

5. Photophysikalische Untersuchungen mit der Optischen Spektroskopie

5.1 Allgemeines

1959 ist von Paris und Brandt erstmalig über die Lichtemission des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ berichtet [59] worden, seitdem ist eine gewaltige Anzahl von Bipyridylkomplexen des Rutheniums und Osmiums hergestellt worden. Einen gut verständlichen Abriß der Grundlagen, findet man unter anderem im Übersichtsartikel von A. Juris und V. Balzani et. al., der 1988 erschienen ist. [5] Ruthenium(II)-Komplexe sind oktaedrisch und besitzen im Grundzustand die low-spin-Konfiguration (t_{2g}^6). In diesem Ligandenfeld werden seine d-Orbitale in zweifach entartete (e_g)-Niveaus, die um $6Dq$ energiereicher und dreifachentartete Energieniveaus (t_{2g}), die um $4Dq$ energieärmer als der Schwerpunkt sind, aufgespalten, wobei die drei unteren t_{2g} -Zustände mit insgesamt sechs Elektronen komplett besetzt sind.

5.2 Das Absorptionsspektrum von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **47a**

Beim farblosen Hexaaquoruthenium(II)-Ion beruht die energieärmste Absorption auf dem metallzentrierten Übergang nach (t_{2g}^5)(e_g^1). Dieser verbotene Übergang zum MC-Zustand wird beim $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **47a** durch den intensiven ligandenzentrierten $\pi-\pi^*$ -Übergang der Bipyridine bei 290nm verdeckt.

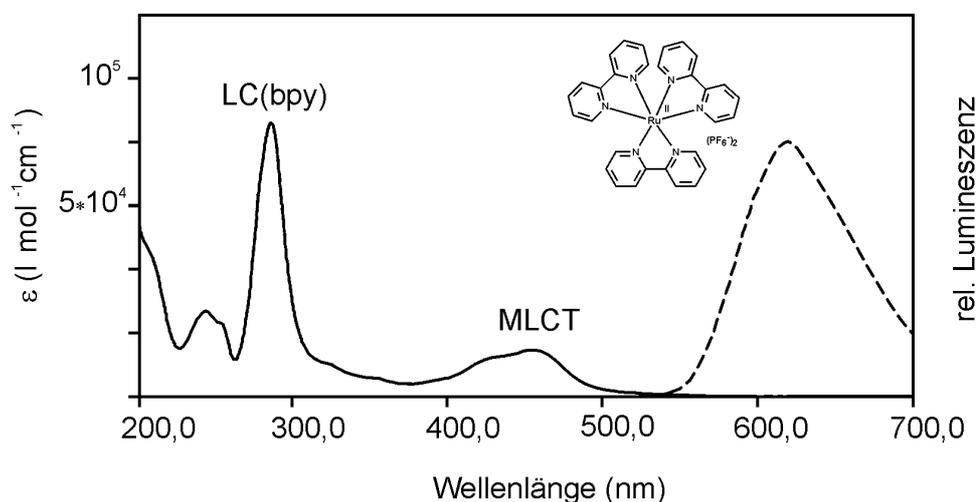


Abb. 134: Absorptionsspektrum (—) und Emissionsspektrum (- -) von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **1** in Wasser (Anregung der Emission bei 468nm)

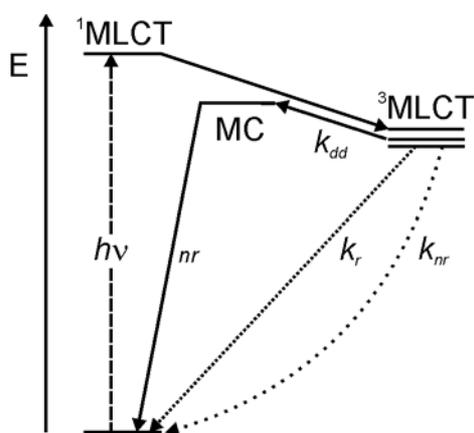
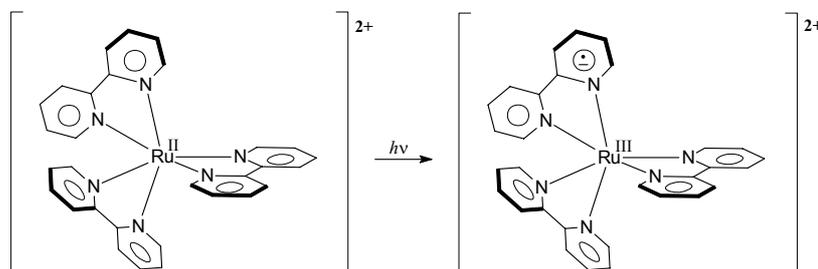
Das interessanteste Merkmal dieses Spektrums ist jedoch die breite glockenförmige Bande mit einem Maximum bei etwa 450nm. Ihr Maximum ist lösungsmittelabhängig - offensichtlich ist der angeregte Zustand stärker polar als der Grundzustand - was auf einen Charge Transfer

Übergang schließen läßt. [60] Solche Übergänge lassen sich in polaren Lösungsmitteln stabilisieren, da die Dipole darin besser solvatisiert werden. Bei der Charge-Transfer-Anregung wird ein d-Elektron in ein unbesetztes π^* -Orbital des Liganden angehoben (Metal to Ligand Charge Transfer-Anregung), das zu einer Serie von π_L^* -Akzeptorniveaus mit zahlreiche Schwingungskomponenten gehört. Dieser Umstand bedingt die typische Form der MLCT-Absorptionsbande, welche außerdem noch im Franck-Condon-Prinzip begründet ist : Die Population antibindender π_L^* -Akzeptorniveaus schwächt die Bindung und bedingt die Verschiebung des Potentialverlaufs in Richtung größerer Kernabstände. Da Elektronenübergänge um viele Größenordnungen schneller ablaufen als die Kernbewegung, bleibt die Geometrie des Komplexes während der Absorption unverändert. Die vertikale Anregung vom niedrigsten Schwingungsniveau des Grundzustands auf höhere Schwingungsniveaus des angeregten Zustands ist eine Konsequenz der unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrie. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande resultiert hauptsächlich aus der Population zahlreicher Schwingungsniveaus [61a,b] Lediglich die Schulter der Charge-Transfer-Bande oberhalb von 550nm wird einer direkten Anregung der Lumineszenz zugeschrieben. [62] Bei der Absorption von blauem Licht um $\lambda=450\text{nm}$ wird ein energiereicher $^1\text{MLCT}$ -Zustand bevölkert, der durch Spin-Umkehr schnell (300fs) und annähernd quantitativ ($\eta \approx 1$) in den energieärmeren Tripletzustand überführt wird. Solche Übergänge, Intersystem Crossing genannt, verstoßen eigentlich gegen die spektroskopische Auswahlregel. Diese ist aber für schwere Atome mit starker Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr gültig. Aus dem Grund ist der Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand sehr effizient.

5.3 Lumineszenz des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Wird so ein Komplex in dieser Bande mit blauem Licht (450nm) angeregt, tritt eine intensive gelborange Lumineszenz (610nm) mit einer Quantenausbeute der Lumineszenz von ca. 6% auf. Ein wichtiger Parameter für die Lumineszenzausbeute ist die energetische Separation des emittierenden $^3\text{MLCT}$ -Niveaus von den metallzentrierten Niveaus (MC). Diesen Umstand bringt die Crosby-Kasha Regel zum Ausdruck [63]: Besitzt der oberste angeregte Zustand eines Übergangsmetallkomplexes keine Photochemie, dann erfolgt die Emission vom niedrigsten angeregten Zustand oder von solchen Zuständen, die relativ zum niedrigsten angeregten Zustand eine signifikante Boltzman Population erzielen können. Dieser angeregte Zustand wird durch vier dicht beinanderliegende $^3\text{MLCT}$ -Tripletzustände beschrieben, die um 3600cm^{-1} (0,45eV) von den metallzentrierten antibindenden $d\sigma_M^*$ -Orbitalen (e_g -Niveaus) separiert sind, weshalb diese MC-Zustände zwar thermisch erreichbar sind, trotzdem ist der

ladungsgeladene Zustand stabil genug, um reversible Elektronentransferreaktionen einzugehen und führt zu intensiver Emission.



$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} + k_{dd} \quad (\text{Gleichung 1})$$

- k_r : Desaktivierung durch Lumineszenz $k_R = 6400\text{s}^{-1}$
 k_{dd} : strahlungslose Desaktivierung über metallzentrierte Niveaus $k_{dd} = 480000\text{s}^{-1}$
 k_{nr} : sonstige strahlungslose Desaktivierung des ³MLCT-Anregungszustands
 τ : Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau = 0,6\mu\text{s}$

Abb. 135: Ladungsgeladener Zustand (oben), Termschema (mitte) und Lebensdauer des angeregten ³MLCT-Zustand von [Ru(bpy)₃]²⁺ (unten)

Außer der Energiedifferenz von ³MLCT- und MC-Zustand gibt es noch eine weitere wichtige Bandlücke, nämlich die zwischen Grund- und Anregungszustand. Die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung wird innerhalb einer Serie von Verbindungen des selben Chromophors von der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand beeinflusst, genauer gesagt, nimmt der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten für die strahlungslose Desaktivierung mit zunehmender Emissionsenergie linear ab. Gemäß dieser Regel, im Englischen energy gap law genannt, ist die Emission um so intensiver je größer die

Emissionsenergie ist. Diese Regel läßt sich jedoch nur auf verwandte Verbindungen, die im Extinktionskoeffizienten des Anregungslichtes $\varepsilon(\lambda)$ annähernd übereinstimmen, anwenden. Für quantitative Vergleiche benötigt man Lumineszenzquantenausbeuten. Die Lumineszenzquantenausbeute (Φ_{Em}) läßt sich nach der Methode von Demas und Crosby [64] durch Vergleich zwischen Probe und Referenz (z.B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) bestimmen, wobei E die Extinktion (für $E \leq 0,1$), Φ die Quantenausbeute und n die Molare Refraktion des Lösungsmittel ist (Größen ohne Index beziehen sich auf die Probe, Größen mit Index R auf die Referenz):

$$\frac{\phi}{\phi_R} = \frac{E_R n^2 (area)}{E n_R^2 (area)_R} \quad \text{Gleichung 2}$$

(area): Flächenintegral der Lumineszenzkurve

Die Quantenausbeute gibt uns die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein absorbiertes Quant auch wieder emittiert wird. Unter der Annahme, daß die strahlungslose Desaktivierung der Rutheniumbipyridyle hauptsächlich über den d-d-Kanal erfolgt und keine lumineszenzlöschenden Fremdmoleküle anwesend sind, läßt sich die Gleichung 3 vereinfachen:

$$\phi = \frac{k_R}{k_r + k_{nr} + k_{dd}} = k_R \cdot \tau \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\phi \approx (k_{ges} - k_{dd}) \cdot \tau \quad \text{Gleichung 4}$$

Da k_{dd} über die Arrhenius-Beziehung von der Aktivierungsenergie für den Übergang vom $^3\text{MLCT}$ - zum MC-Zustand abhängt, macht Gleichung 3 nochmals deutlich, warum die Annäherung von $^3\text{MLCT}$ - und MC-Zustand zu lasten der Lumineszenzquantenausbeute geht.

5.4 Lumineszenzlöschung

Die Lebensdauer des angeregten Zustand wird durch zahlreiche Desaktivierungskanäle, die an seinem Abbau beteiligt sind, verringert. Bestimmte Stoffe – gewollt oder ungewollt zugeführt - können den strahlungslosen Übergang zum Grundzustand induzieren. Diese Art der **bimolekularen Lumineszenzlöschung** (engl. quenching) durch Quencher-moleküle wird intensiv genutzt, um die Zugänglichkeit eines Fluorophors durch bestimmte Quencher, bzw. die Verfügbarkeit der darin gespeicherten Energie zu untersuchen. Dabei unterscheidet man

zwischen Redox-, Triplettquenching und Energietransfer. Schwermetallsalze sind typische Triplettquencher, die durch Spin-Bahn-Kopplung den Triplettübergang (k_{isc}) induzieren. Aus den bereits genannten Gründen sind solche Quencher für lumineszierende Übergangsmetallkomplexe praktisch wirkungslos. Beim Redoxquenching setzt man redoxaktive Moleküle, z.B. Viologene oder Chinone ein, die den angeregten Zustand reversibel oder irreversibel desaktivieren. Beim *Statischen Quenching* geht man von der Bildung eines nicht fluoreszierenden Chromophor-Quencher-Komplex' gemäß der Bildungskonstante K aus:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{[Ru] + [RuQ]}{[Ru]} = \frac{[Ru] + K[Ru][Q]}{[Ru]} = 1 + K[Q]$$

Stern-Volmer-Gleichung 5

Erfolgt *Dynamische Löschung*, so findet die Wechselwirkung unmittelbar beim Zusammenstoß statt, wonach sich Chromophor und Quencher spontan voneinander lösen, was einen rückwärtigen Elektronentransfer unwahrscheinlich werden läßt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn sich Quencher und Farbstoff nach einem Elektronentransfer aufgrund ihrer Ladungen abstoßen.

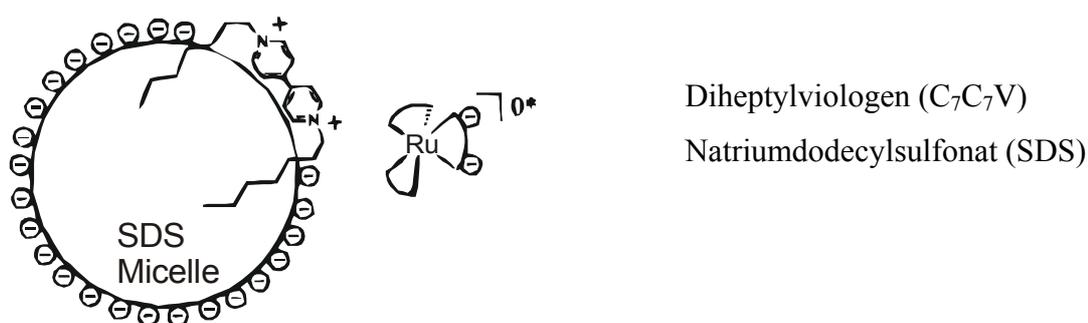


Abb. 136: Bimolekulares Redoxquenching von Trisbipyridylruthenium(II)-dichlorid mit einem micellargebundenen Viologen [65]

5.4.1 Energietransfer [66]

Bei einem Energietransfer Prozeß wird die Promotion eines Akzeptormoleküls in den elektronisch angeregten Zustand mit Energie aus der simultan ablaufenden Desaktivierung des angeregten Donors betrieben. Abgesehen von der (trivialen) **radiativen Wechselwirkung**, d.h. der Anregung des Akzeptors durch Absorption von Emissionslicht des

Donors, lässt sich ein **strahlungsloser Transfer** meistens auf elektrostatische Wechselwirkungen oder auf Elektronenaustauschwechselwirkung zurückführen.

Wenn der Energietransfer durch **Elektronenaustauschwechselwirkung** erfolgt, wie beim Triplett-Transfer organischer Moleküle, dann sollte man die Zeitkonstante des Transfers mit Dexters Gleichung berechnen können. [67] Dieser Mechanismus erfordert eine Kollision von Donor und Akzeptor, Überlappungsintegrale der Orbitalüberlappung und spektrale Überlappung gehen in den Proportionalitätsfaktor M ein. R ist der Abstand zwischen Donor und Akzeptor und L das Mittel der Bohrschen Radien von den Atomen des Donors und Akzeptors.

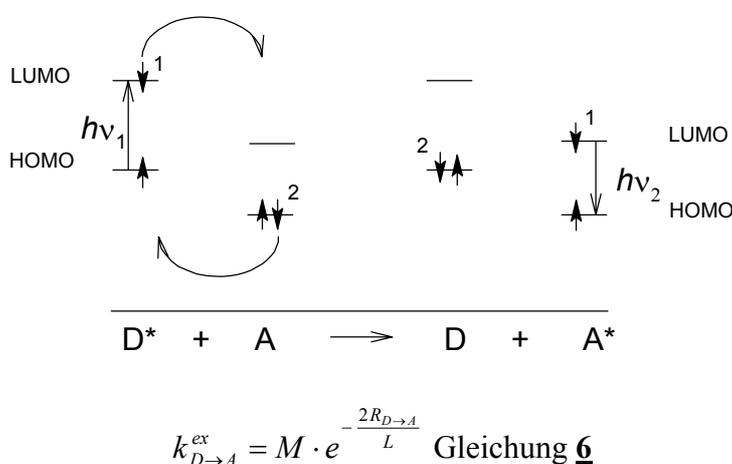


Abb. 137: Schematisierte Darstellung des Energietransfers durch Elektronenaustausch (oben), Zeitkonstante des Energietransfers nach Dexter (unten)

Der **Elektrostatische Mechanismus** (auch Resonanztransfer, RET) beruht auf der Induktion eines Übergangsdipolmomentes am Akzeptormolekül hervorgerufen durch das elektrostatische Feld, das vom Übergangsdipolmoment des angeregten Donors ausgeht. Für diese Wechselwirkung ist demnach kein physischer Kontakt erforderlich, weil sich das Feld des Donordipols im Raum ausbreitet. Für die Feldstärke E, die auf den Akzeptor einwirkt, besteht eine Abstandsabhängigkeit von R^{-6} . Förster hat für die Zeitkonstante des Energietransfers die folgende Beziehung aufgestellt: [68]

$$k_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{Gleichung 7}$$

Der kritische Abstand R_0 läßt sich aus dem Überlappungsintegral von Emissions- und Absorptionsspektrum ermitteln:

$$R_0^6 = 8,8 \cdot 10^{-25} \cdot \frac{\kappa^2 \cdot \phi_D}{n^4} \cdot \int \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d(\tilde{\nu}) \quad \text{Gleichung 8}$$

Johansen und Sasse et. al. haben diese Gleichung auf den Energietransfer in der gemischten Monoschicht zweier Rutheniumamphiphile angewendet. [14c] Für den Geometrischen Faktor κ^2 , der sich auf die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente bezieht, haben die Autoren $\kappa^2=1$ angenommen, was einer parallelen Anordnung entlang den Alkylketten entspricht. Aus dem Überlappungsintegral, Brechungsindex n und der Lumineszenzquantenausbeute ϕ_0 hat sich eine kritische Distanz R_0 von 13A ergeben. In Abhängigkeit vom Abstand R ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante des Transfers $k_{D \rightarrow A}$ nach obiger Gleichung 7. Daraus ergibt sich das Verhältnis der relativen Emissionsintensitäten des Donors in Abwesenheit (I_D^0) und Gegenwart (I_D) des Akzeptors nach:

$$\frac{I_D^0}{I_D} = \frac{k_{D \rightarrow A} + \tau_0^{-1}}{\tau_0^{-1}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Demnach führt ein Energietransfer über die kritische Distanz zu einer Halbierung der Lumineszenzquantenausbeute des Donors. Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Förster Mechanismus einen effektiven Energietransfer trotz geringer Orbitalüberlappung ermöglichen kann, er besitzt jedoch keine Gültigkeit für den reinen Triplett-Transfer. Der Energietransfer zwischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ und Cumarin in Glycerin ist ebenfalls mit Försters Modell beschrieben worden. [69]

Mit der Langmuir-Blodgett Technik lassen sich aus Amphiphilen Monofilme auf Glasträgern aufziehen und zu Multischichten erweitern. Mit dieser Methode hat Moebius Schichtsysteme aus fluoreszierenden Fluoreszenzfarben hergestellt, die u. a. durch dichte Fettsäurefilme isoliert worden sind. [70] Für solche Funktionseinheiten hat Kuhn die folgende Formel zur Berechnung des kritischen Abstands für den Energietransfer zwischen fluoreszierenden Schichten mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von ca. 50 A aufgestellt: [71]

$$d_0 = \frac{\alpha}{n} \cdot \lambda_D \cdot \sqrt[4]{\phi_D \cdot A} = 0,066 \cdot \lambda_D \cdot \sqrt[4]{\phi_D \cdot A} \quad \text{Gleichung 10}$$

Einheit [cm]

Der kritische Abstand d_0 ist so definiert, daß der Donor mit der Emissionswellenlänge λ_D und der Quantenausbeute ϕ_D gerade die Hälfte seiner Emissionsenergie durch den Resonanz Energie Transfer (RET) an den Akzeptor abtritt, wonach jener eine entsprechende Energiemenge emittiert. Bei einer tail-to-tail-Anordnung, wo Alkylketten übereinanderliegender Schichten entgegengesetzt ausgerichtet sind, beträgt der Quotient aus dem sterischen Faktor α und dem Brechungsindex n ungefähr 0,667. Die Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum A läßt sich mit Gleichung 11 berechnen. In die Beziehung geht das Flächenintegral des Produkts von Emission $I(\lambda)$ und Absorption $\varepsilon(\lambda)$, die Oberflächenkonzentration der Akzeptorschicht σ , die Wellenlänge λ , die Emissionswellenlänge des Donors λ_D und die Fläche des Emissionsspektrums $I(\lambda)$ ein:

$$A = \frac{\int I(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \sigma \cdot \lambda^2 d\lambda}{\lambda_D^4 \int I(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda^2}} \quad \text{Gleichung 11}$$

5.5 Photosubstitution

Im Grundzustand ist der Ligandenaustausch bei Trisbipyridinkomplexen des Rutheniums und Osmiums sehr unwahrscheinlich. Anders im angeregten Zustand, und zwar insbesondere dann, wenn die Komplexgeometrie ohnehin verzerrt ist, können Bindungen im antibindenden MC-Zustand so geschwächt sein, daß in bestimmten Lösungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, eine Photosubstitution erfolgen kann, deren Mechanismus von Meyer und Durham genauer untersucht worden ist. Die Photosubstitution läßt sich eindämmen, wenn man Gemische mit koordinierbaren Anionen (z.B. Cl^- , SCN^-) in Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante vermeidet. Unter Einhaltung der Randbedingungen sind die Trischelate annähernd photoinert, weil Bipyridinliganden nach der photolytischen Degradierung einer koordinativen Bindung noch über den zweiten Stickstoff am Zentralion gebunden bleibt, sodaß die Rückreaktion in Konkurrenz zur Zweitsubstitution von der räumlichen Nähe und der günstigeren Geometrie profitiert (Chelateffekt).

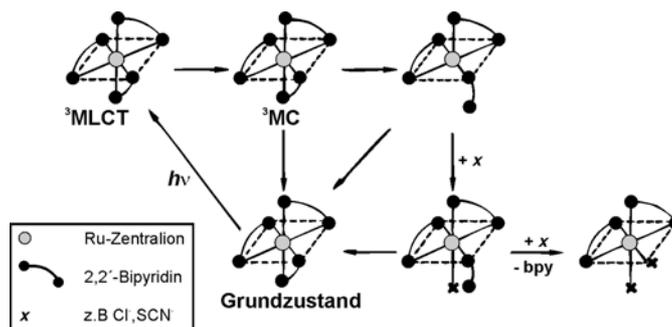


Abb.138: Meyer-Durham-Modell der Photosubstitution von Liganden

Der Einfluß des Lösungsmittels ist vielfältig und wirkt sich differenziert auf Desaktivierungskanäle und ihrer Temperaturabhängigkeit als auch auf Solvenzseparation und Aktivität gelöster Ionen aus. Schließt man eine Desaktivierung durch weitere Stoffe aus, so kommen nur noch monomolekulare Mechanismen der Desaktivierung in Frage, nämlich Lumineszens, strahlungslose Desaktivierung über die Leiter von Rotations- und Schwingungsniveaus des benachbarten MC-Zustands und Ligandenverlust. Wie bereits erwähnt, erfolgt ein Ligandenverlust ebenfalls unter Besetzung eines antibindenden $d\sigma_M^*$ -Orbitals. Die thermische Erreichbarkeit der metallzentrierten (d-d)-Zustände ist die wesentliche Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands, die Aktivierungsenergie ΔE für die (d-d)-Population beträgt ca. 3600cm^{-1} .

5.6 Anforderungen an einen Photosensibilisator

Für den Einsatz als Photosensibilisator sind an den Ru^{2+} -Komplex Anforderungen zu stellen: Es sollte sich dabei um einen einfach herzustellenden, lichtbeständigen Stoff handeln, der über einen möglichst großen Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert, einen langlebigen angeregten Zustand besitzt, was die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß mit Reaktanden erhöht, und über passende Redoxpotentiale verfügen, damit der angeregte Zustand einen gerichteten Elektronentransfer zum Reaktanden eingehen kann. Grundsätzlich hängen diese Eigenschaften von den σ -Donor und π -Akzeptor Eigenschaften des Liganden ab. Während die σ -Donor-Kapazität eines Liganden durch die Messung des pKs-Werts am freien Liganden abgeschätzt werden kann, machen sich komplexierte π -Akzeptoren durch ihr niedriges Reduktionspotential bemerkbar.

5.7 Variation der Liganden

Starke σ -Donorliganden mindern die formale Ladung des Zentralions, wodurch das Oxidationspotential erniedrigt wird. Andererseits lassen sich die t_{2g} -Niveaus (HOMO) durch

starke π -Akzeptorliganden stabilisieren, wodurch das Reduktionspotential erniedrigt und das Oxidationspotential erhöht wird. Da die Differenz der Redoxpotentiale in direktem Zusammenhang mit der HOMO-LUMO-Lücke (Energiedifferenz zwischen den t_{2g} -Metallorbitalen und dem niedrigsten leeren Ligandenorbital) steht, werden durch Variation der Ligandensphäre sowohl Redoxpotentiale, als auch Emissions- und Absorptionsenergien gleichzeitig verändert. Aus diesem Grund lassen sich mit der Cyclischen Voltammetrie (CV) auch spektroskopische Eigenschaften interpretieren und umgekehrt. Allerdings liefert die CV nur Informationen über eine schwingungsrelaxierte Spezies, der Triplettcharakter des angeregten Zustands wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Deswegen ist die Potentialdifferenz $\Delta E_{1/2} = [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]$ in Volt immer um einen ungewissen Betrag kleiner als die am Absorptionsmaximum gemessene Anregungsenergie E in eV.

$$\Delta E_{1/2} + \Delta E_{\text{Schwingungen}} + \Delta E_{\text{Triplet}} \approx E \quad \text{Gleichung 12}$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{Abs}}} = 2,74 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{Abs}} = 452 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{1/2} = 2,54 \text{ V}$$

$$E_{1/2}(\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}) = 1,26 \text{ V}$$

$$E_{1/2}(\text{bpy}/\text{bpy}^-) = -1,28 \text{ V}$$

Abb. 139: Vergleich von Elektrochemie und Spektroskopie für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Abgesehen von den Bipyridinkomplexen zählen die Systeme mit starken π -Akzeptor-Liganden, wie z.B. Bipyrazin, zu den am häufigsten untersuchten Rutheniumkomplexen, weil sie aufgrund einer Rotverschiebung von Emission und Absorption einen größeren Anteil des Sonnenlichts nutzen können. In vielen Fällen brachte das jedoch nicht den gewünschten Erfolg, weil starke π -Akzeptoren häufig schwache σ -Donatoren sind, wodurch die Ligandenfeldaufspaltung sogar gemindert wird, was MC-Zustände wieder thermisch erreichbar werden läßt.

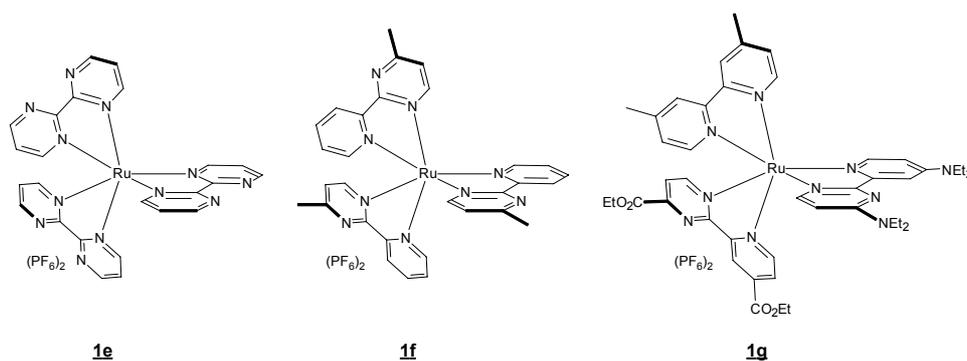


Abb. 140 „getunte“ Sensibilisatoren decken einen möglichst breiten Bereich des Sichtbaren Spektralbereichs ab. Trisbipyrazinruthenium(II)-dichlorid **1e**; die π -Akzeptorliganden rufen eine Rotverschiebung der MLCT-Absorption hervor. Beim Tris(methylbipyrazin)ruthenium(II)-dichlorid **1f** sind die MLCT-Zustände und dd-Zuständen deutlich separiert. **1g** ist ein Komplex mit einer „maßgeschneiderten MLCT-Absorptionsbande“.

Im Falle des Tris(bipyrazin)ruthenium(II)-salzes **1e** sind die MC-Zustände etwa 1000cm^{-1} dichter am MLCT-Zustand gelegen als bei der Stammverbindung $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Dagegen ist die Aufspaltung beim Tris(methyl-pyridyl-pyrazin)ruthenium(II)-dichlorid **1f** rund 1500cm^{-1} größer als bei der Stammverbindung, die MC-Zustände bleiben trotzdem in thermischer Reichweite. Im Prinzip sollte man die spektralen Eigenschaften durch die Wahl dreier unterschiedlicher Liganden gut beeinflussen können. Dazu sind zahlreiche Rutheniumbipyridyle mit unterschiedlichen auxochromen Substituenten synthetisiert worden. Der Komplex **1g** absorbiert über den gesamten Bereich von 350-600nm. Dies geht jedoch zu Lasten der Lumineszenzausbeute, weil die Ligandenfeldstabilisierungsenergie in verzerrter Geometrie kleiner ist als im regelmäßigen Oktaeder (bei **1g** beträgt die relative auf **1** bezogene Lumineszenzausbeute nur 0,3%). Dies ist entweder auf den sterischen Anspruch einzelner Liganden oder auf eine Aufweitung des Bindungswinkel zurückzuführen. Solche Liganden, die keinen 90° Bindungswinkel erlauben, sind beispielsweise die Terpyridine. Ihre Komplexe lumineszieren nur wenig oder gar nicht. Da sich π -Akzeptor-Liganden in den meisten Fällen nachteilig auf die Lumineszenzausbeute ausgewirkt haben, experimentieren Voss et. al. stattdessen mit Donorliganden, die im Zusammenspiel mit Bipyridinliganden zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung führen sollen. Solche Liganden stabilisieren den Anregungszustand durch Anhebung der e_g -Niveaus (MC), können jedoch eine Blauverschiebung der MLCT-Absorption hervorrufen. Dieser Nachteil läßt dadurch umgehen, daß man den Donorliganden zusammen mit einem Bipyridin einführt, dessen π^* -Orbitale unterhalb derer des Donors liegen.

5.8 Variation des Zentralions — z.B. Os²⁺ statt Ru²⁺

Bei den Metallkomplexen beruhen die interessanten Eigenschaften auf einer Serie von Charge-Transfer-Übergängen, wobei eine hinreichende Separation der angeregten Zustände an zwei energetische Lücken („gaps“) geknüpft ist, die mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie des Komplexes zusammenhängen. Diese nimmt von der vierten bis zur sechsten Periode zu. In der vierten Periode ist die Aufspaltung der d-Orbitale noch 30% kleiner als in der fünften Periode, weshalb die Ligandenfeldstabilisierungsenergie beim [Fe(bpy)₃]²⁺ ca. 0,5eV geringer ist als beim [Ru(bpy)₃]²⁺ **1**. Die abgesenkten (dσ_M*)-Niveaus sind die Ursache für die nicht vorhandene Lumineszenz, weil der niedrigste Anregungszustand beim [Fe(bpy)₃]²⁺ der kurbilige MC-Zustand ist.

5.9 Die Os²⁺-Komplexe

Von dieser Warte aus scheint [Os(bpy)₃]²⁺ der erfolgsversprechenste Kandidat eines MLCT-Sensibilisator zu sein, dessen Emission und photochemische Stabilität nicht durch die Besetzung von MC-Niveaus beeinträchtigt wird. Da Os-N und Ru-N-Bindungslängen infolge der Lanthanidenkontraktion ungefähr übereinstimmen, gelten für beide Ionen die gleichen physikalischen Parameter. Die photochemische Stabilität verdankt er einer 30% höheren Ligandenfeldstabilisierungsenergie, weil MLCT- und MC-Niveaus beim [Os(bpy)₃]²⁺ energetisch besser separiert sind als beim Ru(bpy)₃²⁺. Absorption und Emission der Osmiumverbindung sind rotverschoben, somit ist die HOMO-LUMO-Lücke zwischen den 5d-Orbitalen und den ligandenzentrierten MLCT-Zuständen trotz einer stärkeren Ligandenfeldstabilisierung kleiner als beim Ruthenium. Das hat zwei Gründe, erstens sind die 5d-Orbitale etwas energiereicher als die 4d-Orbitale und zweitens sind die ligandenzentrierten MLCT-Zustände etwas energieärmer, da Os²⁺ besser rückbindet. Dies spiegelt sich auch im niedrigeren Oxidationspotential des Komplexes wieder.[72]

Beim Osmium(II) laufen Ligandenaustausch-Reaktionen sehr viel langsamer ab, weil die größere Ligandenfeldstabilisierung des intensiv rückbindenden Zentralions zu starken Wechselwirkungen mit seinen Liganden führt. Eine thermische Bevölkung antibindender MC-Zustände ist bei den Os²⁺-Komplexen der Bipyridine sehr unwahrscheinlich, was in der geringen Steigung von ln(1/τ) für Temperaturen oberhalb von 100K zu Ausdruck kommt. Nur unter besonderen Umständen, wie sie beispielweise in Komplexen, die neben Bipyridin auch noch stark rückbindende CO-Liganden enthalten oder im verzerrten Di(terpyridin)osmium(II) vorkommen, gelangen die MC-Zustände wieder in Reichweite.

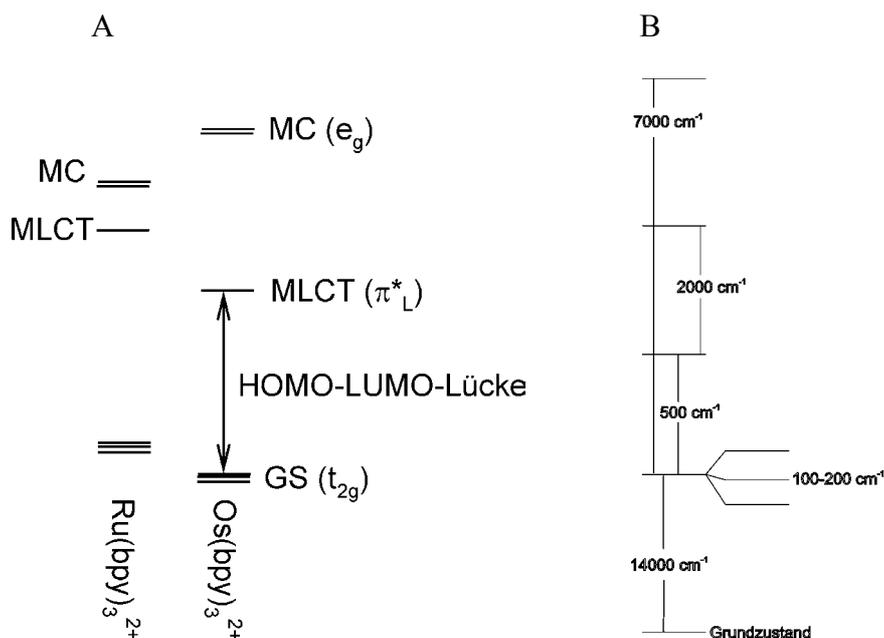


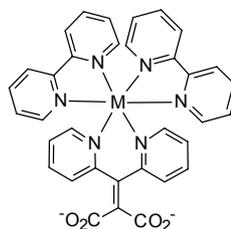
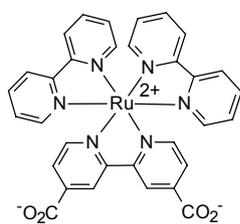
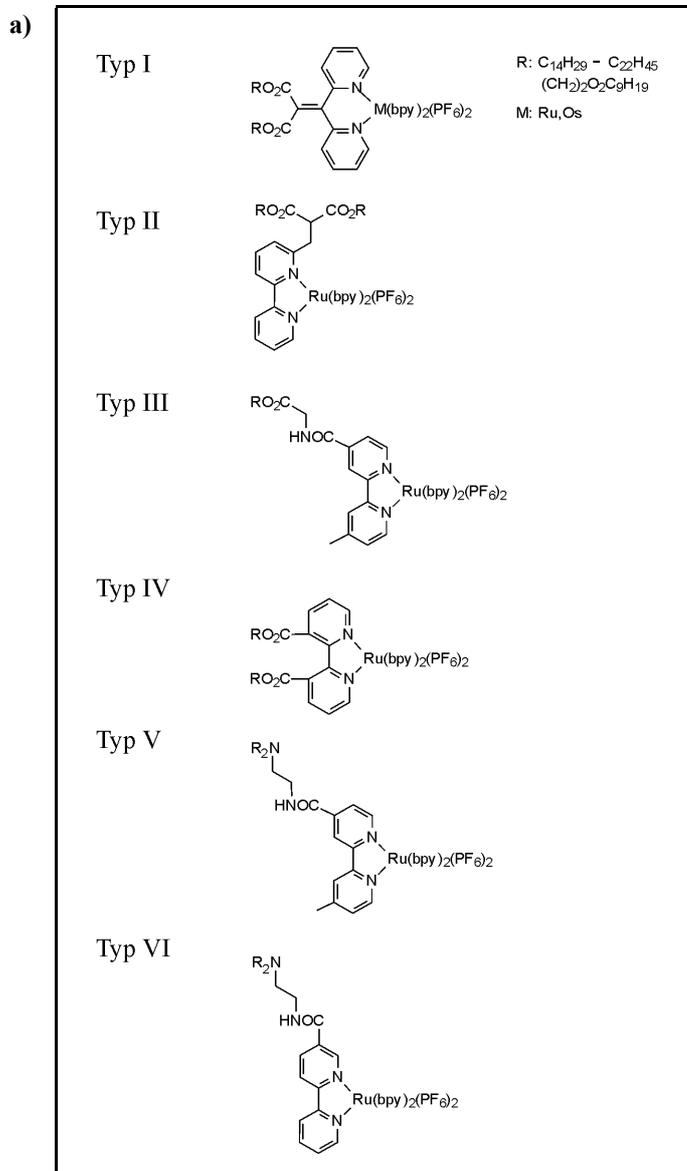
Abb. 141: Energiezustände von [Ru(bpy)₃]²⁺ und [Os(bpy)₃]²⁺ im Vergleich (A); Terme des MLCT-Zustands von [Os(bpy)₃]²⁺ (B)

Bei den Os²⁺-komplexen beruht die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands hauptsächlich auf der Besetzung eines weniger stabilen vierten ¹MLCT-Niveaus, das ca. 400-1000cm⁻¹ energiereicher als die drei darunterliegenden MLCT-Niveaus ist. Aber auch diese besitzen bereits 25% Singulettcharakter, was zu den typischen energiearmen Absorptionen für direkte Anregungen von ³MLCT-Zuständen führt. Die **strahlungslose Desaktivierung** erfolgt beim [Os(bpy)₃]²⁺ durch eine Serie von Bipyridin-basierten Streckenschwingungen. Ihre **Geschwindigkeitskonstante** k_{nr} gehorcht dem „energy gap law“, d.h. nimmt exponentiell mit zunehmender HOMO-LUMO-Lücke ab. [73] Die Emission des [Os(bpy)₃]²⁺ erfolgt aus einer Serie von drei Zuständen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden und die im untersten Zustand vermutlich verboten ist. [74] Aus diesem Grund ist die strahlungslose Desaktivierung des [Os(bpy)₃]²⁺ ($k_{nr} = 2 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$) deutlich schneller als bei **1** ($5 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$), was die erheblich niedrigere Lumineszenzquantenausbeute von $\Phi_{em} = 0,005$ (vs. 0,06) zur Folge hat. Die Zeitkonstante der radiativen Desaktivierung ($k_r = 8 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ vs. $6 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$) des angeregten Zustands von [Os(bpy)₃]²⁺ ist ebenfalls größer als bei **1** und weist auf den höheren Singulettcharakter des angeregten Osmiumkomplexes hin.

5.10 Resultate der optischen Messungen

Für die folgenden Experimente sind Komplexe mit unterschiedlichen 2,2'-Dipyridin-liganden benutzt worden. Pyridine sind unterschiedlich verknüpft und in verschiedenen Positionen mit hydrophoben Resten funktionalisiert (Abb. 141). Typ I besteht aus metallierten Derivaten der

Di(2-pyridyl)methylenmalonsäure **41** und Estern. Es handelt sich dabei um Liganden, bei dem Pyridine durch ein sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff verbrückt sind. Dieses Kohlenstoffatom ist durch eine Doppelbindung mit Malonsäure zu einer Methylenmalonsäure verknüpft, wodurch ein kreuzkonjugiertes π -System erzeugt wird. Im Gegensatz zur nicht substituierten Methylenmalonsäure hat sich **41** und ihre Derivate als stabil erwiesen: Bis(2,2'-bipyridin) (2,2'-dipyridylmethylenmalonato)ruthenium(II) **48** ist die Stammverbindung von Typ I. Es handelt sich dabei um ein dunkelrotes, wasserlösliches inneres Salz, daß aus der wäßrigen Lösung mit zwei Äquivalenten HPF_6 als Dihexafluorophosphat ausgefällt werden kann und wie fast alle Ruthenium(II)-komplexe in Acetonitril löslich ist.



Ru^{2+} **41**

Os^{2+} **49**

Abb. 142: a) Übersicht und Bezeichnung (Typen I-VI) meiner Ru(II)-Amphiphile; b) Die komplexen Disäuren **41** und **49** sowie die Verbindung von Launikonis et al.

5.11 Absorptionsspektren der Dicarboxylatkomplexe von Ru²⁺ **48** und Os²⁺ **49**

Im Absorptionsspektrum von **48** treten ligandenzentrierte π - π^* -Übergänge im ultravioletten und Charge-Transfer-Übergänge im sichtbaren Bereich auf. Die Ru($d\pi \rightarrow bpy$) und Ru($d\pi \rightarrow X$) Charge Transfer Übergänge überlappen zu einer breiten Absorption mit einem Maximum bei ca. 455 nm (13000) und Ausläufer bis 600nm und unterscheidet sich praktisch nicht von der MLCT-Bande des [Ru(bpy)₃]²⁺ (Abb. 134). Wie bei der Verbindung von Launikonis (Abb. 141b, links) wird die MLCT-Bande durch Protonieren (pH 1-2) geringfügig nach rot verschoben und stark verbreitert. Die Autoren führen das auf die höhere Gruppenelektro negativität der COOH-Form zurück. [76] Der damit einhergehende Extinktionsanstieg ist wegen verminderter Löslichkeit auf Streuung zurückzuführen.

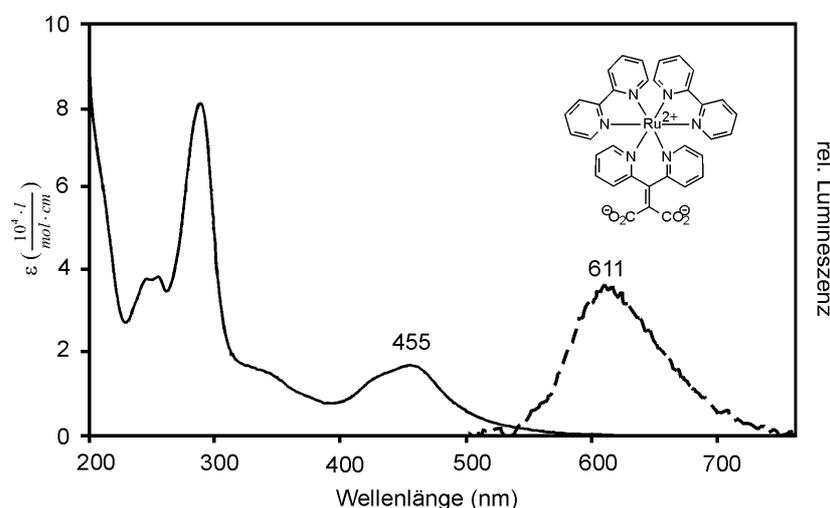
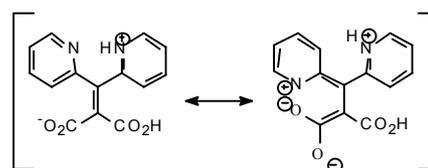


Abb. 143: Absorptionsspektrum (—) der Disäure **48** in Wasser bei pH 7. Regt man die Lösung bei 455nm an, so tritt eine schwache Emission (---) bei 611nm auf.

Die pH-Abhängigkeit der freien Di(2-pyridyl)methylenmalonsäure ist übrigens noch stärker. Beim Ansäuern schlägt das farblose Dicarboxylat zum roten Zwitterion um.

Sein Absorptionsspektrum ist mehrbandig: π - π^* -Absorptionen treten bei 206nm (15000) mit Schulter bei 258nm (10000) und n - π^* -Absorptionen bei 438nm (8000) mit Schultern bei 541nm und 507nm auf. Diese Absorptionsbanden treten bei Estern nicht auf und sind auf den Mesomerieeffekt des Zwitterions



Zwitterion 41

zurückzuführen. Im Vergleich zur Disäure des Rutheniums **48** treten beim Bis(2,2'-bipyridin)[(di(2-pyridyl)methylen]malonatoosmium(II)-dihexafluorophosphats **49** einige

Unterschiede auf (Abb. 144). Die Extinktionskoeffizienten ligandenzentrierter Übergänge (π - π^* -Übergänge) sind deutlich kleiner und die Charge Transfer Banden viel weitläufiger. Die Anregung von Osmium(II)-Komplexen ($5d^6$) in den d - π^* -Anregungszustand (MLCT-Übergang) läßt sich als Oxidation zu einer $Os^{3+} d^5$ -Spezies mit einem lose gebundenen Elektron im antibindenden π^* -Orbital beschreiben. Zur Berechnung des Termschemas (Abb.140 B) vom Tris(2,2'-bipyridin)osmium(II)-dikation haben Crosby et. al. die Zustände eines Osmium(III)-Komplexes mit dem Spin-Orbital des angeregten Elektrons, welches auf einem Liganden sitzt, gekoppelt. Die Lage des niedrigsten Satzes dreier angeregter Zustände bei 14000cm^{-1} wurde experimentell bestimmt. In diesem Bereich tritt auch die Lumineszenz der Os^{2+} -Komplexe auf. Außerdem deutet die Lebensdauer des energieärmsten Satzes emittierender Zustände auf einen tiefliegenden verbotenen Zustand hin, der im thermischen Gleichgewicht mit zwei benachbarten Termen steht, die teilweise erlaubt sind. Das Absorptionsspektrum vom cis-substituierten Bis(bipyridin) **49** besitzt viele Merkmale des höher symmetrischen $[Os(bpy)_3]Cl_2$. Zwischen 330 und 700nm wird das Spektrum durch Charge-Transfer-Absorptionen (MLCT-Banden) dominiert, die für die rotbraune Farbe verantwortlich sind. Die pH-Abhängigkeit ist beim Osmiumkomplex stärker ausgeprägt als beim Ru^{2+} -Komplex **48**. Durch Protonierung lassen sich Absorptionen des Säureliganden **41** lokalisieren. Im sichtbaren und nahen UV-Bereich von **48** treten zwei Sorten von Charge-Transfer-Übergängen auf, nämlich die überlagerten Banden zwischen 350-440nm mit Extinktionskoeffizienten $>5 \cdot 10^3$ und schwächeren Banden, die bathochrom verschoben sind (terminale Anregungszustände). Die pH-abhängige MLCT-Absorption bei 338nm tritt im Termschema von $[Os(bpy)_3]^{2+}$ nicht auf und stammt vom Säureliganden **41**. Das gleiche gilt für die 625nm-Bande, die auf die Besetzung eines terminalen MLCT-Zustands zurückzuführen ist.

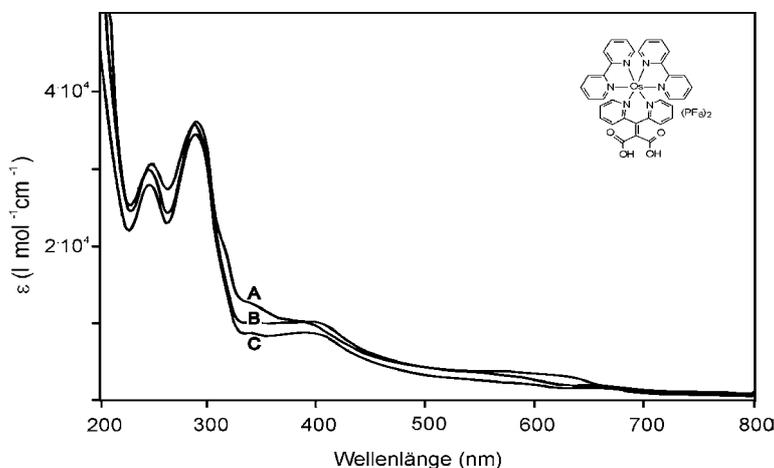


Abb. 144: Absorptionsspektrum (—) der Disäure **49** in Wasser bei pH 12 (C), pH 7 (B) und pH 0 (A)

5.12 Lumineszenzspektren

Die wässrige Lösung der Ru²⁺-Disäure **48**, zeigt eine schwache Lumineszenz mit Maximum bei 611nm. Die relative Quantenausbeute, beträgt im Vergleich zum [Ru(bpy)₃]Cl₂ **47a** $1 \pm 0,2\%$, was einem Absolutwert $\Phi_{\text{abs.}}$ von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Ihre Lumineszenzintensität ist vom pH-Wert abhängig. In neutraler (A) und basischer Lösung (B,C) wird eine beinahe gleichbleibende Lumineszenz der Carboxylate beobachtet, die in der protonierten Form (E) nicht auftritt und bei Erhöhung des pH-Wertes wiederkehrt (D).

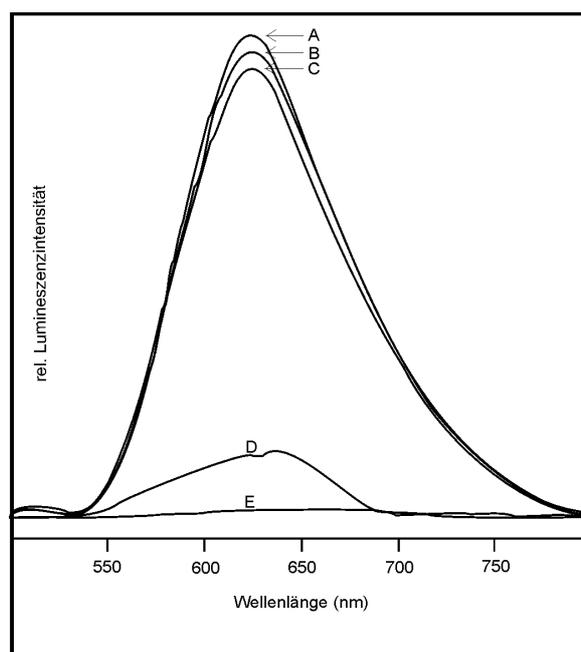


Abb. 145: Lumineszenzspektrum von **48** bei verschiedenen pH-Werten: pH 7 (A); pH 10-12 (B,C); pH 0 (E); pH 3-4 (D)

Dieser Effekt wird auf die Gruppenelektro negativität der Carboxylgruppe zurückgeführt, die zur Verminderung des energetischen Abstands zwischen MLCT- und MC-Zuständen führt und die Lebensdauer des angeregten Zustands soweit herabsetzt, daß die Lumineszenz bei Raumtemperatur zu Gunsten der strahlungslosen Desaktivierung (Zunahme von k_{dd}) verloren geht.

5.13 Absorptionsspektrum des Dioctadecylamphiphils **52** in organischen Lösungsmitteln

Durch Überführen der Di(2-pyridyl)methylenmalonsäure **41** in lankettige Ester wird das Löslichkeitsverhalten der Komplexe stark verändert. Das Bis(2,2'-bipyridin){(di(2-pyridyl)methylen)-malonsäureoctadecylester}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **52** ist unlöslich in Wasser und sehr gut löslich in Chloroform. Sein Absorptionsspektrum weist die

selben Banden auf wie Ru(bpy)₃Cl₂ **1** und die komplexe Disäure **48**. Man findet die typischen kurzwelligen ligandenzentrierten Übergänge und eine breite MLCT-Bande mit Maximum bei 450nm, deren Ausläufer auffallend bathochrom verschoben sind. Dies deutet daraufhin, daß der amphiphile Ligand die stärkere π -Säure ist als Bipyridin und folglich stärker zurückgebunden wird. In organischer Lösung (z.B. CHCl₃, Acetonitril, etc.) zeigt der monomere Dioctadecylketter **52** bei Raumtemperatur keine Emission. Wie beim Ru(bpy)₃Cl₂ **1** läuft der wichtigste strahlungslose Abbau des angeregten Zustands unter Beteiligung kurzlebiger metallzentrierter dd-Niveaus ab. Diese antibindenden Zustände können bei Raumtemperatur bevölkert werden, wenn die Ligandenfeldstabilisierungsenergie durch Verzerrung der oktaederischen Symmetrie herabgesetzt wird, wie es in den Komplexen der Dipyridylmethylenmalonate der Fall ist, wo der Öffnungswinkel (bite-angle) von 90° abweicht. [76a-b] Eine geringfügige Zunahme des Öffnungswinkels führt bei gleichbleibender Orientierung des Liganden zu geringerer Überlappung von Metall- und Ligandenorbitalen, was mit einer Zunahme der Bindungslängen verbunden ist und zu geometrischen Verzerrung führt. [77] So etwas tritt auch bei anderen sterisch anspruchsvollen Liganden, z.B. Terpyridin, auf.

5.13 Spektroskopie der micellaren Lösungen

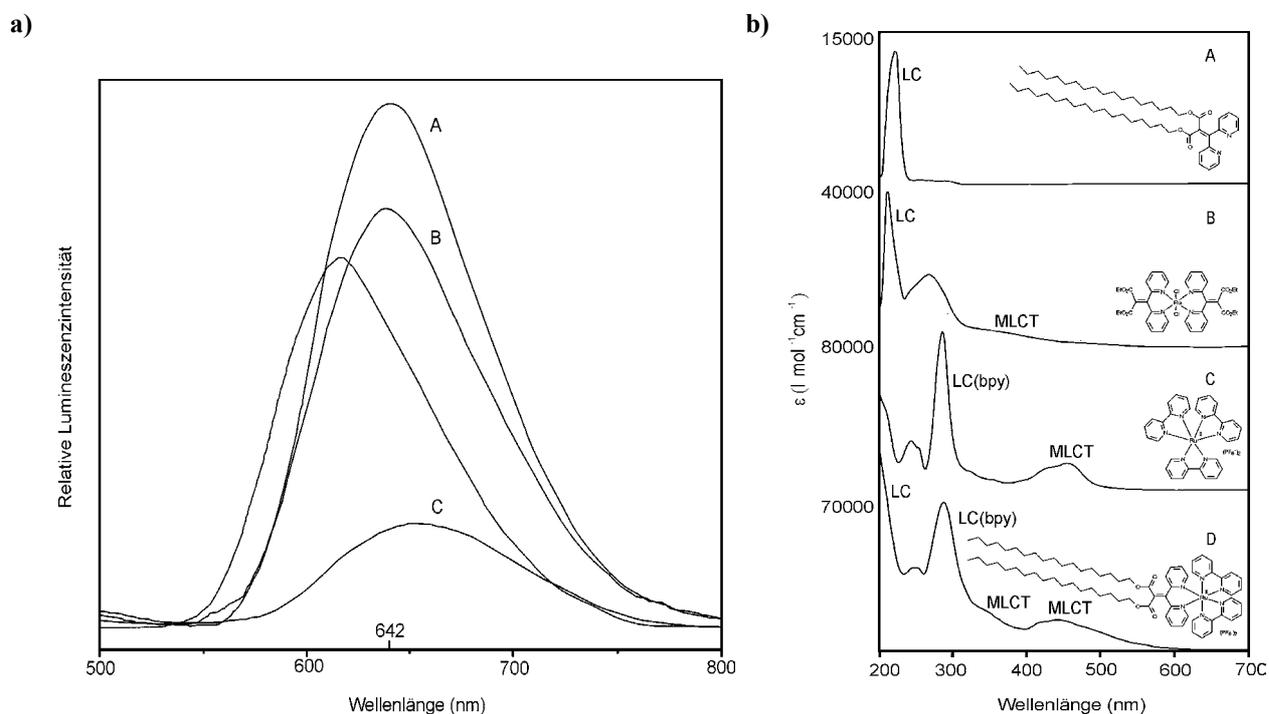


Abb. 146: a) Relative Lumineszenzintensität micellarer Lösungen von **52** ($5\mu\text{M}$) nach einer Ultraschallbehandlung bei 50°C : A) nach 5min, B) nach 15min, C) nach 30min und D) $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ zum Vergleich. Die Extinktion bei 468nm stimmt bei A-D überein. b) Absorptionsspektren der angegebenen Verbindungen in Acetonitril (A,B) und Wasser (C,D). Die zugrundeliegenden Übergänge sind angegeben: LC(I) ist ein ligandenzentrierter $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Malonat-Typ-Liganden, MLCT der Charge-Transfer-Übergang vom Ru^{2+} zu den Liganden und LC(bpy) ein $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Bipyridin-Liganden

Aus Chloroform (A-D) läßt sich durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels im Rollrandgläschen ein dünner Film auf der Glaswand erzeugen. Mit Ultraschall können daraus in destilliertem Wasser stabile micellare Lösungen (Konzentration ca. $0,5\text{mM}$) erzeugt werden. Im Vergleich zum Monomeren ist die MLCT-Bande der Aggregate **50-54** nochmals verbreitert und besitzt langwellige Ausläufer (Tailing). In micellaren Lösungen des Octadecylderivates ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Die Ausläufer der Charge-Transfer-Bande ziehen sich bis 700nm hin. Das Maximum der Bande hängt von der Beschalldauer und nicht von der Kettenlänge ab. Bei unterschiedlichen Proben sind Schwankungen zwischen 455nm und 470nm ($\epsilon \approx 16000$) aufgetreten. Rotverschiebung und Tailing der MLCT-Bande sind wesentlich ausgeprägter als bei den Monomeren und resultieren aus der statistischen Verteilung von Molekülen mit geringfügig unterschiedlicher

Bandenlage, welche auf die veränderte Microumgebung der Kopfgruppe in unterschiedlichen Regionen der mehrschaligen Micellen zurückzuführen ist. Der gleiche Effekt tritt bei Microcrystalliten von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ auf. [78] Während sich die Absorptionsspektren der Analogen mit unterschiedlicher Kettenlänge **50-54** nur wenig unterscheiden, sind bei den Lumineszenzmessungen beachtliche Unterschiede zu Tage getreten. Während die Intensität der 20nm rotverschobenen Emission vom Ru^{2+} -Komplex des Malonates **48** nur 1% des $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ beträgt, zeigen die wäßrigen Suspensionen der Amphiphile eine sehr intensive Lumineszenz, die von der Beschalldauer abhängt: Nach fünf minutiger Ultraschallbehandlung beträgt die relative Quantenausbeute der Emission 150 % vom $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\Phi_{\text{em}} = 0,063$), wird nach 10 minütiger Dauer auf 120 % ($\Phi_{\text{em}} = 0,0504$) verringert und erreicht nach 30 Minuten einen stationären Wert von 30 % ($\Phi_{\text{em}} = 0,0103$). Nach 45 minütiger Dauerbeschallung erhält man eine hellrote, kolloidale Lösung, die tagelang stabil ist und mit dest. Wasser in jedem Verhältnis verdünnt werden kann, ohne daß Kristallisation auftritt. Demgegenüber sind blaßrote, opalisierende Proben, die nur kurzzeitig beschallt worden sind, nicht stabil. Ihre Lumineszenz geht innerhalb eines Tages auf ca. 15 % zurück.

Im Gegensatz zur kolloidalen Lösung, lumineszieren die Monomere in CHCl_3 überhaupt nicht. Emission tritt jedoch in gefrorener Lösung bei 77K auf, weil die Aktivierungsenergie für die Population der dd-Zustände bei dieser Temperatur nicht mehr erreicht wird. Die Emission in kolloidalen Lösungen **50-54** ($\text{C}_{14}\text{-C}_{22}$) ist ebenfalls auf Selbstorganisations- und nicht auf deren Monomere zurückzuführen, was daran zu erkennen ist, daß die Emission verloren geht, wenn man sie in Octadecylsulfonatmicellen, in Dimethyloctadecylammoniumbromid- oder Lecithinvesikel auflöst. Die Aggregation der Monomeren basiert auf dem hydrophoben Effekt und der geringen Löslichkeit des Hexafluorosphats bzw. Perchlorats. Nichtlumineszenz des Monomeren und Lumineszenz der Aggregate lassen sich auf der Grundlage der Photophysik des $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ **1** erklären. Im wäßrigen Medium läuft der wichtigste strahlungslose Abbau des angeregten Zustands unter Beteiligung kurzlebiger metallzentrierter dd-Niveaus ab, die für die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz verantwortlich sind. Diese antibindenden Zustände können bei Raumtemperatur bevölkert werden, wenn die Ligandenfeldstabilisierungsenergie aus geometrischen Gründen herabgesetzt ist. Meyer und Kincaid haben allerdings festgestellt, daß die Intensität der Emission und die Lebensdauer des angeregten Zustands stark zunimmt, wenn die Rutheniumfarbstoffe in rigide Matrices, wie z.B. Celluloseacetatfilmen oder Zeolithkäfigen eingelagert werden. [11a,b,c] Dieser Effekt beruht auf dem Anstieg der Aktivierungsenergie

für die Population des antibindenden MC-Zustandes, dessen Ursache die gehinderte Elongation der N-Metallbindungen ist. Vergleiche zwischen der temperaturabhängigen Lebensdauer des angeregten Trisbipyridinruthenium(II)-dichlorids **1** in Lösung und in Celluloseacetatmatrix bzw. Zeolitkäfigen, hat ergeben, daß sich das Temperaturverhalten in rigider Umgebung stark verändert, was man auf die Besetzung eines vierten MLCT-Zustandes zurückführt, der weitaus energieärmer als die dd-Zustände ist und dessen Aktivierungsenergie in beiden Fällen ungefähr 800cm^{-1} beträgt. Das selbe Phänomen wird als Ursache für die Lumineszenz der Ru^{2+} -Micelle angesehen. Bei der micellaren Lösung des Dioctadecyl-Produkts **52** hängen Lebensdauer und Lumineszenzausbeuten auf die beschriebene Weise von der Beschalldauer ab (Abb. 146).

5.13.1 Lumineszenzlöschung in micellarer Lösung

Die Lumineszenzlöschung der Aggregate ist mit verschiedenen neutralen, anionischen und kationischen Redoxsystemen untersucht worden. In allen Fällen ist eine nicht quantitative Löschung mit nicht-linear verlaufenden Stern-Volmer-Kurven beobachtet worden. Man findet lineare Anfangssteigungen, die bei höheren Quencherkonzentrationen [quencher] in die Sättigung übergehen. Die Anfangssteigung (K_{SV}) der Stern-Volmer-Auftragung, gibt die Wirksamkeit bei niedriger Quencher-Konzentration und die maximale Lumineszenzlöschung $(\frac{I}{I_0})_{\max} = (1 - \Phi / \Phi_0)_{\min}$ gibt die Wirksamkeit bei hoher Konzentration an. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 147 aufgeführt.

Löcher	K_{SV} [μM^{-1}]	$(1 - \frac{\Phi}{\Phi_0})_{\min}$ $= (\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$
Mn(acac) ₃	$8,0 \cdot 10^5$	0,33
NQS	$1,1 \cdot 10^5$	0,50
TCPP-Mn(III) ^{a)}	$3,7 \cdot 10^5$	0,74
TCPP-Mn(III) ^{b)}	$2,6 \cdot 10^5$	0,60
bpy(C ₃ H ₆ SO ₃) ₂	$7,2 \cdot 10^4$	0,13
Ph-p-BQ ^{c)}	$7,1 \cdot 10^4$	0,43
Ph-p-BQ	$2,0 \cdot 10^4$	0,21
K ₃ [Fe(CN) ₆]	$4,2 \cdot 10^4$	0,31
MV ²⁺	$1,9 \cdot 10^4$	0,40
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	$6,4 \cdot 10^2$	0,36

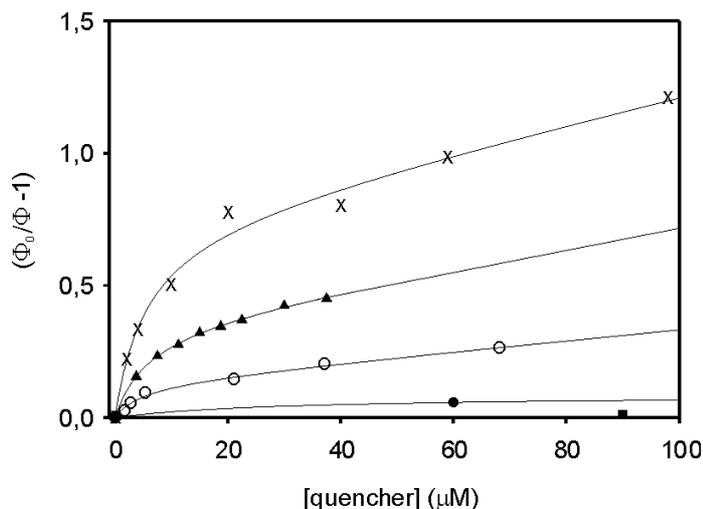


Abb.147: a) Die Effizienz von redoxaktiven Fluoreszenzlöschern in micellarer Lösung von **52** (Anregung bei 468nm); b) Stern-Volmer-Kurven für die Lumineszenzlöschung der Micellen **52** (10 μM) mit unterschiedlichen redoxaktiven Verbindungen: 1,4-Naphtochinon-3-sulfonsäure (x); K₃Fe(CN)₆ (▲); Phenyl-4-benzochinon (o); Co(NH₃)₅Cl₃ (●); CuCl₂ (■)

Beim Quenching Experiment wird die Lumineszenz der Aggregate^{d)} durch Titration mit einem gelösten Quencher stückweise gelöscht. Für die Löschung ist eine vorübergehende oder dauerhafte Bindung des Quenchers auf der Oberfläche des Aggregates durch Coulomb- oder van-der-Waals-Kräfte erforderlich. Bei einem heterogenen System wie den kolloidalen Lösungen der Ru²⁺-Amphiphile enthält die Stern-Vollmer-Konstante K_{SV} sowohl eine Bindungskonstante (wie beim statischen Quenching) als auch eine Elektronentransferkonstante (wie z.T. beim dynamischen Quenching). Darum sollten negativ geladene Quencher tendentiell wirksamer sein als positiv geladene oder ungeladene. Diese Annahme ist mit Ausnahme des Tris(acetylacetonato)mangan(III) bestätigt worden. Das ungeladene Tris(acetylacetonato)mangan(III) hat sich als wirksamster Lumineszenzlöcher in Bezug auf die Aktivität bei niedriger Konzentration erwiesen. Mangan(III)-chelate von Porphyrinen sind ebenfalls sehr wirksam, allerdings wird ihr Ergebnis bei der Titration mit

^{a)} nach 30 min Beschallung (Anregung bei 499nm)

^{b)} nach 20 min Beschallung

^{c)} nach gemeinsamer Beschallung

^{d)} kolloidale Lösungen mittelgroßer Micellen, die 40min lang mit Ultraschall behandelt worden sind

dem Mangan(III)-chelate des Tetracarboxyphenylporphyrins durch die starke Absorption des Porphyrins verfälscht („photon bleaching“). Abgesehen vom Porphyrin, hat das negativ geladene Naphtochinonsulfonat (NQS⁻) die größte maximale Wirkung. Bei Quencher-Konzentrationen um 0,1 mM wird die Lumineszenz der micellaren Lösung um 50% vermindert. Der durchschnittliche Wert $(\Phi/\Phi_0)_{\min}$ aller verwendeten Lumineszenzlöschern hat ca. 40 % betragen. Phenylbenzochinon (Ph-p-BC) ist exemplarisch für hydrophobe Reaktanden benutzt worden. Das membranaktive Chinon (Ph-p-BC) ist auf unterschiedliche Weise eingesetzt worden, durch Titration (21 %) des fertigen Kolloids und durch gemeinsames Beschallen von Amphiphil und Quencher. Auch unter solchen Bedingungen, wo Quencher-Moleküle in die Membran eindringen sollten, wird die Emission nur auf 43 % des Ausgangswertes gesenkt. In der Literatur wird der Elektronentransfer zwischen einem membrangängigen Donor (N-Butylphenothiazin) und einem Rutheniumamphiphil in Vesikeln, Micellen und homogener Lösung verglichen und festgestellt, daß die Quenchkonstante K_{SV} in der Vesikelmembran infolge der größeren Mikroviskosität am größten ist, weil der Rücktransfer des Chromophor-Quencher-Paares erhöht wird. Bei der Titration des Kolloids mit p-Phenylbenzochinon wird dieser Effekt merkwürdiger Weise nicht beobachtet. Die Anfangssteigung K_{SV} der Stern-Volmer-Auftragung ist deutlich geringer als bei der Löschung mit dem negativ geladenen Naphtochinonsulfonat, womit die beste maximale Quenchrage von ca. 50% erzielt worden ist. Schaut man sich die **Resultate** im Überblick an, fällt auf, daß sich die Wirksamkeit von geladenen und membrangängigen Löschern nur wenig unterscheiden und weitere Quenchergaben oberhalb einer Gesamtkonzentration von 5-10 mM fast wirkungslos bleiben. Phenylbenzochinon ist ein membrangängiger Quencher, der in die hydrophobe Zone der äußersten Doppelschicht eindringen sollte. Seine geringe Wirksamkeit steht in Einklang mit Resultaten aus der Elektronenmikroskopie, wo keine einschaligen Vesikeln, sondern mehrschichtige, sphärische Micellen aus dichten Doppelschichtmembranen mit kristalliner Stabilität detektiert worden sind. Mit geladenen statischen Lumineszenzquenchern, die nur mit der äußersten Schale wechselwirken können, sollte die Emission des Aggregats ebenfalls nur um ca. 15% zu löschen sein. Dies stimmt jedoch nicht mit den experimentell bestimmten $(\frac{A}{I_0})_{\max}$ -Werten überein, die zwischen 30% ($K_3Fe(CN)_6$) und 50% (NQS) liegen. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, sind Experimente mit membrangängigen Löschern durchgeführt worden. Mit dem hydrophoben Löscher Phenylbenzochinon ist die Lumineszenz nicht vollständig zu löschen gewesen. Trotz nachträglicher Beschallung konnte die Lumineszenz im besten Falle auf $(\frac{A}{I_0})_{\max} = 43\%$ gelöscht werden. Das hydrophobe 4-Hexadecyl-4'-

methylbipyridiniumdichlorid ($C_{16}MV^{2+}$) war trotz Hexadecylkette weniger wirksam als Methylviologen (MV^{2+}). Diese Resultate weisen auf die hohe Packungsdichte in den äußeren Schichten hin. Um dem entgegenzuwirken ist ein Amphiphil mit fluiden Ketten hergestellt worden.

5.13.2 Lumineszenzlöschung in Microemulsion

Bei der Ultraschallbehandlung des Bis(2,2'-bipyridin) (di(methacryloxy-carbonyldodecyl)-di(pyridin-2-yl)methylenmalonat)ruthenium(II)-dihexafluorophosphats **55** in Wasser wird eine Microemulsion erhalten, die keine mehrschaligen Micellen, sondern emulgierte kreisrunde Tröpfchen mit einem Durchmesser von 30-130nm enthält. Diese Emulsion läßt sich mit Phenylbenzochinon viel effizienter löschen ($((\frac{A}{I_0})_{\max}) = 69\%$) als die starren Aggregate von **52**, weil die hydrophoben Chinonmoleküle in die fluidere Struktur, die auf Störungen durch Carbonyl- oder Methylgruppen zurückzuführen ist, leichter eindringen können.

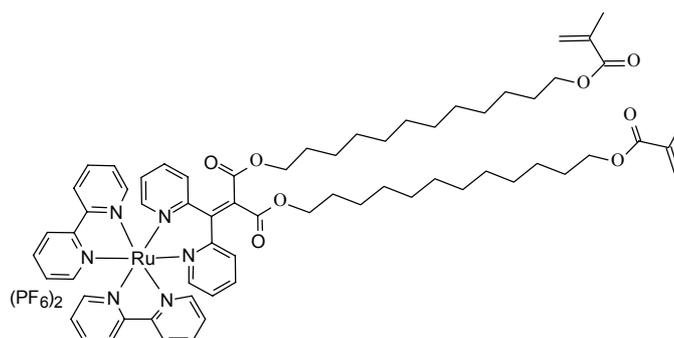


Abb. 148: Amphiphil **55** mit polymerisierbaren, sterisch anspruchsvollen Endgruppen bildet in Wasser eine lumineszierende Microemulsion

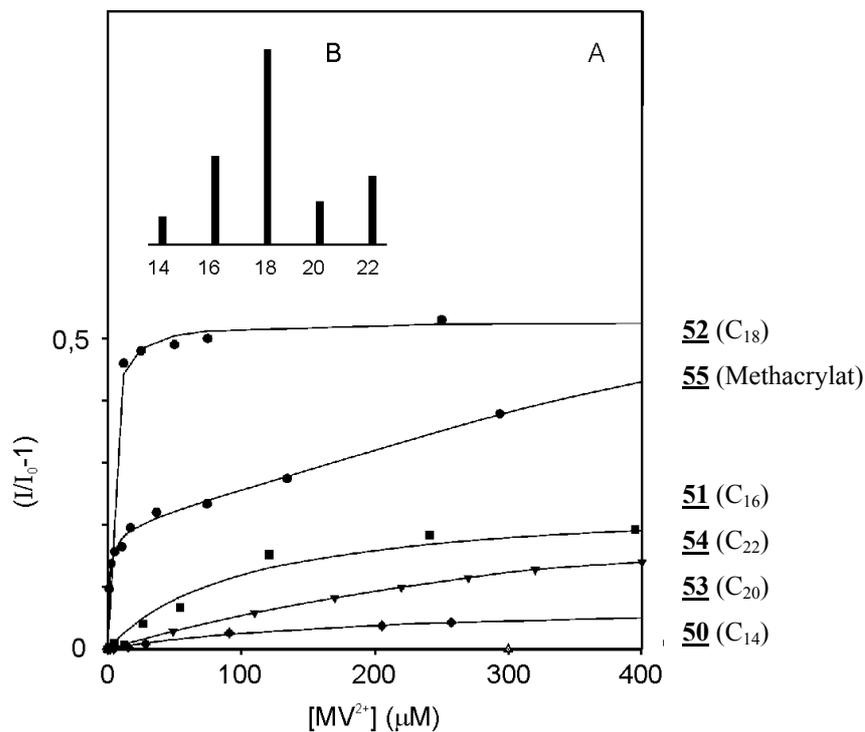
5.14 Lumineszenzlöschung in micellaren Lösungen mit unterschiedlicher Kettenlänge **50** (C_{14})- **54** (C_{22})

Bei einer Ultraschallbehandlung der Ru^{2+} -Amphiphile vom Typ I mit Kettenlängen C_{14} **50**, C_{16} **51**, C_{18} **52**, C_{20} **53** und C_{22} **54** in Wasser, sind kolloidale Lösungen erzeugt worden. Durch Elektronenmikroskopie ist gezeigt worden, daß alle Amphiphile sphärische, mehrschalige Micellen bilden können, die sich im mittleren Durchmesser und der Breite ihrer hydrophoben Schichten unterscheiden. Die Effizienz beim Lumineszenz-Quenching der micellaren Lösungen ist mit Methylviologen (MV^{2+}) untersucht worden, das als Elektronenakzeptor für die Wasserspaltung benutzt wird. [79] Die beobachteten Quenchkurven (Abb. 149) lassen sich als Überlagerung zweier dynamischer Quenchprozesse von unterschiedlicher Empfindlichkeit interpretieren, einem dynamischen peripheren Löschprozeß der linearen Anfangssteigung

$(K_{SV})_0$ und einem weiteren Vorgang mit mäßiger Wirksamkeit, welcher auf das Vordringen von MV^{2+} in innere Bereiche und mit niedrigem Verteilungskoeffizient zurückgeführt werden könnte. Bei Betrachtung der Stern-Vollmer-Kurve in Abb. 149 I fällt auf, daß das Tetracyclamphiphil **50** von **51-54** abweicht, indem seine Emission vom Quencher praktisch unbeeinflusst geblieben ist. Die Lumineszenz der micellaren Lösungen von Derivaten mit Hexadecyl- **51**, Octadecyl- **52**, Eicosyl- **53** und Docosylresten **54** ist hingegen partiell gelöscht worden. Ihre Emission ist wesentlich intensiver als bei **52** und um ca. 40nm nach blau verschoben. Sie stammt vermutlich hauptsächlich von Kristalliten. [78] Auf TEM-Aufnahmen der Suspension von **50** sind denn auch nur sehr wenige Micellen gefunden worden. Die $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Werte der micellaren Lösungen **50-54** sind von der Kettenlänge abhängig. Die Emission des Octadecylderivats **52** läßt sich am besten löschen (zu 33%). Für $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ ist folgende Reihenfolge ermittelt worden: C_{18} (33%) > C_{16} (15%) > C_{22} (12%) > C_{20} (5%). Geht man davon aus, daß der positiv geladene Quencher nur mit der äußersten Schale in Kontakt treten kann, ist der für **52** erzielte $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Wert von 33% unwahrscheinlich hoch. Dieses Resultat läßt auf Energietransfer schließen, und zwar auf einen Triplett-Triplett-Transfer, mit dem Anregungsenergie aus dem Inneren des Aggregates an die Oberfläche transferiert wird, wo sie dann vom Quencher gelöscht werden kann.

Die Kettenlängenabhängigkeit von $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ soll nun anhand der mittleren Micellengrößen diskutiert werden, welche durch eine statistische Auswertung von repräsentativen TEM-Aufnahmen bestimmt worden ist. Für den Hexadecylketter **51** ist ein mittlerer kolloidaler Durchmesser von 300 Å (3-4 Schalen), für das Octadecylderivat ein mittlerer kolloidaler Durchmesser von 900 Å (10-Schalen), für die Kolloide des Eicosylderivates ein mittlerer kolloidaler Durchmesser von 950 Å (10 Schalen) und für die Kolloide des Docosylderivates ein mittlerer kolloidaler Durchmesser von 800 Å (9 Schalen) ermittelt worden. Die Eicosyl- **53** und Docosylderivate **54** bilden Micellen mit ähnlicher Größe wie **52**. Von den untersuchten Amphiphilen ist der Komplex mit C_{20} -Ketten das schlechteste. Die TEM-Aufnahmen zeigen mittelgroße Kolloide und kristalline Agglomerate. Viele Kolloide sind merkwürdig verformt, zeigen Defektstellen, wie z.B. Ecken, Kanten und unvollständige Membranen. Bei vielen Kolloiden sind Schalen nur am Rand zu erkennen. Im Inneren der Vesikeln sind vermutlich Kristallite enthalten. Die Aggregate des Docosylderivats **54** sind ebenfalls oval, jedoch immer wohlstrukturiert. Unregelmäßigkeiten werden offenbar dadurch ausgeglichen, daß sich die interdigitierte Doppelschicht an manchen Stellen zur einfachen Doppelschicht umgelagert hat.

I)



II)

Kettenlänge n	$(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$	K_{SV}
14		
16	16%	$2,2 \cdot 10^3$
18	40%	$1,9 \cdot 10^4$
20	5%	$2,9 \cdot 10^2$
22	12%	$8,8 \cdot 10^2$

III)

Verbindung	Kettenlänge	\varnothing [Å]	σ [m^2/mol]	A [m^2/mol]	d_0 [Å]
51	C ₁₆	300	$1,638 \cdot 10^{-6}$	$1,957 \cdot 10^{-6}$	5,2
52	C ₁₈	900	$1,482 \cdot 10^{-6}$	$4,007 \cdot 10^{-6}$	20,7
53	C ₂₀	950	$1,594 \cdot 10^{-6}$	$7,192 \cdot 10^{-6}$	13,5

Brechungsindex ($n=1,5$), Quantenausbeute ($\Phi=0,013$)

Abb. 149: Ia) Stern-Volmer-Auftragung für die Lumineszenzlöschung von micellaren Lösungen der Ru^{2+} -Amphiphile mit Kettenlängen C₁₄-C₂₂ **50-54** und dem Derivat mit Methacrylatgruppen **55**;

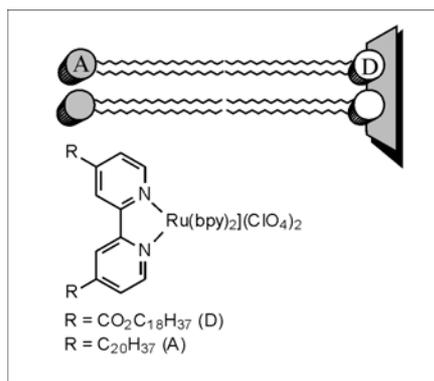
Ib) Balkendiagramm zum Vergleich von $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ für eine oxidative Lumineszenzlöschung mit MV^{2+} ;

II) Anfangssteigung K_{SV} und $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$;

III) Kritische Abstände (d_0) einer mittelgroßen Micelle von **51-53**

5.15 Energietransfer nach Kuhn

Ein Energietransfer zwischen Monoschichten kann über eine Distanz von bis zu 50 Å sehr effektiv sein. [14c] Das haben Sasse et. al. durch Erforschung von Donor-Akzeptorpaaren amphiphiler Rutheniumfarbstoffe festgestellt und die Kuhnsche Formel (10) dafür benutzt, um den kritischen Abstand des Förster Transfers zwischen Monofilmen mit entgegengesetzten Alkylketten („tail-to-tail“) zu berechnen ($d_0=13,2$ Å).



$$d_0 = 0,066 \cdot \lambda_D \cdot \sqrt[4]{\phi_D \cdot A} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\frac{I^D}{I^{D_0}} = \frac{d^4}{d^4 + d_0^4} \quad \text{Gleichung 13}$$

$$\frac{I^{D_0} - I^D}{I^D} = \left(\frac{d_0}{d}\right)^4 = k_{DA} \cdot \tau \quad \text{Gleichung 14}$$

Bei einem geschätzten Donor-Akzeptor-Abstand von 50 Å entspräche das einem Energietransfer von nur $\left(\frac{d_0}{d}\right)^4 = \frac{I^{D_0} - I^D}{I^D} \approx 0,5\%$. Die praktische Messung hat jedoch gezeigt, daß dieser Wert viel zu niedrig ist, weil die effektive Distanz zwischen Donor und Akzeptor verkürzt wird, wenn Alkylketten den Transfer durch Beteiligung virtueller tiefliegender elektronischer Zustände unterstützen. Dieser Mechanismus tritt vielleicht auch in meinen Aggregaten auf. Die Richtung des Energietransfers von innen nach außen ist durch das Vorkommen von Traps an der Oberfläche in Form von redoxaktiven Komponenten gegeben. Nimmt man die Schalen näherungsweise als eben an, so kann man die Kuhn Formel zur Berechnung der Ratenkonstanten benutzen.

Obwohl der schalenübergreifende Energietransfer in den Kolloiden nicht direkt gemessen werden kann, läßt sich das ($I^{D_0} - I^D$) des transmembranen Förster-Transfers, bei dem die Richtung durch das Potentialgefälle zwischen der ladungstrennten Oberfläche und dem Inneren des Aggregates vorgegeben wird, für die äußerste Doppelschicht berechnen, in dem man die Kuhnschen Formeln für Monolayerassemblagen benutzt. Wie einleitend beschrieben (5.4 und 5.15) errechnet sich der kritische Abstand aus der spektralen Überlappung (A), der experimentell ermittelten Quantenausbeute (Φ_{Em}) und dem Quotient aus sterischem Faktor und Brechungsindex ($\frac{\alpha}{n}$). Dieser Quotient ist von Sasse übernommen worden $(10n)^{-1}$. Gemäß

Gleichung 10 läßt sich der kritische Abstand^{a)} aus der spektralen Überlappung von Emission und den langwelligen Ausläufern der MLCT-Bande berechnen, die aus dem Resonanz Energie Transfer zwischen unterschiedlichen Membranen des kolloidalen Aggregates resultieren. Bei meinen Systemen ist die spektrale Überlappung von Donoremission und Akzeptorabsorption kleiner als bei Johansson et al. [14c], wo der Energietransfer abwärtsgerichtet ist, jedoch größer als zwischen gleichen Komplexen, weil die MLCT-Absorption von **52** sehr breit ist und mit der Emissionsbande überlappt. Während die Absorptionsspektren in Chloroform von **50-54** identisch sind, besitzen die micellaren Lösungen von **50-54**^{b)} eigenständige Spektren mit MLCT-Bande und Emissionsmaximum, die auf kettenlängenspezifische Weise verschoben sind. Beim Hexadecylkomplex **51** ist das Emissionsmaximum (650 nm) im Vergleich zu **52** nach rot und seine MLCT-Absorption nach blau verschoben. Das Aggregat des Octadecylderivates **52** besitzt das ausgeprägteste Tailing. Hier reichen die Ausläufer der Charge Transfer Bande bis an 800nm. Außerdem hat die Fourier Transformation der TEM-Aufnahmen ergeben, daß der Abstand zwischen gegenüberliegenden Ru²⁺-Ionen in allen Micellen wegen Interdigitierung der Alkylketten deutlich unter 50 Å liegt. Ausgehend vom Zentrum der mehrschaligen Micellen tritt von Schale zu Schale ein zunehmender Energieverlust auf. Die höchsten experimentellen Resultate $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ haben zwischen 40-50% betragen und zeigen, daß nie mehr als die Hälfte der Anregungsenergie an die Oberfläche transferiert werden kann. In vielen Fällen werden niedrigere $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Werte gefunden, weil die (an der Kolloidoberfläche) verfügbare Strahlungsenergie von vielen Quenchern nicht optimal gelöscht wird.

Abbildung 149 I zeigt, daß $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Werte für das Quenching der homologen Micellen **50-54** mit Methylviologen (MV²⁺) von der mittleren Partikelgröße abhängt. Der Octadecylkomplex **52** ragt heraus: Für **52** ist der größte kritischen Abstand (Abbildung 149 III : $d_0 = 20,7$ Å) und die größte K_{SV} (bei geringer Quencherkonzentration) gefunden worden, außerdem ließ sich die Lumineszenz von **52** auch insgesamt gesehen am besten löschen (Abbildung 149 II: $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max} = 40\%$). Beim Hexadecylkomplex **51** beträgt der kritische Abstand nur 5,2 Å. Außerdem ist der $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Wert wesentlich geringer (16%). VIS-Spektren von monomeren Lösungen (Acetonitril) und kolloidalen Lösungen stimmen überein.

^{a)} bei eindimensionaler Betrachtung

^{b)} nach 30 min. Beschallung

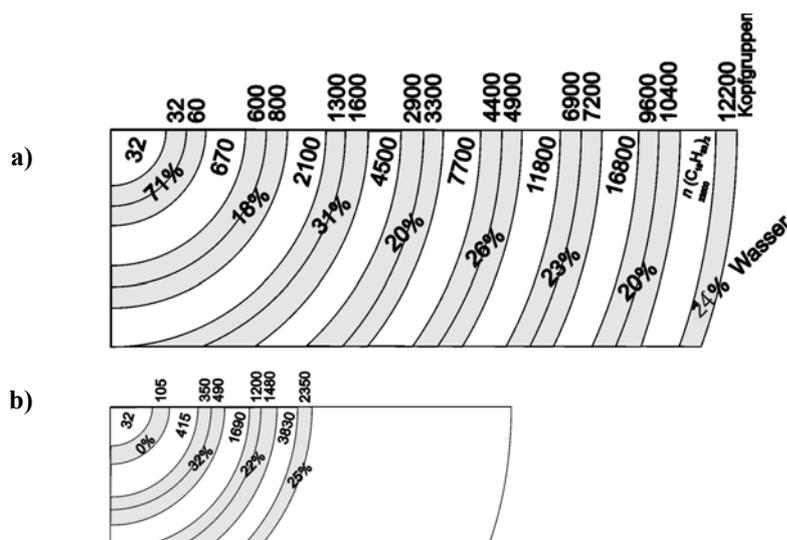


Abb. 150: a) Querschnitt des Modells einer kugelförmigen Micelle aus 8 Schalen des Ru(II)-Amphiphils **51** (C₁₆-Ester). Die Anzahl von Ru²⁺-Kopfgruppen pro Halbschicht steht über den dunklen Schichten. In den äußeren Ru²⁺-Schalen tendiert das Besetzungsverhältnis zu 1. Die Zahl dicht gepackter hydrophober molekulanteile steht in den weißen Schichten. Der Wassergehalt oszilliert von der innersten Ru²⁺-Schale (71%) bis zur äußersten Ru²⁺-Schale auf 24%. b) Ein Modell, bei dem die innerste Ru²⁺-Schale eine Monoschicht und die folgenden Schichten Bilayer sind. Die äußerste Schale ist eine Ru²⁺-Monoschicht.

Der $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Wert von **51** ist um ca. 4% größer als beim Docosylderivat **54**. Vergleicht man die Besetzungsverhältnisse in der äußersten Doppelschicht mittelgroßer Micellen, stellt man fest, daß die äußerste BLM der Octadecylmicelle annähernd symmetrisch besetzt ist (8:9), während das Verhältnis bei der Hexadecylmicelle nur 4:9-5:9 beträgt. Für die kleineren Micellen ist das Verhältnis noch ungünstiger, was vermutlich ungünstig für den vektoriiellen Energietransfers ist, weil die Orientierung und das Besetzungsverhältnis bei steiler Krümmung (von Schale zu Schale) stark differiert.

Der $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Wert für das Lumineszenzquenching mit Methylviologen stimmt bei Hexadecyl-**51** (16%) und Docosylmicellen **53** (12%) recht gut überein. Bei den Hexadecylmicellen **51** ist dieser Wert vorrangig auf das günstigere Verhältnis zwischen Phasengrenzfläche und Volumen zurückzuführen. Wäre die Lebensdauer angeregter Ru²⁺-Ionen in allen Schalen gleich hoch, wäre die Emission der vierschalenigen Modellmicelle mit Hexadecylketten um bis zu

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{\text{Theorie}} = \frac{2900}{7300} = 40\% \text{ zu löschen.}$$

Geht man davon aus, daß die elektronischen Eigenschaften der Monomere übereinstimmen sind, müßten man die Resultate der Lumineszenzlöschung und kritischen Abstände auf die Natur des Aggregats zurückzuführen können (z.B. auf Durchmesser und Anzahl der Schalen,

Homogenität der Population, Stabilität und Wassergehalt in der Membran, relative Orientierung der Übergangsmomente, etc.), sofern die systematischen Fehler der Präparationen übereinstimmen (z.B. Partikelstreuung¹⁾, lumineszierende Kristallite). Die spektrale Überlappung A (siehe Gleichung 11) bei Eicosyl- **53** ($A = 1,95 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{mol}$) oder Docosylaggregaten **54** ist mit den Assemblagen von Sasse vergleichbar, kritische Abstände sind geringer als die Dicke der Membran ($d_0 = 13,5 A$ **53**). Die Suspension des Eicosylderivats **53** enthält zahlreiche undefinierte Agglomerate und schadhafte Kolloide, was auf Kosten der Quench-Effizienz geht. Beim Docosylester **54** besteht die Suspension mehrheitlich aus ovalen, mehrschaligen Micellen, die wegen ihrer Größe (28-56A) und der unregelmäßigeren Struktur eine geringere spektrale Überlappung ergeben als die Octadecylmicellen **52**.

5.16 Das Modell der Dioctadecylmicelle **52**

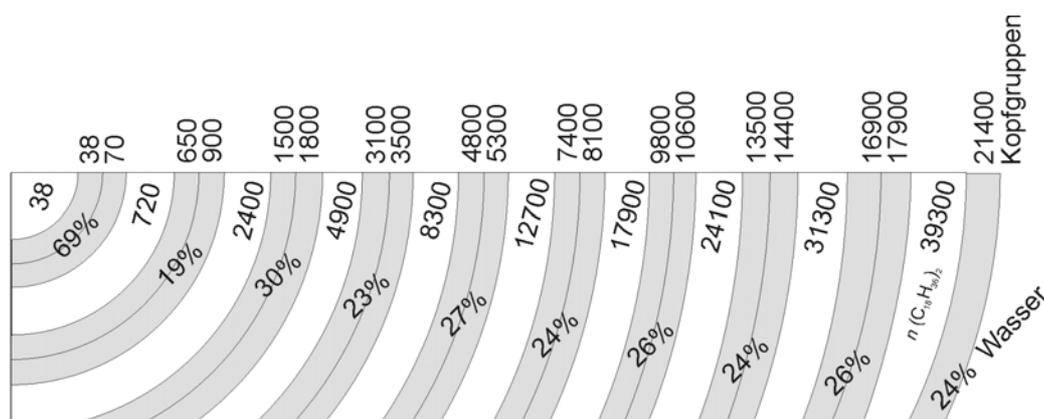


Abb. 151: a) Querschnitt des Modells einer kugelförmigen Micelle von **52** bestehend aus 10 Ru^{2+} -Schalen. Über den dunklen Schichten steht die Anzahl an Ru^{2+} -Kopfgruppen pro Halbschicht. In den äußeren Ru^{2+} -Schalen tendiert das Besetzungsverhältnis zu 1. Die Nummer in den weißen Schichten ergibt sich aus einer dichten Packung der Alkylgruppen (Dichte wie im Hexan). Der Wassergehalt in den Schalen oszilliert von der innersten Ru^{2+} -Schale bis zur äußersten Ru^{2+} -Schale zwischen 69 und 24%.

Führt man die gleiche Rechnung am zehnschaligen Modellkolloid des Octadecylamphiphils **52** durch, so stellt man zum einen fest, daß dort nur $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max} = \frac{21400}{141700} = 15\%$ aller Ru^{2+} -Ionen zur äußersten Schale gehören und zum anderen, daß die Dichte in der Kopfgruppenregion von der vierten Schale an gleichbleibend ist. Folglich sollte auch der sterische Streß, auf den man die Emission der Partikel zurückführt, ungefähr gleich hoch sein. Daher wird angenommen, daß der überwiegende Teil der Emissionsintensität aus inneren Schalen stammt. Werden die

¹⁾ Partikelstreuung ist durch Korrektur der Extinktion berücksichtigt worden

experimentell ermittelten τ_0 -Werte berücksichtigt, sollte ohne Energietransfer maximal 3% der Strahlungsenergie zu löschen sein.

Schaut man sich die berechneten $\left(\frac{d_0}{d}\right)^4$ - Werte für **52-53** an, stellt man fest, daß die resultierenden k_{ET} -Werte zu gering sind, um die Quenchresultate zu erklären:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_0^{innen}} \cdot \left(\frac{d_0}{d}\right)^4 \quad \text{Gleichung 14}$$

Anhand des kritischen Abstands d_0 , der von einer Dioctadecylmicelle **51** zur Dieicosylmicelle **53** von 20,7 Å auf 5,2 Å zurückgeht, läßt sich zumindest qualitativ erklären, warum Energietransfer und $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ in der Micelle mit C₁₆-Ketten **51** oder der Micelle mit C₂₀-Ketten **53** wesentlich kleiner ist als in der Micelle mit C₁₈-Ketten **52**. Die abweichenden experimentellen $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ -Werte von **51** und **53** sind auf diese Weise jedoch nicht zu erklären.

	N	d [Å]	d_0 [Å]	$\left(\frac{d_0}{d}\right)^4$	\varnothing [Å]	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$
50	14	18				
51	16	21	5,2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	300	0,16
52	18	23	20,7	0,656	900	0,4
53	20	25	13,5	$8,5 \cdot 10^{-2}$	950	0,05
54	22	28			800	0,12

Abb. 152: N : Anzahl der Kettenglieder; d : Kettenlänge, d_0 : Kritischer Abstand; \varnothing : mittlerer Durchmesser; $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$: experimentelle Werte

5.17 Das Single Photon Counting Experiment

Für eine genauere Berechnungen werden Resultate der Single Photon Counting Messung, die von L. Hammarström in Uppsala mit der kolloidalen Lösung des Dioctadecylderivates durchgeführt worden ist, berücksichtigt. Dabei sind mindestens drei Phasen von lumineszierenden Spezies mit Lebensdauern von 20ns (40%), 100ns (35%) und 550ns (25%) ermittelt worden. Ähnliche Resultate hat man bei den fluoreszierenden monoschichtigen Porphyrinblättchen [80] gefunden. In den Micellen sind die gemessenen Zeiten wahrscheinlich auf die veränderte Umgebung der Ru²⁺-Kopfgruppe in unterschiedlichen Bereichen des Aggregates zurückzuführen. Eine mögliche Ursache ist der unterschiedliche Wassergehalt in verschiedenen Schalen. Ebenfalls denkbar wäre eine kontinuierlichen

Verteilung von τ_0 -Werten. Da für die Analogen des Dioctadecylamphiphils keine gesonderten Messergebnisse vorliegen, stützen sich alle Rechnung auf τ -Werte des Dioctadecylkomplexes **52**. Unter der Annahme, daß das τ_0 von inneren Molekülen 500ns und von äußeren 100ns beträgt, ergibt sich gemäß nach Siggels Theorie (siehe 5.18) Gleichung 24 (ohne ET) auf $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = 3,5\%$. Nimmt man an, daß zwischen der äußersten Monoschicht und inneren Regionen der Schale Energietransfer mit einer Transferkonstant k_{ET} auftritt, der ungefähr gleichgroß ist, wie die Summe der Zeitkonstanten für die Desaktivierung innerer Emitter (ohne k_{ET}), vergrößert sich das maximale Quenching gemäß Gleichung 27 auf $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = 12\%$.

5.18 Siggels Modell zur Lumineszenzlöschung der Micellen

Wie aus Abbildung 152 zu entnehmen ist, lassen sich die kleineren Micellen des Dihexadecylamphiphils **51** schlechter löschen als die Micellen des Dioctadecylderivats **52**. Diese Beobachtung soll mit einem vereinfachten Modell, das von einer lumineszierenden Micelle mit zwei Schalen, und zwei Sorten von Emitter ausgeht, beschrieben werden. Dieses Micelle besteht aus $(n_{\text{innen}} + n_{\text{außen}})$ Molekülen, von denen n_{innen} Moleküle in inneren Doppelschichten und $n_{\text{außen}}$ Moleküle in der äußersten Monoschicht sitzen. Falls die Emission aller Ru-Komplexe gleich wäre und nur die äußerste Monoschicht gelöscht werden kann, dann würde gelten:

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = \frac{n_{\text{außen}}}{n_{\text{außen}} + n_{\text{innen}}} \quad \text{Gleichung 15}$$

Im Normalfall steht der Löschprozeß (z.B. durch Elektronentransfer k_e) in Konkurrenz zum Normalabbau des angeregten Zustands.

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\eta} = \frac{n_{\text{außen}}}{n_{\text{außen}} + n_{\text{innen}}} \cdot \eta = \frac{n_{\text{außen}}}{n_{\text{außen}} + n_{\text{innen}}} \cdot \frac{k_e}{k_e + \sum k_i} \quad \text{Gleichung 16}$$

Da unser Modell nur zwischen inneren und äußeren Emittlern unterscheidet, muß eine von drei verschiedenen Phasen, die durch Single Photon Counting Messung ermittelt worden sind, vernachlässigt werden. Unberücksichtigt bleibt die 20ns Phase, weil ihr Beitrag zur Gesamtemission gering ist. Den Molekülen der inneren Schale wird die Abklingzeit von $\tau_0^{\text{innen}} = 500\text{ns}$ zugeordnet und den Molekülen an der Oberfläche die $\tau_0^{\text{außen}} = 100\text{ns}$.

$$\sum k_i = \frac{1}{\tau_0^{\text{au\ss en}}} = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\sum k_i' = \frac{1}{\tau_0^{\text{innen}}} = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Beim Aufsummieren von innerer und \u00e4u\ss erer Emission tritt die Lumineszenzausbeute als Gewichtungsfaktor auf:

$$\Phi_{em} = \frac{k_{em}}{\sum k_i}$$

Nimmt man an, da\ss die Extinktionskoeffizienten in beiden Schalen gleich sind und der Unterschied von τ_0 nur im strahlungslosen Abbau liegt, dann gilt f\u00fcr I_0 und ΔI :

$$I_0 \sim n_{\text{innen}} \cdot \tau_0^{\text{innen}} + n_{\text{au\ss en}} \cdot \tau_0^{\text{au\ss en}} \quad \text{Gleichung 17}$$

$$\Delta I \sim n_{\text{au\ss en}} \cdot \tau_0^{\text{au\ss en}} \quad \text{Gleichung 18}$$

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{max}}^{\text{Theorie}} = \frac{n_{\text{au\ss en}} \cdot \tau_0^{\text{au\ss en}}}{n_{\text{au\ss en}} \cdot \tau_0^{\text{au\ss en}} + n_{\text{innen}} \cdot \tau_0^{\text{innen}}} \quad \text{Gleichung 19}$$

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{max}}^{\text{Theorie}} = \frac{\frac{n_{\text{au\ss en}}}{n_{\text{innen}}}}{\frac{n_{\text{au\ss en}}}{n_{\text{innen}}} + \frac{\sum k_i}{\sum k_i'}} \quad \text{Gleichung 20}$$

Um die \u00dcbersichtlichkeit der gr\u00f6\ss eren Ausdr\u00fccke zu erhalten, wird im folgenden $n_{\text{au\ss en}}$ mit n_a und n_{innen} mit n_i abgek\u00fcrzt.

In Anwesenheit eines Quenchers geht η_Q ein: $\eta_Q = \frac{k_e}{k_e + \sum k_i}$

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{max}}^{\text{Theorie}} = \frac{\frac{n_a}{n_i}}{\frac{n_a}{n_i} + \frac{\sum k_i}{\sum k_i'}} \cdot \frac{k_e}{k_e + \sum k_i} \quad \text{Gleichung 21}$$

Mit der Transferkonstante k_{ET} wird Anregungsenergie aus inneren Doppelschichten zur \u00e4u\ss eren Monolage transferiert. Das vereinfachte Modell f\u00fchrt allerdings zu einer \u00dcberbetonung des Energietransfers, weil die Effizienz des mehrere Schalen \u00fcberspannenden Energietransfers, kleiner sein sollte als zwischen angrenzenden Schalen.

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{\text{Theorie}} = \frac{\frac{n_a}{n_i} + \frac{k_{ET}}{\sum k_i'} \cdot \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right)}{\frac{n_{\text{außen}}}{n_{\text{innen}}} + \frac{\sum k_i}{\sum k_i'} + \frac{k_{ET}}{\sum k_i'} \cdot \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right)} \quad \text{Gleichung 22}$$

Unter der Annahme, daß der Energietransfer etwa genauso groß ist wie die Desaktivierung in der inneren Schale ($k_{ET} \approx \sum k_i'$) läßt sich die Gleichung zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{\text{Theorie}} = \frac{2 \cdot \frac{n_a}{n_i} + 1}{2 \cdot \frac{n_a}{n_i} + \frac{\sum k_i}{\sum k_i'} + 1} \quad \text{Gleichung 23}$$

Aus der Stern-Volmer-Gleichung 5 hat U.Siggel für das vorliegende Modell eine Gleichung 26 abgeleitet, mit der sich die Anfangssteigung der Stern-Volmer-Auftragung aus der maximalen Löschung für die Titration des zweischaligen Modellkolloides berechnen läßt.

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\min}} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max} = \frac{k_e}{k_e + \sum k_i} \cdot \frac{\frac{k_{ET}}{\sum k_i} \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right) + \frac{n_a}{n_i} \frac{k_i'}{\sum k_i}}{1 + \frac{k_{ET}}{\sum k_i} \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right) + \frac{n_a}{n_i} \frac{k_i'}{\sum k_i}} \quad \text{Gleichung 24}$$

$$m_0 = K_B \cdot \frac{k_e}{k_e + \sum k_i} \cdot \frac{\frac{k_{ET}}{\sum k_i} \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right) + \frac{n_a}{n_i} \frac{k_i'}{\sum k_i}}{1 + \frac{k_{ET}}{\sum k_i} \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right) + \frac{n_a}{n_i} \frac{k_i'}{\sum k_i}} \quad \text{Gleichung 25}$$

In diese Formel geht die Bindungskonstante K_B ein, mit der die Quenchemoleküle an der Oberfläche des Kolloides gebunden werden. Sie gilt auch für dynamisches Quenching. In diesem Fall ist K_B die Bindungskonstante im Moment des Zusammenstoßes:

$$m_0 = K_B \left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max} \quad \text{Gleichung 26}$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Anfangsteigung der Stern-Volmer-Auftragung K_{SV} für die Löschung der zweischaligen Modellmicelle um so größer ist, je größer die Bindungskonstante und die Effizienz der Löschung $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ ist.

Mit den Formeln 20, 22 und 23 lassen theoretische $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie}$ -Werte berechnen, die mit den experimentellen Resultaten der Lumineszenzlöschung $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ verglichen werden können:

	N	d [Å]	d_0 [Å]	$\left(\frac{d_0}{d}\right)^4$	$\frac{n_a}{n_i}$	$\frac{n_a}{n_i} \cdot \frac{\tau_i}{\tau_a}$	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie}$	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$
51	16	21	5,2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,66	0,12	0,12	0,16
52	18	23	20,7	0,656	0,178	0,034	0,16	0,4
53	20	25	13,5	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,183	0,035	0,05	0,05

Abb. 153: N : Anzahl der Kettenglieder; d : Länge; d_0 : Kritischer Abstand; experimentelles $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ für die Lumineszenzlöschung der micellaren Lösungen **51-53** mit Methylviologen;

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = \frac{n_a}{n_i} \quad (\text{Formel 22})$$

Theoretischer Wert für $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$, der von der Annahme ausgeht, daß τ in allen Schalen gleich groß ist.

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = \frac{\frac{n_a}{n_i}}{\frac{n_a}{n_i} + \frac{\tau_i}{\tau_a}} \quad (\text{Formel 20})$$

Ein theoretischer Wert für $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$, der davon ausgeht, daß die Lebensdauer des angeregten Zustands in inneren Schalen $\tau_i = 500$ ns und in der äußeren Schale $\tau_a = 100$ ns beträgt. Ein schalenübergreifender Energietransfer wird ausgeschlossen.

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie} = \frac{\frac{n_a}{n_i} + \left(\frac{d_0}{d}\right)^4 \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right)}{\frac{n_a}{n_i} + \frac{\tau_i}{\tau_a} + \left(\frac{d_0}{d}\right)^4 \left(1 + \frac{n_a}{n_i}\right)} \quad (\text{Formel 22})$$

Die Formel 23 berücksichtigt die experimentellen $(d_0/d)^4$ -Werte für **51-53** und die Lebensdauern $\tau_i = 500$ ns und $\tau_a = 100$ ns für **52**.

Die Rechnung am Modell hat gezeigt, daß für die kleinen Micellen des Hexadecylderivates **51** auch ohne Energietransfer $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}^{Theorie}$ -Werte um 12% zu erzielen sind, was dem experimentellen Resultat von 16% recht nahe kommt. Außerdem ist der Tabelle (Abbildung

153) zu entnehmen, daß der Energietransfer in den Micellen **53** geringfügig ist und für **51** überhaupt keine Bedeutung besitzt.

Unter Berücksichtigung von Energietransfer ergibt die Rechnung für den Dioctadecylester **52** einen $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\max}^{\text{Theorie}}$ -Wert von 16%. Dieser Wert ist allerdings viel zu niedrig. Immerhin gibt das Modell wieder, daß $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\max}$ im Gegensatz zu **51**, **53** und **54** bei **52** überwiegend auf einen effizienten, schalenübergreifenden Energietransfer zurückzuführen ist. Die Differenz zwischen Rechnung und Experiment könnte damit erklärt werden, daß sich die Alkylkette am Energietransfer beteiligen.[14c]

5.19 Der Zusammenhang zwischen Bindungskonstante und Ladung

In Abbildung 155 sind K_{SV} , $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ und Ladung des Quenchers gegenübergestellt. Wäre das Lumineszenzquenching der micellaren Lösung nur von der Ladung abhängig, sollten harte anionische Quencher zu größeren K_{SV} - und $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ -Werten führen. Nach dem beschriebenen Modell von U. Siggel läßt sich die Bindungskonstante K_B , unter der ein Quencher am Aggregat gebunden wird, mit der Gleichung 27 aus der Stern-Volmer Konstante K_{SV} und $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ berechnen:

$$K_B = \frac{m_0}{\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}} \quad \text{Gleichung 27}$$

Der Vergleich zwischen berechneten Bindungskonstanten K_B und der Ionenladung des Quenchers zeigt, daß der Quenchprozeß nicht in jedem Fall ladungskontrolliert sein kann.

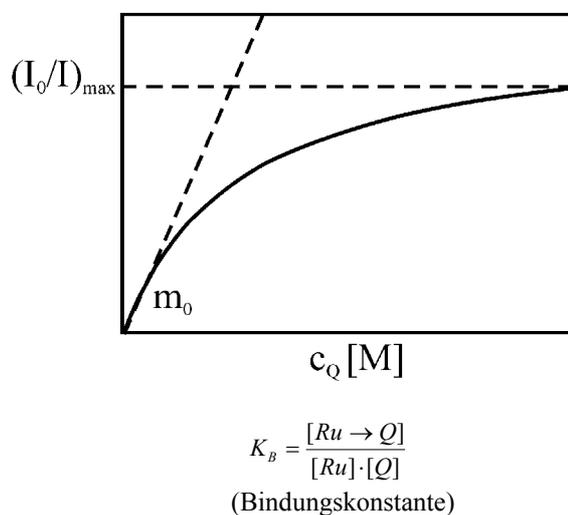


Abb. 154: Eine typische Stern-Volmer-Kurve, wie sie bei der Lumineszenzlöschung der Micellen beobachtet wird: Aus der Kurve lassen sich die Größen maximale Löschung $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{\max}$ und Anfangssteigung m_0 entnehmen.

Quencher	$m_0 = K_{SV} [M^{-1}]$	$(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$	$K_B = \frac{m_0}{(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}}$	Ladung
Mn(III)TCPP ⁴⁻	$3,7 \cdot 10^5$	0,75	$4,9 \cdot 10^5$	-4
[Fe(CN) ₆] ³⁻	$4,2 \cdot 10^5$	0,31	$1,4 \cdot 10^5$	-3
NQS ⁻	$1,1 \cdot 10^5$	0,50	$2 \cdot 10^5$	-1
Mn(acac) ₃	$8 \cdot 10^5$	0,33	$2,4 \cdot 10^5$	0
MV ²⁺	$1,9 \cdot 10^5$	0,40	$4,9 \cdot 10^4$	+2
Co(NH ₃) ₅ Cl	$6,4 \cdot 10^2$	0,41	$1,6 \cdot 10^5$	+2

Abb. 155: Vergleich zwischen berechneten Bindungskonstanten K_B und der Ionenladung des Quenchers; K_{SV} : Stern-Vollmer-Konstante

Die größte Anfangssteigung K_{SV} und das größte rechnerische K_B wird mit dem ungeladene Quencher Tris(acetylacetonat)mangan(III) erzielt. Offensichtlich muß der Quotienten aus K_{SV} und $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ auch durch andere Größen bestimmt werden als von der Ionenladung. Bei einem mehrstufigen, dynamischen Quenchprozeß hängt die Anfangssteigung m_0 von der Zeitkonstante k_Q ab:

$$k_Q = m_0 \cdot \tau_0^{-1} \quad \text{Gleichung 28}$$

Beim dynamischen Quenching befindet sich der Lumophor-Quencher-Komplex im Gleichgewicht mit den dissoziierten Komponenten. Je nachdem ob der gebildete Komplex schnell genug abreagieren kann oder bereits vorher wieder zerfallen ist, wird der Prozeß durch Diffusion oder Gleichgewichtskonstante des Lumophor-Quencher-Komplexes bestimmt.

5.20 Schlußfolgerung

Wie im Balkendiagramm^{*)} auf Abbildung 149 I b dargestellt ist, läßt sich die micellare Luminesszenz des Octadecylkomplexes **52** effizienter löschen als bei **51**, **53** und **54**. Im Vergleich zu **51** ist der $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ -Wert von **52** mehr als doppelt so hoch und im Vergleich zu **53** und **54** sogar noch höher. Da alle vier Amphiphile analoge mehrschalige Micellen ausbilden, und zwar im Falle von **51** mit 21 Å breiten hydrophoben Schichten und im Falle von **53** und **54** mit 23 Å bzw. 25 Å breiten Schichten, kommt die Dicke der hydrophoben Zonen als

^{*)} $(\frac{\Delta I}{I_0})_{\max}$ über der Kettenlänge n

alleinige Ursache nicht in Betracht. Berechnungen mit Siggels Modell (siehe 5.17) haben gezeigt, daß die Lumineszenz der C₁₈-Micelle **52**, mit durchschnittlicher Größe (siehe Abbildung 151, $\varnothing[A]$) und τ -Werten, aus der Single Photon Counting Messung von L. Hammarström (siehe 5.16) an der Oberfläche zu maximal $(\frac{\Delta I}{I_0})_0^{Theorie} = 3,5\%$ zu löschen sind (siehe Gleichung 19), wenn Energietransfer ausgeschlossen wird und zu $(\frac{\Delta I}{I_0})_0^{Theorie} = 16\%$ wenn Energietransfer berücksichtigt wird (siehe Gleichung 20). Der erste Wert, welcher den Energietransfer unberücksichtigt läßt, weicht vom experimentellen Ergebnis drastisch ab: Bei der Lumineszenzlöschung von **52** ist ein mittlerer $(\frac{\Delta I}{I_0})_{max}$ -Wert von ca. 40% gefunden worden, was auf einen effizienten, schalenübergreifenden Energietransfer schließen läßt, der bei den übrigen Amphiphilen der homologen Reihe **51**, **53** und **54** kaum Bedeutung zu besitzen scheint. Für die Modellmicelle des Dihexadecylderivates **51** kommt man ohne Berücksichtigung von Energietransfer auf einen $(\frac{\Delta I}{I_0})_{max}^{Theorie}$ -Werte von knapp 12%. Dieser Wert kommt dem experimentellen Resultat von $(\frac{\Delta I}{I_0})_{max} = 16\%$ bereits recht nahe.

5.21 Versuche zum Energietransfer

Systeme in denen Energietransfer auftritt sind von wissenschaftlichem Interesse. Durch ionogene Bindung oder van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Fluorophoren und Ru²⁺-Micellen sollen Systeme hergestellt werden, in denen die angeregte Ru²⁺-Micelle als lichtsammelnder Donator fungiert, der Anregungsenergie auf solche Akzeptoren transferiert, die bei größeren Wellenlängen lumineszieren als die Micelle. Als Akzeptoren kommen z.B. Osmium(II)-komplexe, Phtalocyanine oder Chlorine in Frage, wobei die Akzeptoren um so besser geeignet sind, je größer die Überlappung ihres Absorptionsspektrums mit dem Emissionsspektrum des Donators ist.

5.21.1 Chlorin-e₆ als Akzeptor

Unter den Chlorinen findet man eine Reihe von erprobten Photosensibilisatoren. Chlorin-E6 ist der bekannteste, [81] und wegen dreier Estergruppen und langwelliger Emission (650nm) auch als Akzeptor für einen Energietransferprozeß des angeregten Donators **52** interessant (Abbildung 156). Da das Chlorin ionogen gebunden werden soll, wird der Trimethylester des Chlorin-e₆-Derivats zum Tricarboxylat verseift. Das Absorptionsspektrum der alkalische Lösung besteht aus einer Soretbande bei 427 nm, verbreiteteren Q-Banden zwischen 520-593nm und einer Q-Bande bei 648nm, die doppelt so stark absorbiert wie die übrigen Q-Banden.

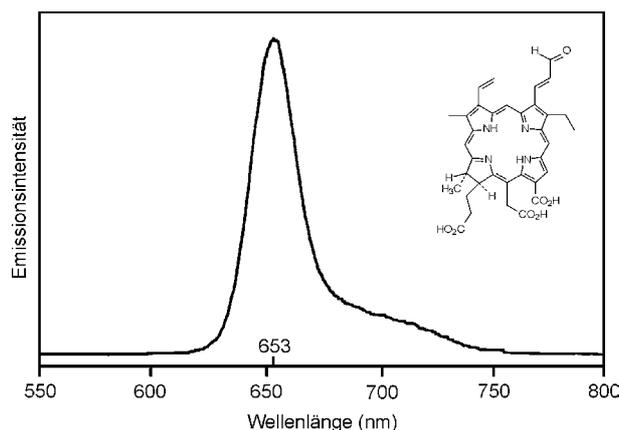


Abb. 156: Fluoreszenzspektrum von Chlorin-e6 in Wasser bei pH 10

Bei der Titration mit dem Tricarboxylat (Verhältnis 1:0-1:1) wird die Ruthenium-Lumineszenz der Aggregate (628nm) unter linearem Verlauf der Stern-Volmer-Auftragung und einer Quenchkonstante K von $8,3 \cdot 10^4$ partiell gelöscht (Abbildung 157 III). Außerdem tritt bei 653nm eine ansteigende Chlorinfluoreszenz auf, die von den Ausläufern der MLCT-Emission überlagert wird, sodaß die MLCT-Absorption im Anregungsspektrum der 653nm-Emission keine Beweiskraft hat. Obwohl das Anregungsspektrum der 612nm-Emission durch MLCT-Absorption dominiert wird, ist die MLCT-Bande noch von einer kleinen Schulter überlagert (430nm), die auf Soret-Anregung schließen läßt. Um zu prüfen, ob die Fluoreszenz des Chlorins F_{Chl} durch transferierte Energie stimuliert wird, oder nur auf direkte Anregung zurückzuführen ist, muß die darüberliegende Rutheniumemission rechnerisch eliminiert werden. Das ist ohne großen Aufwand möglich, weil die Stern-Volmer Auftragung für den Ru^{2+} -Komplex eine Gerade ergibt, was vermuten läßt, daß dieser Prozeß nicht ladungskontrolliert ist, sondern entweder auf den dynamischen Quenchmechanismus zurückzuführen ist oder ungeachtet der gegenseitigen Abstoßungen zwischen den Chlorintricarboxylaten auf starke van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Aggregates zurückzuführen sind. Jedenfalls ist die Steigung der Stern-Volmer-Gleichung im untersuchten Konzentrationsbereich des Chlorinquenchers konstant. Somit läßt sich die überlagerte Rutheniumemission aus der ursprünglichen Lumineszenz des Aggregates I_0 , der Quenchkonstante K und der Konzentration des Chlorins $[\text{Chl}]$ errechnen, und aus der gesamten Emission (Micelle + Chlorin e_6) eliminieren, indem man die Restemission der Aggregate $\frac{I_0}{K \cdot [\text{Chl}] + 1}$ vom Flächenintegral der gesamten Emissions ($I_{\text{Ru,Chl}}$) abzieht.

$$F_{\text{Chl}} = I_{\text{Ru,Chl}} - \frac{I_0}{K \cdot [\text{Chl}] + 1} \quad \text{Gleichung 29}$$

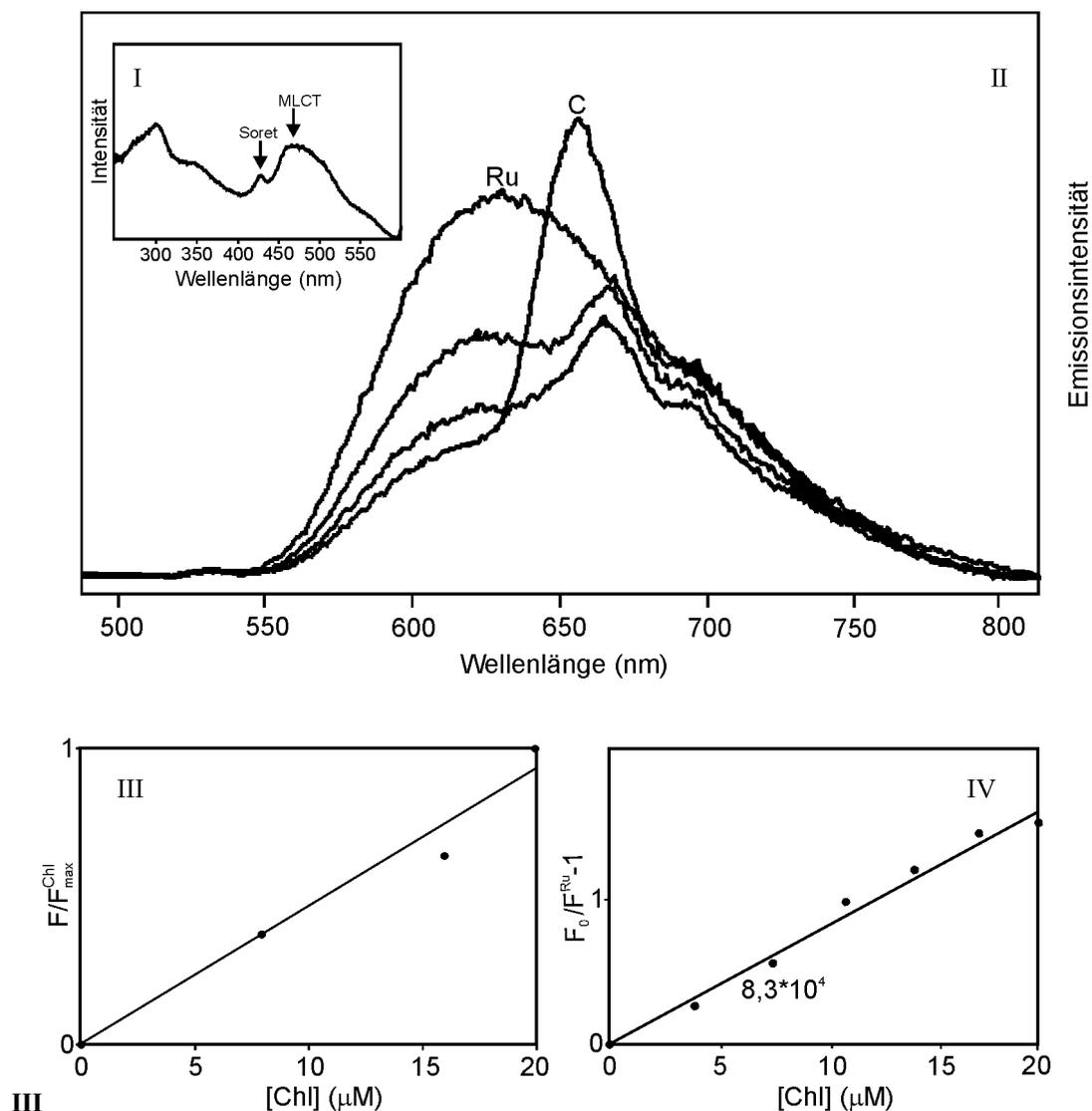


Abb. 157: I) Excitationsspektrum der Emission bei 612nm, außer einer MLCT-Anregung wird eine schwache Soret-Anregung beobachtet. II) Fluoreszenzspektrum von Gemischen aus Chlorin-e6-tricarboxylat und der Microemulsion 55 im Verhältnis 1:0-1:1. III) Die Chlorin-Emission ist proportional zur Konzentration des Chlorins $[\text{Chl}]$; Quenchkurve der Lumineszenz von 55 mit Chlorin-e6.

Der proportionale Anstieg der Restfluoreszenz des Chlorins ist auf die normale Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz zurückzuführen.

Die Fluoreszenz des Chlorins ist wesentlich geringer als in freier Lösung. Chlorinfluoreszenz und Rutheniumemission löschen sich gegenseitig und strahlungslos (Abbildung 157 II). Ein Energietransfer findet höchst wahrscheinlich nicht statt, oder spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Löschung der lumineszierenden Aggregate und die geringe Fluoreszenzintensität des Chlorins sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf Redoxquenching zurückzuführen. Der bevorzugte Lumineszenzlöschungsprozeß läßt sich durch vergleichen der Standardpotentiale

für die korrespondierenden Redoxpaare von Lumophor und Quencher, die in Abbildung 158 I tabelliert sind, herausfinden:

I)	Ru-Redoxpaar	E_0 [V]	Chlorin-Redoxpaar	E_0 [V]
	$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$	1,26	Chl/Chl^+	0,5
	$(\text{Ru}^{2+})^*/\text{Ru}^+$	0,84	$\text{Chl}^*/\text{Chl}^+$	-1,39
	$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+$	-1,28	$\text{Chl}^*/\text{Chl}^-$	0,89

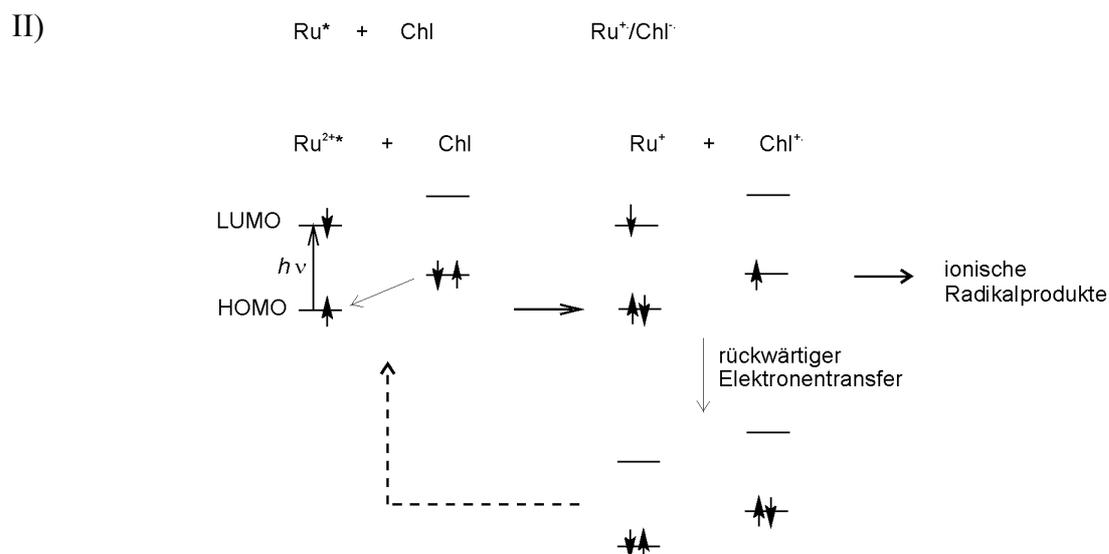


Abb.158: Lumineszenzlöschung des angeregten Ru^{2+} -Amphiphils 52 durch das Chlorin- e_6 -tricarboxylat: I) Normalpotentiale der korrespondierenden Redoxpaare; II) MO-Schema für die reduktive Lumineszenzlöschung der Micelle 52 (Ru^{2+*}) mit dem Chlorin (Chl)

Zwei Prozesse sind denkbar, zum einen reduktive Lumineszenzlöschung der angeregten Ru^{2+} -Micellen 52 mit dem Chlorin und zum anderen die oxidative Lumineszenzlöschung des angeregten Chlorins Chl^* durch die Ru^{2+} -Micellen 52:

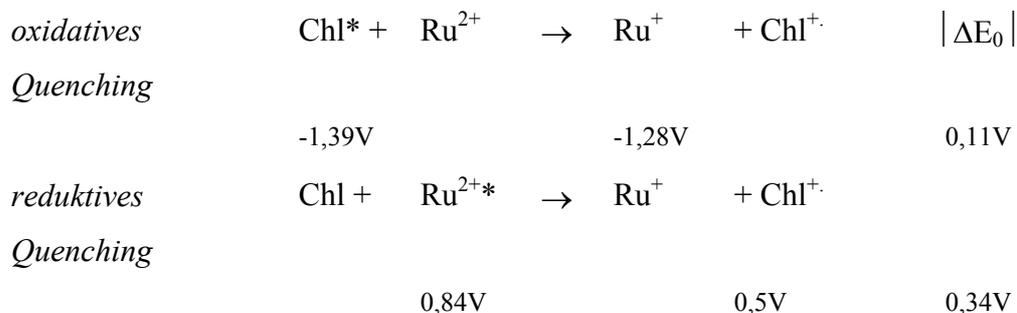


Abb. 159: Redoxprozesse, die zur Lumineszenzlöschung führen können

5.21.2 Einlagerungsexperimente

Bei der Ultraschallbehandlung von Bis(2,2'-bipyridin) {di(methacryloxydodecyl) di(2-pyridyl)methylenmalonat} ruthenium(II)-dihexafluorosphats **55** oder des [Bis(2,2'-bipyridyl)(di(2-decanoyloxyethyl) (2,2'-bipyridylmethylen) malonat)osmium(II)]-dihexafluorosphats **58** in Wasser werden Microemulsionen erhalten, die sich gut dazu eignen, um hydrophobe Gastmoleküle einzulagern. Hierfür sind Zn(II)- und Sn(IV)-Chelate benutzt worden (Abbildung 160).

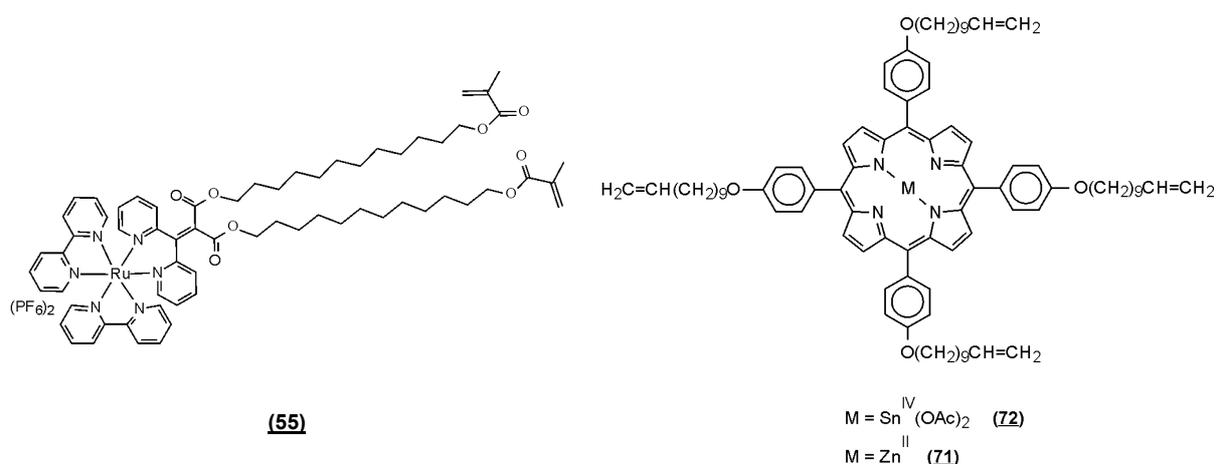


Abb. 160: links: Methacrylat **55** bildet eine Microemulsion (Host); rechts: langkettige Porphyrine (Guest) lassen sich einlagern

Durch Einlagerung des Zinkchelates **71** in eine Microemulsion von **55** gelangt man zu einem System, daß mit einer Dyade verglichen werden soll, die aus dem Zn^{2+} -Chelat eines Porphyrins besteht, welches als Amid mit einem Trisbipyridinruthenium(II)-komplex verknüpft ist. [92a,b] Diese Dyade ist eingehend auf intramolekulare Transferprozesse untersucht worden. Zur Untersuchung des möglichen Energietransfers, der vom rotverschoben emittierenden Zink(II)-chelate **71** zum Rutheniumkomplex **55** auftreten könnte, ist dieses System genau wie meines schlecht geeignet, weil sich das Zn^{2+} -Chelat **71** weder selektiv anregen läßt, noch selektiv emittieren kann.

Wird der emulgierte Ru^{2+} -Komplex **55** ($0,5 \mu\text{M}$) mikroliterweise mit einer konzentrierten Lösung des Gastmoleküls (5-100 mol-%) versetzt und zur Verflüchtigung des organischen Lösungsmittels erneut beschallt, erhält man eine opalisierende, kolloidale Lösung. Um festzustellen, ob die Porphyrinmoleküle wirklich darin eingelagert werden, sind Beschallungsversuche mit **71** allein durchgeführt worden, die ergeben haben, daß die verwendeten Metalloporphyrine kolloidal nicht in Lösung gehen können. Weitere Versuche

haben gezeigt, daß die Konzentration des eingelagerten Porphyrins hauptsächlich von der Dauer der zweiten Beschallung abhängt. Die gelösten Porphyrine werden beim Austreiben des Lösungsmittels zum Teil wieder entmischt, demzufolge ist die gelöste Porphyrinmenge immer kleiner als die zugegebene Menge. Die schrittweise Zunahme der Porphyrinkonzentration läßt sich im Absorptionsspektrum verfolgen, ist jedoch nicht genau zu quantifizieren, weil die Soret-Bande von der breiten MLCT-Bande überlagert wird. Wird die Probe zum zweiten Mal beschallt (20 s), lösen sich die zugegebenen Porphyrine in den Tröpfchenaggregaten gemeinsam mit dem Lösungsmittel vollständig auf. Strahlt man unterhalb des Maximums der Soretbande bei 405 nm ein, lassen sich die Porphyrine bevorzugt anregen. Wie im Falle der erwähnten Dyade setzt sich das Absorptionsspektrum aus den charakteristischen Absorptionen beider Komponenten zusammen (Soret-Bande bei 420 nm, zwei Q-Banden bei 550 nm und 610 nm und der MLCT-Bande des Ru^{2+} -Komplexes bei 420 nm). Regt man eine homogene Lösung des Zinkchelats **71** in Methylenchlorid ($[\text{72}] = 10^{-7}\text{M}$) bei 618 nm an, erhält man das typische zweibandige Emissionsspektrum (600 nm und 650 nm), wobei die erste Schwingungsbande intensiver als die zweite ist. In konzentrierten Lösungen ($>1\mu\text{M}$) gleichen sich die Intensitäten beider Banden an. Dieser Effekt wird auch bei meinem Host-Guest-System beobachtet, ist hier allerdings viel stärker ausgeprägt und wird bereits bei einer Porphyrinkonzentration von $[\text{71}] \ll 1\mu\text{M}$ beobachtet. Bei einer Porphyrinkonzentration von $[\text{71}] = 0,5\mu\text{M}$ ist die 650 nm-Bande um 30 % intensiver als die erste. Komatsu hat ähnliche Beobachtungen gemacht, aber keine Erklärung dafür gefunden. Der beschriebene Effekt hat eventuell damit zu tun, daß die Beweglichkeit der Porphyrine im Aggregat eingeschränkt wird. Im Vergleich zur homogenen Lösung ist die Emissionsintensität des gelösten Porphyrins stark herabgesetzt, wobei die erste Schwingungsmode der Emission durch den Ru^{2+} -Komplex **55** stärker beeinflusst wird als die zweite Bande. Die Löschung der Porphyrinmission ist vermutlich auf einen Elektronentransfer zurückzuführen, der zwischen dem angeregten ^1S -Zustand des Zn^{2+} -Porphyrins und dem Ru^{2+} -Komplex abläuft (Abbildung 161 II, III). In der Dyade aus Zn^{2+} -Porphyrin und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tritt ebenfalls ein oxidatives Quenching des Porphyrins durch den Ru^{2+} -Komplex auf, wobei der Elektronentransfer sowohl vom angeregten ^1S - wie vom ^2S -Zustand des Porphyrins ausgehen kann. [92]

I)	Ru-Redoxpaar	E_0 [V]	ZnP-Redoxpaar	E_0 [V]
	$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$	1,26	ZnP/ZnP^+	0,81
	$(\text{Ru}^{2+})^*/\text{Ru}^+$	0,84	$^1\text{ZnP}^*/\text{ZnP}^+$ (S_1)	$\approx -1,29^\spadesuit$
	$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+$	-1,28	$^1\text{ZnP}^*/\text{ZnP}^+$ (S_2)	$\approx -2,14^\spadesuit$

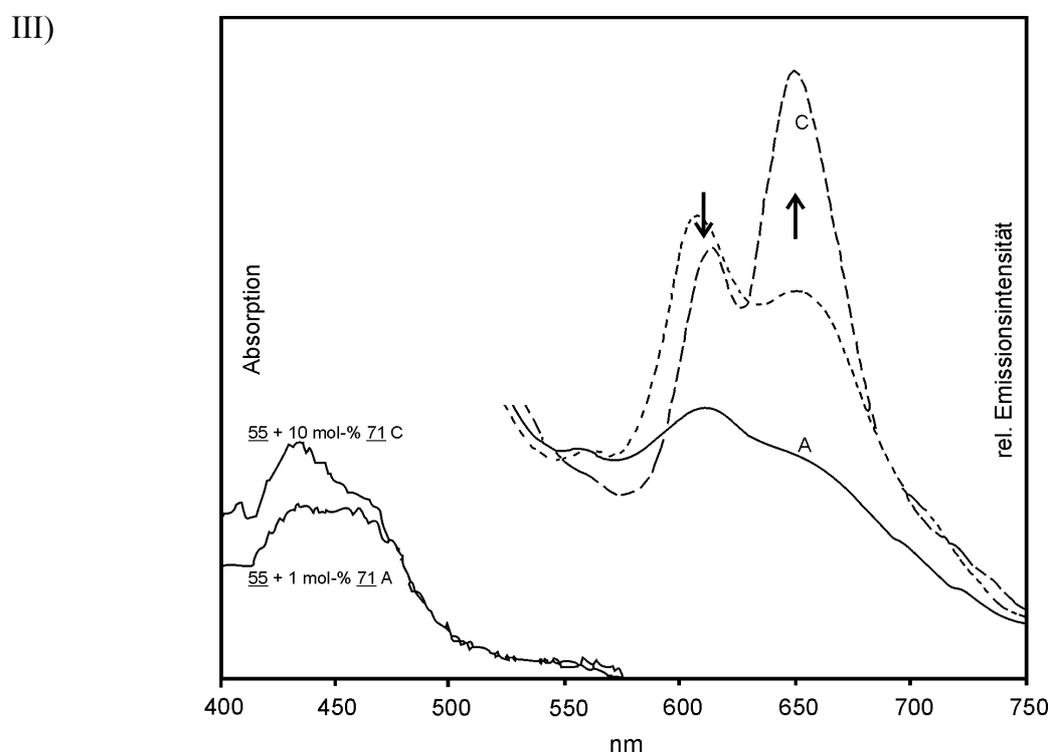
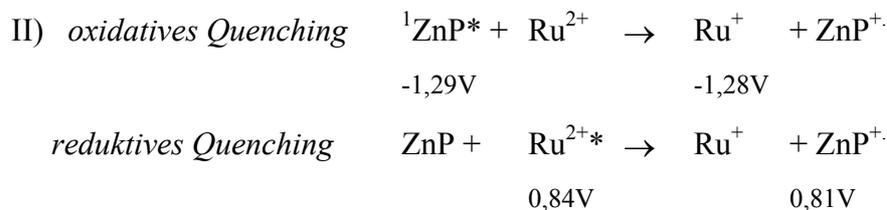


Abb. 161: I) Normalpotentiale der korrespondierenden Redoxpaare von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und 72; II) Prozesse, die zur Lumineszenzlöschung von 55 und 72 führen können; III) Emissions- (rechts) und VIS-Spektrum (links) des 2-Komponenten-Systems in Wasser aus der Microemulsion 55 (Host) und dem gelösten Porphyrin 72 (Guest) ($\lambda_{\text{ex}}=405\text{nm}$)

Werden die Proben bis zur vollständigen Austreibung des Lösungsmittels (5min bei 50°) beschallt, so ist der Porphyringehalt der Tröpfchenaggregate wesentlich geringer (1-7%) als im vorherigen Experiment. Unter diesen Bedingungen wird die Porphyrinemission durch den

\spadesuit abgeschätzt für $^1\text{S-ZnP}$ mit $^*E_{\text{ox}}^0 = E_{\text{ox}}^0 - \Delta E_{\text{Q}}(\text{eV})$

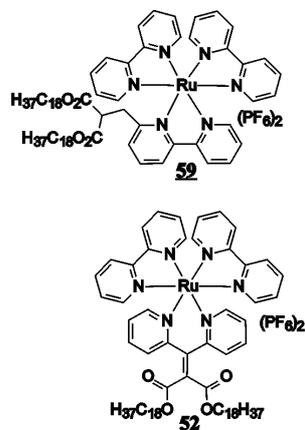
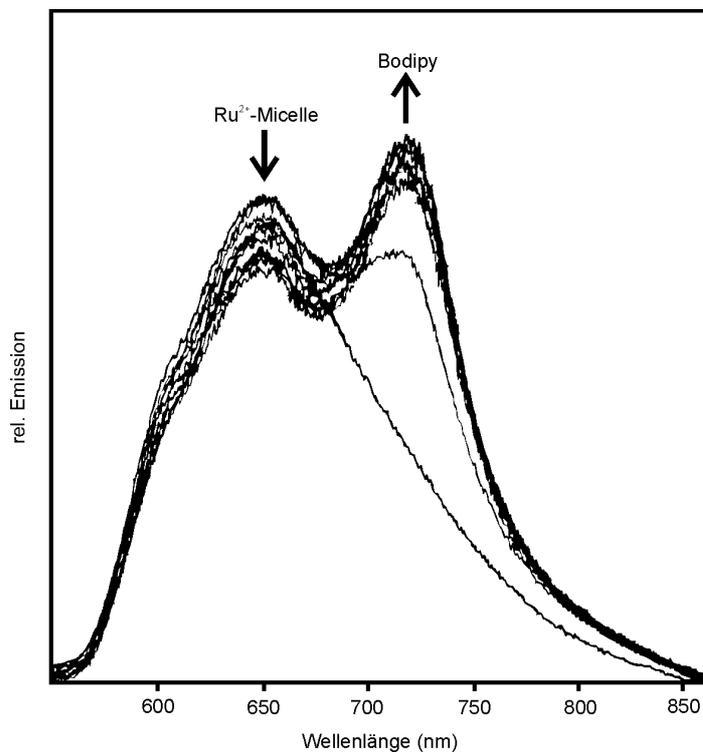
\clubsuit abgeschätzt für $^2\text{S-ZnP}$ mit $^*E_{\text{ox}}^0 = E_{\text{ox}}^0 - \Delta E_{\text{Soret}}(\text{eV})$

Elektronentransfer vom Zink(II)-chelat zum Rutheniumaggregat quantitativ gelöscht, ohne daß die Lumineszenz des Rutheniumkomplexes auftritt. Mit dem Zinn(IV)-Chelat-diacetat Derivat **72** hat das Einlagerungsexperiment zum gleichen Resultat geführt.

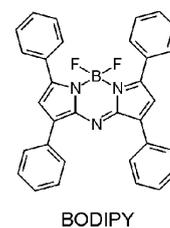
5.21.4 Energietransfer zwischen Ru²⁺-Micellen und Microsphaeren

Molecular Probes Inc. bieten fluoreszierende und nichtfluoreszierende Partikel aus Polystyrol an, die wahlweise mit Amino-, Aldehyd-, Carboxylgruppen oder Sulfatgruppen funktionalisiert sind. Diese Mikrosphaeren werden mit diversen inkorporierten Fluoreszenzfarben angeboten. Unter anderem werden carboxylatfunktionalisierte Mikrosphaeren angeboten, die einen exotischen Farbstoff enthalten, der Bodipy genannt wird. Dieser Stoff besitzt spektroskopische Eigenschaften – rotverschobene Emissionsbande bei ($\lambda_{em} = 720\text{nm}$), ausreichende spektrale Überlappung ($\lambda_{ex} = 690\text{nm}$) mit der Emissionsbande der Ru²⁺-Micellen und keine Absorption bei 468nm, was die selektive MLCT-Anregung von **52** oder **59** möglich macht – die man für den Förster-Transfer von den lumineszierenden Micellen zu den Microsphaeren benötigt. Die Carboxylatgruppen fungieren als Ankergruppen, um das Zusammenlagern mit den kationischen Micellen zu begünstigen. Es ist eine Fluoreszenztitration der 5 μM kolloidalen Lösung des Rutheniumkomplexes **52** mit Mikrolitervolumina einer Suspension der carboxylat-modifizierten Fluoresphaeren durchgeführt worden. Hierbei wird eine intensive Zunahme der Emission bei 720nm beobachtet, die mit einer geringeren Abnahme der Emission bei 650nm einhergeht. Im Anregungsspektrum läßt sich eine schwache Bande um 400nm nachweisen, die eine spektrale Kompensation erforderlich macht. Dazu sind die Fluoreszenzkurven der freien Fluoresphaeren vom gemischten System abgezogen worden.

I



III



II

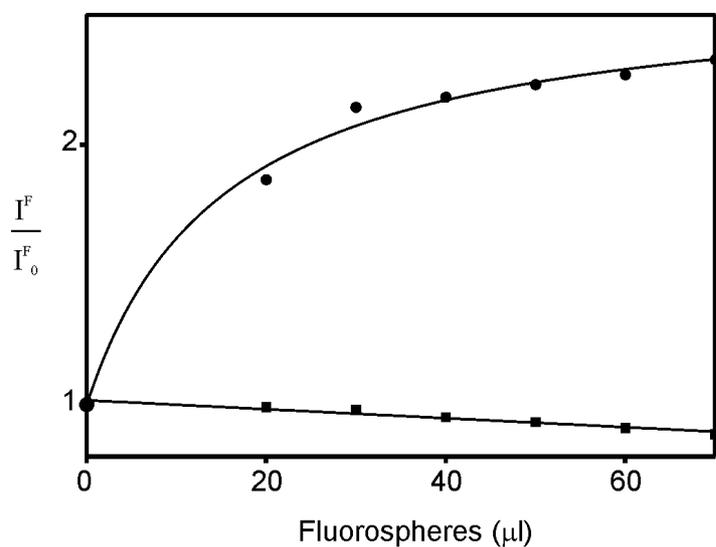


Abb. 162: I) Das BODIPY-Lumophor der Microspheres absorbiert bei 690nm und emittiert bei 720nm.

I) Energietransfer von den Ru^{2+} -Micellen **52** ($5\mu\text{M}$) auf den BODIPY-Emitter der Mikrospheres. Dazu wird die micellare Lösung **52** schrittweise mit einer Suspension der Carboxylat-funktionalisierten Fluorospheres titriert, die bei 720nm emittieren. Das System wird bei 468nm angeregt, wo die Fluorospheres nicht absorbieren; II) Lumineszenztitration der micellaren Lösung von **52** (5mM) mit den Fluorospheres ($\lambda_{\text{ex}} = 468$; $\lambda_{\text{em}} = 720\text{nm}$). Energietransfer von der micellaren Lösung (■) auf den längerwellig emittierenden Bodipy-Emitter der

**Microsphaeren (●); III) Der BODIPY-Emitter der Microsphaeren absorbiert bei 690nm und emittiert bei 720nm.
Der Versuch ist mit micellaren Lösungen 52 und 59 durchgeführt worden**

Der Energietransfer zeigt sich im Differenzspektrum (Abbildung 162 I) an der zunehmenden Fluoreszenz von Bodipy bei 720nm, welche mit einer abnehmenden Intensität der Ru²⁺-Lumineszenz einhergeht. Die Partikelfluoreszenz geht bei hoher Partikelkonzentration zur Sättigung über, wenn die Oberfläche der Aggregate belegt ist. Der obige Versuch ist mit **59** wiederholt worden. Es wird ebenfalls Resonanztransfer beobachtet.

5.22 Spektroskopische Eigenschaften anderer Ru²⁺-Amphiphile

Trotz erheblicher Energie, die eine mittelgroße, mehrschalige Micelle aus rund 140000 Amphiphilen absorbieren kann, haben die Versuche zum Energietransfer auf rotverschoben emittierende Akzeptoren gezeigt, daß der Energietransfer zwischen **52** und hinzugefügten Akzeptoren nur in einem Fall gut funktioniert hat (5.21.4). Wegen der verhältnismäßig niedrigen Φ_{Em} von **52** sind andere zweikettige Amphiphile (Typ II–VI) dargestellt worden. Dabei handelt es sich um echte Derivate des 2,2'-Bipyridins. An diesen Verbindungen soll geprüft werden, ob sich die photochemischen Eigenschaften des Chelats verbessern lassen, ohne die Fähigkeit zur Bildung mehrschaliger Micelle einzubüßen. Auf diesem Weg könnten stabile und intensiv lumineszierenden Materialien entstehen.

5.22.1 Amphiphil mit ortho-substituiertem Bipyridin (Typ II) **59**

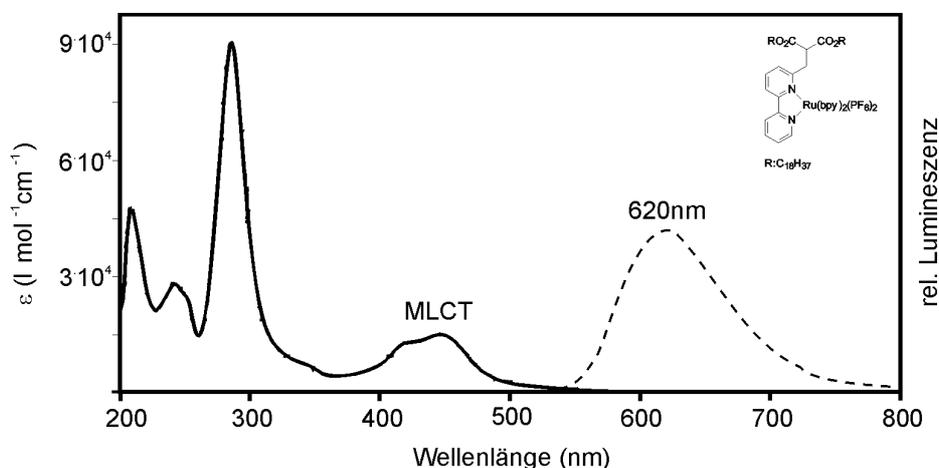


Abb. 163: Emissions- (-) und Absorptionsspektrum (--) der micellaren Lösung des Ru²⁺-Amphiphil **59** (Typ-II); $\lambda_{ex} = 468\text{nm}$

Bis(2,2'-bipyridin)(dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **59** ist der Ru²⁺-Komplex eines Bipyridinliganden, bei dem in ortho-Stellung ein sterisch anspruchsvoller Substituenten sitzt, der zu einer Verzerrung der oktaedrischen Komplexgeometrie führt. Dies führt zu einer verkürzten Lebensdauer im angeregten ³MLCT-Zustands, weil die Aktivierungsenergie für die Population kurzlebiger MC-Zustände aufgrund einer verringerten Ligandenfeldstabilisierung herabgesetzt ist. Aus den gleichen Gründen wie

bei Typ-I (sterischer Streß), sollte sich dieser Desaktivierungskanal in rigider Umgebung einschränken lassen. Deshalb sind micellare Lösungen hergestellt worden, welche ovale mehrschalige Micellen ($\varnothing = 0,02-0,25 \mu\text{m}$) enthalten, die im Gegensatz zu den Monomeren (in Acetonitril) lumineszieren können. Hier zeigt sich, daß der vermutete Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Lumineszenz und der Aggregation nichtlumineszierender Monomere zu multischaligen Aggregaten bestätigt wird, obwohl sich die Amphiphile **59** (Typ II) und **52** (Typ I) unterscheiden. Im Absorptionsspektrum der micellaren Lösung von **59** tritt das Maximum der MLCT-Absorption bei 447nm nebst einer Schulter bei 419nm auf.

5.22.2 Amphiphile mit dem 3,3'-substituierten Bipyridin-Ligand (Typ IV)

Anschließend bin ich zu 3,3'-substituierten Bipyridinliganden übergegangen, welche mit dem Phenanthrolin strukturell verwandt sind. Auf den ersten Blick erscheint das Dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) **31** vielversprechend, weil die Komplexbildung nicht (wie bei **62**) durch den α -ständigen Substituenten behindert wird. Außerdem sollte sich die höhere Symmetrie positiv auf die Ligandenfeldaufspaltung auswirken. Das hat sich als nicht zutreffend erwiesen, da die Donorstickstoffatome aufgrund sterischer Abstoßungen zwischen den Substituenten einen Diederwinkel bilden. Das wiederum vermindert die σ -Donor-Kapazität des Liganden und bewirkt eine Absenkung der MC-Niveaus (s.Theorie), was zu Lasten der Lumineszenzausbeute geht. Beim Dioctadecylderivat **52** beträgt sie $\Phi_{\text{Em}}=2,1 \cdot 10^{-3}$, bzw. 5,3% im Vergleich zum $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Andererseits machen die beiden Estergruppen den Liganden zum π -Akzeptor, was eine markante Rotverschiebung von Absorption und Emission des MLCT-Übergangs zur Folge hat (Theorie). Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von 2,2'-Bipyridin und **31** kommen in einer besonders weitläufigen MLCT-Bande zum Ausdruck, die aus den Komponenten $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi(\text{bpy})^*$ und $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi[(\text{RO}_2\text{C})_2\text{bpy}]^*$ besteht. Bei der Aggregation wird die MLCT-Absorption abermals verbreitert und von 530nm (homogene Lösung in Methylenchlorid) bis nach 600nm ausdehnt.

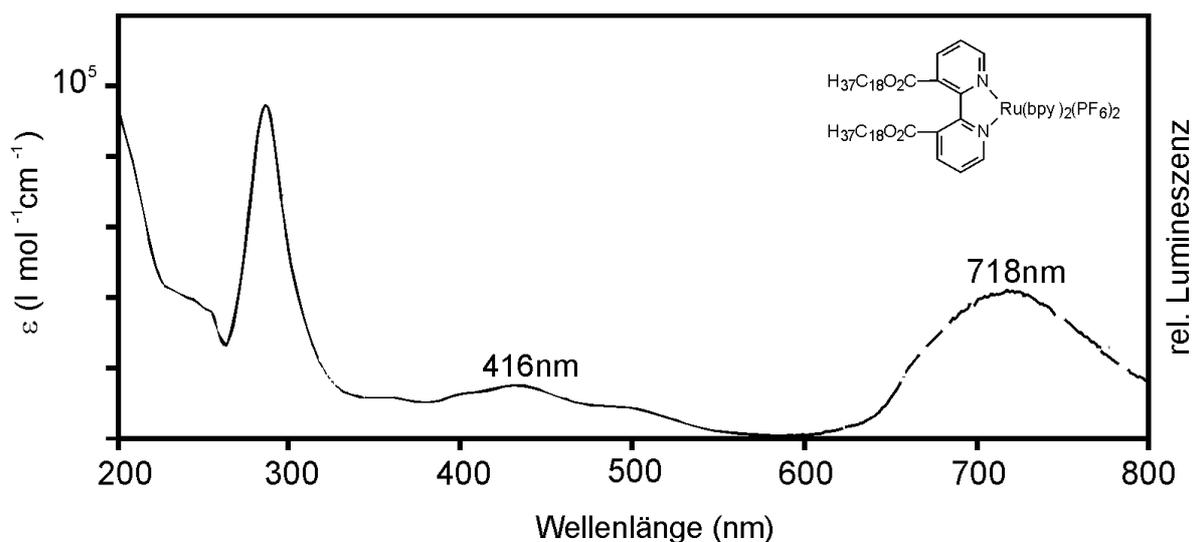


Abb. 164: Emission und Absorption von Ru^{2+} -Komplexen des in 3,3'-substituierten Bipyridins (Typ-IV) **31**

Da sich der N,N-Diederwinkel in **31** und **32** nachteilig auf die Stabilität und Lumineszenzausbeute ausgewirkt, bin ich nun wieder zu einem monosubstituierten Bipyridin übergegangen. Wie bereits beschrieben, hat die Umesterung von 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonylaminomalonestern zu einem Amphiphil **60** mit nur einer Octadecylkette geführt. Bis(2,2'-bipyridin)(octadecyl [(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)- amino] acetat)-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **60** ist micellar wie monomer sehr schlecht löslich. Beim Mikroskopieren der wässrigen Suspension werden keine mehrschaligen Micellen gefunden. Die Restemission der Suspension geht hauptsächlich auf suspendierte blättchenartige Kristallite zurück. Eine kritische micellare Konzentration existiert in Wasser nicht.

5.22.3 Amphiphil mit N'-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid-Ligand (Typ V) **63**

Beim Bis(2,2'-bipyridin) (N-(N,N-dioctadecyl-1,2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid) ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63** wird der Öffnungswinkel durch den Substituenten nicht beeinträchtigt. Sowohl die monomere Lösung, als auch die wäßrigen Suspension der mehrschaligen Kolloide ($\varnothing = 120\text{-}800\text{nm}$) zeigt eine intensive Lumineszenz. In wäßriger Suspension beträgt die rel. Lumineszenzausbeute 62,3% des Wertes vom $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\Phi_{\text{Em}}=0,025$). In monomerer Lösung ist sie etwa gleich hoch wie bei der Stammverbindung. Im Gegensatz zu Zeolitheinschlüssen des $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ist die Quantenausbeute der kolloidalen Lösung geringer als bei den Monomere. [11a-c] Das Quenching der micellaren Lösung mit Methylviologen ist bei **63** weniger effizient als bei **52** ($((\frac{\Delta I}{I_0})_{\text{max}} = 22\%$)).

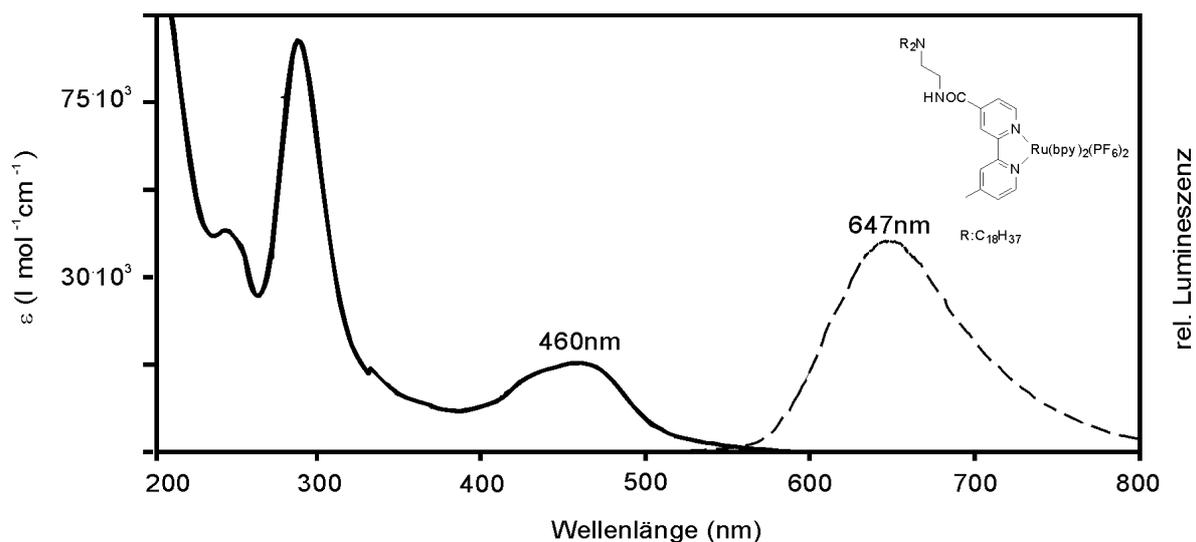


Abb. 165: Absorptionsspektrum von Bis(2,2'-bipyridin) (N-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid) ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63**