

6. Modifikation der Lösungseigenschaften von Kolloiden

6.1 Ziel der Kolloidmodifikation und allgemeiner Überblick

Die zuvor aufgebauten Nanosysteme auf den Goldelektroden enthalten extrem wenig Porphyrine. Würde es gelingen diese Systeme auf Kolloide zu übertragen, dann könnten aufgrund der dann vorhandenen höheren Anzahl an Porphyrin-Molekülen erstens photophysikalischen Messungen und zweitens Festkörper-NMR-Spektren gemessen werden.

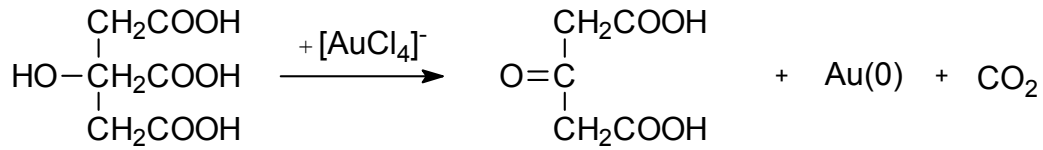
In dieser Arbeit wurden Versuche unternommen durch Modifikation der Bolaamphiphile die Lösungseigenschaften der Kolloide zu beeinflussen, wodurch es später möglich sein sollte, die funktionalisierten Membranlücken auch auf Kolloide zu übertragen.

Um die Bolaamphiphile mit ihren Thiolgruppen an die Kolloide zu binden, wurden analog zu den Elektrodenversuchen Goldkolloide verwendet. Zwei Arten von Kolloiden sind hier von besonderer Bedeutung, die "Brust-" und die "Citrat-Goldkolloide". Die "Brust-Goldkolloide" ^{95,96,97,98} weisen mit einem Durchmesser von 4 ± 2 nm die Größe einer Mizelle auf. Aufgrund der geringen Größe und der damit verbundenen starken Krümmung sollte der Aufbau der funktionalisierten Membranlücken hier nicht möglich sein. Erfolgsversprechender sind die "Citrat-Goldkolloide" ^{99,100,101,102}, die mit einem Durchmesser von 30 ± 10 nm die Größe eines Vesikels aufweisen. Partikel dieser Größe müßten ausreichen, um die Membranlücken mit einem Platzbedarf von ca. 500 \AA^2 ohne starke Krümmung aufzubauen. Aus diesem Grund wurde die Löslichkeitsversuche mit dem "Citrat-Goldkolloiden" durchgeführt, obwohl sie verglichen mit den "Brust-Goldkolloiden" einen um den Faktor 100 höheren Massenverhältnis Gold:Membran aufweisen. Dieses hohe Massenverhältnis könnte die Lebensdauer der Kolloid-Lösungen negativ beeinflussen.

6.2 Herstellung der "Citrat-Goldkolloide"

Die Herstellung der Kolloide nach der Citratmethode erfolgte, indem eine wäßrige Lösung der Tetrachlorgold(III)säure in der Siedehitze von einem Überschuß von zugesetztem Natriumcitrat reduziert wurde. Die entstanden Goldkolloide wiesen eine Goldkonzentration

von 10^{-3} M auf und zeigten auch nach Wochen noch keine Koagulation.



Bei dem mit dem Natriumcitrat reduzierten Goldsol entsteht eine Doppelschicht aus Citratanionen und den Metallkationen, die zu einer verstärkten Coulombabstoßung zwischen den Partikeln führt^{103,104}. Durch die umhüllende Schutzschicht werden die kolloidalen Dispersionen vor einer weiteren Agglomeration bewahrt^{105,106}.

6.3 Modifikation der Kolloide mit dem Alken-Bolaamphiphil (17)

Um die mit dem Alken-Bolaamphiphil **17** modifizierten Kolloide herzustellen, wurde die Gold-Kolloidlösung mit milliQ Wasser und Aceton verdünnt. Anschließend wurde eine Acetonlösung des Alken-Bolaamphiphils **17** hinzugefügt und die Suspension eine Stunde gerührt. Die Kolloide wurden zentrifugiert und der Rückstand mit Ethanol und Aceton gewaschen. Zurück blieb ein schwarzer amorpher Feststoff.

Wie angenommen führte die self-assembly zu in Aceton/Wasser und in Toluol unlöslichen Kolloiden (Abb.1a). Das Alken-Bolaamphiphils **17** bildete eine steife Membran mit Acetamid-Endgruppen aus. Die Lösungsmittel konnten nicht durch die obere Schicht der Amid-Wasserstoffbrücken durchdringen, wodurch die Unlöslichkeit der modifizierten Kolloide resultierte.

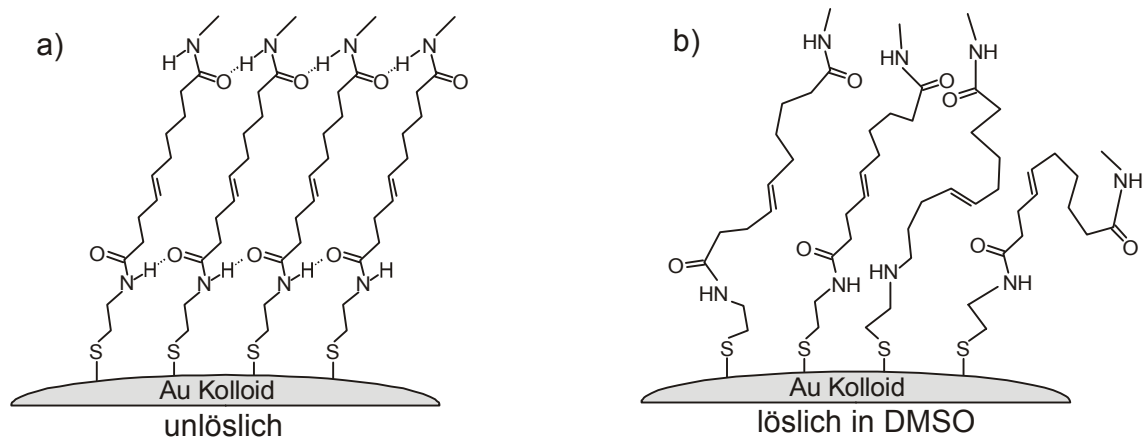


Abb.1: mit dem Alken-Bolaamphiphil **17** modifizierten "Citrat-Goldkolloide"
a) in Aceton/Wasser oder Toluol, b) in DMSO

Durch die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel konnten die Alken-Bolaamphiphil **17** modifizierten Kolloide wieder gelöst werden (Abb.1b). Das stark polare Lösungsmittel zerstörte die Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch es dem Lösungsmittel gelang 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.

6.4 Modifikation Kolloide mit Octyl- und Gluconamid-Bolaamphiphilen

Analog zu der Herstellung der Alken-Bolaamphiphil **17** modifizierten Kolloide wurden Kolloide unter Verwendung des Octyl-Bolaamphiphils **21** hergestellt (Abb.2a). Bei diesem Bolaamphiphil handelt es sich um ein sogenanntes "Hybrid"-Bolaamphiphil, daß eine Membran mit einen steifen und fluiden Teil aufbaut. Der steife Teil wird durch zwei Schichten von Amid-Wasserstoffbrücken gebildet (wie bei dem Alken-Bolaamphiphil **17**), der fluide Teil durch die endständigen Octylketten.

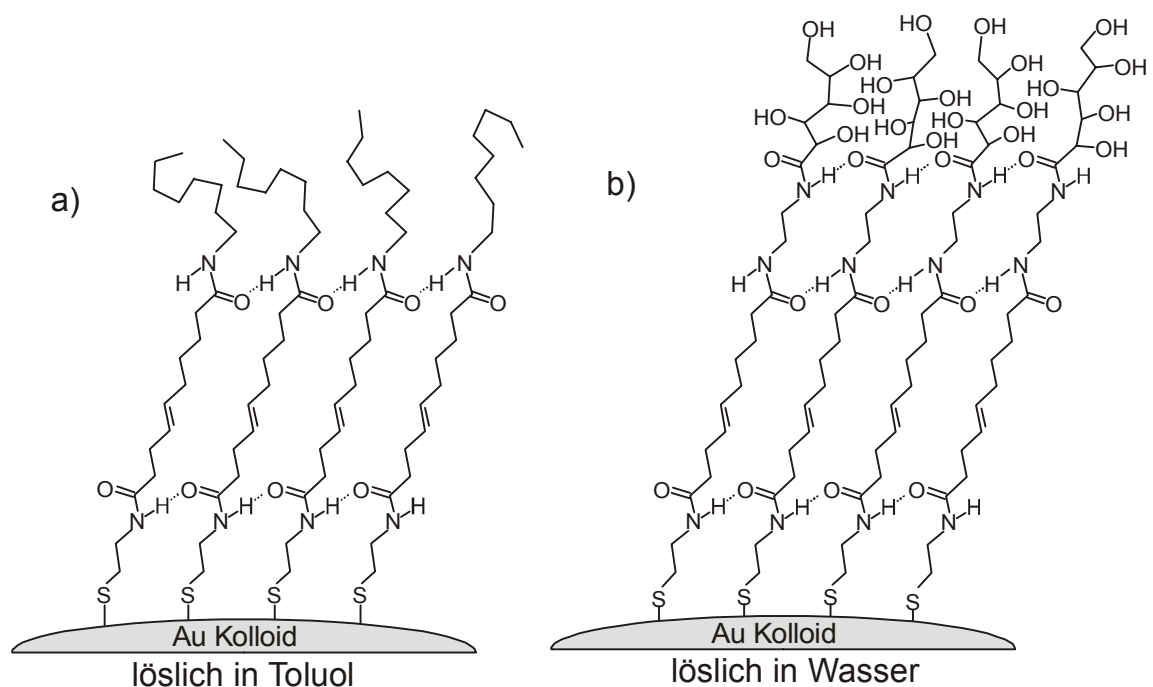


Abb.1: a) mit Octyl-Bolaamphiphil **21** modifizierte "Citrat-Goldkolloide"
b) mit Gluconamid-Bolaamphiphil **26** modifizierte "Citrat-Goldkolloide"

Wie erwartet waren die entstandenen Kolloide in Aceton/Wasser unlöslich. In reinem Toluol wurden die Kolloide aber wieder gelöst, was durch die entstehenden fluiden Octylketten erklärt werden konnte, die mit dem Toluol wechselwirkten.

Leider zeigte sich das 50 % der Kolloide in der Toluollösung innerhalb von drei Stunden ausfielen. Außerdem konnten die zuvor auf flachem Gold mit dem Alken-Bolaamphiphil **17** durchgeführten Funktionalisierungen nicht im Toluol durchgeführt werden. Aus diesen Grund wurden Kolloide mit dem Gluconamid-Bolaamphiphil **26** analog zu den zuvor durchgeführten self-assemblys modifiziert. Dieses ebenfalls als "Hybrid"-Bolaamphiphil zu bezeichnende Sykinon sollte durch den flexiblen Gluconamidrest die Kolloide wasserlöslich machen. Die Versuchsergebnisse bestätigten diese Vermutung. Die modifizierten Kolloide zeigten eine extrem lang anhaltende Wasserlöslichkeit. Auch noch nach sechs Monaten zeigten die Kolloide eine klare violette Lösung, die vergleichsweise hohe Masse der "Citrat-Goldkolloide" konnte durch die Modifikation mit dem Gluconamid-Bolaamphiphil **26** in wäßriger Lösung gehalten werden. Die Konzentration der Kolloidlösung war 2 nonomolar, wenn eine Kolloidgröße von 2×10^5 Goldatomen bei einem Durchmesser von 20 nm angenommen wird.

Goldkolloide zeigen im Absorptionsspektrum eine intensive Plasmonbande, die durch kollektive Oszillation der Leitungselektronen als Reaktion auf ein äußeres elektromagnetisches Feld entsteht^{107,108,109,110}. Nicht modifiziertes "Citrat-Goldkolloide" weist in Wasser ein Maximum der Plasmonbande bei 520 nm auf. Die Modifikation mit dem Gluconamid-Bolaamphiphil **26** führte zu einer Verschiebung der Plasmonbande auf 540 nm (Abb.3).

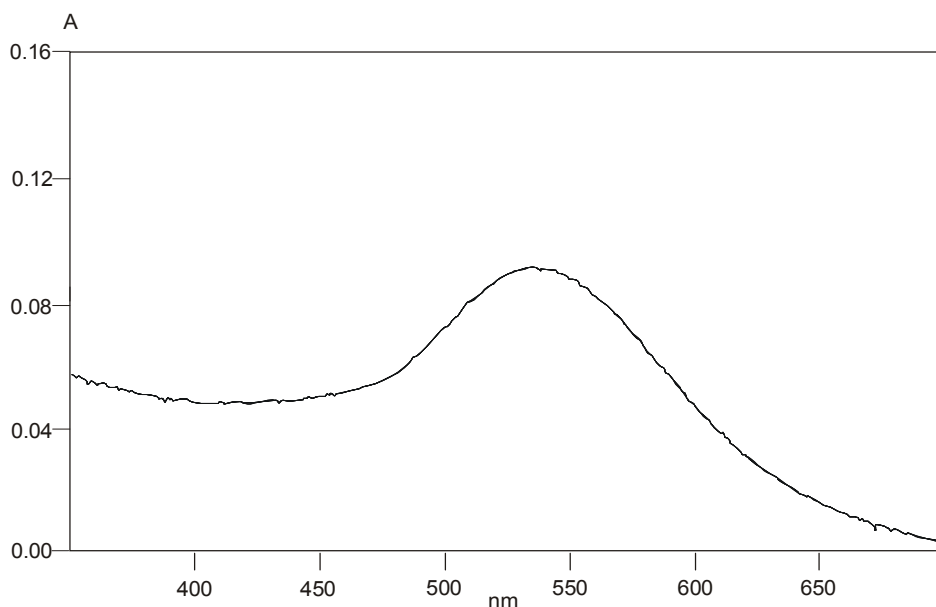


Abb.3: Absorptionsspektrum der Gluconamid-Bolaamphiphil **26** modifizierten Kolloide in Wasser

Die Gluconamid-Bolaamphiphil **26** modifizierten Kolloide wurden für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf kohlenstoffumhüllte Kupfernetze (grids) aufgebracht und untersucht.

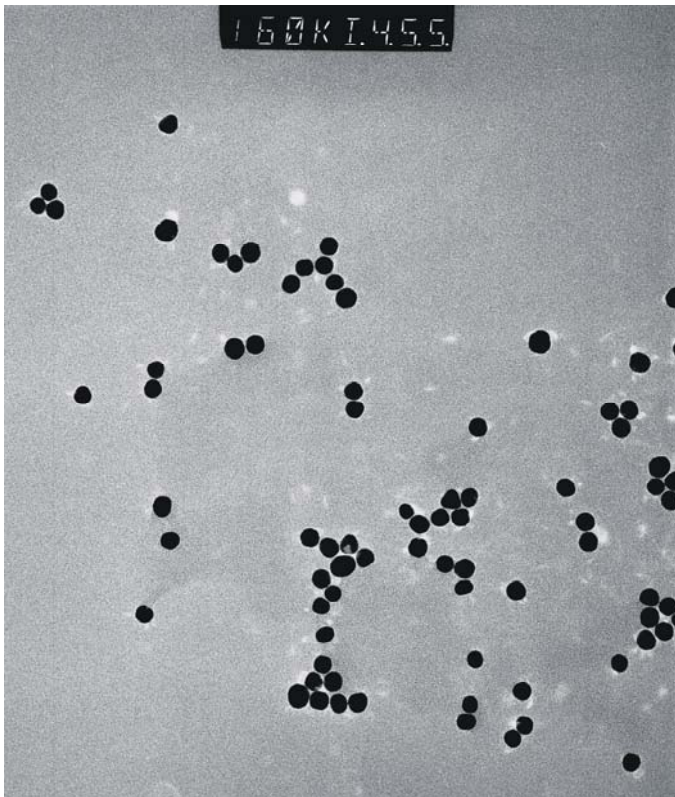


Abb.4:
TEM-Bild der
Gluconamid-Bolaamphiphil **26**
modifizierten Kolloide

Das elektronenmikroskopische Bild zeigt Kolloide von einem Durchmesser von 15 bis 20 nm. Außerdem zeigt sich, daß der nächste Abstand zweier benachbarter modifizierter Kolloide 2-3 nm beträgt (mit wenigen Ausnahmen, die durch Kolloide unterschiedlicher Größe erklärt werden können). Dieser Abstand entspricht der Länge von zwei inneren steifen Membranteilen. Im Unterschied hierzu sind die unbehandelten "Citrat-Goldkolloide" vermutlich nur mit Citrat und Acetondicarboxylsäure bedeckt, welches durch die Reduktion des Goldchlorids zu elementarem Gold entsteht⁹⁹. Hier wurde nur ein Minimalabstand von 1 nm beobachtet, viele Partikel berührten sich sogar direkt⁸⁷.

Durch die Modifikation der Kolloide mit dem Gluconamid-Bolaamphiphil **26** konnte trotz der hohen Masse der Partikel eine extrem lang anhaltende Wasserlöslichkeit erzielt werden. Die flexiblen Kopfgruppen des "Hybrid"-Bolaamphiphils ermöglichten die gute Wasserlöslichkeit. Durch den steifen inneren Teil der Membran sollten wiederum funktionelle Lücken aufgebaut werden können. Gelingt es das Membran-System der Goldelektroden auf die "Citrat-Goldkolloide" zu übertragen, dann ist ausreichend Material (Porphyrine etc.) vorhanden, um Versuche mit Licht-induzierten Ladungstrennungen durchzuführen.