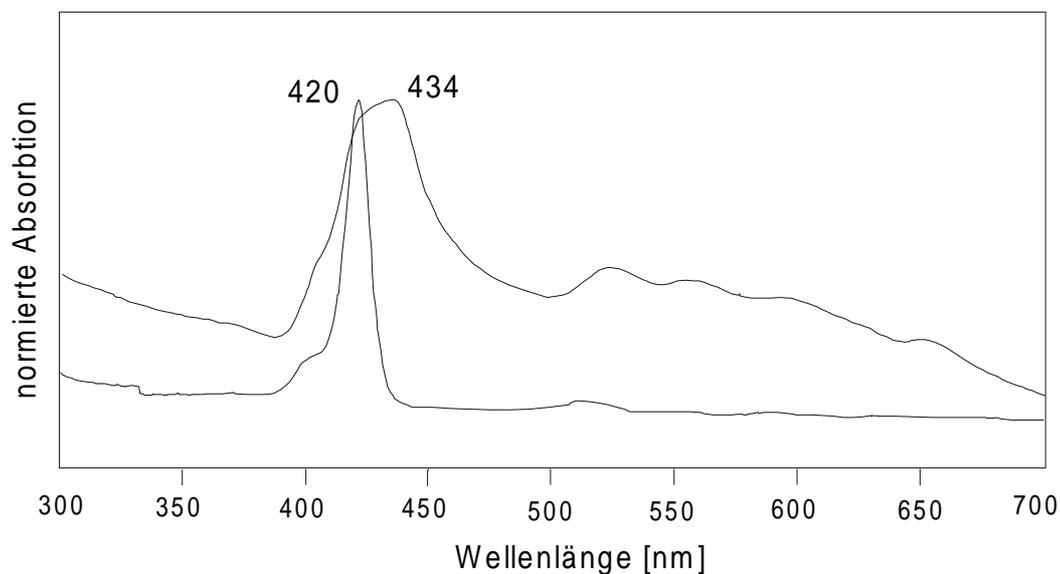


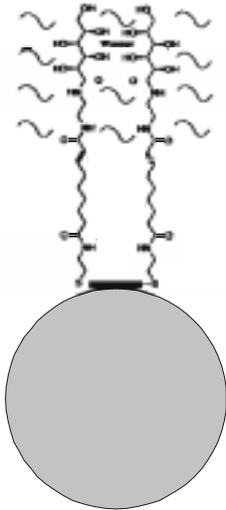
Abb. 5.31: UV/Vis-Spektren von Porphyrin **Zn-14** in Chloroform und adsorbiert auf *Goldclustern*. Die Maxima sind zum besseren Vergleich normiert worden.

Nach den bisherigen Beobachtungen dieses Kapitels sollte die Fluoreszenz der Porphyrine durch die Bindung zu den Goldclustern gelöscht werden. Entgegen dieser Erwartung fluoreszierten die Dispersionen wie die Monomeren. Porphyrine in Lösung wurden nach dem zweiten Zentrifugieren nicht mehr detektiert, so dass die Fluoreszenz auf gebundene Porphyrine zurückzuführen ist.

## 5.5 Diskussion

Bislang sind in der Literatur nur wenige Berichte über die Fixierung von Mercaptoporphyrinen an *Citrat-Kolloide* oder *Goldcluster* erschienen. Imahori et al fanden eine Verkürzung der Lebensdauer eines Tetraphenylporphyrins von 9,5 ns auf 0,17 ns bei der Bindung an *Goldcluster* über eine Mercaptoundecylkette<sup>183</sup>. Die starke Fluoreszenzlöschung der Porphyrine durch die Goldunterphase, die bei der kovalenten Bindung bei mehr als 99% liegt, erfordert sehr hohe Empfindlichkeiten. Die Fluoreszenz der gebundenen Moleküle sollte von den um den Faktor >100 stärker fluoreszierenden freien Moleküle unterscheidbar sein. Hierfür eignen sich Messungen von Fluoreszenz- und Anisotropie-Lebensdauern. Bei den elektrostatisch gebundenen stärker fluoreszierenden Porphyrinen konnte dadurch die Bindung an die Kolloidoberfläche nachgewiesen werden. Die Fluoreszenz der kovalent auf den Kolloiden gebundenen Porphyrine reichte dagegen nicht aus, um ihre Lebensdauern zu bestimmen. „Surface Enhanced“ Effekte, die bei den planaren aufgerauten Goldoberflächen ausgenutzt werden konnten, wurden nicht beobachtet. Ein Problem ist hierbei die erhöhte Absorption der Sole im entscheidenden Wellenlängenbereich bei 514 nm.

Die Bindung kationischer Porphyrine wie **mTyP** an mit negativ geladenen Ankergruppen modifizierte Goldkolloide kommt der Fixierung von Porphyrin **1** auf aufgerauten planaren Goldoberflächen am nächsten. Mercaptohexadecansäure als umgebende SAM eignete sich nicht aufgrund der Abstoßung durch die Carboxylgruppen.



Es wurden in dieser Arbeitsgruppe aber bereits ungeladene Amphiphile synthetisiert, die auf die porphyrinbedeckten Kolloide gebunden werden können und ihre notwendige Wasserlöslichkeit gewährleisten (Abb. 5.32). Lösungsversuche wurden damit bisher noch nicht durchgeführt.

Abb. 5.32: Modell eines wasserlöslichen Goldkolloids mit einer Porphyrinschicht am Boden und einer umgebenden SAM