

7. Zusammenfassung

7.1 Deutsche Zusammenfassung

Zur Herstellung steifer Monoschichten mit 2 Nanometer Lücken auf Goldsubstraten, die von der Wasserphase aus funktionalisiert werden können, wurden eine Reihe von olefinischen Bolaamphiphilen dargestellt. Sie enthielten entweder eine aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung (Bolaamphiphil **8**) zur Michael-Addition oder eine elektronenreiche Doppelbindung zur Bromierung (Bolaamphiphil **17**). Die Einführung der Doppelbindung in **8** erfolgte durch eine Horner-Emmons-Reaktion eines phosphorylierten Essigesters mit 12-Formyldodecansäure. Die Verbindung **17** wurde aus 1,6-Hexandiol hergestellt. Durch eine Claisen-Umlagerung wurde die Doppelbindung in das Molekül eingeführt.

Zur Herstellung der steifen Membran mit Nanometer Lücken wurde zuerst Octacarbonsäureporphyrin **32** auf Gold durch self-assembly aus Wasser bei pH 12 fixiert. Der zweite self-assembly Schritt, die Fixierung der Hydrosulfid-Bolaamphiphile **8** und **17** erfolgte aus einer 10^{-2} molaren Chloroformlösung innerhalb von 24 Stunden. Hierdurch wurde eine 20-25 Å dicke Membran mit Lücken von 20 Å Durchmesser erhalten. Die Porphyrine auf dem Boden der Lücken konnten nach der 2. self-assembly durch UV/Vis Spektroskopie mittels Lichtleiteroptik nachgewiesen werden.

Die lückenhaltigen Membranen wurden sodann mittels eines Laserspektrometers auf die Porphyrinfluoreszenz hin geprüft. Vor und nach dem zweiten self-assembly Schritt ergaben sich kaum Intensitätsunterschiede; nach Zugabe von Kupfer-pyridiniumporphyrin **34** wurde die Fluoreszenz quantitativ gelöscht. Anschließend wurde die Michael Doppelbindung von Bola **8** aus dem wäßrigen Volumenwasser heraus mittels einer 0.5 molaren Methylaminlösung aminiert. In dieser aminierten Form ließ die Lücke kein Kupfer-pyridiniumporphyrin **34** mehr passieren.

Negativ geladene Porphyrine (Tetracarbonsäureporphyrin **33** und Mangan-tetrasulfonsäureporphyrin **35**) wurden von dem erzeugten Ring aus Methylammoniumgruppen festgehalten. Das konnte erstens durch UV/Vis-Spektroskopie und zweitens durch die

Unterbrechung des Ionenstroms von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aus dem Volumenwasser nachgewiesen werden. Das zweite Porphyrin war 20 Å vom ersten entfernt und wirkte als Deckel für die Lücke. Erhöhte man den pH-Wert durch eine ethanolische Kaliumhydroxidlösung auf 12, so wurden die Ammoniumionen neutralisiert und der "Porphyrindeckel" entfernt. Ferricyanid-Ionen hatten nun wieder freien Zugang zu der Elektrode. Dieser Vorgang war reversibel und konnte mehrmals wiederholt werden.

Eine analoge Aminierung aus wäßrigem Medium mittels Natriumhypobromit und Methylamin gelang auch bei der Membran aus Bola 17. Hier geriet das zweite fixierte Porphyrin tief in die Lücke hinein und konnte mittels ethanolische Kaliumhydroxidlösung nur langsam und unvollständig entfernt werden. Weitere Wiederholungen des Zyklus aus Schließen und Öffnen waren reversibel.

Mit beiden Systemen gelang es mehrmals nicht kovalente Porphyrin-Heterodimere mit weitem Abstand (8 bzw. 20 Å) zu realisieren. Das ist ein erster Schritt zur Entwicklung von Systemen, die Ladungstrennung durch Sonnenlicht ermöglichen. Der Abstand von 8 Å sollte gering genug sein, um effiziente Elektronenübertragung von einem Donor zu einem Akzeptor zu erlauben. Er sollte andererseits groß genug sein, um die spontane Rekombination der Ladungen zu unterbinden. Außerdem sollte die Möglichkeit des Austauschs der äußeren reaktiven Komponente durch pH-Änderung nützlich sein, um ausgebleichte Chromophore zu ersetzen.

Erste Versuche die oben genannten Systeme von der planaren Elektrode mittels Kolloiden ins Volumen-Wasser zu überführen wurden durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Goldkolloide mit einem Durchmesser von ca. 30 nm durch Reduktion von Tetrachlorgold(III)säure mit Citrat hergestellt ("Citrat-Goldkolloide"). Die Bedeckung der Kolloide mit dem Bolaamphiphil 17 führte zur Unlöslichkeit der Partikel in Wasser, Aceton und Toluol. Nur durch DMSO konnten die modifizierten Kolloide wieder gelöst werden. Das stark polare Lösungsmittel zerstörte die Wasserstoffbrückenbindungen, dadurch gelang es dem Lösungsmittel in die entstandene fluide Membran einzudringen und die Kolloide zu lösen. Der Aufbau von funktionellen Membranlücken ist aber mit einer fluiden Membran nicht mehr möglich.

Um die Löslichkeit der Kolloide in Toluol zu erhöhen, wurde ein Bolaamphiphil synthetisiert, das statt einer Methylamid-Endgruppe wie bei Bola **17** ein Octylamid enthielt. Bei dem Octylketten-Bolaamphiphil **21** handelt es sich um ein sogenanntes "Hybrid"-Bolaamphiphil, das Membrane mit einem steifen und fluiden Teil ausbildet. Mit diesem Bolaamphiphil modifizierte Kolloide waren durch die fluiden endständigen Octylketten in Toluol löslich. 50 % der Kolloide fielen jedoch in der Toluollösung innerhalb von drei Stunden aus.

Analog zu dem Bola **21** wurde ein zweites "Hybrid"-Bolaamphiphil mit einer Gluconamid-Kopfgruppe synthetisiert. Goldkolloide, die mit dem Gluconamid-Bola **26** modifiziert wurden, zeigten sehr gute Wasserlöslichkeit. Auf Transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) waren Kolloide mit einem Mindestabstand von 2-3 nm zu erkennen, was der Länge von zwei steifen Membranteilen entspricht.

Die vergleichsweise hohe Masse der "Citrat-Goldpartikel" konnte durch die Oberflächenmodifikation mit den flexiblen und polaren Gluconamid-Kopfgruppen des Bolas **26** dauerhaft in wäßriger Lösung gehalten werden. Auch noch nach 6 Monaten zeigten die Kolloide eine klare violette Lösung.

7.2 English Conclusion

A series of olefinic bolaamphiphiles was synthesized to produce rigid monolayers with nanometer gaps on gold substrates, which can be functionalized from the water phase. They either contained an activated carbon-carbon double bond (bolaamphiphile **8**) for the Michael-Addition or an electron-rich double bond for bromination (bolaamphiphile **17**). The double bond in **8** was introduced by a Horner-Emmons-Reaction between phosphorylated butylacetate and 12-formyldodecane acid. The compound **17** was produced from 1,6-hexane diol, the double bond was obtained by a Claisen-Rearrangement.

In order to produce rigid membranes the octacarboxylic acid porphyrin **32** was fixed on gold by self-assembly from water at pH 12. The second self-assembly procedure step, the fixation of the hydrosulfide bolaamphiphiles **8** and **17**, was effected from a 10^{-2} -molar chloroform solution within 24 hours. A monolayer with a thickness of 20-25 Å, containing gaps of a 20 Å diameter, was obtained. The porphyrins on the bottom of the gaps could be detected after the second self-assembly procedure by UV/Vis spectroscopy by means of a light conducting fiber.

The porous membranes were then examined by a laser spectrometer for porphyrin fluorescence. There was no apparent difference in fluorescence intensity before and after the second self-assembly procedure. After addition of copper-pyridinium porphyrin **34**, this fluorescence was extinguished quantitatively. If the Michael double bond of bola **8** was aminated the aqueous water volume by means of a 0.5 molar methylamine solvent. Copper-pyridinium porphyrin **34** could not enter the gap.

Negatively-charged porphyrins (tetracarboxylic acid porphyrin **33** and manganese-tetrasulfonic acid porphyrin **35**) were fixed by the ring of methylammonium groups, as shown by UV/Vis spectroscopy and on the other hand by the interruption of the ion current of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ from the bulk water solution. The second porphyrin was localized at a distance of 20 Å from the first one and acted as cover for the gap. If the pH-value was increased to 12, the methylammonium ions were neutralized and the "cover-porphyrin" dissociated in the bulk water volume. Ferricyanide ions had now again free access to the electrode. This closing and opening procedure could be reversed and repeated several times.

An analogous amination from aqueous medium by successive treatment with sodium hypobromite and methylamine was used for **17**, containing a non-activated carbon-carbon double bond. Here, the second porphyrin was buried deeply within the gap and it could only slowly and partly be removed by means of ethanolic potassium hydroxide solution. Further opening-closing cycles did not lead to a decomposition of the gaps. 70 % of the gaps could be closed reversibly.

We thus succeeded to produce heterodimers with a long distance (8 and 20 Å resp.) reproducibly. This constitutes a first step towards the development of a system, which may allow charge separation with the aid of sunlight. The distance of 8 Å should be small enough to allow electron transfer from a donor to an acceptor. On the other hand, it should be large enough to prevent spontaneous recombination of charges. Moreover, the possibility to exchange the outer reactive components should be useful to replace bleached chromophores.

In first attempts to transfer the above systems from planar electrodes to colloidal particles in volume water we applied gold colloids with a diameter of about 30 nm. They were produced by reduction of $[\text{AuCl}_4]^-$ with citrate („citrate gold colloids”). Covering the colloids with the stiff membrane from bolaamphiphile **17** resulted in the particles insolubility in water, acetone and toluene. Only by means of DMSO the modified colloids could be redissolved again. It solvated the membrane by breaking the hydrogen bonds. The building of functional membrane gaps is, however, no longer possible with a fluid membrane.

In order to increase the solubility of colloids in toluene, a bolaamphiphile was synthesized, which contained an octyl- instead of a methyl end group as it is with bola **17**. Bolaamphiphile **21** may be called a „hybrid”-bolaamphiphile, containing both a rigid and a fluid portion. Colloids modified with such a bolaamphiphile were soluble in toluene. 50 % of the colloids precipitated, however, within three hours.

Analogous to bola **21**, a second „hybrid”-bolaamphiphile was synthesized with a gluconamide head group. Gold colloids modified with the gluconamide bola **26** could easily be dissolved in water. In pictures made with the transmission electron microscope colloidal particles with a minimal separation of 2-3 nm were observed. This distance corresponds to the length of two rigid membrane parts.

The comparatively high mass of the „citrate gold particles” could be kept with bola **26** in aqueous solution permanently. Even after 6 months the colloids still produced a clear purple solution.