

### 3. Adsorbierte synkinetische Membransysteme als Untersuchungsobjekte von Oberflächen

#### 3.1. Verwendete Oberflächen

Bei der Präparation von Proben für die Rasterkraftmikroskopie ist die Wahl der verwendeten Oberfläche von großer Bedeutung. Dabei spielen vor allem zwei Eigenschaften eine zentrale Rolle: Die Oberfläche muß eine geringe Rauigkeit aufweisen, da sonst einerseits die Qualität der Messung verringert wird und andererseits die Verlässlichkeit von Höhenmessungen stark beeinträchtigt wird. Zweitens müssen die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und den Molekülen der Probensubstanz berücksichtigt werden.

Als besonders ebene Oberflächen finden in der Rasterkraftmikroskopie vor allem Graphit und Glimmer Verwendung. Beide Materialien zeichnen sich durch ihre Schichtstruktur aus und lassen sich entlang der Schichten spalten. Auf diese Weise erhält man sehr glatte Oberflächen, die bei Spaltung direkt vor der Präparation kontaminationsfrei sind. Im Falle von Glimmer erhält man negativ geladene Oberflächen, da die Spaltung ausschließlich entlang der ionischen Bindungen zwischen oxidischem Sauerstoff und den Kaliumgegenionen verläuft. Die RMS-Rauigkeit (root mean square)

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (z_i - z_{ave})^2}{n}}$$

( $z_i$  = aktueller Höhenwert,  $z_{ave}$  = mittlerer Höhenwert,  $n$  = Anzahl der Meßpunkte)

liegt bei  $0,5-1,7 \text{ \AA}^{107}$  und die mittlere Rauigkeit, bei der zusätzlich über die Fläche integriert wird,

$$R_a = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} f(x, y) dx dy$$

( $f(x,y)$ =Oberflächenfunktion,  $l_x, l_y$ =Längendimensionen der Rasterung in x,y-Richtung)

zwischen  $0,2$  und  $1,1 \text{ \AA}$ . Rauigkeitsmessungen sind zuverlässiger im dynamischen Meßmodus, da im Kontaktmodus bereits bei kleinen Rasterungen mit geringer

Geschwindigkeit aufgrund der herrschenden Scherkräfte ein Zustand erreicht wird, bei dem nicht alle topographischen Einzelheiten aufgelöst werden<sup>108</sup>.

Des Weiteren werden häufig Silizium-Wafer als Oberfläche verwendet. Dabei ist deren Herstellungsprozeß zu beachten. Silizium oxidiert an der Oberfläche, so daß diese mit 4,2-5,7 Hydroxylgruppen pro nm<sup>2</sup> bedeckt ist<sup>109</sup>. Beim Erhitzen der Wafer entweicht Wasser, so daß die Packung der Hydroxylgruppen bei höheren Temperaturen nicht mehr dicht ist. Dieser Prozeß ist bis 400°C reversibel. Bei Temperaturen darüber wird die Rehydratation extrem langsam<sup>110</sup>. Die Folge ist, daß der Kontaktwinkel, der üblicherweise bei 30-35° liegt, auf 60-65° ansteigt. Der Vorteil einer chemisch interessanten, mit Hydroxylgruppen besetzten Oberfläche ist damit nur noch bedingt gegeben, und die Herstellung eines dicht gepackten Trichlorsilanfilmes durch Selbstaggregation ist unmöglich.

Eine weitere, chemisch interessante Oberfläche stellt Gold dar, da man durch Chemisorption von Thiolen dünne Filme herstellen kann<sup>27,28,111</sup>. Nachteil der Goldoberflächen ist deren Rauigkeit. Für eine auf Glimmer bei 300°C aufgedampfte Au(111)-Oberfläche wurde ein RMS-Wert von 32,5Å gefunden<sup>112</sup>. Da die Oberfläche aus Inseln mit einem Durchmesser <1µm besteht, werden größere Scans erheblich erschwert und Höhenbestimmungen im Nanometerbereich unmöglich. Es ist jedoch möglich, die Goldoberflächen so zu bearbeiten<sup>112,113</sup>, daß großflächig mittlere Rauigkeiten von <3Å und RMS-Werte von <5Å erreicht werden<sup>107</sup>. Dazu wird Gold auf Glimmer aufgedampft, mit Epoxy-Klebstoff auf Glas oder Silizium geklebt, und der Glimmer entfernt. Im Gegensatz zur veröffentlichten Anleitung<sup>112</sup> erwies es sich jedoch als günstiger, den Glimmer nicht mit Tetrahydrofuran, sondern mechanisch zu entfernen. Die Prozedur ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt. Um sicher zu gehen, daß alle Glimmerschichten entfernt wurden, muß ein Leitfähigkeitstest durchgeführt werden.

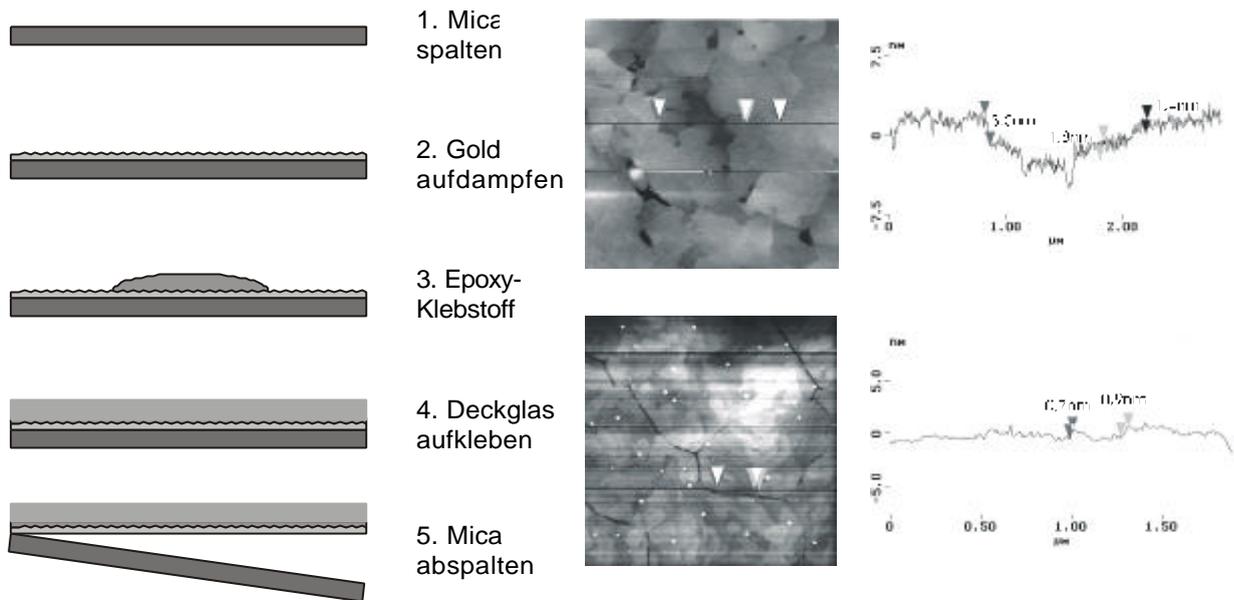


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Herstellung von sehr flachem Gold nach Wagner et al.<sup>50</sup>

Abb 3-2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Goldoberflächen. Oben: aufgedampft auf Glimmer; Unten: Nach Behandlung nach Wagner et al.<sup>28,112</sup>

Wie aus Abbildung 3-2 ersichtlich wird, kann die Rauigkeit der Goldoberfläche drastisch verringert werden. Die mittlere Rauigkeit beträgt nur noch 2,5-3 Å und die RMS-Werte liegen bei 4-5Å. Somit können Rasterungen über größere Flächen auf Goldoberflächen zugänglich gemacht werden.

### 3.2. Kräfte zwischen Oberfläche und Probensubstanz

Van der Waals-Kräfte spielen in allen Phänomenen, die mit intermolekularen Kräften zu tun haben, eine zentrale Rolle. Obwohl sie schwächer als Coulomb- oder Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen sind, sind sie dennoch zu berücksichtigen, da sie stets präsent sind. Die Größe der van der Waals-Kräfte, die zwischen zwei Körpern herrschen, hängt neben deren Geometrie auch von deren Hamaker-Konstante<sup>114-116</sup> ab, die eine Materialeigenschaft darstellt. Sie ist im Vakuum bei zwei Körpern in kurzem Abstand voneinander gegeben durch:

$$A_{11} = p^2 q_1^2 b_{11}$$

$q$  ist die Anzahl Atome pro Volumeneinheit und  $\beta$  die Konstante in Londons Gleichung für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen.

$$V_{11} = \frac{\mathbf{b}_{11}}{r^6}$$

Für die Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Körpern muß als Hamakerkonstante verwendet werden:

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} A_{22}}$$

Zur Berechnung der van der Waals-Wechselwirkung muß die Geometrie der betrachteten Körper berücksichtigt werden. Für zwei Oberflächen im Abstand  $d$  gilt<sup>70,115</sup>:

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12pd^2}$$

Im Falle der Wechselwirkung einer Kugel mit Radius  $r$  und einer Oberfläche im Abstand  $d$  jedoch gilt<sup>70</sup>:

$$V_{vdw} = -\frac{Ar}{6d}$$

Die Größe der van der Waals-Wechselwirkungen ist somit direkt proportional zur Größe der Hamakerkonstante. Üblicherweise findet man folgende Größenordnungen für Wechselwirkungen zwischen Molekülen<sup>117</sup>:  $1kT$  für van der Waals-Bindungen zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol, zwischen zwei induzierten Dipolen herrschen Wechselwirkungen von etwa  $5kT$ , während für zwei permanente Dipole eine Größenordnung von  $20kT$  angenommen werden kann. Den gleichen Wert findet man für Wechselwirkungen zwischen einem Ion und einem polarisierbaren Molekül. Ungefähr  $50kT$  beträgt die Wechselwirkung zwischen einem Ion und einem polaren Molekül und ca.  $300kT$  zwischen zwei Ionen, da nun auch Coulomb'sche Kräfte berücksichtigt werden müssen.

Wenn die Kugel direkt in Kontakt mit der Oberfläche kommt, ist zu beachten, daß reale Kugeln niemals vollständig steif sind, sondern elastisch deformiert werden. Die dabei auftretende Adhäsionskraft wird wie folgt beschrieben<sup>70</sup>:

$$F_s = -3pr g_{sv}$$

$\gamma_{sv}$  ist die Oberflächenspannung einer Oberfläche unter Wasserdampf. Zur Ermittlung der Größe von  $\gamma_{sv}$  kann man den Kontaktwinkel von Wasser auf der betrachteten Oberfläche messen. Nach Young gilt:

$$g_{sv} = g_{lv} \cos J + g_{sl}$$

Somit ist  $\gamma_{sv}$  und infolge dessen auch die Adhäsionskraft  $F_s$  größer bei kleineren Kontaktwinkeln  $\vartheta$ , was eine größere Deformation der Kugel nach sich zieht.

Die Einflüsse der genannten Wechselwirkungen soll im Folgenden am Beispiel von polymerisierten Vesikeln aus Bixinporphyrinen verdeutlicht werden.

### 3.3. Stabile Vesikel und Micellen und deren Wechselwirkungen mit der Oberfläche

Amphiphile, die aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest bestehen, aggregieren oberhalb einer bestimmten Temperatur und der kritischen micellaren Konzentration zu Micellen. Die treibende Kraft zu ihrer Bildung ist der hydrophobe Effekt<sup>118</sup>: Die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen (meist Wasser) ist größer als diejenige zwischen Lösungsmittel und Amphiphil<sup>119</sup>. Die Kontaktfläche wird daher minimiert, so daß die Lösungsmittelmoleküle besser miteinander wechselwirken können und der Entropieverlust verkleinert wird<sup>70</sup>. Günstigste Form ist dabei die Kugelgestalt. Die Micellen fallen nicht aus der Lösung aus, da die Ladung und Hydratation der Kopfgruppen dies verhindert. Im Inneren der Micellen treten die Alkylketten in engen van der Waals-Kontakt, was die Aggregate stabilisiert<sup>120</sup>.

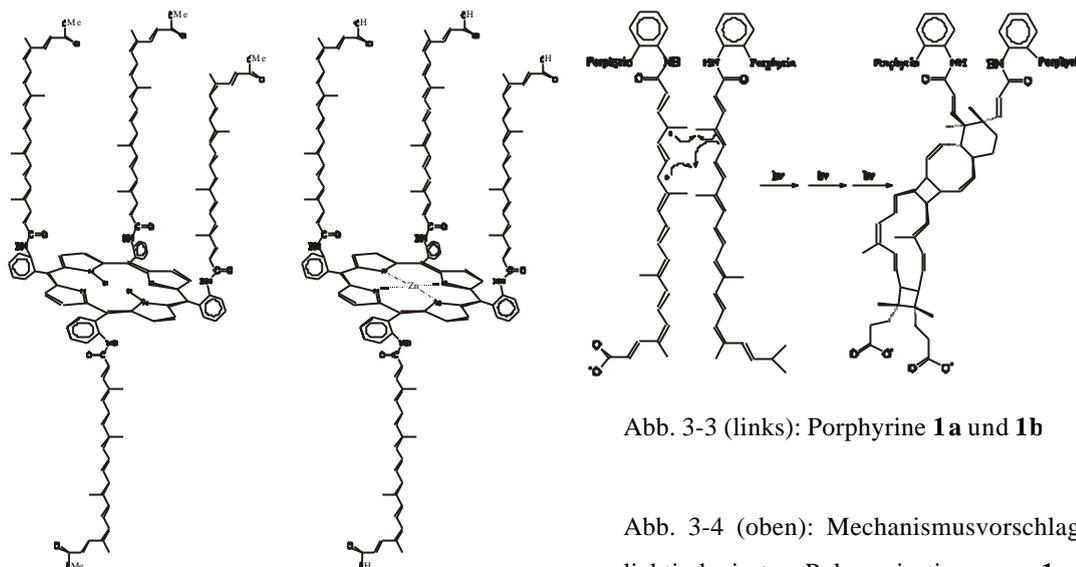
Während Micellen äußerst kurzlebig sind und innerhalb weniger Millisekunden explodieren und sich wieder neu formen<sup>121</sup>, sind Vesikel langlebige Spezies. Sie sind sphärisch geschlossene Aggregate, die ein Lösungsmittelvolumen von ca.  $10^{-6} \mu\text{l}$  umschließen. Kunitake zeigte 1977, daß nicht nur natürliche Amphiphile zur Vesikelbildung in der Lage sind, sondern auch synthetisch hergestellte<sup>122,123</sup>. Man unterscheidet zwischen doppelschichtigen Membranen, wie sie in den allermeisten Zellmembranen vorkommen, und monoschichtigen

Membranen. Letztere bestehen aus Amphiphilen, die an beiden Enden der Alkylkette eine hydrophile Kopfgruppe tragen, sogenannten Bolaamphiphilen<sup>124-128</sup>.

Beide Spezies sind nicht in der Lage, die Adsorption an eine Oberfläche zu überstehen, ohne zu platzen. Einzige Ausnahme sind Vesikel aus Polymeren. Eine Vesikel, die erst in Vesikelgestalt polymerisiert wird, und anschließend die Adsorption an Oberflächen übersteht, war hingegen bislang unbekannt. Micellen, die die Adsorption an Oberflächen überstehen, waren sogar völlig inexistent. Im Folgenden werden jedoch Beispiele für beide Spezies beschrieben und deren Verhalten gegenüber Oberflächen diskutiert.

### 3.3.1. Polymere Vesikel aus Bixinporphyrinen

Komatsu et al.<sup>129</sup> synthetisierten aus Bixinmonoethylester-monosäurechlorid und *meso*-Tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrin<sup>130</sup> *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a**, sowie nach Verseifung und Metallierung mit Zink den Metallkomplex **1b** (Abbildung 3-3). Injiziert man eine kleine Menge einer ca. 10mmol Porphyrinlösung in THF in 5ml Wasser bei pH=9, so erhält man Vesikel, die in der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie nachgewiesen werden konnten. Nach einstündiger Belichtung mit einer 300 W Lampe ist keine Absorption der Bixinpolyene bei 467 nm und 499 nm mehr beobachtbar. Die Soretbande bei 427 nm hingegen bleibt erhalten. Dies und die Tatsache, daß die Vesikel nicht in Ethanol stabil sind, belegt, daß eine Polymerisation der Bixinketten stattgefunden hat. Abbildung 3-4 zeigt einen Vorschlag zum Mechanismus der Polymerisation. Unter Lichteinstrahlung entstehen Radikale, die die einzelnen Bixinketten untereinander vernetzen. Auf diese Weise wird schließlich aus den Vesikeln ein hochgradig quervernetztes einzelnes Molekül. Mit der Rasterkraftmikroskopie sollte nun überprüft werden, ob die polymeren Vesikel die Adsorption an Oberflächen überstehen und wie verschiedene Oberflächen die Eigenschaften der Vesikel verändern können.

Abb. 3-3 (links): Porphyrine **1a** und **1b**Abb. 3-4 (oben): Mechanismusvorschlag zur lichtinduzierten Polymerisation von **1a** und **1b**.

Vesikel sind in der Regel nicht stabil genug, um die Adsorption an Oberflächen zu überstehen. So überstehen beispielsweise Vesikel aus Dinatrium-2,5,20,23-tetraoxo-1,6,19,24-tetracyclohexatriacontan-3,21(22)-diylbis(thio)bis(acetat)<sup>131</sup> die Adsorption an eine Oberfläche nicht, sondern bilden kreisrunde Plättchen, die die Dicke einer Doppelschicht (ca.3,4nm) besitzen (Abbildung 3-5)

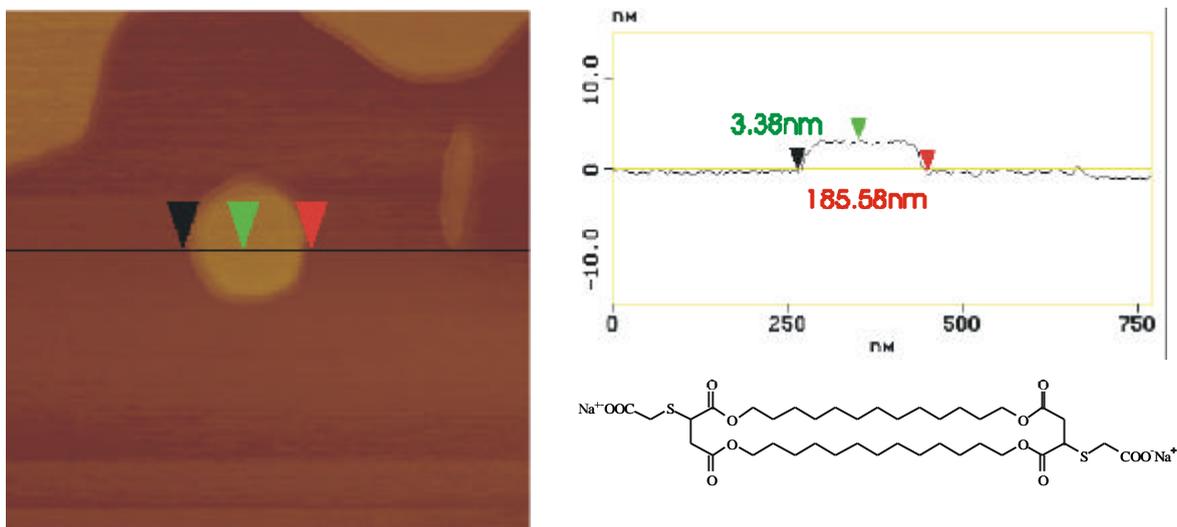


Abb.3-5: Kollabierte Vesikel aus Dinatrium-2,5,20,23-tetraoxo-1,6,19,24-tetracyclohexatriacontan-3,21(22)-diylbis(thio)bis(acetat) auf Glimmer. Rechts: Ein Höhenprofil entlang der markierten Linie.

Die Vesikel aus **1a** und **1b** jedoch kollabieren nicht. Abbildung 3-6 zeigt, daß die Vesikel ihre runde Form beibehalten haben.

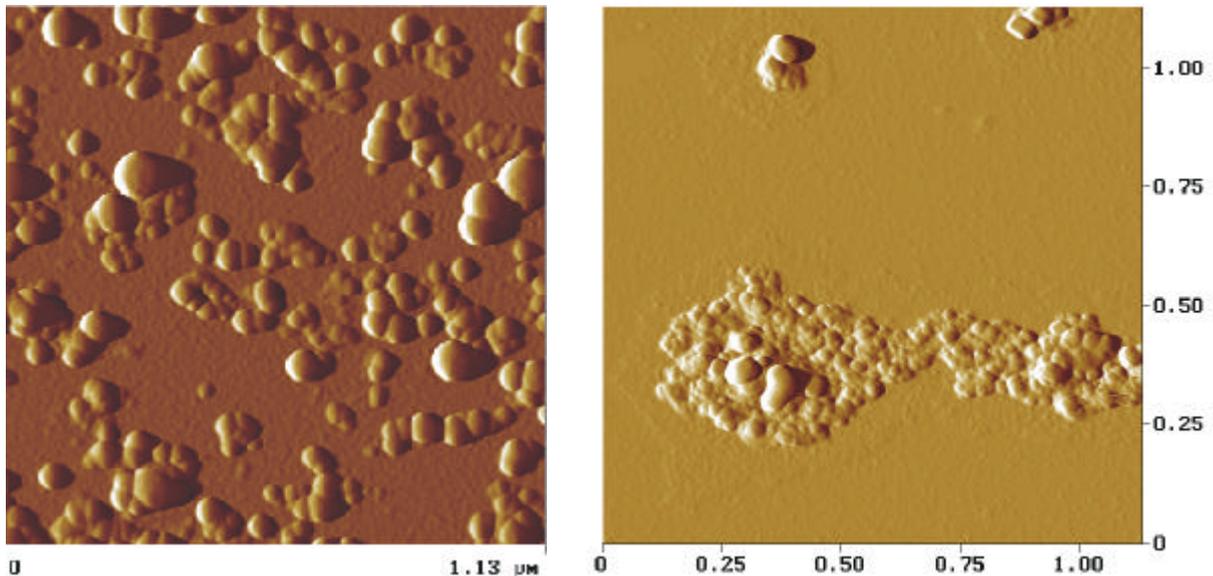


Abb.3-6: Vesikel aus **1b** auf Graphit(links) und Glimmer (rechts)

Interessanterweise agglomerieren die Vesikel auf Glimmer, während sie auf Graphit und Silizium häufiger vereinzelt auftreten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die durch ihre endständigen Carboxylgruppen negativ geladenen Vesikel mit der negativen Glimmeroberfläche wechselwirken und durch Agglomeration versuchen, die Kontaktfläche zu verkleinern. Trotzdem war es auch für Glimmer möglich, einzelne polymere Vesikel zu finden und deren Höhe und Breite zu vermessen.

Abbildung 3-7 zeigt zwei polymere Vesikel aus **1b** auf Graphit und ein Höhenprofil entlang ihrer Verbindungslinie.

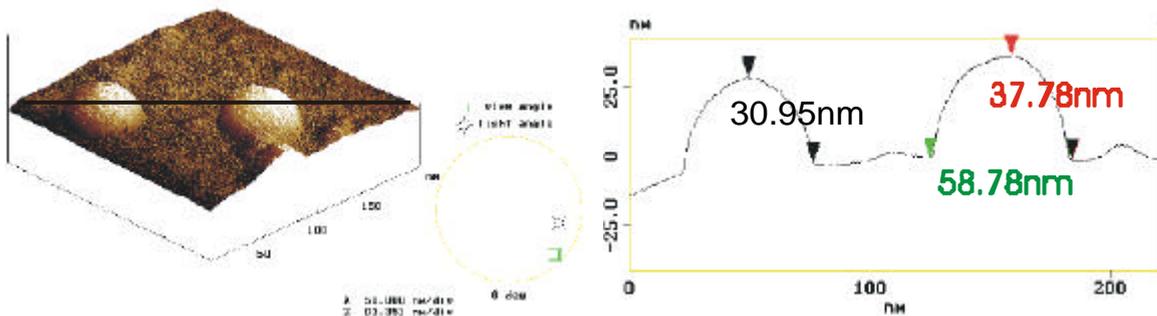


Abb.3-7: Polymere Vesikel aus **1b** auf Graphit in 3D-Darstellung (links); Höhenprofil entlang ihrer Verbindungslinie (rechts)

Die gemessene Breite von 58,78 nm entspricht nicht der tatsächlichen Breite der Vesikel, sondern ist wie in Kapitel 2.4 beschrieben durch die Geometrie der Spitze beeinflusst.

Wendet man die Formel

$$d_p = d_{AFM} \cos \alpha - 2r_t(1 - \sin \alpha)$$

mit  $d_{AFM} = 58,78 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  und  $r_t = 5 \text{ nm}$  an, so erhält man für  $d_p$  48,7 nm. Ein Vergleich mit der gemessenen Höhe von 37,78 nm zeigt, daß auch nach Berücksichtigung der Spitzengeometrie die Vesikel auf Graphit breiter ist als hoch. Die Deformation der Kugel beträgt in diesem Fall 20,3%. Durch Auswertung mehrerer Messungen auf Graphit ließ sich eine Deformation von  $22 \pm 2,5\%$  ermitteln.

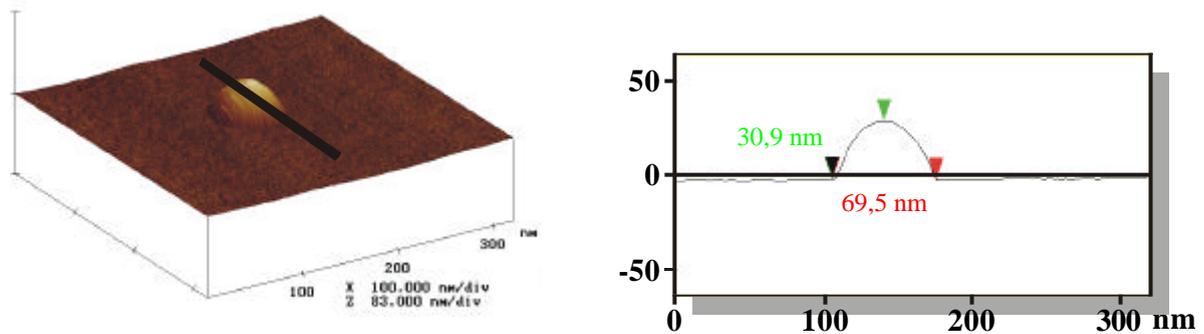


Abb 3-8: Polymerisierte Vesikel aus **1b** auf Silizium, 3D-Darstellung (links); Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie (rechts)

Auf Silizium hingegen konnte eine größere Deformation festgestellt werden. Abbildung 3-8 zeigt exemplarisch eine polymerisierte Vesikel aus **1b** auf Silizium. Die Deformation betrug in diesem Fall 44,1%. generell konnte für Silizium eine Deformation von  $44 \pm 2\%$  gefunden werden.

Noch größer sind die Deformationen auf Glimmer:  $50 \pm 4\%$  beträgt die Abweichung von der Kugelgestalt. Abbildung 3-9 zeigt eine Vesikel mit exakt 50,0% Deformation.

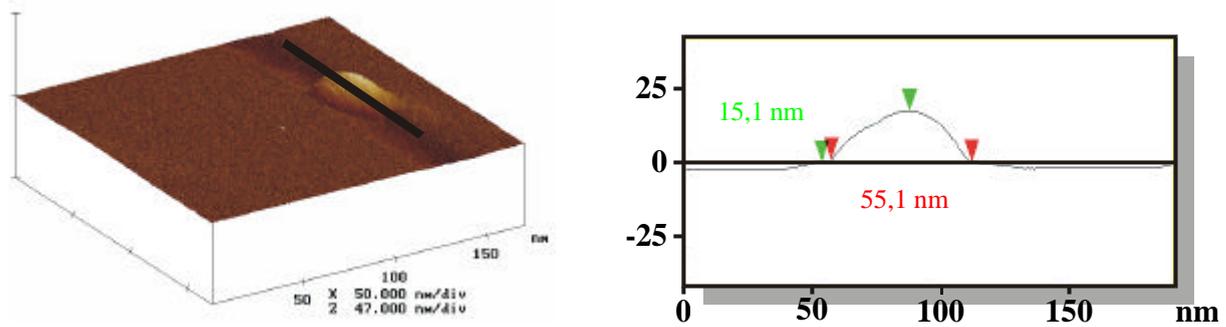


Abb 3-9: Polymere Vesikel aus **1b** auf Glimmer, 3D-Darstellung (links); Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie (rechts)

Die gefundenen Deformationen entsprechen durchaus den Erwartungen anhand der Art der Wechselwirkungen. Da die Vesikel beim vorliegenden  $\text{pH} = 9$  negativ geladen sind, handelt es sich bei der Wechselwirkung mit Graphit um den Typ Ion-induzierter Dipol, bei Silizium aber um Ion-permanenter Dipol und schließlich bei Glimmer um Ion-Ion. Die Stärke der Wechselwirkungen nehmen wie oben erläutert in dieser Reihenfolge zu. Tabelle 3-1 faßt die Ergebnisse zusammen und setzt sie mit den gemessenen Kontaktwinkeln auf den verwendeten Oberflächen in Bezug.

Oberfläche	Deformation [%]	Adhäsionsenergie des Wechselwirkungstyps [kJT] <sup>117</sup>	Kontaktwinkel von Wasser [°]
Graphit	22±2,5	20	65
Silizium	44±2	50	33
Glimmer	50±4	300	0

Tab 3-1: Adsorption polymerer Vesikel aus **1b** auf verschiedenen Oberflächen

Die Deformationen zeigen, wie groß die auf die polymere Vesikel wirkenden Kräfte sind. Diese polymeren Vesikel stellen die ersten Vesikel dar, die ohne Wasser stabil sind.

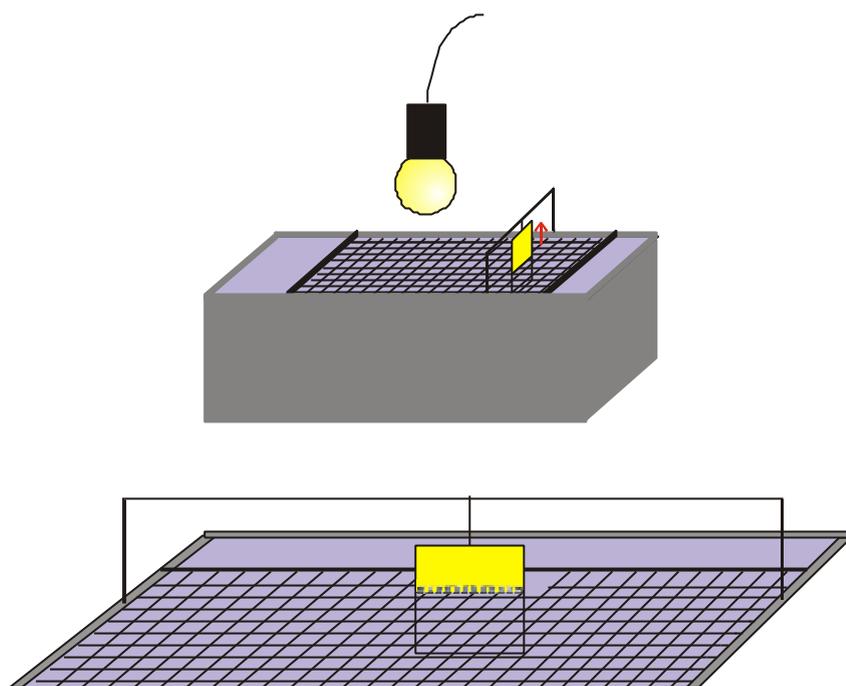


Abb.3-10: Schematische Darstellung der Polymerisation von *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** auf dem Langmuir-Trog durch Bestrahlung mit einer 300 W Lampe. Anschließend wird der polymerisierte Film auf einen festen Träger (hier Gold) übertragen.

*meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** wurde auch auf dem Langmuir-Blodgett-Trog polymerisiert. Dabei sollte nach Übertragen auf einen Träger eine neue Oberfläche entstehen, die aus einem engmaschigen Netzwerk von polymerisierten Molekülen besteht und Carboxylgruppen an der Oberfläche

enthält. Abbildung 3-10 verdeutlicht schematisch die Vorgehensweise.

Der Fortschritt der Polymerisation auf der Wasseroberfläche kann mit Hilfe eines Lichtleiters UV/vis-spektroskopisch verfolgt werden. Das Spektrum wird im Transmissionsmodus aufgezeichnet, wobei das vom Lichtleiter emittierte Licht durch einen Silberspiegel unter Wasser reflektiert und vom Lichtleiter wieder absorbiert wird. Das Licht durchquert bei diesem Versuchsaufbau also zweimal den absorbierenden Langmuir-Film. Wie in Lösung kann auch im Monofilm der Fortschritt der Polymerisation durch das Verschwinden der Bixinbanden verfolgt werden. Abbildung 3-11a zeigt zum Vergleich das UV/vis-Spektrum der Verbindung **1a** in Lösung vor dem Auftragen auf den Langmuir-Trog. In Abbildung 3-11b ist das Spektrum des Films direkt nach Auftragung der Substanz und nach 30 minütiger Polymerisation infolge Bestrahlung mit einer 300 W Glühlampe zu sehen. Die Bixinbanden sind nicht mehr detektierbar, während die Soret-Bande annähernd die gleiche Intensität aufweist. Bei 520 nm ist darüberhinaus auch die erste Q-Bande erkennbar.

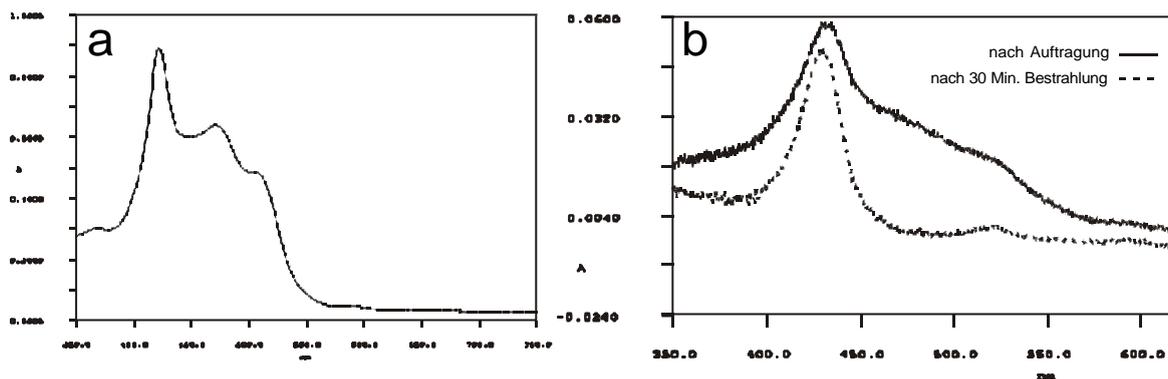


Abb. 3-11: UV/vis-Spektren von *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a**; a) in Lösung vor Auftragung auf den Langmuir-Trog; b) Spektrum des Langmuir-Films direkt nach Auftragung der Substanz und nach 30 Minuten Bestrahlung mit einer 300 W Lampe

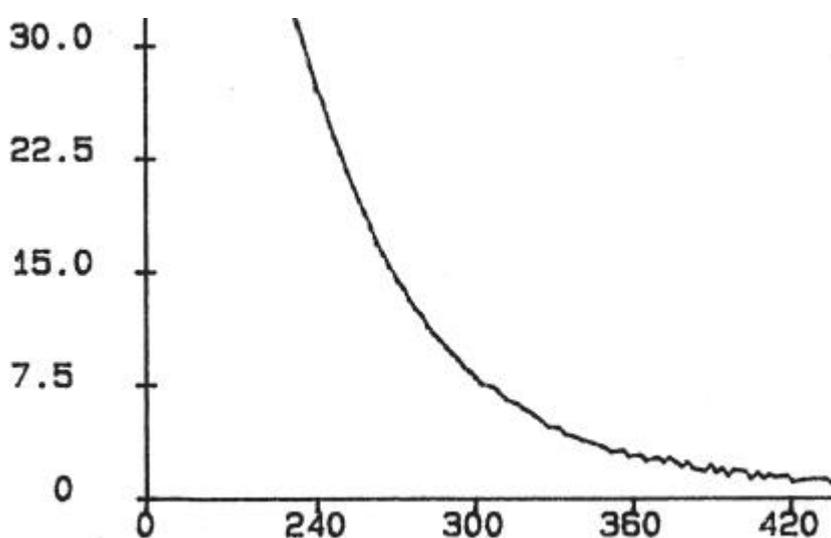


Abb. 3-12: Isotherme eines Langmuir-Films aus *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a**. Der Flächenbedarf beträgt  $2,79 \text{ nm}^2$ .

aufrichtet<sup>132</sup>. Andererseits ist der Wert zu klein, um separat flach nebeneinanderliegende Moleküle anzunehmen. Die wahrscheinlichste Anordnung ist, daß die Moleküle flach liegen, die Bixinketten jedoch interdigitieren, so daß der Raumbedarf stark verkleinert wird. In dieser Anordnung liegen die Bixinketten eng genug beieinander, damit die Polymerisierung stattfinden kann.

Die Übertragung des polymerisierten Films gestaltete sich jedoch schwierig, da der Film eine große Steifigkeit besitzt und so leicht beim

Aus der Isotherme des Films (Abbildung 3-12) ergibt sich ein Flächenbedarf von  $2,79 \text{ nm}^2$  pro Molekül. Dieser Wert ist zu groß für aufrecht stehende Ketten, die auch nicht sehr wahrscheinlich sind, da bereits reines Bixin sich nicht

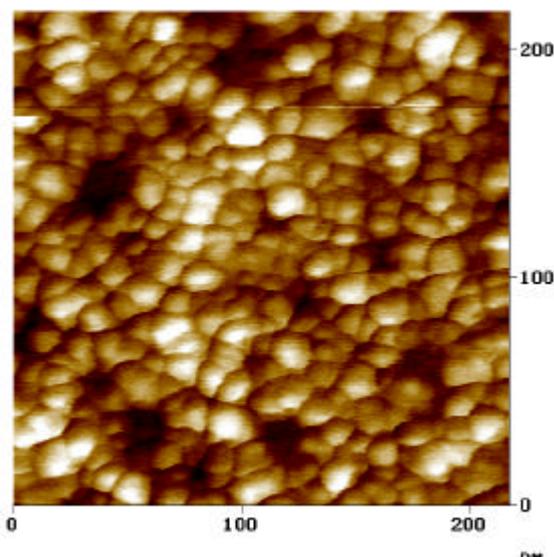


Abb.3-13: Auf Gold übertragener Langmuir-Film aus *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a**. Anstelle eines flachen Films findet man sehr einheitliche Kugeln.

Übertragen einreißen kann. So konnte auf den meisten untersuchten Oberflächen kein Film nachgewiesen werden. Eine Ausnahme stellte jedoch Gold dar. Überraschenderweise wurde jedoch kein flacher Film gefunden, sondern eine Vielzahl sehr gleichmäßiger Kugeln (Abbildung 3-13). An einigen Stellen befindet sich auf der aus Kugeln gebildeten Schicht eine zweite Schicht (Abbildung 3-14) An dieser oberen Kugelschicht läßt sich sehr gut die Höhe der Kugeln messen. Die recht einheitliche Höhe der Kugeln beträgt einen Tag nach Präparation des Filmes  $14 \pm 1$  nm (Abbildung 3-14) und ist somit deutlich größer als die Moleküllänge, die 4,3 nm beträgt.

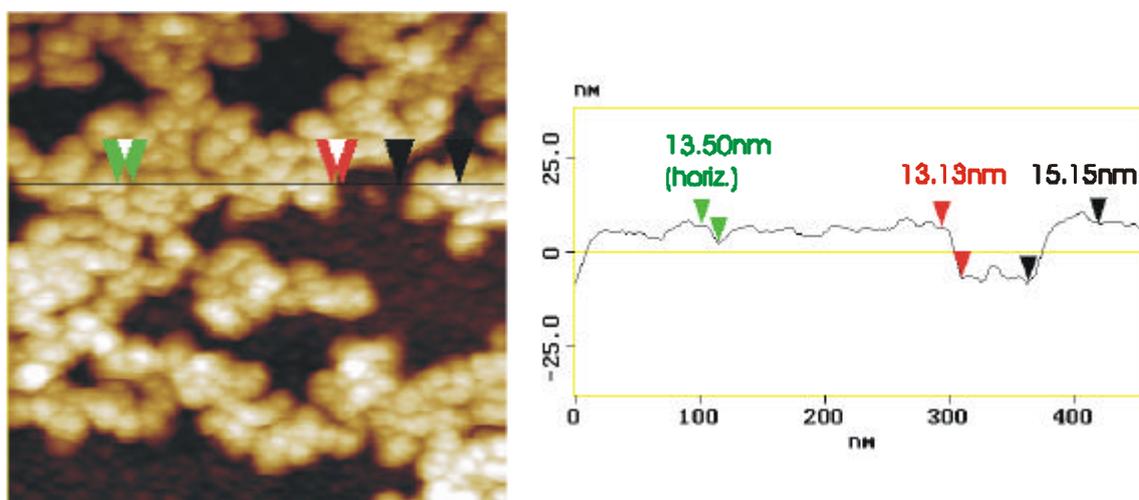


Abb. 3-14: Höhenprofil eines auf Gold übertragenen Langmuir-Films aus *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** entlang der eingezeichneten Linie. Die obere Schicht der polymeren Kugeln, die die Goldoberfläche bedecken, hat eine einheitliche Höhe von  $14 \pm 1$  nm

Um aufzuklären, ob die Kugeln auf dem Wassertrog oder beim Übertragen entstehen, wurde versucht, mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie<sup>133-135</sup>. Diese Technik basiert darauf, daß p-polarisiertes Licht an der Luft/Wasser-Grenzfläche überhaupt nicht reflektiert wird, sofern es im Brewster-Winkel ( $53^\circ$  für die Luft/Wasser-Grenzfläche) auf darauf trifft. Verändert jedoch ein Langmuir-Film den Brechungsindex der Oberfläche, so wird das p-polarisierte Licht teilweise reflektiert, und die Strukturen im Film können beobachtet werden. Dabei werden üblicherweise Isothermen durchfahren und das reflektierte Licht mit einer Videokamera aufgezeichnet.

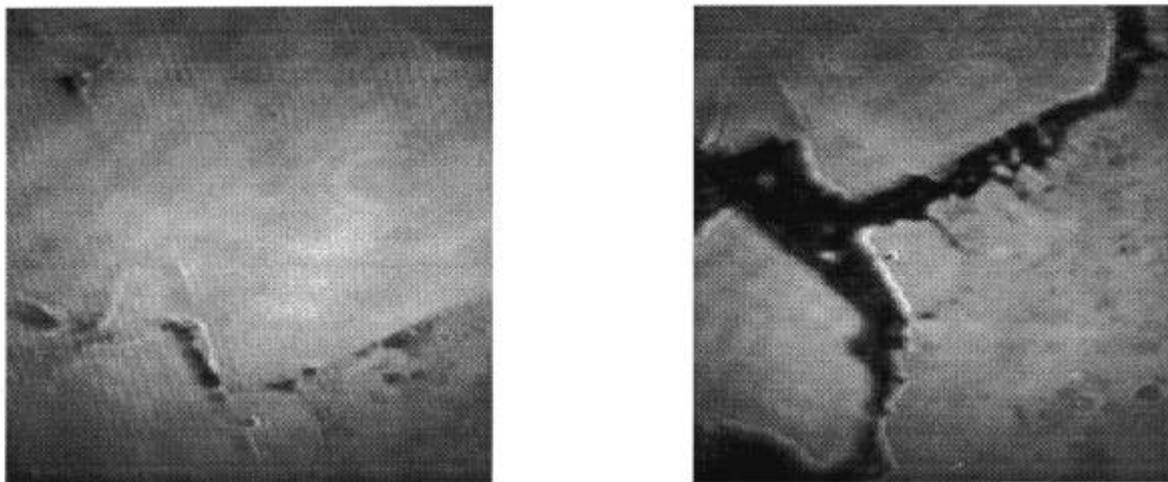


Abbildung 3-15: Brewster-Winkel-Mikroskopische Aufnahmen eines Films aus Porphyrin **1a**, die während dem Durchfahren einer Isothermen aufgezeichnet wurden.

Abbildung 3-15 zeigt Aufnahmen, die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Durchfahrens der Isothermen aufgezeichnet wurden. Dabei fiel auf, daß sich bereits ohne Druck Bereiche bildeten, deren Reflektion deutlich sichtbar war. Es kann daher angenommen werden, daß sich der Film bereits ohne Druck in einem Zweiphasensystem befindet. Fälle dieser Art sind bereits literaturbekannt<sup>135</sup> und können bei tieferer Temperatur in ein einphasiges System überführt werden. Um zu überprüfen, ob der Film während der Polymerisierung eine Veränderung durchmacht, wurde entgegen der üblichen Praxis bei Brewster-Winkel-Untersuchungen ein weiteres Experiment durchgeführt: Der Film wurde im Dunkeln vollständig kondensiert und im kondensierten Zustand der Lichtquelle ausgesetzt.

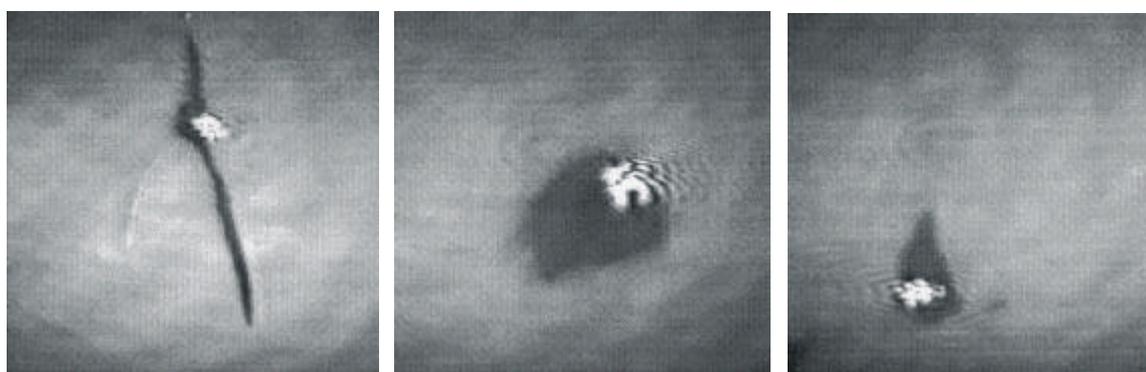


Abb. 3-16: Brewster-Winkel-Mikroskopische Aufnahmen eines Films aus Porphyrin **1a**, die im kondensierten Zustand (25 mN/m) nach ca. 1 Stunde Belichtung mit einer 300 W Lampe aufgezeichnet wurden.

Während zwei Stunden wurden Veränderungen im Film während der Belichtung aufgenommen. Gravierende Veränderungen konnten jedoch nicht festgestellt werden. Nach einiger Zeit beginnen sich aber Strukturen zu bilden, die sich aus der Ebene heraus nach oben entwickeln (Abbildung 3-16). Gleichzeitig reißt der Film an diesen Stellen auf. Diese Vorgänge spielen sich jedoch auf einer längeren Zeitskala ab als die Polymerisierung der Bixinporphyrine **1a**. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Kugeln erst durch Umlagerung des polymerisierten Films während der Übertragung auf den Goldträger entstehen (Abbildung 3-17).

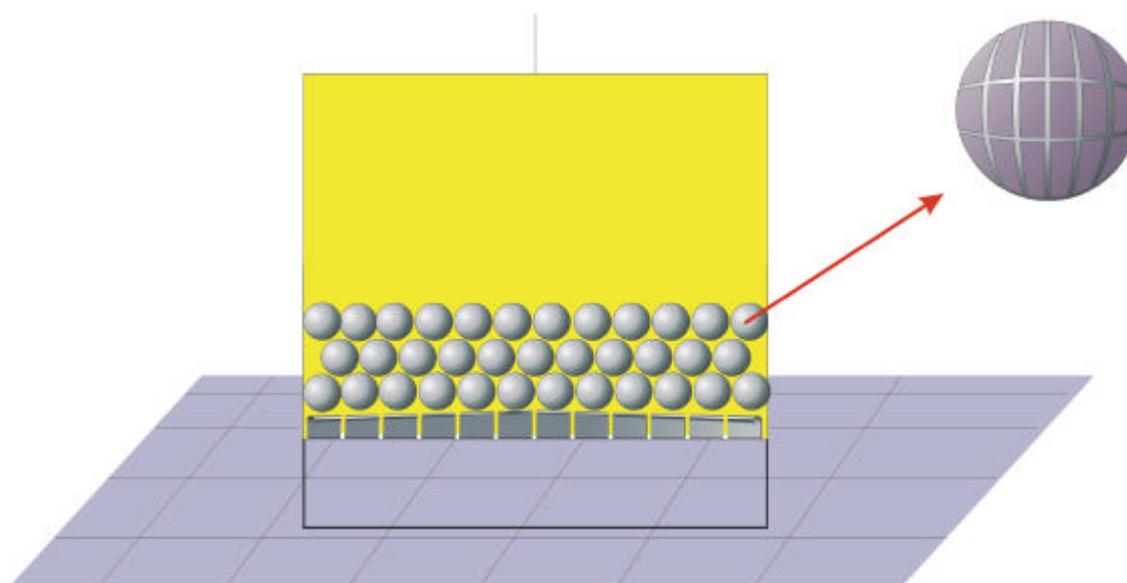


Abb.3-17: Schematische Darstellung der Entstehung von Kugeln aus polymerisiertem *meso*-Tetrakis-[(bixinylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** während der Übertragung auf Gold.

Da die Kugeln mit einer Höhe von  $14 \pm 1$  nm deutlich höher sind als eine Mono- oder Doppelschicht der Porphyrine **1a** müssen sie entweder rigide genug sein, um die Adsorption an die Goldoberfläche zu überstehen – wie dies bei den polymerisierten Vesikeln der Fall war- oder gefüllt sein. Durch Messungen im Abstand von einer Woche konnte festgestellt werden, daß die Höhe im Lauf der Zeit abnimmt. Die Kugeln sind daher ursprünglich mit Wasser gefüllt, daß aber nur langsam verdunsten kann. Nach einer Woche beträgt die Höhe der Kugeln nur noch  $8 \pm 1$  nm (Abbildung 3-18a) und nach zwei Wochen nur noch  $4,5 \pm 0,5$  nm (Abbildung 3-18b). Dieser Wert wird nicht weiter unterschritten. Er stellt ungefähr die Länge eines Moleküls **1a** dar, das infolge der Atropisomerie Bixinketten auf beiden Seiten der Porphyrinebene aufweist, wie dies in Abbildung 3-3 dargestellt ist. Die Kugel ist also vollständig kollabiert und kann nicht noch weiter in sich zusammenfallen. Der polymere Charakter der adsorbierten Vesikel läßt sich auch nach dem Kollaps noch erkennen, da keine Umlagerung zu einer Mono- oder Doppelschicht stattgefunden hat. Der ursprünglich runde

Charakter der Vesikel läßt sich immer noch erkennen, worin sie sich deutlich von den nicht-kovalenten Aggregaten unterscheidet, die im folgenden Kapitel 3.4 besprochen werden.

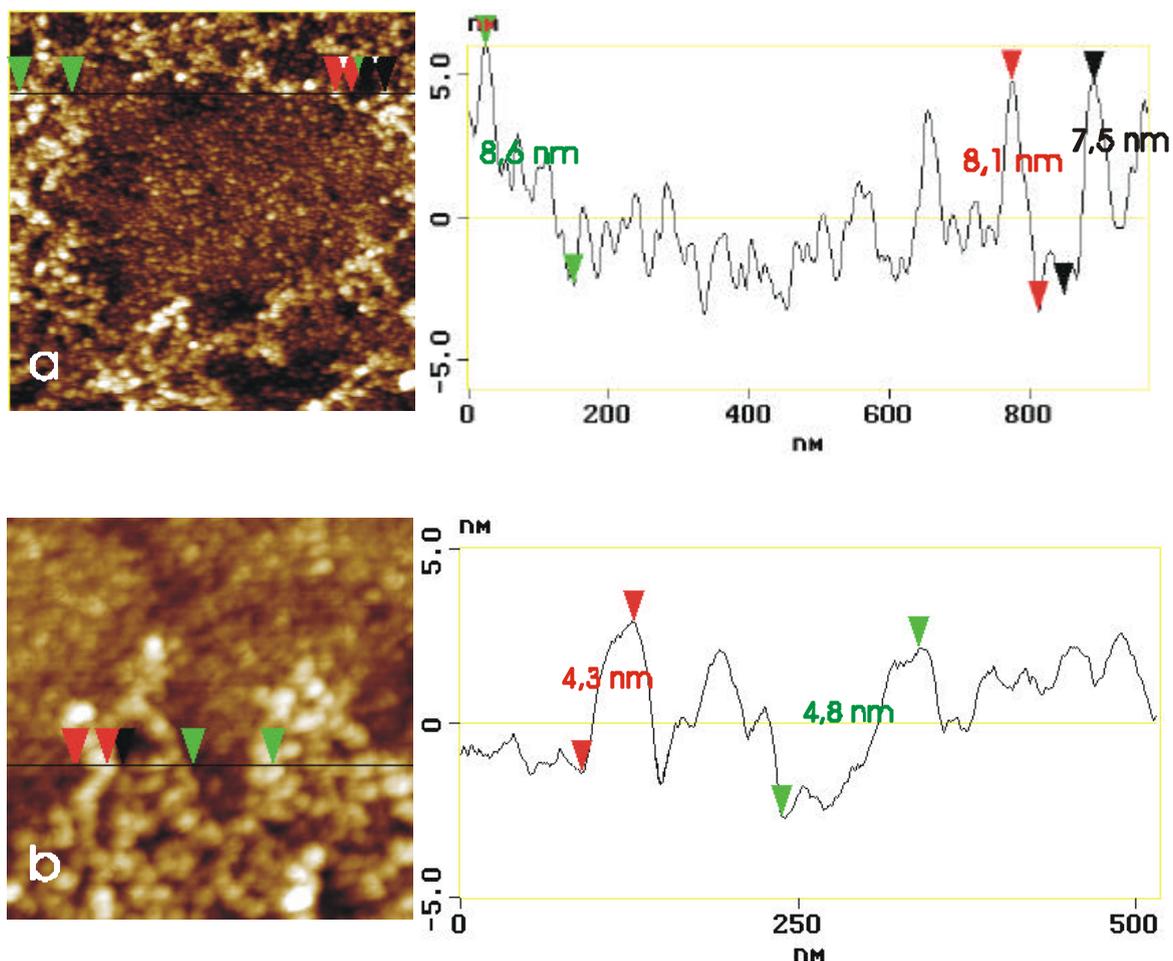
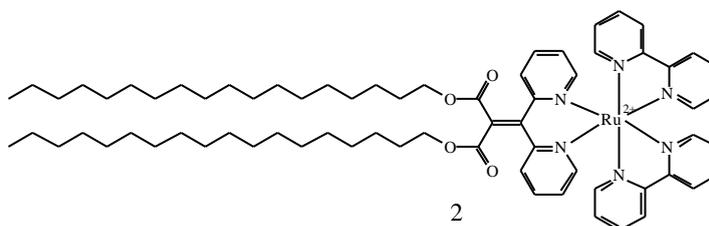


Abb. 3-18: Höhenprofil eines auf Gold übertragenen Langmuir-Films aus *meso*-Tetrakis-[(bixynylamino)-*o*-phenyl]-porphyrin **1a** entlang der eingezeichneten Linien: a) 1 Woche nach Übertragung des Films auf Gold; b) 2 Wochen nach Übertragung des Films auf Gold. Die Höhe der Kugeln nimmt kontinuierlich ab, bis nach zwei Wochen der Minimalwert erreicht ist.

### 3.3.2 Multischichtige Micellen

Micellen sind noch wesentlich instabilere Aggregate als Vesikel. Bereits in Lösung sind sie nicht auf Dauer stabil, so daß lediglich schnelles Einfrieren und Cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie eine Visualisierung ermöglicht.



lichten<sup>136,137</sup>. Micellen, die eine Adsorption an eine Oberfläche und anschließende Trocknung überstehen, sind in der Literatur bislang unbekannt.

Draeger<sup>138,139</sup> synthetisierte Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, das sich durch Ultraschallbehandlung in Wasser lösen ließ. Uranylacetat-kontrastierte und Cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Lösungen, die zwischen 10 und 45 Minuten beschallt wurden, zeigten multischichtige Aggregate (Abbildung 3-19).

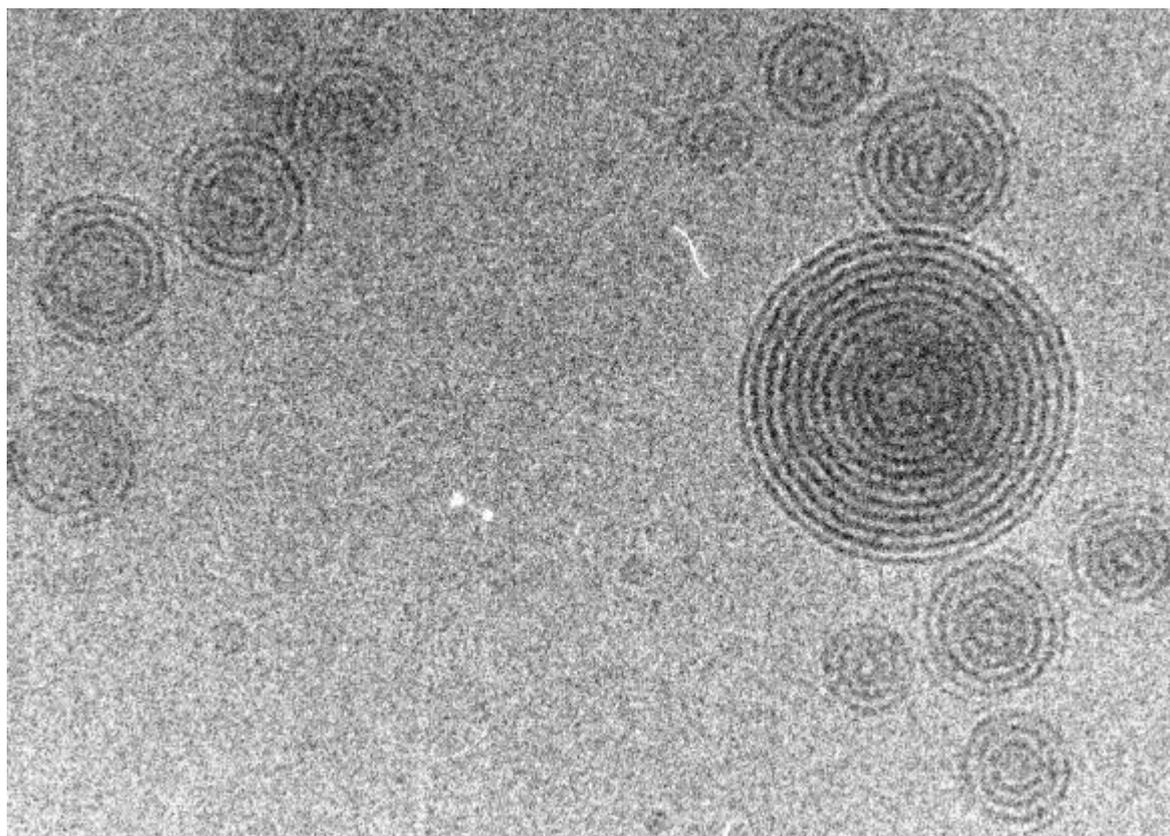


Abb.3-19: Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme multischichtiger Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**; die  $5 \cdot 10^{-6}$  M wäßrige Lösung wurde 30 Minuten beschallt.

Multischichtige Vesikeln sind literaturbekannt<sup>140-142</sup>. Sie alle haben jedoch entweder ein Lösungsmittelvolumen<sup>140,141</sup> oder ein Polymerpartikel<sup>142</sup> im Inneren. Partikel, die im Inneren massiv sind, stellen jedoch multischichtige Micellen dar und waren bislang unbekannt. Ihre Entstehung erscheint zunächst äußerst unwahrscheinlich, da der Krümmungsradius der Doppelschichten im Inneren der Micelle zu groß sein müßte, um stabil zu sein. Abbildung 3-20, die von einer nur 5 Minuten beschallten Probe gemacht wurde, läßt den Entstehungsprozeß erkennen, da zu diesem Zeitpunkt mehrere Zwischenzustände der Aggregation gleichzeitig vorliegen. Zunächst bilden sich granulare Cluster (Abbildung 3-20a,

Mitte), die sich im weiteren Verlauf sphärisch anordnen und neben lamellaren Strukturen (Abbildung 3-20a, rechts) vorliegen. Schließlich entstehen Riesenmicellen, deren äußere Doppelschicht bereits geordnet ist (Abbildung 3-20b), während das Material im Inneren der Micelle noch ungeordnet vorliegt.

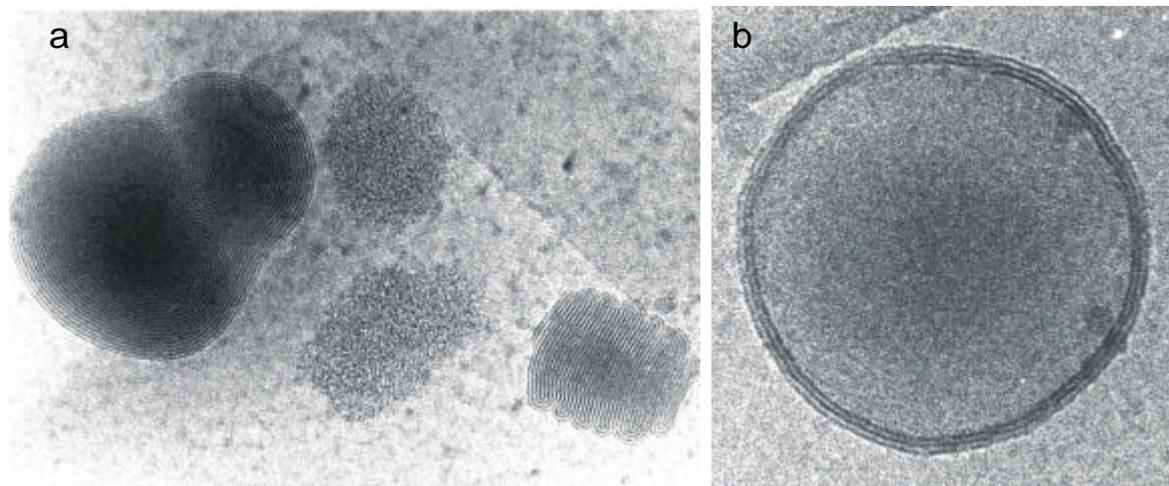


Abb.3-20: Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Aggregaten aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2** nach fünfminütigem Beschallen; a) verschiedene Entwicklungsstadien der entstehenden multischichtigen Micelle: ungeordnete Anhäufung (Mitte), lamellare Strukturen (rechts) und fertige Micelle (links); b) Entstehung einer Micelle erfolgt von außen nach innen, nur die ersten Schichten sind bereits gebildet.

Aufgrund von elektrostatischer Wechselwirkung des positiv geladenen Komplexes **2** und den Hexafluorophosphat-Gegenionen ordnet sich das Material im Inneren der Micellen schließlich

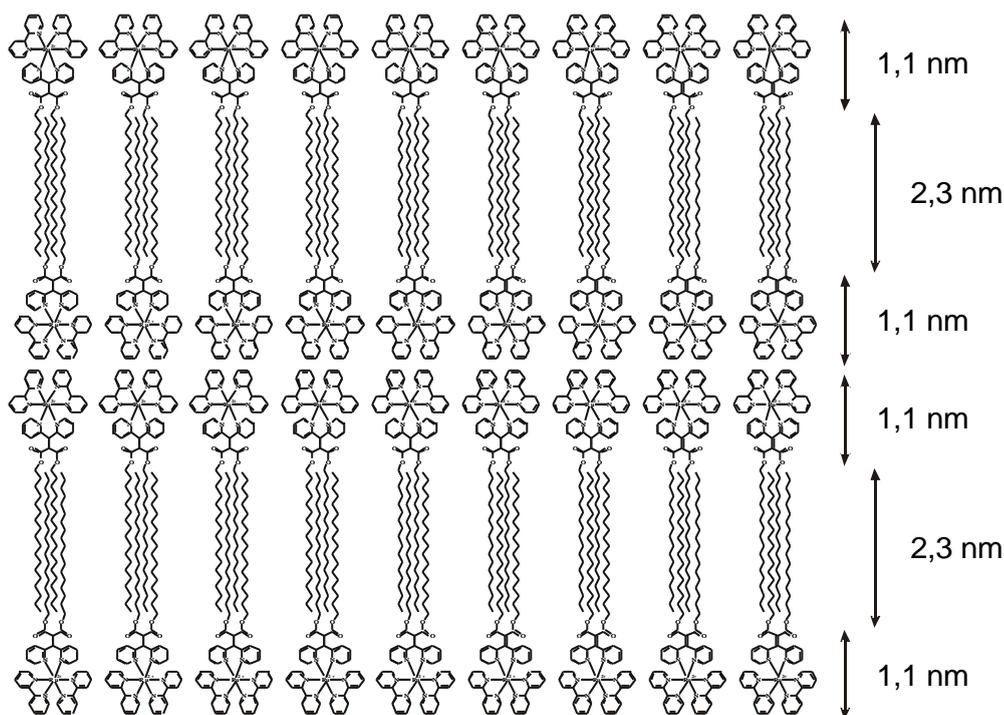


Abb. 3-21: Modell der molekularen Anordnung innerhalb der multischichtigen Micelle aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, die dunklen Bereiche in Abbildung 3-19 und 3-20 entsprechen den Rutheniumkomplex-Kopfgruppen, während die hellen Bereiche den Alkylketten entsprechen.

ebenfalls, so daß multischichtige Micellen entstehen. Abbildung 3-21 zeigt ein Modell der Anordnung innerhalb der Schichten. Die dunklen Schichten in Abbildung 3-19 und 3-20 können den Ruthenium-Kopfgruppen zugeordnet werden, da diese einen höheren Kontrast verursachen, während die helleren Bereiche den Alkylketten zugeordnet werden können. Beide Schichten sind  $23 \pm 1 \text{ \AA}$  breit. Diese Breite entspricht der Größe eines Ruthenium-tris-bipyridyl-Komplexes, ist aber zu klein für zwei Octadecylketten. Die Komplexe bilden also nicht eine herkömmliche Doppelschicht, sondern die Alkylketten interkalieren. Weitere Ergebnisse und eine detailliertere Interpretation wird in der Doktorarbeit von C. Draeger veröffentlicht werden<sup>138</sup>.

Eine interessante Fragestellung ist, ob die massiven, multischichtigen Micellen die Adsorption an Oberflächen überstehen können. Dazu wurde die Micellenlösung auf verschiedene Oberflächen übertragen, und die Proben anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Abbildung 3-22a zeigt eine Übersicht über eine Probe auf Silizium. Die meisten Micellen haben Adsorption und Trocknung überstanden und sind intakt geblieben. Abbildung 3-22b zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 3-22a. Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie läßt jedoch erkennen, daß die Micelle stark durch die Oberfläche deformiert ist. Die Breite der Micelle ist allerdings durch die Spitzengeometrie verfälscht (Kapitel 2.4). Rechnet man auf die tatsächliche Breite zurück, so ergibt sich ein Wert von 64,3 nm für die in Abbildung 3-22b dargestellte Micelle. Dies entspricht einer Abweichung von 47% von einer sphärischen Gestalt. Trotz dieser enormen Verzerrung platzt die Micelle nicht und ist auch nach 3 Wochen immer noch stabil, wie spätere Messungen ergaben.

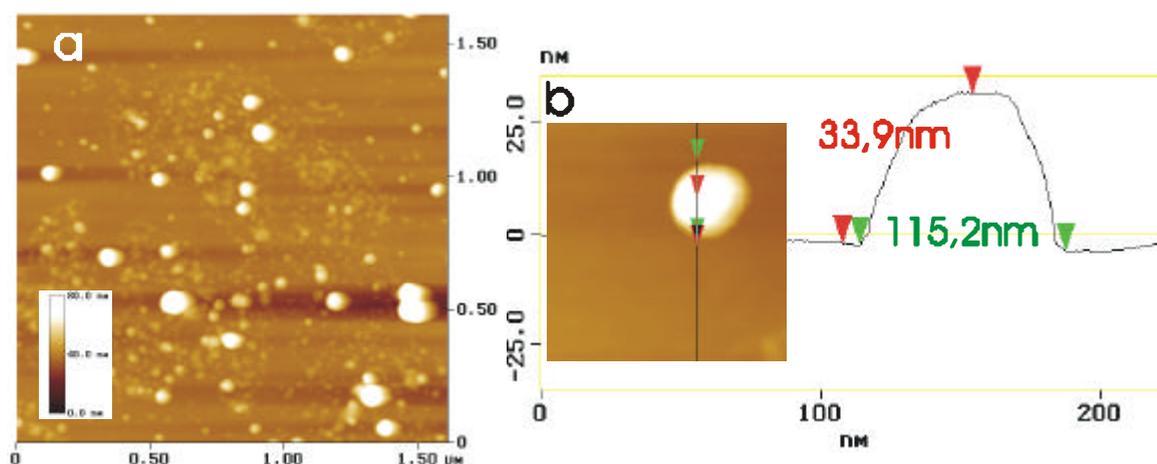


Abb.3-22: Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, auf Silizium aufgetropft; a) Übersicht; b) höhere Auflösung und Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie

Gemittelt über 10 Micellen auf Silizium ergab sich eine Verzerrung von  $43 \pm 5\%$  durch den Kontakt mit der Oberfläche.

Abbildung 3-23 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der gleichen Micellen auf einer Glimmerunterlage.

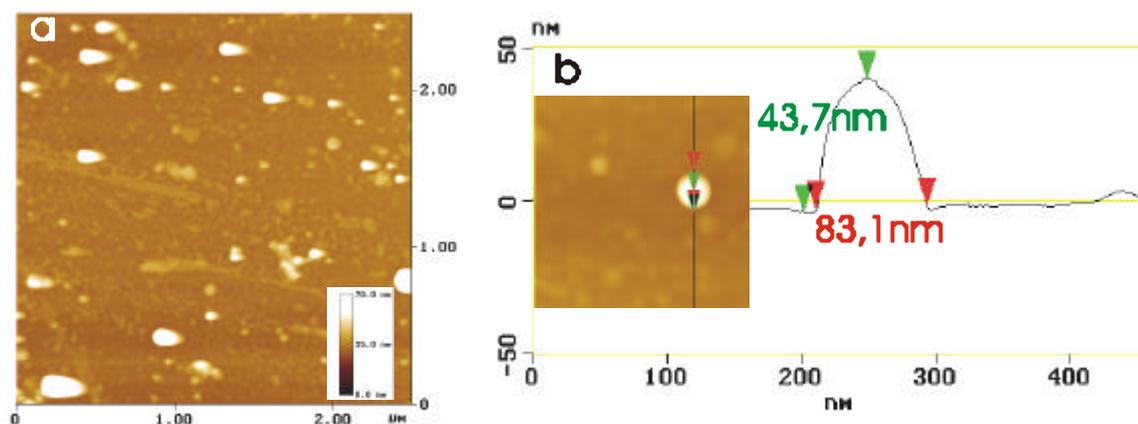


Abb.3-23: Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, auf Glimmer aufgetropft; a) Übersicht; b) höhere Auflösung und Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie

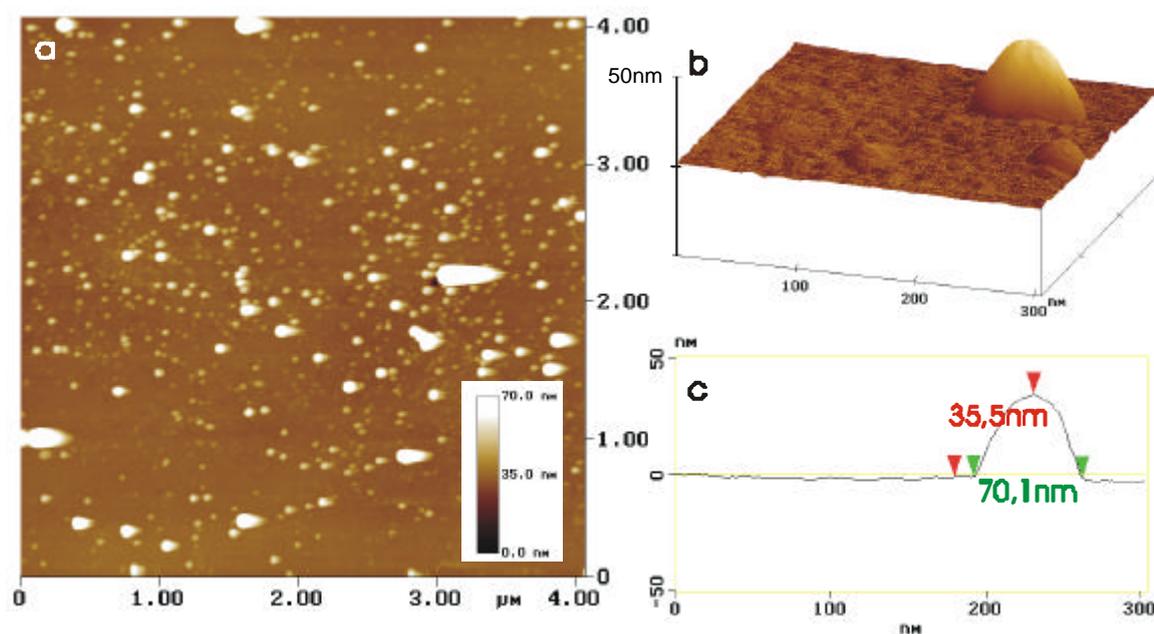


Abb. 3-24: Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, auf Gold aufgetropft; a) Übersicht; b) Dreidimensionale Abbildung bei höherer Auflösung; c) Höhenprofil

Für die Micellen auf Glimmer ergab sich eine Deformation von  $49 \pm 7\%$  aufgrund des Kontaktes mit der Oberfläche. Auch auf Gold ergeben sich ähnliche Werte (Abbildung 3-24).

Auf Gold beträgt die Abweichung von der sphärischen Gestalt  $49 \pm 9\%$ . Anders als bei der polymeren Vesikel aus Bixinporphyrin **1** spielt die Art der Oberfläche bei der Deformation der Micellen aus **2** keine wesentliche Rolle. Eine Ausnahme bildet Graphit. Hier liegen neben vereinzelt intakten (Abbildung 3-25) auch sehr viele geplatzte Micellen (Abbildung 3-26) vor. Die intakten Micellen liegen jedoch auf einer Schicht geplatzter Micellen, so daß der direkte Kontakt zur Graphitoberfläche für die Micelle nicht möglich ist, ohne zu platzen.

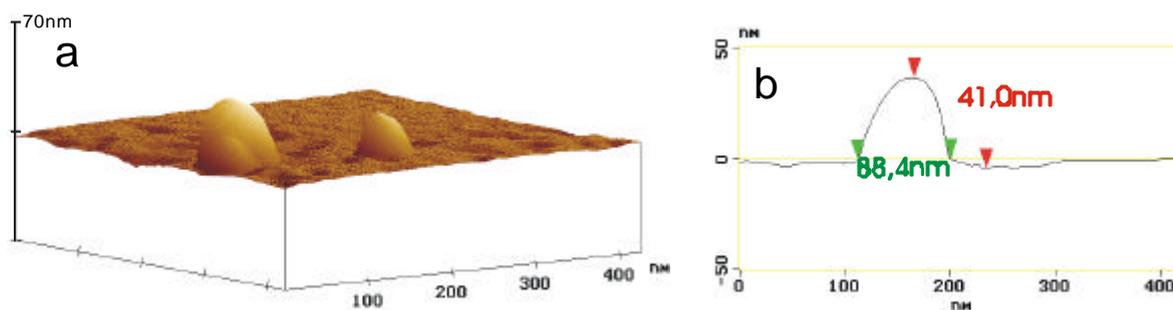


Abb. 3-25: Intakte Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2**, die auf einer Schicht geplatzter Micellen auf Graphit liegen; a) Dreidimensionale Abbildung; b) Höhenprofil

Die Deformation der intakten Micellen ist auch in diesem Fall mit  $46 \pm 4\%$  in einer ähnlichen Größenordnung wie auf den zuvor diskutierten Oberflächen.

Bei den geplatzten Micellen kann in einigen Fällen die ehemals runde Form anhand des

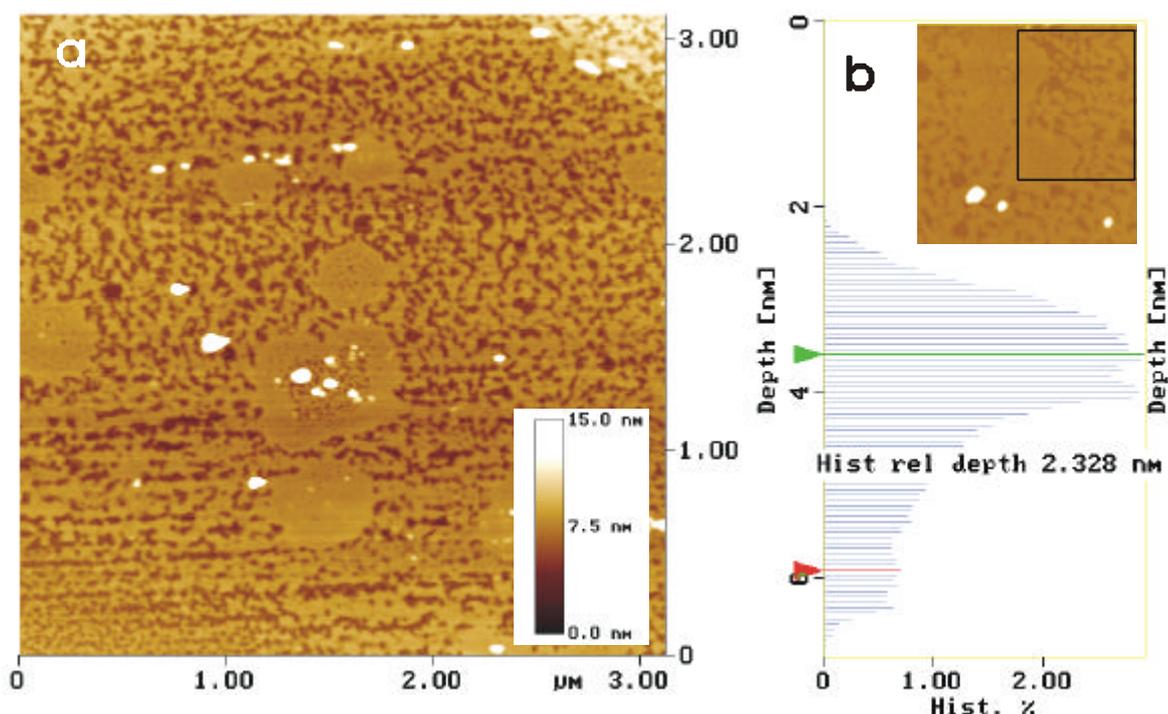


Abb.3-26: Geplatzte Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2** auf Graphit; a) Übersicht; b) Höhenhistogramm des eingerahmten Bereiches des Bildes im Inset. Die beiden Maxima entsprechen dem Graphit (unteres Maximum) und der Schicht der geplatzten Micellen (oberes Maximum). Ihr Höhenunterschied entspricht 2,3 nm.

Umrissen noch erkannt werden (Abbildung 3-26a). Im Inneren dieser runden Strukturen befinden sich neben kleinen Löchern auch höhere Strukturen, die als Bruchstücke der ehemaligen Micelle angesehen werden können. Das Höhenhistogramm in Abbildung 3-26b, das den eingerahmten Bereich des Bildes in Abbildung 3-26b analysiert, zeigt einen Höhenunterschied von 2,3 nm zwischen der Graphitoberfläche und der Schicht aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2** an. Dies entspricht weder einer Monoschicht senkrecht stehender Moleküle (3,4 nm) noch einer Monoschicht flach liegender Moleküle (1,1 nm, entsprechend der Höhe einer Kopfgruppe). Die einzige Möglichkeit der Anordnung ist eine Doppelschicht flach liegender Moleküle. Das bedeutet, daß die Alkylketten des Komplexes **2** flach auf dem Graphit liegen, wie dies von Alkylketten durch zahlreiche rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an anderen Molekülen hinlänglich bekannt ist<sup>143-148</sup>. Abbildung 3-27 zeigt ein Modell der Anordnung der geplatzten Micellen auf Graphit.

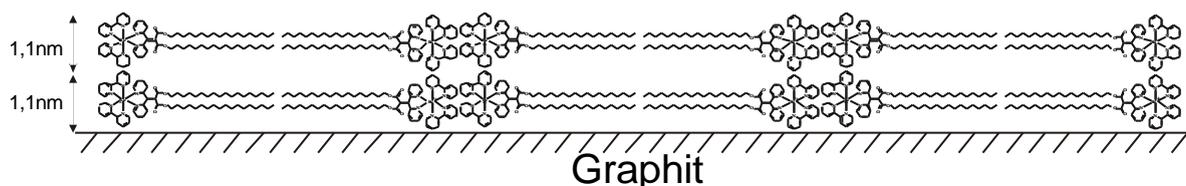


Abb.3-27: Modell der molekularen Anordnung der geplatzten Micelle aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2** auf Graphit

Damit die Micelle platzt, muß die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und den Amphiphilen größer sein als die Wechselwirkung zwischen den Amphiphilen. Ganz entscheidend für die Stabilität der Micelle scheinen die van der Waals-Kräfte zwischen den interdigitierten Alkylketten zu sein. Die Gewinn an freier Energie ist im Falle des Graphits größer, wenn die Alkylketten sich flach auf die Oberfläche legen als in der Micelle interkaliert zu bleiben. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, daß der Spreitkoeffizient  $S$ , der die Differenz der freien Energien zwischen Membran und Oberfläche  $F_{MS}$  und der freien Energie innerhalb der Membran  $F_{MM}$  darstellt, negativ wird.

$$S = F_{MS} - F_{MM} \approx \int_{d_h}^{\infty} \Pi_{MS}(z) dz$$

Dieser Spreitkoeffizient entspricht in erster Näherung dem Integral über langreichweitige Kräfte  $\pi_{MS}$ , ausgehend von der Hydratationsschicht  $d_h$  bis unendlich in  $z$ -Richtung<sup>149</sup>.

Das Platzen der Micellen aus **2** ist vergleichbar mit der sogenannten Vesikelfusion, bei der Vesikel auf festen Unterlagen platzen und Membrandoppelschichten erzeugen<sup>149-153</sup>. Dieses

Verfahren hat gegenüber Langmuir-Blodgett- oder selbstaggregierten Filmen den großen Vorteil, daß Membranproteine in ihrem nativen Zustand in die Membran eingebunden werden können<sup>150</sup>, während bei den anderen Methoden organische Lösungsmittel zum Einsatz kommen, die die Proteine denaturieren. Das Platzen der Vesikeln erfolgt in drei Schritten<sup>149,151,154,155</sup>: 1. Adhäsion, 2. Platzen und 3. Spreiten der Vesikel auf der Oberfläche. Je nach Art und Rauigkeit unterstützt die Oberfläche die Spreitung der Membran oder nicht. Es können daher verschiedene Mechanismen auftreten: Auf sehr glatten Silikat-Oberflächen (Glimmer) überwiegt das Gleiten, während auf rauheren Silikat-Oberflächen (Glas) „Membranloops“ die Ausbreitung vorantreiben<sup>151</sup>. Die Kinetik dieser Mechanismen konnte bereits aufgeklärt werden<sup>149</sup>. Eine vergleichende Untersuchung chemisch stark unterschiedlicher Oberflächen steht jedoch noch aus.

Um zu testen, inwieweit eine Verkürzung der Alkylketten die Stabilität der Micellen auf der Oberfläche beeinträchtigt, wurde

Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]

ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3**

von C. Draeger hergestellt<sup>138</sup>, ein zu **2**

homologer Komplex, dessen Alkylketten um zwei Kohlenstoffatome verkürzt sind.

Abbildung 3-28 zeigt eine Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme der auf

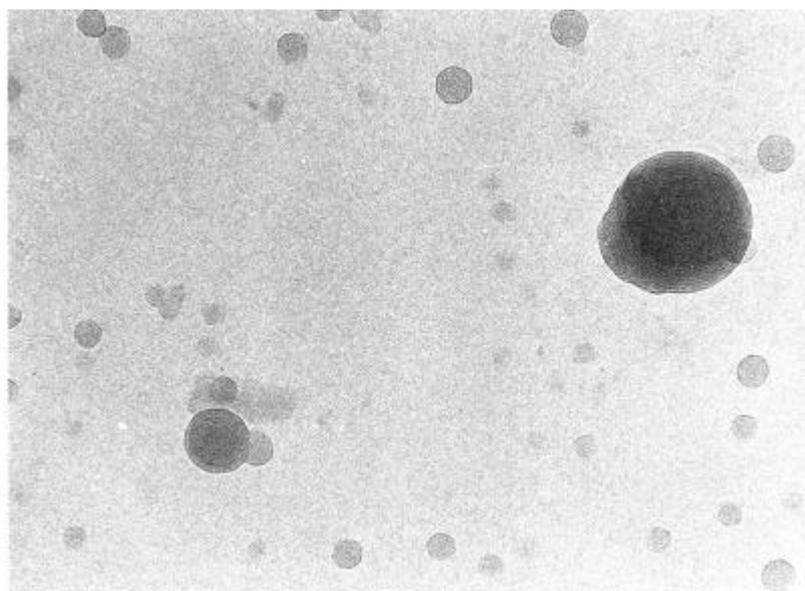
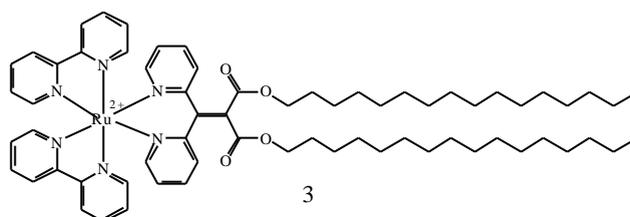


Abb. 3-28: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (eingetrocknet aus einer  $5 \cdot 10^{-6}$  M Lösung und unkontrastiert) von Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3**,

gleiche Weise wie in Abbildung 3-19 hergestellten Micellen. Auch diese Micellen zeichnen sich durch einen multischichtigen Aufbau aus. Die Adsorption dieser Micellen an Graphit verläuft erwartungsgemäß analog zu den Micellen aus **2**. Abbildung 3-29a zeigt eine unvollständige Doppelschicht liegender Moleküle (gemäß Abbil-

dung 3-27). Das Höhenhistogramm in Abbildung 3-29b liefert für Micellen aus **3** einen Wert von 2,2 nm, der im Rahmen der Meßgenauigkeit dem für die flach liegende Doppelschicht aus **2** entspricht.

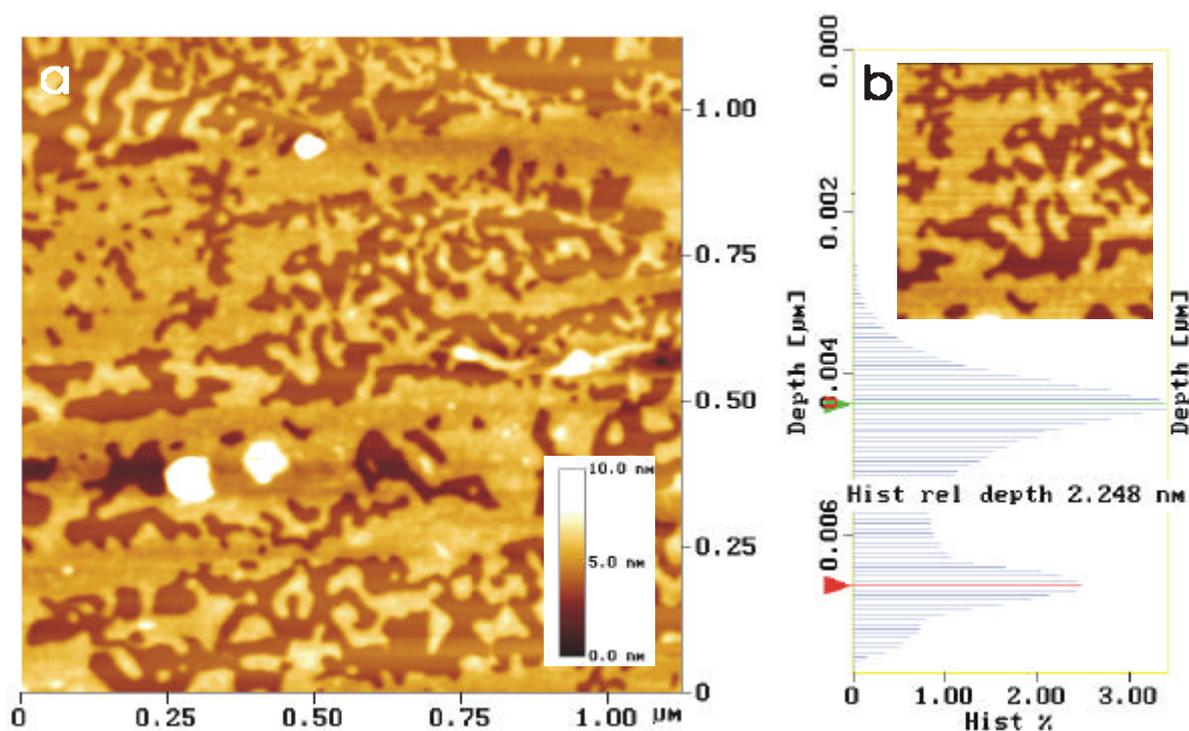


Abb.3-29: Geplatze Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat auf Graphit **3**; a) Übersicht; b) Höhenhistogramm des als Inset abgebildeten Bildes mit höherer Auflösung

Die interessantere Fragestellung jedoch ist, ob die Stabilität der  $C_{16}$ -Micellen auf Glimmer, Silizium, Gold oder einer alkyl-terminierten Oberfläche noch gegeben ist. Abbildung 3-30 zeigt eine Glimmeroberfläche, an der diese Micellen aus **3** adsorbiert wurden. Intakte Micellen liegen ausschließlich auf einer Schicht geplatzter Micellen vor (Abbildung 3-30b). Die um zwei Kohlenstoffatome verkürzte Alkylkette ist also nicht mehr in der Lage, die Micelle bei einer Adsorption an Glimmer mit anschließender Trocknung stabil zu halten. Die Schicht geplatzter Micellen breitet sich fingerartig aus (Abbildung 3-30a), was auf eine Ausbreitung über „Membranloops“ hinweist, wie sie bereits für Phospholipide auf Magnesiumfluorid<sup>151</sup> beobachtet wurde. Die Schicht geplatzter Micellen weist eine Dicke von  $4,3 \pm 0,2$  nm auf. Dies entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der Dicke der Doppelschicht innerhalb der Micelle, die aus zwei Schichten Kopfgruppen und einer Schicht interkalierten Alkylketten besteht (Abbildung 3-21). Die Doppelschicht ordnet sich also beim Platzen auf Glimmer nicht um und behält ihre interkalierte Doppelschicht bei. Gemäß des Modellvorschlags eines „Membranloops“ bedeutet dies, daß eine obere Doppelschicht auf der

unteren bereits adsorbierten entlanggleitet, entlang der Grenzfläche zwischen zwei Kopfgruppen (Abbildung 3-31).

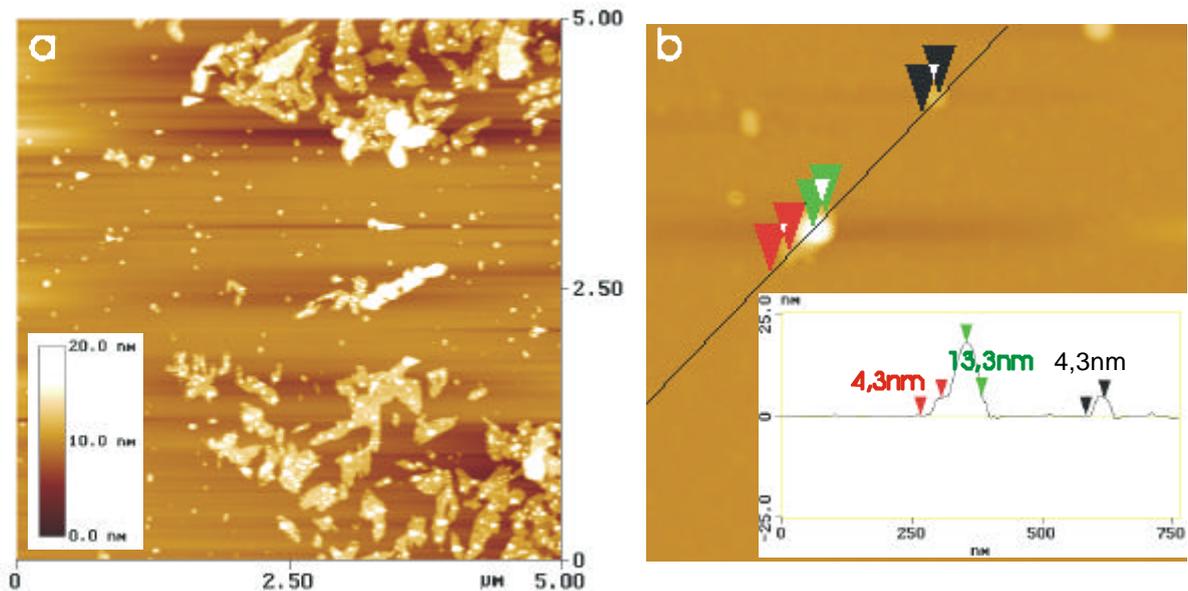


Abb. 3-30: Geplatzte Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** ( $5 \cdot 10^{-6}$  M Lösung) auf Glimmer: a) Übersicht; die Doppelschichten breiten sich fingerartig aus; b) intakte Micellen liegen auf einer geplatzten Doppelschicht, die eine Höhe von ca. 4,3 nm aufweist

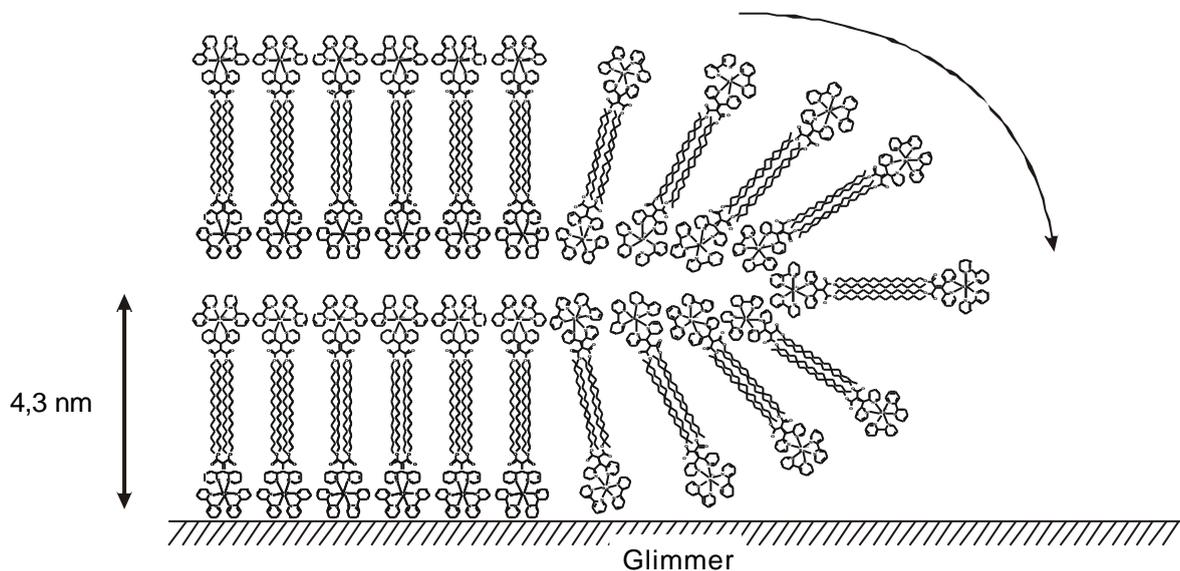


Abb.3-31: „Membranloop“-Mechanismus zur Ausbreitung geplatzter Vesikel nach Rädler *et al.*<sup>151</sup>

Verwendet man eine Silizium-Oberfläche anstelle der Glimmeroberfläche, so findet man eine Doppelschicht mit einer Höhe von  $4,4 \pm 0,2$  nm (Abbildung 3-32). Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Höhen der geplatzten Micellen überein, so daß man das Modell

für eine Glimmeroberfläche auch auf eine Silizium-Oberfläche ausdehnen kann. Es konnten allerdings keine fingerartigen Strukturen gefunden werden, so daß auf der Silizium-Oberfläche der Ausbreitungsmechanismus eventuell ein anderer ist.

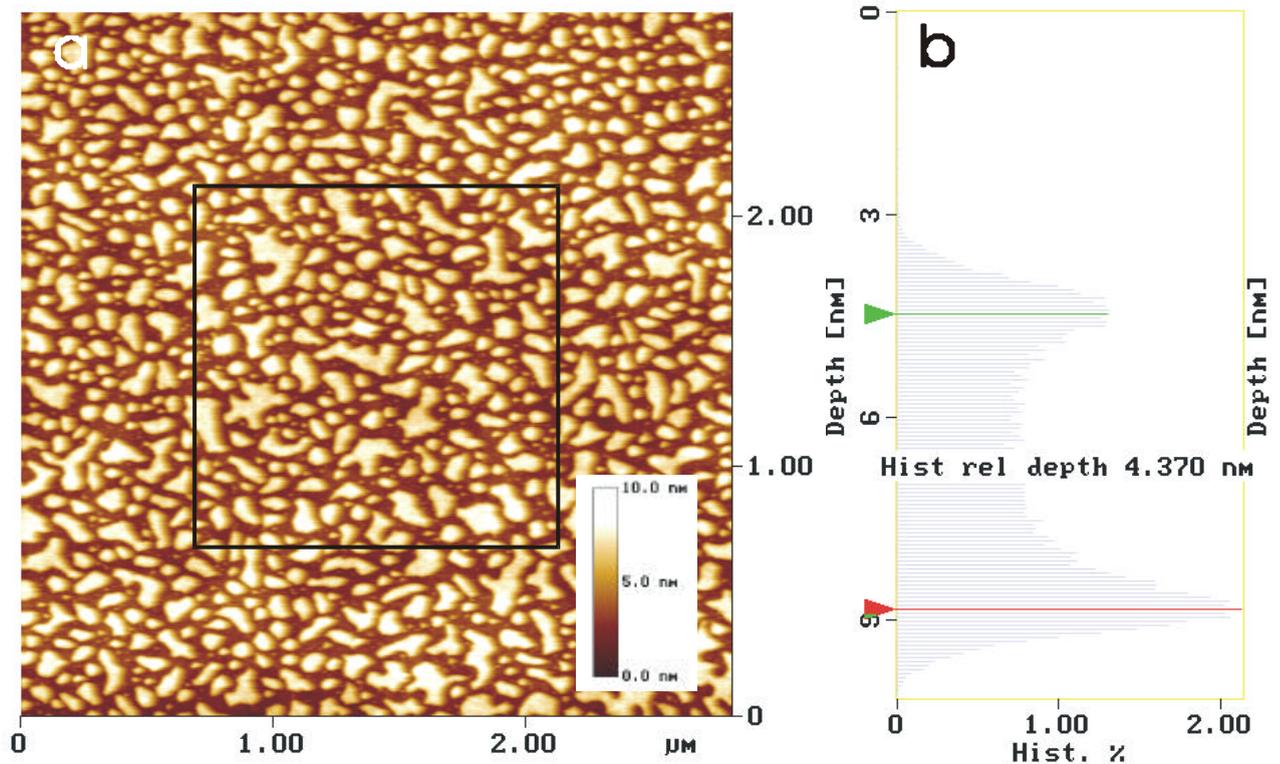


Abb.3-32: Geplatze Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** ( $5 \cdot 10^{-6}$ M Lösung) auf Silizium; a) Übersicht; b) Höhenhistogramm des eingerahmten Bereichs in a)

Auf Gold bildet sich unter gleichen Präparationsbedingungen ein sehr dichter Film aus geplatzen Micellen (Abbildung 3-33a). Die Dicke des Films in Löchern beträgt etwa 2 nm (Abbildung 3-33b), wobei aber nicht auszuschließen ist, daß sich noch geschlossene Schichten aus **3** darunter befinden.

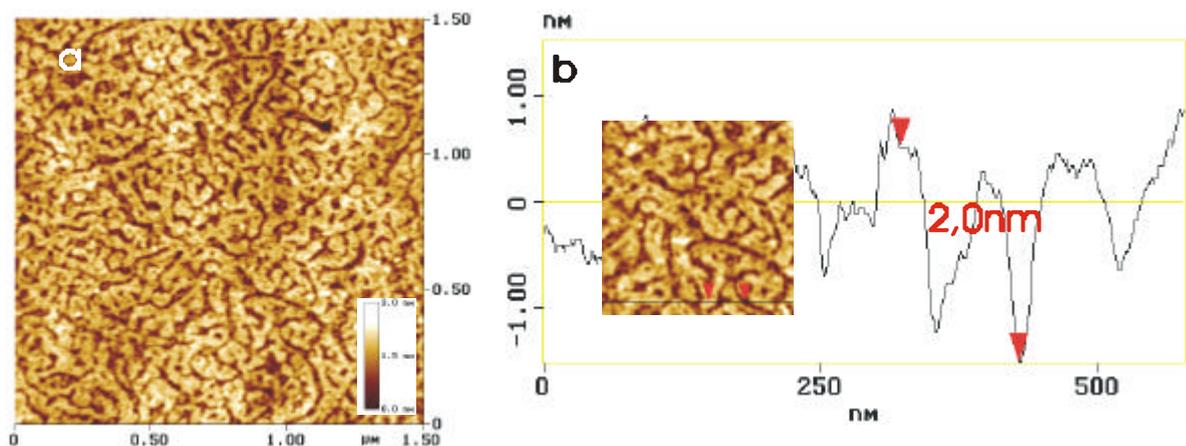


Abb.3-33: Geplatze Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** auf Gold; a) Übersicht; b) Höhenprofil entlang der im Inset eingezeichneten Linie

Um eine sehr hydrophobe Oberfläche zu erhalten, wurde ein Siliziumwafer 10 Stunden mit einer  $10^{-3}\text{M}$  Lösung aus Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Der Kontaktwinkel des auf diese Weise behandelten Wafers beträgt  $110 \pm 5^\circ$ , während ein reiner Siliziumwafer einen Winkel von  $33 \pm 5^\circ$  aufweist. Auch auf dieser Oberfläche platzen die Micellen aus **3** (Abbildung 3-34a), aber auf andere Weise: Das Höhenhistogramm im Abbildung 3-34b zeigt eine Schichtdicke von 6,2 nm.

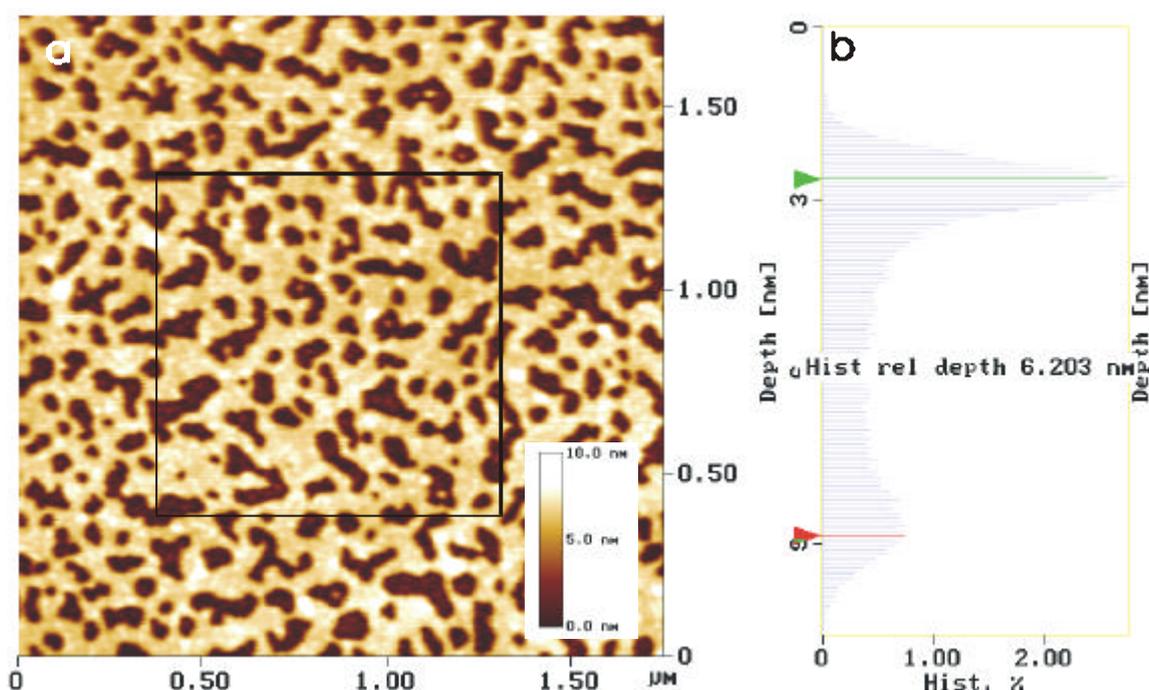


Abb.3-34: Geplatze Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3** auf einem mit Dodecyltrichlorosilan behandeltem Siliziumwafer; a) Übersicht; b) Höhenhistogramm des in a) eingrahmten Bereiches

Diese Schichtdicke entspricht der doppelten Moleküllänge von Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3**, so daß eine Umordnung der Moleküle während des Spreitens stattgefunden haben muß. Die Alkylkette in **3** adsorbiert an die alkylterminierte Oberfläche, so daß die interkalierten Alkylketten in der Micelle sich voneinander lösen. Die Schichtdicke einer solchen, quasi invertierten Doppelschicht ist somit um die Länge einer Hexadecyl-Kette größer. Abbildung 3-35 vergleicht die beiden Anordnungen. Abschließend läßt sich sagen, daß die Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **2** wesentlich stabiler sind als die Micellen aus dem homologen, zwei Kohlenstoffatome kürzeren Komplex **3**. Erstere überstehen die Adsorption an Gold, Silizium und Glimmer, ohne zu platzen, letztere nicht. Die Art und Weise des Plat-

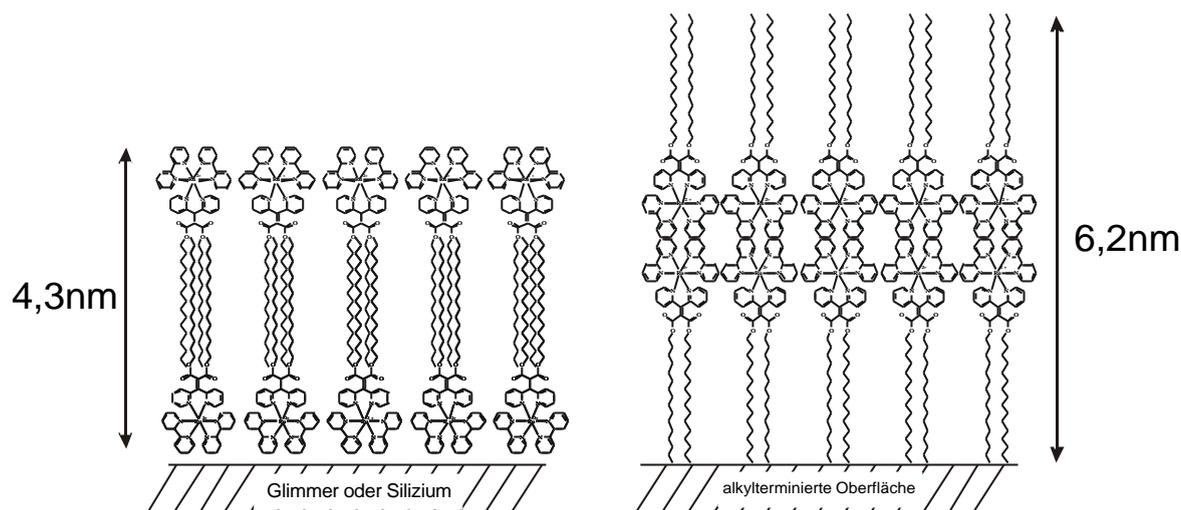


Abb.3-35: Vergleich der molekularen Anordnungen von Doppelschichten aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3**, die durch platzende Micellen auf Glimmer oder Silizium bzw. einer alkylierten Oberfläche entstanden sind

zens hängt stark von der Oberfläche ab. Auf Graphit jedoch platzen Micellen aus **2** wie aus **3** gleichermaßen. Auch Micellen aus einem nochmals um zwei Kohlenstoffatome verlängerten Komplex Bis(2,2'-bipyridyl)(dieicosanyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3b** platzen an Graphitoberflächen (Abbildung 3-36).

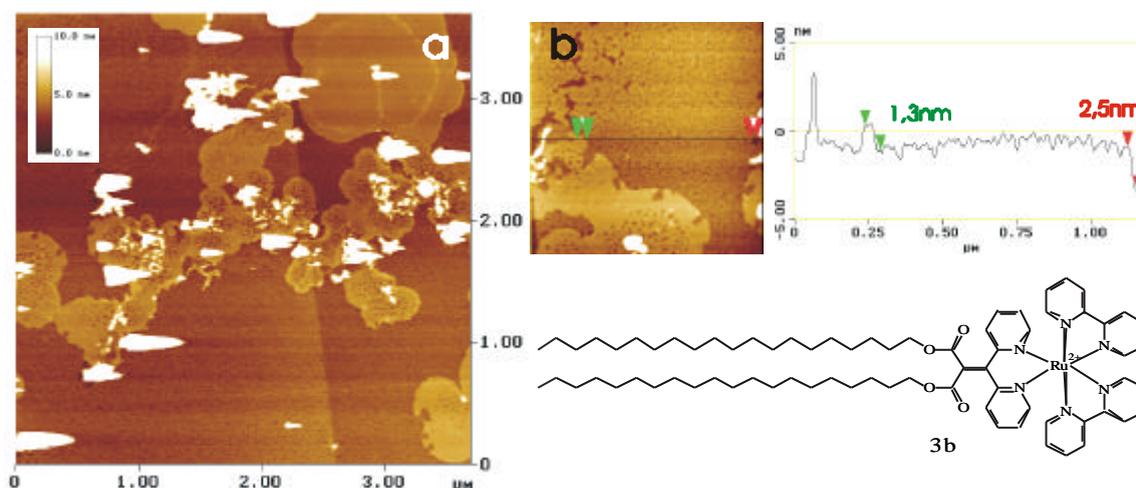


Abb.3-36: Geplatzte Micellen aus Bis(2,2'-bipyridyl)(dieicosanyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl] malonat) ruthenium(II) dihexafluorophosphat **3b** auf Graphit

Der Graphit ist mit einer löchrigen, aber ansonsten durchgängigen Doppelschicht, die eine Dicke von  $2,3 \pm 0,2$  nm aufweist, bedeckt. Sie ist analog den Doppelschichten auf Graphit der Komplexe **2** und **3** aufgebaut (Abbildung 3-27). Die zwei zusätzlichen Methylengruppen reichen nicht aus, um die Micelle auf einer Graphitoberfläche zu stabilisieren.

Vergleicht man die Ergebnisse der multischichtigen Micellen auf Oberflächen mit den polymeren Vesikeln in Kapitel 3.3.1. so fällt auf, daß die Micellen auf Graphit am instabilsten sind, während die Vesikeln die stärkste Deformation auf Glimmer zeigen. Dies erklärt sich durch die hohe Affinität der Alkylketten zu Graphit. Die Polyen-Vesikel sind hingegen ein starres System, das nicht platzt. Die Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche und an der Vesikel sind hier entscheidend für das Ausmaß der Deformation.