

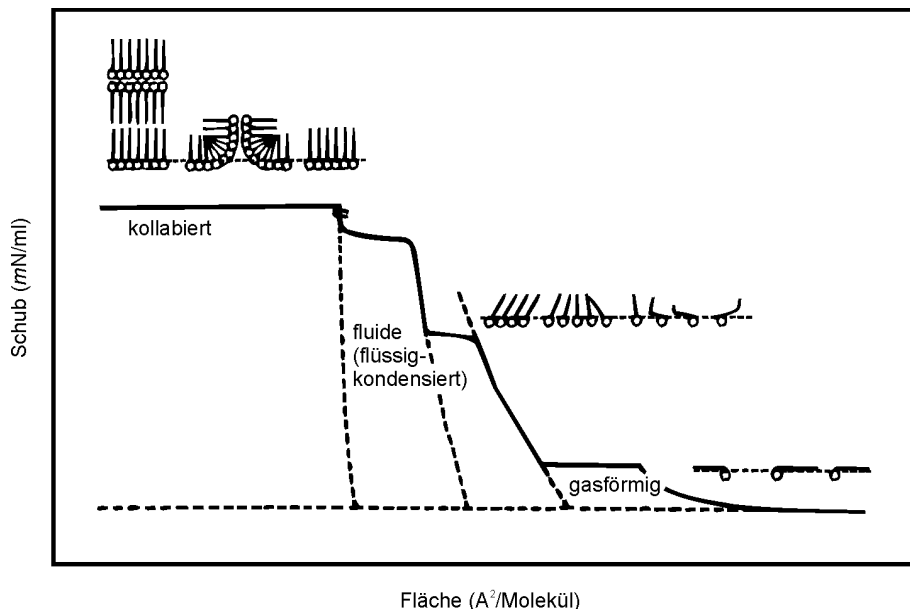
### 3. Langmuir-Experimente

#### 3.1 Meßgrößen: Schub $\Pi$ und Fläche $A$

1891 hat die junge Amateurwissenschaftlerin A. Pockels den Durchmesser des monomolekularen Stearinsäurefilms (23 Å) in einem fettfreien Trog mit mobiler Begrenzung bestimmt. Ihre Apparatur gilt als direkter Vorläufer des Langmuir Troges, mit dem man an der Phasengrenze von Wasser und Luft dünne Filme herstellt und untersucht: Auftretende Phasenumwandlungen lassen sich an einer Schub-Fläche-Isotherme verfolgen. Als Schub wird das zweidimensionale Analogon des Druckes  $\Pi$ , das die Dimension Energie pro Fläche bzw. Kraft pro Strecke hat, bezeichnet.

#### 3.2 Das Prinzip der $\Pi$ -A-Messung

Zur Messung des Schubes wird die Monoschicht bei gleichbleibender Temperatur mittels einer beweglichen Barriere langsam komprimiert. Beim Langmuir-Verfahren benutzt man dafür eine bewegliche Barriere, welche die freie Wasseroberfläche von der filmbedeckten trennt und deren Auslenkung der Differenz der Oberflächenspannung ( $\Pi = \gamma_{Wasser} - \gamma_{Film}$ ) entspricht.



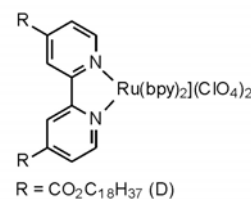
Schema einer Schub( $\Pi$ )-Fläche( $A$ )-Isotherme mit  $\Pi$  in  $\frac{mN}{m}$  und  $A$  in  $\text{Å}^2$

Zu Beginn der Messung wird das Amphiphil in einem flüchtigen, wasserunlöslichen Lösungsmittel auf die wässrige Subphase aufgetragen. Im entspannten Zustand breitet sich die Substanz solange aus, bis sich ihr Spreitdruck im Gleichgewicht mit dem äußeren Druck befindet. In diesem Zustand liegen die Moleküle als sogenanntes „zweidimensionales Gas“

vor, worin die Amphiphile in separierten Domänen vorliegen. Mit zunehmendem Schub, werden die Abstände immer kleiner. Dabei durchläuft das System die dargestellten Phasenübergänge, die in Knicken oder Plateaus zum Ausdruck kommen. Plateaus treten typischerweise bei mittleren  $\Pi$ -Werten um  $5\text{-}20 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  auf. Sie sind für Bolamphiphile charakteristisch und zeigen an, daß eine Kopfgruppen aus der Wasseroberfläche herausgeschoben worden ist. [3] Bei Amphiphilen mit nur einer Kopfgruppe treten Plateaus auf, wenn schrägliegende Moleküle mit Neigungswinkeln  $\ll 90^\circ$  zusammenhängende Monoschichten bilden. Gegen Ende, wenn der erzeugte Film zur dichten Monoschicht zusammengeschoben worden ist, steigt der Schub schließlich auf  $60\text{-}80 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  an. Der Schnittpunkt einer extrapolierten Tangente an der finalen Isothermensteigung mit der x-Achse gibt die Querschnittsfläche pro Molekül ( $\sim$ Kopfgruppe) an. Der gemessene Schub bei konstanter molekularer Flächen einer definierten Monoschicht ist ein nützliches Kriterium für die Reproduzierbarkeit der Messung.

### 3.3 Isothermen vom Bis(bipyridin){dioctadecyl(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylat) ruthenium(II) in Abhängigkeit vom Gegenion

Vergleicht man publizierte  $\Pi$ -A-Isothermen des Bis(bipyridin)(dioctadecyl-2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylats (D), stellt man signifikante Unterschiede dabei fest, die u.a. auf die Subphase zurückzuführen sind. Zum einen ist berichtet worden, daß die Isotherme der Verbindung D auf basischer Subphase zeitabhängig ist, weil Verseifung eintritt. [53] Außerdem ist bekannt, daß sie durch komprimierend wirkende Gegenionen und durch die Konzentration beeinflusst wird. [14a,15] Johansson et. al. haben für Bis(bipyridin) (dioctadecyl-2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylat) ruthenium(II)- perchlorat auf  $\text{CdCl}_2/\text{NaHCO}_3$ -Subphase einen molekularen Flächenbedarf von  $85\text{Å}^2$  bei  $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  (Kollapsdruck  $60 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ) und für das direktverknüpfte 4,4'-Dioctadecylderivats einen molekularen Platzbedarf von  $92\text{Å}^2$  bei  $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  (Kollapsdruck  $50 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ) gemessen [14c]. Der Vergleich zwischen  $\text{PF}_6^-$ -Form ( $85\text{Å}^2$  pro Molekül bei  $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ) [14b] und  $\text{Cl}^-$ -Form ( $40\text{Å}^2$  pro Molekül bei  $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ) zeigt, daß die Isotherme des Chlorids zu größerer molekularer Fläche verschoben ist. Isothermen mit den verdichtenden Gegenionen Hexafluorophosphat und Perchlorat führen zur selben molekularen Fläche von  $85\text{Å}^2$  bei  $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ . Außerdem hängt die  $\Pi$ -A-Charakteristik und das Lumineszenzverhalten noch von Fremdionen in der Subphase ab. Dazu reichen geringe Spuren stark wechselwirkender Anionen aus, wobei die Verdichtung



des Films mit einer starken Zunahme der Lumineszenzintensität einhergeht. In Gegenwart von Perchlorationen hat man unterhalb von  $10 \frac{mN}{m}$  dichte Monofilme gefunden. Das trifft auf den Komplex des Dioctadecylesters **52** jedoch nicht zu, weil die im Zentrum eines riesigen Bipyridylrutheniumchelats liegende Dialkylmalonestergruppierung für die Bildung ebener Filme weniger bevorzugt ist als ein Komplex mit separierten Alkylketten.

### 3.4 Isothermen von $Ru^{2+}$ -Amphiphilen vom Typ I (**50-55**) und Typ II (**59**)

Sowohl das Dihexafluorophosphat wie das Dichlorid von [Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmetylen]malonat)ruthenium(II)] **52** ergeben stabile Monoschichten, die bei einem Schub um  $60 \frac{mN}{m}$  kollabieren. Beide Isothermen steigen flach an und werden in der Nähe des Kollapsdruckes ( $65 \frac{mN}{m}$  Dihexafluorophosphat;  $55 \frac{mN}{m}$  Dichlorid) immer steiler. Bei der besser definierten Isotherme des Dihexafluorophosphates beobachtet man einen langsamen linearen Anstieg bei  $20 \frac{mN}{m}$  (Flächenbedarf von  $120A^2$ ), der oberhalb von  $45 \frac{mN}{m}$  in die finale Steigung übergeht und zu einem molekularen Flächenbedarf von  $85A^2$  resultiert. Dieser Wert liegt nahe bei  $90A^2$ , den die Kristallstrukturanalyse des Trisbipyridinruthenium(II)-dihexafluorophosphat ergeben hat. [54] Die Isotherme zeigt vollständig reversibles Verhalten und hängt kaum von der Kompressionsrate oder der Zeit ab.

I

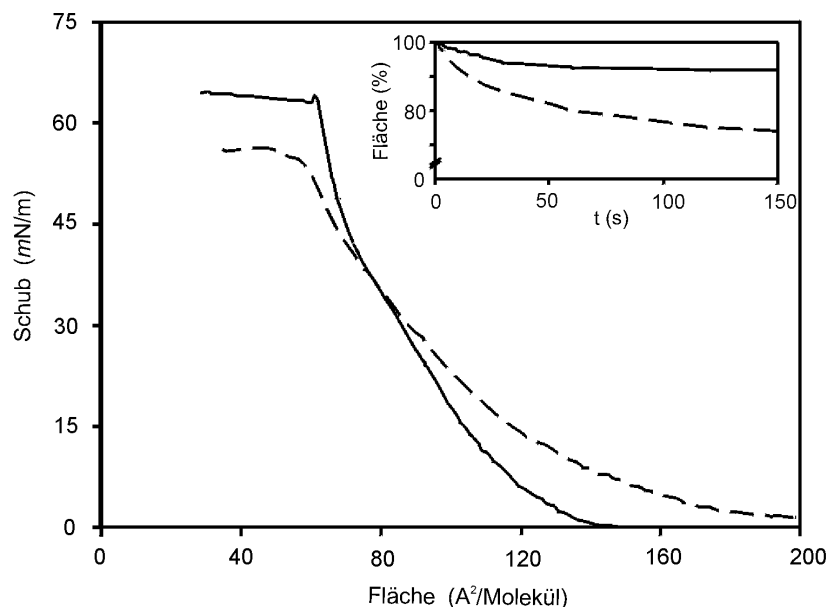
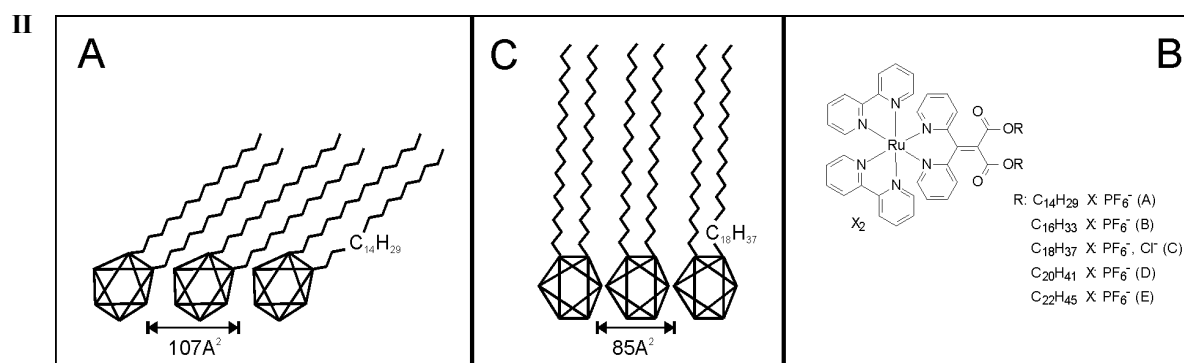


Abb. 100: I)  $\Pi$ -A-Isotherme von Dichlorid (---) und Dihexafluorophosphat (—) des Dioctadecylester **52** bei  $18,9^{\circ}C$ . Der eingefügte Kasten zeigt den Kriechtest bei einem Schub von  $60 \frac{mN}{m}$ .



II) Aus den  $\Pi$ -A-Isothermen hat sich ein molekularer Flächenbedarf von  $107\text{Å}^2$  für **50** bzw.  $85\text{Å}^2$  für **52** ergeben. A,C) Strukturelle Interpretationen des Flächenbedarfs; B) Die Formeln der untersuchten Amphiphile

Zusätzlich zu den  $\Pi$ -A-Isothermen in Abbildung 100 sind die Hexafluorophosphate des Ditetradecyl- **50**, Dihexadecyl- **51**, Didodecyl **52** und Dieicosylkomplexes **53** untersucht worden. (Abbildung 101) Der Vergleich zeigt, daß **50** eine Sonderstellung einnimmt, weil die Isotherme eine charakteristische, plateau-ähnliche Steigungsänderung zeigt ( $\Pi \square \approx 35 \frac{mN}{m}$ ) und erst bei ca.  $45 \frac{mN}{m}$  in den flüssig-kondensierten Zustand übergeht. Die Isotherme des Tetradeacylderivates **50** ist bereits bei  $\Pi \square = 35 \frac{mN}{m}$  annähernd linear. Die Kompressibilität<sup>\*)</sup> beträgt dort  $0,008 \frac{mN}{m}$ , was dem flüssig-kondensierten Zustand entspricht. Der Kriechtest zeigt, daß dieser Film dennoch unbeständig ist. Die molekulare Fläche von  $107 \text{Å}^2$  ist erheblich größer als die Kopfgruppe und steht damit im Gegensatz zu den Isothermen anloger Hexafluorophosphate. Flächenbedarf und begrenzte zeitliche Beständigkeit deuten daraufhin, daß der flüssig-kondensierte Film ( $35 \frac{mN}{m}$ ) aus schrägliegenden Amphiphilen besteht, die infolge kürzerer Ketten nicht aufgerichtet werden können, weil die Amphiphile bei stärkerem Schub übereinandergeschoben werden und kollabieren. Der Dihexadecylkomplex **51** ergibt bei  $\Pi = 35 \frac{mN}{m}$  einen dichten, jedoch zeitlich nicht beständigen Monofilms mit einer den Kopfgruppen gemäßen molekularen Fläche von  $84 \text{Å}^2$ . Die Isotherme verläuft wesentlich steiler als beim Dioctadecylkomplex **52**. Ihr Verlauf ist perfekt reproduzierbar.

<sup>\*)</sup>  $\chi = -\frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial \Pi}$

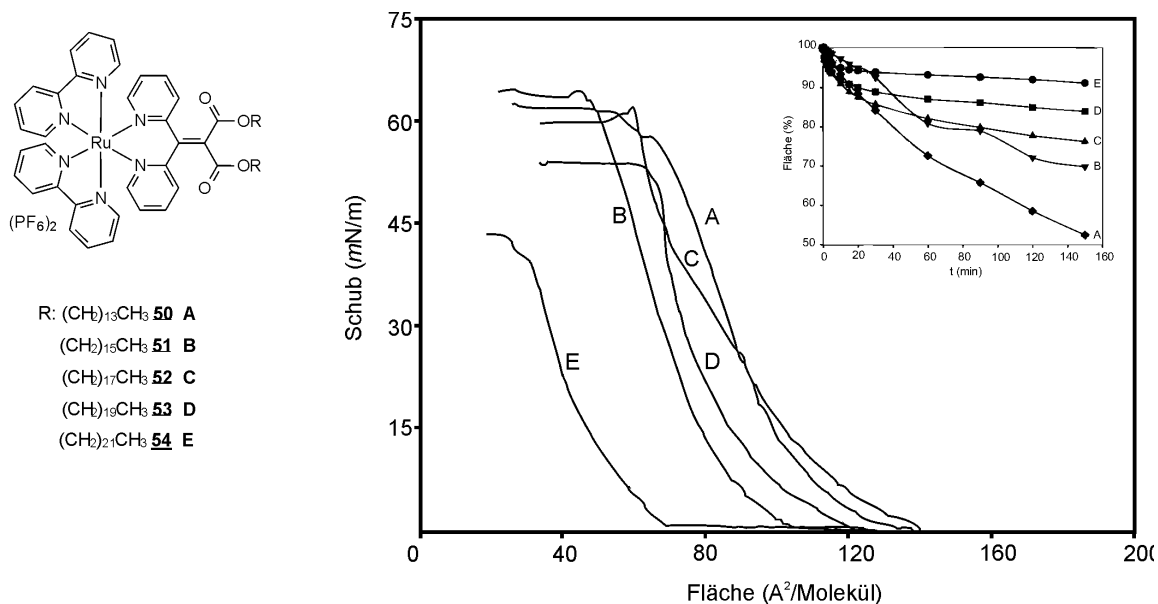


Abb. 101:  $\Pi$ -A-Isothermen der Amphiphile **50-54** (A-E) im Vergleich. Der Rahmen zeigt die Kriechtests bei  $60 \frac{mN}{m}$

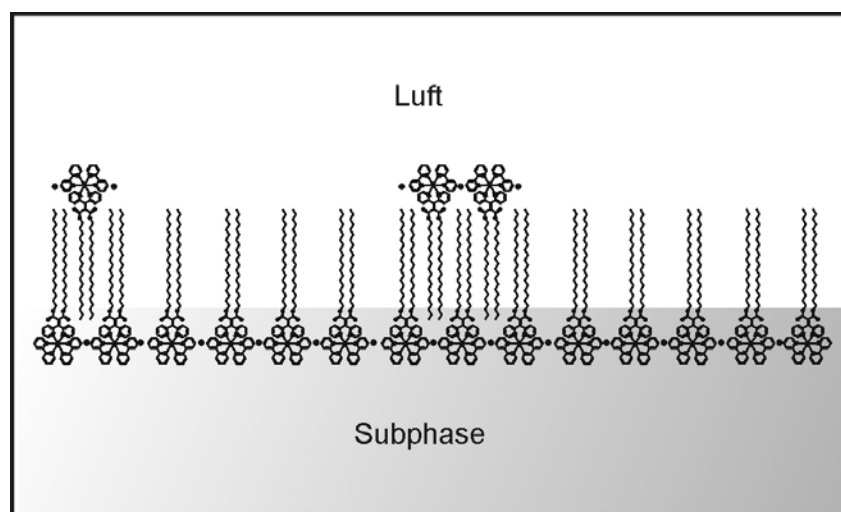


Abb. 102: Langmuirfilm von Ru-C<sub>20</sub> **53**

Die Isotherme des Dieicosylderivates **53** ist gewissen Schwankungen unterworfen und bereits bei  $20 \frac{mN}{m}$  relativ stabil. Bei  $\Pi = 35 \frac{mN}{m}$  geht sie in einen steilen, linearen Anstieg über, welcher eine dichte, zeitlich beständige Monoschicht im flüssig-kondensierten Zustand (Kompressibilität von  $0,004 \frac{mN}{m}$ ) anzeigt. Ihre molekulare Fläche beträgt  $82 \text{\AA}^2$ . Dieser Wert ist etwas kleiner als der Platzbedarf einer Kopfgruppe und läßt sich damit erklären, daß die Monoschicht an manchen Stellen mit interdigitierten Dimeren durchsetzt ist. Der Kriechtest zeigt, daß Filme des Didocosyl- **54** und Dieicosylderivates **53** bei  $\Pi = 35 \frac{mN}{m}$  stabil sind.

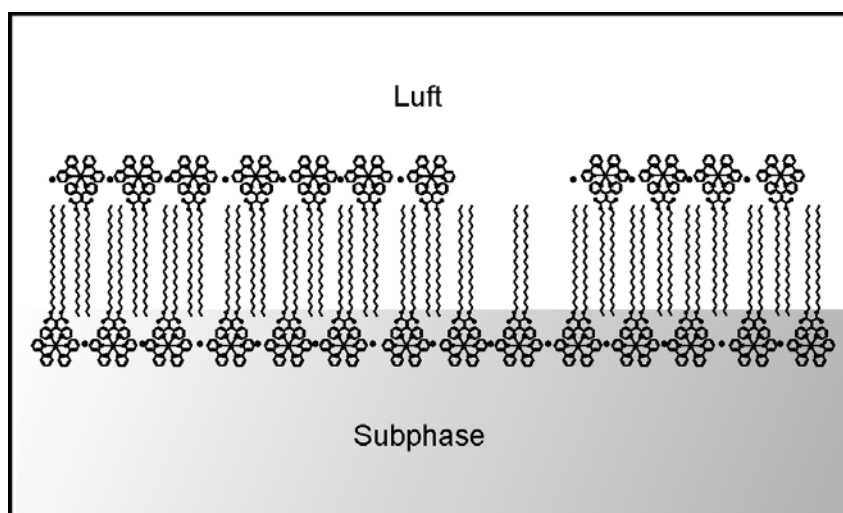
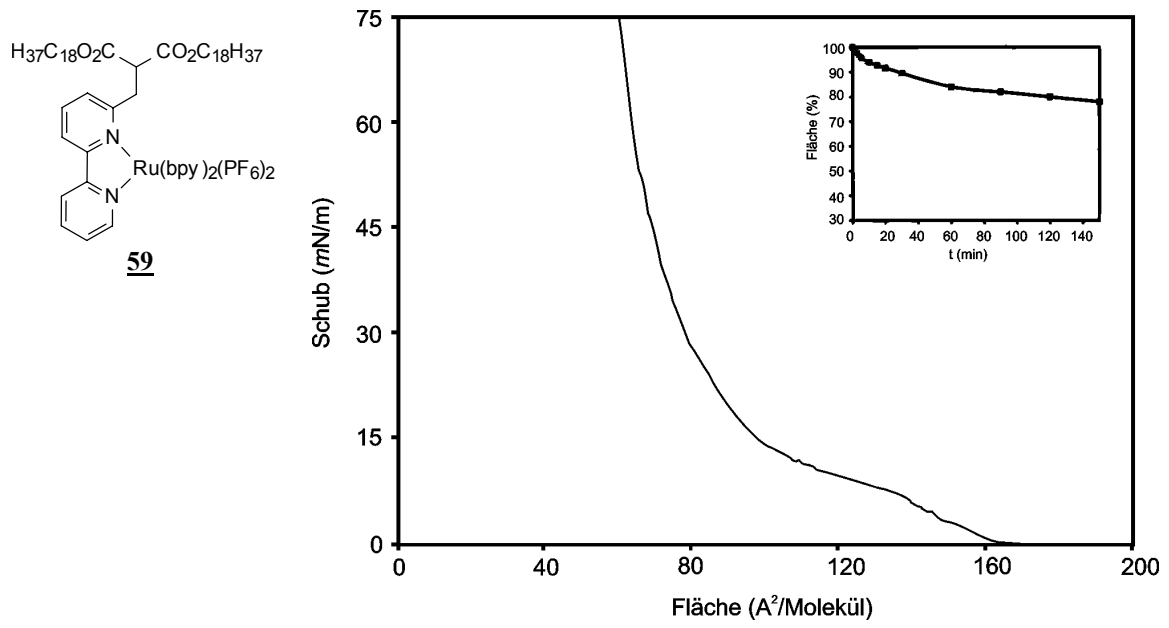


Abb.103: Langmuirfilm von Ru-C<sub>22</sub> **54**; interdigitierte Doppelschicht mit Lücken

Die Isotherme des Didocsylderivates **54** besitzt einen sehr steilen Anstieg und einen relativ niedrigen Kollapspunkt, was auf hohe Steifigkeit und geringe Flexibilität des Monofilms hinweist. Außerdem sind seine Isotherme starken Schwankungen unterworfen. Die lineare Extrapolation unter einem Schub von  $\Pi = 35 \frac{mN}{m}$  hat für die molekulare Fläche Werte von 43-73Å<sup>2</sup> ergeben, was 48-81% des Platzbedarfs der Kopfgruppe entspricht. Für eine dichte Doppelschicht aus interdigitierten Dimeren wird ein Platzbedarf von ca. 45Å<sup>2</sup> erwartet. Abweichungen lassen sich auf statistisch auftretende, monolagige Lücken zurückführen, die zur Destabilisierung des Films beitragen können.

Stellvertretend für Amphiphile mit Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Kopfgruppe ist die Isotherme von Bis(2,2'-bipyridin) (dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **59** aufgenommen worden. Sie hat ein Plateau bei  $\Pi = 10 \frac{mN}{m}$ , was auf eine zusammenhängende Monoschicht aus schrägliegenden Molekülen mit Neigungswinkeln  $\ll 90^\circ$  hindeutet. Zwischen 15-40  $\frac{mN}{m}$  nimmt die Steigung rapide zu. Wie der Kriechtest zeigt, ist der Film bei 35  $\frac{mN}{m}$  noch nicht stabil. Im Gegensatz zum 4,4'-Dioctadecylcarbonsäureester des 2,2'-Bipyridinkomplexes und dem Dioctadecyl-2,2'-Dipyridylmethylmalonat-Komplex **52** bildet dieses Amphiphil **59** den stabilen Monofilm erst bei hohem Schub, wobei dieser Monofilm einen Kollapspunkt  $>75 \frac{mN}{m}$  besitzt. Oberhalb von 45  $\frac{mN}{m}$  geht die Isotherme in den linearen Bereich über. Dort entspricht der molekulare Flächenbedarf den molekularen Dimensionen.



**Abb. 104:**  $\Pi$ -A-Isotherme des Amphiphils **59**. Der Rahmen zeigt den Kriechtest bei  $60 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$