

5. Cyclische Voltammetrie (CV)

5.1 Allgemeine Versuchsbedingungen und Cyclovoltammogramm des Octacarbonsäureporphyrins (**32**)

Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit eignet sich die cyclische Voltammetrie (CV) hervorragend zur Untersuchung von Lücken in molekularen Monoschichten auf leitenden Oberflächen. Für alle hier gezeigten Cyclovoltammogramme wurde Kaliumhexacyanoferrat (III) in einer Konzentration von 1 mmol/l in milliQ Wasser verwendet. Als Leitsalz diente Kaliumchlorid ($c=1$ mol/l). Die Goldelektroden wurden für die CV nach der gleichen Methode behandelt, wie zuvor bei der Fluoreszenzmessung beschrieben. Der einzige Unterschied war die konsequente Verwendung von milliQ Wasser.

Das Cyclovoltammogramm des Octacarbonsäureporphyrins **32** auf Gold zeigt den typischen reversiblen Verlauf (Abb.1), wie er auch bei der Verwendung der Elektroden ohne Porphyrinschicht auftritt. Der Abstand der Spitzenpotentiale ΔE_p liegt in beiden Fällen bei 60 mV. Die Porphyrine blockieren also nicht den Stromfluß, das Hexacyanoferrat kann ungehindert zur Goldelektrode diffundieren.

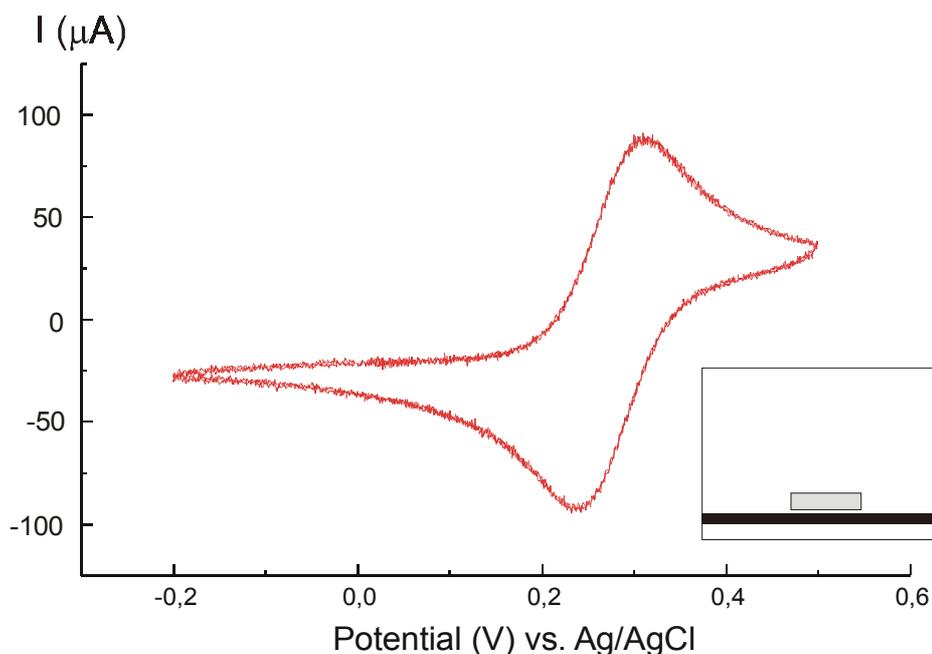


Abb.1: Cyclovoltammogramm von des Octacarbonsäureporphyrins **32** auf Gold und Pikogramm

5.2 Cyclovoltammogramm des Michael-Bolaamphiphils (8)

Die self-assembly der Goldelektroden mit dem Michael-Bolaamphiphil **8**, ohne zuverige Porphyrinbeschichtung, führte zur kompletten Unterbrechung des Stromflusses. Hier traten keine Strompeaks mehr auf (Abb.2). Dem Hexacyanoferrat war es nicht mehr möglich die Monoschicht zu durchdringen, die Schicht mußte folglich defektfrei sein. Der fehlstellenfreie Aufbau der Monoschicht ist durch die Ausbildung von Amid-Wasserstoffbrücken in zwei Schichten unterstützt worden. Durch die Monoschicht wurde das Hexacyanoferrat über einen Abstand von ca. 30 Å von der Goldoberfläche getrennt. Dieser Abstand reichte aus, um auch das Ausbilden von Tunnelströmen vollständig zu unterdrücken.

Das gleiche Ergebnis wurde durch die Verwendung des kürzeren Alken-Bolas **17** erzielt, auch hier wirkte das Bolaamphiphil als Isolator.

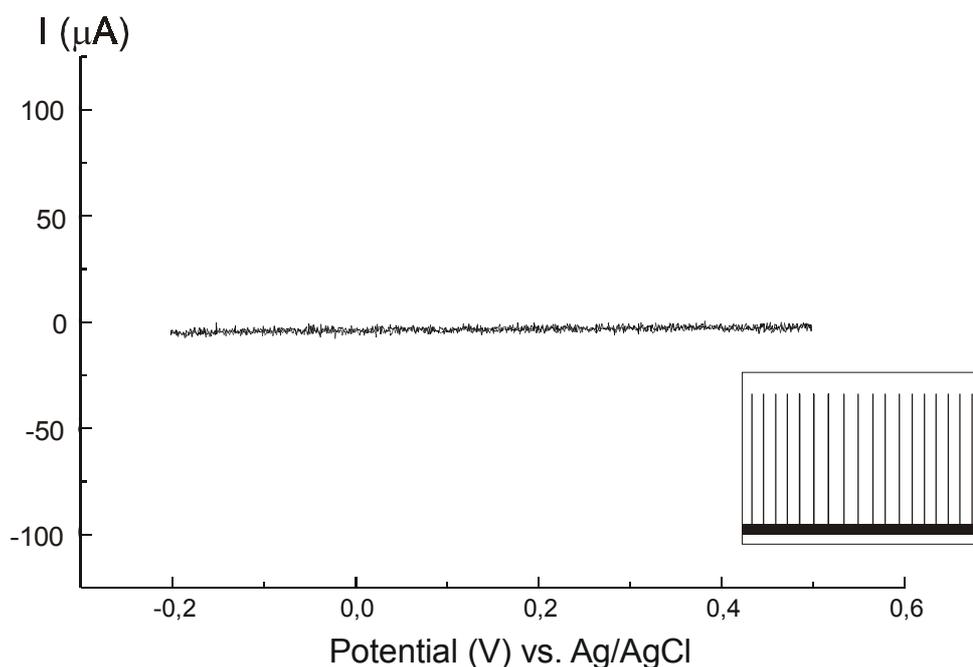


Abb.2: Cyclovoltammogramm vom Michael-Bolaamphiphil **8** auf Gold und Pikogramm

5.3 Cyclovoltammogramme der Porphyrinlücken

Porphyrinlücken wurden durch mehrtägiges Eintauchen in eine wäßrige Lösung von Porphyrin **32** und anschließender self-assembly des Michael-Bolaamphiphils **8** in Chloroform hergestellt.

Die durch self-assembly mit dem Bolaamphiphil um die Porphyrine entstanden Lücken weisen einem Durchmesser von 2 nm auf. Mit der Ausnahme der Porphyrinlücken, die den Ladungstransport ermöglichen, ist die restliche Oberfläche der Elektrode vom Volumen-Wasser isoliert. Die kleinen leitenden Lücken um eine isolierte Oberfläche entsprechen der Ultramikroelektrode (siehe Charakterisierungsmethoden s.S.46). Andererseits wurde durch Monte-Carlo-Simulation⁸¹ eine Porphyrin-Bedeckung der Oberfläche von über 50 % errechnet. Das bedeutet, daß sehr viele, nah beieinander liegende Lücken auf der Membranoberfläche vorliegen.

Das Cyclovoltammogramm zeigt dementsprechend eine Mischung aus den Voltammogrammen für Ultramikroelektroden und dem von blanken Elektroden (reversibler Verlauf) (Abb.3):

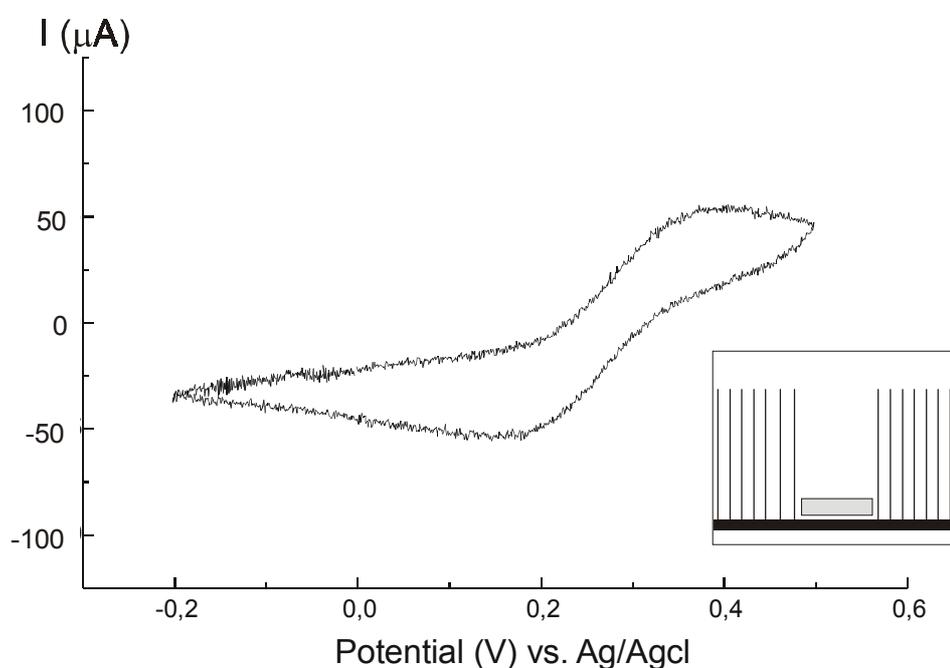


Abb.3: Cyclovoltammogramm des Octacarbonsäureporphyrins **32** und des Michael-Bolaamphiphils **8** auf Gold und Pikogramm

Bei der Ultramikroelektrode kommt es im Cyclovoltammogrammverlauf nach Erreichen des Spitzenstromes mit steigendem Potential zu keinem Abfall des Stromflusses. Nach Erreichen des Umkehrpunktes und Änderung der Potentialvorschubsrichtung werden die gleichen Stromwerte gemessen, wodurch das Cyclovoltammogramm geschlossen verläuft.

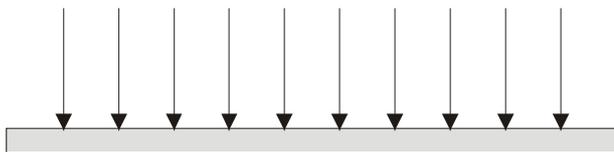
Im Gegensatz zur Ultramikroelektrode wird bei der blanken Elektrode (reversibler Verlauf) mit steigendem Potential ein Spitzenstrom beobachtet. Nach Erreichen des Spitzenstroms erfolgt eine starke Abnahme des Stromflusses. Die Differenz der Spitzenströme liegt konstant bei 60 mV.

Durch die Änderung der Potentialvorschubsrichtung werden bei gleichen Potentialen andere Stromwerte gemessen, wodurch das Cyclovoltammogramm einen offenen Verlauf aufweist.

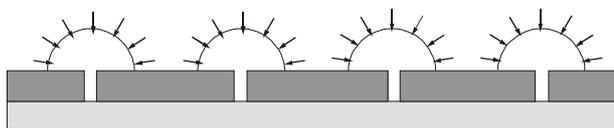
Das gemessene Cyclovoltammogramm der Porphyrinlücken zeigt nach Erreichen des Spitzenstroms, verglichen mit der blanken Elektrode, nur einen leichten Abfall des Stromflusses. Die Spitzenströme weisen einen Abstand von 120 mV und die Fläche des Cyclovoltammogramms beträgt 60 % der Fläche der blanken Elektrode.

Der Verlauf des Cyclovoltammogramms der Porphyrinlücken wird durch eine Kombination der verschiedenen Diffusionsprozesse erklärt ^{71,82}(Abb.4):

a) lineare Diffusion



b) radiale Diffusion



c) Mischung: lineare/ radiale Diffusion

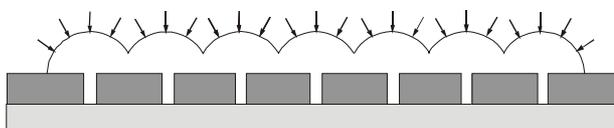


Abb.4:

a) lineare Diffusion tritt bei der blanken Elektrode auf (Verlauf: siehe Abb.1)

b) radiale Diffusion tritt bei der Ultramikroelektrode auf (Verlauf: siehe Abb. 12 b Charakterisierungsmethoden)

c) Mischung: lineare/ radiale Diffusion der Membran mit Porphyrinlücken (Verlauf: siehe Abb.3)

Bei der blanken Elektrode (reversibler Verlauf) tritt nur die lineare Diffusion auf (Abb.4a). Dabei setzt die Elektrode mehr der redox-aktiven Spezies um, als aus dem Volumen-Wasser nachgeliefert werden kann. Mit steigendem Potential verbreitert sich die Diffusionsgrenzschicht, wodurch nach Erreichen des Spitzenstroms eine Abnahme des Stromflusses eintritt. Bei Änderung der Potentialvorschubrichtung resultiert aus der linearen Diffusion ein offenes Cyclovoltammogramm.

Im Gegensatz zur blanken Elektrode ist bei der Ultramikroelektrode die Diffusion radial (Abb.4b). Es wird immer genug redoxaktive Substanz aus dem Volumen-Wasser nachgeliefert. Bei steigendem Potential tritt keine Verbreiterung der Diffusionsgrenzschicht (wie auch in gerührten Lösungen) auf. Der Stromfluß bleibt nach Erreichen des Spitzenstroms bei steigendem Potential konstant und bei Änderung der Potentialvorschubrichtung tritt ein geschlossenes Cyclovoltammogramm auf.

Das Cyclovoltammogramm der Porphyrinlücken (Abb.3) stellt eine Mischung dieser beiden Grenzfälle dar. Durch viele vergleichsweise nah beieinander liegende Porphyrinlücken erfolgte eine Mischung aus linearer und radialer Diffusion (Abb.4c). Mit steigendem Potential kommt es hier nach Erreichen des Spitzenstroms zu einem Stromabfall, der aber nicht so deutlich ausfällt wie bei der blanken Elektrode. Trotzdem überwiegt hier noch die lineare Diffusion. Das Cyclovoltammogramm weist, verglichen mit der blanken Elektrode, eine Fläche von 60 % auf, was auf das Überwiegen der linearen Diffusion hindeutet.

Wird die Anzahl an Porphyrinlücken verringert, oder die Diffusion durch eine Funktionalisierung der Membranwände erschwert, tritt die radiale Diffusion stärker in den Vordergrund und der Abfall des Stromflusses nach Erreichen des Spitzenstroms fällt geringer aus. Ebenso sollte eine weitere Verringerung der Zahl der Porphyrinlücken ausschließlich zur radialen Diffusion führen. Die Cyclovoltammogramme müßten dann dem Verlauf der Ultramikroelektrode entsprechen.

Das Cyclovoltammogramm der Porphyrinlücken zeigt außerdem noch ein weitere typische Eigenschaft für einen verlangsamten Ladungstransfer, durch die Verzögerung des Transports kommt es zu einer Verbreiterung des Abstands^{83,84} der Spitzenpotentiale ΔE_p . Das Cyclovoltammogramm der Porphyrinlücken weist ein Abstand ΔE_p von 120 mV auf. Die blanken Elektrode zeigt dagegen durch den ungehinderten Ladungstransfer nur einen Abstand der Spitzenpotentiale von 60 mV.

Die Fläche des Voltammogramms der Porphyrinlücken beträgt 60 % der Fläche der blanken Elektrode. Zum Vergleich zeigt das bereits bekannte System aus Steroiden und

Octadecanthiol⁸⁵ nur eine Fläche von 30 %. Wahrscheinlich bilden die Porphyrine größere Lücken aus als die Steroide, wodurch es zu einer geringeren Störung des Ladungsflusses kommt.

Das verwendete Redoxsystem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ weist gegenüber dem ebenfalls gebräuchlichen System $[\text{Ru}(\text{NH})_3]^{2+/3+}$ den Vorteil einer niedrigeren Transferrate auf, wodurch erst bei einer höheren Anzahl an Defektstellen sich das Verhalten eines reversiblen Verlaufs einstellt^{72,73,86}. Diese Eigenschaft ist erwünscht, weil so durch die unterschiedlichen Öffnungen, bzw. Verläufe der Cyclovoltammogramme besser auf die Anzahl der Defektstellen rückgeschlossen werden kann.

5.4 Lückenverschluß durch Tyrosin

Mit der CV ist es genauso wie bei der Fluoreszenzmessung möglich, Lückenverschlüsse zu untersuchen. Bei der Fluoreszenzmessung konnte durch das verhinderte Eindringen des Fluoreszenzlöschers **34** auf einen Lückenverschluß rückgeschlossen werden, da die Fluoreszenz unverändert blieb. Im Unterschied hierzu bewirkte ein Lückenverschluß bei der CV, daß das Hexacyanoferrat nicht mehr eindringen konnte, was zu einer Unterbrechung des Stromflusses führte (Verhalten wie beim Isolator (Abb.2)).

Die mit dem Octacarbonsäureporphyrin **32** und dem Michael-Bolaamphiphil **8** bedeckten Elektroden wurden 30 Minuten in eine 0.2 molare wäßrige Tyrosinlösung getaucht, mit Wasser gründlich gewaschen und vermessen. Das Cyclovoltammogramm (Abb.5) zeigt eine Blockade des Stromflusses, die Lücken wurden durch das Tyrosin verschlossen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Lückenverschluß durch *trans*-1,2-Cyclohexandiol bei der Fluoreszenzmessung. In analogen Experimenten in dieser Arbeitsgruppe zeigte sich dieser Effekt ebenfalls beim *trans*-1,2-Cyclohexandiol, Tyrosin und auch beim Brenzcatechin^{56,85,87}. Diesen Verbindungen ist ein sechsgliedriger Ring gemeinsam, der aus einer hydrophoben und hydrophilen Kante besteht (Kantenamphiphil). Andere Verbindungen, wie das *cis*-1,2-Cyclohexandiol (mit einer axialen Hydroxylgruppe), offenkettige Verbindungen und Cyclopentanderivate zeigten dagegen nicht den zuvor beschriebenen Blockadeeffekt⁵⁶.

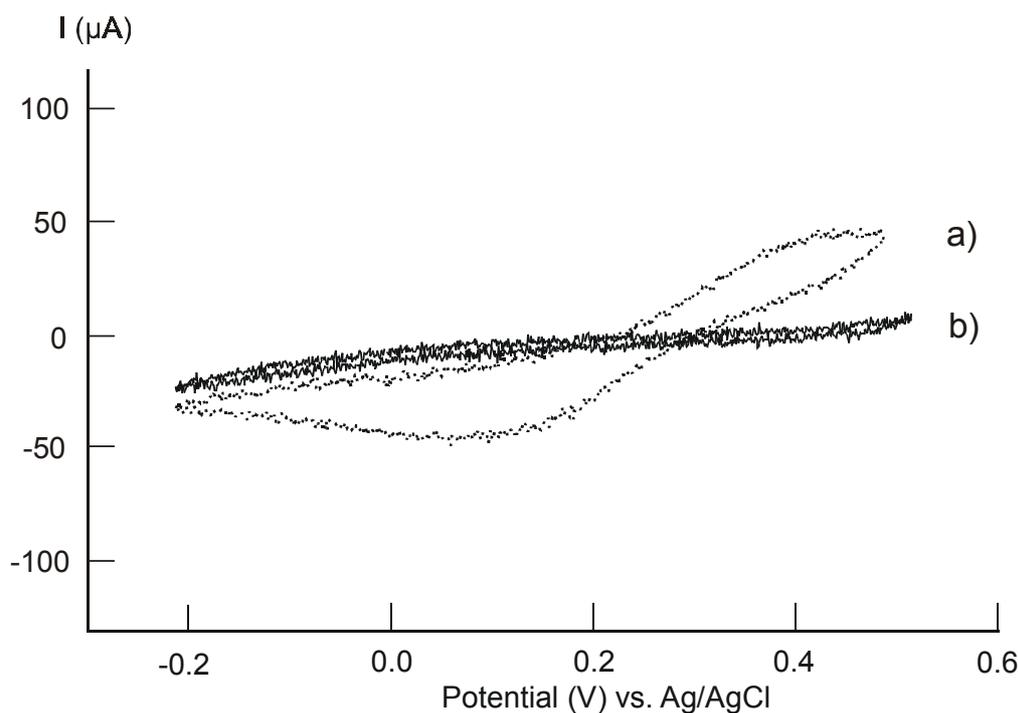


Abb.5: Cyclovoltammogramm des Octacarbonsäureporphyrins **33** und des Michael-Bolas **8** auf Gold; a) ohne, b) mit Tyrosin

Das Volumen einer Lücke beträgt ca. 8 nm^3 , bei einer Oberfläche von 4 nm^2 und einer Tiefe von 2 nm^2 . Durch Computersimulation^{88,89} wurde Platz für 3-4 Schichten Wasser errechnet, wo sich in einer Schicht jeweils 7-9 Wassermoleküle aneinander reihen können. Ohne Blockademoleküle können sich die Wassermoleküle anscheinend ausreichend bewegen, um Ionentransport zu ermöglichen. Durch die Einlagerung der Blockademoleküle kommt es zur Immobilisierung der eingelagerten Wassermoleküle ("Eis-Propfen"). Weil Wasser in einer hexagonalen Struktur kristallisiert, müssen die Kantenamphiphile strukturelle Eigenschaften aufweisen, welche die Bildung des hexagonalen Gitters unterstützen⁹⁰. Hiermit kann z.B. die Blockade des *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit seiner Sesselstruktur und den zwei äquatorialen Hydroxylgruppen erklärt werden. Das *cis*-1,2-Cyclohexandiol kann aufgrund einer axialen Hydroxylgruppe kein hexagonales Gitter ausbilden, der Ionentransport wird nicht unterbunden.

Die Blockade durch Kokristallbildung war gegenüber Wasser resistent, auch tagelanges Eintauchen der Probe in destilliertes Wasser führte nicht zur Aufhebung der Sperre.

5.5 Systems mit dem Michael-Bolaamphiphil (8)

5.5.1 Funktionalisierung und Verschluß der Lücken

Die α,β -Doppelbindung des Bolaamphiphils **8** wurde durch Michael-Addition mit Methylamin funktionalisiert. Die Elektroden wurden hierzu über Nacht in eine 0.5 molare wäßrige Lösung getaucht und anschließend mit 5 x 2 ml milliQ Wasser gewaschen. Das Cyclovoltammogramm der funktionalisierten Probe (Abb.6a) zeigt im Vergleich zum Cyclovoltammogramm der nicht funktionalisierten Probe eine leichte Verengung des Verlaufs. Dies deutet auf eine leichte Erschwerung des Ionentransports, ohne Unterbindung des Stromflusses.

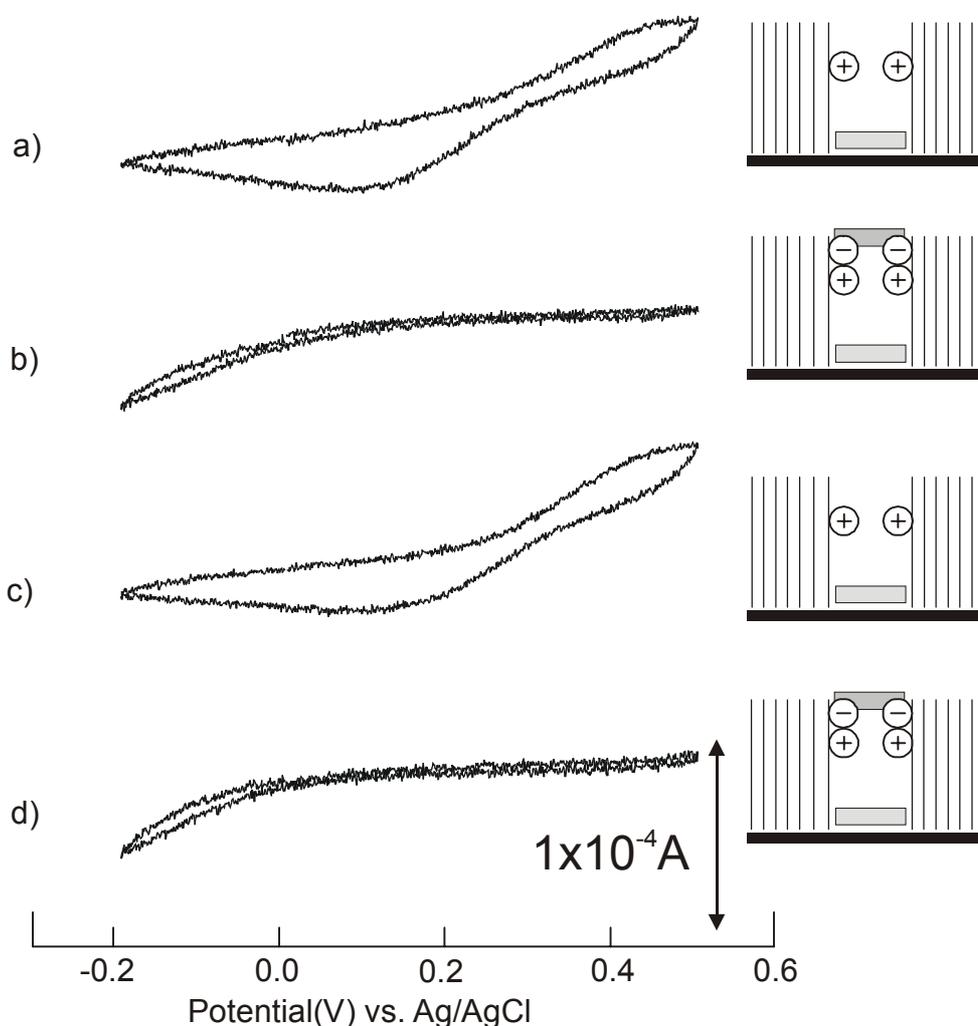


Abb.6: Cyclovoltammogramme des Octacarbonsäureporphyrins **33** und des Michael-Bolaamphiphils **8** auf Gold mit Pikogrammen;

- a) + funktionalisiert mit Methylamin,
- b) + Lückenverschluß mit Tetracarbonsäureporphyrin **33**,
- c) + nach Entfernen des "Deckels" durch EtOH/KOH,
- d) + erneuter Lückenverschluß durch Tetracarbonsäureporphyrin **33**

Dieselbe Probe wurde anschließend 15 Minuten in eine 10^{-4} molare wässrige Lösung von Porphyrin **2** (pH 12) getaucht und mit 5 x 2 ml milliQ Wasser gewaschen. Das Cyclovoltammogramm zeigt keine Öffnung mehr (Abb.6b), der Ionentransport war fast vollständig unterbunden. Durch Ionenpaarbindung wurde das negativ geladene Tetracarbonsäureporphyrin **33** ("Deckelporphyrin") an die unter Meßbedingungen (pH 7) positiv geladenen Ammoniumgruppen gebunden (siehe Modell: Abb.7). Das Hexacyanoferrat konnte durch das aufgelagerte Porphyrin **33** nicht mehr in die Lücke eindringen.

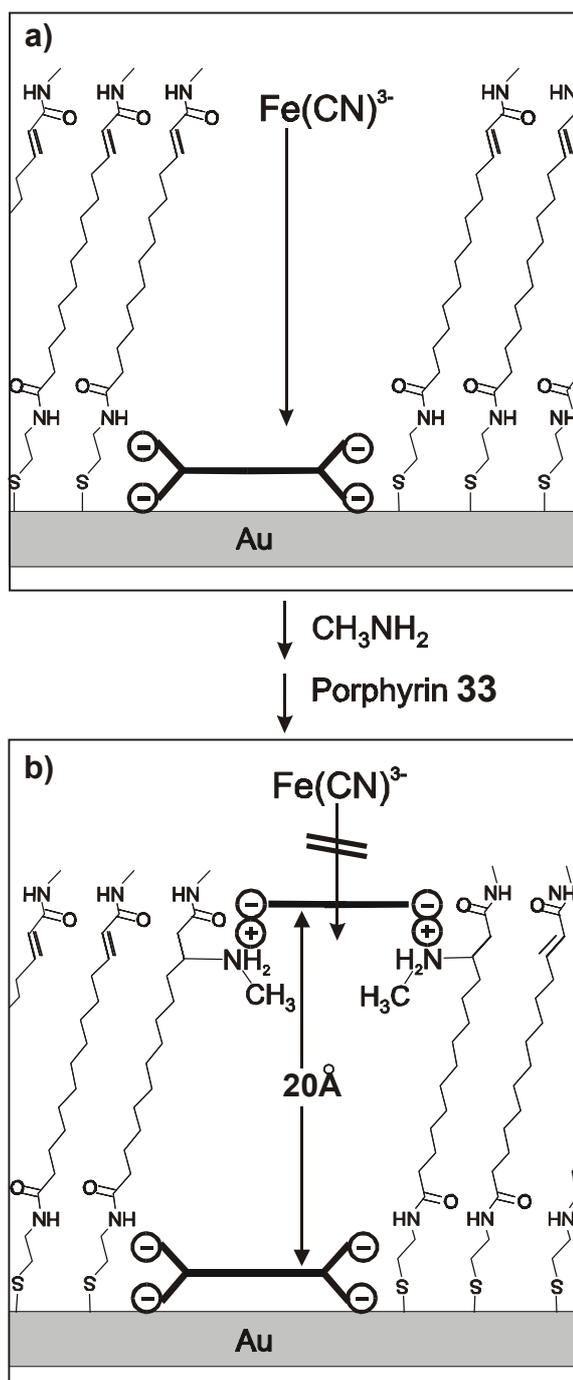


Abb.7: Modell der Lücken durch Octacarbonsäureporphyrin **33** und Michael-Bola **8**;

a) offene Lücke,

b) durch Funktionalisierung mit Methylamin und Tetracarbonsäureporphyrin **33** verschlossene Lücke

Der Verschuß durch das Tetracarbonsäureporphyrin **33** wurde durch Eintauchen der Probe in eine Ethanol / KOH (pH 12) Lösung über 15 Minuten aufgehoben. Die basische Lösung deprotonierte die Ammoniumionen, wodurch das "Deckelporphyrin" **33** in Lösung ging. Das Cyclovoltammogramm (Abb.6c) zeigt den gleichen Verlauf wie vor dem Lückenverschuß durch das Tetracarbonsäureporphyrin **33**, was die vollständige Öffnung der Lücken anzeigt. Die Wahl des Lösungsmittel war hier von entscheidender Bedeutung, Versuche mit Methanol / KOH und Wasser / KOH konnten die Lücke nicht wieder öffnen.

Durch das erneute Eintauchen in eine 10^{-4} molare wäßrige Lösung des Tetracarbonsäureporphyrins **33** (pH 12) und anschließendes Waschen mit milliQ Wasser konnten die Lücken erneut verschlossen werden (Abb.6d). Dieser Vorgang ließ sich beliebig oft wiederholen, auch nach dem 5. Verschuß/ Öffnung der Lücken zeigten die Cyclovoltammogramme den gewünschten Verlauf. Die Lücken ließen sich also wie bei einem Schalter praktisch beliebig oft öffnen und schließen.

Um den Einfluß der Michael-Addition durch Methylamin zu verdeutlichen, wurde Proben ohne Funktionalisierung in die zuvor verwendete Lösung des Tetracarbonsäureporphyrins **33** getaucht und mit milliQ Wasser gewaschen (Blindversuch). Die Cyclovoltammogramm-Kurven zeigten einen unverändert offenen Verlauf (wie bei Abb.3), das Tetracarbonsäureporphyrin **33** konnte die Lücken ohne zuvorige Michael-Addition durch Methylamin nicht schließen, da die zum Verschuß notwendige Ionenpaarbindung sich nicht ausbilden konnte.

5.5.2 Nachweis der Porphyrine auf der Goldoberfläche durch UV/ Vis-Spektroskopie

Vor der self-assembly mit den Bolaamphiphilen wurde der Bedeckungsgrad des Octacarbonsäureporphyrins **32** durch die UV/ Vis- Reflektions-Absorptionsspektroskopie gemessen. Bei dieser Methode bestrahlte ein Glasfaserkabel die Goldelektrode und das von der Elektrode reflektierte Licht wurde detektiert. Hier zeigte sich an der Absorptionsintensität, daß bei der Verwendung einer 10^{-4} molaren wäßrigen Lösung des Porphyrins **32** nach drei Tagen ein Maximum an Bedeckung erreicht war. Anschließend wurde die porphyrinbedeckten Elektroden mit wäßriger KOH (pH 12) gespült, was zu einer Verringerung der Absorptionsintensität führte. Selbst durch längeres Spülen mit der KOH waren die verbleibenden Porphyrine nicht mehr von der Oberfläche zu entfernen. Das UV/ Vis-Reflektions-Absorptionsspektrum zeigt nach mehrmaligen Spülen mit der wäßrigen KOH eine breite Bande des adsorbierten Octacarbonsäureporphyrins **32** bei 425 nm (Abb.8). Diese Bande entspricht der Soretbande, die in wäßriger Lösung (pH 12) bei 424 nm liegt. Außerdem zeigt das Spektrum eine schwache langwellige Schulter bei 474 nm, die ein Hinweis auf eine laterale Anordnung der Porphyrine auf der Goldoberfläche gibt (siehe Charakterisierungsmethoden s.S.38). Werden dagegen dünne Porphyrinschichten aus eingedampfter Lösung erzeugt, dann wurde nur eine Verbreiterung der Soret-Bande beobachtet, eine zusätzliche Schulter trat nicht auf^{91,92}. Hier kam es sowohl zur lateralen, wie auch zur gestapelten Anordnung der Porphyrine.

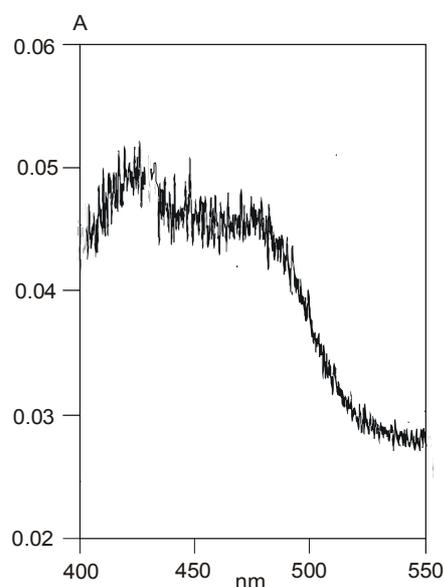


Abb.8:
UV/Vis-Reflektions-Absorptionsspektrum
des Octacarbonsäureporphyrins **32** auf
Goldträger nach dem Waschen
mit wäßriger KOH

Die anschließende self-assembly des Michael-Bolaamphiphils **8** verringerte die Absorptionsintensität nur geringfügig und die Position der Soretbande blieb unverändert. Nach der Funktionalisierung und dem Verschuß müßte sowohl das Octacarbonsäureporphyrin **32**, wie auch das "Deckelporphyrin" im UV/Vis-Reflektions-Absorptionsspektrum nachweisbar sein. Das zuvor als "Deckelporphyrin" verwendete Tetracarbonsäureporphyrin **33** war hierfür aber unbrauchbar, da die Soretbande verglichen, mit dem Octacarbonsäureporphyrin **32**, praktisch bei der gleichen Wellenlänge auftritt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein zweites "Deckelporphyrin" verwendet, das Mangan-tetrasulfonsäureporphyrin **35**, welches eine Soretbande bei 465 nm aufweist. Außerdem verfügt das Porphyrin über vier negative Ladungen in neutralem Wasser, wodurch eine Ionenpaarbildung mit den Ammoniumresten der Lücken ebenfalls möglich wird.

Die zuvor geschilderten Versuche wurden mit dem Mangan-tetrasulfonsäureporphyrin **35** wiederholt, die Cyclovoltammogramme waren mit den in Abb.5 gezeigten vergleichbar. Das UV/Vis-Reflektions-Absorptionsspektrum zeigte nach der Auflagerung (15 Minuten in einer 10^{-4} molaren wäßrigen Lösung) und Waschen mit milliQ Wasser (5x5ml) die Soretbanden beider Porphyrine (Abb.9). Das Spektrum weist zwei Maxima bei 430 und bei 468 nm auf, die den Soretbanden des Octacarbonsäureporphyrins **32** und des Mangan-tetrasulfonsäureporphyrins **35** zuzuordnen sind.

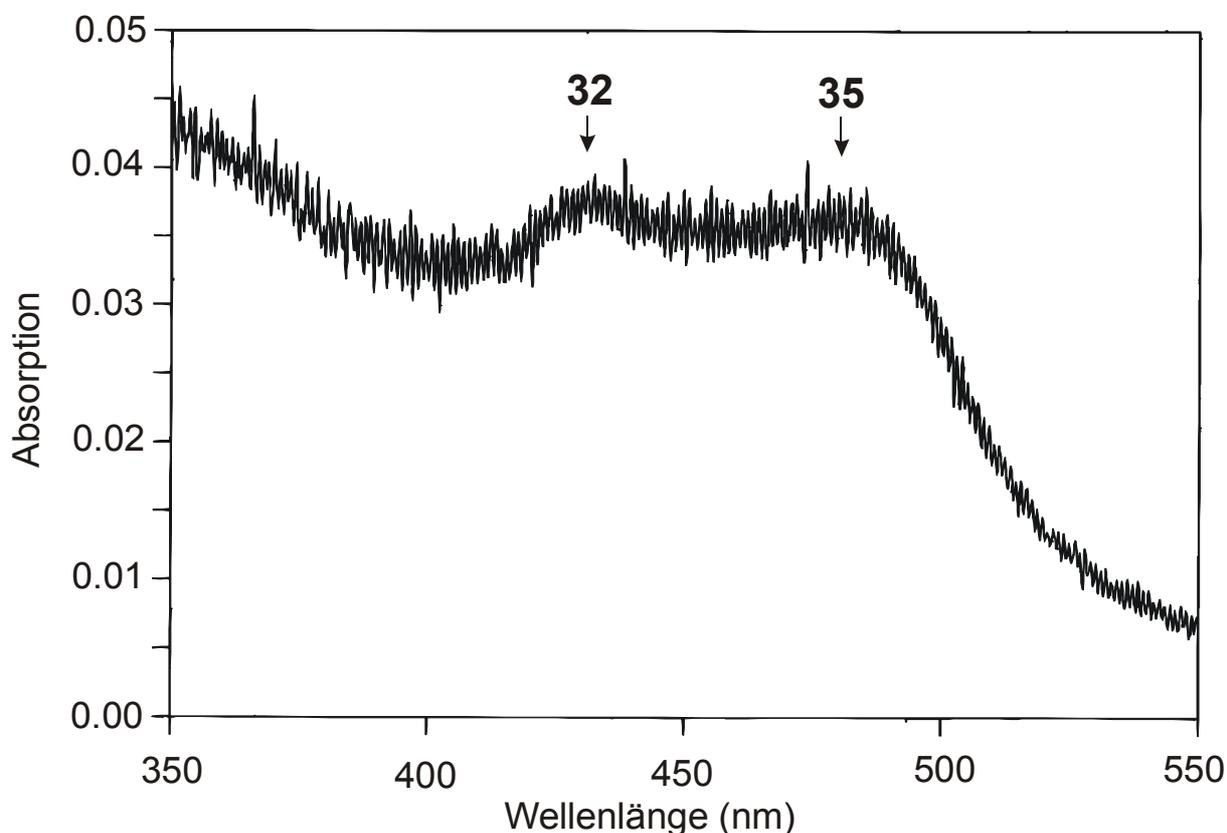


Abb.9: UV/Vis-Reflektions-Absorptionsspektrum des Octacarbonsäureporphyrins **32** und des Mangan-tetrasulfonsäureporphyrins **35**

5.6 System mit dem Alken-Bolaamphiphil (17)

Vergleichbare Versuchsergebnisse, wie zuvor mit dem Michael-Bolaamphiphil **8**, lieferte auch das Alken-Bolaamphiphil **17**. Die Funktionalisierung der Lücken erfolgte durch Eintauchen der Proben in eine 10^{-2} molare wäßrige Lösung HOBr für 5 Minuten bei 5°C. Anschließend wurden die Proben mit 5x2 ml Wasser gewaschen und über Nacht in eine 0.5 molare wäßrige Methylaminlösung getaucht und erneut mit Wasser gewaschen. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie bei dem Michael-Bola **8** nach der Funktionalisierung (Abb.10a). Eine längere Einwirkzeit des HOBr zerstörte die Proben. Die Cyclovoltammogramme zeigten dann den Verlauf, wie er bei blankem Gold auftritt (wie bei Abb.1).

Nach der gleichen Methode wie bei dem Michael-Bolaamphiphil **8** wurde das Tetracarbonsäureporphyrin **33** hinzugefügt und abgewaschen. Nach der Auflagerung des "Deckelporphyrins" war der Ionentransport auch hier unterbunden (Abb.10b und Modell Abb.11). Das Entfernen des "Deckels" öffnete die Lücken erneut (Abb.10c), aber nicht vollständig. Bei einem Vergleich der Cyclovoltammogramme 10a und 10c, zeigt 10a eine ausgeprägtere Öffnung des Verlaufs. Dieses Ergebnis kann durch die tiefere Einlagerung der Tetracarbonsäureporphyrine **33** in den Lücken des Alken-Bolaamphiphils **17** erklärt werden, im Vergleich zu dem System aus dem Michael-Bolaamphiphil **8**, daß das Herauswaschen der Porphyrine erschwerte.

Der Prozeß des Öffnens und Schließens der Lücke konnte auch hier wiederholt angewandt werden (Abb 10d-e), das Cyclovoltammogramm (Abb.10e) zeigt nach der zweiten Öffnung ein vergleichbaren Ionentransport, wie nach der ersten Öffnung. Ein zunehmender Lückenverschluß mit jedem durchgeführten Zyklus des Öffnens und Schließens trat folglich nicht ein. Auch nach dem 5. Zyklus waren noch die erwarteten Cyclovoltammogramme zu beobachten. Auch bei dem System mit dem Alken-Bolaamphiphil **17** konnte also ein reversibles Öffnen und Schließen der Lücken erreicht werden.

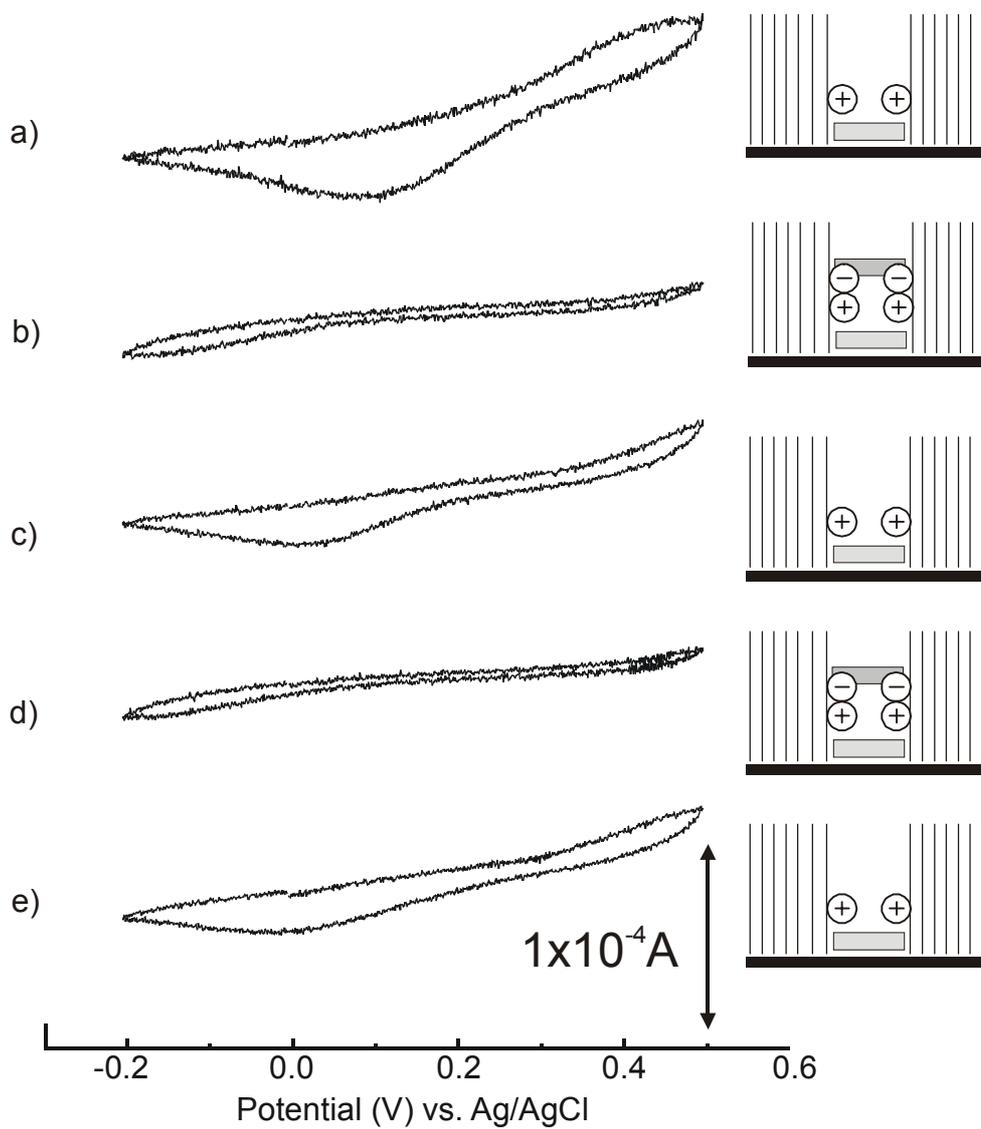


Abb.10: Cyclovoltammogramme des Octacarbonylporphyrins **32** und des Alken-Bolaamphiphils **17** auf Gold mit Pikogrammen;

- a) + funktionalisiert mit: 1. HOBr, 2. Methylamin
- b) + Lückenverschluß mit Tetracarbonylporphyrin **33**,
- c) + nach Entfernen des "Deckels" durch EtOH/KOH,
- d) + erneuter Lückenverschluß durch Tetracarbonylporphyrin **33**,
- e) + nach erneutem Entfernen des "Deckels" durch EtOH/KOH

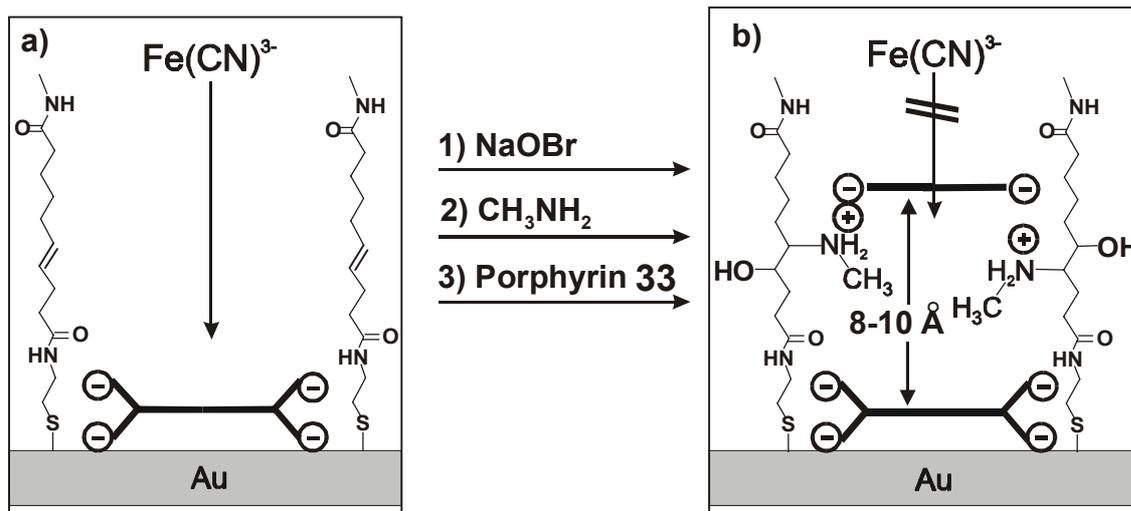


Abb.11: Modell der Lücken durch Octacarbonylporphyrin **32** und Alken-Bolaamphiphil **17**;
 a) offene Lücke, b) durch NaOBr / Methylamin und Tetracarbonsäureporphyrin **33**
 verschlossene Lücke

5.7 Diskussion

Die zuvor beschriebene Prozedur erlaubt den Aufbau von Porphyrin-Heterodimeren oder von korrespondierenden Porphyrin-Chinon, Porphyrin-Flavin, etc. Paaren durch die Anwendung von einfachen Synkinese-Methoden.

Aufbausequenz:

- (i) Porphyrin self-assembly
- (ii) Bola self-assembly
- (iii) Funktionalisierung der Bolaamphiphile in den Lücken durch geladene Gruppen
- (iv) Ausfüllen der Lücken durch redox-aktive Substanzen
- (v) self-assembly eines zweiten passenden Porphyrins oder eines Elektronenakzeptors oder Donators, welches an die geladenen Gruppen der Lücke bindet.

Momentan kann diese Methode nur für planares Gold angewendet werden. Analytische Methoden, die das verfolgen der fünf-Schritte-Prozedur ermöglichen, sind auf die Cyclische Voltammetrie und Fluoreszenz-Löschversuche beschränkt. Experimente mit der Raster-Kraft-

und Raster-Tunnel-Mikroskopie zeigten noch keinen Erfolg, um die Wasser-gefüllten 2 nm Lücken zu detektieren. Trotzdem ist das in Abb.12 gezeigte Modell vermutlich nah an der Realität.

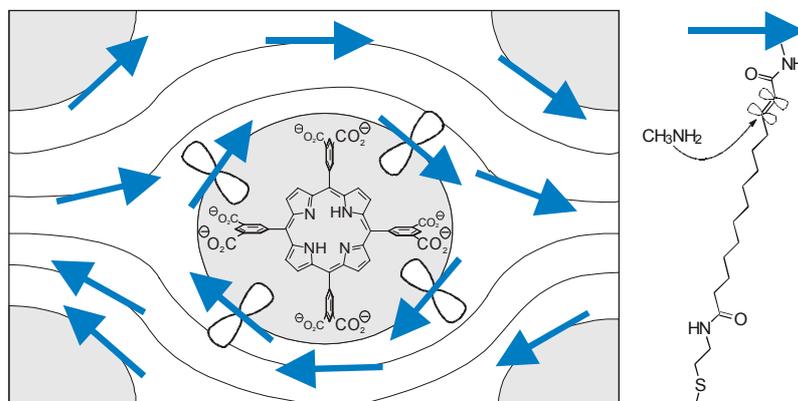


Abb.12: Blick von oben auf eine durch das Porphyrin **32** verursachte Membranlücke
Die Pfeile zeigen die angenommene Richtung der Amid-Wasserstoff-Bindungen an.

Die π -Orbitale der Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen zeigen hier in die Lücke, wenn man annimmt, daß die Amid-Wasserstoff-Bindungen um die Lücke verlaufen. Michael-Addition oder eine Bromierungs/ Substitutions Sequenz kann hier leicht mit Reagenzien in der Wasser-gefüllten Lücke durchgeführt werden.

Die Natur positioniert Porphyrine oder andere redox-aktive Systeme im Zentrum von zusammengelagerten Protein-Helices, die eine feste Lücke umschließen und durch die große Variationsmöglichkeit von Aminosäuren-Seitenketten viele Bindungsstellen aufweisen. Photosynthese und Katalyse-Reaktionen werden so ermöglicht. Die in dieser Arbeit entwickelten Membranlücken sind weitaus weniger organisiert. Der Ort und der Typ der eingebauten Seitenkette kann festgelegt werden, aber eine Unterscheidung der Substituenten innerhalb einer Lücke ist nicht möglich. Der Abstand des oberen Porphyrins zum unteren Porphyrin kann kontrolliert werden, nicht aber die Stereochemie. Hinzu kommt, daß weder die Anzahl noch die genaue Position der Substituenten genau bekannt ist. Dennoch haben vermutlich wenigstens 50 % der Wand-Doppelbindungen zu Methylammonium-Gruppen reagiert, was zu einem mehr oder weniger kontinuierlichen Ring aus positiven Ladungen in der Lücke führt. Das vorgestellte Modell zeigt wenigstens sechs Vorteile, hauptsächlich präparativer Art.

- (i) Die olefinischen Amphiphile können leicht synthetisiert werden und um einen Farbstoff positioniert werden.
- (ii) Die Unversehrtheit der Membran wird das Einführen von geladenen Gruppen in das hydrophobe Grundgerüst nicht gestört.
- (iii) Der Abstand zwischen zwei reaktiven Molekülen kann wesentlich länger gestaltet werden, als bei einem kovalenten Aufbau. Außerdem ist die Löslichkeit des steifen Systems kein Problem.
- (iv) Die Analytik durch elektrochemische und spektroskopische Methoden ist unkompliziert.
- (v) Das Wasser-Volumen zwischen den reaktiven Molekülen kann mit Tyrosin oder Ascorbinsäure ausgefüllt werden, das wahrscheinlich als Elektron-Transfer-Reagenz fungiert.
- (vi) Das System kann auf Gold-Kolloide übertragen werden.

Vermutlich kann jedes Zentral-Metall-Ion sowohl in das Boden-, als auch in das Top-Porphyrin, eingeführt werden kann. Die ersten Oxidations- und Reduktions-Potentiale können so von 0.5 bis 1.5 V und von -0.8 bis -2.2 V variiert werden^{93,94}. Licht-induzierte-Ladungstrennung über einen großen Abstand wird möglich in einem einfachen nicht kovalentem System. Außerdem kann Tyrosin oder Ascorbinsäure in dem Wasser-Volumen zwischen dem Elektronendonator und dem Akzeptor positioniert werden. Auf flachem Gold ist es aber nicht möglich Licht-Induzierte Ladungstrennungen durch Blitz-Photolyse-Experimente durchzuführen. Auch die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist nicht möglich, welche die immobilisierten Substanzen in der Lücke charakterisieren könnte. Auf einem Quadratcentimeter einer molekularen Monoschicht ist nicht genug Substanz enthalten, um diese interessanten Methoden anzuwenden. Zu diesem Zweck wurden Versuche unternommen, das vorgestellte System auf kolloidale Goldpartikel zu übertragen.