

## 4. Strukturierung von Oberflächen mittels sequentiellm Aufbau

Bei der sequentiellen Strukturierung einer Oberfläche sollen verschiedene Komponenten nacheinander auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Dabei gibt es verschiedene Voraussetzungen an die Bestandteile:

- sie müssen gut auf der Oberfläche verankert sein
- die erste Komponente darf die Oberfläche nicht bereits vollständig bedecken
- die erste Komponente darf sich beim Aufbringen der zweiten nicht wieder ablösen oder umlagern
- die zweite Komponente muß die restliche Oberfläche, die nicht durch die erste Komponente besetzt ist, vollständig besetzen

Aufgrund dieser Überlegungen erscheinen die in der Arbeitsgruppe Fuhrhop in früheren Arbeiten synthetisierten Moleküle, die faserförmige Aggregate formen, als erste Komponente geeignet. Diese Aggregate werden im Folgenden charakterisiert.

Als zweite Komponente dient ein durch self-assembly entstandener Monofilm. Dabei bieten sich drei verschiedene Systeme an:

- Alkanthiole auf Gold<sup>27,28,156,157</sup>
- Alkantrichlorosilane auf Silizium-Wafern<sup>27,30,31,158</sup>
- Alkantrialkyloxysilane auf Silizium-Wafern<sup>159,160</sup>

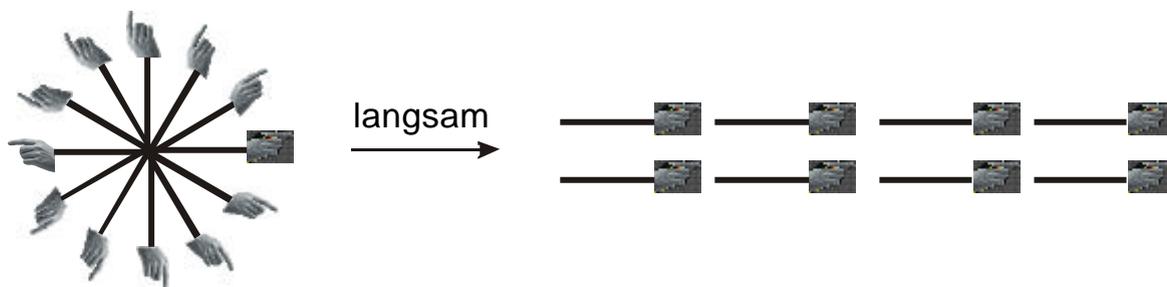
In den letzten beiden Fällen ist jeweils die Hydrolyse zum Hydroxylsilan durch den Wasserfilm auf der Probe der Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche vorgelagert<sup>110</sup>. Die dabei freigesetzte Salzsäure kann jedoch katalytisch wirken<sup>161</sup>, so daß die Reaktivität der Trichlorosilane höher ist.

Glimmer ist aufgrund der oxidischen Sauerstoffe an der Oberfläche für die Selbstaggregation zunächst ungeeignet. Die Oberfläche kann zwar mit Hilfe von Wasserdampfplasma modifiziert werden, so daß die Dichte der Hydroxylgruppen deutlich zunimmt und anschließend ein Film aus Alkyltrichlorosilanen gebildet werden kann<sup>162-164</sup>. Die dafür erforderliche Leistung von 20W kann jedoch mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht erreicht werden.

## 4.1 Faseraggregate

Amphiphile mit sekundären Amidgruppen tendieren zur Bildung von Zylindern<sup>23,165</sup>, da zwischen den Kopfgruppen lineare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Die Krümmung in einer Richtung verschwindet dabei. Anders als bei Micellen und Vesikeln ist die Gestalt des Aggregats nun nicht mehr durch richtungslose Kräfte repulsiver Natur bzw. durch den hydrophoben Effekt, der ebenfalls keine Vorzugsrichtung aufweist, vorgegeben. Amphiphile mit chiralen Kopfgruppen können abhängig von der Chiralität aggregieren<sup>166</sup>. Von Enantiomeren gebildete Helices haben entgegengesetzten Drehsinn. Racemate hingegen bilden keine Aggregate, sondern fallen rasch kristallin aus. Dieses Phänomen ist bekannt als der chirale Doppelschichteffekt<sup>49</sup>: Während Racemate als Doppelschicht kristallisieren können, muß sich die Doppelschicht eines enantiomerenreinen Aggregats zu einer enantiopolaren<sup>167</sup> Monoschicht umwandeln, bevor es zur Kristallisation kommen kann. Dieser Prozeß ist sehr langsam, da die hydrophilen Kopfgruppen in die hydrophobe Doppelschicht eintauchen müssen, was energetisch sehr ungünstig ist. Daher konnten für die unter 4.1.1-5 beschriebenen Faseraggregate Gele mit Lebensdauern von über einem Jahr gebildet werden. Abbildung 4-1 illustriert den chiralen Doppelschichteffekt.

### enantiomerenreine Verbindung



### Racemat

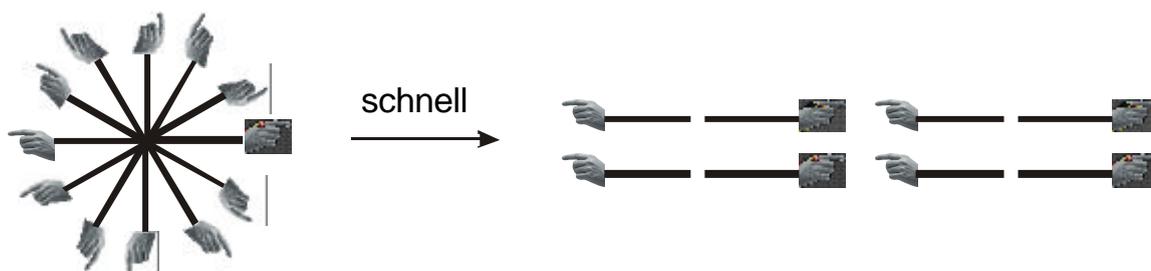
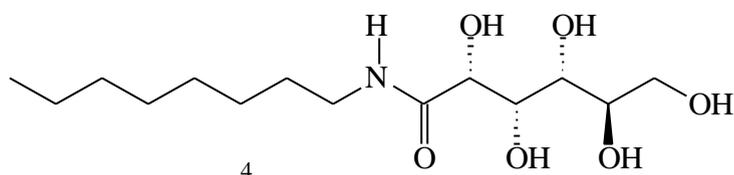


Abb. 4-1: Der chirale Doppelschichteffekt. Micellare Fasern sind langlebig, wenn die Kristallisation mit einer Umlagerung zur enantiotropen Monoschicht einhergeht. Dies ist nur der Fall bei enantiomerenreinen Verbindungen, nicht aber bei Racematen.

### 4.1.1 N-Octyl-D-Gluconamid

1985 wurde entdeckt, daß N-Octyl-D-Gluconamid **4** in der Lage ist, Fasern helicaler Struktur zu bilden<sup>48</sup>. Die Enantiomeren L- und D-Gluconamide zeigen dabei umgekehrten



Drehsinn<sup>49</sup>. Während das D-Gluconamid-Derivat eine links-gängige Helix bildet, ist das Aggregat des Enantiomers rechtsgängig. Die Gluconamide

sind ein gutes Beispiel für den chiralen Doppelschichteffekt; das Racemat fällt schnell aus der Lösung aus. Die metastabilen Gele dagegen sind für Stunden stabil, da ihre Kristalle enantiotrop sind<sup>168,169</sup>. Die Langlebigkeit der Fasern kann durch Zugabe von Natriumdodecylsulfat (SDS) noch gesteigert werden<sup>50</sup>, da so die Population an kleinen Micellen gesteigert werden kann, die die Umlagerung zum Kristall verlangsamt. Als besonders günstig hat sich das molare Mischverhältnis Gluconamid:SDS 5:1 erwiesen. Dieses Mischverhältnis wurde in den allermeisten Fällen der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Versuche verwendet.

#### 4.1.1.1. Doppelschichten aus N-Octyl-D-gluconamid

Bei zu langsamer Präparation bilden sich zunehmend Doppelschichten aus, die von Tuzov *et al.*<sup>52</sup> charakterisiert wurden. Die Autoren schlossen auf doppelschichtige Strukturen und nicht auf Monoschichten wie im Kristall.

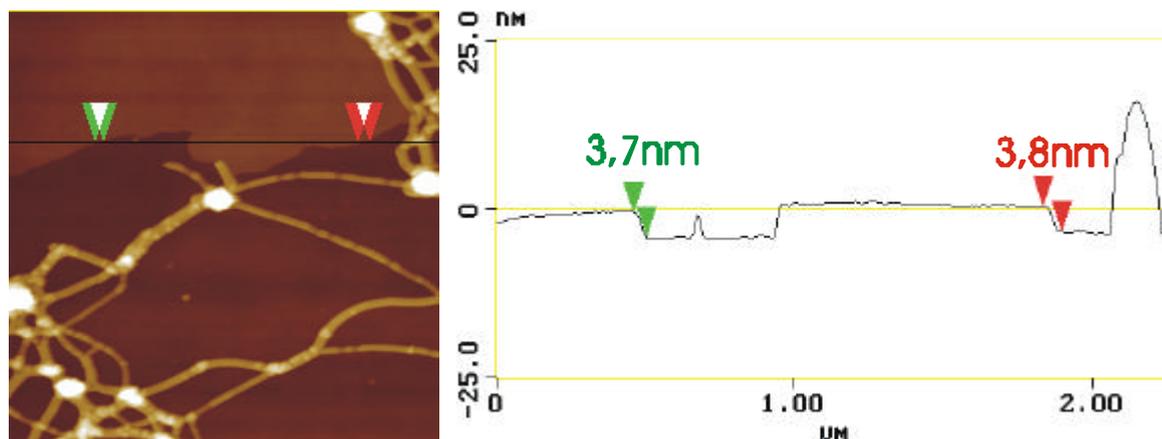


Abb 4-2: Langsam präparierte Probe von N-Octyl-D-Gluconamid **4** auf Silicium. Doppelschichten liegen neben Faseraggregaten vor.

Diese Schlußfolgerung konnte allerdings nur teilweise nachvollzogen werden. Gelegentlich traten beide Arten der Doppelschicht nebeneinander auf. Abbildung 4-3 zeigt eine Stelle, die im Topographiebild (links) keine Unterschiede erkennen läßt, im Phasenkontrastbild (rechts) aber sehr wohl.

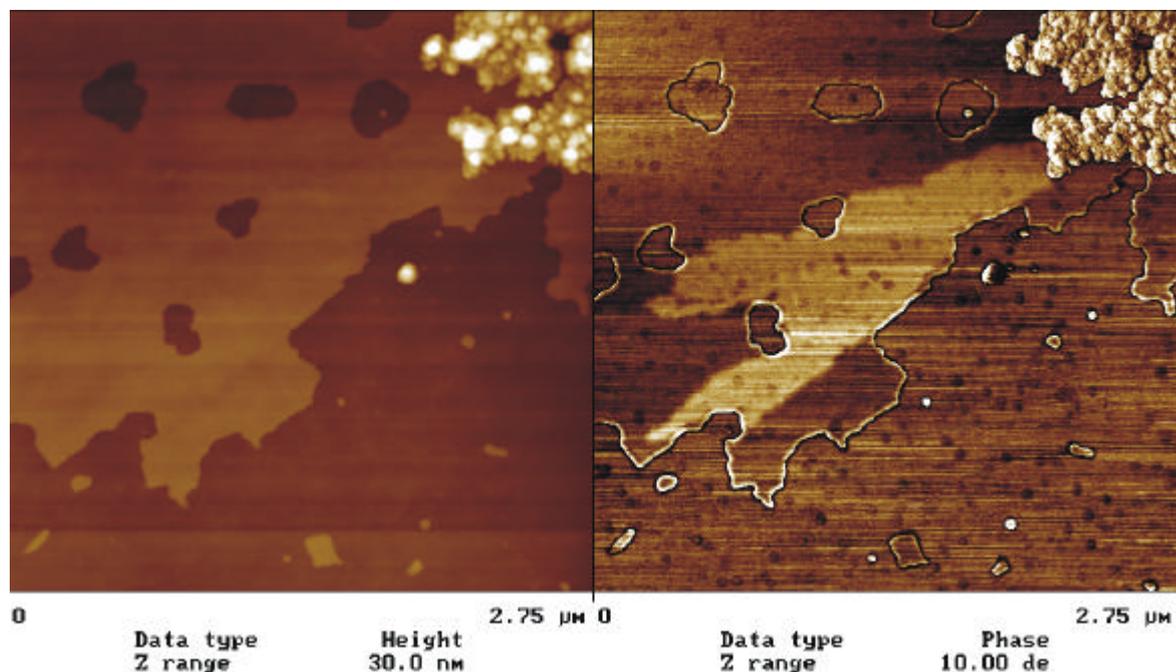
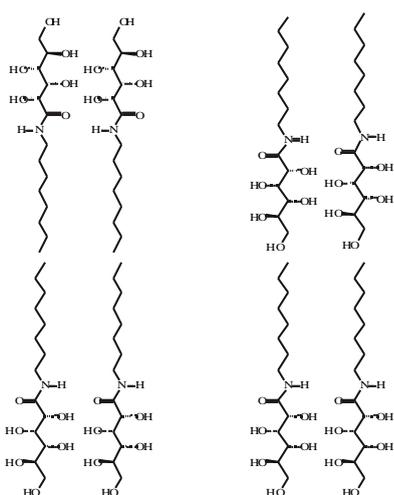


Abb 4-3: Topographie- (links) und Phasenkontrastbild (rechts) einer Doppelschicht aus N-Octyl-D-Gluconamid **4**. Das Phasenbild läßt erkennen, daß sowohl monoschichtiger als auch doppelschichtiger Aufbau nebeneinander vorliegen.



Die Rasterungen in Abbildung 4-3 wurden bei geringem Auflagedruck durchgeführt, so daß härtere Bereiche einen größeren Phasenkontrast verursachen. Abbildung 4-4 zeigt die beiden möglichen Anordnungen.

Abb 4-4: Mögliche Anordnungen in einer Doppelschicht aus N-Octyl-D-Gluconamid **4**: Links: Doppelschicht wie in Faseraggregaten (führt zu größerem Phasenkontrast); Rechts: Monoschichtiger Aufbau wie in Kristallen (führt zu kleinerem Phasenkontrast).

In Abbildung 4-3 sind rechts oben amorphe Kristalle zu sehen, die einen sehr großen Phasenkontrast verursachen. Doppelschichten kann man jedoch nicht mit Kristallen im Volumen vergleichen. Hier trifft die Spitze bei monoschichtigem Aufbau wie im Kristall

zunächst auf die als weich einzuschätzenden Alkylketten. Diese Anordnung verursacht somit kleinere Phasenverschiebungen als die doppelschichtige Anordnung.

Als weiteres Indiz in diese Richtung wurde eine Probe von Gluconamidfasern auf 120°C erhitzt. Diese Temperatur liegt sowohl über der Schmelztemperatur der Fasern (69°C) als auch über einer durch differenzkalorimetrische Messungen gefundenen Übergangstemperatur der Kristalle von 86°C<sup>170</sup>. Da bei racemischen Kristallen diese Übergangstemperatur nicht gefunden wurde<sup>171</sup>, wird sie dem Übergang von der monoschichtigen zur doppelschichtigen Anordnung im Kristall zugeschrieben<sup>170</sup>. Das Signal bei 86°C war bei Heiz-/Kühlcyclen, deren Obergrenze bei 90°C lag, nicht reproduzierbar<sup>170</sup>. Daher kann angenommen werden, daß die doppelschichtige Anordnung nach dem Abkühlen - obwohl thermodynamisch ungünstig - zunächst beibehalten wird. Analog dem chiralen Doppelschichteffekt würde eine erneute Umorientierung ein Eintauchen der hydrophilen Kopfgruppen in die hydrophobe Doppelschicht bedeuten, ein Prozeß der bei der geringeren Temperatur nicht spontan abläuft.

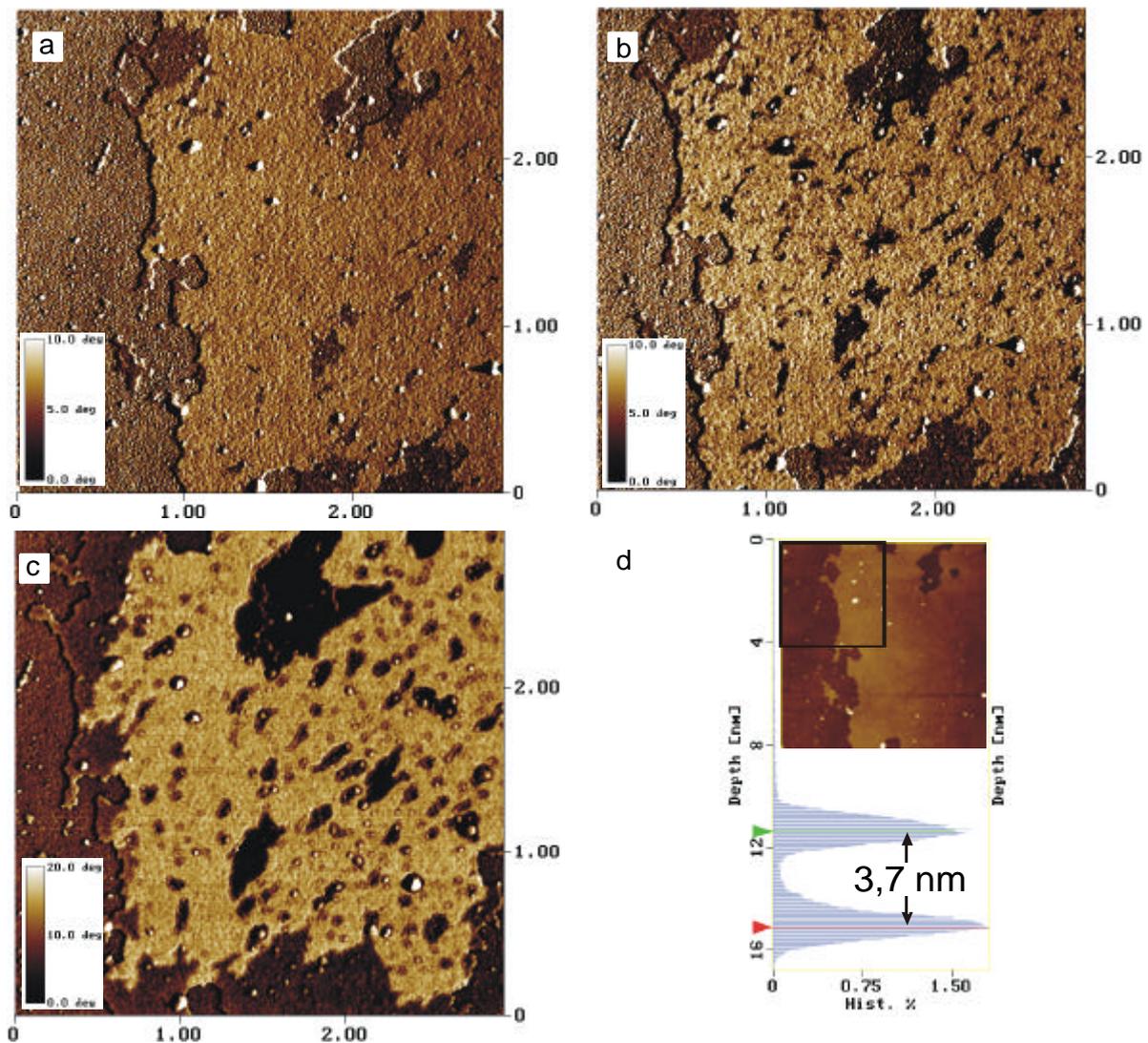


Abb. 4-5: Phasenmodus-Bilder einer auf 120°C erhitzten Doppelschicht aus N-Octyl-D-gluconamid. a) nach einer Rasterung; b) nach 15 Rasterungen; c) nach 2 Tagen; d) Höhenhistogramm: Dicke der Doppelschicht = 3,7nm

Abbildung 4-5 zeigt eine auf 120°C erhitzte Doppelschicht. In Abbildung 4-5d ist ein Höhenverteilungshistogramm zu sehen. Die Doppelschicht, die die rechte Seite des Bildes einnimmt, zeigt die erwartete Höhe von 3,7nm. Das Phasenbild derselben Stelle in Abbildung 4-5a läßt erkennen, daß der überwiegende Teil der Doppelschicht in der Anordnung auftritt, bei der die Alkylketten aufeinandertreffen. Nur an den äußersten Rändern der Doppelschicht erkennt man Bereiche, in denen eine monoschichtige Stapelung vorliegt. Diese Randbereiche ändern sich nach 15 Rasterungen nicht. Inmitten der doppelschichtigen Bereiche jedoch sind eine Vielzahl an Stellen entstanden, die einen kleineren Phasenkontrast aufweisen. In Abbildung 4-5c dagegen sind die Randbereiche mit kleinerem Phasenkontrast angewachsen, während keine weiteren Bereiche im Inneren der Doppelschicht hinzugekommen sind. In Anbetracht der Tatsache, daß der Übergang von der doppelschichtigen zur monoschichtigen Anordnung inmitten der Doppelschicht eines Eintauchens der hydrophilen Kopfgruppen in die hydrophoben Alkylketten bedarf, ist es nicht verwunderlich, daß die thermodynamisch begünstigte Umlagerung zunächst an den Rändern stattfindet. Diese "Kristallisationskeime" vergrößern sich langsam. Durch wiederholtes Rastern jedoch kann man künstlich Stellen schaffen, an denen eine Umkehr der oberen Schicht stattfindet. Grund hierfür könnte sein, daß die hydrophilen Kopfgruppen an die ebenfalls hydrophile Spitze (Silizium mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche) adsorbieren, diese dann in die obere Monoschicht hineinfährt und so den Molekülen hilft, in die hydrophobe Schicht einzutauchen.

#### 4.1.1.2. Faseraggregate aus N-Octyl-D-gluconamid

Bei schneller Präparation jedoch erhält man Netzwerke aus Fasern. Es wurden bereits eine Vielzahl an Faseraggregaten von N-Octyl-D-gluconamid **4** charakterisiert<sup>39,51,172</sup>. Dabei erwies es sich als entscheidend, unter welchen Bedingungen die untersuchte Probe vorbereitet wurde. Der native Gelzustand ist ausschließlich mit der Cryo- Elektronenmikroskopie zugänglich. Ohne Zugabe von Phosphorwolframsäure (PTA) sind die Aggregate uneinheitlich, bei Zugabe von bis zu 2% PTA wurden sechsfache Helices, bestehend aus doppelschichtigen Bändern, und bei Zugabe von mehr als 2% PTA Quadrupelhelices gefunden<sup>51</sup>. Bei Adsorption an Oberflächen dagegen findet man andere Aggregationsformen. Dabei überwiegen Quadrupelhelices und dünnere Aggregate. Im einzelnen wurden im Rahmen der Untersuchungen für diese Arbeit folgende Aggregate gefunden:

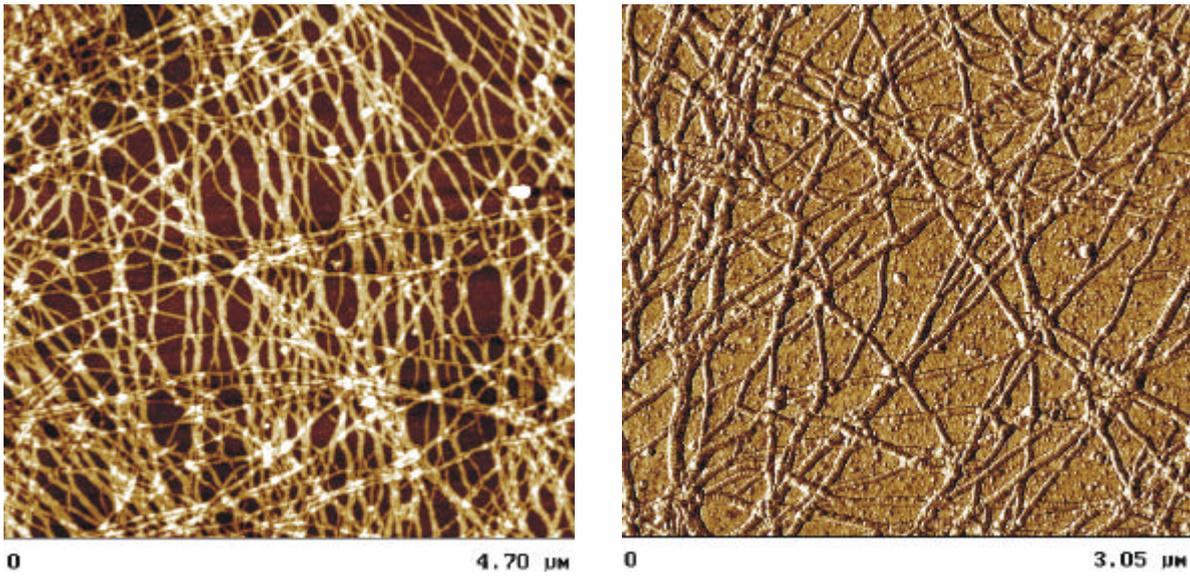


Abb. 4-6: Netzwerke aus N-Octyl-D-gluconamid Faseraggregaten verschiedenen Typs

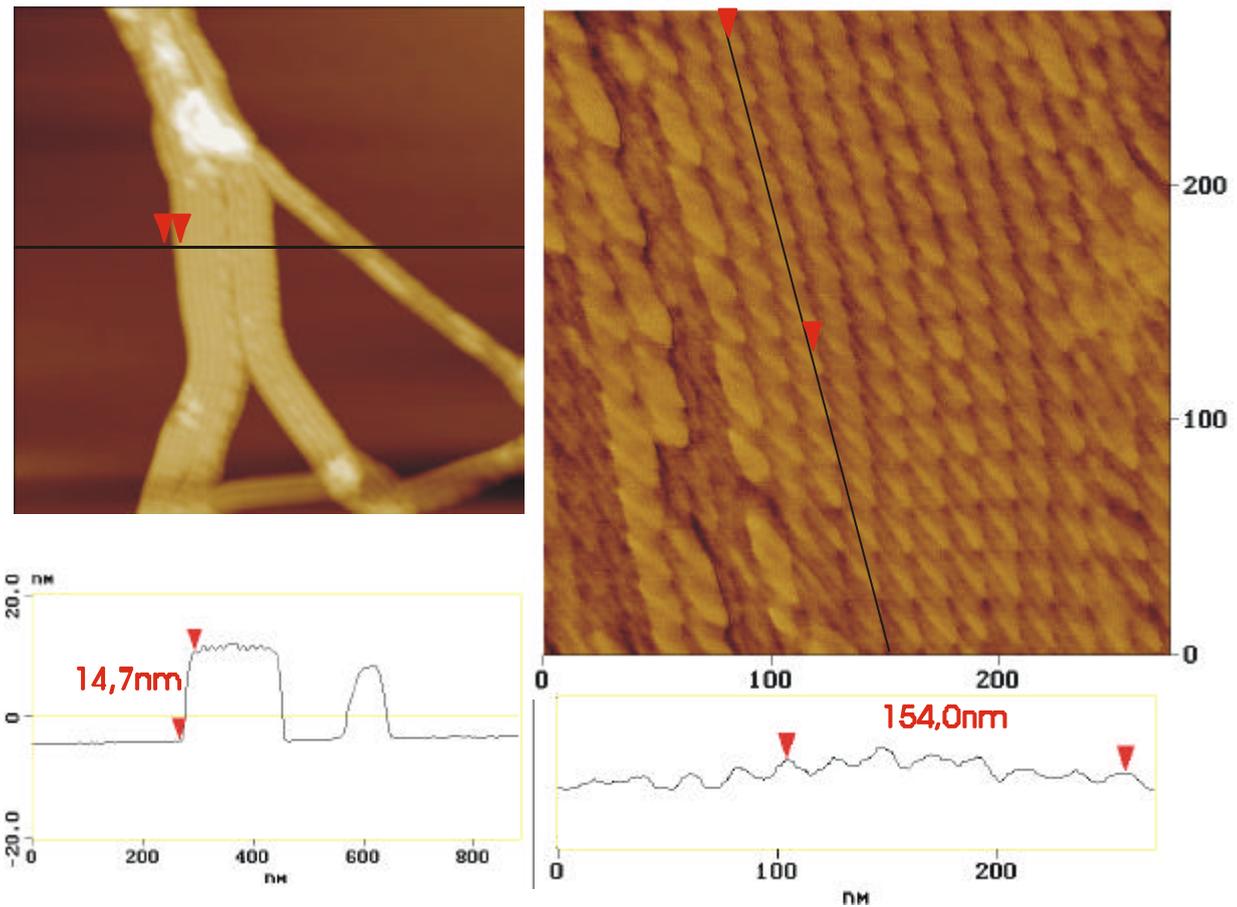


Abb. 4-7: Quadrupelhelices aus N-Octyl-D-gluconamid **4** auf Glimmer. Linke Hälfte: Bündel von Helices und deren Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie. Rechte Hälfte: Hochofflösung, Mittelung über 7 helicale Wiederholungseinheiten ergibt eine Länge der Einheit von  $154/7 = 22$  nm.

1. Die von Köning *et al.*<sup>39</sup> charakterisierte Quadrupelhelix. Dort wurde im Konturliniendiagramm die Länge einer helicalen Wiederholungseinheit zu 22,4 nm bestimmt. Im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme, daß die einzelnen Helixstränge kreisrund sind, konnte jedoch in einer späteren cryo-transmissionselektronenmikroskopischen Analyse wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich um doppelschichtige Bänder handelt<sup>23</sup>. Nach diesem Modell sollte die Quadrupelhelix an ihren Knoten die vierfache Dicke einer Doppelschicht besitzen, also  $4 \times 3,6 \text{ nm} = 14,4 \text{ nm}$ . Das Höhenprofil in Abbildung 4-7 ergibt mit einer Höhe von 14,7 nm eine recht gute Übereinstimmung mit dem Modell. Auch für die Länge der Wiederholungseinheiten konnte der Wert von 22,4 nm in etwa verifiziert werden. In Abbildung 4-7 ist ein Höhenprofil über sieben Wiederholungseinheiten wiedergegeben. Dabei wurde eine horizontale Distanz von 154 nm gemessen, die geteilt durch sieben einen mittleren Wert von 22 nm pro Wiederholungseinheit ergibt. Das linke, in Abbildung 4-6 dargestellte Netzwerk besteht aus Aggregaten diesen Typs.

2. Genauso häufig wie die Quadrupelhelix wurde eine andere Form der Faseraggregate gefunden, deren Länge der Wiederholungseinheit der der Quadrupelhelix entspricht. Das äußere Erscheinungsbild hingegen unterscheidet sich beträchtlich. Dieses Aggregat wurde ebenfalls von Tuzov *et al.*<sup>172</sup> untersucht, dort aber fälschlicherweise als eine Kette von einzelnen "grains" bezeichnet. Abbildung 4-8 zeigt eindeutig, daß es sich um eine linksgängige Helix handelt.

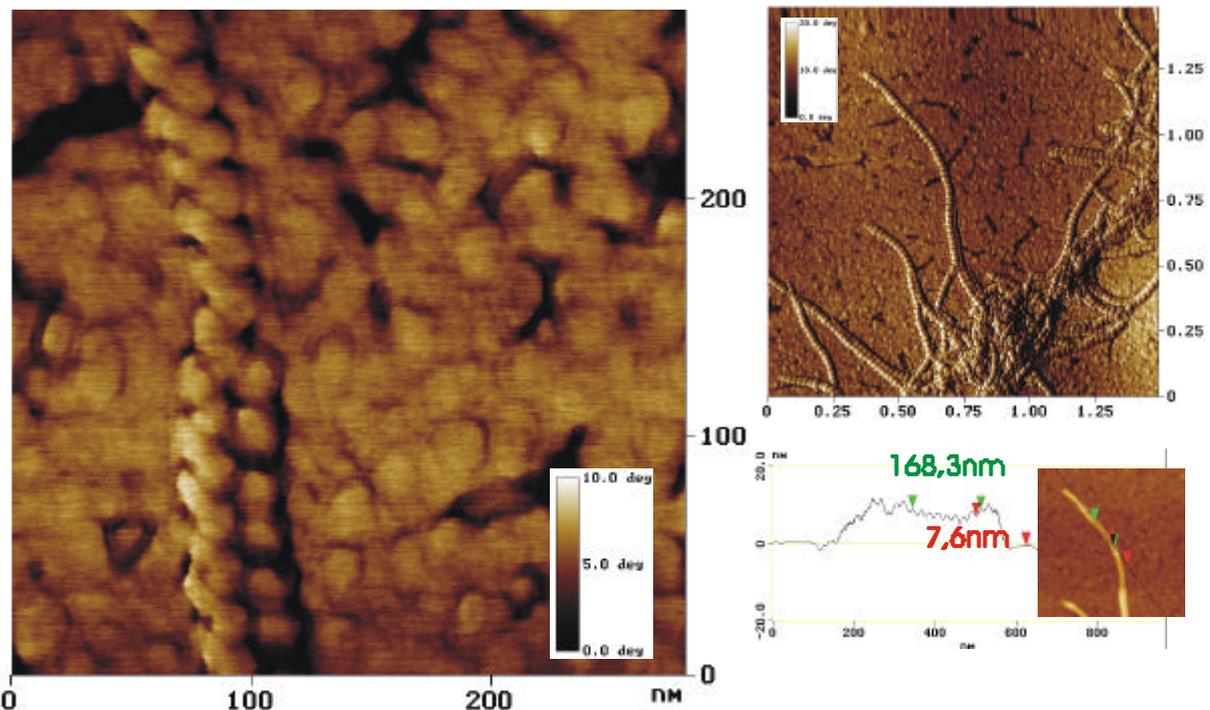


Abb. 4-8: Links und rechts oben: Phasenkontrastaufnahmen einer linksgängigen Helix aus N-Octyl-D-gluconamid **4**. Rechts unten: Höhenprofil: Mittelung über 8 helicale Wiederholungseinheiten ergibt eine Länge der Einheit von  $168,3/8 = 21 \text{ nm}$ . Die Höhe dieser Helix beträgt 7,6 nm.

Die Länge einer Wiederholungseinheit dieser Helix wurde wieder durch Mittelung über mehrere Windungen ermittelt. Die Gesamtlänge von acht Wiederholungseinheiten beträgt 168,3 nm, so daß eine einzelne Einheit eine Länge von 21 nm aufweist. Sie ist damit 1 nm kürzer als im Falle der Quadrupelhelix. Die Höhe dieses Aggregates beträgt 7,6 nm und entspricht damit der Dicke einer doppelten Doppelschicht. Auch die Fasern dieses Typs bilden Netzwerke. Die rechte Hälfte von Abbildung 4-6 zeigt ein solches Arrangement.

#### 4.1.1.3. Untersuchungen zum Einsatz von Fasern aus N-Octyl-D-gluconamid zur Strukturierung von Oberflächen

Es konnte keine Relation zwischen Oberfläche und beobachtbarem Aggregat hergestellt werden. Hingegen konnten beide beschriebenen Arten der Aggregation auf den verschiedenen Oberflächen gefunden werden.

##### a) Trichlorosilan auf Silizium-Wafer

Ein reiner Film von Dodecyltrichlorosilan aus Tetrachlorkohlenstoff ( $10^{-3}$ M) ergab nach 4 Stunden Selbstaggregation den erwarteten Kontaktwinkel von ca.  $110^{\circ}$ <sup>31</sup>. Die Faseraggregate

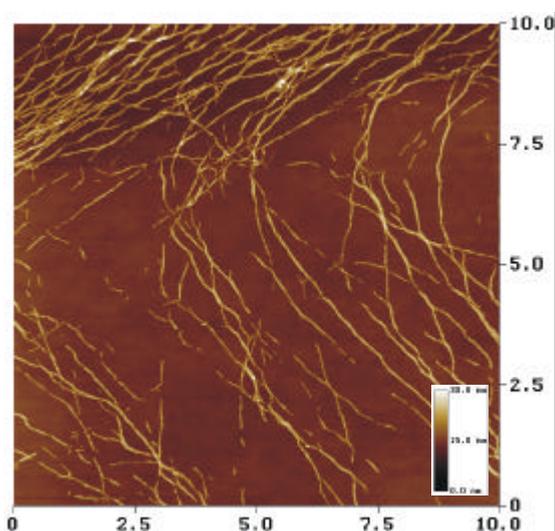


Abb. 4-9: Faseraggregate aus N-Octyl-D-gluconamid **4** nach 24 h in reinem Tetrachlorkohlenstoff

aus N-Octyl-D-gluconamid **4** waren auch nach 24 h in Tetrachlorkohlenstoff nahezu unverändert. In diesem Punkt erwies sich Tetrachlorkohlenstoff als günstigeres Lösungsmittel als Chloroform. Lediglich an Stellen mit geringer Population konnte Fragmentierung der Fasern festgestellt werden. Die ursprüngliche Aggregationsform war aber in allen Fällen noch deutlich erkennbar, wie Abbildung 4-9 zeigt.

Nach Immersion einer Probe mit Faseraggregaten aus **4** in eine  $10^{-3}$ M Lösung von Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff jedoch konnten keine Faseraggregate mehr gefunden werden. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Dodecyltrichlorosilan-Moleküle nicht nur mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche reagieren, sondern auch mit jenen des Gluconamids. Auf diese Weise werden die Gluconamidmoleküle aufgrund der bis zu fünf

langen Alkylsubstituenten hydrophober und somit löslicher im Tetrachlorkohlenstoff. Die Wasserstoffbrückenbindungen reichen offensichtlich nicht mehr aus, um das Aggregat unter diesen Bedingungen stabil zu halten, so daß es sich auflöst.

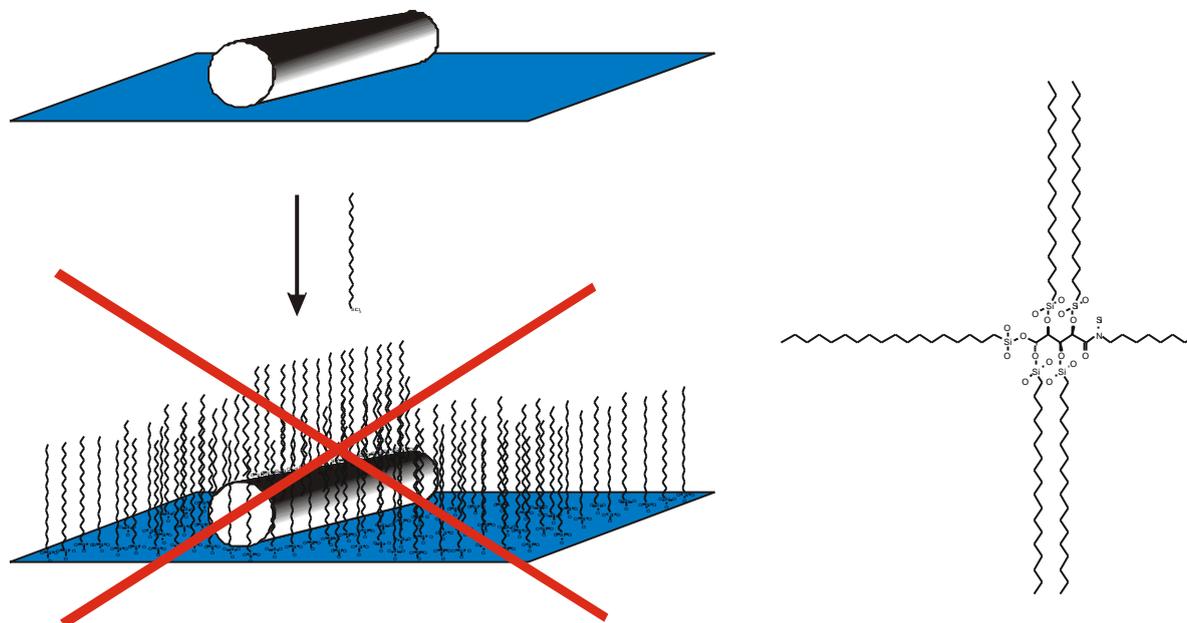


Abb. 4-10: Schematische Darstellung des Versuchs der Bildung eines Monofilms aus Trichlorosilan um ein Faseraggregat aus N-Octyl-D-gluconamid **4**. Rechts: Das vermutlich gebildete Derivat von **4** mit fünf Dodecylresten.

Die Reaktion läuft augenblicklich ab, da selbst im optischen Mikroskop Veränderungen festgestellt werden konnten. An den Randbereichen des abgeblotteten Tropfen Gluconamidgels sind auskristallisierte Bereiche im Lichtmikroskop sichtbar. Nach Eintrocknen eines Tropfens Tetrachlorkohlenstoff konnte keine Veränderung an diesen Bereichen festgestellt werden. Besteht der Tropfen jedoch aus  $10^{-3}\text{M}$  Dodecyltrichlorosilanlösung in Tetrachlorkohlenstoff, ist die Veränderung deutlich erkennbar.

#### b) Trimethoxysilan auf Silizium-Wafer

Trimethoxysilane sind weniger reaktiv als Trichlorosilane, so daß die Hoffnung bestand, daß die Gluconamidfasern unangetastet an der Oberfläche liegen bleiben. Tatsächlich konnte nach 24 h in einer  $10^{-3}\text{M}$  Lösung von Dodecyltrimethoxysilan keine Veränderung an den Fasern festgestellt werden, die über die durch reines Tetrachlorkohlenstoff verursachten Fragmentierungen hinausgingen. Ein gleichzeitig gebildeter reiner Film erreichte jedoch nur

einen Kontaktwinkel von  $75^\circ$ , was einem unvollständigen Film entspricht. Dieser Kontaktwinkel konnte auch durch längere Verweildauern in der Lösung (bis zu 72h) und durch höhere Konzentrationen an Trimethoxydodecylsilan (bis zu  $10^{-2}\text{M}$ ) nicht mehr gesteigert werden.

Nach Ablösen der Faseraggregate mit Ethanol, das bereits mit einer kleinen Menge quantitativ vonstatten ging, konnte im Rasterkraftmikroskop keine Strukturierung der Oberfläche gefunden werden. Es muß daher angenommen werden, daß, wie in Abbildung 4-11 schematisch dargestellt, eine gleichmäßige, aber keineswegs dichte Verteilung der gebundenen Alkylketten auf der Oberfläche vorliegt.

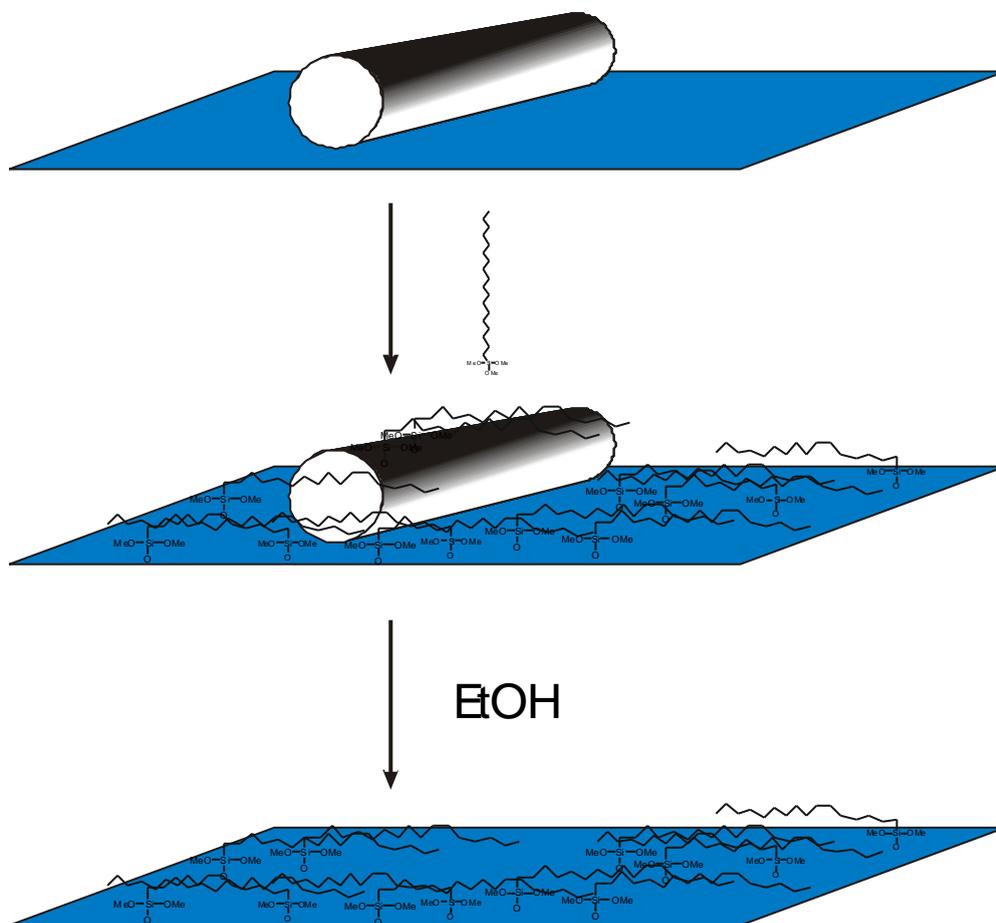


Abb. 4-11: Schematische Darstellung des Versuchs des Aufbaus einer Monoschicht aus Dodecyltrimethoxysilan um ein Faseraggregat aus 4

## c) Alkanthiole auf Gold

Ein Film von Octadecanthiol auf Gold, der durch Selbstaggregation aus einer  $10^{-3}\text{M}$  Lösung nach 20 Stunden erhalten wurde, ergab den erwarteten Kontaktwinkel von ca.  $110^\circ$ <sup>29</sup>.

Nach der Auftragung eines Gels aus **4** und Natriumdodecylsulfat (5:1) konnten Fasern gefunden werden (Abb. 4-12a). Diese liegen jedoch nicht direkt auf der Goldoberfläche auf, sondern auf einer löchrigen Doppelschicht aus Gluconamid **4**. Abbildung 4-12b zeigt ein Höhenprofil einer Rasterung bei höherer Auflösung. Die dabei gefundene Höhe von 3,5-3,6 nm entspricht der einer Doppelschicht aus Gluconamid **4**.

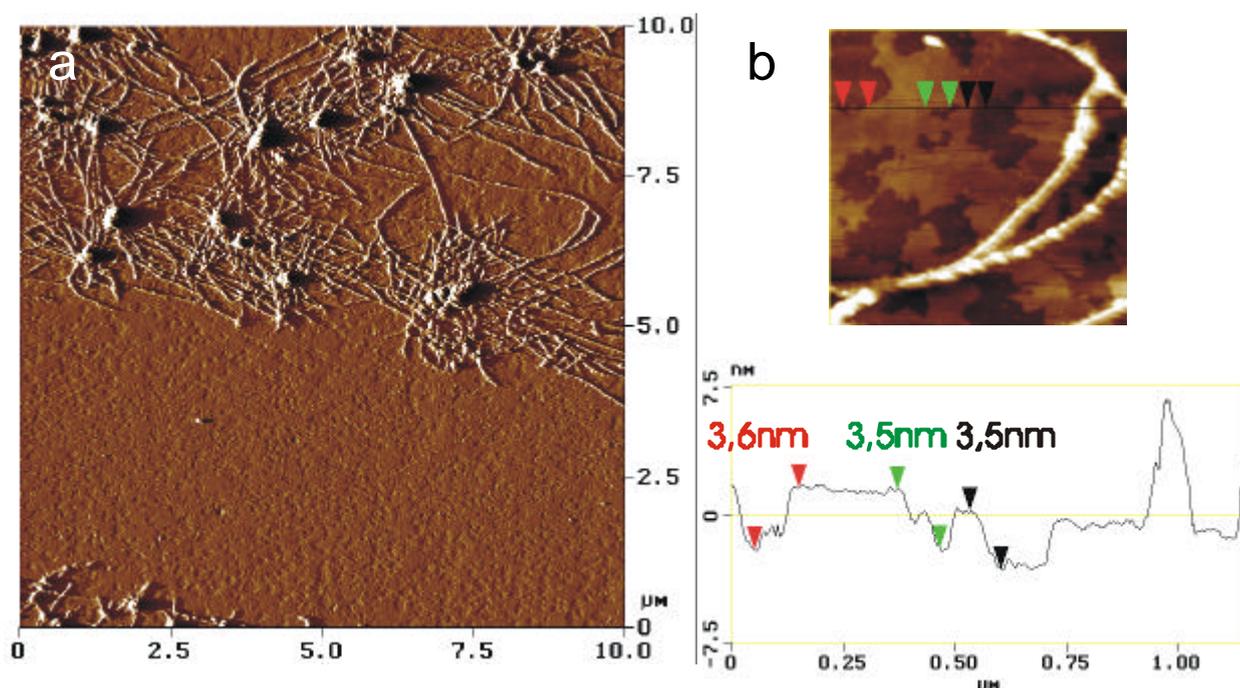


Abb. 4-12: a) Gluconamid **4**:SDS 5:1 auf Gold; b) Rasterung bei höherer Auflösung ( $1,15\mu\text{m}$ ) mit Höhenprofil. Die gefundene Höhe von 3,5-3,6 nm entspricht einer Doppelschicht aus **4**

Aufgrund der Verwendung der flachen Goldoberfläche nach Wagner *et al.*<sup>112</sup> kann ausgeschlossen werden, daß eine Stufe der Höhe 3,5 nm von einer Goldterrasse herrührt. Außerdem konnte in einer weiteren Messung beobachtet werden, daß die Doppelschicht abzutragen ist. Abbildung 4-13 zeigt dieselbe Stelle nach einer Rasterung und fünf Rasterungen später. Zwischen den beiden Fasern erkennt man die Entstehung eines Lochs in der Doppelschicht.

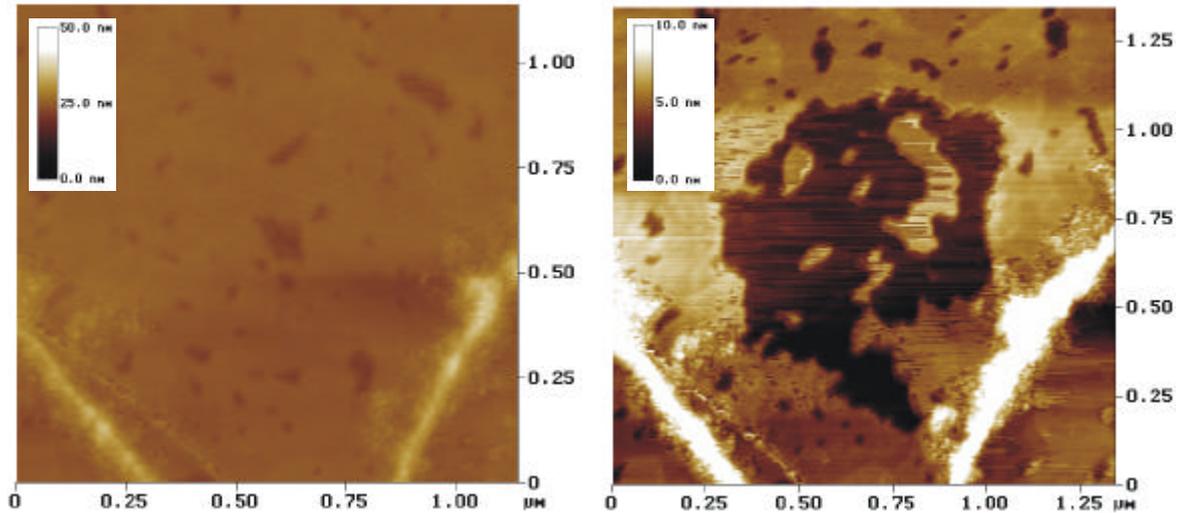


Abb. 4-13: Gluconamid **4** :SDS 5:1 auf Gold. links: 1. Rasterung; rechts: 5 Rasterungen später: teilweise Abtragung der Gluconamid-Doppelschicht

Bei Auftragung eines Gels aus reinem Gluconamid ohne Natriumdodecylsulfat wurden keine Fasern gefunden, sondern ausschließlich eine mit Löchern versehene Doppelschicht.

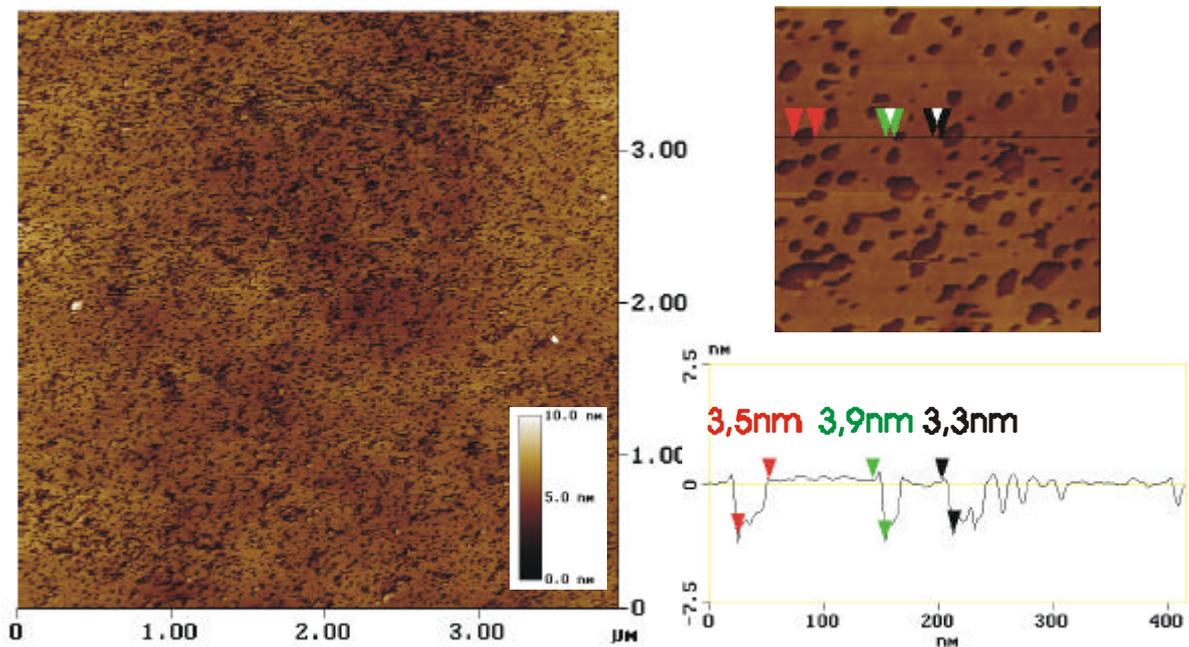


Abb. 4-14: Reines Gluconamid **4** auf Gold: Ausbildung einer Doppelschicht mit vielen Löchern

Der Versuch, diese löchrige Doppelschicht als Templat zu nehmen, und die Löcher mit einem Monofilm aus Octadecanhiol zu füllen und anschließend das Gluconamid mit Ethanol wegzuspülen, scheiterte an der hohen Affinität des Gluconamids zum Gold, die bereits zur

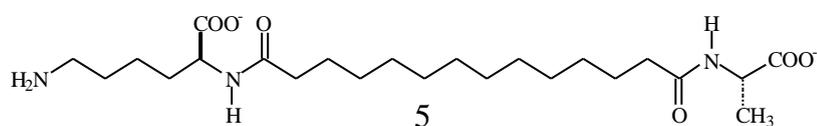
Ausbildung der Doppelschicht geführt hatte. Während die Ablösung des Gluconamids auf Silizium mit Ethanol mit nur wenigen Millilitern bei Raumtemperatur quantitativ verläuft, führte auf Gold selbst fünfstündiges Rückflußkochen nicht zum vollständigen Ablösen.

#### 4.1.2. Bolaamphiphile mit Alanin- und Lysin-Kopfgruppen

Da die Verwendung des Gluconamids **4** als Templat zur Strukturierung von Monoschichten unter anderem daran scheitert, daß es nach Reaktion mit Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff löslich wird, erscheint es möglich, durch die Verwendung von Faseraggregaten mit weniger Gruppen, die durch die Trichlorsilangruppe angegriffen werden, zum Ziel zu kommen. Es wurden hierzu Bolaamphiphile mit je einer Alanin- und einer Lysin-Kopfgruppe verwendet, die von Schneider<sup>173</sup> synthetisiert wurden. Die einzelnen Verbindungen werden im Folgenden vorgestellt, wobei einige Beobachtungen Schneiders mit dem AFM verifiziert werden konnten, neue Aspekte hinzukamen und schließlich ein erweitertes Modell aufgestellt wird, daß auch das Auftreten und Fehlen von Twist im Faseraggregat erklären kann.

##### 4.1.2.1. 6-Amino-2L-[13-(1L-carboxy-ethylcarbamoyl)-tridecanoylamino]-hexansäure **5**

Dieses Bolaamphiphil besteht aus einer Dodecylalkylkette mit einer Alanin- und einer Lysin-Kopfgruppe. Beide



Lysin-Kopfgruppe. Beide Aminosäuresubstituenten sind L-konfiguriert. Im AFM konnten die

Ergebnisse von Schneider<sup>173</sup> verifiziert werden: In einem 1%igen Gel, das durch Erhitzen auf 80°C bei pH = 2 entstanden war, liegen linksgängig getwistete Bänder vor (Abb. 4-15).

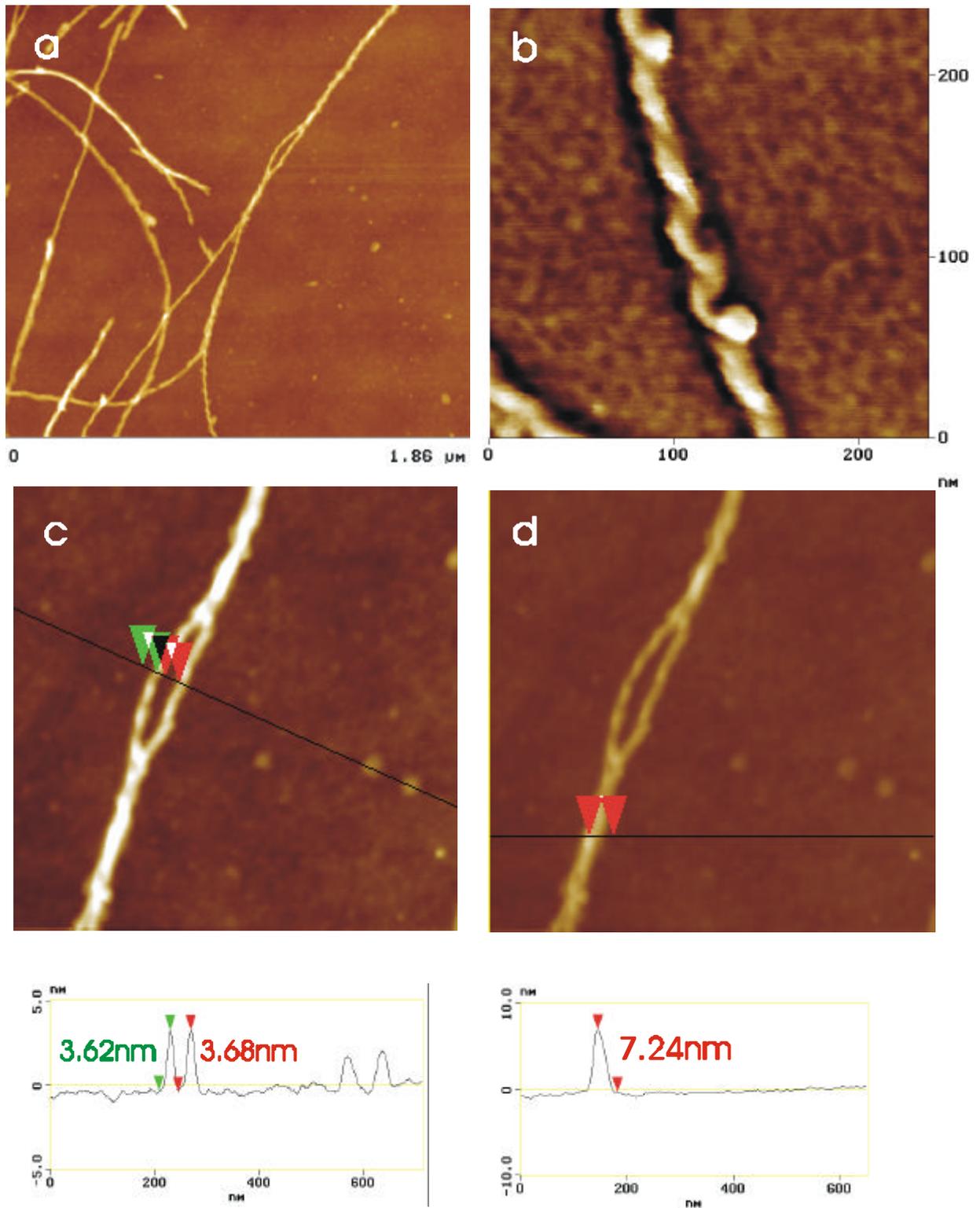


Abb. 4-15: Faseraggregate aus **5**. a) Übersicht über ein Netzwerk aus Fasern; b) Hochoflösung; c) Höhenprofil durch einzelne Faserstränge; d) Höhenprofil durch zwei verschlungene Faserstränge

Die einzelnen Faserstränge bilden ein Netzwerk, ähnlich dem des Gluconamids **4**. Neben einzelnen Strängen treten oft auch zwei verschlungene Fasern auf, die sich mitunter wie in

Abb. 4-15c,d wieder in die einzelnen Stränge aufteilen. Die Dicke der Fasern wurde zu  $36\text{\AA}$  ermittelt. Cryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 4-16) ergaben jedoch, daß das aus zwei Fasern bestehende Motiv im Gel vorherrschend ist. Die Breite dieser Doppelfaser beträgt  $68,8\text{\AA}$ . Da die Fasern aber auch im Gel gewunden vorliegen, kann man festhalten, daß dies eine Aggregatseigenschaft ist und nicht durch Adsorptions- oder Trocknungseinflüsse entstanden ist.

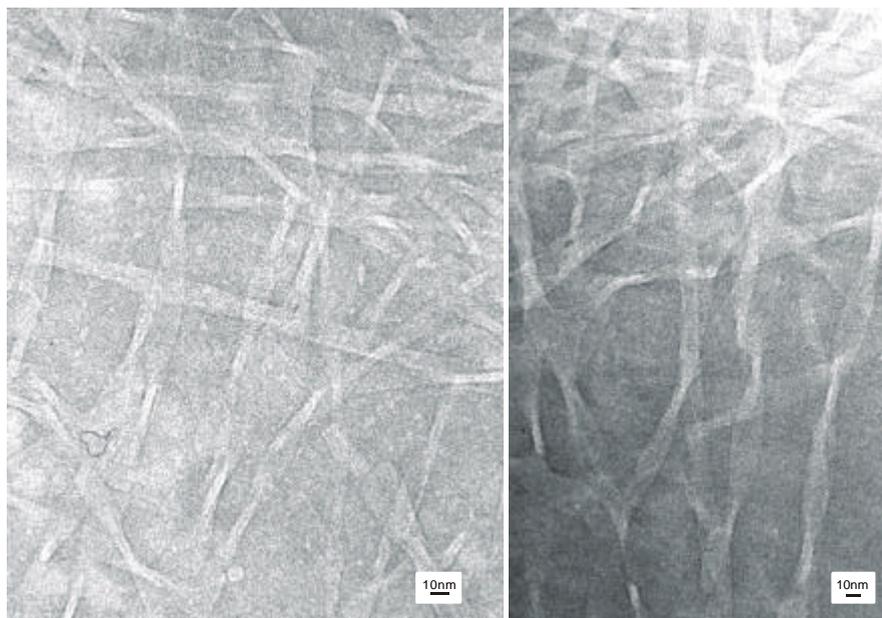


Abb.4-16: Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Negativbild) von Faseraggregaten aus **5**

Beide Untersuchungen unterstützen das bereits vorgeschlagene Modell einer antiparallelen Anordnung der Bolaamphiphile, das außerdem der gefundenen Kristallstruktur eines bezüglich der Kettenlänge analogen Bolaamphiphils mit Galaktosekopfgruppe

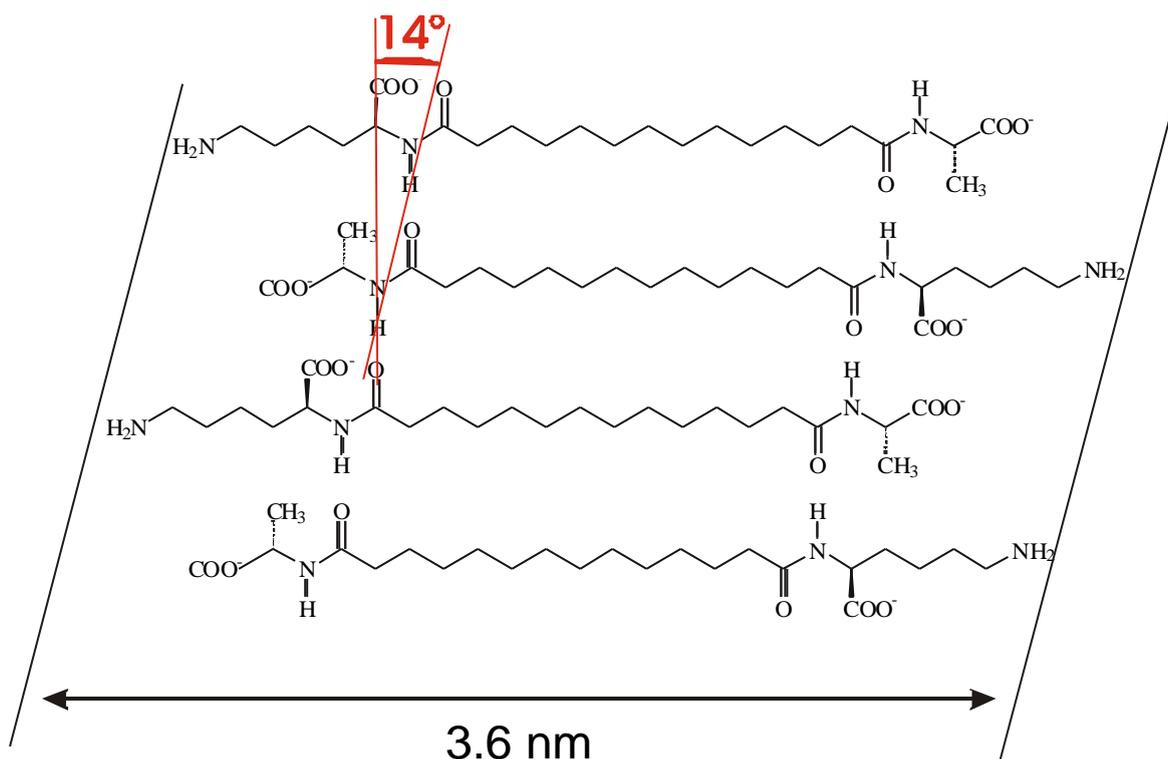


Abb. 4-17: Schematische Darstellung des antiparallelen Aufbaus eines Faseraggregates aus **5**

pen<sup>174</sup> entspricht. Danach wechseln sich an jeder Kante des Bandes Alanin- und Lysinkopfgruppen ab, wie in Abbildung 4-17 schematisch dargestellt.

Auf diese Weise läßt sich zwanglos die um 4Å größere Breite des Bandes im Vergleich zur

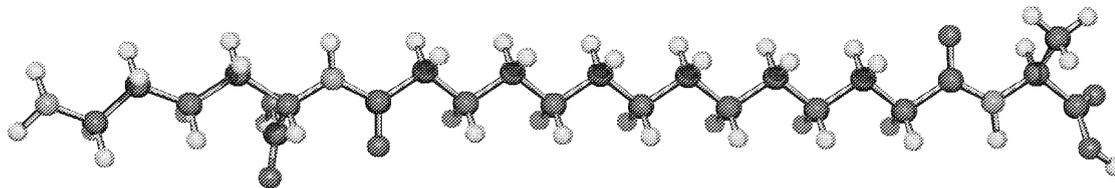


Abb. 4-18: Schakal-Abbildung eines Moleküls 5

Moleküllänge von 32Å (ermittelt mit Hilfe der Programme Gaussian und Schakal (Abb. 4-18). dadurch erklären, daß die Lysin-Kopfgruppe um 4Å länger als die Alanin-Kopfgruppe ist. Die in der Cryo-Elektronenmikroskopie gefundene Breite des Doppelbandes von 68,8Å läßt sich so erklären, daß bei zwei interkalierenden Bändern die Längendifferenz der Kopfgruppen von 4Å nur einmal hinzugezählt werden muß. Die doppelte Moleküllänge von 64Å plus 4Å ergeben 68Å. Abbildung 4-19 verdeutlicht schematisch den Sachverhalt.

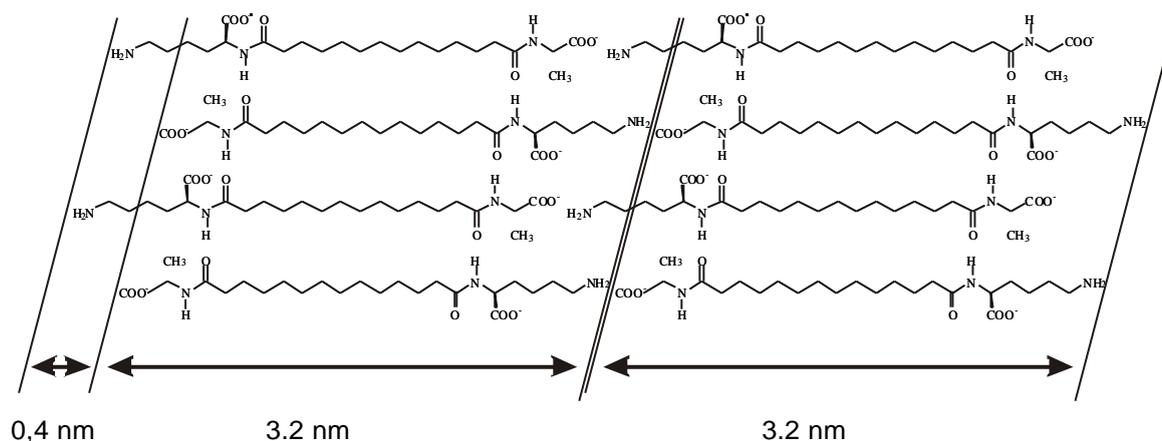
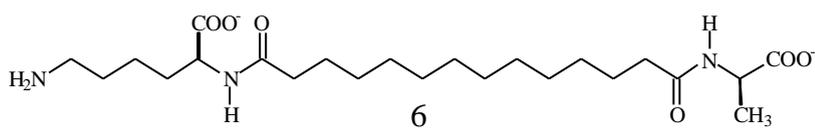


Abb. 4-19: Schematische Darstellung der in der cryo-elektronenmikroskopischen Untersuchung vorherrschenden Doppelfaser (6.88 nm)

#### 4.1.2.2. 6-Amino-2L-[13-(1D-carboxy-ethylcarbamoyl)-tridecanoylamino]-hexansäure **6**

Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden Verbindung **5** nur durch die Konfiguration der Alanin-Kopfgruppe. Diese ist nun D-konfiguriert, während Abb. 4-21: Vergleich der Modelle der Aggregate der Verbindungen **5** (oben) und **6** (unten). Die sterische



Hinderung der grau unterlegten Gruppen im Aggregat aus **5** führt

„makroskopisch“ zum Twist. Die gleichen Gruppen im Aggregat aus **6** behindern sich nicht mehr, so daß kein Twist mehr entsteht.

die L- Konfiguration der Lysin-Kopfgruppe unverändert ist. Diese Änderung hat jedoch große Auswirkungen auf das Aggregationsverhalten. Die von Schneider<sup>173</sup> in elektronenmikroskopischen Aufnahmen gefundenen rechtsgängigen Bänder konnten im AFM nicht entdeckt werden. Statt dessen wurden geradlinige Aggregate gefunden (Abb. 4-20). Die Breite der Bänder entspricht mit 3,6 nm der des L-Alaninderivats **5**, so daß auch in diesem Fall von einer antiparallelen Anordnung der Moleküle im Band ausgegangen werden kann. Zur Beantwortung der Frage nach dem Twist sind in Abbildung 4-21 Modelle der betrachteten Verbindungen **5** und **6** nebeneinandergestellt.

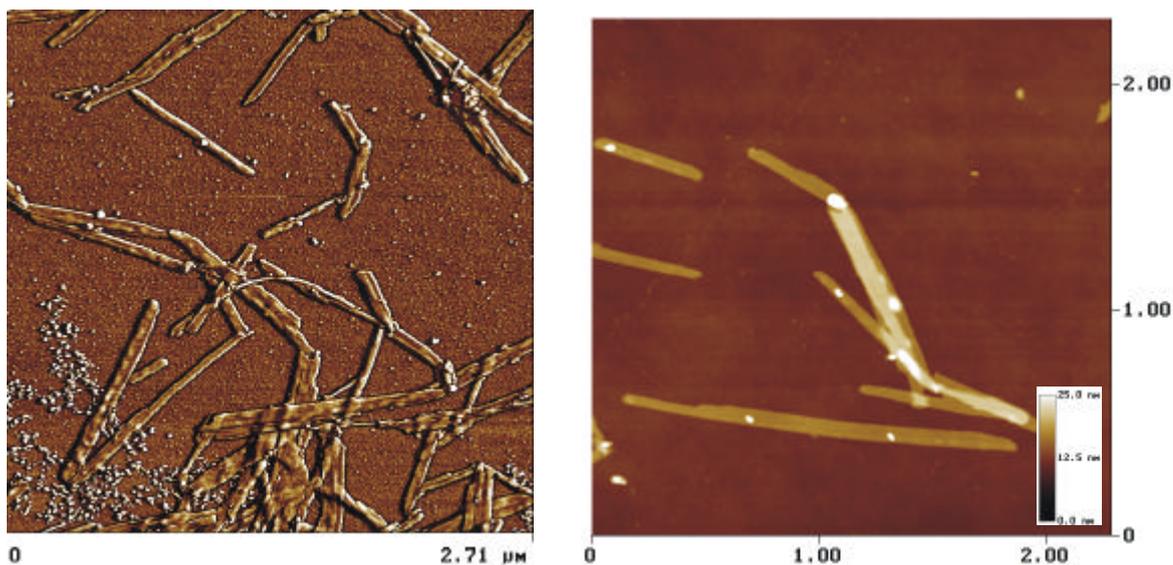


Abb. 4-20: Faseraggregate aus **6**: Links: Phasenverschiebungsbild; Rechts: Höhenbild

Die wahrscheinlichste Anordnung der Kopfgruppen an den Seiten des Aggregats wird diejenige sein, die eine Salzbrücke zwischen der Carboxylgruppe und der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins ermöglicht. Für das Aggregat der beidseitig L-konfigurierten Verbindung **5** bedeutet dies, daß entweder die Carboxylgruppen beider Aminosäurekopfgruppen aufeinander stoßen, was mit Sicherheit eine sehr ungünstige Anordnung wäre, oder - wie in Abbildung 4-21 oben dargestellt - die Carboxylgruppe des Lysins auf die Methylgruppe des Alanins trifft (grauer Kasten). Beide befinden sich auf der gleichen Seite des Aggregats, in dieser Darstellung hinter der Papierebene.

Insgesamt scheint die Anordnung der Kopfgruppen entlang einer Seite im Aggregat der Verbindung **5** unvorteilhaft, vergleichbar etwa mit der nicht realisierbaren doppelschichtigen Anordnung im Kristall einer enantiomerenreinen Verbindung (chiraler Doppelschichteffekt). Die einzige Möglichkeit, dieser ungünstigen Kopfgruppenanordnung auszuweichen, besteht darin, die Moleküle leicht gegeneinander zu verdrehen. Dies führt schließlich "makroskopisch" zu einem Twist des Aggregats. Abbildung 4-22 vollzieht die Analogie zum chiralen Doppelschichteffekt.

Im Falle der Verbindung **6**, deren Kopfgruppen aus L-Lysin und D-Alanin bestehen, kommt es nicht zu einer sterischen

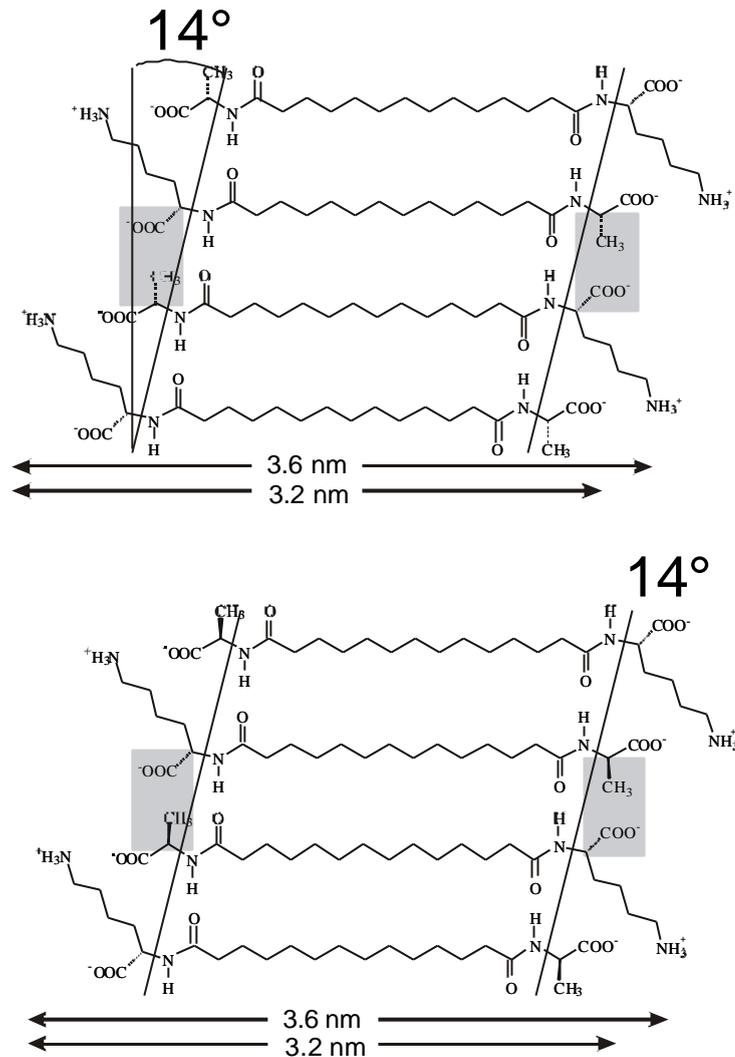


Abb. 4-21: Vergleich der Modelle der Aggregate der Verbindungen **5** (oben) und **6** (unten). Die sterische Hinderung der grau unterlegten Gruppen im Aggregat aus **5** führt „makroskopisch“ zum Twist. Die gleichen Gruppen im Aggregat aus **6** behindern sich nicht mehr, so daß kein Twist mehr entsteht.

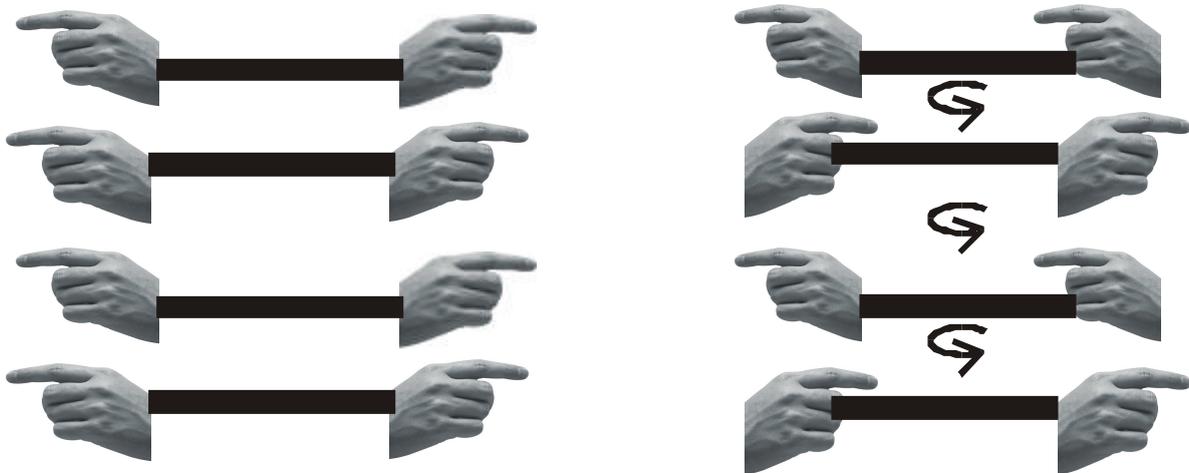


Abb. 4-22: Schematische Darstellung der Aggregate aus **5** (rechts) und **6** (links) bezüglich der Chiralität ihrer Kopfgruppen. Die unvorteilhafte Anordnung im Aggregat von **5** führt zu einer Verdrehung der Moleküle gegeneinander (markiert durch die Pfeile) und schließlich "makroskopisch" zum Twist des Aggregats.

Beeinträchtigung des Aggregats. Bei Ausbildung der Salzbrücke liegen nun die Carboxylgruppe des Lysins und die Methylgruppe des Alanins auf verschiedenen Seiten des Aggregates (Abbildung 4-21 unten, grauer Kasten). Das Aggregat hat also keinen Grund mehr sich zu verdrehen, und man findet keinen Twist mehr vor.

Zieht man wiederum den Vergleich mit dem chiralen Doppelschichteffekt (Abbildung 4-22 links), so hat man im Falle des Aggregats aus **6** entlang einer Seite des Aggregats ein Abwechseln der L- und D- Konfiguration. Dies ist vergleichbar dem racemischen Gemisch, das als Doppelschicht kristallisieren kann, da die Kopfgruppen ineinander passen. Hier passen die Kopfgruppen so gut ineinander, daß ein Twist des Aggregats nicht mehr erforderlich ist.

Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die adsorbierte Form des Aggregats aus **6** wie die im Gel vorhandene keine Windungen aufweist. Im Gel findet

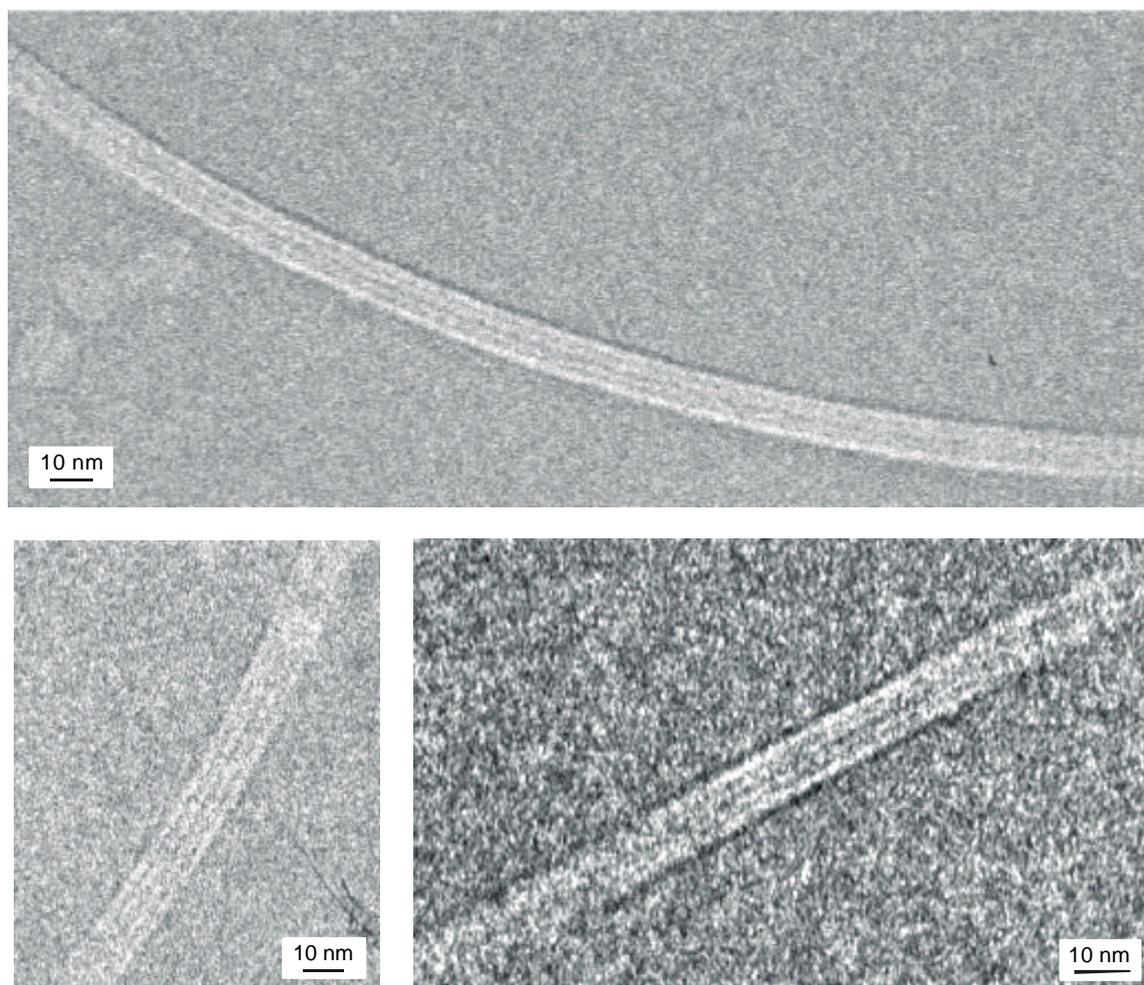


Abb.4-23: Cryo-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Negativbild) von Faseraggregaten aus **6**.

man allerdings Aggregate, die aus mehr als zwei parallelen Bändern bestehen. Es handelt sich hauptsächlich um Trimere, wie aus Abbildung 4-23 klar wird: Da es sich in Abbildung 4-23

um eine Negativabbildung handelt, erscheinen die kontrastreichereren Kopfgruppen hell. Die äußeren Streifen werden von jeweils einer Kopfgruppe gebildet (wobei eventuell noch Gegenionen hinzukommen), die mittleren beiden von zwei aneinandergrenzenden Kopfgruppen, so daß insgesamt drei Bänder nebeneinanderliegen. Die Breite des Aggregates beträgt 103,2 Å und ist somit ca. 2 Å breiter als ein Trimer, das gemäß Abbildung 4-19 aufgebaut wäre. Diese Verbreiterung könnte durch Gegenionen am Rande des Aggregats ausgelöst werden. Eine endgültige Klärung des Aufbaus dieses Aggregats ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden zur Zeit nicht möglich.

#### 4.1.2.3. 6-Amino-2L-{12-[8-(1L-carboxy-ethylcarbamoyl)-octanoylamino]-dodecanoyl-amino}-hexansäure **7**

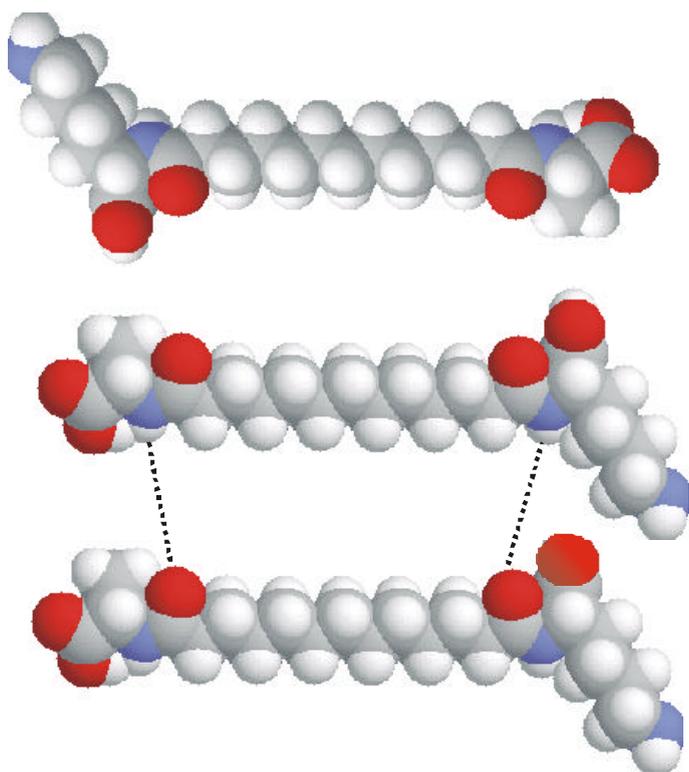


Abb. 4-24: Hypothetisches Aggregationsverhalten eines Bolaamphiphils mit ungeradzahligem Alkylspacer

Während Shimizu und Masuda<sup>174</sup> von einem nicht näher definierten stereochemischen gerade/ungerade-Effekt der Alkylketten in einem chiralen Bolaamphiphil schreiben, konnte Schneider<sup>173</sup> zeigen, daß das Bauprinzip der verwendeten Bolaamphiphile eine Aggregation der Homologen mit ungeradzahligem Alkylspacern unmöglich macht. Abbildung 4-24 verdeutlicht, warum: Eine antiparallele Anordnung der Bolaamphiphile im Aggregat ist unmöglich, da sich auf diese Weise stets vier gleiche funktionelle Gruppen gegenüberstehen würden (im oberen Teil der Abb. 4-24 vier

Carbonylgruppen), so daß keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr gebildet werden können. Eine parallele Anordnung der Bolaamphiphile wäre theoretisch möglich, würde aber - wie im unteren Teil von Abb. 4-24 dargestellt - zu nicht-geradlinigen Wasserstoffbrückenbindungen führen. Diese reichen nicht aus, um das Aggregat zu stabilisieren, so daß keine Aggregate

gefunden werden konnten<sup>173</sup>. Dieser gerade/ungerade-Effekt ist aber in erster Linie auf den Aufbau der Aggregate zurückzuführen. Würde man ein Bolaamphiphil ausgehend von einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure synthetisieren, so wären geradlinige Wasserstoffbrücken auch für Bolaamphiphile mit ungeradzahligem Alkylspacern denkbar (Abbildung 4-25).

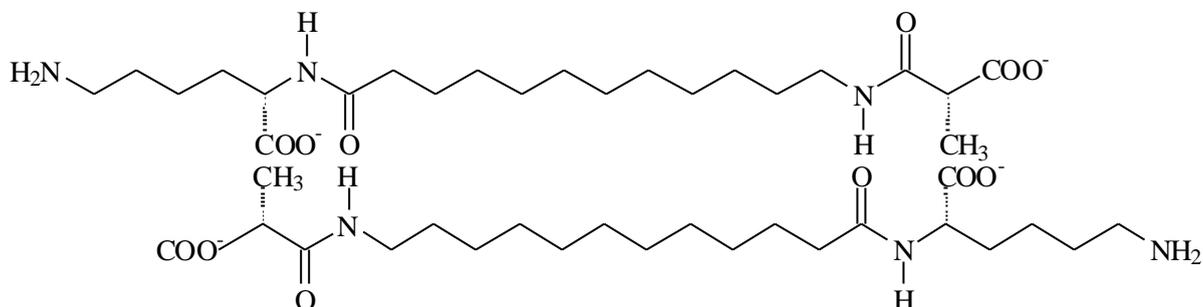
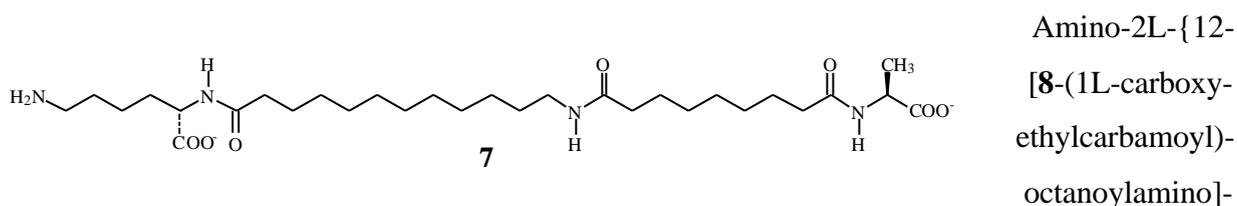


Abb. 4-25: Hypothetische Anordnung in einem ungeradzahligem Aggregat, das auf einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure basiert.

Dieses Aggregationsverhalten konnte tatsächlich im Kristall festgestellt werden<sup>175</sup>, nicht aber in Aggregaten, da nur symmetrisch mit Alaninkopfgruppen substituierte Bolaamphiphile untersucht wurden. Die Alaninkopfgruppe allein jedoch scheint nicht in der Lage zu sein, Faseraggregate hervorzurufen, da auch Bolaamphiphile basierend auf Dicarbonsäuren keine Aggregation zeigten<sup>173</sup>.

Von einem generellen gerade/ungerade-Effekt kann aufgrund dieser Überlegungen nicht ausgegangen werden. Er gilt jedoch streng im Falle der auf Dicarbonsäuren basierenden Bolaamphiphile. Diese These konnte mit einem weiteren Molekül untermauert werden<sup>173</sup>: 6-



dodecanoyl-amino}-hexansäure **7**. Neben einem Undecylspacer liegt in diesem Molekül ein Heptylspacer vor. Beide ungeraden Kettenlängen sind für eine Aggregation ungeeignet. In Kombination aber erhält man eine geradzahlige Alkylkette, so daß eine Aggregation stattfinden kann. Rastersondenmikroskopische Aufnahmen konnten das aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen aufgestellte Modell bestätigen:

1. Da wiederum beide Kopfgruppen L-konfiguriert sind, sind die Aggregate erneut getwistet.
2. Die Höhe eines Bandes beträgt mit 4,7 nm auch in diesem Aggregat 4Å mehr als die Moleküllänge (Abbildung 4-26).

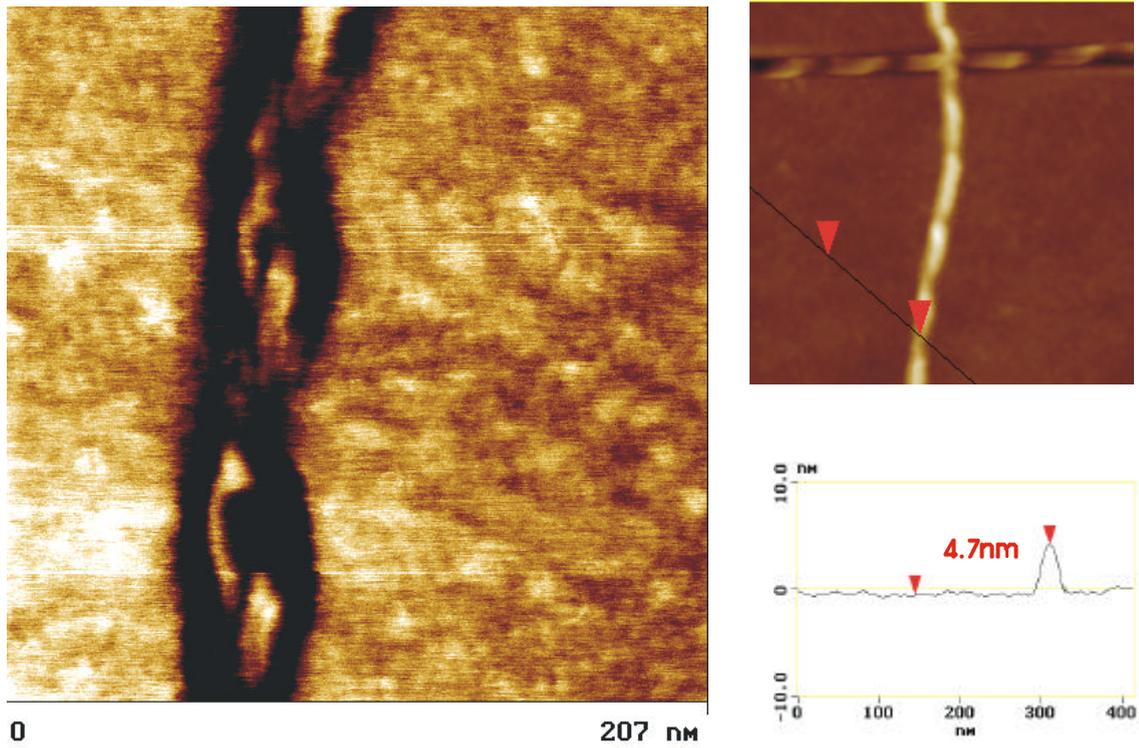


Abb. 4-26: Faseraggregat aus 7. Rechts unten: Höhenprofil entlang der Linie im Bild rechts oben.

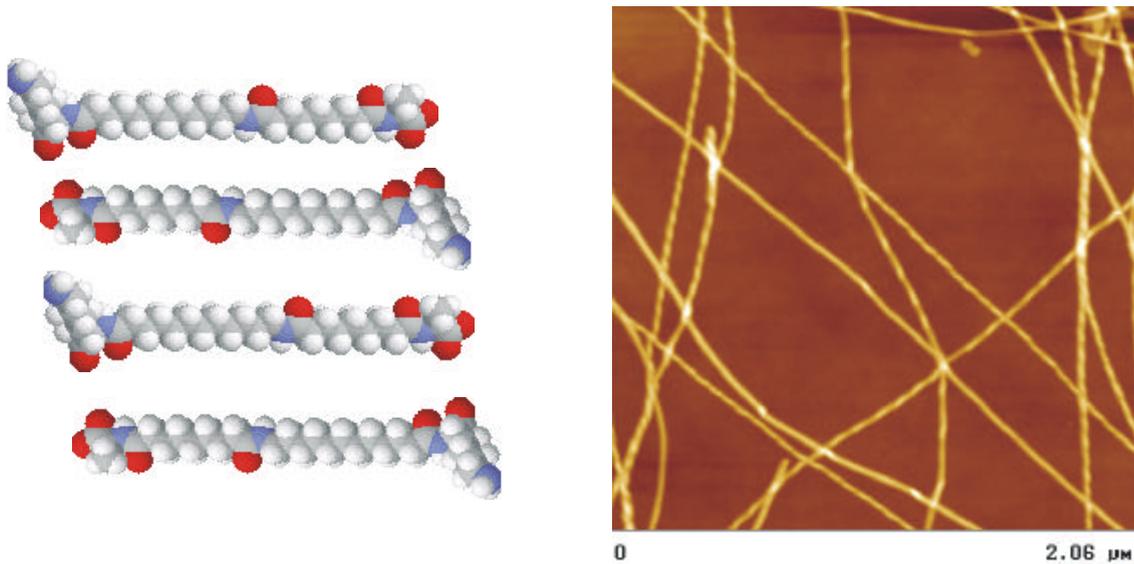
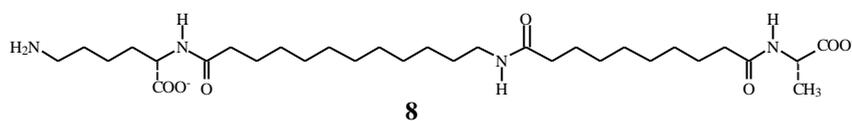


Abb 4-27: Links: Dreidimensionales Modell des Aggregats aus 7. Rechts: Netzwerk aus Aggregaten

Abbildung 4-27 zeigt ein dreidimensionales Modell des Aggregats aus 7, sowie ein Netzwerk aus Aggregaten.

#### 4.1.2.4. 6-Amino-2L-{12-[9-(1L-carboxy-ethylcarbamoyl)-nonanoylamino]-dodecanoyl-amino}-hexansäure **8**

Als noch geeigneter als die Aggregate aus **7** erscheinen jedoch die Aggregate aus 6-Amino-2L-{12-[**8**-(1L-carboxy-ethylcarbamoyl)-octanoylamino]-dodecanoyl-amino}-hexansäure **8**.



**8**

Diese Verbindung unterscheidet sich von **7** dadurch, daß der

Heptylpacer durch einen Octylspacer ersetzt wurde. Die von Verbindung **8** gebildeten

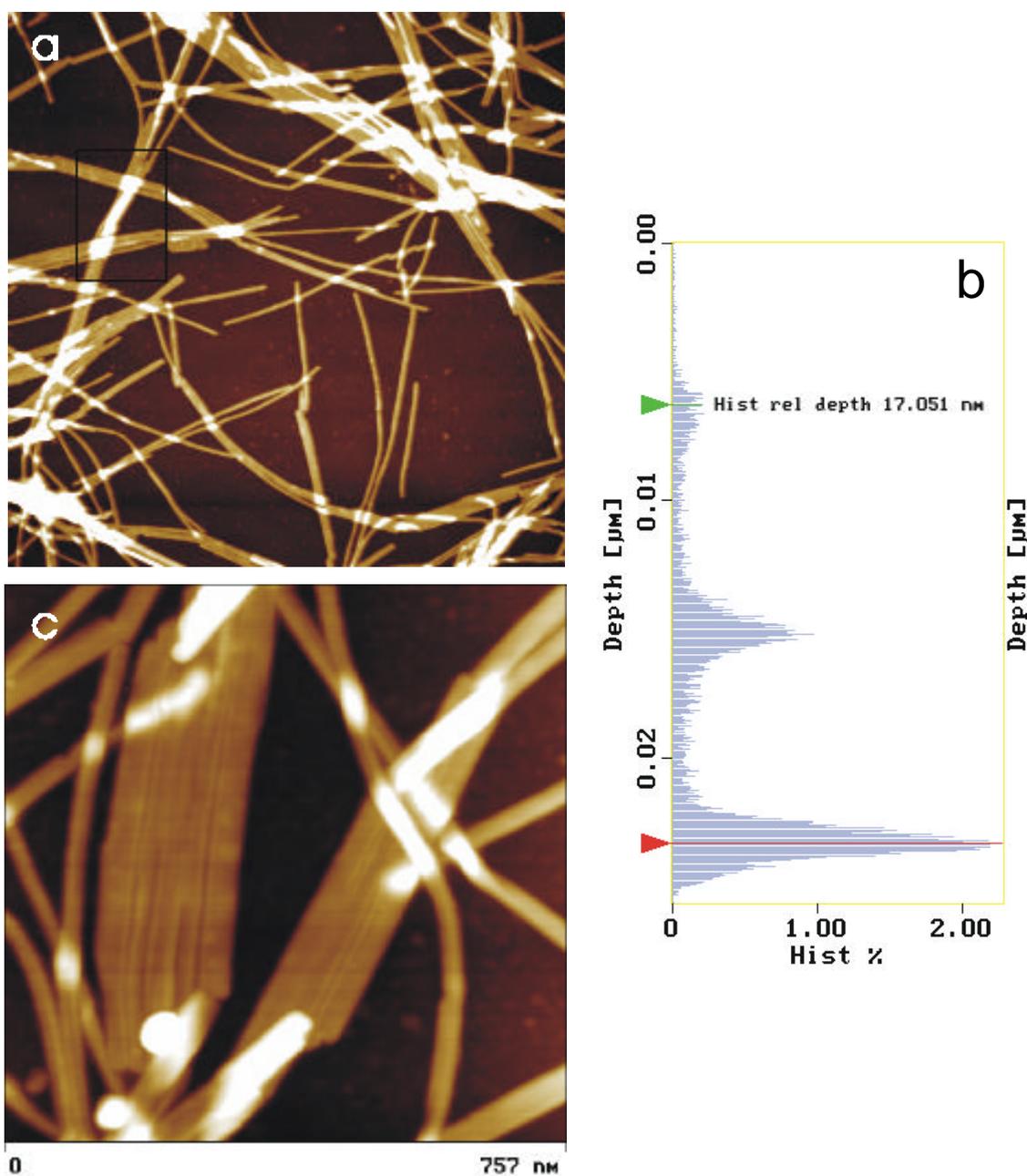


Abb 4-28: Aggregate aus **8**: a) Überblick (Rasterungsgröße 3,52µm); b) Höhenhistogramm des mit dem Quadrat gekennzeichneten Ausschnitts aus a); c) höhere Auflösung

Aggregate haben ebenfalls eine Länge von mehreren Mikrometern, sind aber im Gegensatz zu den Aggregaten aus **7** nicht getwistet. Dies erscheint zunächst verwunderlich, da wiederum L-konfigurierte Aminosäuren als Kopfgruppen verwendet wurden. Die im Elektronenmikroskop gefundene Breite der negativ kontrastierten Aggregate von  $66 \text{ \AA}$ <sup>173</sup> konnte im Rasterkraftmikroskop nicht bestätigt werden. Die daraufhin postulierte Aggregation über die Amidgruppen links und rechts des Octylspacers scheint auch nicht sehr günstig zu sein, da auf diese Weise der Undecylspacer dem wässrigen Medium ausgesetzt würde.

Aufgrund des in Abbildung 4-28 dargestellten Höhenhistogramms und der Kenntnis der Moleküllänge ( $43 \text{ \AA}$ ) läßt sich folgendes Modell entwerfen: Da keine Verbreiterung des Aggregats um  $4\text{-}5 \text{ \AA}$  vorliegt, ist eine antiparallele Anordnung der Aggregate ausgeschlossen. Stattdessen liegt eine parallele Anordnung vor. Monoschichtige Aggregate konnten nicht gefunden werden. Der mittlere Peak im Höhenhistogramm in Abb. 4-28b erscheint bei  $8,6 \text{ nm}$ , der obere Peak bei  $17,05 \text{ nm}$ . Diese Höhen können einer Doppelschicht der Moleküle zugeordnet werden, wobei  $17,05 \text{ nm}$  an den Stellen auftritt, wo zwei Fasern übereinanderliegen. Der Ausschnitt aus Abbildung 4-28a wurde bewußt so gewählt, daß diese Höhe recht prominent wird. Das Aggregationsprinzip von **8** ist also grundsätzlich verschieden von dem der Verbindungen **5** bis **7**. In diesem Aggregat spielen außer den Amidwasserstoffbrückenbindungen noch andere Stabilisierungsfaktoren eine wesentliche Rolle. Vermutlich handelt es sich hierbei um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den beiden Bändern, die die Doppelschicht bilden. Abbildung 4-29 verdeutlicht die stabilisierenden Komponenten: Einerseits die Wasserstoffbrückenbindung über die Amidgruppierungen der Octylkette, andererseits die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Carboxylgruppe des Alaninrestes und der Aminogruppe des Lysinrestes. Diese zweite Komponente scheint sehr wichtig zu sein, denn einzelne Bänder sind offensichtlich nicht stabil genug und wurden nicht gefunden. Als Doppelschicht sind die Aggregate aber so stabil, daß auch diese Gele über ein Jahr stabil waren.

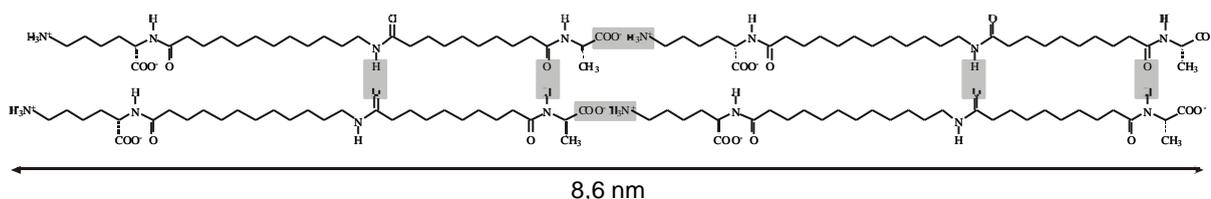


Abb.4-29: Schematischer Aufbau eines Faseraggregats aus **8**. Die grau markierten Komponenten tragen maßgeblich zur Stabilisierung des Aggregats bei.

Ein weiterer Beweis für das vorgeschlagene Modell ist, daß die obere Schicht der Doppelschicht selektiv entfernt werden kann. Durch Beschuß der Faseraggregate aus **8** mit Argonionen kann man unter geeigneten Bedingungen nur die erste Schicht des Aggregats entfernen (Abbildungen 4-30 und 4-31). Während nach einminütigem Beschuß der Aggregate unter den Bedingungen 10 mA nomineller Ionenstrom und 400 V Spannung noch keine Veränderung festzustellen ist, findet man nach 5 Minuten bereits größtenteils nur noch monoschichtiges Aggregat vor, dessen Höhe mit  $4,2 \pm 0,1$  nm genau den molekularen Dimensionen des Bolaamphiphils entspricht und nicht wie bei einem potentiellen

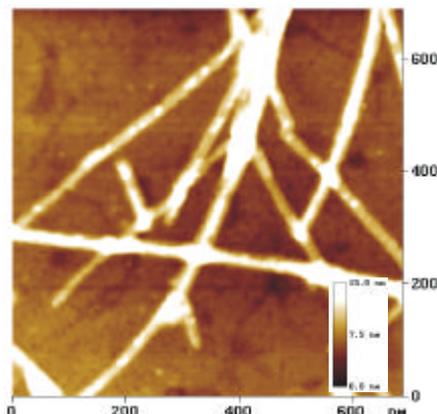


Abb. 4-30: Aggregat aus **8** auf Gold nach 5-minütigem Beschuß durch Argonionen. Die oberste Aggregatschicht läßt sich selektiv entfernen.

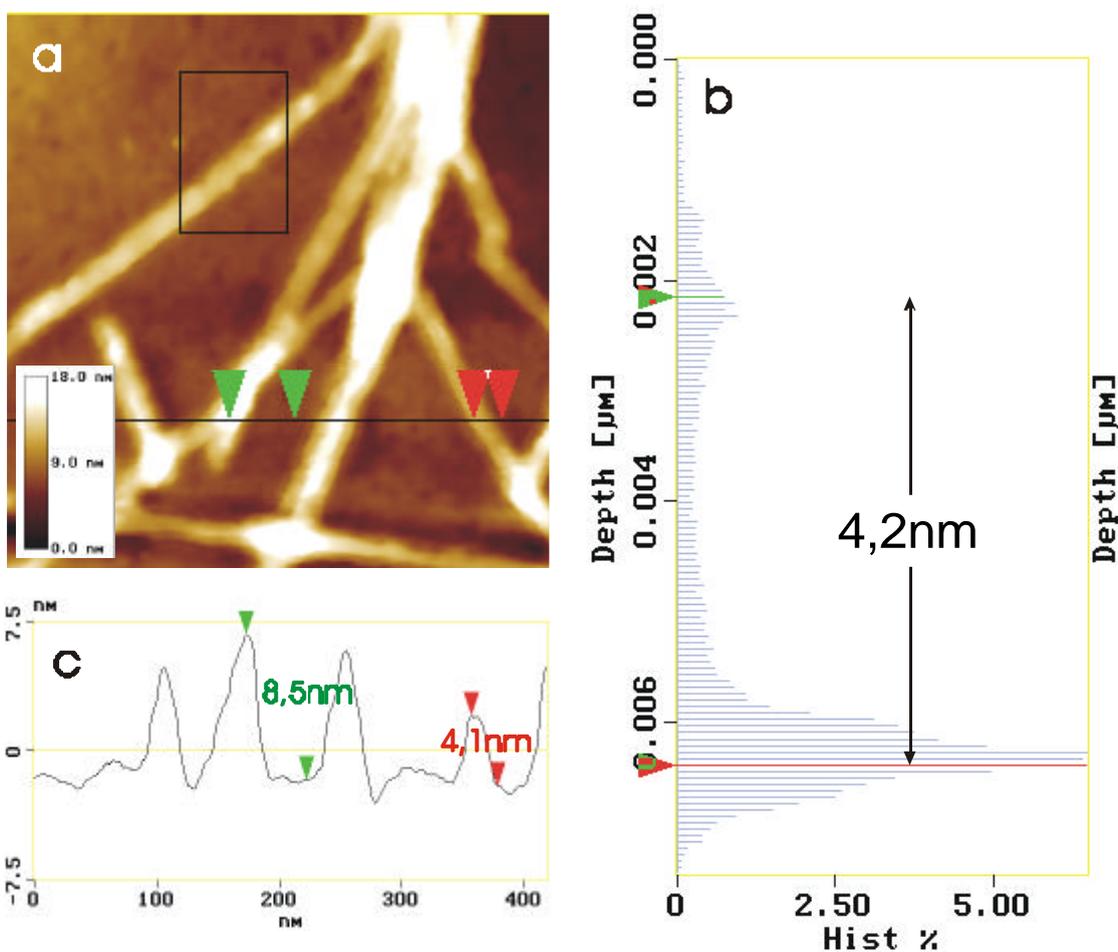


Abb.4-31: Aggregat aus **8** auf Gold nach 5-minütigem Beschuß durch Argonionen: a) 400 nm Rasterung; b) Höhenhistogramm des eingerahmten Ausschnitts in a); c) Höhenprofil entlang der Linie in a)

antiparallelen Aufbau des Aggregats  $4,7 \pm 0,1$  nm hoch ist. Abbildung 4-30 zeigt insbesondere im Bildbereich oben links ein auf diese Weise abgetragenes Aggregat, wobei stellenweise noch Reste der oberen Schicht gefunden werden können. Das Höhenhistogramm (Abbildung 4-31b) des eingerahmten Bereiches in Abbildung 4-31a läßt eindeutig die Höhe der monoschichtigen Faser (4,2 nm) erkennen. Im Höhenprofil in Abbildung 4-31c erkennt man rechts ein abgetragenes Aggregat, während das Aggregat links noch seine ursprüngliche Höhe aufweist.

#### 4.1.2.5. Untersuchungen zum Einsatz von Fasern aus Bolaamphiphilen mit Alanin- und Lysin-Kopfguppen zur Strukturierung von Oberflächen

Die Aggregate der Verbindungen **5** bis **8** werden allesamt nicht durch 24 stündige Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff angegriffen. Die längeren Ketten der Verbindungen **7** und **8** sind also für die Selbstaggregation aus unpolarer Lösung unproblematisch. Die anfängliche Hoffnung, daß das Fehlen von Hydroxylgruppen die Monofilmbildung mit Trichlorsilanen zulassen würde, erwies sich jedoch als falsch. Vermutlich reagiert das Trichlorsilan auch mit den an der Amidwasserstoffbrücken beteiligten Stickstoffen, so daß auf diese Weise die das Aggregat stabilisierenden Wasserstoffbrücken verlorengehen. Ohne Amide ist jedoch eine faserförmige Aggregation nicht möglich<sup>23,165</sup>, so daß die Verwendung von Trichlorsilanen gänzlich ausscheidet.

Auf Gold könnten sich die Bolaamphiphilaggregate **5** bis **8** ebenfalls als dem Gluconamidaggregat **4** überlegen erweisen, falls deren Affinität zur Unterlage nicht so groß ist, wie im Falle des Zuckerderivats. Dabei erschien insbesondere das Aggregat der Verbindung **8** geeignet, da es längere Aggregate als **6** bildet und keinen Twist aufweist wie die Aggregate aus **5** und **7**. Der Twist könnte dazu führen, daß nach Ablösen des Aggregats keine Schneise einheitlicher Breite in der Monoschicht zurückbleibt.

Nach 24stündiger Selbstaggregation einer mit einem Netzwerk aus **8** bedeckten Goldprobe in einer Lösung von  $10^{-3}$ M Octadecanthiol wurde die Probe erneut im Rasterkraftmikroskop vermessen. Die Gestalt der Aggregate blieb dabei unverändert, aber überraschenderweise auch die Höhe der Aggregate mit 8,5nm (Abb 4-32). Dies könnte zwei Gründe haben:

1. Das Gold ist wie im Falle des Gluconamid **4** mit einer Schicht aus **8** bedeckt.

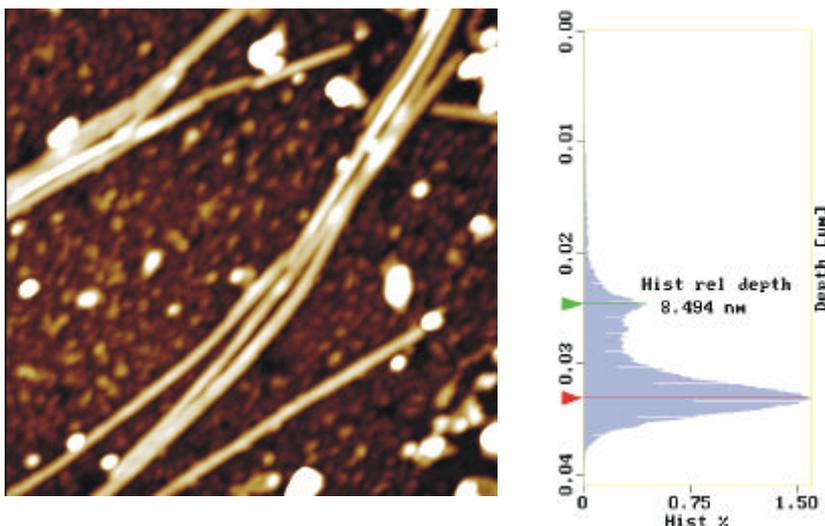


Abb. 4-32: Höhenbild und Höhenhistogramm eines Aggregats aus **8** auf Gold nach 24stündiger Behandlung mit Octadecylthiol

2. Der Octadecanthiolfilm ist auch unter der Faser durchgängig.

Es kann hingegen ausgeschlossen werden, daß mangelhafte Selbstaggregationsbedingungen vorgelegen haben, da ein parallel stattgefundenener Selbstaggregationsprozeß auf reinem Gold zu einer

Octadecanthiolschicht mit einem Kontaktwinkel von  $110^\circ$  geführt hat.

Es ist schwierig zwischen den beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Im Gegensatz zum Gluconamid können keine Fehlstellen einer eventuellen Monoschicht gefunden werden. Auch Versuche bei höherem Auflagedruck blieben erfolglos. Die Erhöhung des Kontaktwinkels der Probe von  $65^\circ$  (reines Gold) auf  $80^\circ$  deutet auf Filmbildung hin, ohne eindeutig zu sein. Filmbildung unter dem Aggregat würde eine hohe Flexibilität voraussetzen, die ob der Länge unwahrscheinlich erscheint. Thiole sind allerdings erwiesenermaßen auf Goldoberflächen mobil<sup>176,177</sup>, so daß eine Unterwanderung der Faser denkbar ist. Ungelöst ist ferner das Problem der Ablösung der Aggregate, da **8** aufgrund seiner größeren Hydrophobizität nicht mehr löslich in Ethanol ist. Während das Gluconamid **4** zwar nicht mehr vollständig von Gold heruntergewaschen werden konnte, aber trotzdem Veränderungen hin zu Kristalliten zeigte, werden die Aggregate aus **8** von Ethanol nicht verändert wie rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zeigten.

## 4.2 Hyaluronsäure

Hyaluronsäure<sup>178</sup> ist ein hochmolekulares Biosaccharid, das hauptsächlich im Bindegewebe

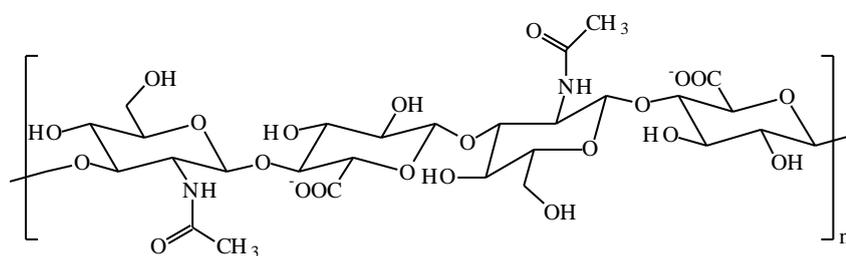


Abb. 4-33: Hyaluronsäure

auftritt. Es wurde 1934 entdeckt<sup>179</sup>. Es handelt sich um ein lineares, unverzweigtes

Polymer, das als Wiederholungseinheit ein Disaccharid aus N-Acetyl-D-glucosamin und D-Glucuronsäure, verknüpft über eine 1-4  $\beta$ -Bindung, aufweist<sup>180</sup>. Streuveruche<sup>181</sup>, Viskositätsmessungen<sup>182</sup> und NMR-Untersuchungen<sup>183,184</sup> ergaben, daß Hyaluronsäure in Wasser ein sehr steifes Polymer darstellt. Die einzelnen Stränge der Hyaluronsäure aggregieren zu Doppelhelices, wobei die hydrophoberen Abschnitte des Polymers eine entscheidende Rolle spielen<sup>185,186</sup>. Die gleichen Bereiche sind auch verantwortlich für die Bildung eines Netzwerks der Helices<sup>186</sup>. Dieses Netzwerk konnte mit dem Rastersondenmikroskop sowohl auf Graphit als auch auf Glimmer visualisiert werden<sup>187</sup>.

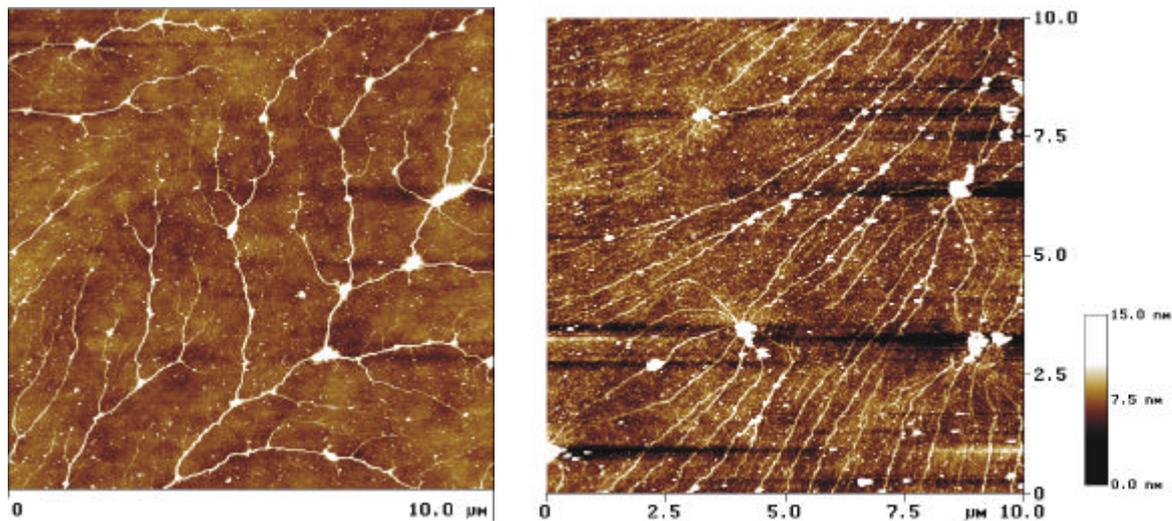


Abb. 4-34: Netzwerk aus Hyaluronsäure auf Silizium; links: nach Präparation; rechts: Nach 14h in einer  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Lösung von Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff

Dieses Netzwerk erscheint deshalb als Matrix für die Darstellung nanostrukturierter Oberflächen interessant, weil im Gegensatz zu den bisher verwendeten Faseraggregaten die Fasern durch kovalente Bindungen im Polymer zusammengehalten werden. Es besteht daher die Erwartung, daß die Fasern sich nicht nach Reaktion mit Trichlorsilanen in Tetrachlorkohlenstoff während des Prozesses der Selbstaggregation auflösen werden, da ein hochmolekulares Polymer trotz zusätzlicher Kohlenwasserstoffketten im Lösungsmittel schwerlöslich sein sollte. In der Tat bleiben die Fasern des Netzwerks auch nach 14 stündiger Selbstaggregation in einer  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Lösung von Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff unangetastet (Abb. 4-34 rechts). Abbildung 4-35 zeigt jedoch, daß die Fläche zwischen den Fasern nicht frei von Hyaluronsäure ist. Während die Fasern auch nach mehrstündiger Behandlung mit  $70^\circ\text{C}$  warmem Wasser unverändert geblieben sind, so ist der Zwischenraum nicht mehr flach. Das Höhenhistogramm in Abb. 4-35c, welches sich auf den durch ein Quadrat in Abb. 4-35b gekennzeichneten Bereich bezieht, zeigt, daß Löcher mit

einer Tiefe von ca. 5 nm entstanden sind. Das bedeutet, daß bereits in der ursprünglichen Probe ein Film von dieser Dicke die gesamte Probe überzog. Dieses Problem konnte auch nicht mit niedrigeren Konzentrationen der Hyaluronsäurelösung beseitigt werden, so daß Hyaluronsäure zwar die Erwartung der Beständigkeit gegenüber Trichlorsilan erfüllt hat, aber trotzdem als Matrix für die Strukturierung einer Oberfläche nicht geeignet ist.

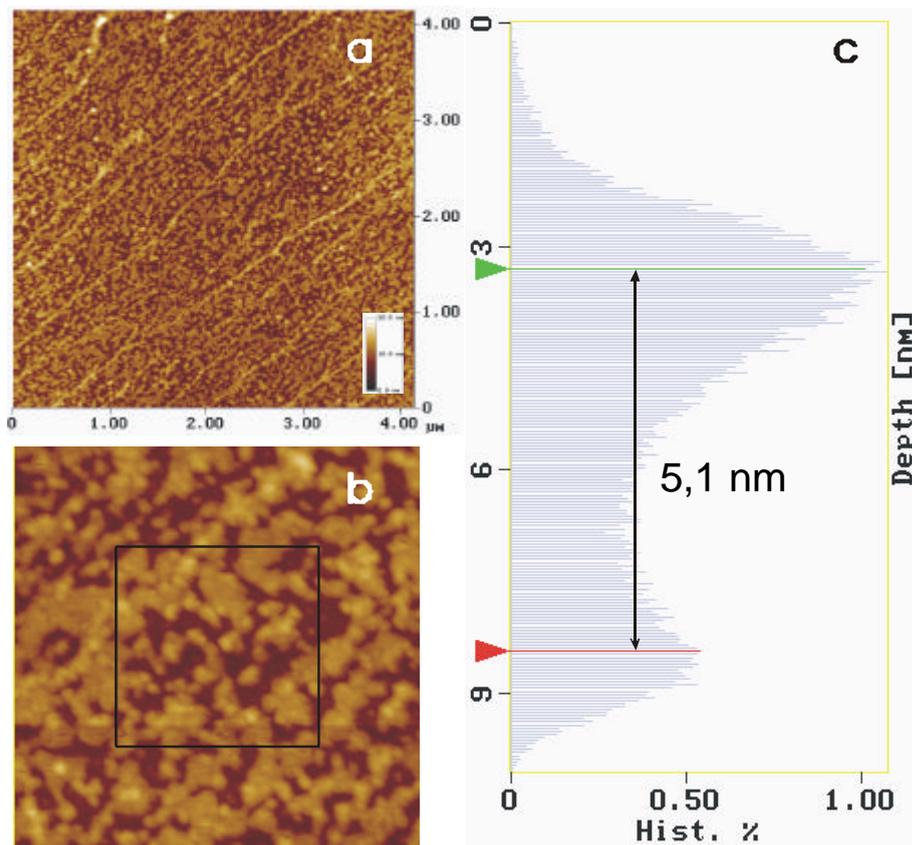


Abb. 4-35: a) Hyaluronsäure auf Silizium, nach 14 stündiger Behandlung mit einer  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von Dodecyltrichlorosilan in Tetrachlorkohlenstoff und mehrstündigem Lagern in  $70^\circ\text{C}$  warmem Wasser; b) Ausschnitt daraus mit Rasterungsgröße  $886 \text{ nm} \cdot 886 \text{ nm}$ ; c) Höhenhistogramm des mit einem Quadrat gekennzeichneten Ausschnitts aus b)

### 4.3 Lochfolien auf Cellulosebasis

Die Herstellung von Lochfolien ist eine Technik, die in der Elektronenmikroskopie zum Erreichen höherer Auflösung zum Einsatz kommt<sup>188</sup>. Voraussetzungen dazu sind perforierte Filme, deren Löcher einen möglichst kleinen Durchmesser aufweisen. In der Praxis werden dazu Polymerfilme auf Cellulosebasis (Formvar<sup>®</sup>) verwendet. Die Löcher können auf verschiedene Weise induziert werden: Entweder durch eine feine Dispersion einer schwerer löslichen Flüssigkeit in der Polymerlösung (beispielsweise Formvar<sup>®</sup> in Chloroform mit einer

Dispersion von wenig Glycerin)<sup>189</sup> oder durch Aufbringen der Polymerlösung auf eine Oberfläche mit fein verteilten Wassertröpfchen. Dazu wird eine Glasoberfläche hydrophobisiert und auf einen Metallbock gelegt, der auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Dabei kondensieren feine Wassertröpfchen auf der Oberfläche. Anschließend wird die Polymerlösung aufgebracht und getrocknet. Der Film kann nun abgeschwemmt und auf den

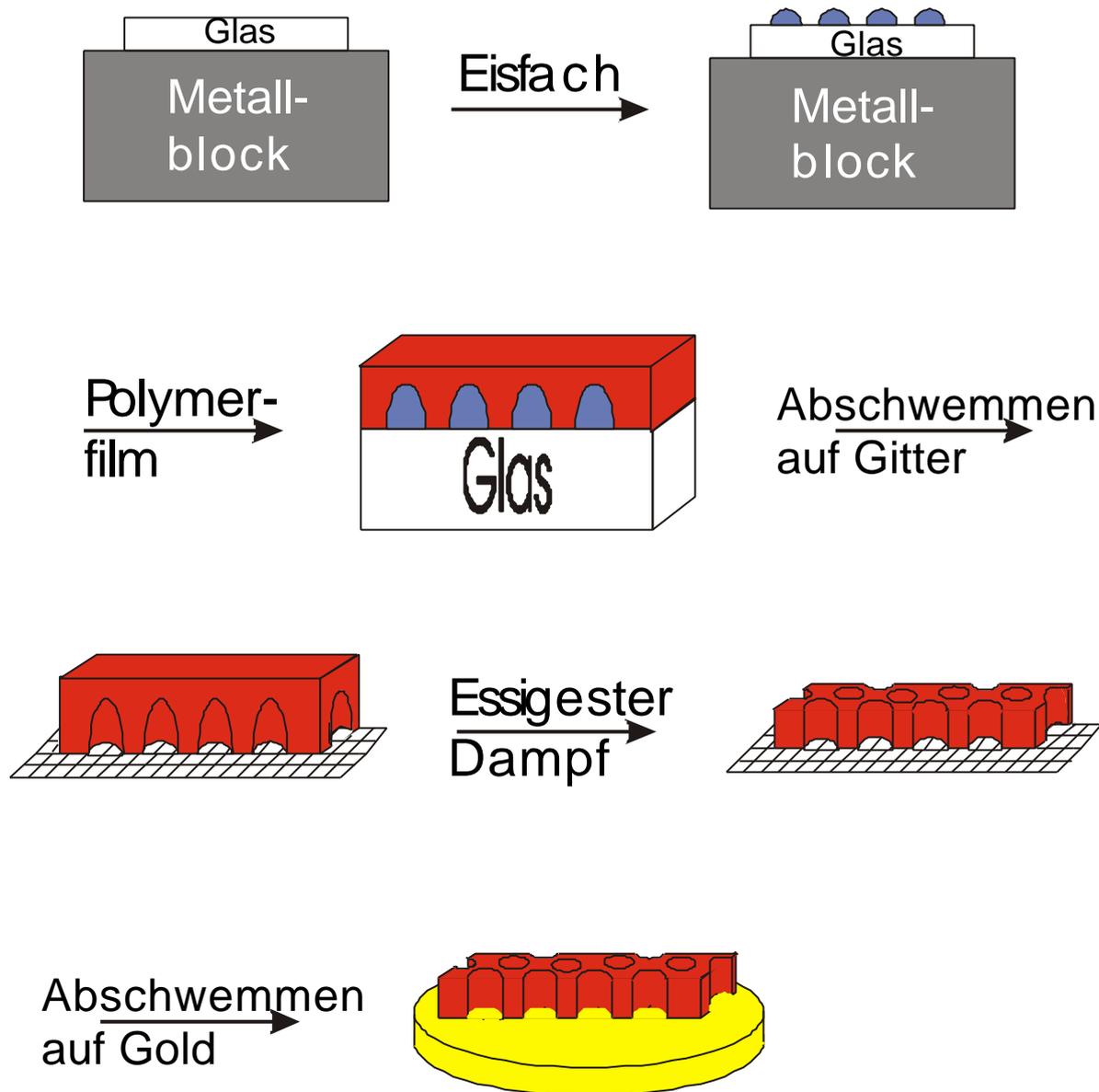


Abb. 4-36: Schematische Darstellung der Herstellung einer Lochfolie und deren Übertrag auf eine Goldoberfläche

Bestimmungsträger (in der Elektronenmikroskopie ein Kohlenstoffgitter) gebracht werden. Da die Polymerschicht dicker ist als die Wassertröpfchen hoch sind, sind in diesem Stadium noch keine Löcher vorhanden. Aber an denjenigen Stellen, wo Wassertröpfchen waren, ist die Polymerschicht entsprechend dünner. Der Film wird nun einer Essigesteratmosphäre ausgesetzt. Essigester löst die Polymerschicht an, so daß der Film sich zuerst an den dünneren

Stellen öffnet. Je nach Verweildauer in der Essigesteratmosphäre werden mehr oder weniger Löcher geöffnet, was einen Einfluß auf Anzahl, Dichte und Größe der Löcher hat. Große Löcher werden zuerst geöffnet, so daß bei größerer Verweildauer zunehmend kleinere Löcher entstehen. Mit dieser Technik können Löcher mit Durchmessern von im günstigsten Fall 20 nm erreicht werden. Die Größe der Wassertröpfchen und somit letztlich die Größe der Löcher ist aber stark von den äußeren Bedingungen bei der Herstellung der Lochfolien abhängig. So ist vor allem die Luftfeuchtigkeit von erheblicher Bedeutung. Insgesamt sind diese Parameter schwierig zu kontrollieren, so daß die Lochgröße etwas variabel ist. Diese Technik kann aber nicht einfach zur Strukturierung von Oberflächen übernommen werden, da das Öffnen der Löcher im letzten Schritt auf einem Kohlenstoffgitter stattfindet. Würde man dagegen eine durchgängige Oberfläche verwenden, könnte die angelöste Substanz, die das Loch bedeckt hatte, nicht aus diesem entfernt werden. Die Folge wäre, daß die entstandenen Löcher nicht frei, sondern mit Polymerdebris gefüllt wären. Um diesem Problem zu begegnen, wurde ein Zwischenschritt eingefügt: Der Polymerfilm wird zunächst auf ein Metallgitter abgeschwemmt. Anschließend werden die Löcher in einer Essigesteratmosphäre geöffnet. In einem dritten Schritt wird der löchrige Film erneut abgeschwemmt und auf die feste Oberfläche übertragen. Abbildung 4-36 zeigt schematisch die Abfolge der Einzelschritte.

Die Lochfolie auf der Oberfläche, in den Abbildungen 4-36 und 4-37 ist als Beispiel eine Goldoberfläche dargestellt, soll nun als Matrix zur mesoskopischen Strukturierung der Oberfläche verwendet werden. Die Löcher sollen mit einem Film aus Octadecanthiol gefüllt werden, und die Lochfolie anschließend mit Essigester vollständig entfernt werden. Abbildung 4-37 zeigt schematisch diesen Ansatz.

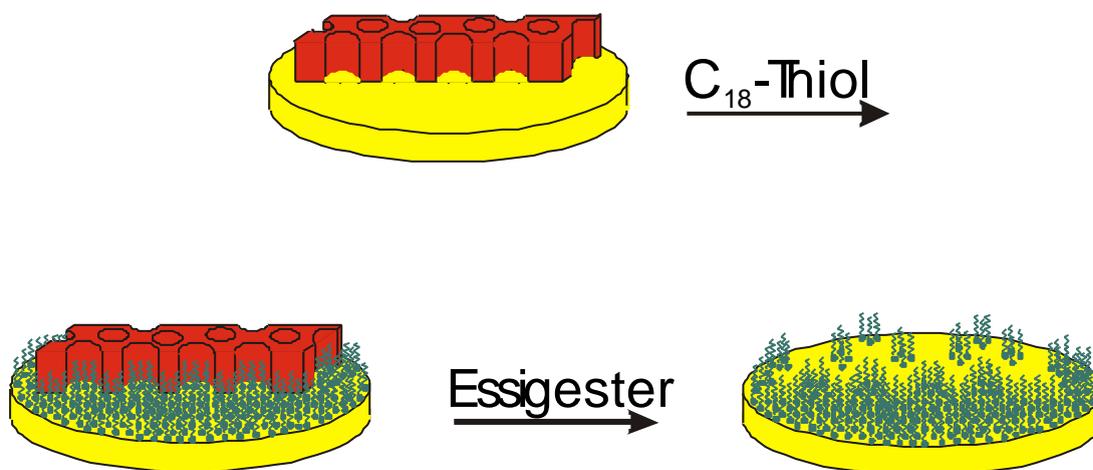


Abb. 4-37: Schematische Darstellung der Verwendung von Lochfolien zur mesoskopischen Strukturierung von Oberflächen

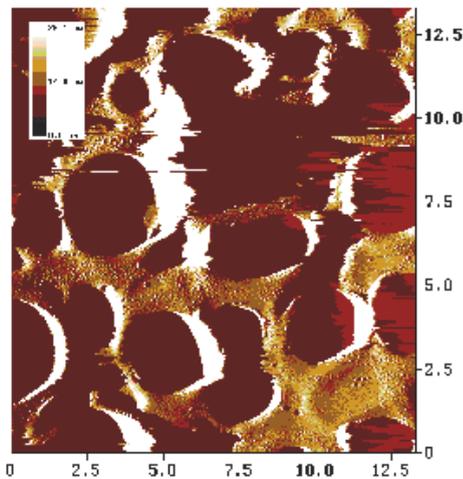


Abb. 4-38: Auf Gold übertragene Lochfolie in der Übersicht (Rastergröße 13 µm)  
ein Metallgitter nicht von Polymer frei sind.

Abbildung 4-38 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer auf Gold übertragenen Lochfolie. Die Verweildauer im Essigesterdampf wurde so gewählt, daß die meisten der Löcher geöffnet sind (ca. 30s). Lediglich rechts unten ist ein ungeöffnetes Loch zu sehen. Die Größe der Löcher liegt mit 1-2µm jedoch weit über dem in der Literatur<sup>188</sup> angegebenen Wert von 20 nm. Bei stärkerer Vergrößerung jedoch kann man erkennen, daß die Löcher trotz des zusätzlichen Abschwemmens auf

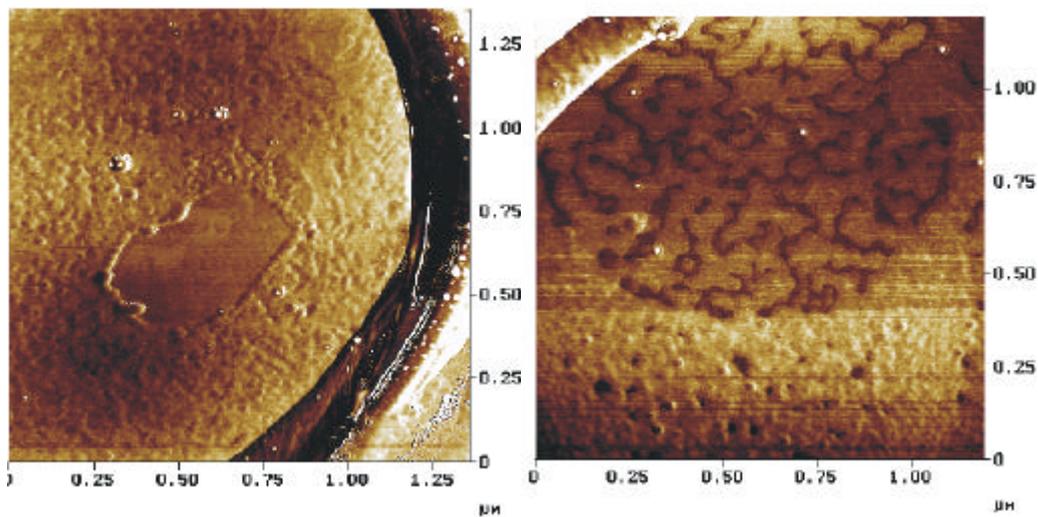


Abb. 4-39: Ausschnitte aus Abb. 4-36: Die Löcher der Lochfolie sind nicht polymerfrei

Besonders das Muster im rechten Bild der Abbildung 4-39 läßt auf eingetrocknete Polymere schließen, die zwar durch den Essigesterdampf angelöst wurden, aber während der Herstellung und Übertragung der Lochfolie die Löcher nicht verlassen konnten. Versuche, die auf das Metallgitter übertragenen Lochfolien gründlich mit Wasser zu waschen, um so die gelösten Polymere zu entfernen, schlugen fehl. Die Filme konnten zwar, ohne Schaden zu nehmen, gewaschen werden, die Proben zeigten aber anschließend keine Veränderung.

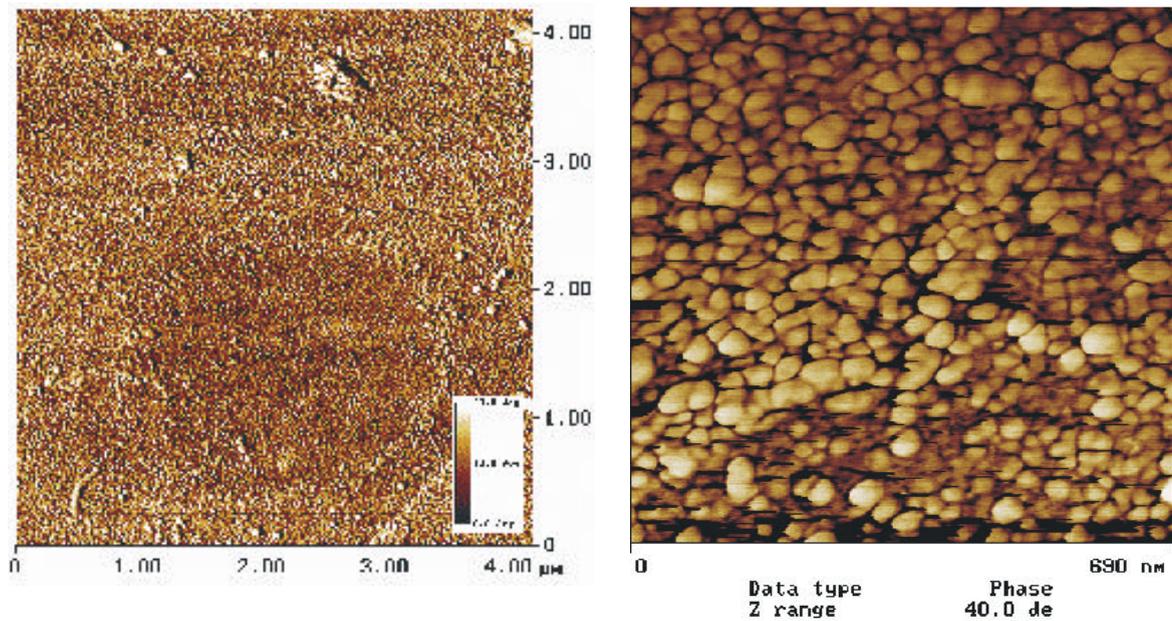


Abb. 4-40: Lochfolie auf Gold, 5 Stunden mit Essigester behandelt. Die Oberfläche ähnelt nicht einer reinen Goldoberfläche. Im linken Bild sind noch Spuren eines Loches sichtbar

Zudem konnte auch in diesem Fall eine besondere Affinität von Gold zu Hydroxylgruppen festgestellt werden: Obwohl das Polymer üblicherweise ausgezeichnet in Essigester löslich ist und auch auf diese Weise von anderen Oberflächen problemlos heruntergewaschen werden kann, gelingt es nicht, eine Goldoberfläche vollständig vom Polymer zu befreien. Abbildung 4-40 zeigt, daß die nach fünfstündigem Einwirken von Essigester erhaltene Oberfläche sich deutlich von einer reinen Goldoberfläche (Abb. 3-2) unterscheidet. In der linken Abbildung in Abb. 4-40 erkennt man noch deutlich die Umrisse eines ehemaligen Loches.