

7. ADSORPTION UND KOADSORPTION VON DNA-BASEN

7.1 Orientierung der DNA-Basen an der Grenzfläche

Die Quecksilberelektrode wird schon lange Zeit als Arbeitselektrode in der Elektrochemie verwendet, da sie eine große Wasserstoffüberspannung und eine ideale Oberfläche besitzt sowie leicht zu handhaben ist. Ein großer Nachteil besteht jedoch darin, daß sich viele oberflächensensitive Methoden nur an Festkörperelektroden durchführen lassen. Damit sind für die Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt wichtige Informationen über die Struktur der adsorbierten Monoschicht nicht verfügbar, und die Orientierung der Moleküle ist nur indirekt über Methoden der Oberflächenspannung oder elektrochemische Messungen zugänglich, die jeweils ein Summensignal über die gesamte Oberfläche liefern.

Für die DNA-Basen, wie für andere Moleküle auch, wurde versucht, eine Hypothese für die Struktur des kondensierten Films aufzustellen. Dazu veröffentlichte Dryhurst in den späten 70er Jahren mehrere bekannte Arbeiten, darunter zum Uracil [93–95]. Aus Oberflächenspannungsmessungen ermittelte er einen Platzbedarf von $0.4\text{--}0.5\text{ nm}^2$ für ein Uracilmolekül im Film. Durch einen Vergleich mit der theoretisch benötigten Fläche schlug er eine „flach zu senkrecht“-Umorientierung der Moleküle während des Phasenübergangs vor, verbunden mit einer Stabilisierung des Films durch stacks-Wechselwirkungen zwischen den Basen. Als Berechnungsgrundlage wurde jedoch nicht die van-der-Waals-Fläche des einzelnen Moleküls verwendet, sondern ein diese Fläche locker einschließendes Rechteck.

Gegen diese Hypothese spricht, daß sich das Potential maximaler Adsorption in der Nähe des PZC befindet und sich während des Phasenübergangs nur wenig verschiebt, die Verschiebung bei einer so starken Dipoländerung wie der „flach zu senkrecht“-Umorientierung aber viel größer wäre. Wenn man zudem den eigentlichen van-der-Waals-Radius des Moleküls betrachtet, und auch die Fläche, die ein Molekül im Kristall einnimmt, so stimmen beide gut mit dem experimentell bestimmten Wert überein und lassen eher auf eine planare Anordnung im kondensierten Film schließen, wo eine laterale Stabilisierung (ähnlich wie im Kristall) über Wasserstoffbrücken erfolgt. Da Adsorbat-Adsorbat-stacks-Wechselwirkungen schon in der wäßrigen Lösung existieren, ist weiterhin schwer einzusehen, was die Triebkraft für die Kondensation der Moleküle zu einer geordneten Phase mit senkrechter Orientierung der Moleküle mit genau diesen stacks-Wechselwirkungen ist. Eine ausführliche Diskussion der angenommenen Hypothesen zur Orientierung der Moleküle in der kondensierten Phase findet sich in [104].

Für Thymin gehen Kinoshita et al. von einer planaren Orientierung in der kondensierten Phase aus [44] (im Gegensatz zu Uracil und Adenin!), ebenso wie de Levie [47]. In [56] liest man dagegen von einer „flach zu senkrecht“-Umorientierung beim Phasenübergang.

Auch bei vielen aromatischen Verbindungen wie Adenin [9, 75, 76, 78] oder Chinolin [149–151] wurden die Messungen als Übergang „flach zu senkrecht“ interpretiert.

Es wird deutlich, daß sich die Orientierung der Moleküle nur schwierig aus den elektrochemischen Daten ableiten läßt, und daß Methoden, die hier einen genaueren Einblick ermöglichen, dringend benötigt werden. Über die Orientierung in der nicht-kondensierten Phase gibt es noch weniger Informationen.

7.2 Thymin

Die im Kapitel 3.3 beschriebene Methode der invertierten Stromtransienten wurde auf das System Thymin/Quecksilber angewandt, um das Potential maximaler Adsorption zu bestimmen, und damit Informationen über die Orientierung der Moleküle zu erhalten. Dieses System zeichnet sich durch Polynukleation und somit ausreichend schnelle Nukleation während des Phasenübergangs aus. Andererseits ist die Keimbildung am Quecksilber (im Gegensatz zur Festkörperelektrode) trotzdem langsam genug, um nach erfolgtem Potentialsprung nicht mit der Doppelschichtumladung zu interferieren. In der Literatur finden sich zum Vergleich mit eigenen Messungen und für zusätzliche Informationen verschiedene Arbeiten über Phasenübergänge des Thymins [44–52, 54–56]. Die Bildung der kondensierten Phase kann über den gesamten Potentialbereich durch Messung der Stromtransienten verfolgt werden, mit anderen Worten, es ist ein ideales Beispielsystem für die Anwendung der oben genannten Methode.

7.2.1 Thymin in neutraler Lösung

Als erster Schritt wurde der PZC des reinen Leitelektrolyten NaClO_4 über Messungen der Doppelschichtkapazität ermittelt. Für 0.0005–0.01 molare Lösungen wurde das Minimum der Kapazitäts-Potential-Kurven (Gouy-Chapman-Minimum) bestimmt. Das gemessene Potential beträgt $E_{PZC}^0 = -0.960 \text{ V}$ (20 °C, 0.01 M NaClO_4 , vs. Ag/Ag^+). Dieser Wert weicht geringfügig vom Literaturwert von -0.967 V (25 °C, 0.1 M KClO_4) ab, der PZC wurde dort über das Elektrokapillaritätsmaximum bestimmt [152].

Im zweiten Schritt wurde die Kapazitäts-Potential-Kurve für den reinen Leitelektrolyten aufgenommen und integriert, um die Ladungs-Potential-Kurve zu erhalten. Dabei diente der vorher ermittelte PZC als Integrationskonstante.

Im dritten Schritt wurde die Kapazitäts-Potential-Kurve für die nichtkondensierte Phase des Thymins bei 27 °C aufgenommen (siehe Abbildung 7.1–(b)). Bei dieser Temperatur wird der kondensierte Film gerade noch nicht gebildet (die

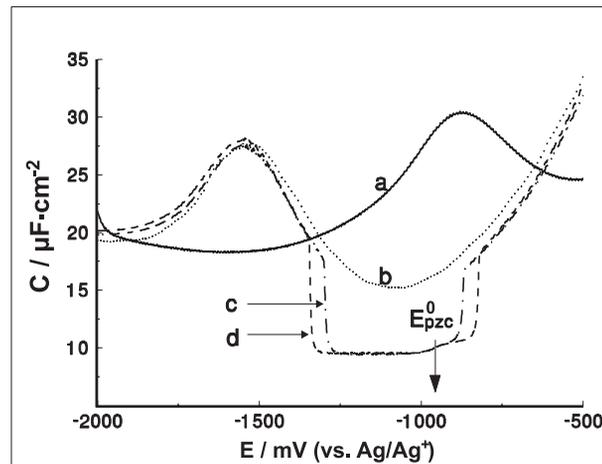


Abb. 7.1: Kapazitäts-Potential-Kurven (a) für den reinen Leitelektrolyten 0.1 M NaClO₄, pH=7, (b) 14 mmol Thymin und 0.1 M NaClO₄, 27 °C, (c) 24 °C, (d) 22 °C. Die Pitkanten zeigen die Filmauflösung in einem Scan-Experiment, bei dem das Startpotential in der Pitmitte liegt.

Kondensationstemperatur beträgt 26 °C). Die Kurve wurde integriert, um die Ladungs-Potential-Kurve der nichtkondensierten Phase zu erhalten. Ihre Lage im Ladungs-Potential-Diagramm ergibt sich dadurch, daß sie bei sehr kathodischem Potential mit der Kurve des Leitelektrolyten zusammenfällt.

Viertens wurden die Stromtransienten für den Übergang von der nichtkondensierten in die kondensierte Phase für verschiedene Sprungpotentiale E_f bei 24 °C gemessen (siehe Abbildung 7.2). Die Startpotentiale E_i an der kathodischen wie auch an der anodischen Pitkante lagen dabei so weit vom Pitrand entfernt, daß athermische Cluster den Phasenübergang nicht beeinflussen konnten.

Das Potential E_{cp} als dasjenige Potential, bei dem die Transienten ihre Form gerade von der bekannten Minimum-Maximum-Form zur invertierten Form ändern, wurde mit -1.090 V bestimmt. Zusammen mit dem Wert der Kapazität im Pitgebiet von $C=9.38 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (Abb. 7.1-(c)) läßt sich nun der Anstieg und die Lage der Ladungs-Potential-Kurve (c) in Abbildung 7.3 festlegen.

Experimentelle Einschränkungen bei der Aufnahme von Stromtransienten gibt es bei Meßtemperaturen, die relativ weit unter der Kondensationstemperatur

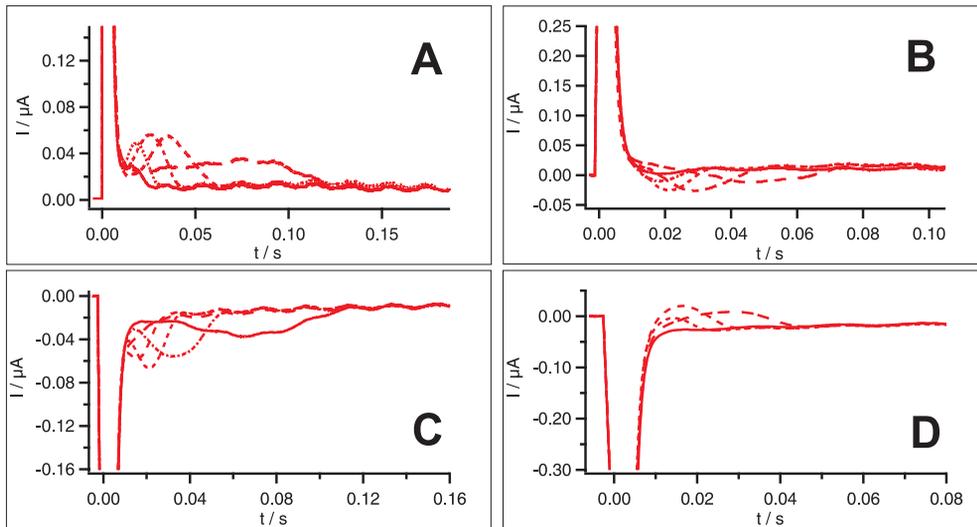


Abb. 7.2: Strom-Transienten 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, pH=7, 24 °C, **A**, **B**: Startpotential E_i -1.700 V, Sprungpotentiale E_f mit zunehmender Perforierung: **A**: -1.180 V, -1.160 V, -1.140 V, -1.120 V, -1.100 V **B**: -1.080 V, -1.070 V, -1.050 V, -1.030 V, -1.010 V, **C**, **D**: Startpotential E_i -0.500 V, Sprungpotentiale E_f mit zunehmender Perforierung: **C**: -1.000 V, -1.020 V, -1.040 V, -1.060 V, -1.080 V **D**: -1.090 V, -1.110 V, -1.140 V, -1.160 V

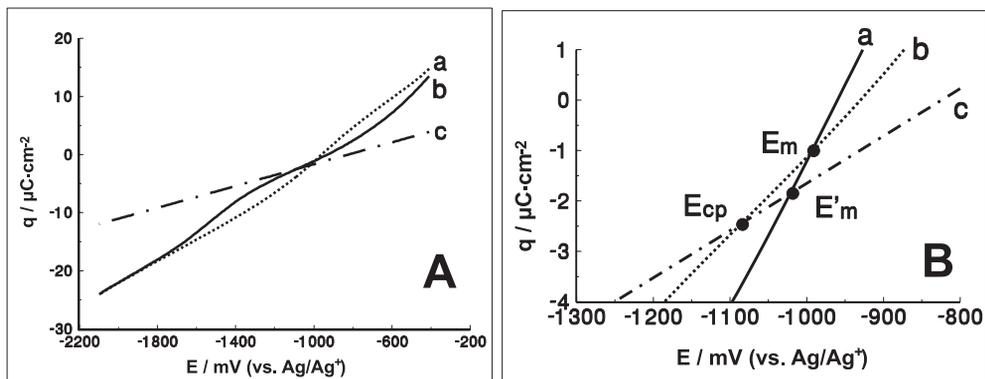


Abb. 7.3: **A**: Ladungs-Potential-Kurven für die entsprechenden Kapazitäts-Potential-Kurven in Abb. 7.1, (a) der reine Leitelektrolyt, (b) das Adsorbat im nicht-kondensierten Zustand, 27 °C, (c) das Adsorbat im kondensierten Zustand, 24 °C. **B**: Ausschnitt mit den charakteristischen Schnittpunkten der Kurven.

liegen. Die Kinetik der Filmbildung wird hier in der Pitmitte immer schneller, mit der Folge, daß sie nicht mehr lückenlos über den gesamten Kondensationsbe-

reich erfaßt werden kann. Im Bereich der Pitmitte mit der sehr schnellen Kinetik findet man in diesem Fall zwischen den beiden charakteristischen Transientenformen keinen exakten Übergang mehr, sondern nur noch einen exponentiell abfallenden Strom, vergleichbar mit der reinen Umladung der Doppelschicht. Im untersuchten Thymin-System war der Übergang zwischen den beiden Transientenformen bei 24 °C exakt erkennbar, bei tieferen Temperaturen bis 22 °C konnte E_{cp} noch mit einer akzeptablen Unsicherheit bestimmt werden. Dort lag ein Bereich von bis zu 30 mV zwischen den schnellsten auswertbaren Transienten vor und hinter E_{cp} . Es wurde angenommen, daß E_{cp} genau in der Mitte des nicht meßbaren Bereiches liegt, und so ein Wert für dieses Potential abgeschätzt werden konnte. Die ermittelten Potentiale PZC, E_m , E_{cp} für Thymin in neutraler Lösung sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tab. 7.1: Potentiale PZC, E_m und E_{cp} für verschiedene Adsorptionszustände im System 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, pH=7, gemessen vs. Ag/Ag⁺

Adsorbat	PZC	E_m	E_{cp}
Leitelektrolyt	-0.960 V	—	—
nichtkondensierte Phase	-0.930 V	-1.000 V	-1.000 V
kondensierte Phase 24 °C (anodische/kathodische Präpolarisation)	-0.816 V	-1.020 V	-1.090 V
kondensierte Phase 22 °C (kathodische Präpolarisation)	-0.825 V	-1.020 V	-1.085 V
kondensierte Phase 22 °C (anodische Präpolarisation)	-0.761 V	-1.050 V	-1.180 V

Position des PZC in den verschiedenen Phasen

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß sowohl in der nichtkondensierten als auch in der kondensierten Phase der PZC im Vergleich zum reinen Elektrolyten zu

positiveren Potentialen verschoben ist. Der Unterschied im PZC zwischen der nichtkondensierten und der kondensierten Phase des Thymins ist mit 114 mV vergleichbar mit dem Unterschied, der bei der Kondensation von Thymin in NaCl gefunden wurde [47]. Für dieses System schlug de Levie eine planare Anordnung des Thymins in der kondensierten Phase vor. In dem Fall wäre der Dipol der Thyminmoleküle parallel zur Grenzfläche orientiert und würde daher keinen Beitrag zum Nettodipolmoment liefern.

Andererseits erfordert eine Verschiebung des PZC zu positiven Potentialen aber ein positives Nettodipolmoment als Summe der Dipolbeiträge des Adsorbates minus der Dipolbeiträge der von der Grenzfläche verdrängten Wassermoleküle. Wenn man nun annimmt, daß die Orientierung des Thymins in der nichtkondensierten und in der kondensierten Phase ähnlich ist (keine 90° Drehung), bedeutet dies aber, daß das positive Nettodipolmoment nur durch die Verdrängung von Wassermolekülen, die im reinen Elektrolyten am PZC mit dem negativen Ende an der Grenzfläche orientiert sind, zustande kommt [25].

Zwei Möglichkeiten sind nun denkbar, wie Thymin im ungeordnet adsorbierten Zustand angeordnet sein kann, so daß daraus ein positives Nettodipolmoment nach Gleichung 2.2 $\mu_{ges} = \mu_{Ads} - n \mu_{Wasser}$ resultiert. Einerseits kann Thymin flach auf der Elektrode liegen (Dipolbeitrag gleich Null) und dabei Wassermoleküle verdrängen, die hier ja einen negativen Dipolbeitrag liefern. Andererseits können die Moleküle mit dem negativen Ende des Dipols zur Elektrode gerichtet sein, und dabei nur einen Dipolbeitrag liefern, der kleiner als der des verdrängten Wassers ist.

Im Gegensatz zum Pyridin auf Au(111), wo die planare Orientierung des Adsorbates die Position des PZC in keiner Weise beeinflusst [132], spielt die Verdrängung negativ orientierter Wassermoleküle von der Grenzfläche im System Thymin/Quecksilber eine wesentliche Rolle für die Position des PZC. Aber nicht nur das Nullladungspotential sollte betrachtet werden, denn die Position des Potentials maximaler Adsorption E_m und seine Verschiebung mit dem Adsorbatzustand enthält zusätzliche Informationen für die Strukturdiskussion im Vergleich zu den PZC Daten.

Verschiebung des Potentials E_m mit dem Phasenübergang

Ein Unterschied zwischen den Potentialen maximaler Adsorption für den nicht-kondensierten Zustand ($E_m = -1.000$ V bei $1.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) und für den kondensierten Zustand ($E'_m = -1.020$ V bei $1.90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ist in Abbildung 7.3–B deutlich erkennbar. Diese durch den Phasenübergang bedingte Verschiebung des E_m in negative Richtung kann nur durch einen Wechsel der Orientierung der adsorbierten Moleküle während der Kondensation erklärt werden. Und es kann direkt gefolgert werden, daß der Nettodipolbeitrag der Thyminmoleküle im kondensierten Zustand positiver sein muß als im nichtkondensierten Zustand.

Aus dieser Information kann jedoch nicht entschieden werden, ob die adsorbierten Thyminmoleküle im nicht-kondensierten Zustand planar und im kondensierten Zustand leicht aufgerichtet, mit dem positiven Ende des Dipols zur Grenzfläche orientiert sind (Abb. 7.4–a), oder ob Thymin im nicht-kondensierten Zustand leicht aufgerichtet, mit dem negativen Ende des Dipols zur Grenzfläche und im kondensierten Zustand planar orientiert ist (Abb. 7.4–b). Beide Möglichkeiten haben ein positives Nettodipolmoment zur Folge. In Verbindung mit Bedeckungsgradmessungen [47] und den STM und SNIFTIRS-Messungen auf Au(111) [61] ist die zweite Vorstellung jedoch die wahrscheinlichere. Auf keinen Fall sind die Moleküle aber senkrecht, mit dem maximalen Dipolbeitrag, zur Elektrode orientiert. In diesem Fall wäre der Nettodipolbeitrag der Thyminmoleküle größer als der größte Nettodipol des Wassers an der Grenzfläche, und kein Potential maximaler Adsorption könnte gemessen werden.

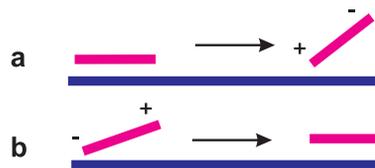


Abb. 7.4: Schematische Vorstellung zur Reorientierung der Thyminmoleküle während des Phasenübergangs. Beide Möglichkeiten a und b erklären eine Änderung des Dipolbeitrages zu einem positiveren Wert, wie sie im Experiment gefunden wurde.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 7.5 die positiven Partialla-

dungen des Thyminmoleküls dargestellt. Da der Thyminring nicht aromatisch ist, ändert sich bei einem Orientierungswechsel nach Abb. 7.4-b der Dipolbeitrag zu einem positiveren Wert.

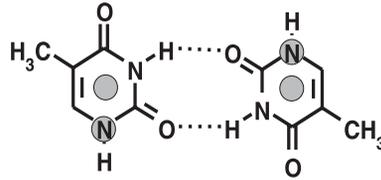


Abb. 7.5: Wasserstoffbrückenbindung zwischen Thyminmolekülen. Die elektrophilen Zentren des Moleküls sind grau unterlegt (nach [153]).

Abhängigkeit des Potentials E_m vom Präpolarisationspotential

Die Messungen bei 22 °C und kathodischer Präpolarisation ergeben einen Wert für $E_{cp} = -1.085$ V. Wenn man sich daran erinnert, daß dieser Wert abgeschätzt ist, kann man davon ausgehen, daß die Differenz von 5 mV zwischen den Potentialen E_{cp} bei 22 °C und 24 °C (und daher auch der Unterschied zwischen den PZCs) nicht signifikant ist.

Zu einem überraschenden Ergebnis führt jedoch die Analyse der Einfachpotentialsprungmessungen bei 22 °C mit einem Präpolarisationspotential E_i an der anodischen Pitkante. Unter diesen Bedingungen wurde ein Wert für $E_{cp} = -1.180$ V abgeschätzt, der ungefähr 100 mV negativer liegt als das entsprechende Potential, das für die kathodische Präpolarisation erhalten wurde. Entsprechend wird der PZC in die positive Richtung verschoben zu -0.761 V, und E_m in die negative Richtung (siehe Abbildung 7.6). Wie kann dieser Unterschied erklärt werden? Offensichtlich kann der Grund nur im Auftreten einer zusätzlichen, metastabilen oder kinetisch gehemmten Phase bestehen. Sonst würde das Vorhandensein von zwei verschiedenen PZCs auf eine Abhängigkeit der Orientierung der Moleküle im kondensierten Film von den Startbedingungen hindeuten. Es wird daher vorgeschlagen, daß das Dissoziationsgleichgewicht des Thymins eine wichtige Rolle spielt.

Bei einer Temperatur von 24 °C befindet sich der PZC der nicht-kondensierten Phase in der Nähe der anodischen Pitkante: Bei allen Sprungpotentialen E_f „sehen“ die Moleküle nur die negativ geladene Elektrodenoberfläche. Aufgrund der Nähe zur Kondensationstemperatur ist die gesamte Kinetik bei 24 °C langsam, entsprechend haben am anodischen Startpotential E_i adsorbierte Thyminanionen genug Zeit, am Sprungpotential E_f zu desorbieren. Daraus folgt, daß bei dieser Temperatur das Potential maximaler Adsorption E_m (und entsprechend der PZC) für sowohl kathodische als auch anodische Präpolarisation das gleiche ist.

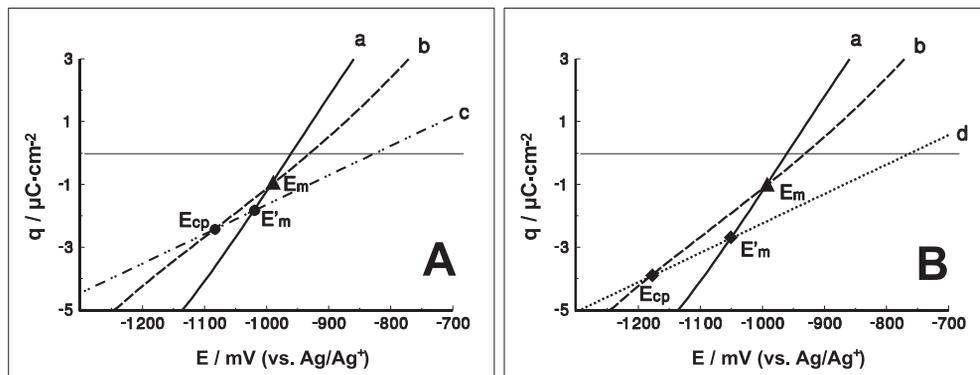


Abb. 7.6: Ausschnitt aus den Ladungs-Potential-Kurven für 14 mmol Thymin und 0.1 M NaClO₄, pH=7, Kondensation bei 22 °C, mit den Schnittpunkten der Kurven E_{cp} , E_m , E'_m . **A:** kathodische Präpolarisation, **B:** anodische Präpolarisation. (a) reiner Leitelektrolyt, (b) Adsorbat im nicht-kondensierten Zustand, (c) Adsorbat im kondensierten Zustand.

Eine andere Situation findet man bei 22 °C, wo in Abhängigkeit vom Präpolarisationspotential unterschiedliche PZCs und Potentiale maximaler Adsorption E_m bestimmt wurden. Unter diesen Bedingungen liegt der PZC der nicht-kondensierten Phase innerhalb des Pitgebietes, und die gesamte Kondensationskinetik ist in der Pitmitte schneller als bei 24 °C. Die Verschiebung des E_m bei anodischer Präpolarisation kann folgendermaßen erklärt werden: Bei einem Startpotential an der positiven (anodischen) Pitkante befindet sich neben den neutralen Thyminmolekülen eine bestimmte Menge von Thyminanionen an der Elektrode. Am Sprungpotential findet die Filmbildung dann so schnell statt,

daß die Zeit für die Anionen nicht ausreicht zu desorbieren. Deshalb kann der kondensierte Film eine bestimmte Menge von Thyminanionen enthalten. In einem solchen Film führen die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Anionen sowie zwischen der negativ geladenen Elektrode und den Anionen zu einer erhöhten Energie des adsorbierten Filmes. Infolgedessen wird das Potential maximaler Adsorption E_m , das ja der minimalen Energie des adsorbierten Filmes entspricht, zu negativeren Potentialen verschoben. Die abstoßende Kraft, die die Anionen von der Elektrode verdrängt, ist dort größer, und die Desorption der Anionen erfolgt dann so schnell, daß der gebildete Film nur aus neutralen Thyminmolekülen besteht. Der PZC ist entsprechend zu positiveren Potentialen verschoben.

Andererseits sind bei einem Startpotential an der kathodischen Seite des Pitgebietes keine Anionen an der Elektrode adsorbiert, die in den Film eingebaut werden könnten. In diesem Fall ist E_m nicht verschoben.

Im untersuchten Temperaturbereich liegt das Potential maximaler Adsorption E_m sowohl in neutraler als auch in basischer Lösung bei negativeren Werten, verglichen mit dem PZC des reinen Elektrolyten. Das bedeutet jedoch, daß die organischen Moleküle am Potential E_m eine negativ geladenen Oberfläche „sehen“. Da die Adsorptionenthalpie am Potential E_m ihr Minimum besitzt, wird deutlich, daß die neutralen Thyminmoleküle, nicht jedoch die Thyminanionen, den kondensierten Film bilden.

Aus den Messungen kann man schließen, daß die Zusammensetzung des kondensierten Thyminfilmes in neutraler Lösung von den Startbedingungen abhängt, da bei anodischen Potentialen eine bestimmte Zahl von Thyminanionen adsorbiert ist. Die Anionen werden in den kondensierten Film eingebaut und verursachen eine Verschiebung des E_m in negative Richtung.

7.2.2 Thymin in basischer Lösung

Diese Erklärung wird durch Experimente in basischer Lösung unterstützt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tab. 7.2: Potentiale PZC , E_m und E_{cp} für verschiedene Adsorptionszustände im System 14 mmol Thymin, 0.1 M $NaClO_4$, $pH=10$, gemessen vs. Ag/Ag^+

Adsorbat	PZC	E_m	E_{cp}
Leitelektrolyt	-0.925 V	—	—
nichtkondensierte Phase	-0.846 V	-1.090 V	-1.090 V
kondensierte Phase 22 °C (kathodische Präpolarisation)	-0.561 V	-1.090 V	-1.090 V
kondensierte Phase 22 °C (anodische Präpolarisation)	-0.540 V	-1.100 V	-1.120 V
kondensierte Phase 20 °C (kathodische Präpolarisation)	-0.561 V	-1.090 V	-1.090 V
kondensierte Phase 20 °C (anodische Präpolarisation)	-0.445 V	-1.160 V	-1.270 V

Die Messungen erfolgten bei $pH=10$. Aufgrund des pK_S -Wertes ist das Verhältnis von Thyminanionen zu neutralen Thyminmolekülen in basischer Lösung größer als in neutraler Lösung.

Bei höheren pH -Werten ist das Kondensationsgebiet kleiner als in neutraler Lösung (Abb. 7.7), während die Kondensationstemperatur unverändert bleibt. Verglichen mit der neutralen Lösung (Abb. 7.1) fällt auf, daß die kathodische Pitkante sich bei gleichen Potentialen befindet, während die anodische Pitkante deutlich zu negativeren Potentialen verschoben ist.

Ein strenger Vergleich zwischen dem Temperaturverhalten von Thymin in neutraler und basischer Lösung ist nicht durchführbar, weil die Kondensationskinetik im Basischen langsamer ist. Dies zeigte sich neben den abgerundeten Pitkanten in Abb. 7.7 darin, daß der Phasenübergang bei 22 °C in basischer Lösung über den gesamten Kondensationsbereich verfolgt werden konnte, wäh-

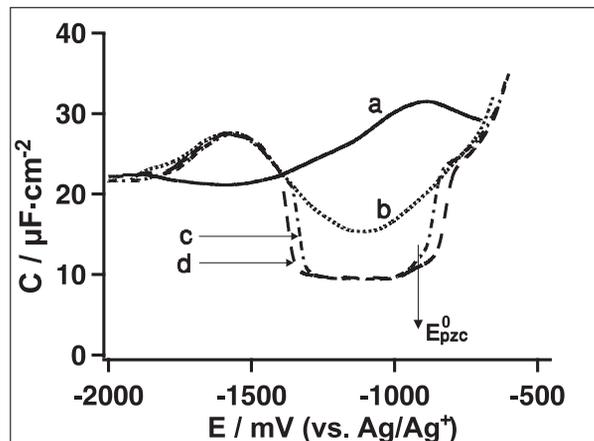


Abb. 7.7: Kapazitäts-Potential-Kurven (a) für den reinen Leitelektrolyten 0.1 M NaClO₄, pH=10, (b) 14 mmol Thymin und 0.1 M NaClO₄, 27 °C, (c) 24 °C, (d) 22 °C. Die Pitkanten zeigen die Filmauflösung in einem Scan-Experiment, bei dem das Startpotential in der Pitmitte liegt.

rend in neutraler Lösung die experimentell erreichbare Zeitauflösung nicht mehr ausreichte, um die schnellen Stromtransienten in der Pitmitte messen zu können. Der PZC für den reinen basischen Elektrolyten liegt mit $E_{PZC}^0 = -0.925 \text{ V}$ 35 mV positiver als der PZC in neutraler Lösung. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der in [152] beschriebenen pH-Verschiebung. Im Gegensatz zur neutralen Lösung, wo sich der PZC des reinen Elektrolyten innerhalb des Pitgebietes befindet, liegt er in basischer Lösung bei einer Temperatur von 24 °C im metastabilen Gebiet, beziehungsweise bei 22 °C an der anodischen Pitkante. Nur bei 20 °C liegt er im Pitgebiet.

Temperatureinfluß auf die Reorientierung

Über die Messung invertierter Stromtransienten wurde wieder das Potential maximaler Adsorption E_m bestimmt. Unabhängig von der Temperatur findet man für $E_m = -1.090 \text{ V}$, wenn das Startpotential E_i an der kathodischen Pitkante liegt (Abb. 7.8–A). Die Potentiale E_{cp} , E_m und E'_m stimmen hier überein. Man kann daraus schlußfolgern, daß keine Umorientierung der Moleküle während des Phasenübergangs stattfindet, im Gegensatz zu den Messungen in neutraler Lö-

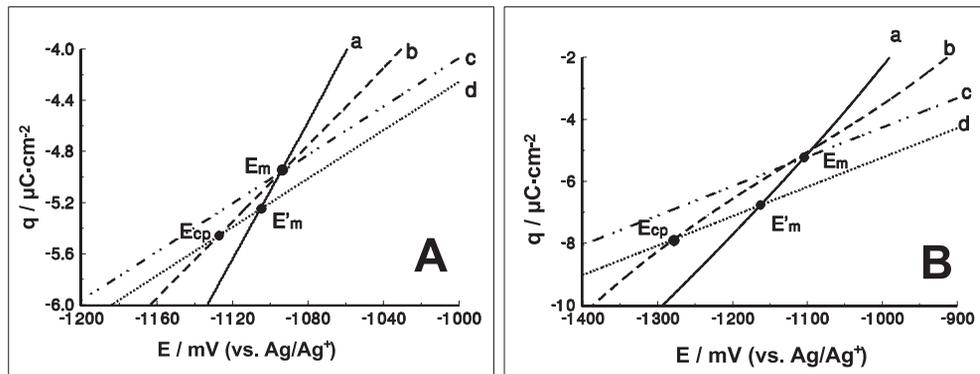


Abb. 7.8: Ausschnitt aus den Ladungs-Potential-Kurven für 14 mmol Thymin und 0.1 M NaClO₄, pH=10, mit den Schnittpunkten der Kurven E_{cp} , E_m , E'_m , (a) reiner Leitelektrolyt, (b) Adsorbat im nicht-kondensierten Zustand bei 27 °C. **A:** Kurven für den kondensierten Zustand bei 22 °C, (c) mit kathodischer und (d) mit anodischer Präpolarisation, **B:** Adsorbat im kondensierten Zustand bei anodischer Präpolarisation (c) bei 22 °C, (d) bei 20 °C

sung, wo eine Reorientierung nachgewiesen wurde. Sobald der Potentialsprung jedoch von der anodischen Pitkante aus erfolgt, unterscheiden sich die Potentiale E_m und E_{cp} deutlich. Eine Umorientierung während des Phasenübergangs findet unter diesen Bedingungen auch in basischer Lösung statt.

Je mehr sich die Meßtemperatur der Sprungexperimente der Kondensationstemperatur nähert, desto kleiner wird der Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen, bis er bei der Kondensationstemperatur völlig verschwindet und die Phasen ineinander übergehen. Je weniger sich aber die Dichten der „gasförmigen“ und der kondensierten Phase voneinander unterscheiden, desto kleiner wird auch ein möglicher Reorientierungseffekt der Moleküle während des Phasenübergangs ausfallen. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß in der basischen Thyminlösung (kathodisches Startpotential) keine Umorientierung der Moleküle mehr experimentell detektierbar war. Dieses Ergebnis widerspricht also nicht der festgestellten Reorientierung in neutraler Lösung. Bei Messungen mit anodischem Startpotential wird die Differenz zwischen E_{cp} und E_m mit sinkender Temperatur deutlich größer (bei 22 °C 20 mV Differenz, bei 20 °C schon 110 mV). Der Temperatureinfluß auf die Reorientierung ist also stärker, wenn

man ein anodisches Startpotential wählt. Der Temperatureinfluß wird weiterhin in Kapitel 6 diskutiert. Dort näher beschriebene Formen von Stromtransienten hängen stark von der Reorientierung der Moleküle ab, so daß ein gefundener Einfluß der Temperatur auf die Transientenform nicht überrascht.

Anionen an der anodischen Pitkante

Auf den ersten Blick scheint sich die Zusammensetzung des kondensierten Films in basischer Lösung nicht von der in neutraler Lösung zu unterscheiden, wenn der Potentialsprung von der kathodischen Seite aus erfolgt. Allerdings liegt der PZC des reinen Elektrolyten und der nicht-kondensierten Phase in basischer Lösung bei positiveren Potentialen als in neutraler Lösung! Als Folge davon besitzt die Grenzfläche am gleichen Potential -1.090 V in basischer Lösung eine negativere Ladung als in neutraler Lösung. Anders ausgedrückt ist die negative Oberflächenladung am Potential E_m in basischer größer als in neutraler Lösung. Allein aufgrund der höheren Anzahl von Thyminanionen in basischer Lösung ist deren Oberflächenkonzentration in der Nähe des Nullladungspotentials entsprechend größer als in neutraler Lösung. Diese adsorbierten Thyminanionen sind der Grund für die Verschiebung des Potentials E_m zu einer mehr negativ geladenen Grenzfläche bei basischem pH-Wert. Die Anionen destabilisieren die kondensierte Phase durch ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung. Das Energieminimum des Films wird erst bei entsprechend negativerem Potential erreicht, wo die Menge der adsorbierten Anionen verschwindend klein ist.

Die Position der kathodischen Pitkante wird nicht vom pH-Wert beeinflusst. Es ist auch unwahrscheinlich, daß bei einem Präpolarisationspotential von -1.700 V eine größere Anzahl von Thyminanionen adsorbiert ist.

Was geschieht nun an der anodischen Pitkante? Die anodische Pitkante wird in basischer Lösung zu negativeren Potentialen verschoben. An dieser Kante ist die Konzentration an Anionen bedeutend größer als in neutraler Lösung. Nach einem Sprung von dort zu einem Potential ins Pitgebiet hinein sind (neben den Neutralmolekülen) immer noch relativ viele Anionen adsorbiert. Aus elektrosta-

tischen Betrachtungen folgt, daß oberhalb einer kritischen Anzahl von Anionen im kondensierten Film dieser aufgrund der abstoßenden Kräfte instabil wird. Daher verschiebt sich die Pitkante zu einem negativeren Potential, an dem diese kritische Anzahl unterschritten wird und ein Phasenübergang stattfinden kann. Der Wert für E_m wird mit sinkender Temperatur zu negativeren Potentialen verschoben. Bei 22 °C wurde E_m mit -1.090 V bestimmt, bei 20 °C hingegen mit -1.160 V (Abb. 7.8–B). Der Grund dafür ist die schnellere Bildung des Filmes bei tieferer Temperatur, und die entsprechend kürzere Zeit, die für die Desorption der Thyminanionen zur Verfügung steht.

7.3 Adenin

Die Methode der invertierten Transienten zur Bestimmung des Potentials maximaler Adsorption wurde auf die zu Thymin komplementäre DNA-Base Adenin angewandt. Auch im Adeninsystem ist die Nukleation einerseits ausreichend schnell, andererseits langsam genug, um den Phasenübergang über das gesamte Pitgebiet mit Stromtransienten verfolgen zu können.

Die Adsorption von Adenin sowie Phasenübergänge an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt waren der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [71, 73–81]. In [76] wurde gefolgert, daß Adenin am Quecksilber in der „gasförmigen“ Phase parallel und in der kondensierten Phase senkrecht zur Grenzfläche orientiert sind. STM Untersuchungen an verschiedenen Festkörperelektroden beschreiben in Abhängigkeit vom Substrat unterschiedliche Orientierungen der Moleküle. Auf MoS₂ bildet Adenin ein über Wasserstoffbrücken stabilisiertes Netzwerk, während auf Au(111) über stacks-Wechselwirkungen verbundene polymerähnliche Ketten gefunden wurden [154, 155]. Die Anordnung der Adeninmoleküle hängt offensichtlich vom Substrat ab. Allerdings ist zu bemerken, daß diese Versuche nicht in einer elektrochemischen Umgebung durchgeführt wurden, und es bis jetzt keinen Beweis für einen Phasenübergang erster Ordnung von Adenin auf Au(111) gibt.

Adenin adsorbiert beträchtlich stärker als Thymin und bildet daher schon bei entsprechend niedrigeren Konzentrationen einen kondensierten Film. Dies wird belegt durch Untersuchungen von Kinoshita et. al., die am Elektrokapillaritätsmaximum eine freie Standardadsorptionenthalpie ΔG^0 von -18.53 kJ/mol für Adenin fanden, jedoch nur -14.89 kJ/mol für Thymin [44]¹. Die größere Grenzflächenaktivität des Adenins korreliert mit dem größeren n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log P$) als Kenngröße der Lipophilie, sowie der geringeren Löslichkeit verglichen mit Thymin.

Für die Untersuchungen wurde eine 2 mmolare Adenininlösung benutzt. Diese besitzt mit 26 °C die gleiche Kondensationstemperatur wie eine 14 mmolare Thyminlösung. Alle Messungen wurden in neutraler Lösung ($\text{pH}=7$) durchgeführt. Die Vorgehensweise entspricht der im Abschnitt 7.2.1 beschriebenen. Kapazitäts-Potential-Kurven für die Adeninlösung ober- und unterhalb der Kondensationstemperatur sind in Abbildung 7.9–A dargestellt.

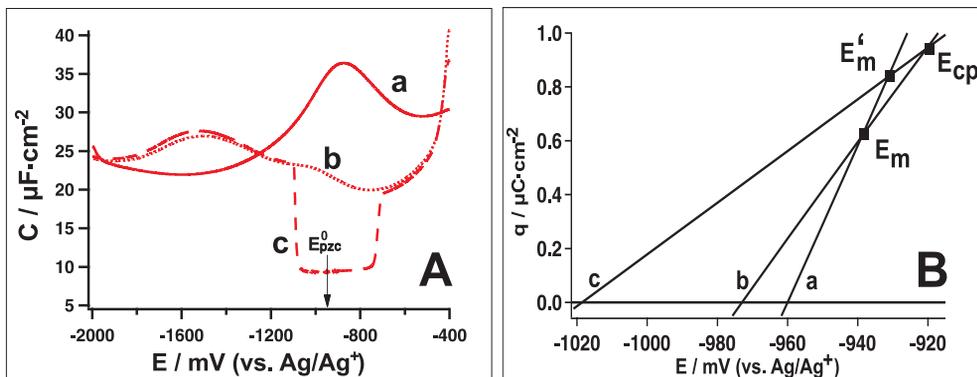


Abb. 7.9: A: Kapazitäts-Potential-Kurven (a) reiner Leitelektrolyt 0.1 M NaClO_4 , $\text{pH}=7$, (b) 2 mmol Adenin und 0.1 M NaClO_4 , 27 °C, (c) 22 °C. Die Pitkanten zeigen die Filmauflösung in einem Scan-Experiment, bei dem das Startpotential in der Pitmitte liegt. **B:** Ausschnitt aus den Ladungs-Potential-Kurven für die entsprechenden Kapazitäts-Potential-Kurven in Abb. A, mit den Schnittpunkten der Kurven E_{cp} , E_m , E'_m .

Die Messung der Stromtransienten erfolgte bei 22 °C, wie auch bei den entspre-

¹ bestimmt nach dem Frumkin-Modell, nach dem Gitter-Gas-Modell fand Retter $\Delta G^0 = -13.7$ kJ/mol für Adenin [79]

chenden Experimenten zum Thymin. Bei dieser Temperatur ist eine lückenlose Messung der Transienten über den gesamten Kondensationsbereich noch möglich. Bei tieferen Temperaturen kommt als experimentelle Einschränkung wieder zum Tragen, daß die Kinetik des Phasenübergangs immer schneller wird und somit die Transienten nicht mehr über das ganze Pitgebiet verfolgt werden können. Bei höheren Temperaturen als 22 °C war andererseits ein Phasenübergang in den Transienten nicht mehr erkennbar. Die Kinetik des Phasenübergangs wird dann aufgrund der Nähe zur Kondensationstemperatur so langsam, daß sie mit Messungen von Stromtransienten nicht mehr verfolgt werden kann.

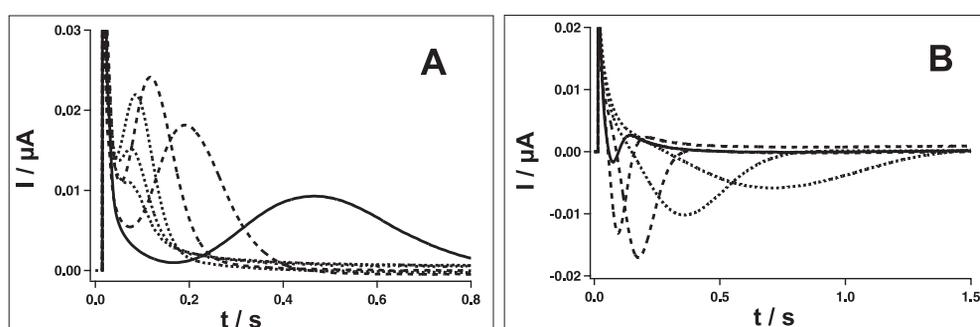


Abb. 7.10: Strom-Transienten 2 mmol Adenin, 0.1 M NaClO₄, pH=7, 22 °C, **A**, **B**: Startpotential E_i -1.400 V, Sprungpotentiale E_f mit zunehmender Perforierung: **A**: -1.020 V, -1.000 V, -0.980 V, -0.960 V, -0.940 V, -0.935 V **B**: -0.910 V, -0.880 V, -0.840 V, -0.800 V, -0.760 V

Recht gut erkennbar ist der „einfache Oszillationstransient“ in Abbildung 7.10-B beim Sprungpotential von -0.910 V (durchgezogenen Linie). Die Form dieses Transienten deutet auf zweierlei hin, wie in Kapitel 6 näher erläutert wird, erstens kann dieser als Beweis dafür angesehen werden, daß eine Reorientierung der Moleküle während des Phasenübergangs notwendigerweise erfolgt, zweitens muß die Adsorption aktivierungskontrolliert sein.

Man findet außerdem, daß die Thymin-Kondensation nach kürzerer Zeit (0.01–0.1 s) abgeschlossen ist als die Kondensation des Adenins (0.1–1 s).

Das Potential $E_m = -0.932$ V wurde über die Auswertung der Transientenformen bestimmt. In [81] wurde dieses Potential für eine 3 mmolare Lösung mit

-0.990 V bestimmt. Der Unterschied zwischen den beiden Werten liegt in den etwas variierenden experimentellen Bedingungen, wie der verwendeten Adeninkonzentration und der Temperatur. Für Thymin wurde eine Temperaturabhängigkeit der Reorientierung gefunden, so daß man einen solchen Effekt auch bei Adenin erwarten kann.

Für den Anstieg der Ladungs-Potential-Kurve der kondensierten Phase wurde eine Kapazität im Pitgebiet von $C=7.40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ zugrunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 dargestellt. Die Ladungs-Potential-Kurven in Abbildung 7.9–B wurden, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, erstellt.

Tab. 7.3: Potentiale PZC, E_m und E_{cp} für verschiedene Adsorptionszustände im System 2 mmol Adenin, 0.1 M NaClO₄, pH=7, gemessen vs. Ag/Ag⁺

Adsorbat	PZC	E_m	E_{cp}
Leitelektrolyt	-0.960 V	—	—
nichtkondensierte Phase	-0.975 V	-0.939 V	-0.939 V
kondensierte Phase 22 °C (kathodische Präpolarisation)	-1.019 V	-0.932 V	-0.920 V
kondensierte Phase 22 °C (anodische Präpolarisation)	-1.009 V	-0.935 V	-0.930 V

Verglichen mit dem reinen Leitelektrolyten sind der PZC sowohl der nicht-kondensierten als auch der kondensierten Phase zu negativeren Potentialen verschoben (Thymin: zu positiveren Potentialen!). Die Verschiebung zwischen dem PZC der nicht-kondensierten und dem PZC der kondensierten Phase beträgt 44 mV und ist damit deutlich kleiner als beim Thymin (114 mV). Die Verschiebung des PZC zwischen reinem Leitelektrolyten und der nicht-kondensierten Phase ist mit 15 mV auch nur halb so groß wie beim Thymin. Man erkennt außerdem, daß in der nicht-kondensierten Phase das Potential maximaler Adsorption E_m , wie auch E_{cp} , bei positiveren Potentialen als der PZC liegen (Thymin:

bei negativeren Potentialen!). Dieser Trend setzt sich für die kondensierte Phase fort.

Die Verschiebung des PZC in die negative Richtung durch Adenin im ungeordnet adsorbierten Zustand kann wieder mit Hilfe der Dipolbeiträge nach Gl. 2.2 interpretiert werden: der Dipolbeitrag des Adenins muß negativer sein als die Summe der Dipolbeiträge des verdrängten Wassers. Folglich muß Adenin mit dem negativen Ende des Dipols zur Elektrode ausgerichtet sein.

Verschiebung des Potentials E_m mit dem Phasenübergang

Ein deutlich erkennbarer Unterschied zwischen den Potentialen E_m und E_{cp} in Abbildung 7.9-B läßt darauf schließen, daß während der Kondensation eine Reorientierung der Moleküle an der Elektrodenoberfläche stattfindet. Die Differenz der Potentiale ist aber sichtlich kleiner als in der Thyminlösung, und das Dreieck im Ladungs-Potential-Diagramm zwischen E_m , E_{cp} und PZC ist von geringerer Größe. Daher kann man davon ausgehen, daß sich die Orientierung im Falle des Adenins weniger stark ändert.

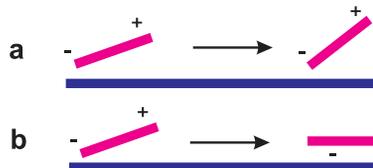


Abb. 7.11: Schematische Vorstellung zur Reorientierung der Adeninmoleküle während des Phasenübergangs. Beide Möglichkeiten a und b erklären eine Änderung des Dipolbeitrages zu einem negativeren Wert, wie sie im Experiment gefunden wurde.

Folgt man der selben Argumentation wie beim Thymin, so kann man schließen, daß der Nettodipolbeitrag für die adsorbierten Moleküle, sowohl in der nicht-kondensierten als auch in der kondensierten Phase, negativer ist als der Dipolbeitrag der verdrängten Wassermoleküle. Diese Änderung des Nettodipolmoments zu einem negativeren Wert kann wieder auf zwei verschiedene Arten erklärt werden. Wenn die Adeninmoleküle in der nicht-kondensierten Phase etwas angekippt, mit dem negativen Ende des Dipols an der Elektrode adsorbiert

sind, führt ein Aufrichten der Moleküle während des Phasenübergangs zu einem negativeren Dipolmoment (Abb. 7.11–a).

Andererseits ist, wie im Falle des Thymins, eine laterale Stabilisierung des Films über Wasserstoffbrücken denkbar. Dazu müssen die Moleküle im nicht-kondensierten Zustand ebenfalls etwas geneigt, mit dem negativen Ende des Dipols zur Elektrodenoberfläche orientiert sein. Bei einer planaren Orientierung in der kondensierten Phase können die aromatischen Ringelektronen dann mit der Elektrode wechselwirken (Abb. 7.11–b). Da keine Untersuchungen mit anderen Methoden zu diesem Problem vorliegen, kann eine wahrscheinlichere Variante jedoch nicht angegeben werden.

Zur Illustration der schematischen Lage der Moleküle in Abb. 7.11 sind in Abb. 7.12 die partiell negativ geladenen Zentren des Adenins gezeigt.

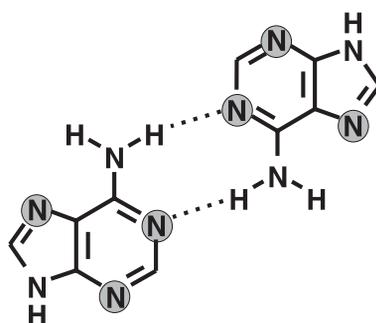


Abb. 7.12: Wasserstoffbrückenbindung zwischen Adeninmolekülen. Die nukleophilen Zentren des Moleküls sind grau unterlegt (nach [153]).

Abhängigkeit des Potentials E_m vom Präpolarisationspotential

Adenin besitzt einen ähnlichen pK_S -Wert wie Thymin, so daß man davon ausgehen kann, daß auch hier bei anodischer Präpolarisation Anionen an der Elektrode adsorbiert sind. Tatsächlich erhält man, wenn man die Einfachpotential-sprünge bei der gleichen Temperatur, aber mit anodischem Präpolarisationspotential durchführt, mit -0.930 V einen Wert für E_{cp} , der sich um 10 mV von den Messungen mit kathodischer Präpolarisation unterscheidet. Das Potential

maximaler Adsorption E_m ist entsprechend um 3 mV zu negativerem Potential verschoben (Thymin: 30 mV).

Der PZC der nicht-kondensierten Phase befindet sich mitten im Pitgebiet, d. h. an der anodischen Pitkante „sehen“ die Moleküle eine positiv geladene Oberfläche. Neben den neutralen Adeninmolekülen sind, wie schon beim Thymin beschrieben, auch Anionen adsorbiert, die aufgrund ihrer elektrostatischen Abstoßung die Stabilität des Filmes schwächen. Die minimale Adsorptionsenergie findet man daher bei einem negativeren Potential E_m , an dem die Anionen von der Grenzfläche verdrängt wurden.

Im Falle des Adenins ist jedoch außerdem zu beachten, daß sich beim Phasenübergang das Nettodipolmoment zu einem *negativeren* Wert ändert! Einerseits ist ein *negativeres* Potential notwendig, um adsorbierte Anionen von der Grenzfläche zu verdrängen und den Film dadurch zu stabilisieren (was gleichbedeutend ist mit einer Verschiebung von E_m in die negative Richtung). Gleichzeitig bedeutet das Anlegen dieses negativen Potentials aber auch eine Destabilisierung des Films, da sich ja wie erwähnt beim Phasenübergang das Nettodipolmoment in die negative Richtung ändert. Letzteres sollte einer Verschiebung von E_m in die negative Richtung genau entgegenwirken.

Da die Kinetik des Phasenübergangs beim Adenin langsamer ist als beim Thymin, haben die Anionen mehr Zeit zu desorbieren und ihr destabilisierender Einfluß sollte eigentlich eine geringere Rolle als beim Thymin spielen. Dies zeigt sich unter anderem darin, daß die Differenz von 10 mV zwischen den Potentialen E_{cp} bei anodischer und kathodischer Präpolarisation deutlich kleiner ist als die entsprechende Differenz für Thymin (100 mV). Die experimentell gefundene Verschiebung des E_m in die negative Richtung bei einem anodischen Präpolarisationspotential bestätigt die Argumentation im Falle des Thymins, daß bei diesem Startpotential Anionen an der Elektrode adsorbiert sind.

7.4 Uracil

Phasenübergänge des Uracils am Quecksilber wurden in der Vergangenheit ausführlich untersucht [23, 56, 78, 93–106]. Wie schon in Abschnitt 7.1 dargestellt ist, wurde gerade am Beispiel Uracil diskutiert, ob die Moleküle in der kondensierten Phase senkrecht zur Quecksilberoberfläche (wie anfangs angenommen wurde) oder planar orientiert sind, wovon heute ausgegangen wird [104].

In-situ STM Studien auf Au(111) und Au(100) zeigen, daß Uracil im physisorbierten, kondensierten Zustand ein zweidimensionales Netzwerk von planar orientierten Molekülen bildet, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind [110, 111]. Diese Struktur ist unabhängig vom Substrat und ähnelt der im dreidimensionalen Kristall. Auf die gleiche Struktur eines planaren Netzwerkes der Moleküle wird in STM Untersuchungen auf Molybdädisulfid und HOPG geschlossen [156, 157]. Dabei unterscheiden sich die Strukturen der kondensierten Filme von Uracil und Thymin nicht voneinander. Da sich Uracil und Thymin an Festkörperelektroden sehr ähnlich verhalten, ist dies auch an der Quecksilberelektrode zu erwarten.

Es wurde wiederum die Methode der invertierten Stromtransienten angewandt, um das Potential maximaler Adsorption E_m zu bestimmen. Die Filmbildung kann auch für Uracil an der Quecksilberelektrode sehr gut mittels Stromtransienten über den gesamten Potentialbereich des Pitgebietes verfolgt werden. Verglichen mit den beiden anderen Basen ist Uracil weniger grenzflächenaktiv und adsorbiert schwächer, was in der freien Adsorptionenthalpie sichtbar wird, aber auch im logP-Wert und der Löslichkeit (Tabelle 2.1). Wandlowski fand nach dem Frumkin-Modell eine Adsorptionenthalpie von $\Delta G^0 = -13.0$ kJ/mol, nach dem Gitter-Gas-Modell $\Delta G^0 = -10.5$ kJ/mol [100]².

Die verwendete Uracilkonzentration betrug 20 mmol. Diese Lösung hat eine Kondensationstemperatur 15 °C. Es wurde bei neutralem pH-Wert (pH=7) gemessen.

Das Potential maximaler Adsorption wurde nach der in Abschnitt 3.3 beschrie-

² Brabec fand nach dem Frumkin-Modell $\Delta G^0 = -12,54$ kJ/mol [94]

benen Schrittfolge bestimmt. In Abbildung 7.13-A sind die Kapazitäts-Potential-Kurven für Uracil in der nicht-kondensierten und der kondensierten Phase zu sehen. Hier fallen deutlich die runden Pitkanten auf, das Pitgebiet ist längst nicht so scharf begrenzt wie bei Thymin. Die Kapazität im Pitgebiet beträgt $C=9.00 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und ist damit so groß wie auch im Thyminsystem.

Eine mögliche Erklärung für die abgerundeten Pitkanten besonders auf der anodischen Seite des Pitgebietes könnte in einer kinetischen Hemmung des Phasenübergangs bestehen. Dies wird aber ausgeschlossen, da die Stromtransienten zeigen, daß der Phasenübergang von Thymin und von Uracil nach der gleichen Zeit abgeschlossen ist (ca. 5-30 ms). Eine andere Erklärung wäre, daß Uracil aufgrund der fehlenden Methylgruppe in der kondensierten Phase nicht ganz so starr an der Grenzfläche adsorbiert ist wie Thymin. Dann können die Moleküle in gewissem Maße mit ihrer Orientierung dem Potential folgen, und während des Phasenübergangs kommt es nicht zu einer so starken Reorientierung der Moleküle, wie sie im Thyminsystem gefunden wurde.

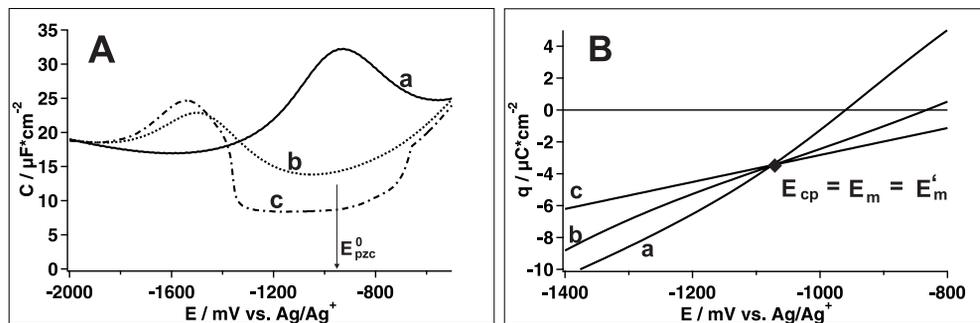


Abb. 7.13: **A:** Kapazitäts-Potential-Kurven (a) reiner Leitelektrolyt 0.1 M NaClO₄, pH=7, (b) 20 mmol Uracil und 0.1 M NaClO₄, 16 °C, (c) 5 °C, kathodische Präpolarisation. **B:** Ausschnitt aus den Ladungs-Potential-Kurven für die entsprechenden Kapazitäts-Potential-Kurven in Abb. A, mit dem Schnittpunkt der Kurven $E_{cp}=E_m=E_m'$.

Bei der Meßtemperatur von 9 °C ist eine Verfolgung des Phasenübergangs über den gesamten Kondensationsbereich möglich. Bei tieferen Temperaturen wird die Kinetik des Phasenübergangs schneller, so daß der Phasenübergang in der

Pitmitte nicht mehr durch Stromtransienten detektiert werden kann. Transienten, die über das gesamte Pitgebiet gemessen wurden, sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Man erkennt, daß der Strom schon nach weniger als 0.01 s auf Null abgefallen ist.

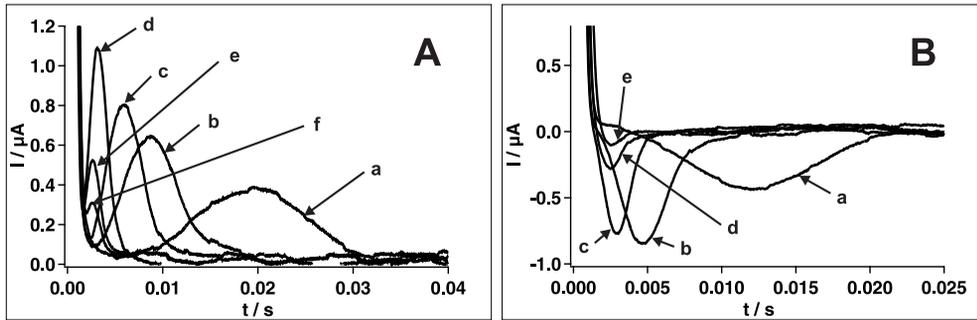


Abb. 7.14: Strom-Transienten 20 mmol Uracil, 0.1 M NaClO₄, pH=7, 9 °C, Startpotential E_i -1.500 V, Sprungpotentiale E_f **A:** (a) -1.250 V, (b) -1.220 V, (c) -1.200 V, (d) -1.150 V, (e) -1.100 V, (f) -1.085 V **B:** (e) -1.060 V, (d) -1.050 V, (c) -1.000 V, (b) -0.950 V, (a) -0.900 V

Es wurden nur Transienten mit kathodischer Präpolarisation aufgenommen, Messungen mit dem Startpotential an der anodischen Pitkante ergaben keine auswertbaren Transienten. Da die pK_S -Werte für Uracil und Thymin gleich sind, kann man davon ausgehen, daß auch im Uracil-System an der anodischen Pitkante Anionen adsorbiert sind. Nach einem Potentialsprung mit anodischer Präpolarisation bleibt den Anionen wenig Zeit, um zu desorbieren. Daher können sie die Kondensation stark beeinflussen. Aus den Transientenformen wurde $E_{cp} = -1.070$ V ermittelt. Die Ergebnisse der Auswertung nach Abschnitt 7.2.1 sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

In den Ladungs-Potential-Kurven in Abbildung 7.13-B erkennt man, daß die Potentiale E_{cp} und E_m den gleichen Wert besitzen, wie es auch in der basischen Thyminlösung bei hoher Temperatur gefunden wurde. Das heißt aber, daß die Uracil-Moleküle bei dieser Temperatur keiner Umorientierung während des Phasenübergangs unterliegen. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß bei tieferen Temperaturen nicht doch eine Reorientierung meßbar ist, denn diese ist

Tab. 7.4: Potentiale PZC , E_m und E_{cp} für verschiedene Adsorptionszustände im System 20 mmol Uracil, 0.1 M NaClO₄, pH=7, gemessen vs. Ag/Ag⁺

Adsorbat	PZC	E_m	E_{cp}
Leitelektrolyt	-0.960 V	—	—
nichtkondensierte Phase	-0.833 V	-1.078 V	-1.078 V
kondensierte Phase 9 °C (kathodische Präpolarisation)	-0.666 V	-1.075 V	-1.070 V

temperaturabhängig. Das Ergebnis ist auch in Übereinstimmung mit der These, daß die Uracilmoleküle mit ihrer Orientierung dem Potential in gewissem Ausmaß kontinuierlich folgen.

Das Potential E_m liegt bei einem negativeren Wert als der PZC der Uracil-Lösung. Für die Orientierung der Moleküle heißt das, daß sie in der nichtkondensierten Phase ähnlich wie Thymin an der Elektrode orientiert sind, also entweder planar, oder leicht angekippt, mit dem negativen Ende des Dipols zur Elektrode gerichtet.

Bei einem Vergleich der Potentiale maximaler Adsorption E_m der kondensierten Phase für die neutralen Lösungen von Thymin (3.45 D) und Uracil (4.6 D) in vergleichbarer Konzentration stellt man fest, daß der Wert für Uracil 35 mV kathodischer liegt als der für Thymin (Tabelle 7.6). Nach Gleichung 2.2 ist der Gesamtdipolbeitrag aus der Summe des Dipolbeitrags von Uracil minus der Summe der Dipolbeiträge der durch Uracil verdrängten Wassermoleküle größer als bei Thymin. Das kann entweder dadurch zustande kommen, daß Uracil in der kondensierten Phase nicht völlig planar adsorbiert ist, so daß der Dipolanteil größer als für Thymin wird. Oder die Uracilphase ist dichter gepackt, so daß pro Uracilmolekül mehr Wassermoleküle verdrängt werden als pro Thyminmolekül.

7.5 Koadsorption von Thymin und Adenin

Das in Kapitel 7.2 bestimmte positive Nettodipolmoment von Thymin während des Phasenübergangs läßt in Verbindung mit den Bedeckungsgradmessungen [47] und den STM und SNIFTIRS-Messungen auf Au(111) [61] auf eine Orientierung des Thymins, wie in Abbildung 7.4–b dargestellt, schließen. Die Moleküle sind dann im nicht-kondensierten Zustand leicht gekippt, mit dem negativen Ende des Dipols zur Grenzfläche, im kondensierten Zustand aber planar orientiert.

Für Adenin kann die wahrscheinlichere der in Abbildung 7.11 dargestellten Orientierungen an der Elektrode nicht angegeben werden, da ergänzende Messungen mit anderen Methoden nicht vorliegen. Würde aber die in Abbildung 7.11–b gezeigte Vorstellung zutreffen, wären die Moleküle im nicht-kondensierten Zustand etwas gekippt, mit dem negativen Ende des Dipols an der Elektrode, in der kondensierten Phase hingegen planar orientiert. Der kondensierte Film könnte in diesem Fall über Wasserstoffbrücken zwischen den Adeninmolekülen stabilisiert werden.

Sind die Moleküle in der kondensierten Phase tatsächlich planar orientiert, sowohl Adenin als auch Thymin, so könnte ein gemischter Film gebildet werden, der über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Diese Annahme sollte mit einer Lösung, die beide DNA-Basen enthält, überprüft werden. Da Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplementären Basen bekanntlich stabiler sind als zwischen Molekülen der gleichen Art [120], sollte eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Basen an der Grenzfläche gefunden werden. Ein derartiger Film mit gemischter Zusammensetzung besitzt eine größere Stabilität, die sich in einer höheren Kondensationstemperatur zeigt, verglichen mit der der Einzelsubstanzen.

Die bisher einzige Untersuchung zur Koadsorption von DNA-Basen wurde 1978 von Brabec veröffentlicht [158]. Hier wurden bei pH=8.0 Mischungen von nicht-komplementären DNA-Basen, wie Adenin in Gegenwart von 1,3-Dimethyluracil oder Uracil in Gegenwart von 1,3-Dimethyluracil, sowie von komplementären

DNA-Basen, wie Adenin und Uracil, untersucht. Das Mischungsverhältnis der Basen wurde so gewählt, daß entsprechend dem Verhältnis der freien Standardadsorptionseenthalpie ΔG^0 die Konzentration der Basen an der Elektrode 1:1 beträgt. Dieses Verhältnis (entsprechend einem 1:10.88 Verhältnis in der Lösung) wurde nicht variiert. Als Ergebnis wurde erhalten, daß Mischungen mit nicht-komplementären Basen einen Phasenübergang zeigen, und zwar bei nur unwesentlich höheren Konzentrationen, als für den jeweils reinen Stoff erforderlich ist. (Es zeigen nur Adenin oder Uracil einen Phasenübergang, nicht jedoch 1,3-Dimethyluracil.) Die zweite Komponente 1,3-Dimethyluracil hat nur einen geringen Einfluß. Im Gegensatz dazu gibt es keinerlei Anzeichen für einen kondensierten Film, wenn die Mischung aus den komplementären Basen Adenin und Uracil besteht, selbst dann nicht, wenn die Volumen-Konzentration um 30-40 Prozent größer ist, als für einen Phasenübergang der einzelnen Stoffe erforderlich ist. Die Autoren gehen von einer „flach zu senkrecht“ Umorientierung der adsorbierten Moleküle während des Phasenübergangs aus. Sie begründen den fehlenden Phasenübergang in der Mischung Adenin-Uracil mit einer Stabilisierung der nicht-kondensierten Phase durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den flach orientierten Molekülen. Wie aber in Kapitel 7.2 gezeigt wurde, trifft diese angenommene Orientierung zumindest für Thymin nicht zu.

In dieser Arbeit wurde die Kondensationstemperatur als Kriterium für das Verhältnis der Moleküle an der Grenzfläche gewählt. Wenn diese für zwei verschiedene Stoffe gleich ist, sollten die beiden Systeme trotz unterschiedlicher Volumen-Konzentrationen vergleichbar stark adsorbieren. Einer Thymin-Konzentration von 14 mmol entspricht eine Adenin-Konzentration von 2 mmol, die Kondensationstemperatur beträgt für beide Konzentrationen 26 °C.

Die Existenz eines aus beiden Basen zusammengesetzten kondensierten Films ist denkbar, da sich die Pitgebiete der Einzelsubstanzen unter den gewählten Bedingungen überschneiden. In Abbildung 7.15 ist dies deutlich erkennbar. Die Potentialbereiche sind für beide Stoffe etwas gegeneinander verschoben, überlappen aber über eine Breite von 200 mV. Das Pitgebiet des Adenins ist zu anodischeren Potentialen verschoben, und mit 350 mV ungefähr 125 mV schma-

ler als das des Thymins. Die Kapazität im Pitgebiet unterscheidet sich zwischen den beiden Molekülen: im Thyminfilm liegt sie bei $9.38 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, im Adeninfilm bei $7.40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

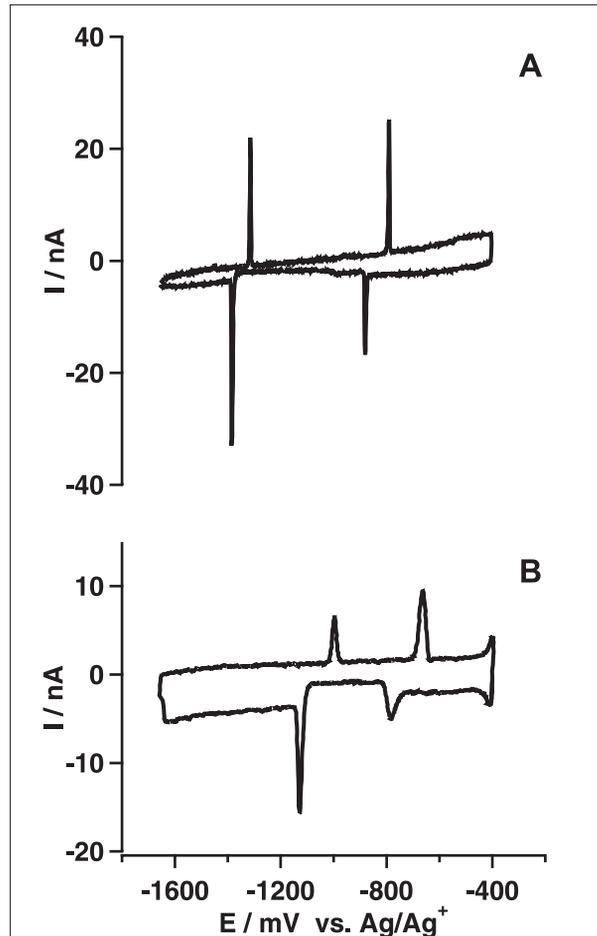


Abb. 7.15: Zyklovoltammogramm **A:** einer 14 mmol Thymin- und **B:** einer 2 mmol Adenininlösung. Man erkennt deutlich die überlappende, jedoch zueinander verschobene Lage beider Pitgebiete zwischen den Nadelpicks. 0.1 M NaClO₄, 10 °C, 50 mV/s.

Als unerwartetes, jedoch die Messungen in [158] bestätigendes Ergebnis, wurden in einer 1:1-Mischung (entsprechend den Kondensationstemperaturen) der beiden DNA-Basen Thymin und Adenin keine Hinweise auf einen Phasenübergang gefunden, auch wenn die Meßtemperatur auf 0.5 °C gesenkt wurde.

Daraufhin wurde die Zusammensetzung der Mischung so verändert, daß jeweils eine Komponente an der Grenzfläche im Überschuß vorliegt. Ab einem kritischen

Mischungsverhältnis konnte wieder ein Phasenübergang beobachtet werden. Das gilt für eine Thyminlösung mit Zusatz von wenig Adenin genauso wie für eine Adeninlösung mit Zusatz von wenig Thymin. Hierbei sind die Begriffe „Überschuß“ und „Unterschuß“ immer auf die Konzentration an der Grenzfläche und nicht auf die Volumen-Konzentration bezogen (Tab. 7.5).

In Abbildung 7.16 sind Kapazitäts-Potential-Kurven für Mischungen der DNA Basen dargestellt. Die Breite des Pitgebietes der Mischungen ist gegenüber der der reinen Basen deutlich reduziert, wobei in der Lösung mit der Überschußkomponente Thymin vor allem die anodische Pitkante betroffen ist, in der Lösung mit der Überschußkomponente Adenin hingegen die kathodische Pitkante. Die Unterschußkomponente verkleinert den Potentialbereich, in dem der kondensierte Film existieren kann.

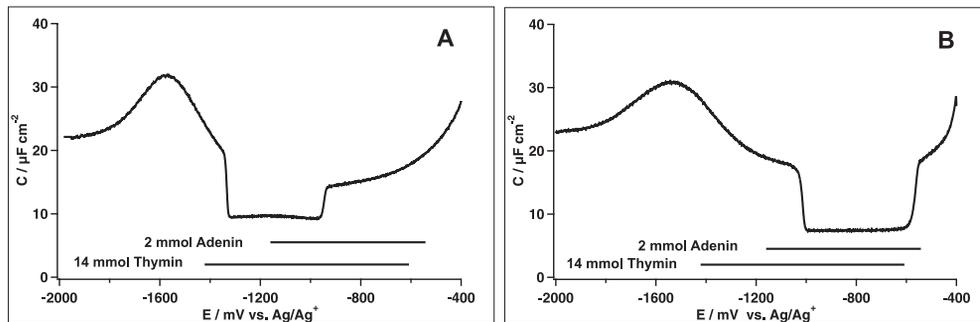


Abb. 7.16: Kapazitäts-Potential-Kurven für Mischungen der DNA Basen in 0.1 M NaClO_4 , 10°C : **A:** 14 mmol Thymin + 0.3 mmol Adenin, **B:** 2 mmol Adenin + 2 mmol Thymin. Zusätzlich ist die Breite des Pitgebietes der reinen Substanzen dargestellt (nicht der Wert der Kapazität im Pitgebiet!). Die zugesetzte Base ändert die Kapazität im Pitgebiet der Mischung nicht, obwohl sich die Werte für die reinen Stoffe voneinander unterscheiden. 80 Hz bei 3 mV Amplitude, Scan von -2.000 V bis -0.400 V, 10 mV/s

In allen Mischungen wurde die Kondensationstemperatur durch den Zusatz der zweiten Base erniedrigt. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der im Unterschuß vorliegenden Base und der Kondensationstemperatur ist deutlich erkennbar (Abbildung 7.17), jedoch nicht unbedingt linear. Ab einer Konzentration von mehr als 0.7 mmol Adenin in 14 mmol Thymin und einem Zusatz von mehr als 5 mmol Thymin zu 2 mmol Adenin konnte bei keiner Temperatur, die

in wässriger Lösung realisierbar ist, ein Phasenübergang mehr detektiert werden. Möglicherweise wird hier die Kinetik so langsam, daß sie mit der vorhandenen Apparatur nicht mehr verfolgt werden konnte.

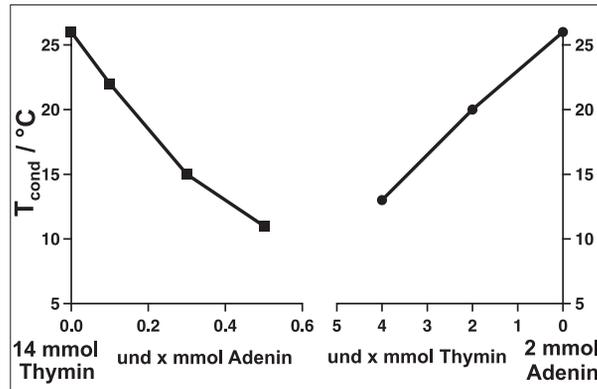


Abb. 7.17: Kondensationstemperaturen der Thymin/Adenin-Mischungen bei unterschiedlicher Zusammensetzung. Links: einer 14 mmol Thyminlösung wurde Adenin zugesetzt, Rechts: einer 2 mmol Adeninlösung wurde Thymin zugesetzt. Bei einem größeren zugesetzten Anteil der jeweiligen Komplementärbase als in der Darstellung konnte kein Phasenübergang mehr beobachtet werden.

Für die Lücke bei den Mischungskonzentrationen, in der keine kondensierte Phase gefunden werden konnte, gibt es neben der Erklärung von Brabec noch einen zweiten plausiblen Grund: eine Mischungslücke tritt auch auf, wenn die Wechselwirkungen zwischen den beiden verschiedenen Basen im kondensierten Film schwächer sind als zwischen den jeweils gleichen Molekülen. Dann wird auch die abnehmende Kondensationstemperatur in den Mischungen verständlich, die auf eine zunehmende Destabilisierung des Films hindeutet. Eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Komplementärbasen als zwischen den reinen Basen ist dann vorstellbar, wenn die beiden Moleküle an der Elektrode unterschiedlich orientiert sind, beispielsweise planar und gekippt. Ob diese Wechselwirkung attraktiver oder repulsiver Art ist, kann nicht unterschieden werden, ist für die Destabilisierung des Films aber nicht relevant.

Um herauszufinden, ob sich die Wechselwirkung im gemischten Adsorbat ändert, und damit zwischen den beiden Hypothesen unterscheiden zu können, wurde die

Methode zur Bestimmung von E_m (Kapitel 3.3) auf den kondensierten Film der Mischung angewandt. Das so bestimmte Potential E'_m für das gemischte Kondensat sollte zwischen den Werten für die reinen Kondensate liegen, wenn sowohl Thymin als auch Adenin in der kondensierten Phase die angenommene planare Orientierung besitzen, die eine laterale Stabilisierung über Wasserstoffbrücken ermöglicht, wie in Abbildung 7.18 gezeigt ist. Wenn es eine anziehende Wechselwirkung zwischen den „gasförmig“ adsorbierten Molekülen gibt, sollte analog das Potential E_m zwischen den E_m -Werten der Reinsubstanzen liegen.

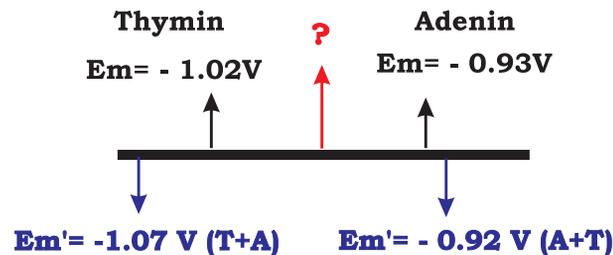


Abb. 7.18: Vergleich der Potentiale maximaler Adsorption für die adsorbierte (E_m) und die kondensierte Phase (E'_m) für Thymin und Adenin. Wenn beide Moleküle in der kondensierten Phase planar orientiert sind, sollte in einem gemischten Film aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken eine zusätzliche Stabilisierung des Films zu erwarten sein, sichtbar durch einen E_m -Wert, der zwischen denen der reinen Stoffe liegt. Das Experiment zeigt jedoch das Gegenteil.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7.5 dargestellt.

Für Konzentrationen der zugesetzten Base von mehr als 0.5 mmol Adenin bzw. 4 mmol Thymin waren aufgrund der verlangsamten Kinetik des Phasenübergangs keine Stromtransienten mit einer akzeptablen Auflösung mehr meßbar. Die Temperatur, bei der die Transienten gemessen wurden, hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab, die ja die Kondensationstemperatur beeinflusst. Dabei bewirkt eine tiefere Temperatur zwar eine stärkere Reorientierung der Moleküle, jedoch keine qualitative Änderung der Ergebnisse und wird daher in der folgenden Diskussion vernachlässigt.

Vergleicht man die Potentiale E_m und E'_m der Mischungen mit denen der rei-

Tab. 7.5: Mischungen Thymin und Adenin ($pH=7$): Kondensationstemperatur der Mischung, PZC der nicht-kondensierten und der kondensierten Phase, Potentiale E_{cp} , E_m , E'_m (alle vs. Ag/Ag^+), jeweils bei der Meßtemperatur bestimmt, in 0.1 M $NaClO_4$, kathodische Präpolarisation

Filmbildner	Kond.temp.	PZC (nicht-kond.)	PZC (kond.)	E_{cp}	E_m	E'_m	Meßtemp.
14 mmol Thymin	26 °C	-0.93 V	-0.825 V	-1.085 V	-1.000 V	-1.020 V	22 °C
14 mmol Thymin + 0.1 mmol Adenin	22 °C						
14 mmol Thymin + 0.3 mmol Adenin	15 °C	-0.865 V	-0.800 V	-1.200 V	-1.037 V	-1.063 V	13 °C
14 mmol Thymin + 0.5 mmol Adenin	11 °C						
2 mmol Adenin	26 °C	-0.975 V	-1.019 V	-0.920 V	-0.939 V	-0.932 V	22 °C
2 mmol Adenin + 2 mmol Thymin	20 °C	-0.986 V	-1.079 V	-0.885 V	-0.935 V	-0.920 V	8 °C
2 mmol Adenin + 4 mmol Thymin	13 °C						

nen Substanzen, so konnte in keiner Messung ein Hinweis auf die vermuteten anziehenden Kräfte zwischen den komplementären Basen gefunden werden.

Um diesen Fakt zu erklären, sollen zuerst die Messungen der 14 mmol Thyminlösung mit Zusatz von Adenin betrachtet werden. Enthält die Lösung nur Thymin, befindet sich E'_m negativ vom PZC. Durch den Phasenübergang wird E'_m zu noch negativerem Potential verschoben, und diese Verschiebung wird zusätzlich um 43 mV verstärkt, wenn der Lösung Adenin zugesetzt wurde. Der negative Shift von $E'_{m(\text{Thymin}+\text{Adenin})}$ gegenüber $E'_{m(\text{Thymin})}$ beschreibt die gegenüber der Reinsubstanz veränderten Eigenschaften des gemischten Films. Aus der Verschiebung folgt zum einen, daß Adenin im Potentialbereich der Kondensation tatsächlich an der Grenzfläche adsorbiert und der Film nicht nur aus Thyminmolekülen besteht. Andernfalls wäre E'_m unbeeinflusst. Allerdings ist die Menge an adsorbiertem Adenin eher gering, wie man aus der unveränderten Kapazität im Pitgebiet gegenüber der von reinem Thymin entnehmen kann. Wäre die adsorbierte Menge größer, müßte die Kapazität im Pit absinken, da sich die Werte der beiden Basen voneinander unterscheiden.

Zweitens folgt aus der Richtung der Verschiebung, daß die intermolekularen Kräfte zwischen Thymin und Adenin an der Grenzfläche schwächer sein müssen als zwischen den gleichen Molekülen. Am Potential E'_m als dem Potential mit der minimalen freien Energie der kondensierten Phase erreicht die kondensierte Monoschicht ihre größte Stabilität. Offensichtlich sind bei diesem Potential auch Adeninmoleküle adsorbiert, und zwar mit einem Dipolbeitrag, der sich zu dem des Thymins genau gegensätzlich verhält. Die Adeninmoleküle erhöhen aufgrund ihres negativen Dipolbeitrages die Energie des kondensierten Thyminfilms. Es wird also ein negativeres Potential benötigt, um sie von der Grenzfläche zu verdrängen und wieder den Zustand minimaler Energie des Films zu erreichen — das jedoch ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung des E'_m in negative Richtung. Adenin wirkt also als „störende“ Komponente, die den Thyminfilm destabilisiert. Diese die Stabilität des Films schwächende Koadsorption verhält sich analog zur Koadsorption von Neutrale Molekül und Anion des Thymins.

Der Adeninzusatz bewirkt auch in der „gasförmigen“ Phase einen negativen

Potentialshift von E_m , verglichen mit reinem Thymin. Dieser kann analog zur kondensierten Phase nur durch eine entsprechend schwächere Wechselwirkung zwischen den beiden Basen erklärt werden. Gleichzeitig bedeutet dies, daß weder in der „gasförmigen“ noch in der kondensierten Phase starke attraktive Wechselwirkungen zwischen den Basen auftreten.

Betrachtet man andererseits die Lösungen, die aus 2 mmol Adenin sowie einem Thyminzusatz unterschiedlicher Konzentration bestehen, so findet man, daß der positive Shift des Potentials maximaler Adsorption sowohl in der „gasförmigen“ als auch in der kondensierten Phase durch den Zusatz von Thymin verstärkt wird. In diesem Fall liegt Thymin als Unterschlußkomponente an der Grenzfläche vor, allerdings wiederum nur in solcher Konzentration, daß sich die Kapazität im Pitgebiet nicht ändert. Die Argumentation ist ähnlich wie im Fall der Thyminlösung mit Zusatz von wenig Adenin: Durch eine „störende“ Wechselwirkung zwischen Adenin und Thymin wird die Stabilität des Films vermindert, und daher das Potential maximaler Adsorption zu positiveren Potentialen verschoben, bei denen Thymin eher wieder von der Grenzfläche verdrängt wird. Adenin adsorbiert jedoch stärker als Thymin und ruft daher im Thyminfilm eine größere Störung hervor, als umgekehrt das schwächer adsorbierende Thymin im Adeninfilm. Dies äußert sich in den unterschiedlich starken Verschiebungen von E'_m von 43 mV (14 mmol Thymin + 0.3 mmol Adenin vs. 14 mmol Thymin) beziehungsweise 12 mV (2 mmol Adenin + 2 mmol Thymin vs. 2 mmol Adenin). Unabhängig davon, ob Adenin oder Thymin in der Lösung als Überschlußkomponente vorliegt, es wurde in allen Mischungen nur eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den beiden Basen in der Adsorbatschicht gefunden. In den Mischungen kommt es also zur Koadsorption, nicht aber zur Kokondensation. Nur die im Überschuß in der Mischung vorhandene Base bildet einen kondensierten Film an der Grenzfläche. Dieser wird durch die im Unterschuß vorhandene komplementäre Base erheblich gestört. Die jeweilige komplementäre Base nimmt dabei nicht an der Filmbildung teil, sondern destabilisiert im Gegensatz dazu den kondensierten Film.

Daraus kann man schließen, daß die beiden Basen an der Elektrode eine unter-

schiedliche Orientierung besitzen müssen: dann sind aus sterischen Gründen keine stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Komplementärbasen als zwischen den reinen Stoffen möglich, weder Wasserstoffbrückenbindungen noch stacks-Wechselwirkungen. Wenn man für Thymin von einer planaren Orientierung in der kondensierten Phase ausgeht, dann muß Adenin hier nicht flach, sondern in einer leicht angekippten Position angeordnet sein, so daß das negative Ende des Dipols zur Elektrode gerichtet ist. Für die Reorientierung des Adenins an der Grenzfläche trifft also die in Abbildung 7.11-a beschriebene Vorstellung zu. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß Thymin und Adenin im gemischten Film eine andere Orientierung einnehmen als in der jeweils reinen kondensierten Phase. In diesem Fall wäre es denkbar, daß Adenin im reinen Film doch planar auf der Elektrode adsorbiert, jedoch nicht im gemischten Film.

Die Interpretation der Messungen führt zu dem Schluß, daß die Thyminmoleküle in der kondensierten Phase planar an der Elektrode orientiert sind, die Adeninmoleküle hingegen gekippt, weshalb aus rein sterischem Grund keine Möglichkeit attraktiver Wechselwirkungen zwischen den komplementären Basen im kondensierten Film besteht. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Untersuchung der Koadsorption von Adenin und Uracil auf MoS_2 [154, 155], obwohl unterschiedliche Substrate und Meßumgebungen keinen direkten Vergleich zulassen. In beiden Fällen wurde jedoch kein wirkliches Kokondensat gefunden, sondern nur Regionen mit Monolagen der reinen Substanzen, in geordnetem wie auch in ungeordnetem Zustand. Da die Moleküle um das Nullladungspotential herum adsorbieren, das heißt an einer nahezu ungeladenen Oberfläche, ist dieses Ergebnis im Hinblick auf die Entstehung der DNA aus ihren einzelnen Bausteinen beachtenswert.

7.6 Koadsorption von Thymin und Uracil

Nachdem der Phasenübergang in einer Mischung zweier zueinander komplementärer DNA-Basen untersucht wurde, bietet sich der Vergleich mit einem System aus zwei nicht-komplementären Basen an. Thymin als Substanz mit einer deutlich erkennbaren Reorientierung während des Phasenübergangs wird beibehalten. Als nicht-komplementäre Base wird Uracil eingesetzt.

In den Untersuchungen von Brabec [158] zeigte sich, daß in einer 1:1 Mischung (bezüglich der ΔG^0 -Werte) zweier nicht-komplementärer Basen ein Phasenübergang stattfindet. Mischungen von Thymin und 1,3-Dimethyluracil sowie Adenin und 1,3-Dimethyluracil zeigen einen Phasenübergang schon bei Konzentrationen von Thymin und Adenin, die nur um ein geringes über denen liegen, die für eine Kondensation in der reinen Lösung nötig sind. Das heißt, daß der Einfluß der zweiten Base nur gering ist. Es ist jedoch zu beachten, daß die in den Mischungen verwendete nicht-komplementäre Base 1,3-Dimethyluracil als Einzelsubstanz keinen Phasenübergang zeigt.

Sofern die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche ähnlich ist, sollte die Mischung aus den beiden Basen Thymin und Uracil einen Phasenübergang zeigen. Die beiden ähnlich aufgebauten Moleküle sollten sich in der kondensierten Phase wenig störend beeinflussen, oder sogar attraktive Wechselwirkungen über die Wasserstoffbrücken zeigen. Die Kondensationstemperatur der Mischung würde in diesem Fall gegenüber der der Einzelsubstanzen gleichbleiben oder sogar ansteigen, und das Potential E_m würde in der Mitte zwischen den beiden Einzelsubstanzen liegen.

Für die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen zur Adsorption von Thymin und Adenin sollten auch die Uracillösung sowie die entsprechenden Mischungen eine Kondensationstemperatur von 26 °C haben. Die Kondensationstemperatur ist jedoch abhängig von der Konzentration, und die Uracilkonzentration kann nicht soweit erhöht werden, daß die Kondensationstemperatur der Lösung 26 °C beträgt. Die Sättigungskonzentration wäre dann überschritten. Daher wurde eine niedrigere Kondensationstemperatur gewählt: sie beträgt für eine 20 mmol

Uracillösung wie für eine 6.6 mmol Thyminlösung 15 °C. Auf diese Weise kann man wieder von einer vergleichbar starken Adsorption der beiden Moleküle an die Grenzfläche ausgehen.

Die charakteristischen Potentiale E_{cp} , E_m , die für eine 14 mmolare Thyminlösung bestimmt wurden, gelten nicht zwingend für eine 6.6 mmolare Lösung, da sie sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur abhängig sind. Daher wurden E_{cp} , E_m und E'_m für die 6.6 mmolare Thyminlösung neu bestimmt. Ein Vergleich der charakteristischen Potentiale für beide Thyminlösungen zeigt, daß der Reorientierungseffekt in der 6.6 mmolare Lösung kleiner ist, die Richtung der Reorientierung aber beibehalten wird.

Vergleicht man den Potentialbereich, in dem die Lösungen mit den Einzelmolekülen einen Phasenübergang zeigen, so ist in Abbildung 7.19 zu erkennen, daß die Pitgebiete genau übereinanderliegen. Die Werte der Kapazität im Pitgebiet sind mit $C=9.00 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ebenfalls gleich. Allerdings zeigt der Phasenübergang in der Uracillösung sowohl in der Filmbildung als auch in der Filmauflösung eine größere Hysterese. Dies wird besonders in den Zyklovoltammogrammen deutlich. Eine größere Hysterese bedeutet, daß die Keimbildung und die Filmauflösung für Uracil kinetisch mehr gehemmt sind als für Thymin.

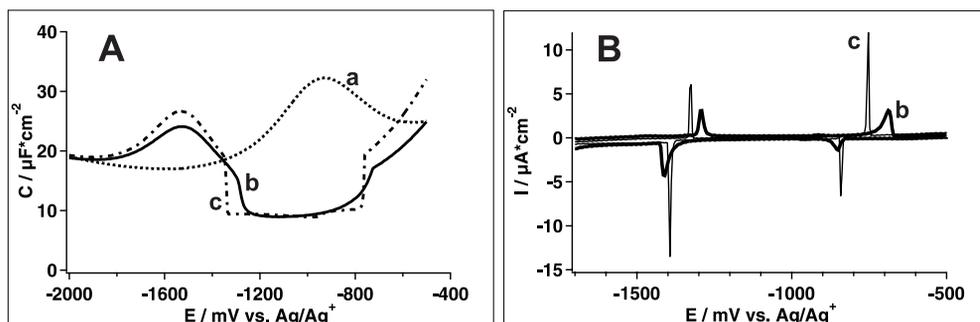


Abb. 7.19: **A:** Kapazitäts-Potential-Kurven (Scanexperiment mit kathodischem Startpotential, 10 mV/s) und **B:** Zyklovoltammogramme (50 mV/s) (a) reiner Leitelektrolyt 0.1 M NaClO_4 , (b) 20 mmol Uracil + 0.1 M NaClO_4 , (c) 6.6 mmol Thymin + 0.1 M NaClO_4 . Die Pitgebiete liegen genau übereinander, jedoch ist die Hysterese von Uracil größer. Bedingungen: 9 °C, pH=7

Alle Untersuchungen in den verschiedenen Mischungen wurden ebenso wie in den reinen Lösungen mit kathodischer Präpolarisation durchgeführt, denn im Uracil-System wird die anodische Pitkante stark durch die Adsorption von Anionen beeinflusst, die die Kondensation stören.

Tatsächlich konnte in der Mischung mit 1:1 Zusammensetzung entsprechend den Kondensationstemperaturen ein Phasenübergang beobachtet werden. Die Kondensationstemperatur liegt hier mit 4 °C weit unter der der Einzelsubstanzen (15 °C). Verändert man nun die Zusammensetzung, so daß an der Grenzfläche jeweils eine Komponente im Überschuß vorliegt, dann beobachtet man ebenfalls die Bildung eines kondensierten Films. Die Kondensationstemperatur liegt dabei immer unter der der Einzelsubstanzen (Abb. 7.20). Je kleiner der Zusatz der zweiten Base ist, umso mehr nähert sich die Kondensationstemperatur der der reinen Substanz.

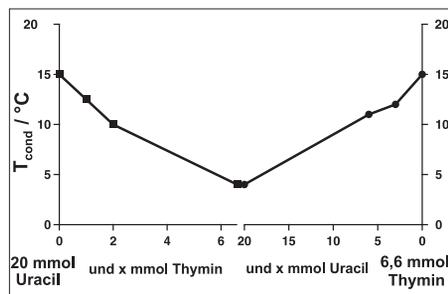


Abb. 7.20: Kondensationstemperaturen der Thymin/Uracil-Mischungen bei unterschiedlicher Zusammensetzung: Rechts: einer 6.6 mmol Thyminlösung wurden verschiedene Mengen Uracil zugesetzt, Links: einer 20 mmol Uracillösung wurden verschiedene Mengen Thymin zugesetzt. Die Kondensationstemperatur der Mischungen ist immer niedriger als die der Einzelsubstanzen.

Die Anwesenheit der zweiten Base in der Mischung hat nicht einfach eine Erhöhung der Konzentration von Thymin bzw. Uracil an der Grenzfläche (aufgrund der höheren Gesamtkonzentration der Lösung) zur Folge. Dann würde die Kondensationstemperatur der Mischungen über der der Einzelsubstanzen liegen. Da dies nicht der Fall ist, haben die beiden Basen an der Grenzfläche einen zusätzlichen Einfluß aufeinander. Eine sinkende Kondensationstemperatur ist gleich-

bedeutend mit einer Destabilisierung des kondensierten Films, wie sie auch im System Adenin-Thymin gefunden wurde.

Die Pitbreite verkleinert sich beim Zusatz der zweiten Base. Dieser Effekt ist aber deutlich kleiner als im Thymin/Adenin-System. Der Wert der Kapazität im Pitgebiet bleibt beim Zusatz der zweiten Base unverändert.

In den verschiedenen Mischungen wurde nach der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Schrittfolge mit Hilfe der invertierten Transienten das jeweilige Potential maximaler Adsorption bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengefaßt.

Betrachtet man die Uracillösung, der ein Teil Thymin zugesetzt wurde, so erkennt man, daß jeweils die Bildung der kondensierten Phase gegenüber dem reinen Uracil verzögert ist. Dieser Einfluß des Thymins ist sowohl an der kathodischen als auch an der anodischen Pitkante sichtbar (Abbildung 7.21). Die Auflösung des Films ist dagegen weniger beeinflusst, jedoch geht die Verschiebung der Pitkanten in die gleiche Richtung. Bei Zusatz von Thymin wird das Pitgebiet kleiner, das heißt es ist nur in einem kleineren Bereich thermodynamisch stabil. Zusätzlich wird die Hysterese der Filmbildung und der Filmauflösung umso breiter, je größer der Anteil der zugesetzten zweiten Base ist. Dies bedeutet eine zusätzliche kinetische Hemmung der Filmbildung und -auflösung. Das Potential maximaler Adsorption verschiebt sich mit steigendem Anteil von Thymin in Richtung des E_m -Wertes der reinen Thyminlösung (Tabelle 7.6).

Umgekehrt ist in einer Thyminlösung, der Uracil zugesetzt wurde, die Filmbildung bei einem Potentialscan mit kathodischem Startpotential und die Auflösung bei einem Scan mit anodischem Startpotential gegenüber reiner Thyminlösung nahezu unverändert. An der kathodischen Seite macht sich ein Zusatz von Uracil also nur wenig bemerkbar, wohl aber an der anodischen Seite des Pitgebietes. Besonders auf der anodischen, aber auch auf der kathodischen Seite sind die Pitkanten jeweils so verschoben, daß das Pitgebiet insgesamt kleiner wird (Abbildung 7.22). Zusätzlich wird die Hysterese zwischen der Filmbildung und der Filmauflösung durch das zugesetzte Uracil beeinflusst. Je größer der

Tab. 7.6: Mischungen Thymin und Uracil ($\text{pH}=7$): Kondensationstemperatur der Mischung, PZC der nicht-kondensierten und der kondensierten Phase, Potentiale E_{ep} , E_m , E'_m (alle vs. Ag/Ag^+), jeweils bei der Meßtemperatur bestimmt, in 0.1 M NaClO_4 , kathodische Präpolarisation

Filmbildner	Kond.temp.	PZC (nicht-kond.)	PZC (kond.)	E_{ep}	E_m	E'_m	Meßtemp.
6.6 mmol Thymin	15 °C	-0.876 V	-0.744 V	-1.075 V	-1.042 V	-1.049 V	9 °C
6.6 mmol Thymin + 3 mmol Uracil	13 °C	-0.860 V	-0.737 V	-1.092 V	-1.044 V	-1.053 V	8 °C
6.6 mmol Thymin + 6 mmol Uracil	11 °C	-0.862 V	-0.726 V	-1.104 V	-1.046 V	-1.058 V	6 °C
6.6 mmol Thymin + 20 mmol Uracil	4 °C						
20 mmol Uracil	15 °C	-0.833 V	-0.666 V	-1.070 V	-1.078 V	-1.075 V	9 °C
20 mmol Uracil + 1 mmol Thymin	13 °C	-0.842 V	-0.702 V	-1.055 V	-1.060 V	-1.059 V	8 °C
20 mmol Uracil + 2 mmol Thymin	10 °C	-0.854 V	-0.724 V	-1.046 V	-1.047 V	-1.047 V	5 °C
20 mmol Uracil + 6.6 mmol Thymin	4 °C						

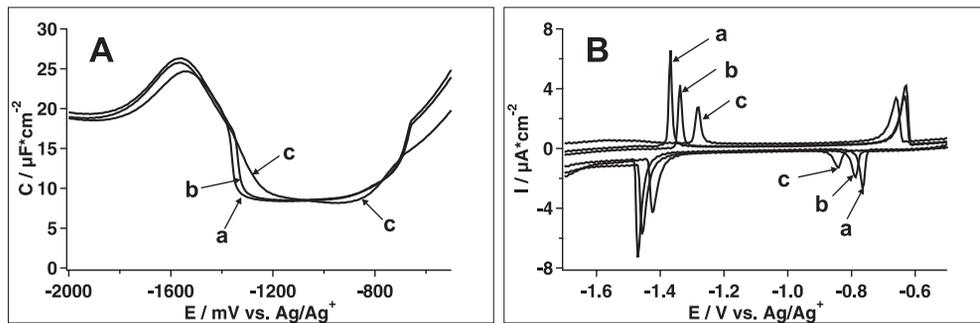


Abb. 7.21: A: Kapazitäts-Potential-Kurven und B: Zyklovoltammogramme für Mischungen der DNA Basen Uracil und Thymin in 0.1 M NaClO_4 , 5 °C. (a) 20 mmol Uracil, (b) 20 mmol Uracil + 1 mmol Thymin, (c) 20 mmol Uracil + 2 mmol Thymin. Die Bildung der kondensierten Phase wird in beiden Scanrichtungen durch den Thyminzusatz verzögert, nicht jedoch die Auflösung. Bedingungen: Scan von -2.000 V bis -0.500 V, C-E-Kurve: 80 Hz bei 3 mV Amplitude, 10 mV/s, I-E-Kurve 50 mV/s

Uracilanteil in der Lösung ist, umso größer ist die Hysterese, das heißt umso gehemmter sind Filmbildung und -auflösung. Das Potential maximaler Adsorption wird durch das zugesetzte Uracil nicht nennenswert beeinflusst.

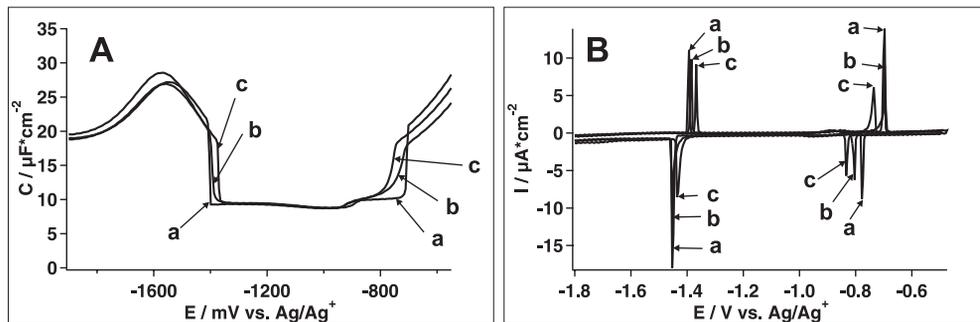


Abb. 7.22: A: Kapazitäts-Potential-Kurven und B: Zyklovoltammogramme für Mischungen der DNA Basen Thymin und Uracil in 0.1 M NaClO_4 , 5 °C. (a) 6.6 mmol Thymin, (b) 6.6 mmol Thymin + 3 mmol Uracil, (c) 6.6 mmol Thymin + 6 mmol Uracil. Der Thyminzusatz beeinflusst besonders den Phasenübergang an der anodischen Pitkante. Bedingungen: Scan von -2.000 V bis -0.500 V, C-E-Kurve: 80 Hz bei 3 mV Amplitude, 10 mV/s, I-E-Kurve 50 mV/s

Die oben beschriebenen Messungen lassen den Schluß zu, daß in der gasförmigen

gen Phase an der kathodischen Pitkante bevorzugt Thymin an der Elektrode adsorbiert ist. Die ermittelten E_m -Werte bestätigen die jeweiligen Kapazitäts-Potential-Kurven bzw. Zyklovoltammogramme: der Wert für das Potential E_m in den Mischungen mit Thyminüberschuß ändert sich kaum, das heißt am Startpotential ist hauptsächlich Thymin adsorbiert. In den Mischungen mit Uracilüberschuß verschiebt sich E_m mit steigendem Thyminanteil in Richtung des E_m -Wertes von reinem Thymin. In der „gasförmig“ adsorbierten Mischung reichert sich also kathodisch Thymin an. Außerdem spricht dafür, daß die Filmbildung des Thymins durch einen Zusatz von Uracil nur wenig beeinflusst wird, umgekehrt die Filmbildung von Uracil durch einen Thyminzusatz jedoch verzögert ist.

Weiterhin kann man aus den Kondensationstemperaturen schlußfolgern, daß Thymin und Uracil in der kondensierten Phase eigene Domänen bilden. Es gibt keinen kondensierten Film mit gemischter Zusammensetzung. Im Falle der Mischung mit Uracilüberschuß bestehen die Keime nur aus Uracil, umgekehrt bestehen in der Mischung mit Thyminüberschuß die Keime nur aus Thymin. Daß es zwischen den nichtkomplementären Basen Uracil und Thymin keine attraktiven Wechselwirkungen mit vergleichbarer Stärke wie zwischen den reinen Basen gibt, zeigt das Absinken der Kondensationstemperatur in den Mischungen bei Zusatz der zweiten Base.

Die zugesetzte Base vermindert die Konzentration der hauptsächlich an der Grenzfläche vorhandenen Base. Das Pitgebiet in den Mischungen ist kleiner als das für die reinen Substanzen, da die Adsorption der zweiten Base die Konzentration der im Überschuß vorhandenen, „gasförmig“ adsorbierten Moleküle senkt. Daher wird die für den Phasenübergang notwendige Übersättigung erst später erreicht. Außerdem bewirkt die Konkurrenzadsorption eine Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Elektrodenfläche. Damit ist ein ungehindertes Wachstum der einzelnen Keime nicht mehr möglich.

Eine Destabilisierung der kondensierten Phase durch den Zusatz der zweiten Base wie im Fall Thymin/Adenin ist nicht zu verzeichnen. Die Potentiale E_m

und E'_m liegen zwischen denen der Einzelsubstanzen, das heißt beide DNA-Basen werden in ihrer Orientierung nicht beeinflusst.

Von beiden Substanzen ist jeweils eine nennenswerte Menge an der Grenzfläche adsorbiert, wobei die im Überschuß vorliegende Substanz einen Phasenübergang zeigt. Allerdings ist ungeklärt, was in der Mischung mit 1:1 Zusammensetzung (nach der Grenzflächenkonzentration) geschieht. In den entsprechenden Kurven kann nur *ein* Phasenübergang detektiert werden. Es ist vorstellbar, daß beide Phasen nebeneinander vorliegen und ineinander übergehen, oder daß nur eine Substanz eine kondensierte Phase bildet. Bei der Klärung dieser Frage helfen die charakteristischen Potentiale nur wenig, informativer sind die entsprechenden Zyklovoltammogramme.

In Abbildung 7.23 sind die bei 2 °C gemessenen Zyklovoltammogramme sowohl der reinen DNA-Basen als auch der verschiedenen Mischungen dargestellt. Bei dieser niedrigen Temperatur ist auch in der 1:1 Mischung der beiden Basen (entsprechend der Grenzflächenkonzentration) ein Phasenübergang sichtbar. Die Bilder 7.24 A und B sind vergrößerte Ausschnitte der beiden Pitkanten aus Abbildung 7.23.

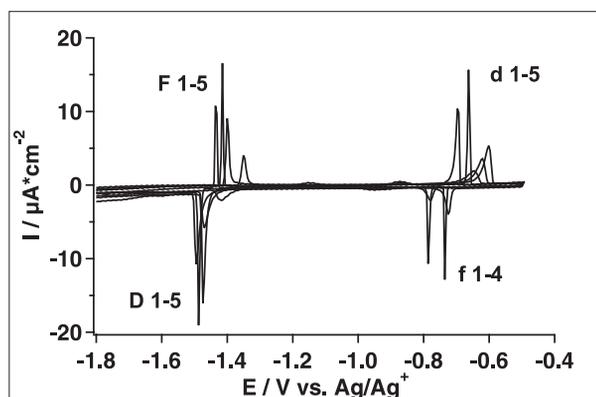


Abb. 7.23: Zyklovoltammogramme von 6.6 mmol Thymin, 20 mmol Uracil, sowie den Mischungen 6.6 mmol Thymin + 6 mmol Uracil, 20 mmol Uracil + 2 mmol Thymin, 6.6 mmol Thymin + 20 mmol Uracil, in 0.1 M NaClO₄, 2 °C, pH=7, 50 mV/s

Man sieht, daß die Pitgebiete der reinen Basen wieder genau übereinanderliegen, wobei Uracil die größere Hysterese zwischen der Bildung und Auflösung der kon-

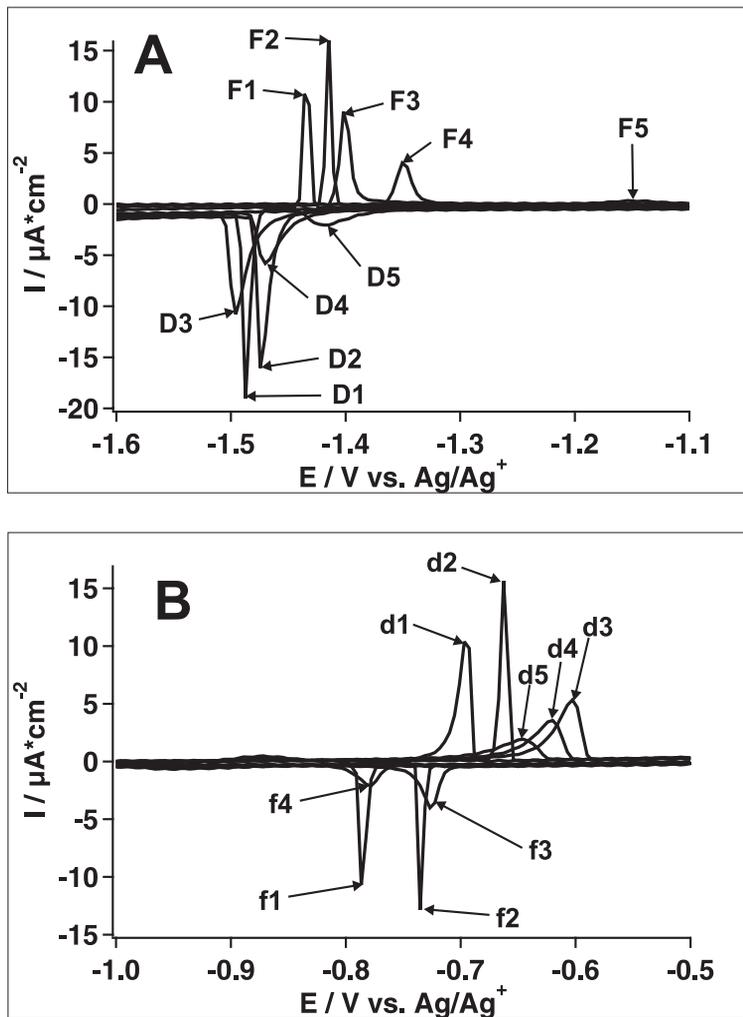


Abb. 7.24: Ausschnitt aus Abb. 7.23: (A) Kathodische Pitkante und (B) Anodische Pitkante. **F** und **f** Bildungspeaks der kondensierten Phase, **D** und **d** Auflösungspeaks der kondensierten Phase, (1) 6.6 mmol Thymin, (2) 6.6 mmol Thymin + 6 mmol Uracil, (3) 20 mmol Uracil, (4) 20 mmol Uracil + 2 mmol Thymin, (5) 6.6 mmol Thymin + 20 mmol Uracil

densierten Phase zeigt (Peaks F3/D3 und f3/d3). Sobald zu diesen Lösungen ein Anteil der jeweils nichtkomplementären Base zugegeben wird, wird das Pitgebiet kleiner. Der Abstand zwischen den Peaks der Filmbildung und -auflösung verringert sich, beispielsweise ist der Peakabstand F2-d2 für eine 6.6 mmol Thymin + 6 mmol Uracil Mischung kleiner als F1-d1 für eine 6.6 mmol Thyminlösung. Gleichzeitig vergrößert sich mit dem Zusatz der zweiten Base jeweils die Hy-

sterese. Diese beiden Effekte sind an der anodischen Pitkante größer als an der kathodischen Kante.

Aus der Lage des Peaks d5 geht hervor, daß in einer 1:1 Mischung entsprechend der Grenzflächenkonzentration und einem Potentialscan in die anodische Richtung die kondensierte Phase aus Uracil besteht. Das ist insofern bemerkenswert, als festgestellt wurde, daß Thymin sich in der gasähnlich adsorbierten Phase an der kathodischen Pitkante anreichert, und außerdem eine größere Keimbildungsgeschwindigkeit hat (kleinere Hysterese). Andererseits spielt die Kinetik des Phasenübergangs eine große Rolle, daher muß man in einem Potentialscan-Experiment nicht zwangsläufig die gleichen Resultate erhalten wie in einem Sprungexperiment, mit dem die charakteristischen Potentiale bestimmt wurden. Weil sich die Potentiale E_{cp} und E_m näher an der anodischen Kante befinden, wo der Einfluß des Uracils größer ist, ist vorstellbar, daß in einem Scanexperiment an der anodischen Pitkante ein Uracilfilm vorliegt.

Ob bei einem umgekehrten Potentialscan in die kathodische Richtung die kondensierte Phase aus Uracil oder aus Thymin besteht, kann nicht festgestellt werden. Die Peaks D1-D4 für die Auflösung kondensierten Phase der Mischung liegen so dicht beieinander, daß aus der Lage des Peaks D5 kein Hinweis gewonnen werden kann.

Im Gegensatz zum Thymin/Adeninsystem findet man in der Thymin/Uracil 1:1 Mischung (entsprechend der Grenzflächenkonzentration) bei tiefer Temperatur einen Phasenübergang. Dies zeigt, daß zwischen den nichtkomplementären Basen an der Grenzfläche keine vergleichbar starke repulsive Wechselwirkung besteht wie bei den komplementären Basen. Es wird aber auch keine gemischte, ko-kondensierte Phase gebildet. Die jeweilige Base im Unterschuß bleibt an der Grenzfläche adsorbiert, und wird nicht in dem Maße durch die kondensierte Überschußkomponente von der Grenzfläche verdrängt, wie es bei den komplementären Basen der Fall ist. Es kann nicht entschieden werden, ob die kondensierte Phase in den Mischungen der nichtkomplementären Basen nur aus einer Substanz besteht, oder ob Domänen von beiden Basen vorliegen. In dem speziellen Fall einer 1:1 Mischung (entsprechend der Grenzflächenkonzentration) und

einem Potentialscan in die anodische Richtung besteht die kondensierte Phase nur aus Uracil.

