

# Umwandlung molekularer Monoschichten in funktionale Membranen

Dario Anselmetti\* und Armin Götzhäuser\*

2D-Filme · Monoschichten · Nanomembranen ·  
Nanoschichten · Vernetzung

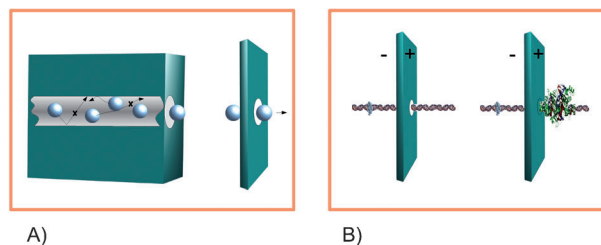
**N**anomembranen sind extrem dünne ( $< 5$  bis  $10$  nm), synthetische, zweidimensionale (2D) Schichten oder Folien mit maßgeschneiderten physikalischen, chemischen oder biologischen Funktionen. Mit ihren beiden gegenüberliegenden Oberflächen sind sie Schnittstelle und Verbindung zwischen verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungen, abhängig von ihrer Dicke, molekularen Zusammensetzung und Struktur sowie der Umgebung auf beiden Seiten. Aufgrund ihrer Nanometerdicke und 2D-Architektur können sie auch als „Oberflächen ohne Volumen“ betrachtet werden, die Bereiche mit unterschiedlichen gasförmigen, flüssigen oder festen Komponenten trennen und jeglichen Materialaustausch zwischen ihnen kontrollieren.

Die Translokation von Molekülen, Ionen oder Elektronen durch Membranen ist ein Schlüsselprozess in allen lebenden und in vielen technischen Systemen. In der Biologie trennen Lipid-Doppelschichten mit eingebetteten hochspezialisierten Proteinen das Innere von Organellen und Zellen von der Außenwelt und regeln jeglichen Transport nach innen und außen. Für technische Systeme können organische und anorganische Membranen ebenfalls als Barrieren oder Filter wirken. Allerdings sind für viele technisch relevante Prozesse keine funktionellen Membranen vorhanden, und Materialtrennung kann nur durch energieintensive Verfahren, wie Destillation, Zentrifugation oder Elektrophorese realisiert werden. Aber auch wenn technische Membranen vorhanden sind, gleicht der Transport durch diese oftmals einer räumlich begrenzten Diffusion in eindimensionalen Kanälen, die die Partikel in eine feste, sequenzielle Reihenfolge (Abbildung 1 A) zwingt. Dies schränkt die Möglichkeit großer Auftrennungen und effektiver Permeationsraten erheblich ein. Dagegen würden extrem dünne Nanomembranen einen schnellen Durchtritt durch die Poren ermöglichen – ähnlich wie Sand durch ein Sieb – was zu hohem Durchsatz bei geringem Energieeinsatz führt. Demzufolge haben Nanomem-

branen inhärent das Potenzial für eine kostengünstige und energieeffiziente „grüne“ Technologie.<sup>[1]</sup> Dies gilt auch für nanofluidische Vorrichtungen und biomimetische Anwendungen, die spezialisierte und kleinste Nanoporen benötigen, um den Durchgang langer, kettenförmiger Makromoleküle wie DNA zu ermöglichen, die vor Einführung und Translokation entflochten und abgewickelt werden müssen (Abbildung 1 B).

Die Schaffung von innovativen Arten von Nanomembranen, die Untersuchung ihrer strukturellen und funktionellen Eigenschaften sowie die Erforschung ihrer Leistung in der Filtration, Separation, Sensorik, Analyse und Sequenzierung sind somit wünschenswert.

In den 1930er Jahren präparierten Langmuir und Blodgett aus amphiphilen Molekülen auf Wasseroberflächen membranartige Strukturen, die dann auf feste Oberflächen übertragen wurden.<sup>[2]</sup> Über Jahrzehnte wurden diese Langmuir-Blodgett(LB)-Filme als ultradünne Referenzsysteme untersucht und zur Funktionalisierung von Oberflächen mit organischen Funktionalitäten verwendet. In den 1980er Jahren führten Sagiv, Nuzzo und Allara selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) ein,<sup>[3]</sup> bei denen monomolekulare Filme auf festen Oberflächen durch eine räumliche Organisation von Molekülen gebildet wurden. SAMs wurden seitdem detailliert untersucht und ihre Bildung stellt heutzutage ein einfach zu bedienendes Standardverfahren zur Beschichtung und Funktionalisierung von festen Oberflächen mit Nanoschichten mit Moleküldicke dar. In den 1990er Jahren wurde die „Layer-by-Layer“(LbL)-Technik<sup>[4]</sup> durch Decher eingeführt, um Membranen für den Korrosionsschutz, die Sensorik



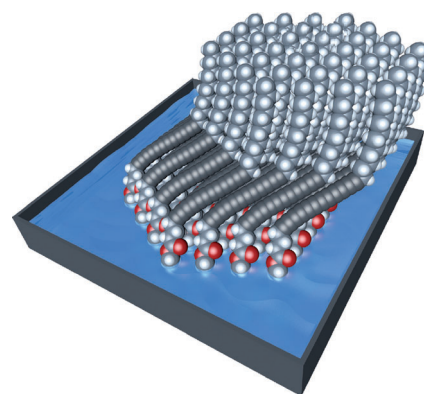
**Abbildung 1.** A) Wenn ein Kanal nahezu die gleiche Größe wie das Teilchen hat, verringert die sequenzielle Diffusion den Durchsatz. In Nanoschichten ist die Kanallänge gleich groß oder kleiner als der Partikeldurchmesser. B) Die Translokation langkettiger Moleküle durch Nanoporen wird durch die Entflechtungsdynamik bestimmt.

[\*] Prof. Dr. A. Götzhäuser  
Physik supramolekularer Systeme und Oberflächen  
Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
E-Mail: ag@uni-bielefeld.de  
Prof. Dr. D. Anselmetti  
Experimentelle Biophysik, Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
E-Mail: dario.anselmetti@physik.uni-bielefeld.de

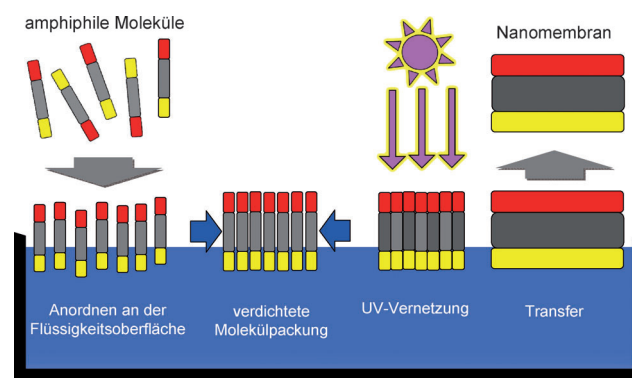
und den Wirkstofftransport herzustellen. Im LbL-Verfahren wird eine elektrisch geladene Oberfläche nacheinander in elektrisch positiv und negativ geladene Polyelektrolyten eingetaucht, was zur Bildung von Polymermembranen mit definierter molekularer Zusammensetzung und einer Dicke von ca. 15 nm bis zu einigen 100 nm führt. Nach der Jahrtausendwende erhielten Geim und Novoselov durch die Einführung von Graphen<sup>[5a]</sup> sehr viel Aufmerksamkeit, weil diese Kohlenstoffschichten mit der Dicke eines Atoms faszinierende Einblicke in 2D-Systemen ermöglichten, was im Jahr 2010 mit dem Nobelpreis für Physik anerkannt wurde. Heute wird auch der Einsatz von Graphen als Filtrationsmembran untersucht, bei der die Translokation von Molekülen durch lithographisch hergestellte Poren erfolgt.<sup>[5b]</sup> Allerdings – so perfekt homogen und chemisch inert Graphen auch ist – so ungeeignet ist es für eine Funktionalisierung seiner Oberflächen. Daher besteht großer Bedarf an der Entwicklung von ultradünnen freistehenden Membranen mit maßgeschneiderten, chemisch aktiven Oberflächen. Demzufolge arbeiten Chemiker und Physiker gemeinsam an innovativen Strategien, um neue Arten von 2D-Materialien, Nanoschichten und künstlichen Membranen zu entwickeln und zu erforschen.

Ein leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanomembranen (CNMs) beginnt mit der Erzeugung einer funktionalen molekularen Monoschicht auf einer festen Oberfläche. Im nächsten Schritt wird diese Schicht zu einer Membran mit Moleküldicke vernetzt, die dann von der Oberfläche abgelöst werden kann.<sup>[6]</sup> Da diese CNM ihre Dicke, Oberflächenfunktionalität und Defektdichte von der ursprünglichen Molekularschicht übernimmt, können auf diese Weise Nanoschichten mit definierten Eigenschaften maßgeschneidert werden. CNMs wurden bereits aus einer Vielzahl von aromatischen selbstorganisierten Monoschichten hergestellt, wobei die Dicke und mechanische Stabilität von Graphen mit der chemischen Funktionalität und Funktionalisierbarkeit einer SAM kombiniert wurde. Die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der CNMs werden somit zu einem großen Teil durch die ursprüngliche molekulare Monoschicht bestimmt.

In einer aktuellen Studie haben Frauenrath et al.<sup>[7]</sup> Kohlenstoffnanoschichten aus Monoschichten eines amphiphilen Hexains auf einer Wasseroberfläche hergestellt. Die Moleküle wurden in einem Langmuir-Blodgett-Trog präpariert, was die Verdichtung der schwimmenden Schicht in unterschiedlichen Molekülpackungen ermöglicht. Die Autoren konnten zeigen, dass die Moleküle hochgeordnete Filme bilden und sich vorzugsweise in einer all-*trans*-Konfiguration anordnen (Abbildung 2). Die molekularen Filme wurden dann durch UV-Bestrahlung (Abbildung 3) zu mechanisch stabilen Nanoschichten vernetzt. Beachtenswert ist, dass die Vernetzung nur die zentralen Acetylen-Gruppen des Moleküls betrifft, und dass die Zahl von Querverbindungen durch die Strahlendosis sowie durch die Zahl der Acetylen-Gruppen und deren Molekülpackung bestimmt wird. Somit können durch Variieren der Art der Moleküle, der Oberflächen und der Belichtungsbedingungen die mechanischen Eigenschaften, d.h. Steifigkeit, Dicke sowie Durchlässigkeit, angepasst werden. Abschließend konnten Frauenrath et al. zeigen, dass ihre Nanoschichten auf andere feste Unterlagen



**Abbildung 2.** Hochgeordnete Monoschicht eines amphiphilen Hexains an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Wiedergabe nach Lit. [7].



**Abbildung 3.** Herstellung von Nanomembranen ausgehend von einer amphiphilen molekularen Vorstufe an einer Flüssigkeitsoberfläche.

übertragen werden können, auf denen sie durch IR-, UV/Vis- und Raman-Spektroskopie weiter charakterisiert und durch Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet werden können. Aufbauend auf früheren Arbeiten bietet das Herstellungsverfahren von Frauenrath et al. Flexibilität und praktische Vorteile, um Nanomembranen näher an Filtrationsanwendungen zu bringen. Erstens kann die Herstellung von molekularen Monolagen an flüssigen Grenzschichten durch eine Vielzahl von molekularen Vorstufen erfolgen. In letzter Zeit erschienen zahlreiche Artikel über die Herstellung von kovalent<sup>[8]</sup> und Metall-organisch<sup>[9]</sup> verbundenen 2D-Polymeren. Weitere molekulare 2D-Systeme, beispielsweise Peptoid-basierte Monoschichten,<sup>[10]</sup> wurden ebenfalls hergestellt, und auf diesem schnell wachsenden Gebiet sind sicher noch viele Ideen zu erwarten. Zweitens bietet die Herstellung von Monoschichten an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche in einem LB-Trog die Möglichkeit, die Packung der Moleküle durch Einstellen des molekularen Flächenbedarfs und der Oberflächenspannung zu kontrollieren, was Vorteile bei der Suche nach den besten sterischen Voraussetzungen für eine optimale Vernetzung bringt. Auf festen Oberflächen ist dies nicht so leicht möglich. Auf lange Sicht wird sich schließlich zeigen, ob sich die manchmal zeitraubende LB-Technologie als eine relativ einfache und effiziente Möglichkeit nutzen lassen wird, welche eine Produktion von Nanomembranen im größeren Maßstab, mit dem Vorteil eines einfachen und di-

rekten Nanomembrantransfers aus einer Flüssigkeit auf eine andere Oberfläche, ermöglicht. Weiterhin wird erwartet, dass sich gestapelte Nanomembranen – manchmal auch als Van-der-Waals-Heterostrukturen bezeichnet – als perfekte Bausteine für neuartige (Hybrid)Funktionssysteme etablieren. Nach Integration in Anwendungen ermöglichen sie eine weitere Feinabstimmung der mechanischen, elektrischen, optischen und Translokations-Eigenschaften. Angetrieben von diesen Anwendungen ist die von Frauenrath et al. beschriebene Forschung ein weiterer wichtiger Schritt in eine Chemie zweidimensionaler Werkstoffe, von der wir in der nahen Zukunft weiteres Wachstum und faszinierende Anwendungen erwarten.

Eingegangen am 2. Juli 2014

Online veröffentlicht am 19. August 2014

- 
- [1] a) T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill, *Science* **2002**, 296, 519; b) J. A. Rogers, M. G. Lagally, R. G. Nuzzo, *Nature* **2011**, 477, 45.
- [2] G. Roberts, *Langmuir–Blodgett Films*, Plenum, New York, **1990**.
- [3] a) J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92; b) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481.
- [4] G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232.
- [5] a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183; b) K. Celebi, J. Buchheim, R. M. Wyss, A. Droudian, P. Gasser, I. Shorubalko, J. I. Kye, C. Lee, H. G. Park, *Science* **2014**, 344, 289.
- [6] a) A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Prog. Surf. Sci.* **2012**, 87, 108; b) P. Angelova, H. Vieker, N. Weber, D. Matei, O. Reimer, I. Meier, S. Kurasch, J. Biskupek, D. Lorbach, K. Wunderlich, L. Chen, A. Terfort, M. Klapper, K. Müllen, U. Kaiser, A. Götzhäuser, A. Turchanin, *ACS Nano* **2013**, 7, 6489.
- [7] S. Schrettl, C. Stefaniu, C. Schwieger, G. Pasche, E. Oveisi, Y. Fontana, A. Fontcuberta i Morral, J. Reguera, R. Petraglia, C. Corminboeuf, G. Brezesinski, H. Frauenrath, *Nat. Chem.* **2014**, DOI: 10.1038/nchem.1939.
- [8] P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A. D. Schlüter, J. A. Sakamoto, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 287; M. J. Knory, M. Bergeler, M. Reiher, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 6934.
- [9] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nanzato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2462; Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffmann, W. Liu, G. Bergami, P. Ceroni, L. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6103.
- [10] B. Sanii, R. Kudirka, A. Cho, N. Venkateswaran, G. K. Olivier, A. M. Olson, H. Tran, R. M. Harada, L. Tan, R. N. Zuckermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20808.
-