

7. Conclusion

7.1 English Conclusion

A series of olefinic bolaamphiphiles was synthesized to produce rigid monolayers with nanometer gaps on aminated silica particles, which can be functionalized from the water phase. They contained an activated carbon-carbon double bond (bolaamphiphile **10** or bolaamphiphile **16**). The double bond in **10** and **16** was introduced by a Horner-Emmons-reaction between phosphorylated butylacetate and 12-formyldodecane acid and 6-formyl hexanoic acid respectively.

Monodisperse, colloidal silica spheres were prepared from tetraethoxysilane (TEOS) in mixtures of ammonia, water and ethanol. The surface of the particles could be coated through a subsequent chemical reaction with the silane coupling agent (3-aminopropyl)-triethoxysilane (APS). APS then forms a propyl amine coating on the silica particles which stabilizes them against water and organic solvents and render the surface reactive forward with acid derivatives. Spherical particles with a diameter between 20 nm and 150 nm depending on the concentration and hydrolysis time. The smaller 20 nm particles showed, however, a rough surface in transmission electron microscopy (TEM) which was not appropriate for the self-assembly of rigid membranes and defined nanometer gaps. The smallest uniform particles with a perfectly smooth surface had a uniform diameter of 100 ± 10 nm and it produced in gram scale.

In order to produce rigid membranes the *meta*-tetracarboxy porphyrin **26** activated with ethylchloroformate **26b** was fixed on aminated silica by amidation reaction, first step self-assembly in dichloromethane the mixture was stirred for 2 h. no domains were thus formed. The second self-assembly procedure step, the fixation of the bolaamphiphiles **10** or **16**, were given. The membrane coated nanoparticles were isolated by repeated centrifugation, dispersion, and ultrasonification using CH_2Cl_2 as solvent and were used for further measurements. A monolayer with a height of 10 Å for bola **10** and 5 Å for bola **16**, containing gaps of a 22 Å diameter, was obtained. The porphyrins on the bottom of the gaps could be easily detected after the second self-assembly procedure by UV/vis, fluorescence spectroscopy.

The porous membranes were then examined by a fluorescence spectrometer for porphyrin fluorescence. There was no apparent difference in fluorescence intensity before and after the second self-assembly procedure. After addition of Mn(III)TPPS **27**, this fluorescence was extinguished quantitatively. If the Michael double bond of bola **10** or **16** was aminated in the aqueous water volume by means of a 0.5 molar methylamine solvent, Mn(III)TPPS **27** could not enter the gap. Negatively-charged porphyrins (manganese-tetrasulfonic acid porphyrin **27**) were fixed by the ring of methylammonium groups, as shown by UV/vis and fluorescence spectroscopy. The second porphyrin was localized at a distance of 10 Å and 5 Å from the first one and acted as cover for the gap. We thus succeeded to produce heterodimers with a long distance (6 and 10 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 6 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. Charge separation experiments with noncovalent long-distance heterodimers become routine experiments using these particles and a fluorescence spectrometer. When we applied these heterodimers within the yoctowells for light induced charge separation a faster and very efficient decay mechanism with a decay time of 0.16 ns only appeared, when the manganese(III) porphyrin was attached at a distance of 5 Å. A decay time of 160 ps is in agreement with rates of electron transfers in the slowest model systems. This slowness could correspond to the unexpected finding, that the potential barrier for electron tunneling in the water-filled gaps is so high that a distance of 10 Å cannot be overcome. A more likely explanation is nonefficient energy transfer, which may be expected in nonorganized, aqueous systems. For experiments concerning charge separation between heterodimers, the bottom porphyrin will be converted to zinc- or tin(IV) complexes in order to function as donor or acceptor, and charged acceptor and donor molecules of the same size must be synthesized.

The experimental findings on the properties of the yoctowells and its water-soluble blockers, extend the list of efficient blocking molecules by two neurotransmitters (dopamine, norepinephrine) and then report on attempts to quantify the amount of

tyrosine which is quasi-irreversibly entrapped in the yoctowells on gold electrodes. Time dependent measurements of the radioactivity of ^{14}C -labelled tyrosine proved the “insolubility” of the tyrosine which was entrapped within the well. Solid state ^{13}C - and ^1H -NMR spectroscopy on smooth silicate particles was applied to quantify the amount of tyrosine and water entrapped in the yoctowells. Infrared spectroscopy and proved the presence of D_2O -dimers in the yoctowells. A “crust model” was then be introduced, which is in agreement with the observed stereochemical selectivities of the blocking agents in comparison to inactive compounds.

It is known that zinc porphyrins form stable cation radicals, whereas free base porphyrins do not. For this purpose we had changed our bottom free base porphyrin **26b** to zinc porphyrin **26c**. The acceptor having same size of the bottom porphyrin which was successively synthesized from benzidine and anthraquinone sulfonate for this purpose we perform by Schiff base method *bis*-iminoquinone **36**. Porphyrin-*bis*-iminoquinone heterodimers separated by a 5 Å, 10 Å and 15 Å defined distance was established on silica particles was confirmed by fluorescence quenching experiments. We applied these yoctowells with acceptor as a *bis*-iminoquinone for light induced charge transfer reaction applying again fluorescence decay measurement. A new, faster, and very efficient decay mechanism with a decay time of 0.12- 0.14 ns only appeared, when the *bis*-iminoquinone **36** was attached at a distance of 6 Å. When *bis*-iminoquinone **36** present at 10 Å and 15 Å we observed efficient decay mechanism is slowed down as compared to 5 Å, in the rang 0.15 ns for 10 Å and 0.18-0.19 ns for 15 Å. The electron transfer reaction seems to be distance independent, the electron travels perhaps along the hydrophobic walls like proton were shown to do. A time of 120-130 ps for 5 Å and 180 ps for 15 Å is in agreement with rates of electron transfers in the slowest literature model systems.

7.2 Deutsche Zusammenfassung

Eine Reihe neuer Bolaamphiphile wurde synthetisiert, um Nanometer-weite Spalten in steifen Monoschichten auf aminierten Kieselgel Partikeln darzustellen. Diese Moleküle enthielten aktivierte C=C Doppelbindungen aus Horner-Wittig Reaktionen eines phosphorylierten Butylacetats mit 12-Formyldodecansäure oder 6-Oxo-hexansäure.

Aus Tetraethoxysilan (TEOS) wurden durch Hydrolyse mit Ammoniak, Wasser und Äthanol kolloidale Silikatkügelchen hergestellt. Deren Oberfläche wurde mit 3-(Aminopropyl)-triäthoxysilan (APS) aminiert, wodurch die Partikel gegenüber Wasser und Lösungsmitteln stabilisiert und für die Anlagerung von Säurederivaten aktiviert wurden. Die Radien der Partikel waren vor allem von der Einwirkungszeit des Ammoniaks abhängig und lagen zwischen 20 und 150 nm. Die kleinen Partikel waren zu rau, um als Basis für den Membranaufbau benutzt zu werden, die kleinsten Teilchen mit einer vollkommen glatten Oberfläche hatten einen Radius von 100 ± 10 nm und wurden im Gramm-Maßstab hergestellt.

Das *m*-Tetracarboxyporphyrin **26** wurde mit Chlorameisensäureäthylester zu **26b** umgesetzt und in Form einzelner Moleküle auf das aminierte Kieselgel aufkondensiert. Domänenbildung wurde so vermieden. In einem zweiten self-assembly Schritt wurden dann die Bolaamphiphile **10** oder **16** aufgebracht. Die membranbedeckten Partikel wurden durch mehrfache Zentrifugation, Dispersion und Ultrabeschallung in Methylenchlorid gereinigt und gelöst. Bola **10** lieferte einen Abstand von 10 Å zwischen dem Bodenporphyrin und der aktivierten Doppelbindung, bei Bola **16** waren es 5 Å. Die Breite der Spalten lag einheitlich bei 22 Å. Die Bodenporphyrine und aufgelagerten Porphyrine waren sowohl UV/vis spektroskopisch als auch durch Fluoreszenz leicht nachweisbar.

Die porösen Membranen wurden fluoreszenzspektroskopisch charakterisiert. Die Partikel mit und ohne Domänenbildung zeigten keinen messbaren Unterschied. Zugabe von Mn(III)TPPS löschte die Fluoreszenz in beiden Fällen vollständig. Die Bodenporphyrine

wurden von passenden Mangan(III)- oder Cu(II)-Porphyrinaten innerhalb von etwa 30 Minuten erreicht, zu große Porphyrine drangen nicht ein. Wurde die Doppelbindung innerhalb der Pore durch Michael Addition von Methylamin aminiert (0.5 M), so zeigte auch das passende Mn(III)TPPS **27** keine Löscheffekte mehr. Negativ geladene Porphyrine wurden von dem Ammoniumring festgehalten, was sowohl durch UV/vis als auch Fluoreszenzspektren gezeigt werden konnte. Das zweite Porphyrin war nun in einem Abstand von 5 oder 10 Å parallel zum Bodenporphyrin fixiert, was den ersten präparativen Weg zu einem long-distance Heterodimeren eröffnet hat. Solche Systeme könnten zur Ladungstrennung mittels Sonnenlicht führen: 6 Å und 10 Å sind kurz genug, um einen Elektronentransfer vom angeregten Donor zum Akzeptor zu erlauben, und weit genug, um die spontane Vereinigung der getrennten Ladungen sehr langsam zu machen. Außerdem ist es leicht möglich, ausgeblichene Außenmoleküle durch pH-Änderungen auszutauschen. Versuche zur Ladungstrennung mittels Blitzlichtphotolyse werden so zu Routinemessungen, wobei lediglich die sehr geringe Konzentration der Redoxpartner in den Monoschichten stört. Mangan(III) Porphyrine in 5 Å Abstand zeigten einen 0.16 ns Abfall, in 10 Å Abstand hatte es keinen Effekt. Eine weitere Abklingzeit von 160 ps deutet auf einen langsamen Elektronentransfer, welcher in der Literatur in Acetonitril nachgewiesen wurde. 10 Å mag in Wasser mit hoher Solvationsenergie zu weit für einen Elektronentransport sein. Experimente mit photochemischem Zinn(IV) und Zn Porphyrinaten konnten noch nicht abgeschlossen werden.

Außerdem wurden die Kenntnisse über die Blockierung von Yoctobrunnen mit steifen Kantenamphiphilen erweitert und ein experimentell belegtes Modell entwickelt. Tryptamin blockierte sie vollständig für den Transport von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen, wenn die Goldelektrode mit Monoschicht und Yoctobrunnen mit einer 0.1 M Lösung dieser Verbindungen über Nacht behandelt wurde. Zeitabhängige Messungen der Radioaktivität von ^{14}C -Tyrosin in den Brunnen, die in Kontakt mit Volumenwasser gebracht wurden, bewiesen die „Unlöslichkeit“ der im Yoctobrunnen absorbierten Moleküle im Volumenwasser, das in direktem Kontakt mit ihnen war. ^{13}C - und ^1H -NMR Spektroskopie der Silikat-Partikel mit eingeschlossenem Tyrosin zeigte ebenfalls die Unbeweglichkeit des eingeschlossenen Tyrosins und Wassers. Infrarot-Spektroskopie wies

auf D₂O-Dimere. Diese Ergebnisse führten zur Formulierung eines Krustenmodells des Tyrosins auf die Oberfläche der hydrophoben Membran, das in Übereinstimmung mit allen Messungen und Strukturbefunden ist.

Schließlich ersetzten wir die freie Base des Bodenporphyrins **26b** im long-distance Dimer des Silikat-Yoctobrunnensystems durch einen redoxaktiven Zinkkomplex **26c**. Als Akzeptor wurde das genau in den Brunnen passende Imino-dichinon **36** benutzt und in 6, 10 und 15 Å Abstand vom Boden Zinkporphyrinat fixiert. Die Fluoreszenz-Abklingkurven zeigten einen 0.12–0.14 ns Abfall bei einem Porphyrin-Chinon Abstand von 5 Å, von 0.15 ns bei 10 Å und 0.18–0.19 ns bei 19 Å Abstand. Diese Unterschiede sind sehr gering. Vielleicht wandert das Elektron entlang den hydrophoben Wänden, so wie es bei Protonen gezeigt wurde. Die langsamen Zeiten von 120 ps für 6 Å und 180 ps für 15 Å sind eher in Übereinstimmung mit Literaturwerten. Die vorläufigen Messungen zur Ladungstrennung müssen weitergeführt und noch eindeutig analysiert und eingeordnet werden.