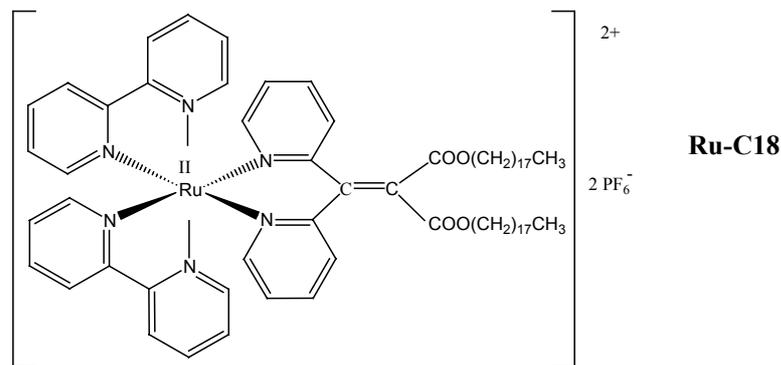


## 4.1 Variation der Alkylketten

Ruthenium-Micellen, die fluide genug wären, um Porphyrine zu lösen, würden interessante Systeme für Photoredoxreaktionen darstellen. Nach Photosensibilisierung könnte das gelöste Porphyrin ein Elektron an ein an der Oberfläche der Micelle adsorbiertes Porphyrin übertragen. Durch die Membran wären die reaktiven Redoxpaare voneinander getrennt, was eine schnelle Rückreaktion in Lösung verhindert. In der Natur stellt die Ladungstrennung nach Absorption von Photonen durch Chlorophyll einen der elementaren Prozesse der Photosynthese dar.

Die multischalige Micelle Ru-C18 eignet sich aufgrund der kompakten interdigitierten Alkylschichten nicht als Lösungsmittel für Fremdmoleküle.



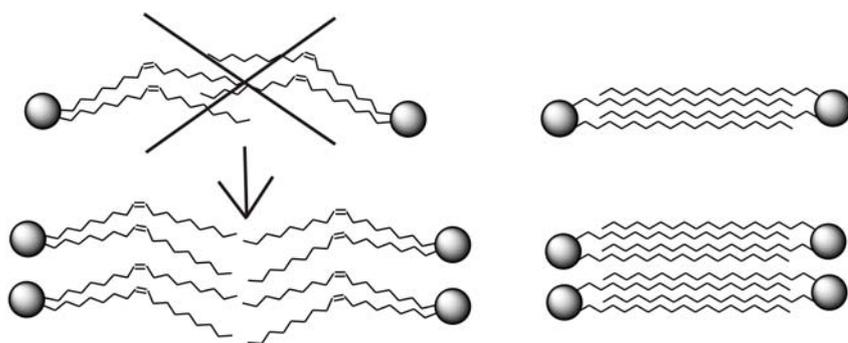
**Abbildung 21: Ru-C18 [(Di(2,2'-bipyridyl))(2,2'-dipyridylmethylen)di- octadecyl malonat] Ruthenium Dihexafluorosphat**

Die Membranen pflanzlicher Organismen und einiger Einzeller sind umso fluider, je höher ihr Anteil an ungesättigten Fettsäuren in den Lipiden ist. E.coli ist beispielsweise in der Lage, die Lipidzusammensetzung ihrer Zellmembran in Abhängigkeit von der Temperatur zu verändern<sup>1</sup>.

Dieses Naturprinzip nachahmend sollte versucht werden, durch Einführung von *cis*-Doppelbindungen in die hydrophobe Kette des Liganden von Ru-C18 eine multischalige Micelle mit erhöhter Fluidität zu erhalten. Die Doppelbindungen sollten auch zu einer Störung der Interdigitierung der Alkylketten führen, so dass die Ausbildung von Doppelschichten zu erwarten war. In den Doppelschichten stünde den einzelnen Alkylketten mehr Platz zur

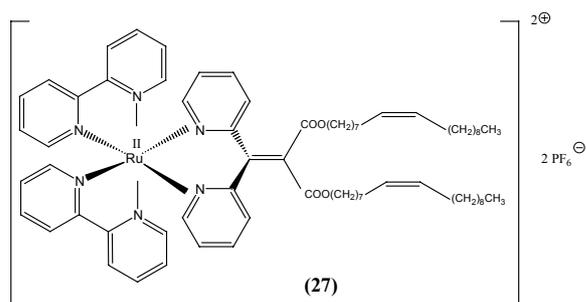
<sup>1</sup> Biomembranes(Physical Aspects),Meir Shinitzky, VCH,1993,56

Verfügung, als in der interdigitierten Schicht, so dass sie flexibler wären. Es sollte möglich sein, dort redoxaktive Farbstoffe, insbesondere Metalloporphyrine, zu lösen.

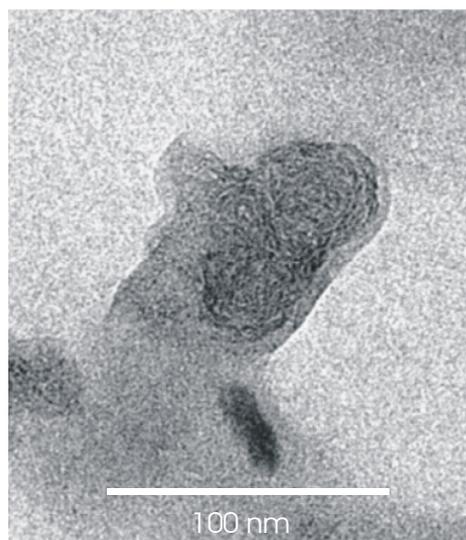


**Abbildung 22:** Die rechte Graphik zeigt das Phänomen der Interdigitierung von gesättigten Alkylketten, wie es in der Micelle des Beschalteten Komplexes Ru-C18 auftritt. Die linke Graphik illustriert die Präferenz zur Ausbildung von Doppelschichten bei Amphiphilen mit *cis*- Doppelbindung. Dadurch, dass die Methylengruppen der Ölsäureketten alle antiperiplanar zueinander stehen, resultiert ein U-förmiger Knick in der Alkylkette, welcher eine Interdigitierung erschwert.

Zu diesem Zweck wurde der Rutheniumdihexafluorophosphat Komplex mit zwei Ölsäure-Seitenketten (**27**) dargestellt (Abb.:23). Nach Beschallung wurde die eingetrocknete wässrige Lösung auf einer aufgedampften Kohleschicht elektronenmikroskopisch untersucht.



**Abbildung 23:** Ru(**27**) [(Di(2,2'-bipyridyl))[(2,2'-dipyridylmethylen)di-octadecylmalonat] Ruthenium Dihexafluorophosphat



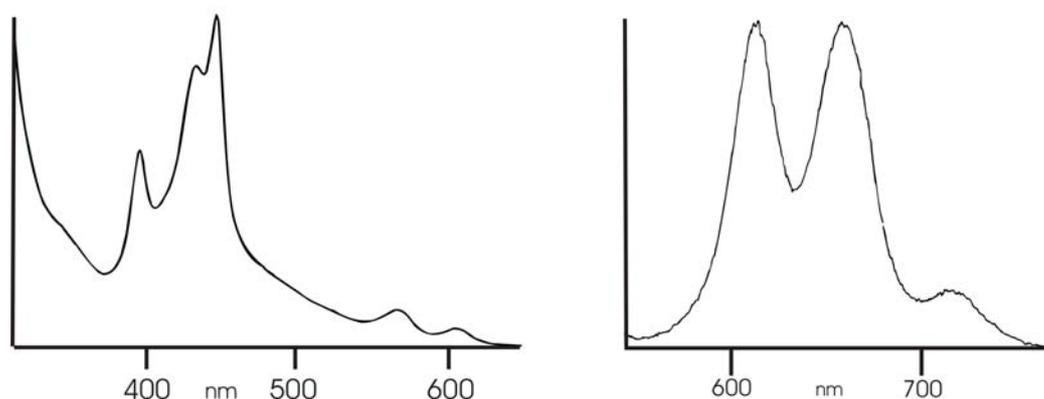
**Abbildung 24:** TEM-Aufnahme von Ru(**27**), 30 min beschallt in Milli-Q-Wasser.

Aufgrund der *cis*- Doppelbindung kann sich offensichtlich keine multilamellar einheitlich aufgebaute Micelle ausbilden. Die Aufnahmen zeigen weder die multischaligen Micellen mit Doppelschichten, noch resultierten Vesikel wie sie für wasserunlösliche Amphiphile typisch sind.

Man erkennt runde Cluster aus granulären Membranbestandteilen mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm. Die Doppelbindung verhindert also die Ausbildung einer durchstrukturierten vollständigen Membran. Die durchschnittliche Länge der zusammenhängenden Membranabschnitte beträgt 4-7 nm.

Um zu überprüfen, ob in den Clustern Porphyrine gelöst werden können wurde das Ruthenium-Amphiphil (**27**) zusammen mit einem Magnesiumporphyrin (Abb.:45) in Wasser beschallt. Zum Nachweis der eingelagerten Porphyrine wurden UV- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Die Soretbande im UV- Spektrum zeigt, dass sich Porphyrin eingelagert hat. Allerdings ist die Soretbande, welche beim reinen in Diethylether gelösten Magnesiumporphyrin bei 429 nm auftritt, hier dreifach aufgespalten. Wie im Kapitel 4.4 ausführlich begründet wird, ist dies auf die Bildung von lateralen Porphyrinaggregaten zurückzuführen.

Das Fluoreszenzspektrum bestätigt diese Aussage. Porphyrinmonomere erzeugen typischerweise nur zwei Fluoreszenzbanden. In diesem Experiment zeigte sich eine dritte Fluoreszenzbande oberhalb von 700 nm, welche durch die Aggregate hervorgerufen wird. Auch sind gleich intensive Fluoreszenzbanden bei Monomeren ungewöhnlich.



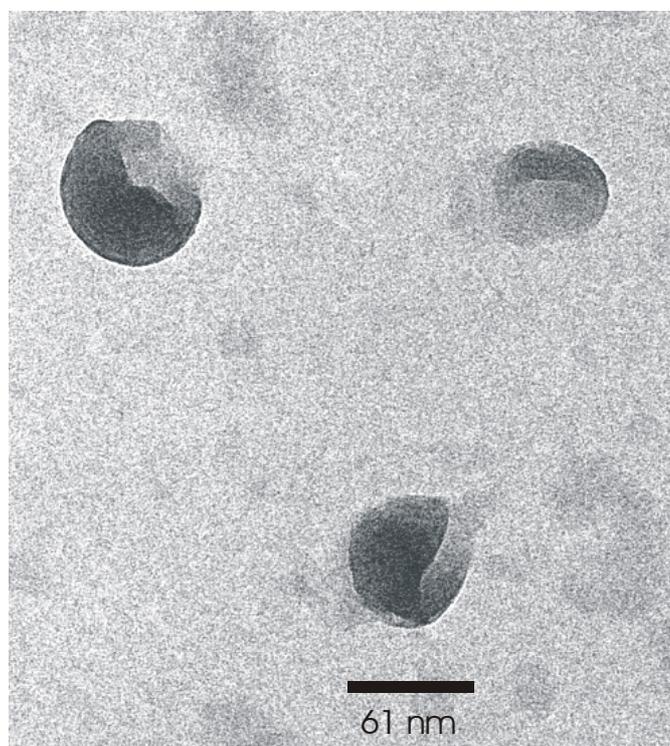
**Abbildung 25:** Das UV-Spektrum (links) des beschallten Ruthenium-Komplexes (**27**) mit dem Magnesiumporphyrin (**46**) [Abb.:45] zeigt eine dreifach aufgespaltene Porphyrinsoretbande. Es sind Porphyrinaggregate neben monomeren Porphyrinen eingelagert. Das Fluoreszenzspektrum (rechts) bestätigt diese Schlussfolgerung, da anstatt der typischen zwei Fluoreszenzbanden von Porphyrinen hier drei Banden auftreten.

## Gemischte Micelle

Eine Mischmicelle aus dem gesättigten Amphiphil Ru-C18 und dem ungesättigten Amphiphil mit Ölsäurerest Ru (27) sollte erstens geordnet und zweitens fluide sein. Wir erhofften uns Doppelschichten mit alternierender Anordnung beider Amphiphile. Die Amphiphile mit der *cis*-Doppelbindung sollten die Interdigitierung der Alkylketten der gesättigten Komponente verhindern, die gesättigte Ru-C18 Komponente sollte gewährleisten, dass sich vollständige Membranen ausbilden. So würde eine Micelle entstehen, die fluide genug ist, um Porphyrine in ihrem Inneren zu lösen. Dazu wurden Ru-C18 und Ru (27) im Verhältnis 1:1 in Milli-Q-Wasser beschallt.

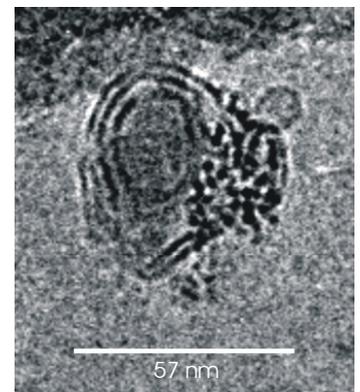
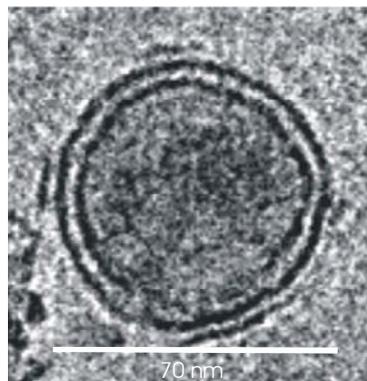
Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen dieses Mal, dass sich wie beim reinen Ru-C18 multischalige Micellen ausbilden, sie sind jedoch weniger formstabil. Man erkennt deformierte Micellen, von denen nur die äusseren Multischichten klar geordnet sind. Über die Struktur im Inneren ist keine eindeutige Aussage zu machen.

Die äußere Deformation der Kugelform beruht vermutlich auf einem präparationsbedingten Austrocknungseffekt. Die Schalenbreiten (23 Å) entsprechen denen der gesättigten Ru-C18 Micelle. Die Micellendurchmesser betragen 50-110 nm.



**Abbildung 26:** TEM-Aufnahme von Ru(27)/Ru-C18 im Verhältnis 1:1, 30 min in Milli-Q-Wasser beschallt.

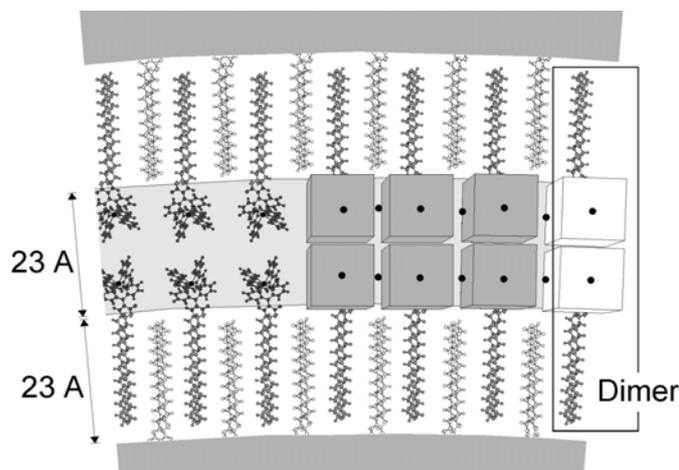
Um die beschallten Aggregate so abzubilden, wie sie in wässrigem Medium tatsächlich vorliegen, wurde eine analoge Probe mit Hilfe der Cryo-Elektronenmikroskopie untersucht. Im Unterschied zu herkömmlichen TEM - Messungen wird die Probensuspension bei dieser Präparationsmethode so schnell abgekühlt (auf ca.  $-175^{\circ}\text{C}$ ), dass eine amorphe Verfestigung des wässrigen Mediums eintritt. Eintrocknungseffekte werden so verhindert. Da keine Kristallisation des Wassers erfolgt, finden auch keine molekularen Umlagerungen in den Aggregaten statt. So können sie für die Dauer der Messung in ihrer ursprünglichen Struktur konserviert werden. Die tiefen Temperaturen schützen das Präparat außerdem vor Strukturschäden, die durch den energiereichen Elektronenstrahl verursacht werden können. Die durch Cryo-EM erhaltenen Abbildungen 27-29, zeigen Micellen mit einer äußeren Doppelschichtmembran, sowie eine mehrschalige Micelle. Es konnte keine vollständig bis in das Innere mit Multischalen durchstrukturierte Micelle gefunden werden, wie dies für einheitliche Ru-C18 Micellen der Fall war. Die Abbildung 29 zeigt das Bildungsstadium mit noch unvollständig ausgebildeten Schalen. Die Micellengröße variiert zwischen 50-70 nm.



**Abbildung 27-29 : Cryo-TEM  
Aufnahmen von Ru(27)/Ru-C18  
im Verhältnis 1:1 beschallt.**

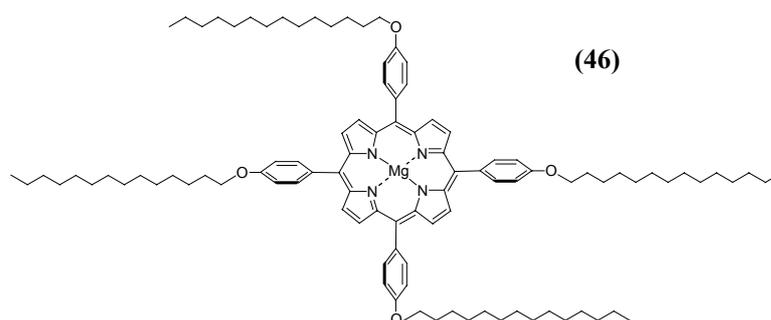
Im Inneren sind die Aggregate unstrukturiert. Die Partikel sind innen mit ungeordnetem Material und möglicherweise auch mit Wasser gefüllt. Die Schalen haben eine Breite von 23 Å.

Diese Werte sind identisch mit den Schalenbreiten der einheitlichen Ru-C18 Micellen. Es liegen hier in den äußeren sichtbaren Doppelschichten offensichtlich die gleichen strukturellen Verhältnisse vor. Dies bedeutet, dass die Alkylketten auch hier interdigitiert sind, und die Ru-C18-Kopfgruppen Doppelschichten ausbilden, während sich der Ru (27) Komplex mit seinen Ölsäureresten im fluiden Inneren anordnet.



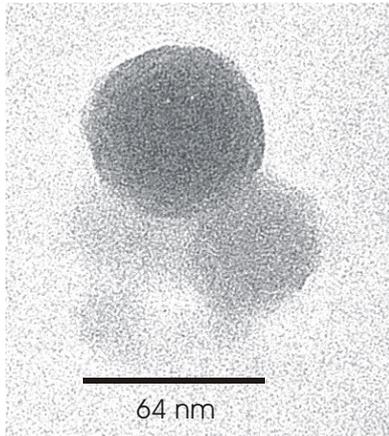
**Abbildung 30:** Modell der interdigitierten Alkylketten (weisse Schalen 23 Å) und der Kopfgruppenschicht (schwarze Schalen 23 Å) der multischaligen Micelle aus Ru-C18.

Würden sich wie ursprünglich erwartet gemischte Membranen aus beiden Ru-Komplexen bilden, sollten aufgrund der erschwerten Interdigitierung klassische Lipiddoppelschichten ausbilden. Dies würde zu einer Aufweitung der weißen Schalen führen, welche die doppelte Breite, also 46 Å aufweisen würden. Die tatsächlich gemessenen Schalenbreiten sind nur dann plausibel, wenn man annimmt, dass sich die zwei verschiedenen Monomere entmischen und die äußere Membran ausschließlich aus den gesättigten Ru-C18 Amphiphilen aufgebaut wird. Der ungesättigte Komplex Ru (27) würde sich demzufolge im ungeordneten Inneren der Micelle befinden. Die gemischte Micelle wurde mit dem Magnesiumporphyrin (46) in Wasser beschallt, um festzustellen ob Porphyrin darin gelöst werden kann.

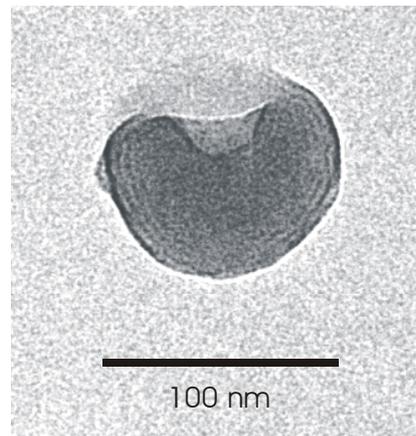


**5,10,15,20- Tetrakis(tetradecyloxy-4-phenyl)magnesiumporphyrin**

Die TEM-Aufnahmen zeigen mehrschalige Micellen (Abb.:31/32). Sie ähneln stark den Aufnahmen der Mischmicelle vor Zugabe des Porphyrins, und weisen teilweise ebenfalls TEM-bedingte Austrocknungseffekte auf (Abb.:26). Es ist nicht ersichtlich, wie weit die Schalung nach innen reicht. Die Breiten der schwarzen bzw. weißen Schalen entsprechen mit 23 Å den Schalenbreiten der reinen Ru-C18 Micellen (Abb.:19).

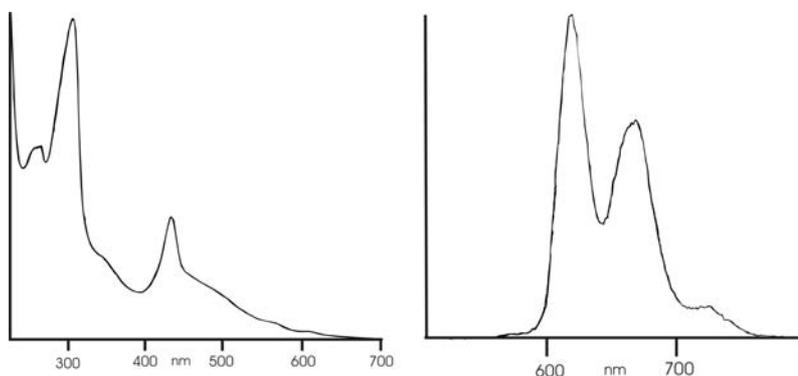


**Abbildung 31:**  
Ru(27)/RuC18/Magnesiumporphyrin  
gemeinsam in Wasser beschallt .



**Abbildung 32:**  
7Ru(27)/RuC18/Magnesiumporphyrin  
gemeinsam in Wasser beschallt .

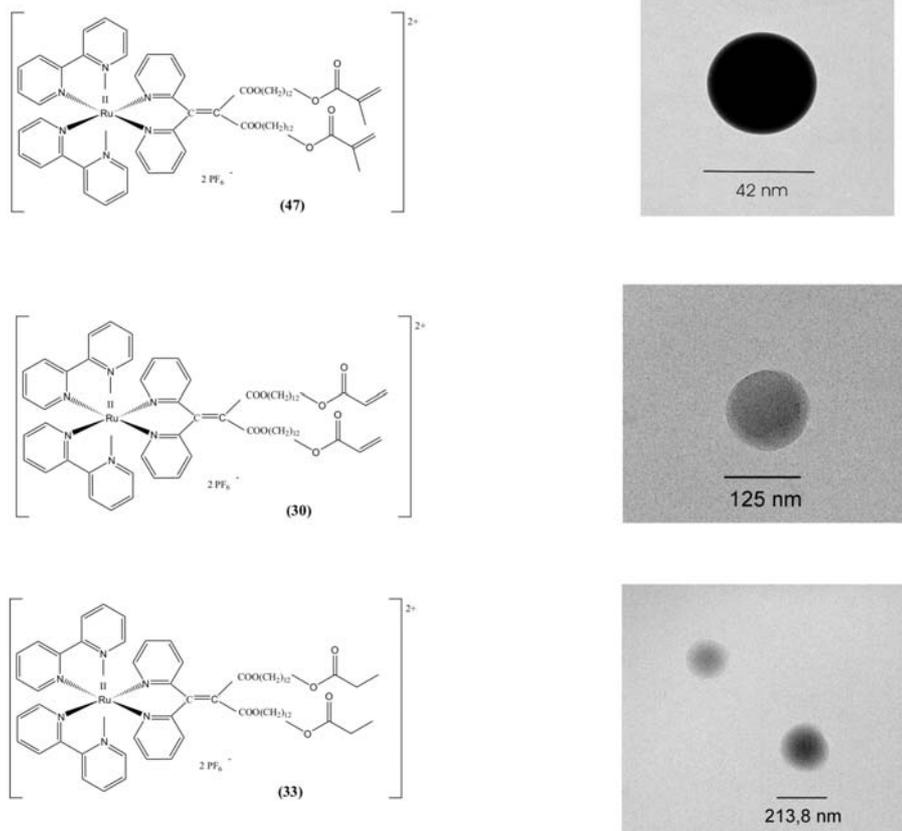
Das UV-Spektrum zeigt die Soretbande des Porphyrins mit Maximum bei 429 nm. Die Bande ist unten stark verbreitert und weist eine Schulter auf, was untypisch ist. Auch das Fluoreszenzspektrum weist außer den für das Porphyrin charakteristischen Banden bei 610 nm und 660 nm eine zusätzliche Bande bei 720 nm auf. Beide Spektren deuten darauf hin, dass sich nicht ausschließlich Porphyrinmonomere in die Micellen eingelagert haben, sondern dass teilweise Aggregatbildung auftritt. Auf dieses Phänomen wird im Kapitel 4.2 näher eingegangen. Die Porphyrine sind vermutlich im unstrukturierten Inneren gelöst.



**Abbildung 33:** Links, das UV-Spektrum der gemischten Micelle beschallt mit Porphyrin. Bei 429 nm liegt die ungewöhnlich verbreiterte Soretbande. Bei 300 nm liegt die LC- Bande der Bipyridylliganden. Rechts, das Fluoreszenzspektrum: Außer den für das Porphyrin charakteristischen Banden bei 610 und 660 nm, liegt hier eine zusätzliche Bande bei 720 nm vor.

## Amphiphile mit endständigen Doppelbindungen

Bei der gemischten Micelle hatten sich die zwei verschiedenen Amphiphile entmisch, so dass keine einheitliche fluide Micelle entstand. Um dieses Ziel zu erreichen wurde die Grundidee ( Fluidisierung durch Verwendung von Amphiphilen mit Doppelbindungen in den hydrophoben Ketten) variiert. Es sollten Amphiphile mit einer endständigen Doppelbindung synthetisiert werden. Bei der Bildung von Membranen wäre damit noch eine gute Wechselwirkung der Alkylreste gewährleistet, da die Doppelbindung erst am Ende der Alkylkette vorliegt. Trotzdem würde die Doppelbindung die nicht erwünschte Interdigitierung der Alkylschichten verhindern. Hiervon erhofften wir uns einheitliche Micellen bzw. Vesicel mit Doppelschichtmembranen, die fluide genug wären, um einzelne Porphyrine zu lösen. Es war ebenfalls interessant herauszufinden, wie groß die Abhängigkeit der Bildung einer stabilen Vesikel oder Micelle von geringen Variationen in den hydrophoben Ketten der Amphiphile ist. Daraufhin wurden die drei unten abgebildeten Ruthenium–Amphiphile dargestellt, (Abb.:34) welche sich nur geringfügig in ihren Endgruppen unterscheiden.



**Abbildung 34: TEM-Bilder der Ruthenium-Komplexe mit endständigen Doppelbindungen (30) und (47). Verbindung (33) wurde zu Vergleichszwecken dargestellt. Verbindung (47) ist von Chr.Draeger dargestellt worden.**

Die TEM-Bilder der beschallten wässrigen Lösungen der drei Ruthenium-Amphiphile zeigen kugelförmige ölartige "Tröpfchen". Die Größen der Aggregate schwanken im Bereich von 40-250 nm. Über eventuelle Strukturen im Inneren lässt sich keine Aussage machen. Die drei Amphiphile unterscheiden sich kaum voneinander. Die vorgenommenen Modifikationen des Bipyridinliganden von Verbindung Ru-C18 (Abb.:19) führten somit in allen drei Fällen zur vollständigen Zerstörung der multischaligen Struktur, fluide Tröpfchen wie sie bei Fetten ("Milch") beobachtet werden, treten auf.