

## 1. Einleitung

Mit dem Begriff „Nanostrukturen“ werden molekulare assoziierte Systeme im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometer beschrieben. Diese Systeme haben heute eine herausragende Stellung in den Bereichen von Mikroelektronik<sup>1</sup>, Optik<sup>2</sup> und der molekularen Erkennung<sup>3</sup> erlangt. Der Aufbau dieser Strukturen aus molekularen Bausteinen vollzieht sich vor allem durch die spontane und nicht-kovalente Selbstanordnung („*Self-Assembly*“)<sup>4,5</sup>. Zur Unterscheidung dieses Prozesses von Strategien, die den Weg der kovalenten sequentiellen Synthese oder der Polymerisation einschlagen, wird die gezielte Herstellung der nicht-kovalenten Assoziante als *Synkinese* bezeichnet und die dafür verwendeten Bausteine *Synkinone* genannt<sup>6</sup>. Auf der Grundlage des Self-Assembly Prinzips ist man zu komplexen Strukturen gelangt wie Röhren aus Peptid-Bolaamphiphilen<sup>7</sup>, dendritische Nanozylinder<sup>8</sup>, Quadrupolhelices aus Gluconamiden<sup>9,10</sup> und aus Domänen zusammengesetzte Monoschichten<sup>11</sup>. In der Natur findet die Synkinese ihre Anwendung bei dem Aufbau biologischer Zellmembranen und ihren Poren. In ihren Lipid-Doppelschichten können Proteine oder Kohlenhydrate assoziiert sein, die entweder in der Membran oder in ihrer Peripherie lokalisiert sind. Diese komplexen Strukturen ermöglichen den Ablauf biochemischer vektorieller Membranprozesse wie der Photosynthese<sup>12</sup>, der Atmung<sup>13</sup> und dem aktiven Ionentransport<sup>14</sup>.

Ein Beispiel für eine passive, selektive Pore ist das Transportantibiotikum Gramicidin A in den Mitochondrien. Nach Einlagerung in die Zellmembran bildet es einen Kanal durch die Zellwand (Abb. 1.1).

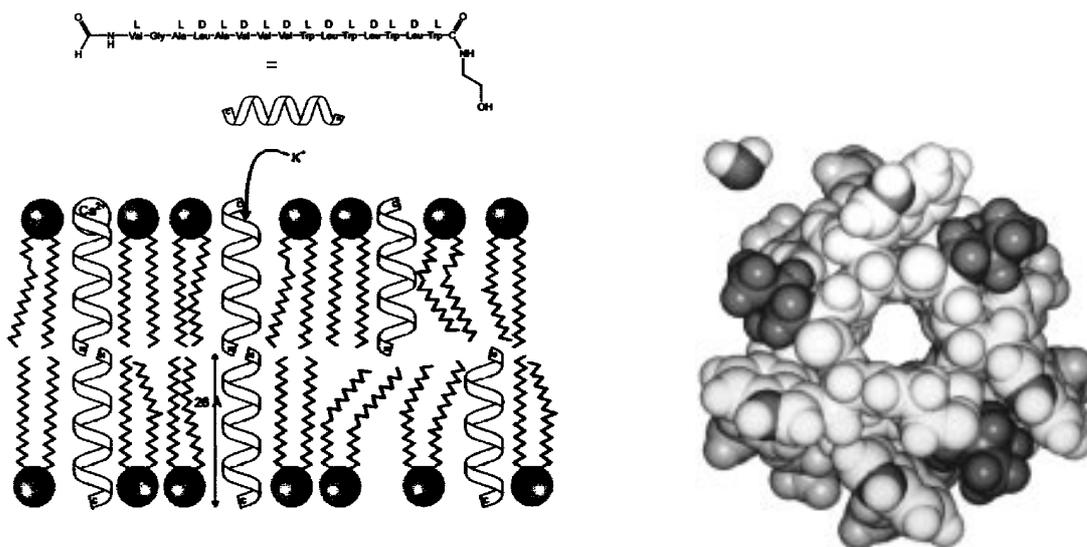


Abb. 1.1: Schematische Darstellung eines Gramicidin Ionenkanals (links) und Raumerfüllungsmodell<sup>15</sup> (rechts).

Das Polypeptid bildet aufgrund der helikalen Struktur in der Membran eine mit Wasser gefüllte Pore von 0,4 nm Durchmesser, durch die es Natriumionen bei vorübergehender Komplexierung an den Carbonylgruppen mit hoher Geschwindigkeit hindurchschleusen kann. Durch ihre Anreicherung im Zellinneren wird die Synthese von ATP herabgesetzt<sup>16,17</sup> (Abb. 1.1).

Mit den Arbeiten von Kunitake<sup>18</sup> beginnend wurden zum Verständnis der Zellfunktionen zahlreiche künstliche Membransysteme entwickelt. Dem Modell der biologischen Zelle kommt dabei der Charakter von Vesikeln (Liposomen) am nächsten, die entweder aus Doppelschichten von Amphiphilen (bilayer lipid membrane = BLM) oder Monoschichten von Bolaamphiphilen (monolayer lipid membrane = MLM) zusammengesetzt sind und im Inneren Wasser einschließen. So konnten Vesikel aus symmetrischen  $\alpha,\omega$ -Bis(bipyridinium)-bolaamphiphilen in Gegenwart von zwei äquivalenten Perchlorat erzeugt werden und im Inneren wasserlösliche Porphyrine einlagert werden<sup>19</sup>. Bei unsymmetrischen Bolaamphiphilen mit polaren Kopfgruppen unterschiedlicher Größe ordnet sich die kleinere Kopfgruppe im Inneren der Vesikel an<sup>20</sup> (Abb. 1.2). Zellanaloge Ionenkanäle wurden durch die Inkorporation von Gast-Amphiphilen mit einem hydrophoben Rumpf („*edge amphiphile*“) in der Vesikelmembran eingelagert. Die für kleine Kationen permeablen Kanäle konnten mit Hilfe von anionischen Molekülen verschlossen und wieder geöffnet werden<sup>21</sup>.

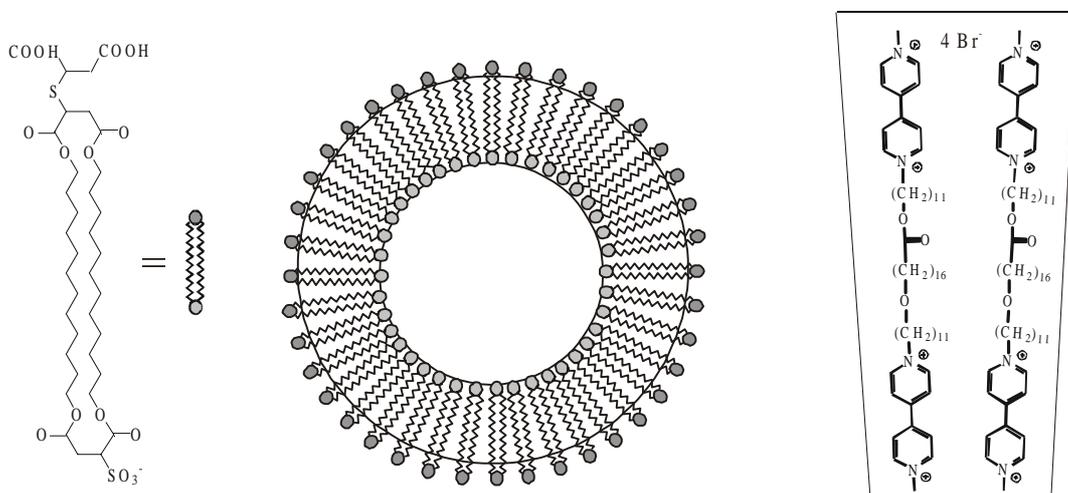


Abb. 1.2: Bildung von MLM Vesikeln aus symmetrischen (rechts) und asymmetrischen (links) Bolaamphiphilen.

Kovalent-Synthetische Analoga von  $\beta$ -Peptidionenkanälen sind die Nanoröhren von Ghadiri *et al.* aus cyclischen geradzahigen D,L-Peptiden mit alternierender Konfiguration. Die planaren Peptidringe, bei denen die Seitenketten vom Zyklus weggerichtet sind, formieren sich durch Wasserstoffbrückenbindungen gemäß einer  $\beta$ -Faltblattstruktur parallel zu einem Tu-

bus<sup>22</sup>. Die Ionenwanderung durch die Kanäle dieser Nanoröhren ist in Lipidmembranen<sup>23,24</sup> und auf Goldoberflächen<sup>25</sup> nachgewiesen worden.

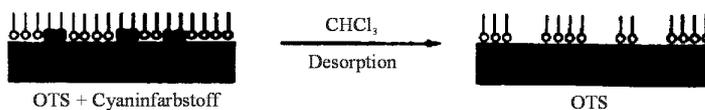
Zur Nanostrukturierung von Oberflächen kann mittels der Langmuir-Blodgett (LB) Technik eine Adsorbatschicht auf eine feste Oberfläche übertragen werden<sup>26</sup>. Sie bietet vor allem die Möglichkeit multilamellare Schichten aufzubauen<sup>27</sup>, kann aber auch zur Bildung von zweidimensionalen Domänenstrukturen herabgezogen werden<sup>11</sup>. Daneben bietet sich die Möglichkeit an, eine Oberfläche mit einer Self-Assembly Monoschicht (SAM) durch Chemisorption zu bedecken. Die bekanntesten Systeme sind hierbei Alkanthiole auf Gold, Silber oder Kupfer<sup>28,29</sup>, Alkylcarbonsäuren auf Glas oder Aluminium<sup>30</sup> und Alkyltrichlorsilanen auf oxidierten Siliziumoberflächen<sup>31,32</sup>.

Die Einführung zusätzlicher funktioneller Gruppen in der Peripherie der Monoschichten führt zu strukturbeeinflussenden Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Ketten. Terminale ionische Kopfgruppen wie Tetraalkylammonium<sup>33</sup>- oder Carboxylatgruppen<sup>34</sup> destabilisieren die Packung der Monoschichten, wenn diese im Kontakt mit Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten stehen. Dagegen können Strukturen stabilisiert werden, wenn Dipolwechselwirkungen<sup>35</sup> oder Amidwasserstoffbrückenbindungen<sup>36</sup> horizontal ausgebildet werden können. SAMs von Bolaamphiphilen, in denen zwei Amidgruppen durch einen Alkylspacer separiert sind, zeigten starke *odd-even* Effekte<sup>37</sup>. Bei Alkylketten mit einer geraden Zahl an Methylengruppen ordneten sich die Amphiphile zu rigiden kristallinen Monoschichten, die für redoxaktive Ionen impermeabel wurden, während bei ungeradzahligen Ketten die Filme fluide und ionendurchlässig waren. In LB-Filmen von Diamiden, die durch eine Decylkette separiert und mit zwei reaktiven Azidkopfgruppen funktionalisiert waren, konnten membranlösliche Amine nur mit den äußeren Azidkopfgruppen reagieren und nicht durch die Monoschicht diffundieren<sup>38</sup>.

SAMs mit einem gezielt eingebauten Muster lassen sich mit dem Verfahren des Microcontact Printing in einer Detailgenauigkeit von unter 500 nm realisieren<sup>39,40</sup>, wobei ein Stempel durch die Polymerisation an einer als Master dienenden gemusterten Oberfläche mit dem komplementären Muster erhalten wird. Der Stempel wird mit Alkanthiolen benetzt und darauf in Kontakt mit einer Goldoberfläche gebracht, um die Moleküle im ursprünglichen Muster auf die Oberfläche zu übertragen. Durch Templatsynthesen lassen sich zylindrische Strukturen konstruieren, indem eine als Templat wirkende poröse Membran auf einer Seite mit einer Goldschicht bedampft und dann in eine Lösung von Monomeren getaucht wird. Durch elektrische Polymerisation, bei der die Goldschicht als Anode fungiert, scheidet sich ein Polymerfilm an den Porenwänden ab, der die Pore in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer

schließlich vollständig ausfüllen kann. Im letzten Schritt wird die Membran durch ein geeignetes Lösungsmittel aufgelöst<sup>41,42</sup>.

Sollen die Strukturen adsorbierter Monoschichten eine molekulare Präzision weniger Nanometer aufweisen, ist die Methode der Wahl die Herstellung gemischter SAMs. Entscheidende Schritte zur molekularen Erkennung durch künstlich eingebrachte Defektstellen in Monoschichten erzielten Crooks et al<sup>43,44</sup> und Sagiv<sup>45,46</sup> et al. Crooks untersuchte die Zugänglichkeit der Defekte für redoxaktive Ionen in gemischten SAMs aus Hydroxythiophenol und Hexadecanethiol auf Gold, die durch gleichzeitige Chemisorption adsorbiert wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen der Adsorbate wurde eine poröse Struktur erhalten. Durch das Verhältnis zwischen den beiden Thiolen konnte Anteil an Defekten kontrolliert und die optimale Ionenselektivität eingestellt werden. In den von Sagiv untersuchten SAMs aus Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf Glas konnte ein sogenannter „Memory-Effekt“ nachgewiesen werden: Cyaninfarbstoffe, die mit langen Alkylketten substituiert waren, wurden mit OTS koadsorbiert und die physisorbierten Farbstoffe anschließend aus der Monoschicht herausgelöst. Identische Cyaninfarbstoffe konnten bei unveränderter Orientierung die Positionen wiederbesetzen.



Kleinere Cyaninfarbstoffe wurden gegenüber größeren bei gleichzeitiger Exposition bevorzugt (Abb.1.3).



Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Desorptions- und Adsorptionsschritte von Cyaninfarbstoffen in eine Monoschicht von Octadecyltrichlorsilan

Neben der Detektion einfacher Kationen oder redoxaktiver Verbindungen auf der Basis einer Größendiskriminierung lässt sich die molekulare Erkennung organischer Verbindungen, z. B. Zucker oder Alkalkationen, auch durch komplexierende Wirts-Zentren wie Kronenether<sup>47</sup>, Acetylacetonate<sup>48</sup>, Cyclodextrine<sup>49,50</sup>, Cholesterylboronsäuren<sup>51</sup> und Calixarene<sup>52</sup> realisieren.

Das Prinzip der molekularen Erkennung konnte um eine Methode erweitert werden, in der die Gastmoleküle dauerhaft in einer Membran festgehalten wurden:

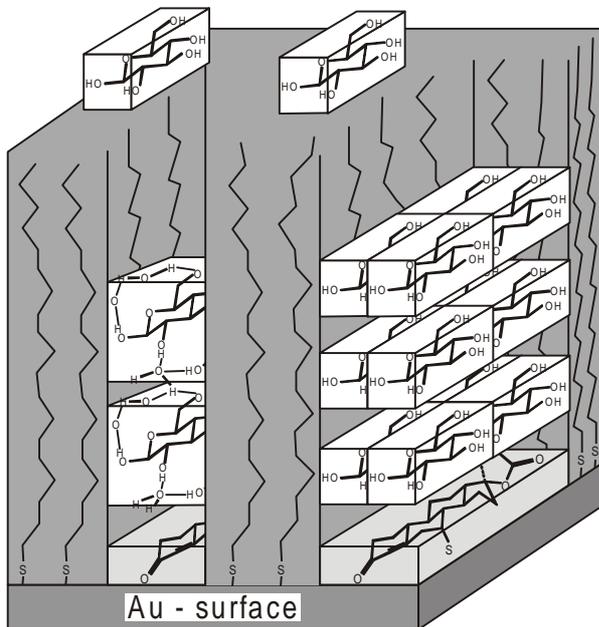
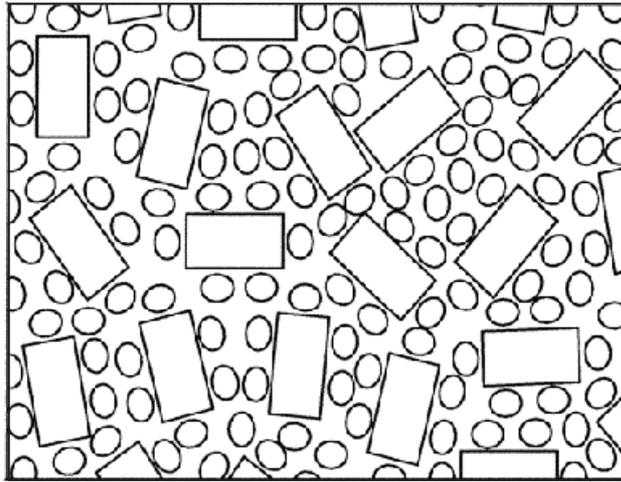


Abb. 1.4: Modell eines gemischten Monofilms von Octadecylthiol und einem Steroid.

Beginnend mit der Adsorption von einem Mercaptospirolacton und anschließendem Self-Assembly von Hexadecanthiol wurde ein defekthaltiger Monofilm erhalten<sup>53</sup>, indem der Anteil des Hexadecanthiol etwa 50% von dem eines reinen Monofilms ausmachte<sup>54</sup>. Da das Steroid parallel zur Oberfläche orientiert ist, stellt es gegenüber der etwa 20 Å hohen Hexadecanthiolschicht eine Vertiefung dar (Abb. 1.4). Dieses System zeigte eine hohe Sensitivität zur molekularen Erkennung von Zuckern und Cyclohexandiolen aus einem angrenzenden wässrigen Medium. Die Membranporen konnten in Gegenwart bestimmter wasserlöslicher organischer Verbindungen für den Zugang von Ferricyanid völlig unzugänglich gemacht werden, während in ihrer Abwesenheit die gleichen Ionen durch die Poren diffundierten, was durch Voltammetrie nachgewiesen wurde. Der Blockade-Effekt war reversibel und konnte in Gegenwart verdünnter Säuren wieder rückgängig gemacht werden.

In dieser Arbeit soll ein System aufgebaut werden, das auf drei bewährte Synergiesstrategien zurückgreift:

1. Die Stabilisierung von Monoschichten durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen sekundären Amidgruppen soll eine Formstabilität auch bei einem hohen Anteil an Defekten gewährleisten.

- Die gezielte Nanostrukturierung wird durch ein Templat mit molekularer Größe und einer Alkanthiol SAM auf einer Goldoberfläche durchgeführt.
- Die Nutzung von Wirt/Gast- Wechselwirkungen und Größendiskriminierungen sollen zur Charakterisierung und molekularen Erkennung genutzt werden.

Im folgenden wird zunächst die Synthese der erforderlichen Synkinone beschrieben. Synthetische Porphyrine dienen dabei als Templat, langkettige Mercaptodiamide zur Herstellung der steifen Wände um sie herum. Daneben stehen zur selektiven molekularen Erkennung zwei kationische Manganporphyrine mit unterschiedlichen Molekülgrößen zur Verfügung. Nach einer Beschreibung der Charakterisierungsmethoden folgt im vierten Kapitel der sequentielle Aufbau der Struktur aus Porphyrinen und Diamiden auf der zweidimensionalen Goldunterfläche. Neben den bewährten Methoden zur Charakterisierung durch UV/Vis- und IR-Spektroskopie sowie der zyklischen Voltammetrie, wird hier zusätzlich die Fluoreszenzspektroskopie der templatbildenden Porphyrine herangezogen. Analog einer Wirt/Gast Wechselwirkung bilden sich Heterodimere aus dem anionischen Templatporphyrin **1** und den kationischen Porphyrinen in den SAMs. Die Bildung kann durch die resultierende Fluoreszenzlöschung nachgewiesen werden. Zusätzlich werden Versuche unternommen, zwei diastereomere Cyclohexandiole als Gastmoleküle in die Membran einzulagern. Die Bedeutung der Formstabilität der SAMs für die Selektivität soll durch Experimente an fluiden SAMs untersucht werden.

Abschließend wird die Übertragung dieses Systems auf die Oberfläche von kolloidalem Gold vorgestellt. Ziel ist es hierbei, durch eine Vergrößerung der zu untersuchenden Oberfläche von Kolloiden in Volumenwasser, den Zugang zu NMR-Spektroskopie zu erhalten. So soll die Festkörper NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der SAMs und der eingelagerten Verbindungen angewendet werden<sup>55,56</sup>. Ein Modell für das photosynthetische Reaktionszentrum wäre die Bildung einer Membran, die ein Porphyrindimer mit fester Distanz einschließt<sup>57</sup>.

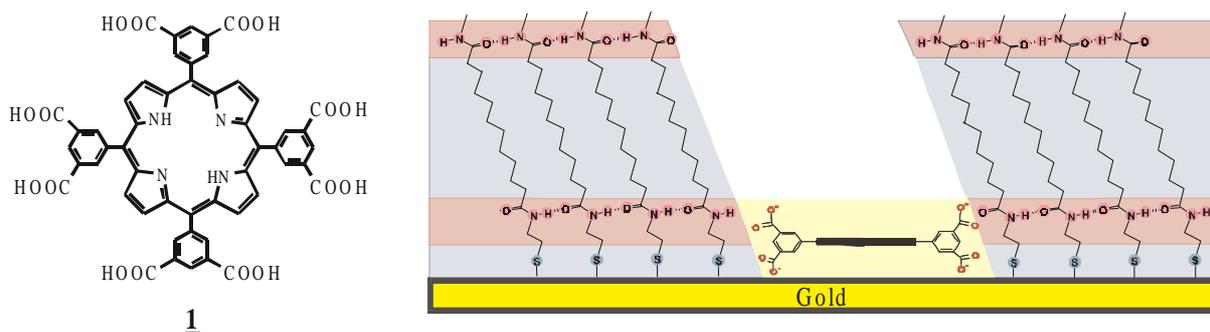


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der sequentiellen Self-Assembly von einem Porphyrin und Alkanthiolen