

## **4. Mesoskopische Micellen von amphiphilen Derivaten des Trisbipyridinruthenium(II)-dihexafluorophosphats**

### **4.1 Ziel: Supramolekulare Photochemie**

Molekulare Funktionseinheiten (devices) sind strukturell geordnete, supramolekulare chemische Systeme mit einer Funktion, die sich aus der Summe der Einzelkomponenten (photoaktiv, elektroaktiv, o.ä.) ergibt. Durch die Synergie mit photoaktiven Komponenten lassen sich Supramolekulare Systeme herstellen, die im Vergleich zu den Einzelkomponenten mitunter neuartige Eigenschaften aufweisen. Diesen Zweig der Supramolekularen Chemie, der sich an der Photosynthese orientiert, bezeichnet man als molekulare Photonik. [47] Bei Biomimetischen Verfahren werden solche Funktionseinheiten mit biologischen oder gentechnisch erzeugten Materialien kombiniert. Im Extremfall werden künstliche Systeme benutzt, um biologische Prinzipien nachzuahmen. Eines der wichtigsten Prinzipien der Photosynthese ist Kompartimentierung, die von der Natur benutzt wird, um die lichtabhängigen Primärprozesse (Bildung von NADPH, ATP, O<sub>2</sub>) von den lichtunabhängigen Sekundärprozessen (u.a. Synthese von Glucose) zu trennen. In naher Zukunft werden künstliche Membranen benötigt, die sich so organisieren lassen, daß primäre Radikale photosensibilisierter Reaktionen kompartimentiert werden und ihre Rekombination verhindert wird, was die Effizienz von artifiziellen Photosynthesen drastisch steigern würde. [48]

Kugel- und stabförmige Micellen und Vesikel in Wasser gehören zu den am besten definierten und manipulierbaren molekularen Aggregaten. Die Wirksamkeit dieser ultradünnen Lipidmembranen beschränkt sich allerdings auf die Solubilisierung und den Transport organischer Moleküle in Wasser. Von Micellen weiß man, daß sich die Rückreaktion der Radikale nach lichtinduzierter Ladungstrennung darin bis auf ein Tausendstel verlangsamen läßt. [49] In micellarer und vesikulärer Umgebung wird die diffusionskontrollierte Rückreaktion des Elektronentransfers zwischen einem angeregten amphiphilen Rutheniumkomplex und N-Alkylphenothiazin zurückgedrängt und in DODAC-Vesikel nach Zugabe von Kochsalz fast vollständig unterbunden, weil das gebildete Phenothiazinradikal in die wäßrige Phase verdrängt wird. [12c] Micellen sind bislang als äußerst kurzlebige Detergenztröpfchen mit hydratisierter Oberfläche bekannt. Beim Eintrocknen tritt gemeinhin Kristallisation ein. Doppelschichtige Vesikel werden von geladenen Amphiphilen mit zwei oder mehr langkettigen Alkylresten gebildet. Der Durchmesser einer Vesikel ist niemals kleiner als 20nm, weil die Krümmung wäßriger

Vesikel so stark wäre, daß eine dichte Packung nicht mehr möglich ist. Vesikel sind langlebig, lassen sich mit dem Elektronenmikroskop relativ einfach aufnehmen. Isolierbare Vesikel sind allgemein nur als Polymere zu erhalten. Die ersten lösungsmittelstabilen Vesikel mit Doppelschichtmembranen enthielten polymerisierbare Vinylgruppen in der Kopfgruppenregion oder am Ende der Alkylketten. Über ihre Stabilität auf festen Substraten ist nichts bekannt geworden. Im Falle der steifen Carotin-Amphiphile sind sie auf fester Unterfläche mit der Kraftmikroskopie (AFM) untersucht worden. [50] Kationische Vesikel, die durch 50 Molprozent Cholesterin verfestigt sind, hat man auf kationischem Substrat ebenfalls mittels AFM nachgewiesen. Sie überlebten aber nur 1-2 Minuten lang, dann bildeten sich planare Doppelschichten. Eine große Anzahl von Blockpolymeren sind aus hydrophilen und hydrophoben Untereinheiten synthetisiert worden, die in Wasser kugelförmige Membranen mit einem nicht definierten Durchmesser von etwa 10-100nm bilden. Im Gegensatz zu micellaren Reaktionsräumen, die einem Gleichgewicht von Zerfall und Neubildung unterliegen, sind solche Membranen dauerhaft. Will man sie auf ähnliche Weise benutzen, wie Zellmembranen, muß man ihnen bestimmte Zellfunktionen verleihen, z.B. molekulare Erkennung, extrazellulären Stoffaustausch, supramolekulare Ionenkanäle zum Ionentransport.[51a-c] Mit dieser Thematik beschäftigt sich auch diese Arbeit, sie handelt von Amphiphilen mit einem Metallkomplex (z.B.  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ) als Kopfgruppe, welche als molekulare Funktionsträger (engl. device) fungieren, und in Wasser zu photoaktiven oder katalytisch aktiven Membranen aggregieren können.

## 4.2 Die mehrschalige Micelle („Multilayered Micelle“)

### 4.2.1 Wäßrige Suspension eines $\text{Ru}^{2+}$ komplexierten Dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonats

Mein erstes Amphiphil dieser Art **52**, ein  $\text{Ru}^{2+}$ -Komplex des Dioctadecylesters **38**, ist wegen seiner mächtigen Kopfgruppe mit Dioctadecylmalonat funktionalisiert worden. Das Molekül besteht aus einer hydrophilen, zweifach positiv geladenen Kopfgruppe, die durch fest gebundene  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen abgesättigt ist und einem hydrophoben Schwanz aus zwei dicht beieinanderliegenden Dioctadecylketten:

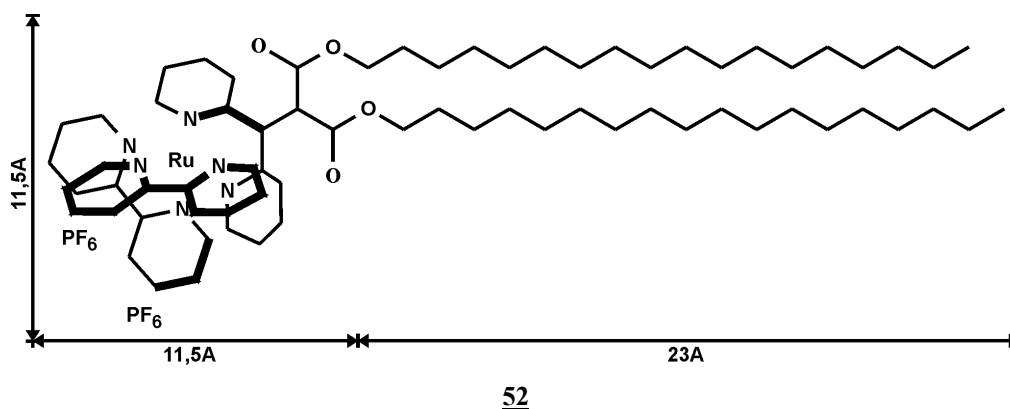
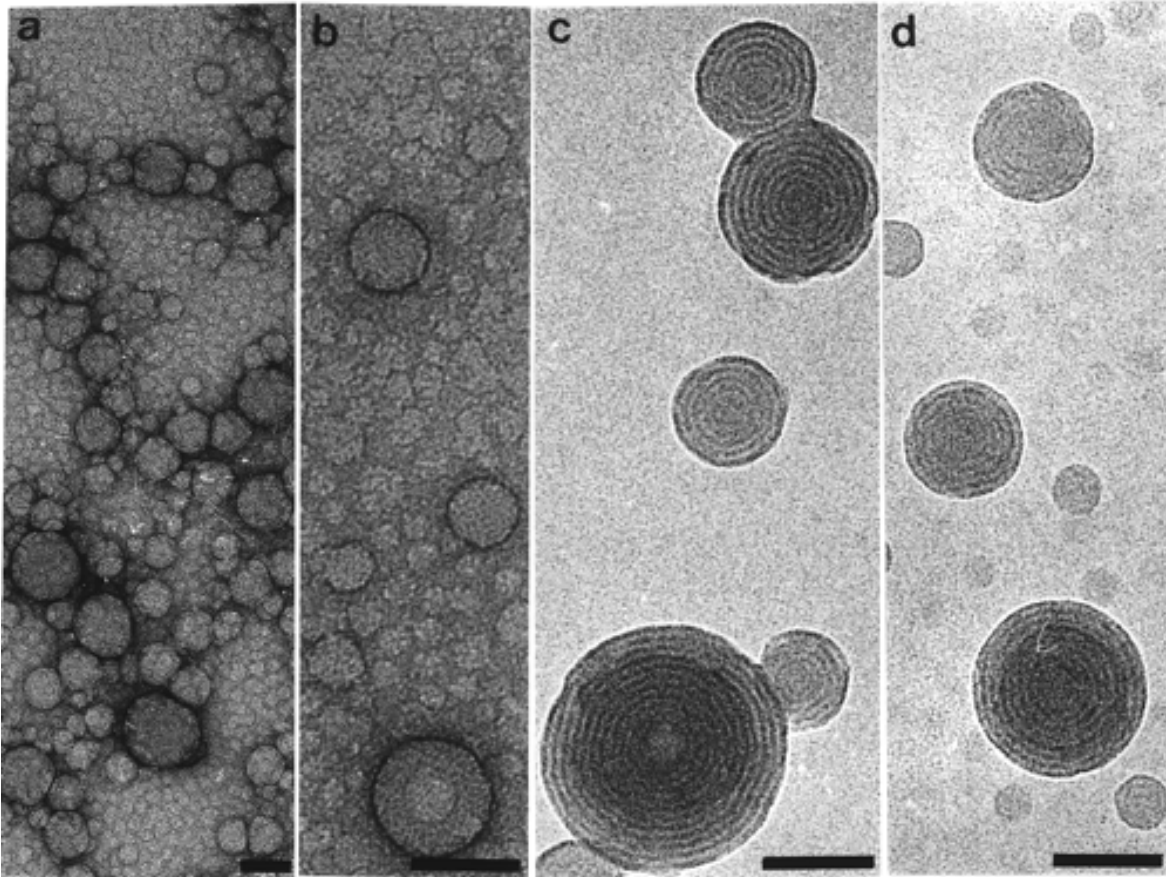


Abb. 105: Bis(2,2'-bipyridin){distearyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]-malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **52**

Aus der Kristallstrukturanalyse des oktaedrischen Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat resultiert ein Kopfgruppenvolumen von ungefähr  $900\text{\AA}^3$ . Dieser Wert paßt zur molekularen Fläche des dichten Monofilms von **52**, für das derzeit noch keine Röntgenstrukturdaten vorliegen. Das hier synthetisierte Amphiphil mit zwei hydrophoben Stearylketten und hydrophiler zweifach positiv geladener Kopfgruppe, welches durch starke bindende Wechselwirkungen mit  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen zur Kristallisation neigt, scheint in Wasser physikalisch unlöslich, läßt sich jedoch durch Ultraschallbehandlung darin suspendieren. Dieser Vorgang beruht darauf, daß Moleküle aus einem dünnen Film des Amphiphils abgelöst und als Monomere in das Lösungsmittel transferiert werden, wo sie sich unter dem Einfluß von Hydratation, hydrophobem Effekt und Kristallbildung zu metastabilen sphärischen Aggregaten organisieren. Aufgrund der konventionellen Struktur des Amphiphils **52**, bestehend aus dem hydrophilen Kopf und zwei benachbarten hydrophoben Alkylketten, die zu einer Langmuir-Isotherme mit typischem Verlauf führen, wird erwartet, daß diese

Amphiphile zu doppelschichtigen Vesikel aggregieren. Bei einer normalen Hochvakuum-Transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung von luftgetrockneten Uranylacetat-kontrastierten und nicht kontrastierten Proben werden uncharakteristische Vesikel gefunden, die zur Aggregation neigen (Abb. 106 a,b).

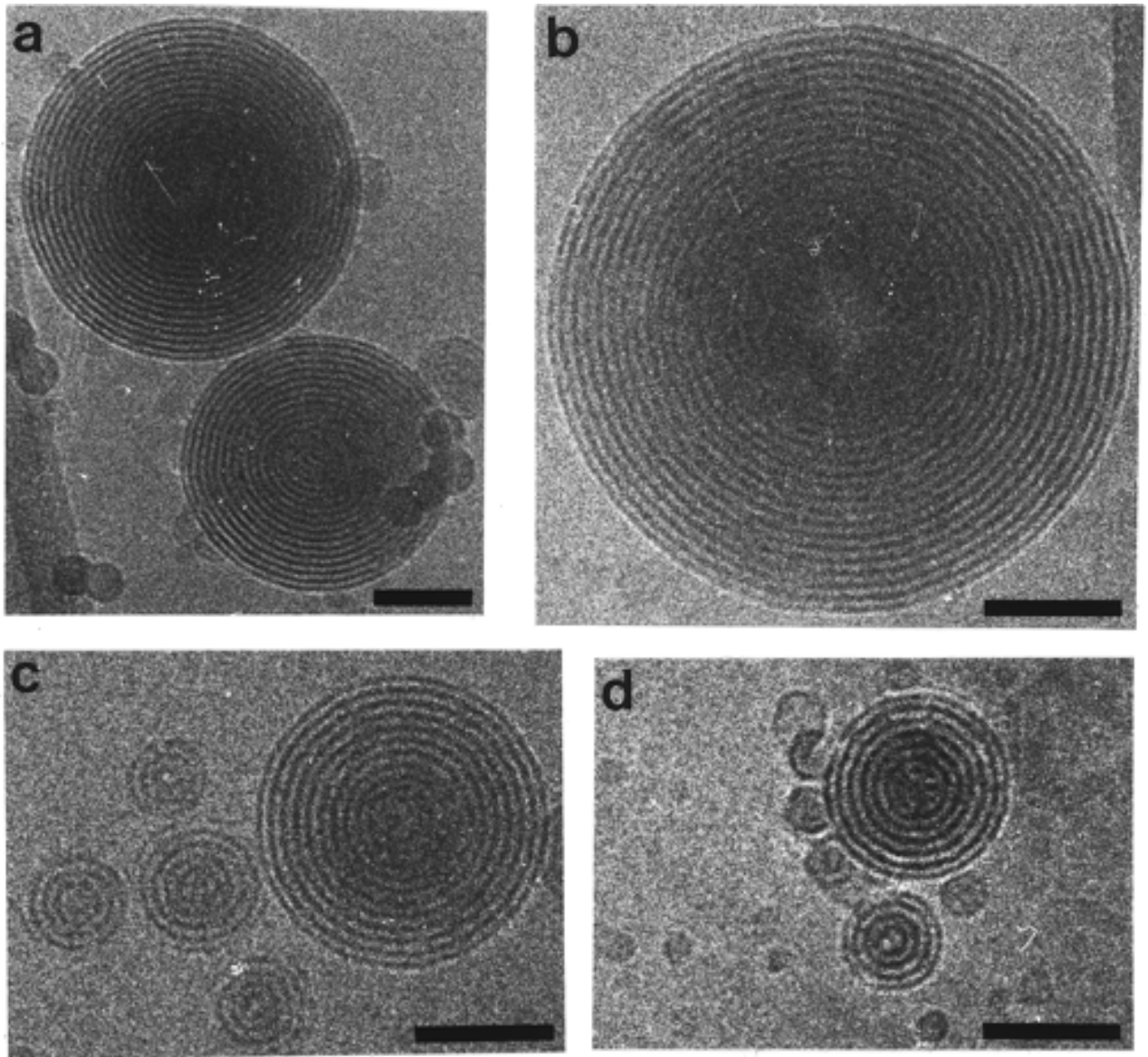


**Abb. 106:** TEM-Abbildungen Uranylacetat-kontrastierter getrockneten Proben von 52; a) aufgenommen unter hoher Elektronendosis ( $1000 \frac{e}{\text{Å}^2}$ ) und b) ohne Kontrastierung. Man sieht Partikel mit vesikulärer Struktur, die innere Feinstruktur ist durch die energiereiche Strahlung zerstört worden; c) luftgetrocknete Probe; d) eine gefriergetrocknete Probe von 52 bei geringer Elektronendosis ( $100 \frac{e}{\text{Å}^2}$ ) aufgenommen. Die mehrschalige Struktur der Micellen ist deutlich erkennbar. Der schwarze Maßstab entspricht jeweils 450Å.

Unter niederenergetischer Elektronenbestrahlung lassen sich in luftgetrockneten oder gefriergetrockneten Proben zwiebelartige, mehrlagige Strukturen detektieren, die in der 2D-Projektion mehrschalige Kreise ergeben. Der Durchmesser der innersten Kugel beträgt  $46 \pm 2$  Å und entspricht einer molekularen Doppelschicht von 52. Das Zentrum der zwiebelartigen, mehrschaligen Kugeln enthält kein Wasservolumen, sondern die Membran einer Elementarmicelle. Die sorgfältige cryo-mikroskopische Untersuchungen der gleichen Probe hat dies bestätigt. Es kann sich dabei nicht um Vesikel handeln, da keine leeren Volumina detektiert werden, die auf Wassereinlagerung schließen ließen. Ein Experiment zur

Lumineszenzlöschung mit dem Quencher  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , bei dem das  $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{max}}$  der Lumineszenztitration mit dem  $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{max}}$ -Wert einer nachträglich beschallten Lösung verglichen worden ist, hat zum selben Resultat geführt. In einer Weise, wie sie für Micellen charakteristisch ist, füllen die Amphiphile, die zu Doppelschichten organisiert sind oder Kristallite bilden, den gesamten Bereich der sphärischen Aggregate aus. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Micellen sind diese hier mehrschalig und treten in Größen zwischen 50 und 2000 Å auf. Nach zehn minütiger Beschalldauer beträgt der mittlere Durchmesser etwa 1500 Å. Auf elektronenmikroskopischen Abbildungen erkennt man die einzelnen Schalen, welche alternierend hell und dunkel erscheinen und einen Durchmesser von jeweils 23 Å besitzen. Bei kleinen Micellen ist der helle Kernbereich mit einem Durchmesser von 46 Å meistens gut zu erkennen. Manchmal findet man dort einen schwarzen Fleck. Der mittlere Partikeldurchmesser sinkt nach 30 minütiger Beschalldauer auf 900 Å und beträgt nach weiteren 15 Minuten noch etwa 800 Å. Längeres Beschallen (auch bei höherer Temperatur) führt zu keiner weiteren Veränderung: Es werden nun auch Micellen mit zwei dunklen  $\text{Ru}^{2+}$ -Schichten gefunden (Abbildung 107d).

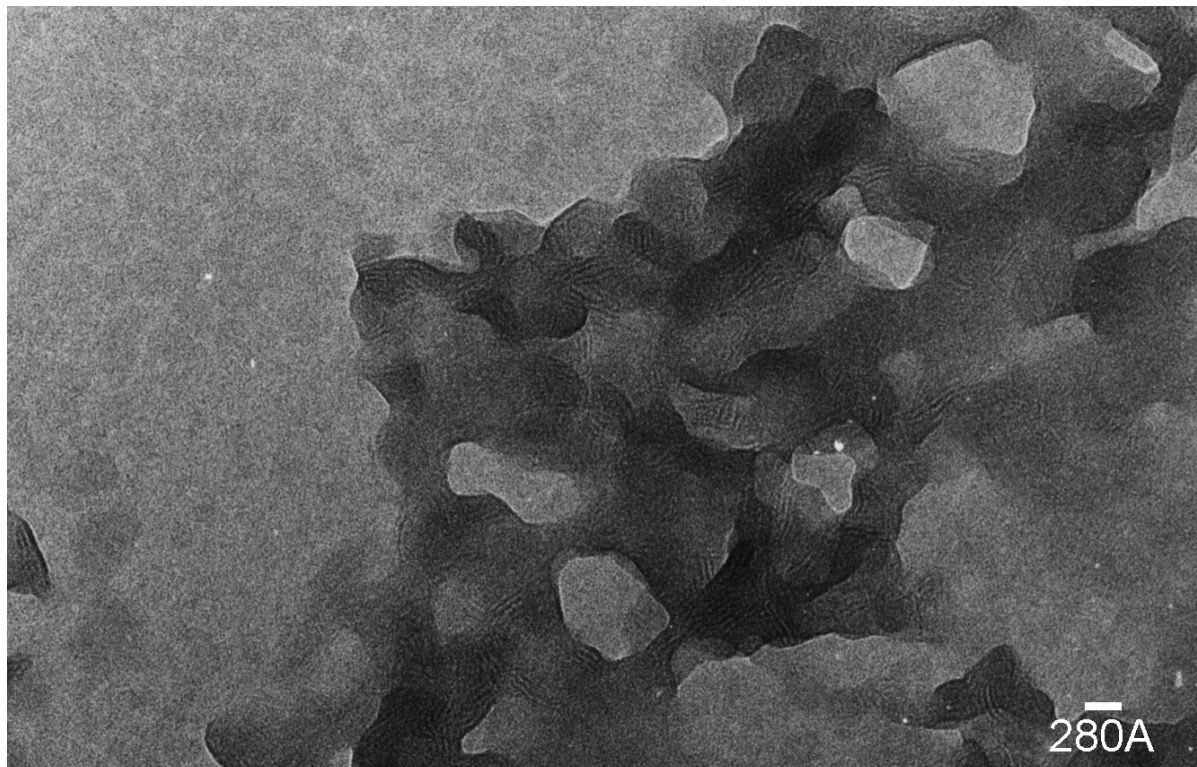
TEM-Aufnahmen von Proben, die einer Ultraschallbehandlung von unterschiedlicher Dauer unterzogen, dann sofort eingefroren und durch cryo-Mikroskopie untersucht worden sind, lassen sich zu einer Sequenz von Aggregationsereignissen zusammenstellen, die auf dem Wege zur fertigen Micelle durchlaufen werden. (Abbildung 107)



**Abb. 107: Cryo-TEM-Abbildungen von 52 Micellen: a,b) Nach einer Beschallungsdauer von 600 s sind riesige mehrschalige Micellen aus bis zu 20 Schichten gefunden worden (16 im Durchschnitt). (c,d) Nach einer Beschallungsdauer von 2700 s hat die Größe der mehrschaligen Micellen auf eine mittlere Anzahl von 10 interdigitierten Doppelschichten abgenommen. Micellen aus zwei Doppelschichten werden ebenfalls gefunden. Der schwarze Maßstab entspricht 450Å.**

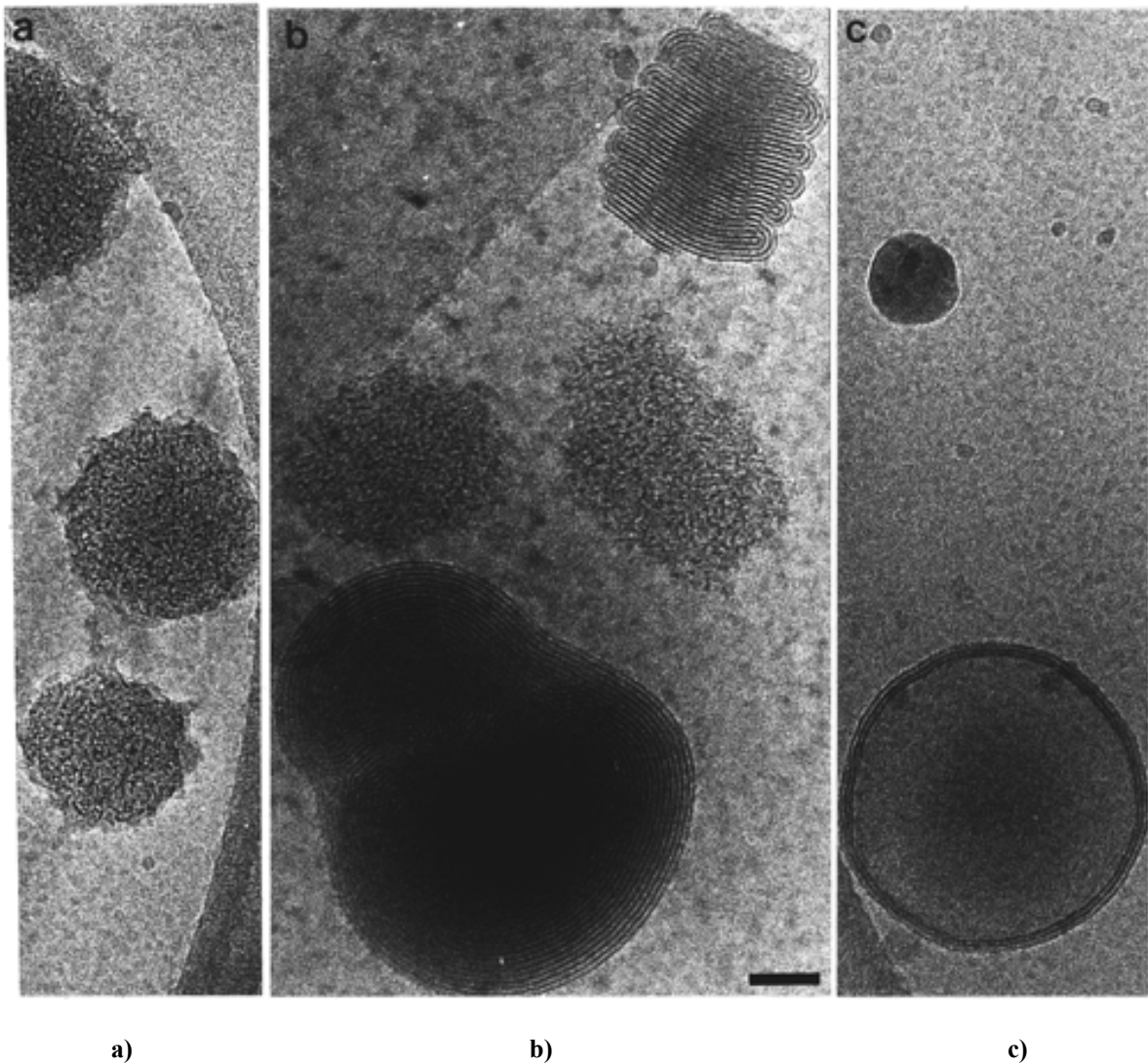
#### 4.2.2 Der Einfluß des Gegenions

Während das Dichlorid von 52 in Wasser überhaupt keine Membranen bildet, geht die Fällung als Hexafluorophosphat oder Perchlorat mit der Bildung von sphärischen Aggregaten einher.



**Abb. 108:** Versetzt man eine  $10^{-4}\text{M}$  wäßrig Lösung des Dichlorids 52 mit der equimolaren Menge  $\text{NaClO}_4$ , so bilden sich gekrümmte, interdigitierte Doppelschichtmembranen; die nachträgliche Beschallung führt zu mehrschaligen Micellen.

Der hydrophobe Effekt erzwingt die kleinstmögliche Oberfläche. Eine geordnete Struktur ist in diesem Zustand noch nicht vorhanden. Lamellare Phasen (Abbildung 109b) mit hoher Krümmung der Kanten werden ebenfalls beobachtet. Sie lagern sich sehr rasch in schwächer gekrümmte mehrschalige Vesikel um (Abbildung 109b). Außerdem entstehen auch riesengroße Vesikel mit wenigen interdigitierten Membranen an der Außenseite, die in ihrem Inneren ungeordnete Mikrokristallite enthalten könnten (Abbildung 109c). Ein intravesikuläres Wachstum der interdigitierten Doppelschichten führt schließlich zur Bildung der mehrschaligen Micellen.



**Abb. 109:** Cryo-TEM Aufnahme von 52 Micellen nach einer Ultraschallbehandlung über 300s: Granuläre Cluster kennzeichnen das frühe Stadium der supramolekularen Selbstorganisation (a). Sphärische, granuläre Cluster treten zusammen mit multischichtigen Strukturen auf (b), außerdem werden große Vesikel gefunden (c).

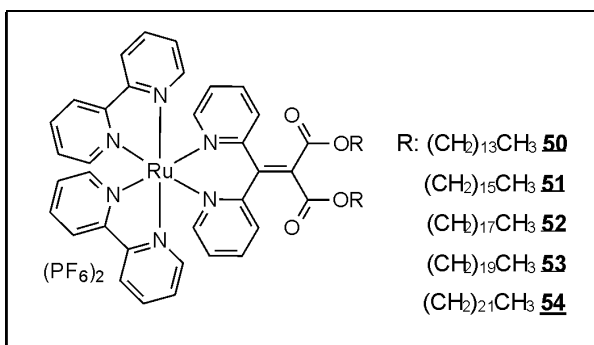
Allen gebildeten Membranstrukturen von 52 ist gemeinsam, daß sie aus Doppelschichten mit einer Dicke von 23Å bestehen: In den hellen Zonen liegen interdigitierte Octadecylketten vor und in den dunklen Zonen doppelte Schichten aus oktaedrischen Kopfgruppen, wobei sich die Kopfgruppen in Würfeln mit einer Kantenlänge von 10 Å einbeschreiben lassen. (Abbildung 115) Die kritische Konzentration, die zur Bildung solcher Doppelschichten führt, dürfte sehr niedrig sein, weil die Ordnung in großen Partikeln mit der Zeit zunimmt, wohingegen die Größe der Partikel wochenlang unverändert bleibt. Eine andere Eigenart dieser Micellen besteht darin, daß Langzeitbeschallung zwar zur verringerten Größenverteilung führt, jedoch keine einheitliche Micellen ergibt, sondern viele mehrschalige Aggregate erhalten bleiben. Diese Beobachtung wird auf die außergewöhnliche Stabilität der doppelseitig interdigitierten



Oligomethylen-Doppelschichten zurückgeführt und weist auf starke ionogene Wechselwirkungen zwischen komplexen  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen hin.

#### 4.2.3 Die Struktur der Membran

Die Fourier Transformation des TEM-Abbildes, die von C. Böttcher mit der Computersoftware Imagic V von Image Science Software GmbH durchgeführt worden ist, hat den optischen Eindruck bestätigt, daß die alternierenden Schichten in den Micellen des Dioctadecylderivates **52** alle die gleiche Stärke besitzen. Der Durchmesser von hellen und dunklen Schichten beträgt  $23 \pm 1$  Å. Er ist halb so dick ist wie eine Octadecyl-Doppelschicht und doppelt so dick wie ein Monofilm der  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen. Aus diesem Grund wird angenommen, daß die Alkylketten interdigitiert vorliegen. Zur experimentellen Bestätigung dieser



Hypothese sind die komplexen Malonesterliganden mit Ditetradecyl- **50**, Dihexadecyl- **51**, Dieicosyl- **53**, und Didocosylresten **54** hergestellt worden.

#### 4.2.4 Micellen von homologen $\text{Ru}^{2+}$ -Amphiphilen mit unterschiedlicher Kettenlänge

Suspensionen des Ditetradecylkettens **50** sind sehr trübe und enthalten verhältnismäßig viele Kristallite, vereinzelt treten aber auch große runde mehrschalige Micellen mit einem Durchmesser zwischen 890 Å und 1200 Å auf. Der Durchmesser der hellen, hydrophoben Zonen entspricht der Länge einer Tetradecylkette (18 Å). Das Dihexadecylamphiphil **51** bildet kleine und mittelgroße Micellen (mittlerer Durchmesser ca. 300 Å), die bis zur innersten Schale wohl definiert sind und zur Agglomeration tendieren. Auch hier stimmt die Stärke der hydrophoben Zonen mit der Kettenlänge (21 Å) überein.

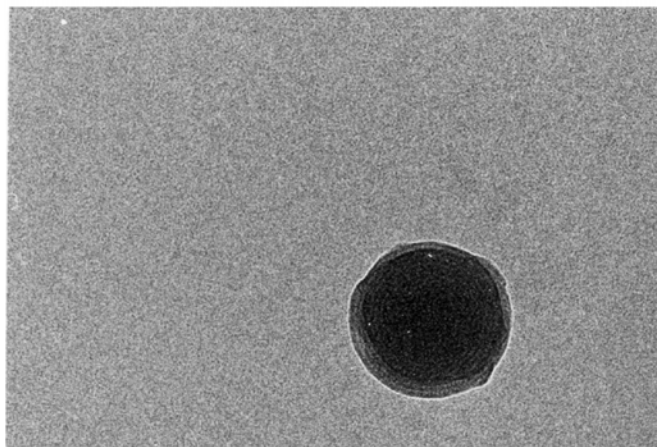
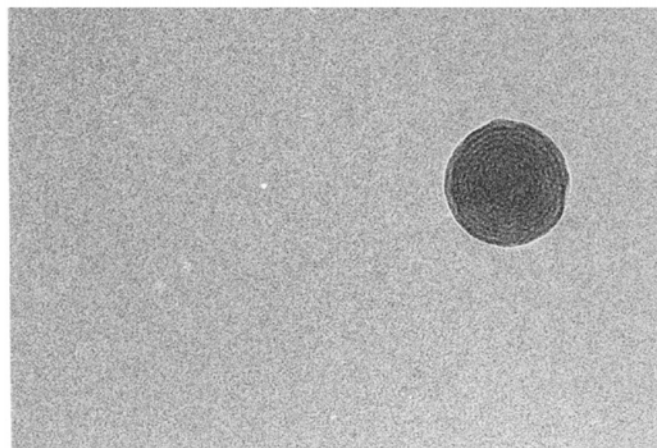
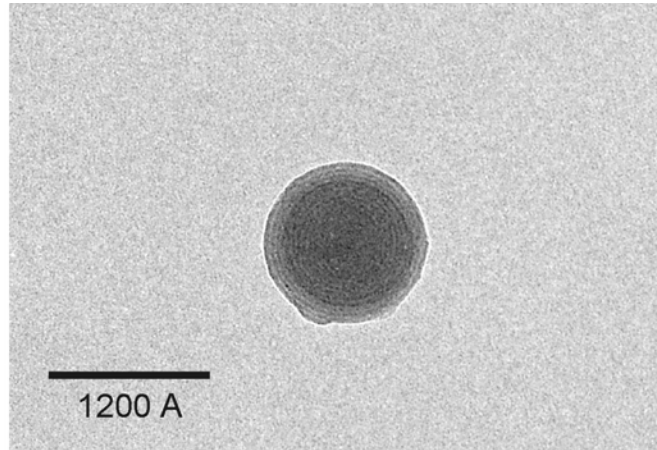
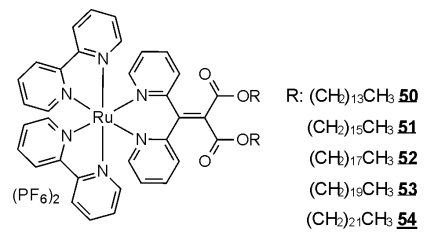
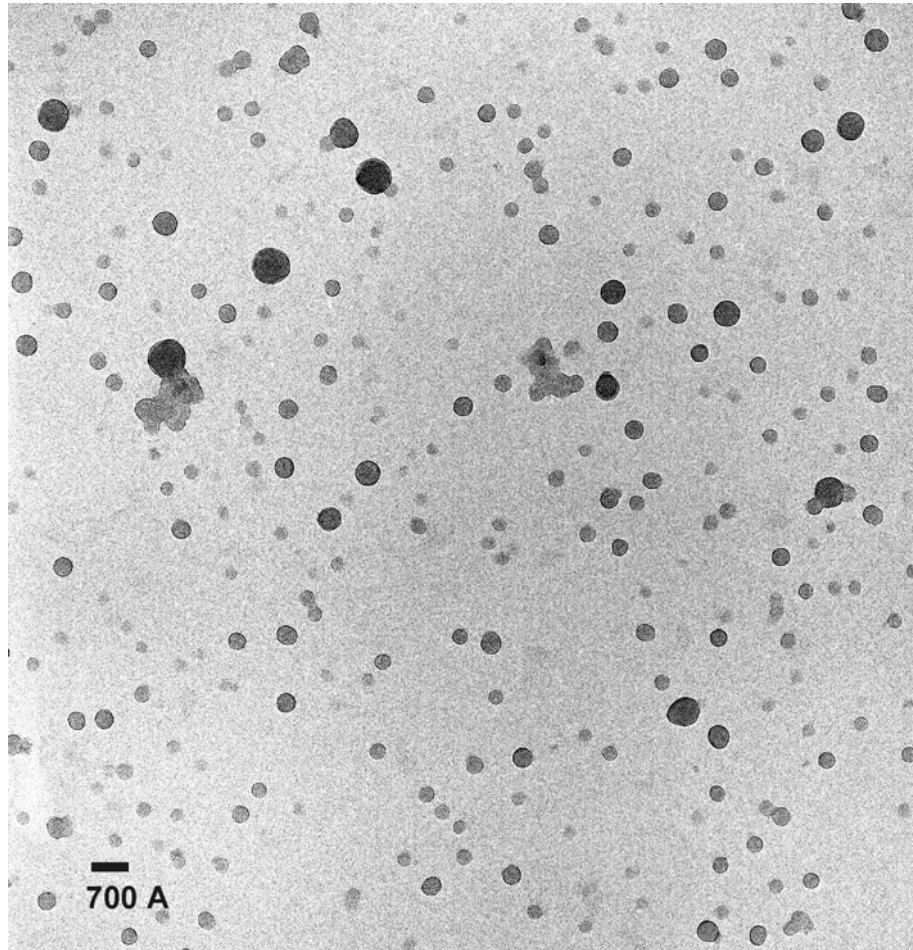


Abb. 110: TEM-Aufnahmen einer getrockneten Probe des Ru<sup>2+</sup>-Komplex **50** mit dem Ditetradecylesterliganden **36**. In dieser Suspension werden nur wenige Micellen und einige Kristallite gefunden.

a)



b)

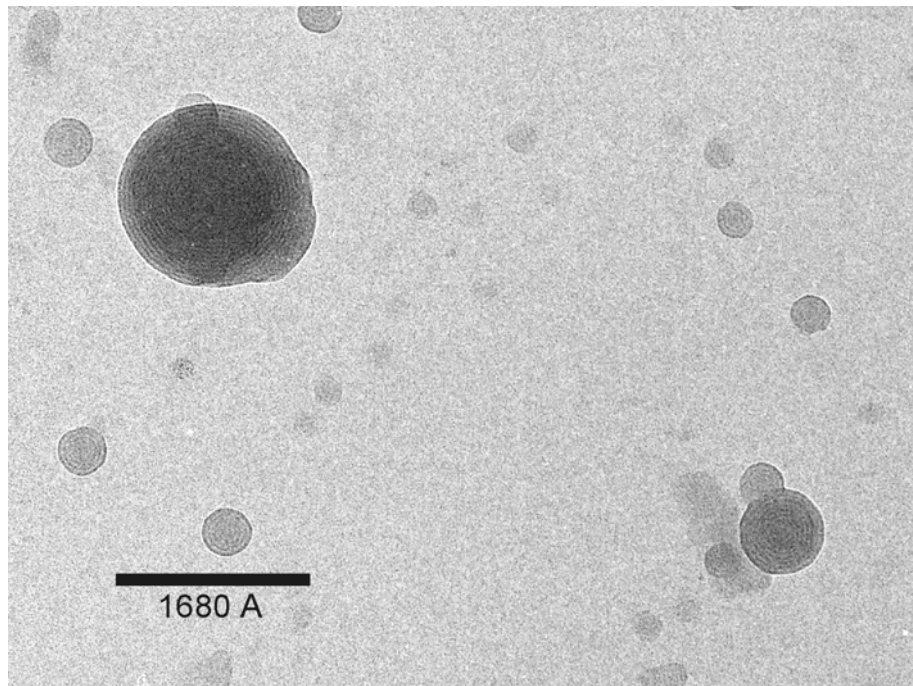


Abb. 111: TEM-Aufnahmen einer getrockneten Probe des Ru<sup>2+</sup>-Komplex 51 mit dem Dihexadecylesterliganden 37. a) Das Amphiphil ist zu mehrschaligen Micellen aggregiert, die zur Agglomeration tendieren. b) Eine der größten mehrschaligen Micellen die nach halbstündiger Ultraschallbehandlung in der wäßrigen Suspension von 51 gefunden worden ist ( $\varnothing = 1680 \text{ \AA}$ ).

Die längerkettigen Ester mit zwei  $C_{20}H_{41}$ - bzw.  $C_{22}H_{45}$ -Resten bilden ebenfalls mehrschalige Micellen. Beim Eicosylester **53** werden ovale, mehrschalige Micellen gefunden, z. T. mit eckigem Querschnitt. Ihr Durchmesser liegt zwischen 450 und 1350 Å. Helle Membranzonen haben einen Durchmesser von 25 Å, was in etwa mit der Kettenlänge übereinstimmt. Außerdem treten Vesikel auf, die im Innenvolumen nicht strukturiert sind und Kristallite enthalten könnten. Ferner werden zahlreiche granulare Cluster gefunden.

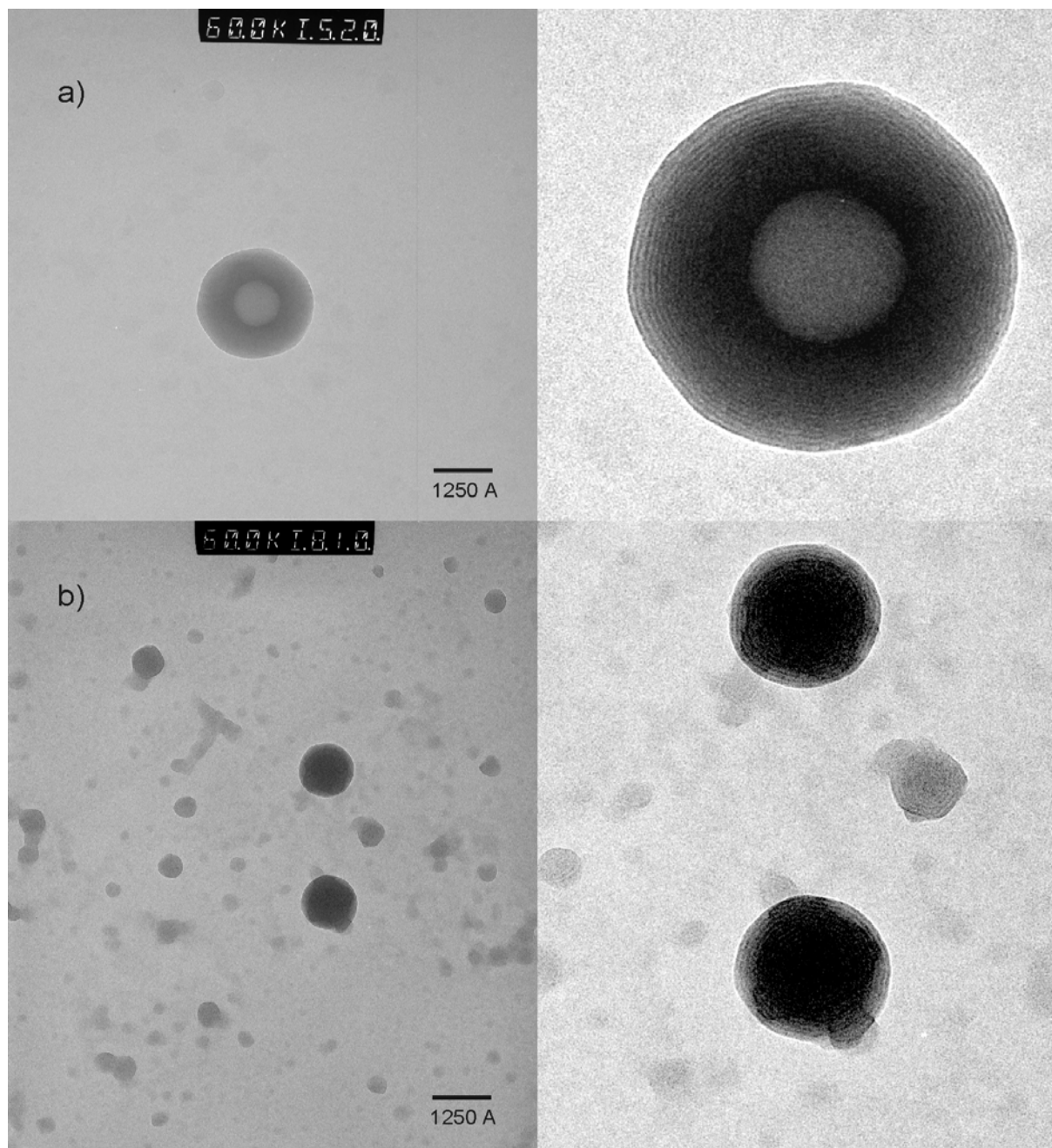


Abb. 112: TEM-Aufnahmen von getrockneten Proben des  $Ru^{2+}$ -Komplex **53** mit dem Dieicosylester-Liganden **39**. a) Die „Vesikel“ ist eine ca.  $0,25 \mu m$  große, im Zentrum nicht vollständig ausgebildete, mehrschalige Micelle. In der Suspension von **53** werden wenige Micellen und zahlreiche Kristallite gefunden. b) Die mehrschaligen Micellen von **53** sind alle oval. (rechts: Ausschnittsvergrößerungen)

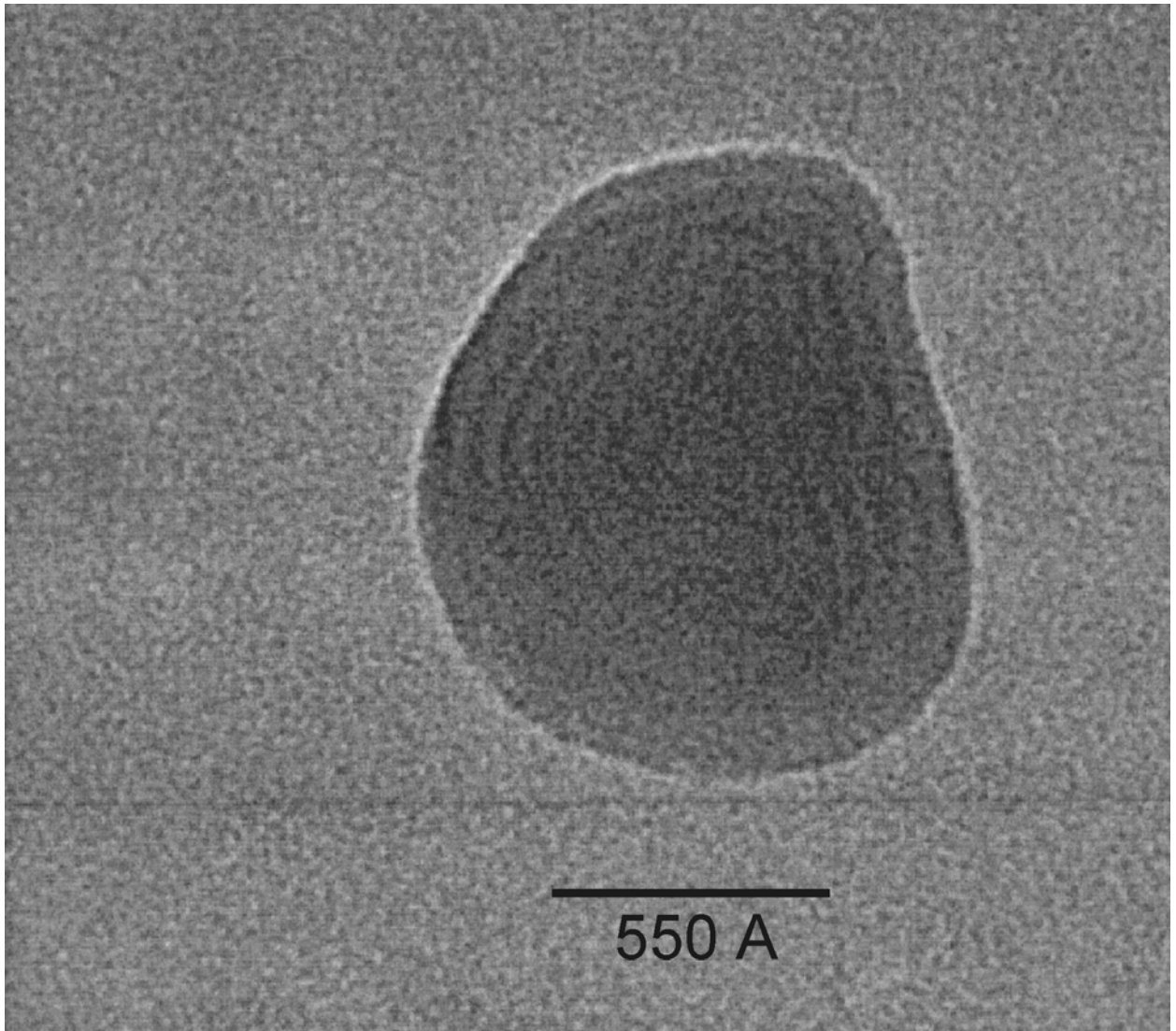
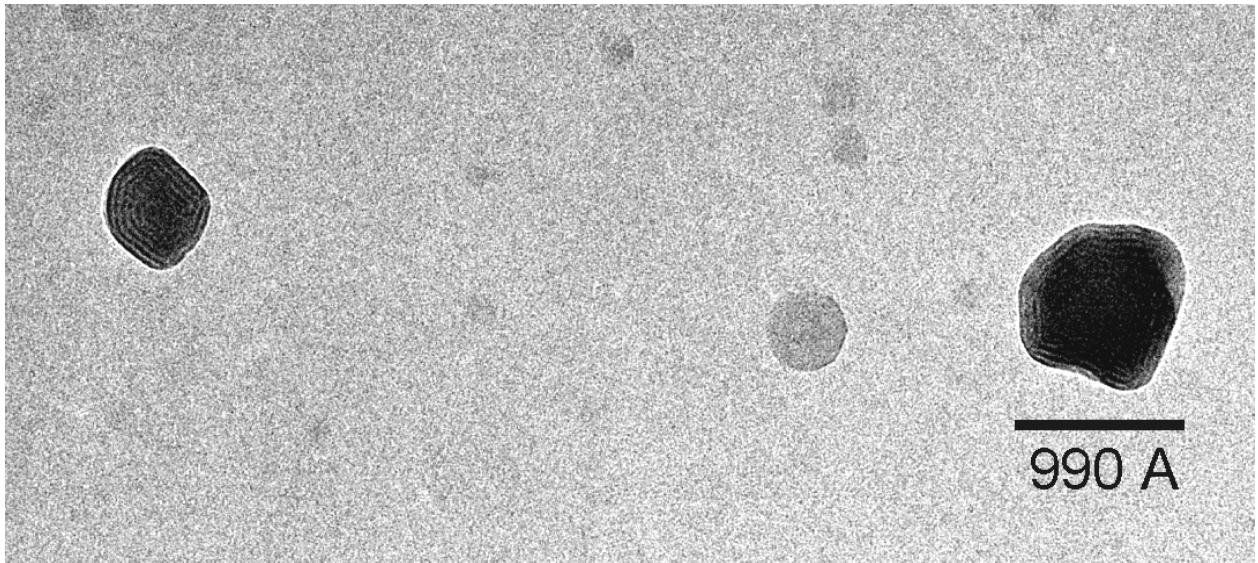
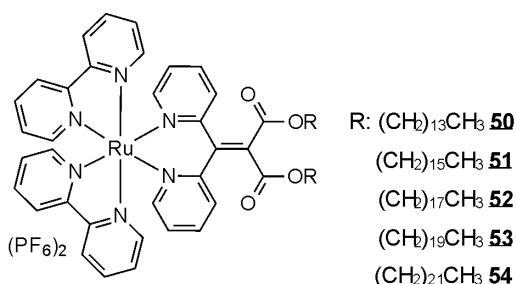


Abb. 113: TEM-Aufnahme einer getrockneten Probe von Ru<sup>2+</sup>-Komplex 54 mit Didocosylester-Ligand 40.

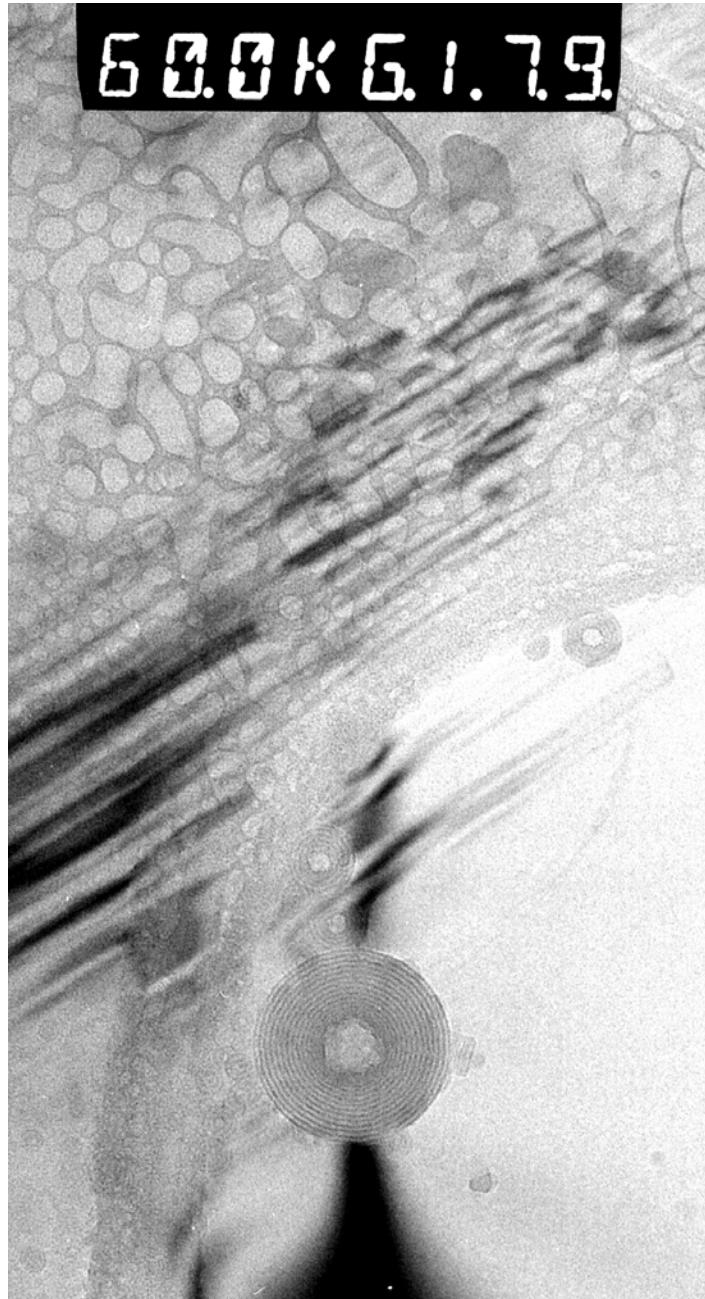


Der Docosylester **54** bildet die interessantesten Micellen. Manche Membranen sind abgeflacht, andere nach innen gewölbt. Es resultieren ovale und eckige Micellen mit hydrophoben Schalen, die entsprechend der C<sub>22</sub>-Kette ca. 28Å breit

sind und an einigen Stellen sogar breiter erscheinen. Möglicherweise hat dies damit zu tun, daß die C<sub>22</sub>-Kette an diesen Stellen nicht vollständig interdigitiert sind.

Die Auswertung der TEM-Aufnahmen hat ergeben, daß die hydrophoben Ketten in den Micellen der homologen Amphiphile **50-54** interdigitiert vorliegen müssen. Von Abweichungen abgesehen, die bei Micellen des C<sub>22</sub>-Derivats **54** auftreten, stimmt der Durchmesser der hydrophoben Membranen mit der jeweiligen Kettenlänge des Amphiphils überein. Solche Abweichungen treten nur an bestimmten Stellen auf, wo die Krümmung der ovalen Micellen, so groß geworden ist, daß interdigitierte Ketten der hydrophoben Schichten zerrissen werden.

#### 4.2.5 Das Krurvaturproblem der Micelle 52



**Abb. 114: cryo-TEM einer nicht vollständig ausgebildeten mehrschaligen Micelle: „Vesikel“ 52**

In diesem Abschnitt soll erklärt werden, warum innere und äußere Membranen, die sich in ihrer Krurvatur extrem unterscheiden, trotzdem in einer stabilen Micelle gemeinsam vorliegen können. Der Raumanspruch der Kopfgruppe ist ein wichtiger Aspekt dabei. Die Messung an der Filmwaage hat für die Kopfgruppe einen molekularen Queschnitt von rund  $100\text{\AA}^2$  ergeben, was ca. zweieinhalbmal größer ist als der Querschnitt der beiden Octadecylketten.

Die Kopfgruppen sind demnach groß genug, um die sphärische Oberfläche des Alkylketten-Tröpfchens vollständig zu bedecken. Um mechanistisch zu erklären, wie die radienabhängige Krümmung von Schale zu Schale ausgeglichen wird, geht man von einer 1000 Å breiten BLM-Vesikel aus ( $t_{\text{Schall}} = 30\text{s}$ ). Diese primäre Vesikel ist nicht stabil; der Platzbedarf der Kopfgruppen führt zu Lücken in der hydrophoben Doppelschicht, die durch Interdigitierung geschlossen werden müssen. Die ursprüngliche Krümmung bleibt dabei erhalten, weil Dissoziation oder Umklappen durch die Interdigitierung der Oligomethylenketten und die dichte raumerfüllende Packung der  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen verhindert wird, die durch  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen fest „verschweißt“ sind. Das beschriebene Modell der finalen Doppelschicht berücksichtigt die micellare Struktur wie auch die der intermediär gebildeten Zustände. In meinem Modell wird die oktaedrische  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppe, einschließlich ihrer beiden großen  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen als ein Würfel mit der Kantenlänge 10 Å beschrieben, der mit zwei beweglichen Seitenketten („Zigarren“) ausgestattet ist:

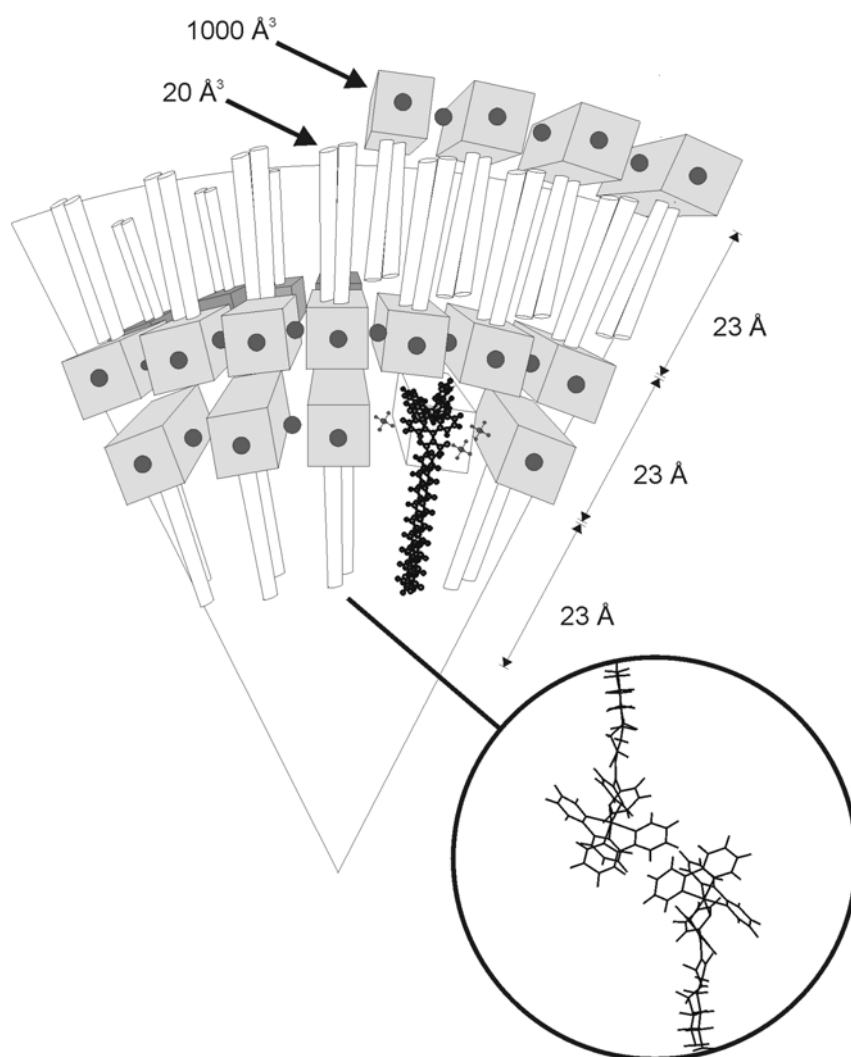
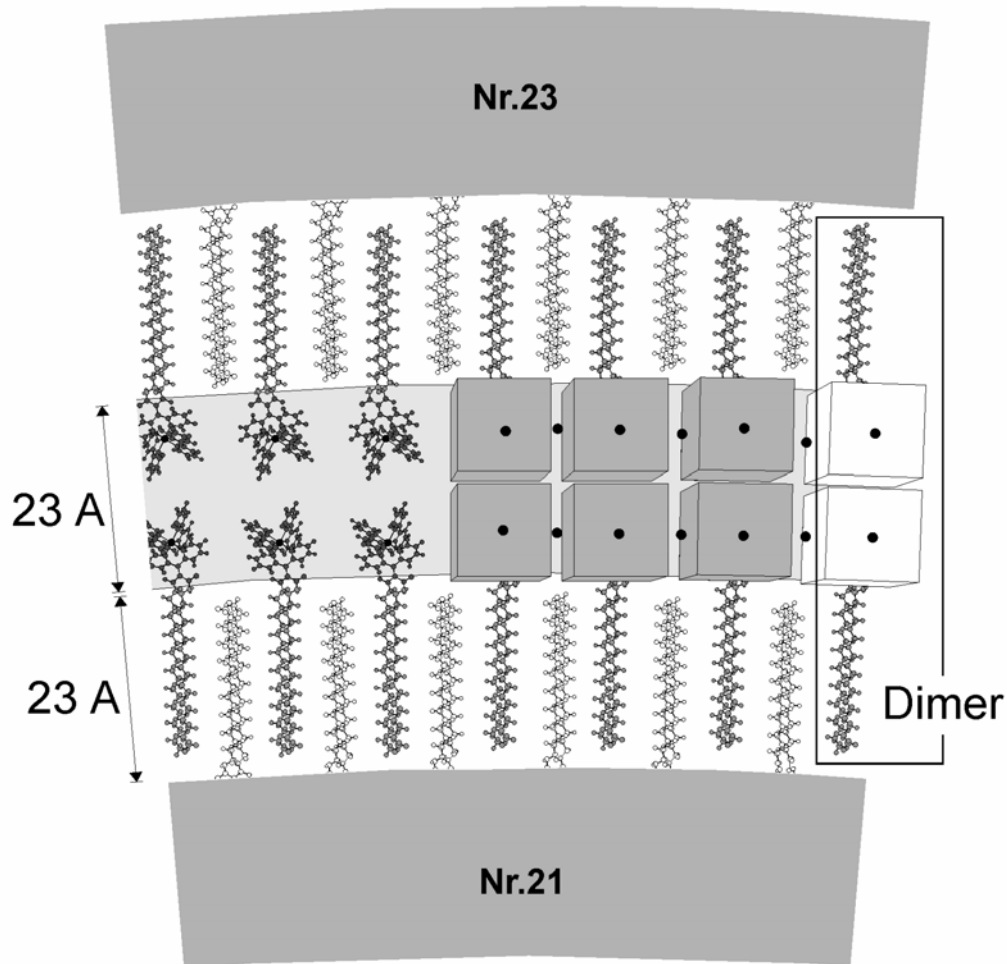


Abb. 115: „Zigarren-Modell“ – Packung der Amphiphile 51 in den sphärischen Schalen der mehrschaligen Micelle. Das Modell im Ausschnitt beruht auf der Kristallstruktur von  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$



Innerhalb der Membran wird dieser Würfel von vier Seiten durch zwei eigene Hexafluorophosphat-Gegenionen und zwei Gegenionen benachbarter Moleküle flankiert. Die fünfte Fläche ist von den membranbildenden Alkylketten belegt. Die sechste bleibt frei und steht mit dem gegenüberliegenden Molekül in einer Kopf zu Kopf van-der-Waals-Wechselwirkung, die zur Bildung des dimeren Paares führt (Abb. 115 und Abb. 116):

a)



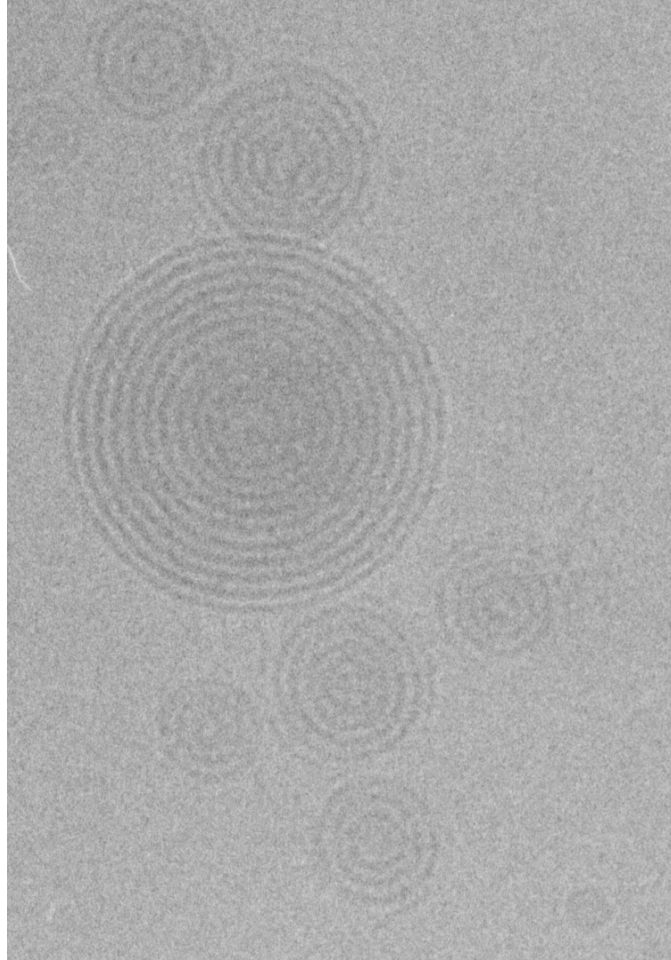
**Abb.116: a) Alle hier beschriebenen mehrschaligen Micellen bestehen aus Membranen mit ineinander verzahnten Alkylketten und Doppelschichten dimerisierter Kopfgruppen, die durch Kopf-zu-Kopf-van-der-Waals Wechselwirkung miteinander verknüpft sind. Es wird angenommen, daß sich zwischen den dimerisierten Kopfgruppen ein dünner Wasserfilm befindet**

Die Dimeren werden auf beiden Seiten von hydrophoben Schichten abgegrenzt. Sie ermöglichen ihnen weiteres Wachstum und sorgen dafür, daß sich im Inneren der Vesikel Schalen bilden können. Zwischen den gegenüberliegenden Kopfgruppen soll sich ein dünner Wasserfilm befinden, wie man ihn auch in Seifenblasen vorfindet. Er ermöglicht die Aufschichtung weiterer inerdigierter Schichten. Dieser Prozeß wird durch die

Ultraschallbehandlung initiiert und findet bevorzugt an der Innenseite der Vesikel statt. Ihr Wachstum ist beendet, wenn das gesamte Material verbraucht oder die innerste Doppelschicht im Zentrum der Micelle fertiggestellt ist. Anschließend kann die Micelle auch an der Außenseite wachsen. Vergleiche zwischen mehrschaligen Micellen von homologen Amphiphilen mit unterschiedlicher Kettenlänge haben gezeigt:

1. Weiche ovale Aggregate, die sich beim Zusammenstoß verformen können, neigen zur Haufenbildung. Harte, perfekt kugelförmige Mehrschalenmicellen des Octadecylesters 52 liegen dagegen vorrangig isoliert vor, da Zusammenstöße punktuell und elastisch erfolgen.
2. Sowohl für den Dihexadecyl- 51 wie den Dioctadecylester 52 werden bei denelektronenmikroskopischen Untersuchungen regelmäßige, sphärische Micellen gefunden. Die AFM-Untersuchung hat ergeben, daß beide Micellen auf Glimmer formstabil sind. Die Micellen des Hexadecylkettens sind jedoch weicher, liegen überwiegend agglomeriert vor und tendieren zum Fusionieren, außerdem zerplatzen sie auf hydrophoben Unterflächen. Als Ursache werden hydrophobe Domänen angenommen, d.h. inselartige, lokale Doppelschichten auf der Oberfläche der Hexadecylmicellen, von denen tentakelartige  $C_{16}$ -Ketten ausgehen, die in die wäßrige Phase ragen und die Zusammenballung von Micellen begünstigen.
3. Harte Micellen mit Ecken und Flächen tendieren ebenfalls zur Aggregation. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Cholesterineinlagerung in Phospholipid-Vesikel, wobei eckige Vesikel mit steifen Membranen erzeugt werden, welche viel stärker aggregieren können als cholesterinfreie Vesikel.

b)



c)

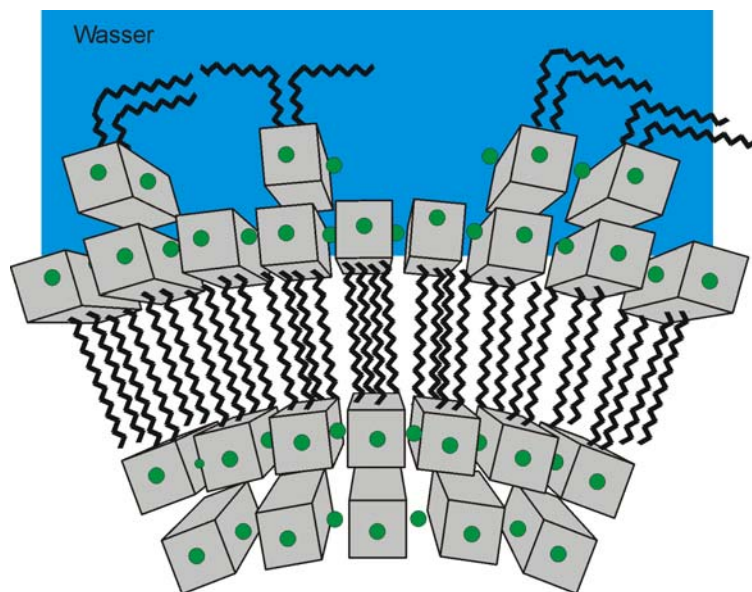


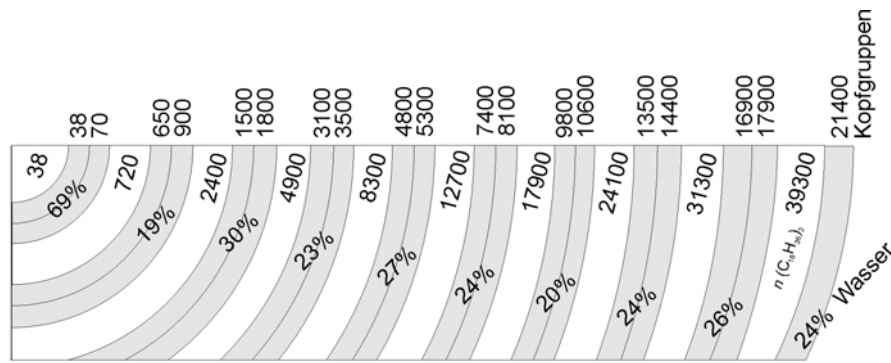
Abbildung 116:

b) Agglomerierte Micellen

c) Modell mit hydrophoben Inseln auf der Phasengrenzfläche von Micellen des Dihexadecylester-Amphiphils 51

#### 4.2.6 Modell zur Schalenbesetzung („Zahlenmodell“)

Hier soll durch eine einfache volumenbezogene Berechnung, die auf einem Kugelschalenmodell („Zwiebel“) mit molekularen Dimensionen, experimentellen Radien und Schalendurchmessern basiert, gezeigt werden, daß sich das Besetzungsverhältnis der Kopfgruppen von Schale zu Schale annähert. Dazu werden die hydrophoben Bereiche – von innen beginnend – raumerfüllend mit fluiden, interdigitierten Oligomethylenketten besetzt und die dazugehörigen  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen auf der gegenüberliegenden Seite der  $\text{Ru}^{2+}$ -Doppelschicht untergebracht. Dazugehörige Alkylreste werden in die nächste hydrophoben Schale getan und von der gegenüberliegenden Seite aufgefüllt, usw. Unter der Annahme, daß die Kettenglieder des Amphiphils fluide sind wie im flüssigen Kohlenwasserstoff Hexan, läßt sich das Volumen der Dioctadecylreste folgendermaßen errechnen: Man multipliziert die Anzahl der amphiphilen Kettenglieder mit dem sechsten Teil des Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte von Hexan. Für das Volumen der hydrophoben Dioctadecylreste kommt dabei  $1332 \text{ \AA}^3$  heraus (36 Methylengruppen multipliziert mit  $37 \text{ \AA}^3$  pro Methylengruppe). Das Volumen der Rutheniumkopfgruppe wird auf rund  $1000 \text{ \AA}^3$  geschätzt, ein Wert, der um etwa 10 % höher ist, als das Volumen von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **47a**. Auf diese Weise wird dem Problem Rechnung getragen, daß die Packungsdichte in einer gekrümmten Micelle prinzipiell geringer ist als im ebenen Film bzw. im Kristall. Die Rechnung zeigt, daß die Anzahl von Alkylkettenpaaren, die zur raumerfüllenden Besetzung einer 23 Å breiten, hydrophoben Schale benötigt werden, immer geringer ist als die maximale Anzahl von  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen, die sich in den benachbarten schwarzen Halbschichten unterbringen lassen. Aus diesem Grund werden die Alkylregionen raumerfüllend besetzt, während die dunklen Schalen mit der dazugehörigen Anzahl an  $\text{Ru}^{2+}$ -Kopfgruppen besetzt werden. Sie werden im Verhältnis der Volumina angrenzender  $\text{Ru}^{2+}$ -Halbschalen nach  $(r_{\text{außen}})^3:(r_{\text{innen}})^3$  beiderseitig verteilt.

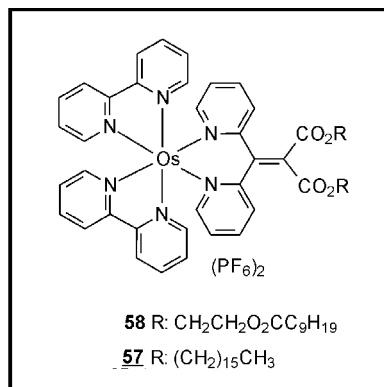


**Abb. 117: Modell des Querschnitts einer kugelförmigen Micelle von 52 bestehend aus 10 Ru<sup>2+</sup>-Schalen. Über den dunklen Schichten steht die Anzahl an Ru<sup>2+</sup>-Kopfgruppen pro Halbschicht. In den äußeren Ru<sup>2+</sup>-Schalen tendiert das Besetzungsverhältnis zu 1. Die Nummer in den weißen Schichten ergibt sich aus einer dichten Packung der Alkylgruppen. Der Wassergehalt in den Schalen oszilliert von der innersten Ru<sup>2+</sup>-Schale (69%) bis zur äußersten Ru<sup>2+</sup>-Schale auf 24%.**

Nach dieser Berechnung enthalten die hydrophilen Schalen zwischen 20-30 % Wasser. Die innerste Schale soll am meisten Wasser enthalten, weil sie am stärksten gekrümmt ist. Die äußerste Schale soll etwa 24 % Wasser enthalten. Diese Ru<sup>2+</sup>-Monoschicht sollte etwa halb so breit sein wie die inneren Ru<sup>2+</sup>-Doppelschichten. Große Kolloide besitzen einen hellen Saum, Fresnelsaum genannt. Dieser Beugungseffekt erschwert die Bestimmung des Durchmessers der äußersten Monoschicht. Deutliche Unterschiede zwischen inneren und äußeren Schalen werden bei strahlungsgeschädigten Micellen beobachtet. Bei hoher Strahlendosis tritt ein Zerstörungsprozeß auf, der im Inneren der Micelle einsetzt und sich nach außen fortpflanzt, was wahrscheinlich damit zu tun hat, daß Wassergehalt und Krümmung im Inneren der Micelle am größten sind. Außerdem sind die kugelförmigen Micellen auch auf feste Unterflächen übertragen und mit der Kraftmikroskopie (AFM) untersucht worden. Für den Dioctadecylketter 51 werden auf Gold- und Glimmerunterfläche unverzerrte sphärische Partikel von unterschiedlicher Größe gefunden, die im 2D- und Höhenprofil auch drei Wochen später noch unverändert geblieben sind. Zur Bildung dieser besonders stabilen Micelle müssen spezielle Anionen, im optimalen Falle Hexafluorophosphationen präsent sein. Bei Proben, die statt der stark verdichtenden PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen, Cl<sup>-</sup>-Ionen enthalten, sind durch TEM und AFM weder Kugelaggregate noch sonstige Membranen nachgewiesen worden. Aus noch zu diskutierenden Gründen geht das mit dem Verlust an Raumtemperaturemission einher und zeigt, daß die wäßrige Suspension des Chlorids 51 auch keine Kristallite enthalten kann, sondern allenfalls kleinstmögliche labile Micellen, die ohne weiteres im TEM nicht zu detektieren sind. Im Gegensatz dazu ist die Formtreue der getrockneten und in fester Form isolierten Micelle des Dihexafluorophosphates von 51, bis zum heutigen Zeitpunkt

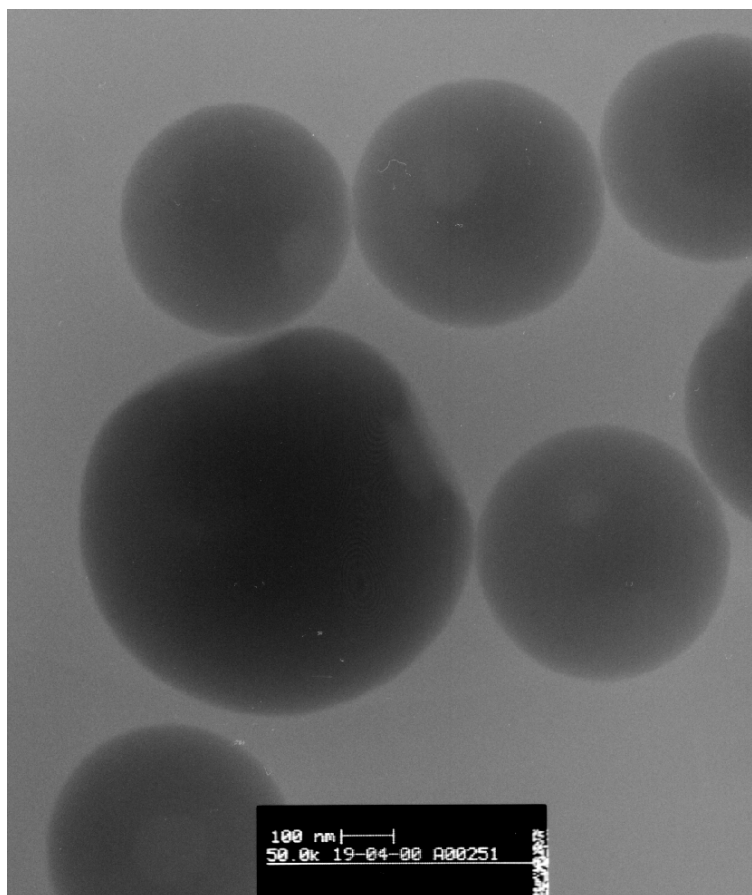
einzigartig. Im Gegensatz zu polymerisierten Micellen handelt es sich bei dabei nach wie vor um ein echtes Selbstorganisationsprodukt, das sich in Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril, Chloroform, Methylenchlorid, etc. in die Monomeren auflösen läßt. Beobachtungen, die für Monoschichten von 50-54 auf der Filmwaage, bzw. den micellaren Lösungen von 50-54 mit AFM und TEM gemacht worden sind, stimmen tendenziell überein. Die Stabilität von Membranen und Aggregaten hängen bei den  $Ru^{2+}$ -Komplexen 50-54 von der Kettenlänge ab. Für die mehrlagigen Doppelschichten der Micelle und das Löslichkeitsverhalten der doppelkettigen Amphiphile sind ebenfalls Kopfgruppe und Gegenionen verantwortlich. Definitionsgemäß sind Micellen molekulare Doppelschichten höchster Krümmung. Was vom Prinzip her auch für das Zentrum dieser mehrschaligen Aggregate gilt, die allerdings noch weitere Schichten besitzen. Ihre Krümmung entsteht, weil lange fluide Alkylketten mit zahlreichen gauche-Knicke so viel Platz in Anspruch nehmen, daß die Kopfgruppen auseinander gedrängt werden und dabei sehr viel Hydratwasser in die Struktur ziehen. Da die Kopfgruppen erstens groß genug sind, um die sphärische Oberfläche des Alkylkettentröpfchens auszufüllen und zweitens durch ionogene Wechselwirkungen für einen dichten Zusammenhalt benachbarter Kopfgruppen gesorgt ist, wird Hydratwasser partiell verdrängt, wodurch sich die Micellen auch im festen Zustand isolieren lassen.

#### 4.2.7 Amphiphile Osmium(II)-Komplexe



Aus spektroskopischen Gründen und zur strukturellen Generalisierung des Konzeptes sind noch zwei amphiphile Osmiumkomplexe hergestellt worden: Das Os<sup>2+</sup>-Amphiphil **58** besitzt eine ähnliche Kettenlänge wie das Ru<sup>2+</sup>-Amphiphil mit Tetradecylketten **50**, weist jedoch eine Ethylspacer auf. **57** ist ein Os<sup>2+</sup>-Analogon des Dihexadecylkettens **51**. Bei halbstündiger Ultraschallbehandlung in Wasser wird eine dunkelbraune

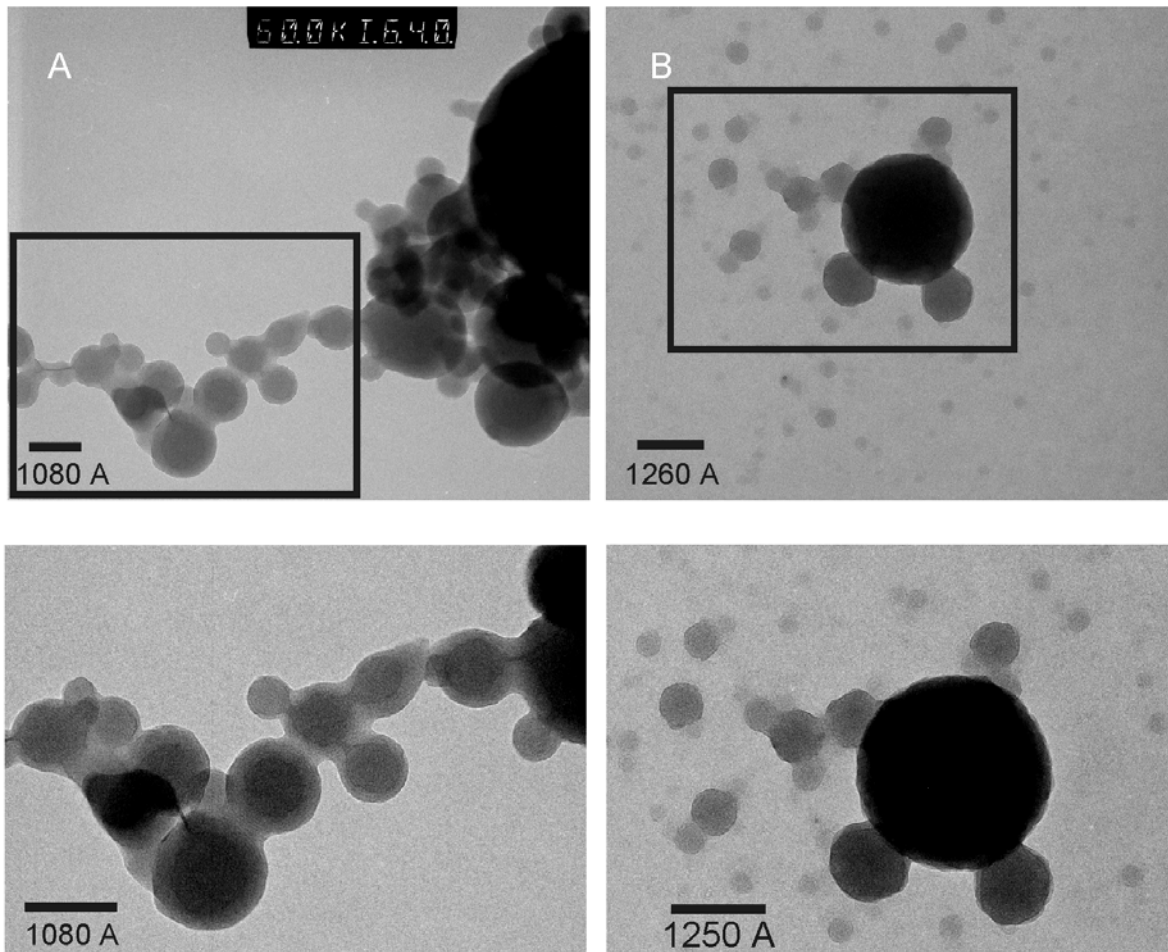
Suspension erhalten, die jedoch keine mehrschaligen Micellen enthält. Es werden regelmäßige Kugeln mit Durchmessern von 450-750nm gefunden, die wahrscheinlich nicht aus Membranen bestehen, sondern eher mit emulgierten „Öltröpfchen“ zu vergleichen sind (Microemulsion).



**Abb. 118:** Tecnai-cryo-TEM-Aufnahme einer Microemulsion des  $\text{Os}^{2+}$ -Amphiphils **58**. Es werden große Tröpfchenaggregate mit Durchmesser von 0,42-0,75 $\mu\text{m}$  gefunden

Aufgrund ihrer Größe und des hohen Molekulargewichts ist zu vermuten, daß die Tröpfchen relativ viel Wasser enthalten. **57** bildet unregelmäßig geformte Tröpfchen, die zur Fusionierung tendieren oder kristallisieren. Trotz vergleichbarer Ionenradien und gleicher Ladung läßt sich das Dihexafluorophosphat der amphiphilen Osmiumverbindung **57** bereits durch kräftiges Schütteln in eine verdünnte Lösung bringen, während für den  $\text{Ru}^{2+}$ -Komplex **51** Ultraschallbehandlung notwendig ist. In anschließenden Experimenten sind 1:1-Gemische von  $\text{Ru}^{2+}$  und  $\text{Os}^{2+}$ -Komplexen des Dihexadecylesters **51** und **57**, sowie vom  $\text{Os}^{2+}$  Komplex des Didecanoyloxyethylesters **58** und vom  $\text{Ru}^{2+}$ -Komplex des Dioctadecylesters **52** durch Ultraschallbehandlung in Wasser suspendiert worden.

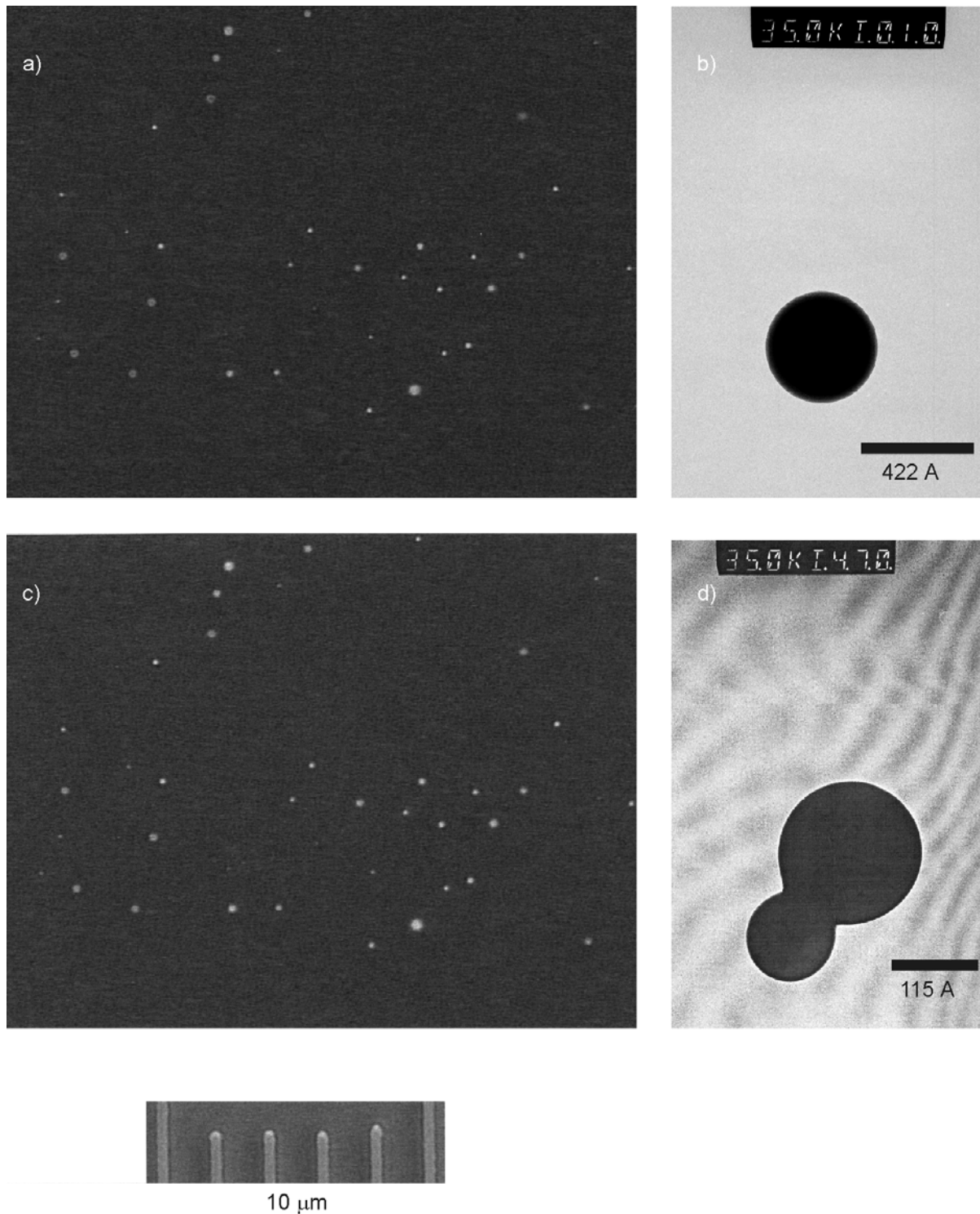




**Abb. 119:** Mischaggregate aus  $\text{Ru}^{2+}$ - und  $\text{Os}^{2+}$ -Amphiphilen; TEM-Abbildung von getrockneten Probe: A) gemeinsam beschallte Probe der Amphiphile 57 und dem  $\text{Ru}^{2+}$ -Analogen 51; In der Vergrößerung (unten) ist die mehrschalige Struktur der gemischten Micellen gut zu erkennen. B) gemeinsam beschallte Probe der Amphiphile 58 und dem  $\text{Ru}^{2+}$ -Derivat des Dioctadecylesters 52

Eine TEM-Untersuchung von getrockneten Proben unter verminderter Strahlungs dosis hat ergeben, daß sich die Komponenten der gemischten Systeme zu kollektiven sphärischen Kolloiden organisieren, die sich von den Einkomponentensystemen strukturell unterscheiden. Für die gemischten Hexadecylketter werden mehrschalige Micellen bzw. Vesikel gefunden, die statt eines Wasservolumens ungeordnetes granulares Material enthalten. Einzelne Schalen, bestehend aus Doppelschichten und interdigitierten Alkylketten, sind zweifelsfrei zu erkennen. Die dunklen Kopfgruppenregionen heben sich jedoch nicht so deutlich ab wie in den Ruthenium-Micellen. Die Mischmicellen agglomerieren und tendieren zum Fusionieren, was damit zu tun haben könnte, daß sich unterschiedliche Kopfgruppen schlechter packen lassen und infolgedessen stärker hydratisiert sind. Außerdem sind die Kräfte zwischen den weicheren  $\text{Os}^{2+}$ -Zentralionen und den harten verdichtenden  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen etwas schwächer als beim  $\text{Ru}^{2+}$ . Im Parallelexperiment sind zwei verschiedene Aggregate detektiert worden, zum einen runde, dreischalige Micellen der  $\text{Ru}^{2+}$ -Komponente 51 und zum anderen

sphärische Vesikel mit eckiger, unvollständiger Außenmembran, die in ihrem Inneren keine vollständigen Schalen aufweisen, sondern hauptsächlich granulares Material enthalten. Unregelmäßigkeiten der Oberfläche sind vermutlich auf die unterschiedliche Kettenlänge der Amphiphile und den Ethylspacer von **59** zurückzuführen. Für  $\text{Ru}^{2+}$ -Amphiphile mit ungesättigten Alkylresten oder Resten mit rigiden Spacern werden ebenfalls Microemulsionen gefunden, wenn ihre hydrophoben Ketten zu fluide sind, um beständige Membranen zu bilden. So auch beim Bis(2,2'-bipyridin){di(methacryloxydodecyl)di(2-pyridyl)methylenmalonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphats **55**, wo die Ultraschallbehandlung eine wäßrige Emulsion ergibt, in der perfekt kugelförmige Tröpfchen mit einem Durchmesser von 40-150 nm enthalten sind, die im Elektronenmikroskop als tiefschwarze Kreise („Schwarze Riesen“) detektiert werden.



**Abb. 120:** Abbildungen einer Microemulsion des  $\text{Ru}^{2+}$ -Amphiphils mit Methacryesterfunktionen an den Kettenenden 55; a) lichtmikroskopische Aufnahme; a) fluoreszenzmikroskopische Aufnahme; b und d) cryo-TEM-Abbildungen von Partikeln in der Microemulsion

Die perfekte Kugelform zeugt von dem Bestreben, die Phasengrenzfläche zum wäßrigen Medium so klein wie möglich zu halten. Die innere Struktur des Tröpfchen ist unbekannt. Der Zustand läßt sich mit ölartigen Tröpfchen vergleichen, die aus übersättigten organischen

Lösungen ausgeschieden werden, wenn Kristallisationskeime fehlen. Die starke Schwärzung deutet darauf hin, daß die Kopfgruppen in hoher Dichte vorliegen, was außerdem noch durch Lumineszenz untermauert wird. Wahrscheinlich ist die fehlende Schalung auf den störenden Einfluß terpenoider Methylgruppen und endständigen Vinylreste auf eine dichte Anordnung der hydrophoben Ketten zurückzuführen. Abgesehen von der Möglichkeit, die „Schwarzen Riesen“ mit hydrophoben Porphyrinen zu beladen, ist das betrachtete Amphiphil mit terminalen Methacrylsäureestergruppen noch aus einem anderen Grund sehr interessant.

#### **4.2.8 Polymerisation einer Microemulsion 55**

Bekanntermaßen lassen sich Methacrylsäureester durch Polymerisation in harte, transparente, lösungsmittelbeständige Kunststoffe (z.B. Plexiglas) überführen, was dazu benutzt werden könnte, um polymerisierte Kolloide herzustellen, die gegen Detergentien und organische Lösungsmittel beständig sind. In der Literatur findet man einige Beispiele [52a], für vesikelbildende Amphiphile, die in der Kopfgruppe mit reaktiven Doppelbindungen ausgestattet worden sind. Solche Endgruppen können mit wasserlöslichen Radikalbildnern (an der äußeren Vesikeloberfläche) oder mit UV-Licht (innen und außen) polymerisiert werden. Im Falle eines doppelkettigen Diinamphiphils, mit Dreifachbindungen in der Mitte der Ketten, läßt sich die Doppelschichtmembran unterhalb ihrer Schmelztemperatur durch UV-Licht quervernetzen. [52b]. In Anlehnung an diese Experimente von Ringsdorfs et al. ist die Microemulsionen von 55 unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert worden. Im ersten Versuch ist die Probe 20 min lang mit sichtbarem Licht aus einer Wolframlampe (300W) bestrahlt und zum Abführen der Wärme im Wasserbad gekühlt worden. Bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung unter verminderter Strahlendosis werden ovale Partikel detektiert, die von einer polymeren Membran umhüllt sind. Im Vergleich zu vorher sind die entstandenen Vesikel auf ein Zehntel ihrer ursprünglichen Größe geschrumpft ( $\varnothing$  120-250nm), an den Rändern abgeflacht und mangels Krümmung an verschiedenen Stellen aufgeplatzt, wobei Material aus dem Inneren der Vesikel nach außen dringt. Die polymeren Partikel neigen nicht zur Agglomeration. Aufgrund ihrer Größe und wegen der intensiven Absorption der Kopfgruppe bleibt die lichtinduzierte Polymerisation in diesem Fall auf den äußeren Bereich beschränkt. (Abbildung 121)

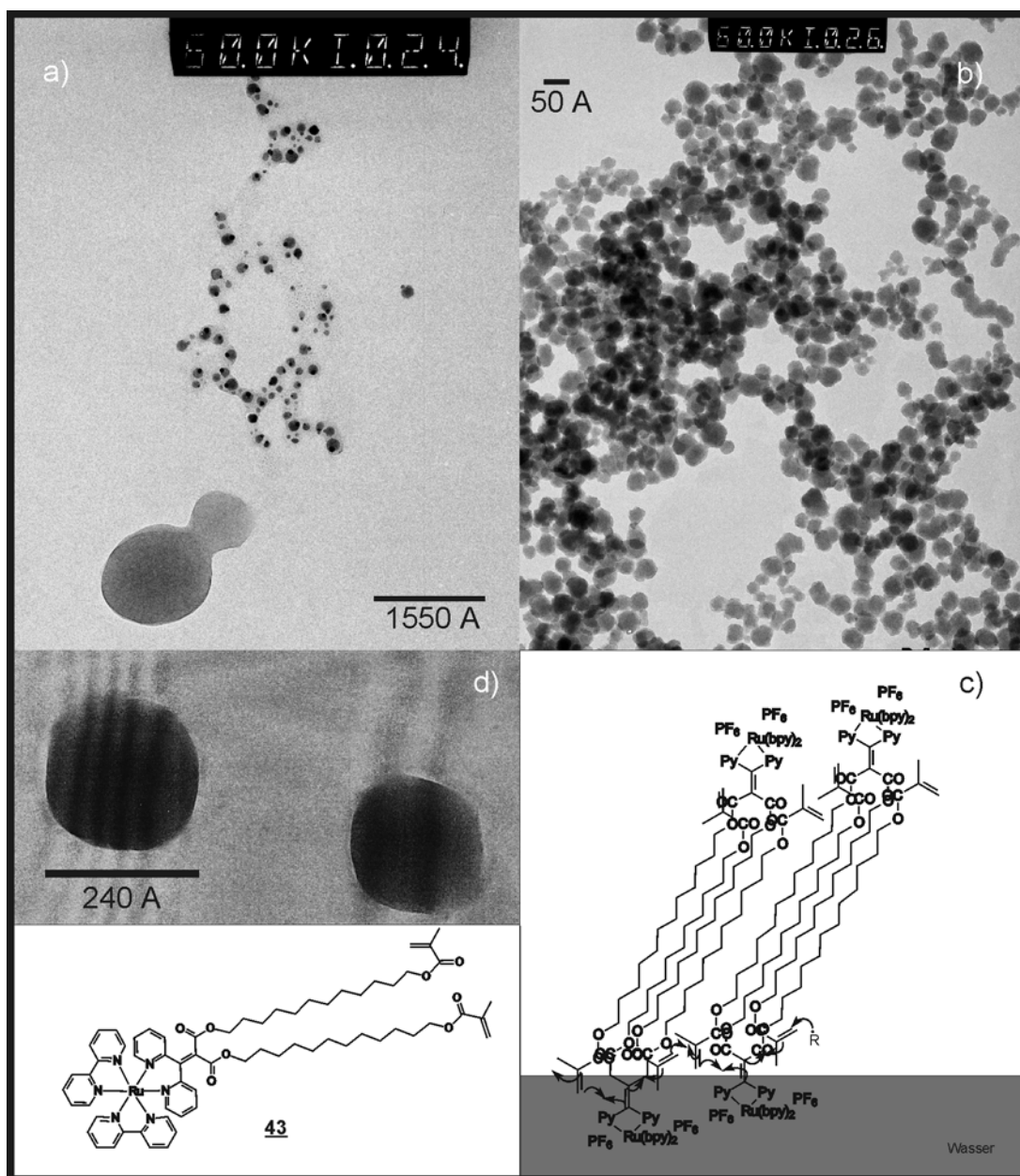


Abb. 121: Bildung polymerer Membranen durch Polymerisation einer wässrigen Microemulsion von **55**: a) Polymerisation mit dem Radikalstarter AIBN; b) Polymerisation in Gegenwart von Licht, AIBN und dem Polyen Bixin; c) Modell der radikalischen Polymerisation an der Phasengrenze des Tröpfchens; d) Polymerisation in Gegenwart von Licht.

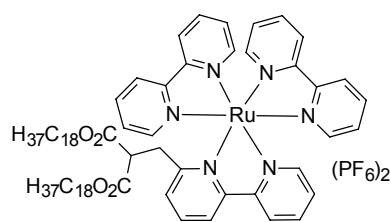
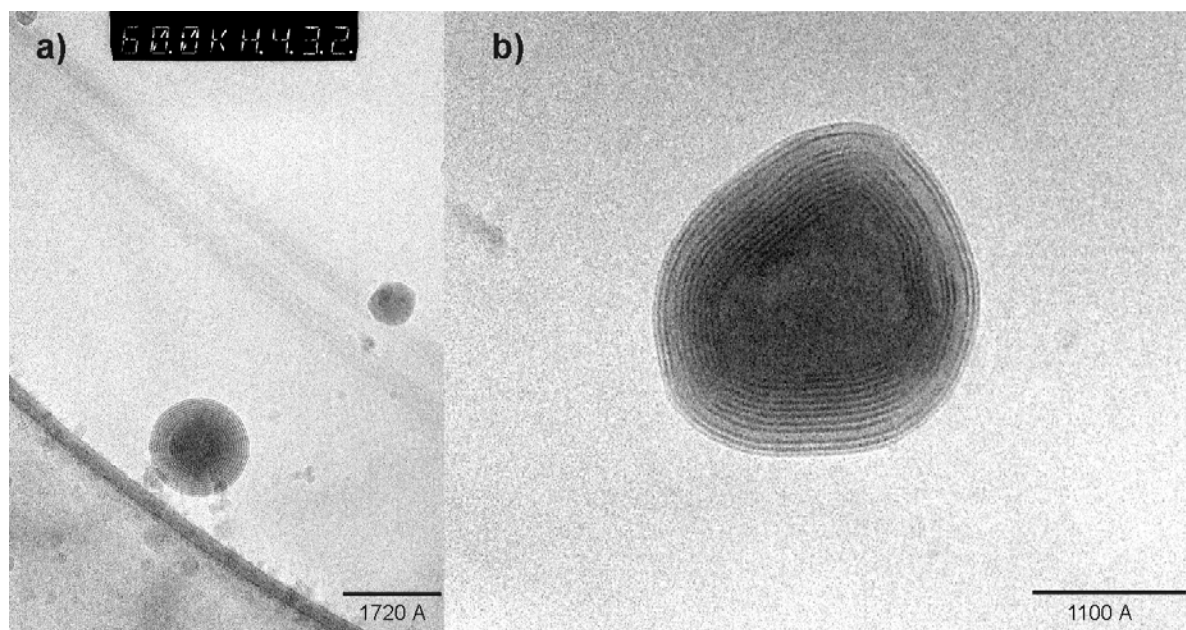
In weiterführenden Versuchen ist die Polymerisation zeitgleich mit der Ultraschallbehandlung durchgeführt worden, und zwar sowohl unter Bestrahlung wie in Gegenwart des wasserlöslichen Radikalstarters Aza-bis-iso-butyronitril (AIBN). Dabei wird der Starter unter Stickstoffemission gespalten, wodurch reaktionsfreudige t-Butylradikale erzeugt werden, die unter diesen Bedingungen auch bis ins Innere der Aggregate vordringen können. Im TEM sind zwei Arten von Partikeln detektiert worden, zum einen ovale, aufgeplatzte Vesikel und zum anderen kleine polymerisierte Bruchstücke („dunkle Zwerge“) mit einem Durchmesser

von 20nm. Sie entstehen dadurch, daß die Vesikel zerfallen, wenn kein polymerisierbares Material mehr vorhanden ist (Abbildung 121a,b). Anschließend ist dieser Versuch in Gegenwart eines bolaamphiphilen Polyens mit neun konjugierten olefinischen Doppelbindungen, Carboxylgruppe und Methylester wiederholt worden, wobei eine nicht-lumineszierende Suspension vieleckiger Copolymerisate entsteht, die zum Teil untereinander vernetzt sind. (Abbildung 121c)

#### **4.2.9 Micellen des Ru<sup>2+</sup>-Amphiphils mit Dioctadecyl(bipyridin-6-ylmethyl)malonat-Ligand 59**

Abgesehen von Käfigkomplexen oder eingelagerten Emittlern zeichnen sich die meisten stabilen, stark lumineszierenden Rutheniumkomplexe durch die regelmäßige oktaedrische Struktur mit sechs gleichlangen Bindungen aus. [40] Zwecks Homogenisierung der Kopfgruppenregion, bin ich von funktionalisierten Dipyridylmethylenmalonaten zu funktionalisierten Bipyridinliganden übergegangen. Es wurde ein Bipyridinkomplex 59 synthetisiert, bei dem das Dipyridylmethylengerüst gegen das  $\alpha$ -substituierte Bipyridin 16 ersetzt worden ist: 16 sollte besser zum Öffnungswinkel von 2,2'-Bipyridin passen. Diese Vermutung hat sich jedoch nicht bestätigt, weil der Ligand 16, der vom 6-Methyl-2,2'-bipyridin 10 abgeleitet ist, ebenfalls zu einer Aufweitung des Öffnungswinkels führt. Seine Synthese hat sich trotzdem gelohnt, weil das Derivat die gleichen mehrschaligen Micellen bildet wie das Amphiphil 52.

Bei der cryo-Mikroskopie einer halbstündig beschallten wäßrigen Suspension von 59 sind unvollständige Membranen, Vesikel ( $\varnothing$  1600-2400 Å) und mehrlagige Micellen ( $\varnothing$  400-1700 Å) gefunden worden. Sie bestehen aus hellen hydrophoben und dunklen hydrophilen Zonen bestehen. Im Inneren der Micellen sind die hydrophoben Schichten etwa 22 Å breit, was ebenfalls auf interdigitierte Doppelschichtmembranen hindeutet. Außerdem werden kleine Micellen detektiert, die in unterschiedlichen Formen auftreten. Sie werden als dreieckige, viereckige und ovale Abbilder detektiert.

**59**

**Abb. 122:** Bis(2,2'-bipyridin)[dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-yl-methyl)malonat]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **59**: a) cryo-TEM Aufnahme der mehrschaligen Micelle; b) cryo-TEM Aufnahme einer ovalen „Vesikel“, dem Frühstadium der Micelle. Die Membranbildung findet sowohl im Zentrum wie auch in äußeren Schalen statt.

Der anschließende Versuch, die Population durch Zugabe von 5-50  $\mu\text{l}$  Ethanol zu Gunsten kleiner Micellen zu verschieben, hat nicht zum gewünschten Erfolg geführt, sondern zu fusionierten Aggregaten mit unvollständiger Schalung. Aus struktureller Sicht sind die riesigen ovalen Vesikel allerdings viel interessanter, weil es sich um Vorstufen der mehrschaligen Micellen handelt. Die genauere Betrachtung zeigt, daß manche weiter außen liegende Membranen noch in der Bildung begriffen sind, während andere weiter innen liegende Schalen bereits fertiggestellt sind. Im Gegensatz zu anderen Amphiphilen, findet die Schalenbildung hier gleichzeitig von innen nach außen wie von außen nach innen statt. Die Vesikelbildung geht hier möglicherweise von kurzlebigen, fluiden Tröpfchen aus, die nicht fusionieren können, weil sehr schnell Membranen und Mikrokristallite entstehen. Mikrokristallite können zugunsten der stabileren Membranstruktur wieder abgebaut werden. Trotz des Grundgerüsts von 2,2'-Bipyridin ist die Lumineszenzausbeute bei **59** noch

geringer als bei **52**, was darauf hindeutet, daß der Öffnungswinkel des ortho-substituierten Liganden **16** von den beiden übrigen Bipyridinen aus sterischen Gründen abweicht.

Deshalb sind vier weitere Bipyridinderivate synthetisiert worden, die sterisch weniger anspruchsvoll sind als **59**. Bei diesen Komplexen sitzen die Substituenten in 3-, 3′-, 4-, 4′- oder 5-Positionen und sind als Amid oder Ester mit 2,2′-Bipyridin verknüpft. (Abbildung 187, Typen IV-VI)

#### 4.2.10 Micellen des Ru<sup>2+</sup>-Amphiphils mit Monoctadecyl(4′-methylbipyridin-4-carbamoylacetat) – Ligand **22**

Para-substituierte Amphiphile sind aus der Monocarbonsäure **19** zugänglich, die man aus 4,4′-Dimethylbipyridin **4** herstellen kann. Beim Versuch, durch eine Amidierung von **19** mit Aminomalonsäureestern zu langkettigen Derivaten zu gelangen, ist das Decarboxylierungsprodukt **22** entstanden, aus dem das einkettige Amphiphil **60** synthetisiert worden ist. Bei der Ultraschallbehandlung von **60** wird eine trübe, stark lumineszierende, wäßrige Suspension erhalten.

a)

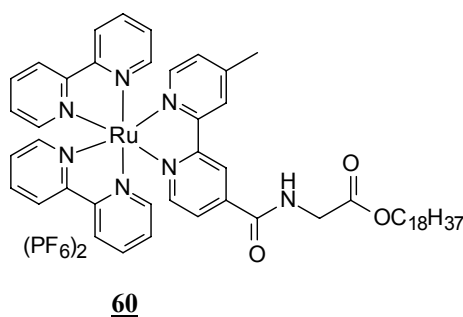
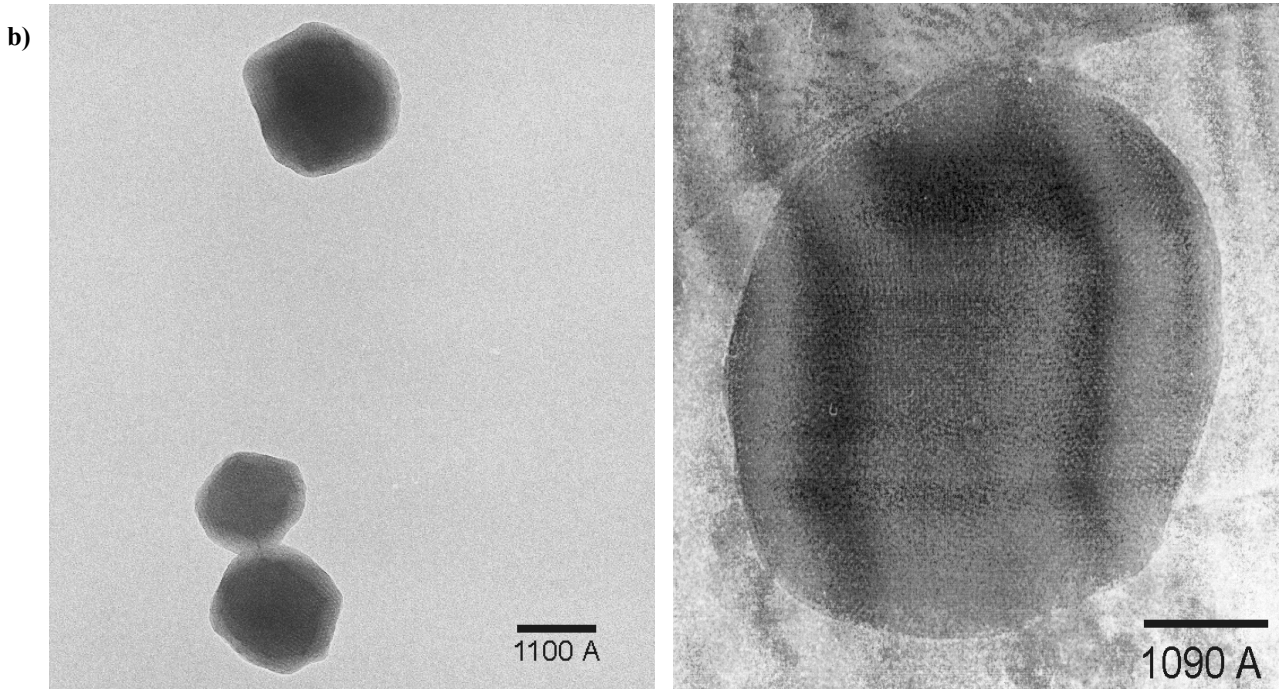


Abb. 123 a) Ru<sup>2+</sup>-Amphiphil **60** mit nur einer Alkylkette



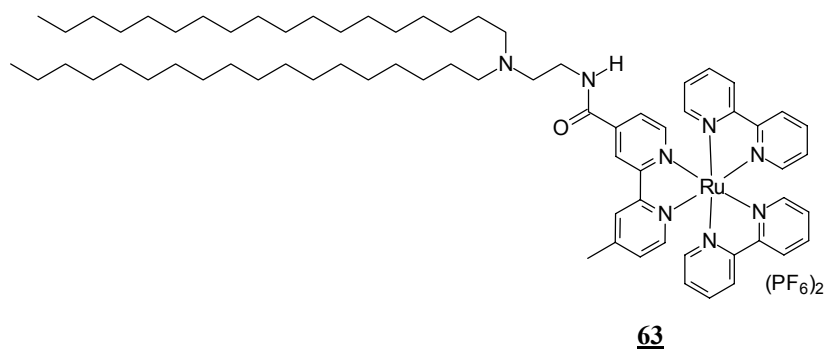


**Abb. 123 b): cryo-TEM-Abbildung von Kristalliten in der wäßrigen Suspension von 60. Die Kristallite bestehen aus parallelen, nicht gekrümmten Schichten.**

Bei der cryo-TEM sind großflächige, kristalline Blättchen und kolloidale Kristallite gefunden worden. Sowohl Blättchen wie Partikel bestehen aus ebenen Schichten, die in Abständen von 49Å pro Wiederholungseinheit aus alternierenden hellen und dunklen Schichten bestehen. Gemessene Schichtdicken stimmen mit den Dimensionen der micellaren Schalen überein. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Krümmung fehlt, um eine Micelle mit sphärischen Membranen zu bilden, weil die Kopfgruppe dermaßen groß ist, daß der Platzbedarf einer Monoalkylketten nicht dazu ausreicht, um soviel Wasser aus der Kopfgruppenregion zu verdrängen, daß die Membranen eine Krümmung bekommt.

#### 4.2.11 Micellen des Ru<sup>2+</sup>-Amphiphils mit (Dioctadecylaminoethyl)-4-methyl-bipyridin-4'-carboxamid-Ligand 26

Durch Vergleiche zwischen den Verbindungen 60 und 63, läßt sich zeigen, daß Rutheniumamphiphile nur dann zu mehrschaligen Micellen aggregieren können, wenn das Dihexafluorophosphat der Trisbipyridinruthenium(II)-Kopfgruppe mit zwei langen Alkylresten verknüpft ist, die ca. 2,5-5 Å separiert sind.



Bis(2,2'-bipyridin)(N-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 63

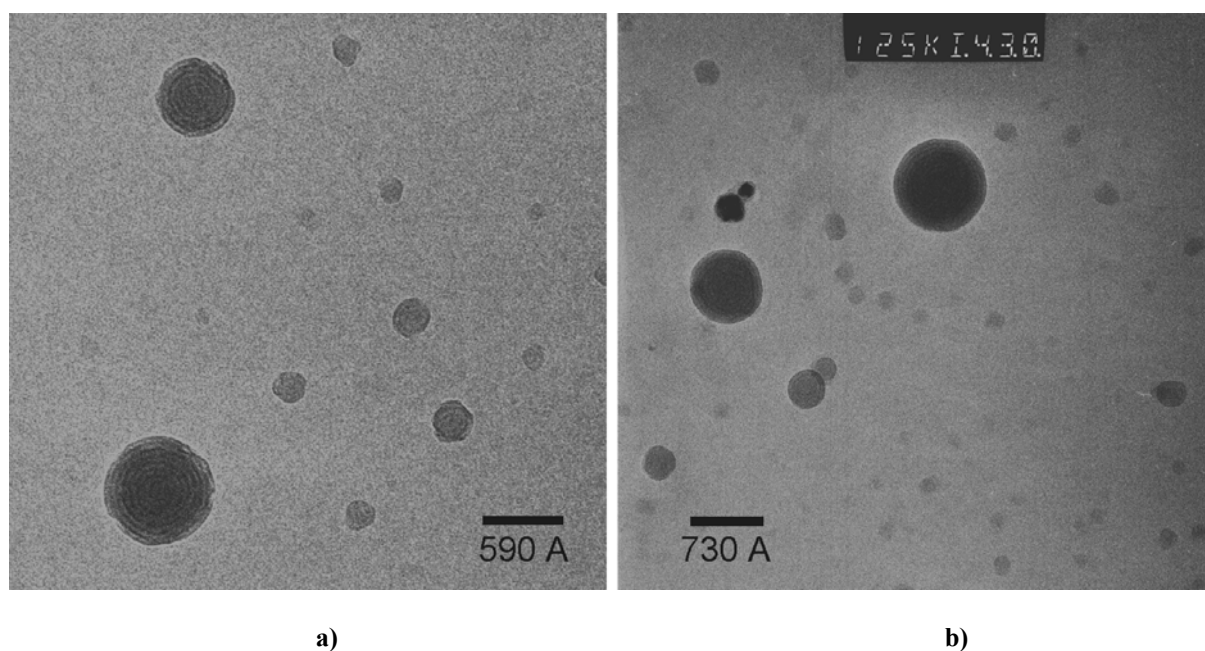


Abb. 124: TEM Aufnahmen getrockneter Proben von Micellen des Ru<sup>2+</sup>-Amphiphils 63 unter niedriger Elektronenbestrahlung aufgenommen. a) Die Micellen besitzen Lücken in der äußersten Schale, was darauf hinweist, daß Amphiphile von außen eingebaut werden.

Mit der PC-Software<sup>\*)</sup> „SymApps“ ist für die Gesamtlänge des Amphiphils X ein Wert von 34 Å berechnet worden. Davon entfallen 10 Å auf die Kopfgruppe, 3,5 Å auf den Ethylendiamin-Spacer und 20,5 Å auf die Octadecylketten. Hydrophobe Schalen sind in diesem Fall merklich breiter als die Doppelschichten dimerisierter Ru<sup>2+</sup>-Kopfgruppen. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Strukturformel und ist auf Ethylendiamin-Spacer zurückzuführen, die beiderseits der interdigitierten Alkylketten hinausragen können. Für helle Zonen wird ein Durchmesser von 25 Å gefunden und für dunkle 22 Å, was recht gut zu den berechneten Längen paßt. Die micellare Lösung besteht aus einer recht homogenen Population von sphärischen Micellen mit eckiger Außenschale und einem mittleren Durchmesser von 330 Å (3,2 Schalen). Die größte detektierte Micelle besitzt einen Durchmesser von ca. 900 Å und ist von der elementaren Micelle bis zur zehnten Schale vollständig ausgebildet. Ihre letzte Schale besteht aus einer dunklen Monoschicht, was insbesondere bei den kleineren Micellen mit lückenhafter Außenschale sehr gut zum Ausdruck kommt. Die überwiegende Zahl der Micellen besteht aus drei oder vier Schalen, die vom Zentrum bis zur vorletzten Schale wohl strukturiert sind. In der äußersten Schale weisen die Micellen zahlreiche Lücken auf, was darauf hindeutet, daß diese Micellen von außen auf- bzw. abgebaut werden. Die Homogenität der Population spricht ebenfalls dafür. Der hydrophobe Teil des Moleküls besteht aus einem zweifach substituierten Ethylendiamin, das über eine Amidbindung verknüpft ist. Das tertiäre Amin liegt im wäßrigen Milieu sicherlich in protonierter Form vor. Im Gegensatz zu einer Micelle des Amphiphils 52, bei der alle inneren Membranen den gleichen Durchmesser besitzen, sind die hydrophoben Schalen in diesem Fall ca. 10% breiter, als die 23 Å dicke Doppelschicht aus dimerisierten Rutheniumkopfgruppen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der molekularen Struktur von X und ist auf den Kettenspacer zurückzuführen, der beiderseits der interdigitierten Alkylketten hinausragt. Aus der Gesamtlänge des Moleküls von 35 Å, von der ca. 10 Å auf die Kopfgruppe, 4 Å auf den Kettenspacer und 21 Å auf die restlichen Ketten entfallen, resultiert für die interdigitierte Doppelschicht der hydrophoben Reste eine Länge von 25 Å.

---

<sup>\*)</sup> Biorad SymApps<sup>©</sup>

#### 4.2.12 Micellen von $\text{Ru}^{2+}$ -Amphiphilen 61, 62 der Bipyridin-3,3'-dicarbonsäureester 30, 31

Die beiden folgenden Amphiphile leiten sich von den  $\text{C}_2$ -symmetrischen Dioctadecyl- 31 bzw. Dihexadecylestern 30 der 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure 11 ab. In ebener Konformation liegen die beiden Ketten ca. 5 Å auseinander, was durch interdigitierte Ketten ohne weiteres auszufüllen ist. Die sterischen Abstoßungskräfte zwischen den Resten manifestieren sich jedoch in einem Diederwinkel, der den Abstand zwischen den Ketten und den Donorstickstoffen noch vergrößert. Allerdings wird der Diederwinkel im Zuge der Komplexbildung zum Teil wieder aufgehoben. Wie aus der geringen Lumineszenzausbeute der wäßrigen Suspension zu entnehmen ist, bleibt ein unbestimmtes Maß an Bindungswinkelverzerrung erhalten. Nichtsdestotrotz werden bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung die gleichen Strukturen gefunden wie im Falle der langkettigen Diester.

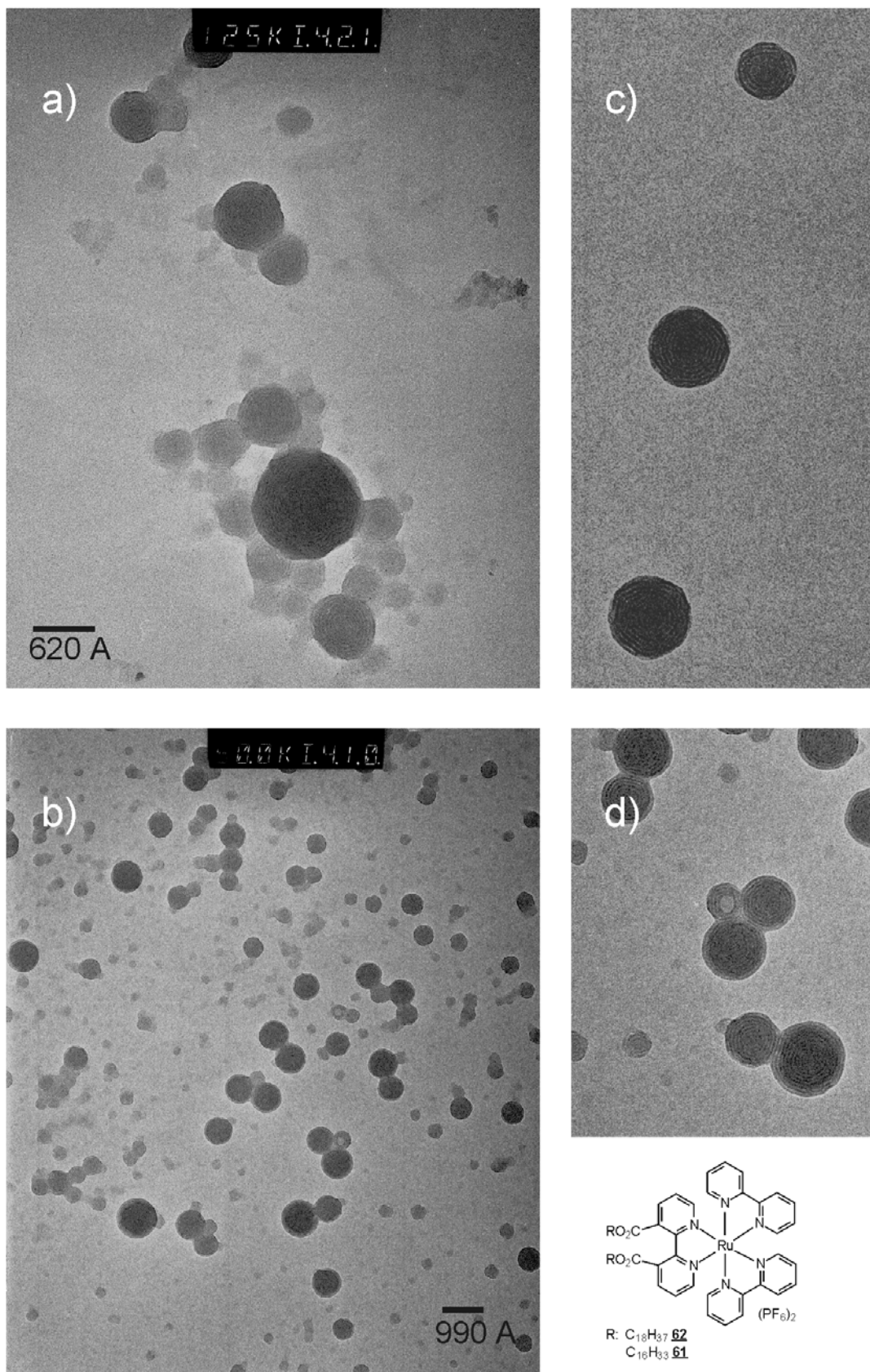


Abb. 125: TEM Aufnahmen getrockneter Proben von Micellen des Amphiphils a,c) **61**, b) **62** unter niedriger Elektronenbestrahlung aufgenommen; d) Ausschnittsvergrößerung von b).

Die micellare Lösung des Dioctadecylesters 62 besteht aus einer großen Population von mehrschaligen Micellen, die im Durchschnitt aus vier Schalen bestehen und im Inneren sphärische, teils eckige Schalen enthalten. Wiederum wechseln sich helle und dunkle 24 Å breite Schichten ab, die einerseits aus hellen, interdigitierten Octadecylketten und andererseits aus dunkeln Doppelschichten mit dimeren Schwermetallkopfgruppen bestehen. Die Micellen werden nach außen hin durch eine  $\text{Ru}^{2+}$ -Monolage abgeschlossen. Die meisten Micellen sind leicht oval, stellenweise abgeflacht und bis zur äußersten Schale wohl strukturiert. Die kleineren Micellen wirken eckig und neigen zur Agglomeration. Die größte detektierte Micelle hatte 10 Schalen ( $\varnothing$  960 Å). Beim Dihexadecylketters sind die Micellen durchschnittlich um eine Schale größer als beim Dioctadecylketter. Ihre hydrophoben Schichten ( $\varnothing$  21 Å) sind um etwa 3 Å schmaler als die dunklen Doppelschichten. Die geringere Anzahl an Kettengliedern hat zur Folge, daß beim Auffüllen der Zwischenräume Knicke entstehen, die zu einer Phasengrenzfläche mit Ecken und Kanten führt und vermehrte Wechselwirkungen zwischen den Micellen hervorruft.

#### 4.2.13 Die Micellen des Ru<sup>2+</sup>-Amphiphils 65 mit dem (Dioctadecyldiaminoethyl)bipyridin-5'-carboxamid-Ligand 29

Dieses Ru<sup>2+</sup>-Amphiphil unterscheidet sich von Amphiphil 63 in der fehlenden Methylgruppe und meta-Stellung des Substituenten 25.

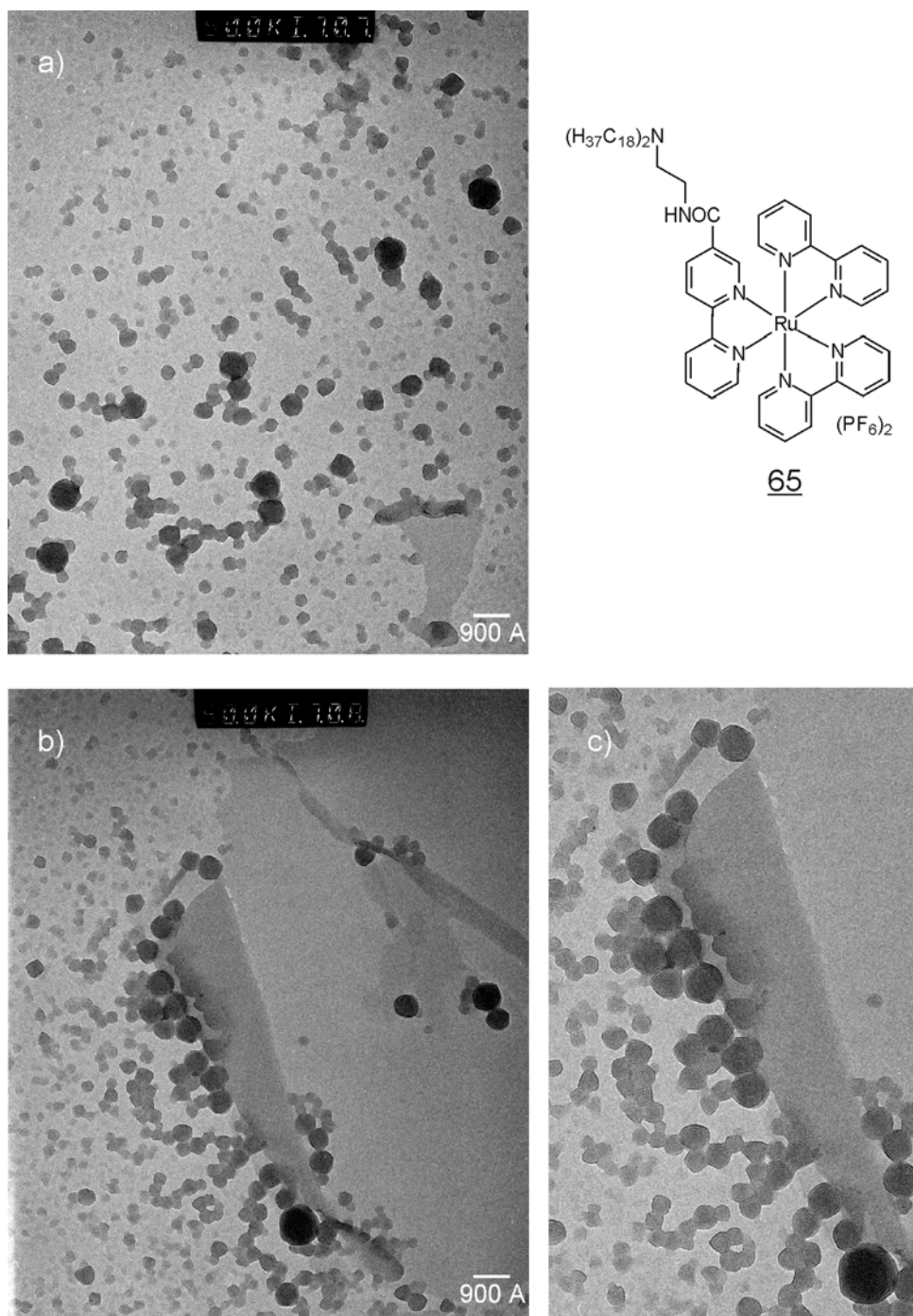


Abb. 126: Bis(2,2'-bipyridin)(N-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5'-carboxamid)-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 65: Auf TEM Aufnahmen von getrockneten Proben findet man zahlreiche agglomerierte mehrschalige Micellen; c) ist eine Ausschnittsvergrößerung von b)

Aufgrund seiner Basizität ist davon auszugehen, daß der tertiäre Stickstoff des Ethylendiamin-Spacers als Ammoniumion vorliegt, wodurch sich die Bruttoladung des Moleküls, sowie die Zahl seiner  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen auf drei erhöht, was zusätzliche Wechselwirkungen in der Kopfgruppenregion hervorruft. So könnten zwischen der Carbonylfunktion des Amids und den Wasserstoffen der Ammoniumgruppe intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Die eigentümliche Form der detektierten Micellen läßt auf steife, unflexible Membranen schließen. Die elektronenmikroskopischen Abbilder zeigen quadratische, trapezförmige oder fünfeckige Kolloide, mit einem mittleren Durchmesser von 350 Å und Tendenz zur Agglomeration. Helle und dunkle Schalen haben in etwa die gleiche Stärke von rund 26 Å. Einige Micellen haben sich an der Phasengrenze einer ca.  $10^6 \text{ Å}^2$  großen Domäne gebildet (Abbildung 126). Die Schalenbildung beginnt in der äußersten Schale und pflanzt sich nach innen fort. Bei der Mehrzahl der Kolloide handelt es sich um mehrschalige Vesikel, ohne durchgängige Schalenbildung, die im Zentrum mit ungeordnetem Material oder Kristalliten ausgefüllt sind.

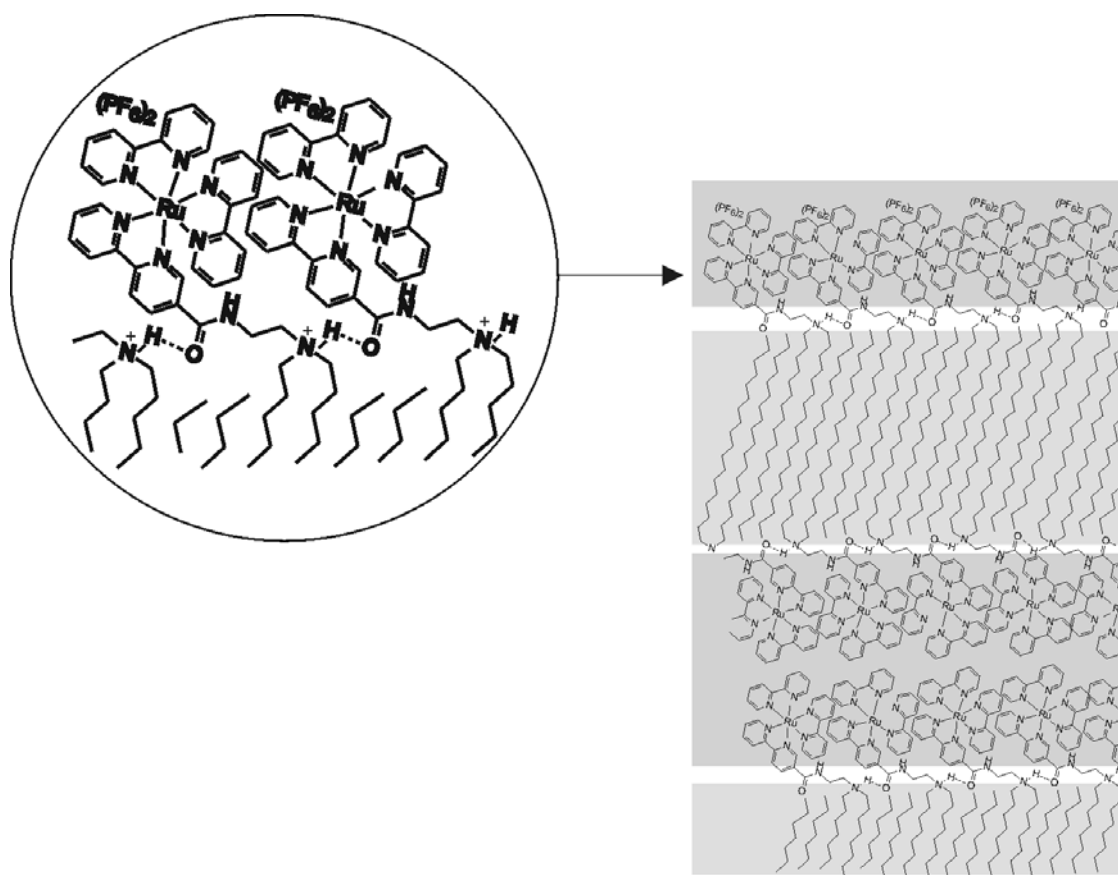


Abb. 127: Modell mit Wasserstoffbrückenbindungen in interdigitierten Doppelschichtmembranen von 65



### 4.3 AFM-Studie über die Umlagerung von micellaren Membranen auf planaren Oberflächen [56]

Mit der Kraftmikroskopie (AFM) ist gezeigt worden, daß die a) mehrschaligen Micellen des [Bis(2,2'-bipyridyl) (dioctadecyl-2,2'-dipyridyl-methylen)malonat) ruthenium(II)-dihexafluoro-phosphats 52 auch nach dem Trocknen auf einer festen Gold-, b) Glimmer- oder Siliciumoberfläche ihre sphärische Form behalten (Abbildung 128 a-c). Nur auf Graphit findet eine schnelle Umlagerung in die planare Doppelschicht statt. Solche Micellen aus mehrlagigen Doppelschichten, die im festen c) Zustand isoliert werden können, waren bisher unbekannt und sind zusammen mit den weniger stabilen C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Homologen, sowie den ungefähr gleich stabilen C<sub>20</sub>- und C<sub>22</sub>-Micellen hinsichtlich ihrer Sensitivität\*) auf Oberflächenkräfte von C. Messerschmidt mit der Kraftmikroskopie eingehend untersucht worden. Fünf verschiedene Oberflächen sind mit micellaren Lösungen der Homologen 50-54

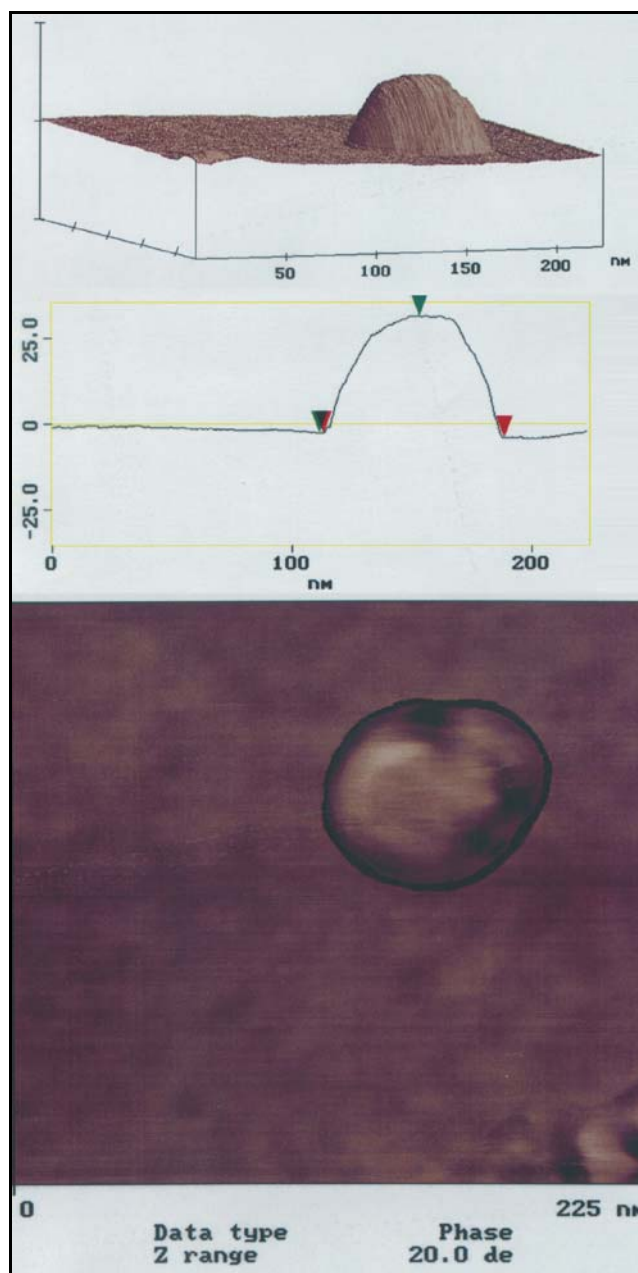
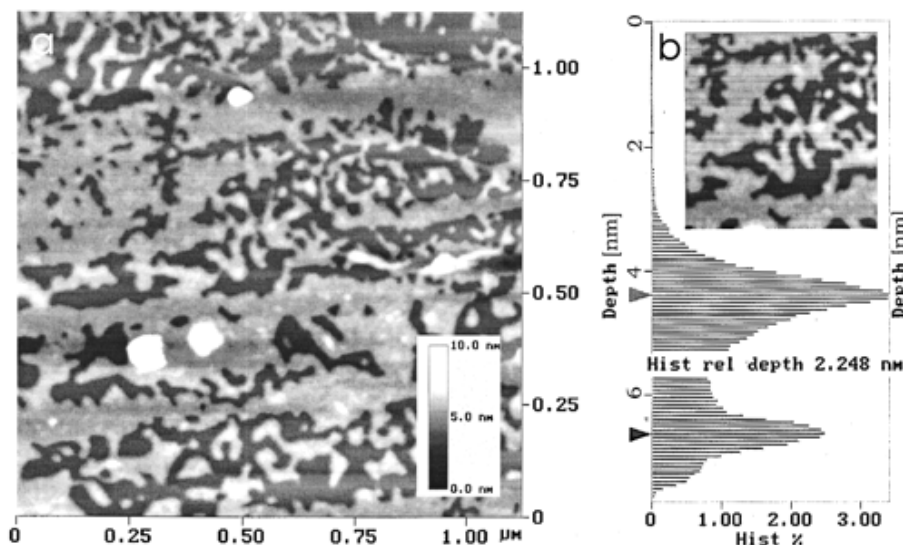


Abb. 128: Kraftmikroskopische Untersuchung einer Micelle von 52 auf Glimmer; a) dreidimensionales AFM-Profil; b) Section-Analysis; c) Aufsicht

betroff, mittels Löschpapier abgesaugt und getrocknet worden. Auf Gold und Glimmer lassen sich C<sub>18</sub> -, und C<sub>22</sub> -Micellen durch Kraftmikroskopie vortrefflich abbilden. Während sich die Micellen auf amorphen Kohlenstoffgittern durch Transmissionselektronenmikroskopie hervorragend detektieren lassen, werden die Kugeln auf

\*) Strukturen sind auf Oberflächen stabil, wenn die intermolekularen Kräfte stärker sind, als die Kräfte zwischen den Molekülen und ihrer Oberfläche.

der planaren Graphitoberfläche zerstört. Gleiches trifft auf die Aggregate des Dihexadecylkettens 52 zu. Hier werden planare Blättchen mit einem Durchmesser von 2,2nm gefunden (Abbildung 129). Es zeigt, daß Micellen samt ihre Doppelschichtmembran umgelagert worden sind.



**Abb. 129: Doppelschicht von 37 auf der Graphitoberfläche: a) AFM-Abbildung und b) Höhen-Histogramm des Flächenausschnitts. Das untere Signal stammt vom Graphit und das obere Signale von der Doppelschicht aus 37**

Dieser Wert ergibt sich aus einem Höhen-Histogramm, das von der Nanoscope Software automatisch generiert wird. Bei dieser Methode wird der höchste Punkt des untersuchten Flächenbereichs als Nullniveau betrachtet und jeder weitere in Relation dazu vermessen. Dadurch werden Höhendifferenzen gefunden, die nur wenige Nanometer betragen. Höhen, die öfter auftreten, werden zu einem Maximum aufsummiert. Das niedrigste Maximum wird der darunterliegenden Oberfläche zugeordnet, weitere Maxima werden durch Niveaus hervorgerufen, die durch Absorption der Moleküle auf der Oberfläche entstanden sind. Wie in Abbildung 129 zu sehen ist, besitzen die gefundenen Blättchen eine signifikante Höhe von 2,3 nm, die sich aus der Differenz der Peakhöhen von absorbierte Schicht und Oberfläche ergeben. Da die Länge des Moleküls 37 3,2 nm beträgt, können die Moleküle des Films nicht aufrecht stehen. Die gefundene Höhe stimmt jedoch mit dem Durchmesser einer  $\text{Ru}^{2+}$ -Doppelschicht in den Micellen überein. Deshalb wird eine flachliegende Doppelschicht angenommen. Durch Tunnelstrommikroskopie (STM) und Kraftmikroskopie (AFM) ist gezeigt worden, daß sich Alkylketten auf der Graphitoberfläche planar anordnen können, weil die stärksten Kräfte aus der Wechselwirkung von Kohlenstoffketten und der basalen Ebene des Graphits herrühren. Beim  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  beträgt die Absorptionenthalpie ca. 37 kcal/mol und sinkt in der zweiten Schicht auf 3 kcal/mol. Die Kräfte mit kurzer Reichweite (engl. short range forces), welche aus dem Oberflächenpotential des Graphits resultieren, sind demnach

viel stärker als die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten. Beim Hexadecylkettter wird das Aufplatzen der Micellen dadurch beschleunigt, daß einige Ketten nach außen zeigen, also direkt mit der Graphitoberfläche in Wechselwirkung treten können. Die Kopfgruppen folgen ihnen, weil die positiv geladenen Zentralionen von der elektronenreichen Graphitoberfläche angezogen werden können. Dadurch gelangen Bipyridinliganden in eine parallele Position zur Ringebene des Graphits und werden stark absorbiert, gleichzeitig werden die Alkylketten aus der Micelle gezogen, ohne daß der Kontakt zwischen benachbarten Molekülen aus der interdigitierten Doppelschicht verloren geht.

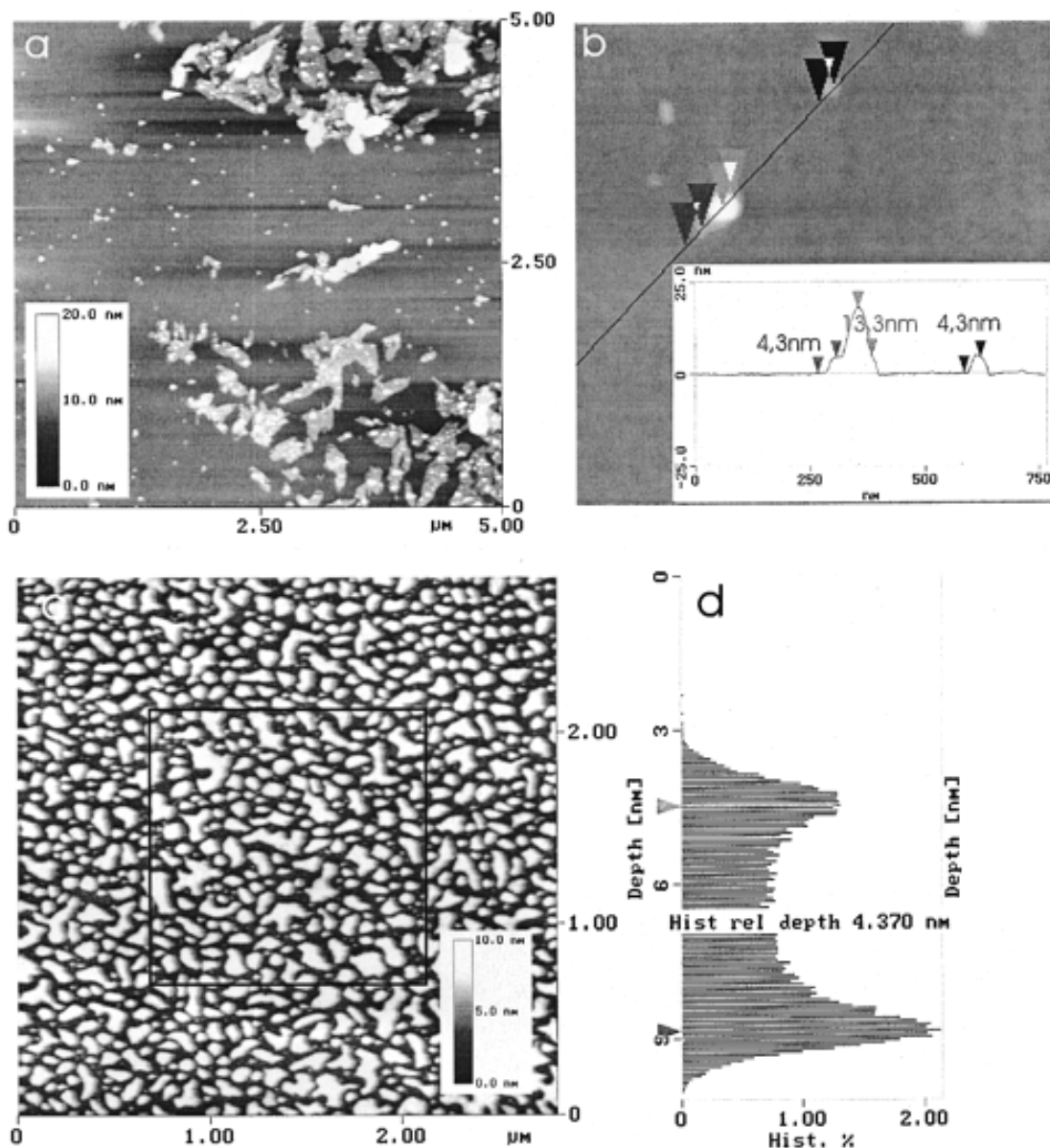
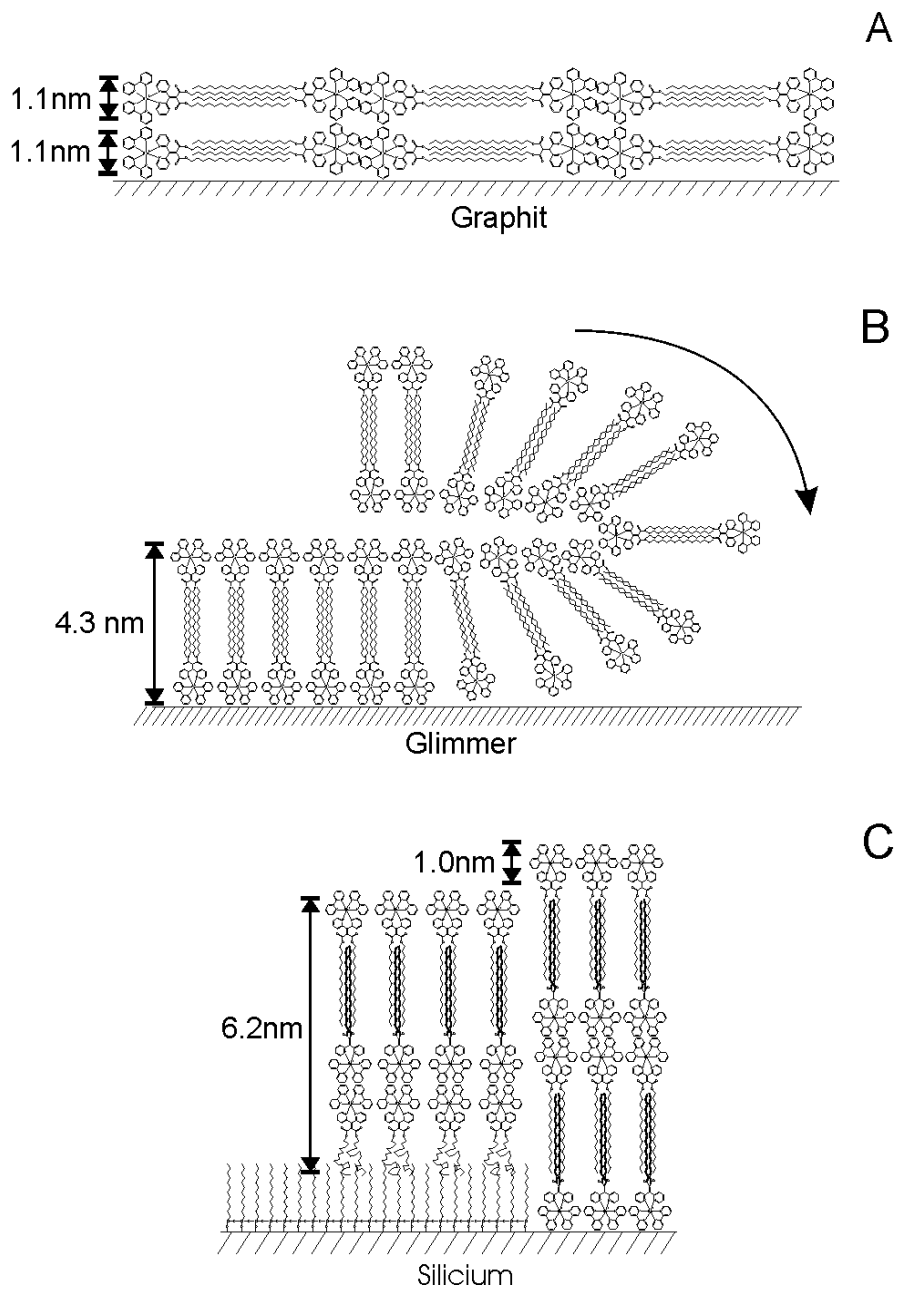


Abb. 130: Doppelschicht 37 auf der Glimmeroberfläche: a) Das AFM-Abbild zeigt fingerartige Strukturen; b) Im Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie wird eine intakte Micelle registriert, die auf der Doppelschicht erhalten geblieben ist; c) Das AFM-Abbild von 37 auf Silicium zeigt keine fingerartigen Strukturen; d) Höhen-Histogramm des eingerahmten Ausschnitts. Das untere Signal stammt von der Siliciumoberfläche und das obere Signale von der Doppelschicht aus 37.

Auf Glimmer- (Abb. 130a) und Siliciumoberflächen (Abb. 131c) wird ein anderes Absorptionsverhalten beobachtet. Wiederum werden keine Micellen gefunden, die im direkten Kontakt mit der Oberfläche stehen. Stattdessen werden Flecken detektiert, die den zerplatzten Vesikeln von Rädler et al. ähnlich sind [56]. Die gefundenen Flecken haben eine Höhe von  $4,3 \pm 0,1$  nm, was einer interdigitierten Doppelschicht von **51** entspricht, den Bausteinen der Micelle. Vereinzelt findet man mehrschalige Micellen, die durch eine darunter liegende Schicht von der Oberfläche isoliert sind. Ihr Höhenprofil beweist, daß die darunterliegende Schicht ebenfalls doppelschichtig ist. Auf Siliciumträgern wird die selbe Höhe gemessen wie auf Glimmer, allerdings werden keine fingerartigen Flecken detektiert, was vermutlich auf die rauhere Oberfläche zurückzuführen ist. Zwischen Kopfgruppen und den polaren Trägermaterialien treten auf beiden Oberflächen starke anziehende Wechselwirkungen auf; folglich wird die Krümmung aufgehoben, so daß eine planare interdigitierte Doppelschicht entsteht. Ähnliche Beobachtungen sind bei zerplatzenden Vesikeln gemacht worden, wo man den Mechanismus „Membrane-loop“- Modell nennt [56].



**Abb. 131: Modell der Doppelschicht von 51 auf den verschiedenen Oberflächen: A) Graphit; B) Glimmer unter Veranschaulichung des „Membrane-loop-mechanism“; C) auf einem Siliciumwafer, der durch einen Monofilm aus Dodecyltrichlorsilan modifiziert worden ist. Die Micelle zerplatzt an Defektstellen des Silanfilms und ergibt eine Tripelschicht**

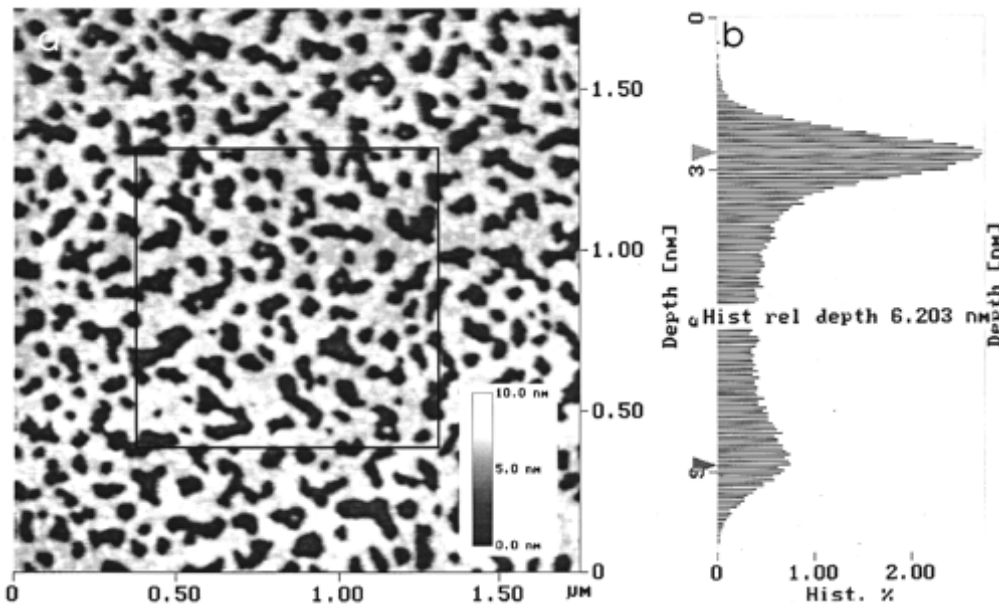
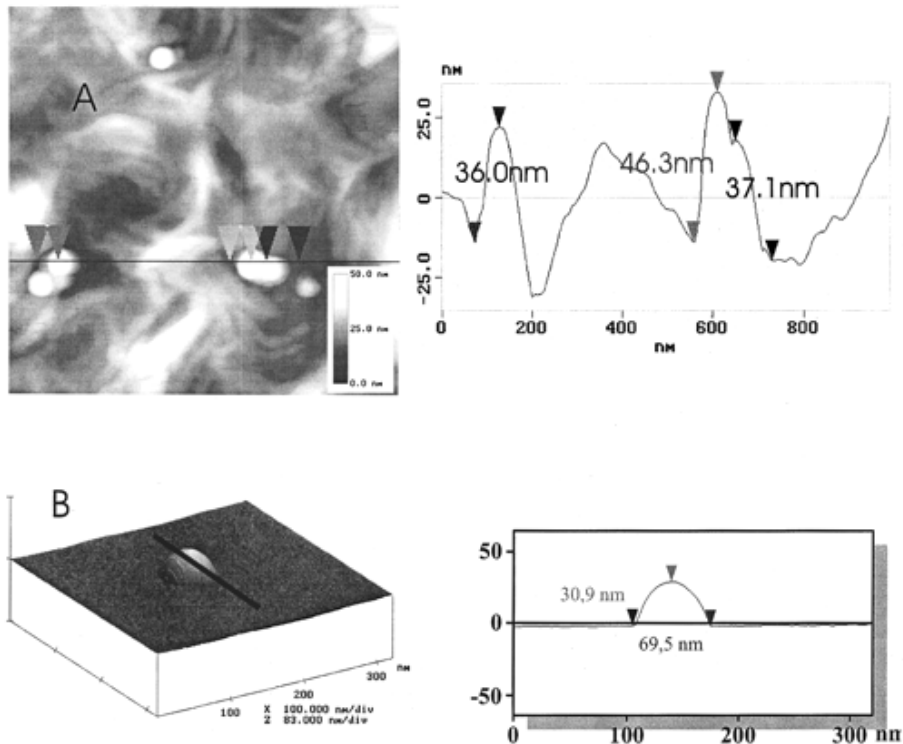


Abb. 132: Doppelschicht von 51 auf einer Dodecyltrichlorsilanmonoschicht auf oxidiertem Silicium: a) AFM-Abbild, b) Höhen-Histogramm der eingerahmten Fläche.

Bei den folgenden Versuchen sind hydrophobe Trägermaterialien verwendet worden. Ein Silicium-Träger ist durch Self-assembly-Prozedur mit käuflichem Dodecyltrichlorsilan modifiziert worden. Nach dem Auftragen der micellaren Lösung wird eine Schicht mit der Dicke  $6,2 \pm 0,2 \text{ nm}$  gefunden, die deutlich höher ist als eine interdigitierte Doppelschicht. Obwohl die Rutheniummicellen über eine polare Oberfläche verfügen und in Wasser bedingt löslich sind, werden sie vom hydrophobisierten Trägermaterial nicht abgestoßen. Stattdessen treten starke destruktive Kräfte auf, wovon alle Micellen zerstört werden. Und das, obwohl die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Dodecylketten der Oberfläche und den Hexadecylresten der Micelle nicht größer sein sollten als die konstruktiven Wechselwirkungen in der Micelle. Wechselwirkungen zwischen den Bipyridinen und der Alkanoberfläche sowie Kräfte über größere Distanz (engl. long range forces vom Silicium) sind ebenfalls zu schwach, um die stabilen Selbstorganisationsstrukturen zu zerstören. Die Vernichtung der Micellen durch die hydrophobisierte Siliciumoberfläche läßt sich damit nicht erklären. Es ist jedoch bekannt, daß Dodecylfilme viel ungleichmäßiger sind als Octadecylfilme. Außerdem weiß man, daß Silanfilme Risse und Löcher aufweisen. Dort könnten Bestandteile der Micellenoberfläche, z.B. molekulare Paare mit nach außen zeigenden Ketten, hineingeraten, am Silicium gebunden werden und somit zum Verlust der Micellenintegrität führen. Ist ihre Integrität erst zerstört, kann sich ihr Material in Form einer interdigitierten Doppelschicht über den hydrophoben Film verteilen. Bei der AFM-Untersuchung ist eine Schichtdicke von 6,2nm auf der Oberfläche des Alkanfilms und 7,2nm auf den Fehlstellen gemessen worden.



**Abb. 133: AFM-Abbild und Höhenprofil einer multischaligen Micelle von 51 auf Polyethylenfolie (A) und auf einer Monoschicht von Octanethiol auf Gold (B)**

Die Tunnelstrommikroskopie (STM) hat zum gleichen Resultat geführt. Diese Abbildung zeigt Strukturen mit einem Durchmesser von 6,2nm und Flecken, die 1 nm höher sind. Auf Polyethylenfolie, einem einheitlichen Kohlenwasserstoff ohne Brüche bzw. auf Octadecanethiol beschichtetem Gold, das von einer dichten Monoschicht bedeckt ist, wird die Struktur der Micelle nicht zerstört. [57] Trotz hoher Hamaker-Konstante wirken sich etwaige „long range forces“, die vom Goldplättchen ausgehen, nicht nachteilig auf die Stabilität der Micellen aus [58]. Diese Experimente zeigen, daß die Zerstörung der Micellen durch C<sub>12</sub>-silanierte Si-Täger auf Rissen in der Monoschicht des Silanfilms zurückzuführen sind. Die Stabilität der interdigitierten Doppelschicht (auf festen Oberflächen) wird von Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite bestimmt.