

English Summary:

Smooth aminated silica gel particles were synthesized from tetraethoxy orthosilicate and characterized by electron and force microscopy. The typical diameter of the particles was 100 ± 10 nm, AFM showed no roughness above 1 nm. The particles were then partly occupied with covalently bound tetracarboxy- porphyrins (e.g. 32), which lied flat on the surface and were then surrounded with rigid walls made of diamido- bolaamphiphiles (e.g. 10, 16 or 42) to form stable membrane gaps were thus formed with a volume between 10 and 20 yoctoliters (10^{-24} L) and a porphyrin bottom.

These so-called yoctowells reacted in colloidal solutions of the silica particles in water or chloroform with dissolved manganese (III) porphyrins having the same diameter as the bottom porphyrin, complete fluorescence quenching of the later occurred only after about 2000 seconds, which means an apparent diffusion constant of $10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This extreme slowness is explained by a slowly reversible adsorption of the quencher porphyrin to the walls of the yoctowells (page 80).

The phenomenon of slow and irreversible adsorption to the bottom was then used in a “ sorting process” of water and chloroform soluble porphyrins within the wells.

Too big quencher molecule did not enter the yoctowell at all, small quenchers reached their bottom immediately. The yoctowells resemble protein receptor with respect to molecular size selectivity. DMSO or heat destroy the wells reversibly.

Finally the prepared oligoethylene glycol yoctowells, which acted like 3D- crown ethers in the binding of oligoamines in water. The equilibrium constant were near 10^7 M^{-1} showing in water. A triglycinyl wall of the yoctowells fixated a fluorescence labeled triglycine derivative with a similar binding constant in ethanol.

Zusammenfassung:

Glatte, aminierte Kieselgelpartikel wurden aus Tetraethoxysilan und 3-Aminopropyl-triethoxysilan hergestellt und durch TEM und AFM charakterisiert. Der typische Durchmesser der Partikel lag bei 100 ± 10 nm, AFM zeigte Rauigkeiten nur im 1-Nanometerbereich.

Diese Partikel wurden mit Inseln aus flach liegenden Tetracarboxyporphyrinen (32) versehen und danach mit starren Monoschichten aus den Diamidobolaamphiphilen 6, 10 oder 42 bedeckt. So entstanden formstabile Membranlücken mit einem Porphyrinboden und einem Inhalt von 10-20 Yoctolitern (yl; 10^{-24} L).

Diese so genannten Yoctobrunnen wurden in kolloidaler wässriger Lösung mit Mangan(III) porphyrin versetzt, das etwa den gleichen Durchmesser aufwies wie das Bodenporphyrin. Vollständige Fluoreszenzlöschung trat erst nach etwa 2000 Sekunden auf, die apparente Diffusionskonstante war mit etwa $10^{-24} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ extrem niedrig. Ein Modell zur Erklärung dieses Tatbestands erläutert es mit Wandabsorptionen, die nur langsam wieder gelöst werden (S.80). Das Phänomen der langsamen Eingliederung wurde dann zum „Sortieren“ wasser- und chloroformlöslicher Porphyrine benutzt.

Zu große Porphyrine traten gar nicht in die Brunnen ein, kleinere Löschungsmoleküle wirken sofort. Die Yoctobrunnen sind ähnlich Proteinrezeptoren extrem gröÙenselektiv. DMSO und Hitze zerstören die Brunnen in reversibler Weise.

Schließlich wurden auch Oligoethylenglykol-Yoctobrunnen als 3-dimensionale Kronenether zur Bindung von Oligoamin in Wasser entwickelt. Die Gleichgewichtskonstante mit tobramycin lag bei etwa 10^7 M^{-1} . Eine Tripeptidbrunnenwand band fluoreszeinmarkiertes Triglycin etwa mit der gleichen Bindungskonstante.