

4. Molekulare Doppelschichten aus Metall- Bipyridin-Komplexamphiphilen und SDS

Die besondere Langsamkeit der Substitutionsreaktionen an Ruthenium(II)ionen führt dazu, dass sich oktaedrische Tris-Bipyridyl-Rutheniumkomplexe schrittweise mit drei verschiedenen Bipyridylliganden umsetzen lassen.

Versieht man einen dieser Liganden mit zwei langen Alkylketten, so wird der Rutheniumkomplex zur Kopfgruppe eines Amphiphils, das sich als Membranbildner in wässrigem Medium eignet. Zumeist bilden solche wasserunlöslichen Amphiphile mit zwei langen hydrophoben Ketten bei Beschallung Vesikelmembranen geringer Krümmung, weil die Breite der wasserlöslichen Kopfgruppe etwa denen der Ketten gleich kommt.

Der in unserem Arbeitskreis dargestellte Rutheniumkomplex Ru-C18 (Abb.:19) zeigte hingegen unerwartete Eigenschaften, die vor allem auf die außergewöhnliche Breite des Rutheniumkomplexes von über einem Nanometer zurückzuführen sind.

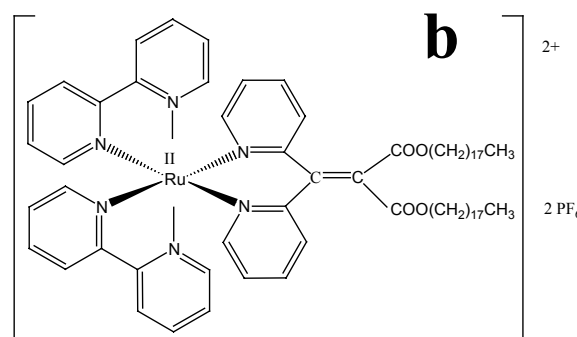
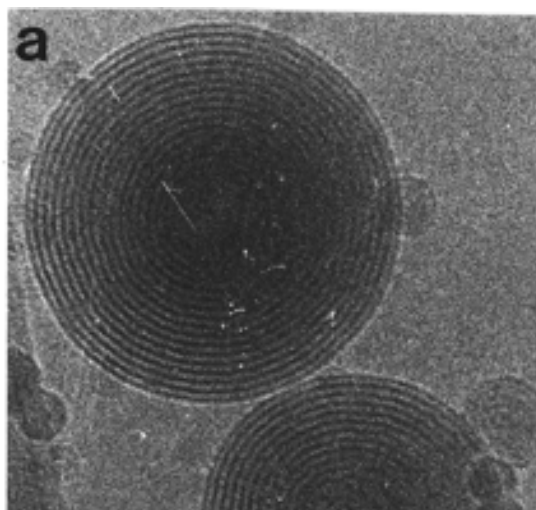


Abbildung 19 a,b : Cryo-TEM Aufnahme und Strukturformel von Ru-C18

Zum einen erhielt man nach Beschallung des Komplexes ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Wasser multischalige Aggregate (Grösse durchschnittlich ca. 150 nm). Des Weiteren handelt es sich dabei nicht um Vesikel, sondern um Micellen. TEM-Aufnahmen zeigen geschaltete Objekte welche kein Wasservolumen eingeschlossen haben.^{xxxvi}

^{xxxvi} Draeger, C., Böttcher, C., Messerschmidt, C., Schulz, A., Ruhlmann, L., Siggel, U., Hammarström, L., Berglund-Baudin, H., Fuhrhop, J.-H., Langmuir, **2000**, 16, 2068

Bei den Schalen handelt es sich alternierend um Doppelschichten von Rutheniumkopfguppen (schwarz) und um Schichten von interdigitierten Alkylgruppen (weiß).

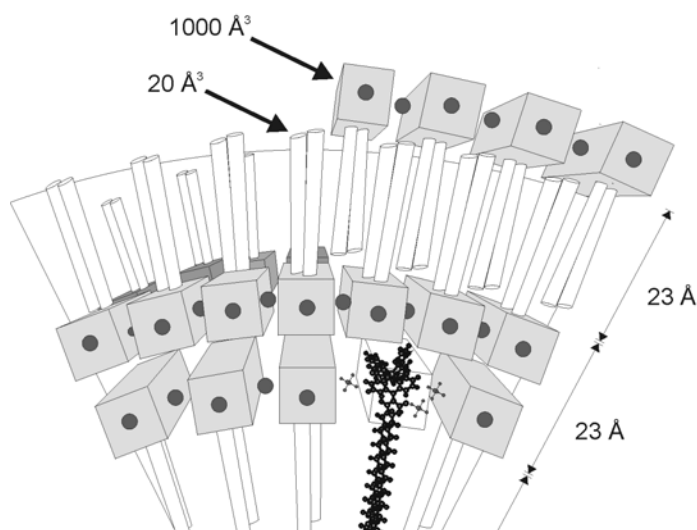


Abbildung 20: Packung der Amphiphile Ru-C18 in den sphärischen Schalen der mehrschaligen Micelle.

Sowohl das Auftreten von Doppelschichten der Kopfguppen, wie auch das Auftreten von multischaligen Micellen ist ungewöhnlich.

Klassische Micellen sind sehr kurzlebige Aggregate mit dem Durchmesser der doppelten Amphiphillänge, welche in Lösung innerhalb von Millisekunden zerfallen und sich wieder neu bilden. Dies schließt die Bildung mehrerer Membranschichten aus. Statt dessen bestehen Micellen aus Doppelschichtkugeln mit kleinstmöglichem Radius. Im Gegensatz dazu resultierten aus einer beschallten Lösung von Ru-C18 multischalige Micellen, die so stabil sind, dass sie in festem Zustand isoliert werden können. Auf Gold- und Glimmroberflächen sind sie mehrere Stunden lang stabil.

Folgende Aspekte spielen eine wesentliche Rolle bei der Erklärung der beschriebenen Phänomene:

Klassische Micellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie molekulare Doppelschichten mit dem geringst möglichen Durchmesser, also höchster Krümmung bilden. Dies ist bedingt durch den großen Platzbedarf der fluiden Alkylketten, welche bewirken, dass die polaren Kopfguppen sich in größerem Abstand voneinander anordnen. Die repulsiven Hydratationskräfte der stark hydratisierten Kopfguppen verstärken diesen Effekt.

Im Falle der Ru-C18 Micelle ist die Kopfgruppe hingegen so groß, dass sie trotz zweier Alkylketten die sphärische Oberfläche ausfüllen kann. Der Zusammenhalt der Kopfgruppen durch van-der-Waals Wechselwirkung der Bipyridinliganden, sowie durch die zwischengelagerten PF_6^- Gegenionen führt zur Überwindung der repulsiven Hydratationskräfte. Zudem resultiert daraus, dass sich die positiven Ladungen benachbarter Rutheniumionen gegenseitig kaum abstoßen. Dies ermöglicht die Bildung von Kopfgruppenschichten. Diese waren vor der Entdeckung der Ru-C18 Micelle unbekannt.

Die Interdigitierung der Alkylketten trägt zusätzlich zu der außergewöhnlichen Stabilität der Micelle bei, die kaum noch in Monomere dissoziiert. Wie elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, existieren Zwischenstadien der Micellenbildung in denen die äußeren Schichten vollständig ausgebildet sind, während die Amphiphile im Inneren noch ungeordnet vorliegen^{xxxvii}.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Fragestellungen:

- 1) Inwieweit verändert die multischalige Rutheniummicelle ihre Eigenschaften nach Einführung von *cis*- Doppelbindungen in die langen Alkylketten.
Wird die Membran fluide? Eignet sie sich zum Lösen von Farbstoffen?
- 2) Können durch Austausch des Zentralatoms analoge Eisen-Bipyridin-Micellen erhalten werden, oder spielt die kinetische Stabilität der Rutheniumkomplexe eine maßgebliche Rolle für die Struktur?

^{xxxvii} Draeger, C., Böttcher, C., Messerschmidt, C., Schulz, A., Ruhlmann, L., Siggel, U., Hammarström, L., Berglund-Baudin, H., Fuhrhop, J.-H., Langmuir, **2000**, 16, 2068