

1. Einleitung

Molekular assoziierte Systeme in einem Größenbereich von 1 bis ca. 10^2 Nanometer werden als Nanostrukturen bezeichnet¹. Systeme in dieser Größenordnung können auf biologischen, synthetischen und technischem Weg hergestellt werden (Abb.1).

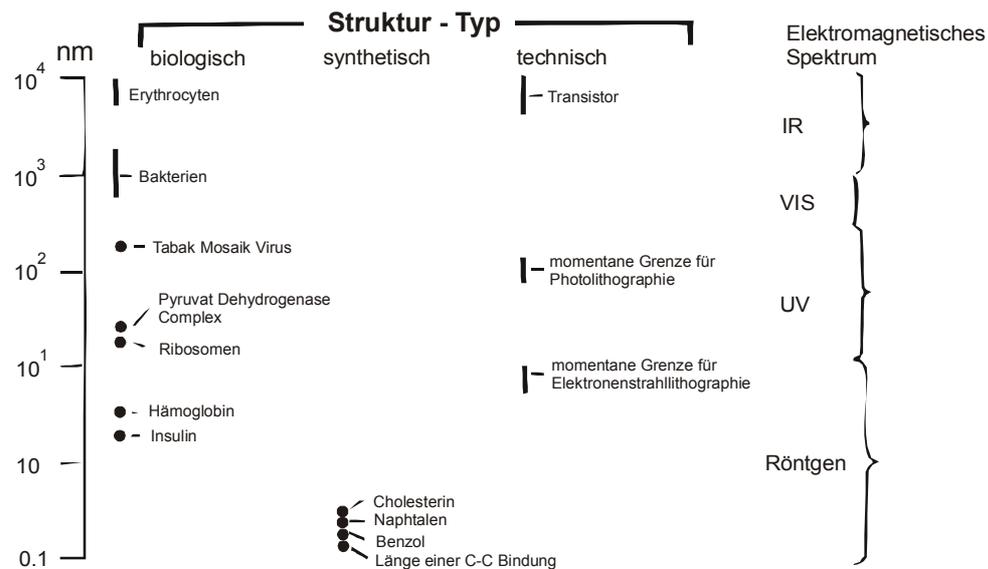


Abb.1: Vergleich der relativen Größen (biologisch, synthetisch, technisch)

Auf dem synthetischen Weg werden Nanostrukturen durch drei unterschiedliche Methoden hergestellt:

- 1) Stufenweise kovalente Synthese
- 2) Polymerisation
- 3) self-assembly (spontane und nicht kovalente Selbstanordnung²)

Die Methoden 1 und 2 haben den Vorteil eines exakteren Aufbaus und Analytik der Nanostrukturen, sie sind aber oft mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verknüpft. Einfacher aufzubauen sind Strukturen in dieser Größenordnung durch die Methode der self-assembly. Die gezielte Herstellung der nicht kovalenten Assoziante wird hier als Synkinese bezeichnet und die hierfür verwendeten Bausteine als Synkinone³. Die Natur baut durch diese Methode Strukturen von hoher Komplexität auf, z.B. werden Ribosomen durch self-assembly von 55 Proteinen und drei RNA-Strängen hergestellt. Ein anderes Beispiel stellt der Tabak-Mosaik-Virus dar, hier werden 2130 identische Proteine um einen RNA-Strang angeordnet (Abb.2). Die Zusammensetzung erfolgt hier zuerst in Scheiben, die sich anschließend

zusammenlagern. Der stufenweise Aufbau hat den Vorteil, daß hierdurch der Einbau von fehlerhaften Bausteinen verhindert wird.

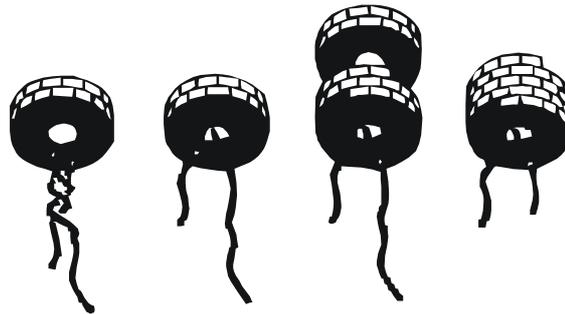


Abb.2: Aufbau des Tabak-Mosaik-Virus durch self-assembly

Durch Nachahmung des Naturprinzips der self-assembly gelang der Aufbau von komplexen künstlichen Strukturen, wie z.B. Quadrupolhelices aus Gluconamiden^{4,5}, dendritischer Nanozylinder⁶ und Röhren aus Peptid-Bolaamphiphilen⁷. Außerdem ist es möglich, künstliche self-assembly-Systeme mit einer Funktion zu versehen. In einer Arbeit von Kuhn et al.⁸ wurde ein Sensibilisator (S) von einem fluoreszierenden Akzeptormolekül (A) durch monomolekulare Schichten von Arachinsäure getrennt (Abb.3). Der Sensibilisator absorbiert im UV-Bereich und fluoresziert blau, der Akzeptor absorbiert im blauen Bereich und fluoresziert gelb. Im 1. Fall wird bei einem Abstand der fluoreszenzaktiven Substanzen von 50 Å ultraviolettes Licht in gelbes überführt. Der Abstand des Akzeptors ist im 2. Fall mit 150 Å zu groß, das blaue Licht wird nicht mehr vom Akzeptor absorbiert. Bei Abwesenheit des Sensibilisators (3. Fall) tritt keine Fluoreszenz auf.

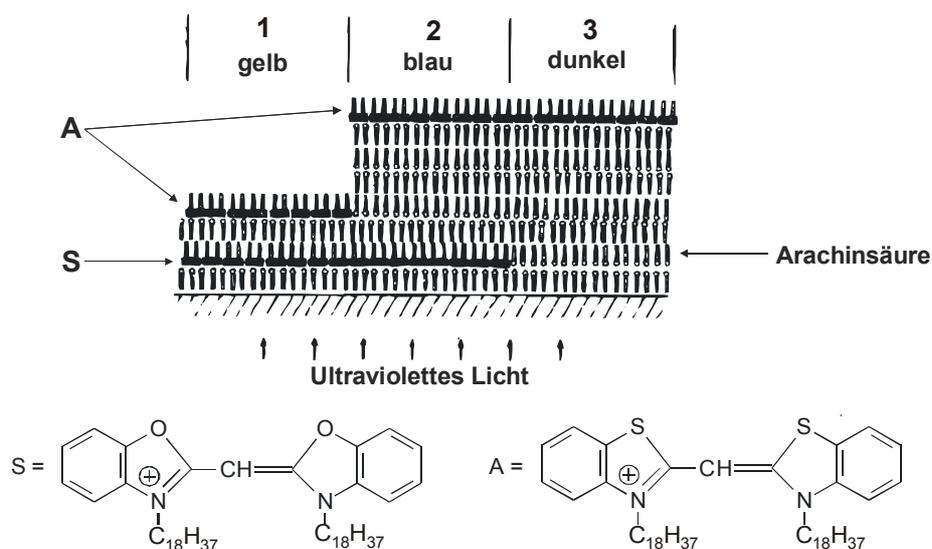


Abb.3: Schichtaufbau des Sensibilisators (S), Akzeptors (A) und der Arachinsäure

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Sensibilisators I_d vom Abstand d des Akzeptors wird nach Kuhn in zweidimensionalen Schichten über folgende Formel beschrieben (Abb.4):

$$I_d/I_\infty = [1 + (d_0/d)^4]^{-1}$$

I_∞ = Fluoreszenzintensität des isolierten Sensibilisators

d_0 = Abstand, bei dem gerade die Hälfte der Sensibilisator-Moleküle die Anregungsenergie auf den Akzeptor A überträgt

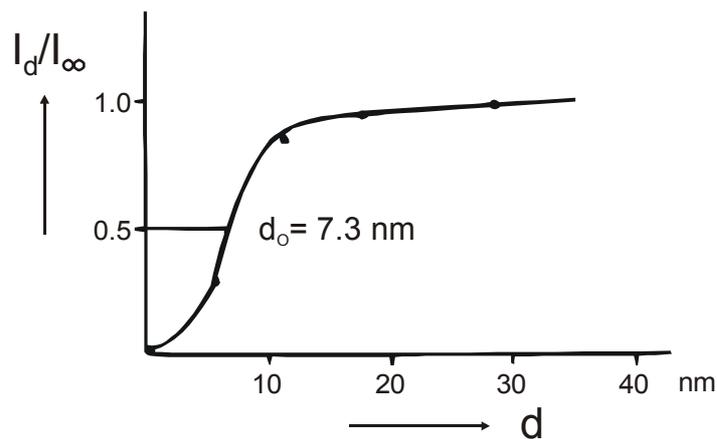


Abb.4: Fluoreszenzintensität des Sensibilisators I_d in Abhängigkeit vom Abstand d

Treten S und A in direkten Kontakt ($d < 25 \text{ \AA}$), so werden die Fluoreszenzen von S und A vollständig gelöscht. Bei diesem sehr kurzen Abstand kommt es nicht mehr wie oben beschrieben zum Energietransfer durch Licht, sondern zur Elektronenübertragung, welche die Fluoreszenz vollständig unterbindet.

Ein Beispiel für die membrangebundene Ladungstrennung stellt die Photosynthese dar^{9,10}. Durch einen eingefangenen Lichtquant wird Chlorophyll in den angeregten Zustand überführt. Das angeregte Elektron wird auf einen Akzeptor übertragen und ein Chlorophyll-Kation-Radikal gebildet, das von einem Elektronendonator zurückreduziert wird. Auf diese Weise wird Lichtenergie in Redoxenergie umgewandelt, die schließlich zur Spaltung des Wassers in seine Elemente genutzt wird. Von großer Bedeutung für die Ladungsübertragung von Chlorophyll zum Akzeptor (Fe-Chinon) ist hier der Abstand¹¹. Ist der Abstand zu groß, sinkt die Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers mittels Tunneln^{8,12} während der Lebensdauer des angeregten Zustands zu stark ab. Ist der Abstand zu gering, erfolgt der Rücktransfer zum Grundzustand und führt lediglich zu einer Erwärmung des Systems. Die Natur hat den Abstand so optimiert, daß Lichtabsorption fast ausschließlich zur Elektronenübertragung führt.

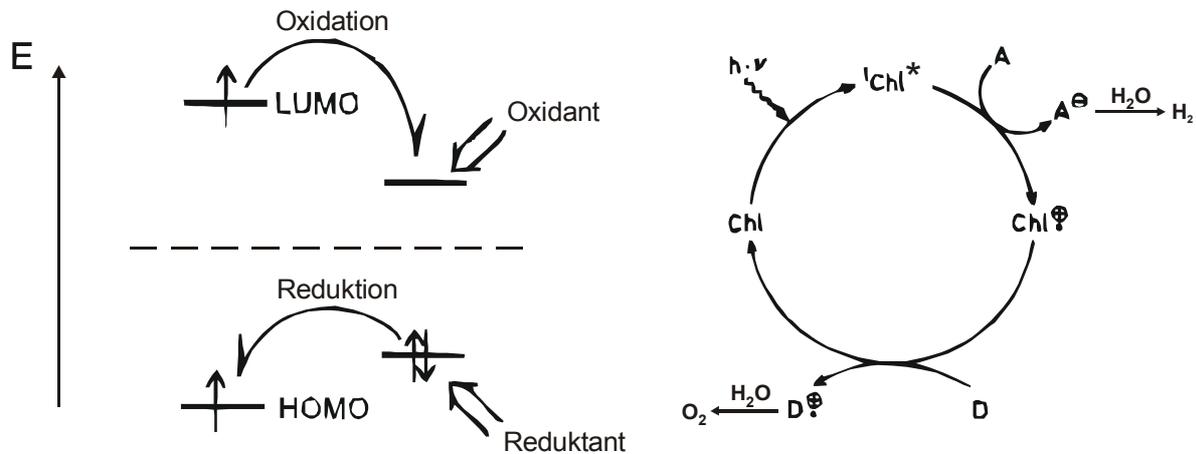


Abb.5: MO-Schema und vereinfachtes Schema der pflanzlichen Photosynthese

Das wahrscheinlich bekannteste natürliche System für self-assembly stellen die Zellmembranen mit ihren Lipid-Doppelschichten (bilayer lipid membrane = BLM) dar. Diese Doppelschichten können durch Verwendung von synthetischen hergestellten Synkinonen relativ einfach nachgebaut werden. Durch Synthese von Molekülen mit zwei polaren Kopfgruppen, die mit einer unpolaren Kette verbunden sind, den sogenannten Bolaamphiphilen, können auch Monoschichten hergestellt werden (monolayer lipid membrane = MLM). Diese Monoschichten können zum Aufbau von Vesikeln^{13,14,15} verwendet werden, oder auf Träger aufgezogen werden. Zum Aufziehen auf Träger eignet sich die Langmuir-Blodgett (LB) Technik¹⁶, mit der auch multilamellare Schichten aufgebaut werden können. Eine zweite Methode besteht in der Möglichkeit, eine Oberflächen mit einer self-assembly Monoschicht (SAM) durch Chemiesorption zu bedecken. Als Trägermaterialien finden hauptsächlich Gold, Silber oder Kupfer mit Alkanthiolen^{17,18}, Glas oder Aluminium mit Alkylcarbonsäuren¹⁹ und oxidierte Siliziumoberflächen mit Alkyltrichlorsilanen^{20,21} Verwendung.

In einer Arbeit von Böhme et al.²² wurde durch self-assembly eine Monoschicht aus Diazido-Bolaamphiphilen auf Polyacrylamid (PAN) aufgelagert (Abb.6). Hier zeigte sich, daß die zwei parallel laufenden Ketten aus Amid-Wasserstoffbrücken die Monoschicht vollkommen undurchlässig für Methylamin machte, welches in fluiden Membranen sehr gut löslich ist. Die äußere Azidgruppe reagierte schnell mit dem Methylamin, die innere zeigte auch nach Stunden noch keine Reaktion. Um die Impermeabilität zu erzeugen waren zwei parallele Ketten aus Amidwasserstoffbrücken nötig, eine einzige Amidgruppe hatte keinen versteifenden Effekt. Außerdem zeigten sich hier ein ausgeprägter odd-even (ungerade-

gerade) Effekt²³ (Abb.6). Bei einer geraden Zahl an Methylengruppen ordneten sich Amphiphile zu rigiden kristallinen Monoschichten, die für das Methylamin wie oben beschrieben undurchlässig sind. Dagegen konnte das Methylamin bei einer ungeradzahligen Anzahl in die Monoschicht eindringen.

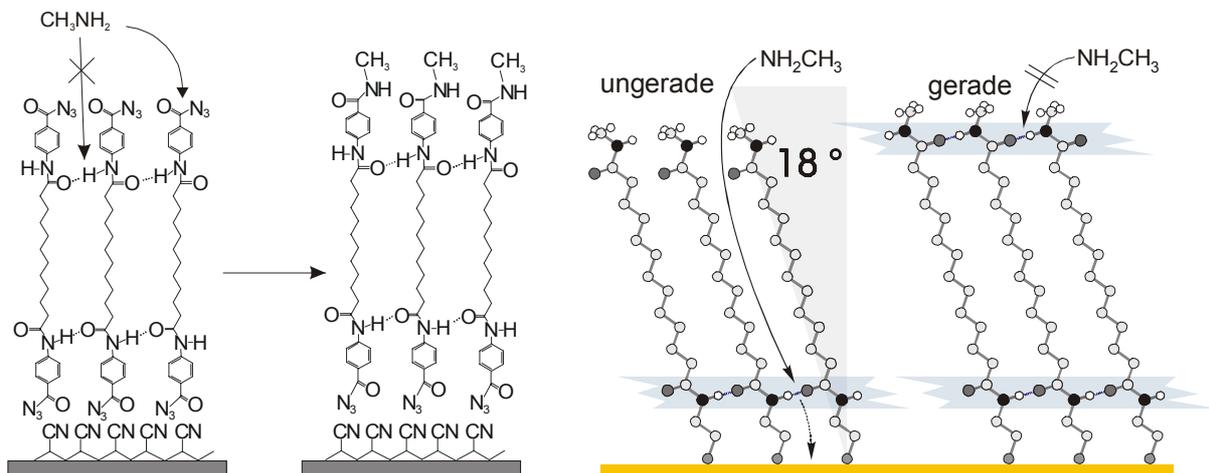


Abb.6: Diazido-Bolaamphiphilen auf Polyacrylamid (PAN) und odd-even Effekt

In einer Arbeit von Fudickar et al.²⁴ wurden Lücken in den SAM's aufgebaut (Abb.7). Hierzu wurden zuerst Porphyrine auf einen Goldträger physisorbiert und anschließend ein Diamid-Bolaamphiphil mit einer Thiol Ankergruppe durch self-assembly aufgebracht. Das Bolaamphiphil besetzte hier nur unbesetzte Plätze. Um die zuvor aufgelagerten Porphyrine entstanden Lücken, deren Wände durch die Amid-Wasserstoffbrücken eine hohe Formstabilität aufwiesen. Hier konnte experimentell gezeigt werden, daß ein passendes paramagnetisches Metallporphyrin-Tetrakation die Fluoreszenz des auf dem Grund der Lücke liegenden Porphyrins völlig löschte, während ein analoges, um 10 Å breiteres Porphyrin nicht in die Lücke eindringen konnte. Der gleiche Versuch wurde mit einer fluiden Membran ohne Amid-Wasserstoffbrücken durchgeführt, hier gelang es beiden Porphyrinen die Fluoreszenz zu löschen.

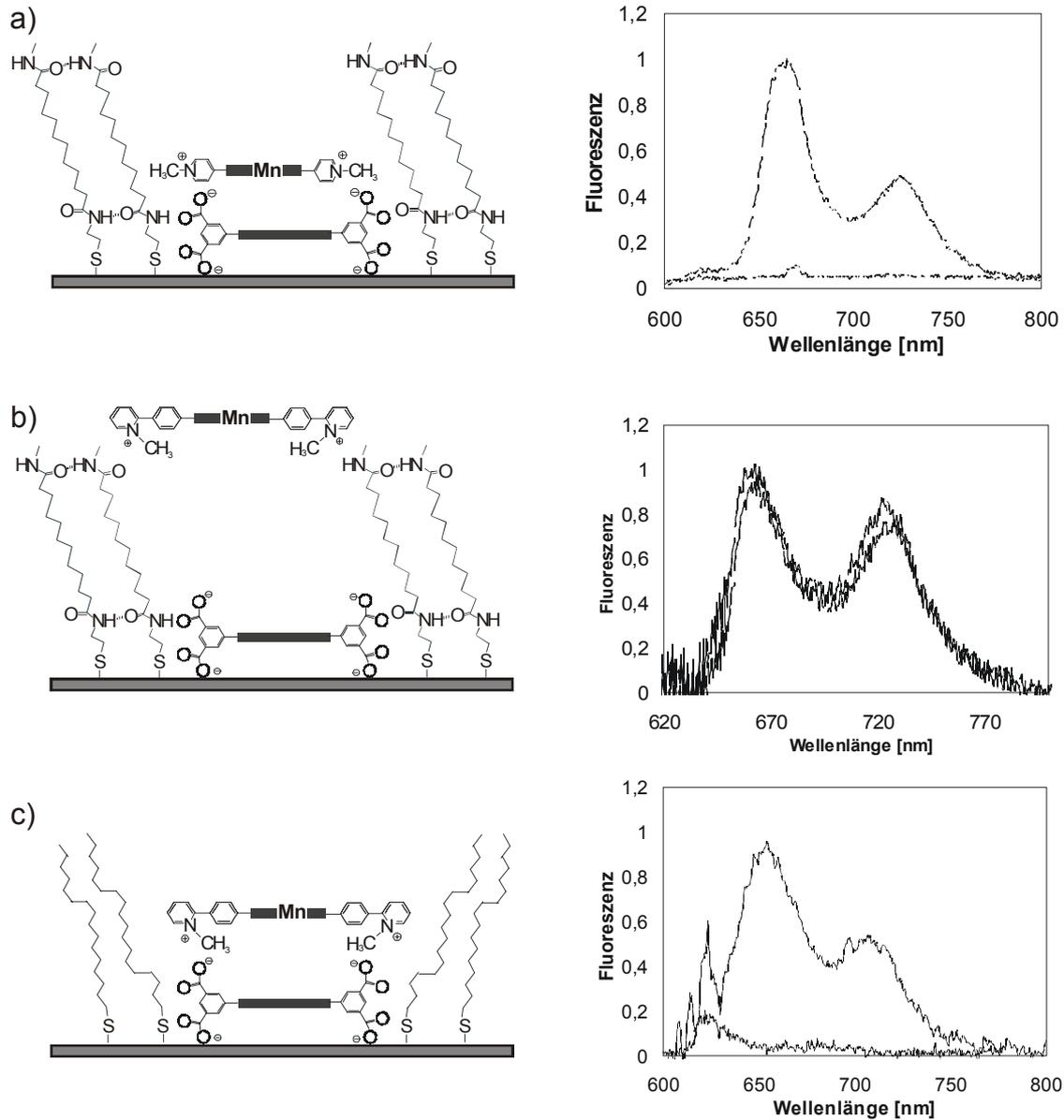


Abb.7: Vergleich der Größenselektivität von steifen (a und b) und fluiden (c) Lücken

Die steifen Lücken wiesen noch eine zweite Besonderheit auf. Durch ihre hohe Formstabilität waren die Lücken für das Metallporphyrin-Tetrakation schwerer zugänglich. Während bei der fluiden Lücke die Fluoreszenzlöschung in wenigen Sekunden erfolgte, brauchten die passenden Porphyrine in den steifen Lücken bis zu einer halben Stunde, um bis zu den am Grund der Lücke liegenden Porphyrinen zu wandern. Bei der fluiden Lücke fungierte die Membran als Lösungsmittel für das Metallporphyrin-Tetrakation und führte es schnell auf den Grund. Die steife Lücke erlaubte hingegen nur dann ein Hinabwandern, wenn das Gastporphyrin zufällig auf den Grund diffundierte. Dieser Prozeß ist sehr unwahrscheinlich und benötigte erheblich mehr Zeit.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, die formstabilen Membranlücken mit hydrophilen Ammoniumgruppen zu funktionalisieren. Zu diesem Zweck wurden in die Bolaamphiphile Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen eingeführt, welche von der wasserhaltigen Membranlücke aus aminiert werden sollten. Dabei wurde von der Vorstellung ausgegangen, daß die polaren wasserlöslichen Reagenzien, die dafür verwendet wurden, nur an den Kanten der Porphyrinlücken reagieren sollten. Die verbleibenden Doppelbindungen im Inneren der Membran würden intakt bleiben. Wenn dies gelänge, könnten die Wand-Substituenten, z.B. Ammoniumgruppen (bei pH 7), ein anionisches Porphyrin, oder ein anderes redox-aktives Molekül in der Membranlücke fixiert werden. Durch die Wahl der Position der Bolaamphiphil-Doppelbindung wäre es möglich, den Abstand des aufgelagerten Porphyrins zum Boden-Porphyrin genau einzustellen. Außerdem wäre das Boden-Porphyrin in einer stärker hydrophoben Umgebung, im Vergleich zu dem aufgelagerten Porphyrin, wodurch sich die Redoxpotentiale auch bei der Verwendung identischer Porphyrine unterscheiden würden (Abb.8).

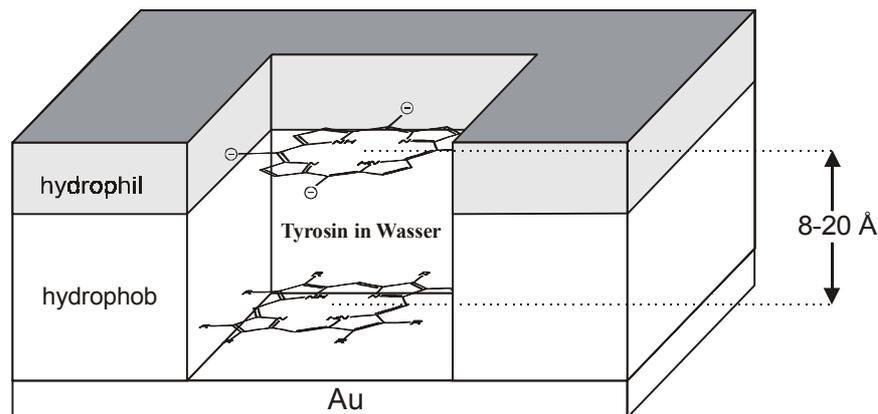


Abb.8: Modell eines nicht kovalent gebundenen Porphyrin-Heterodimers in einer steifen Membranlücke, die Wasser und redox-aktives Tyrosin enthält

Variationen des Abstands, der Membrandicke und der Polarität von zwei photoreaktiven Molekülen könnten auf diese Weise in einem drei Stufen self-assembly Prozedur und einen zusätzlichen Funktionalisierungsschritt ermöglicht werden.