

4.2 Porphyrin in hydrophilisierten Methylenchlorid Tropfen

Auch die in Kapitel 4.1 dargestellten Komplexe [(47),(33),(30)] wurden bezüglich ihrer Eignung, Porphyrine zu lösen, untersucht, denn die TEM-Bilder suggerierten aufgrund der fehlenden Membranstruktur der Aggregate eine erhöhte Fluidität. Das UV-Spektrum nach Beschallung einer wässrigen Lösung des Ru-Amphiphils (47) (Abb.:35) mit dem Magnesiumporphyrin (46) (Abb.:45) zeigte überraschenderweise statt der charakteristischen Soretbande bei 429 nm eine aufgespaltene Bande mit Maxima bei 393 nm und 444 nm. (Abb.:35)

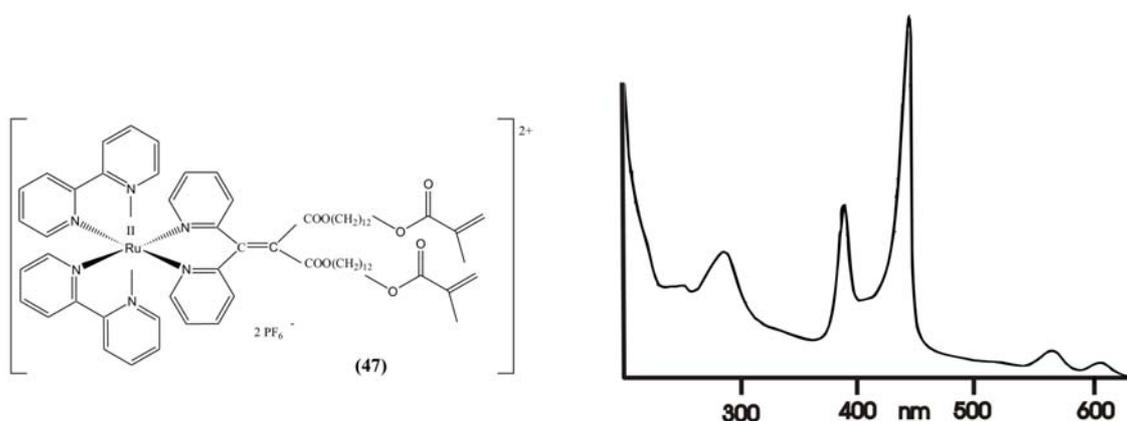


Abbildung 35: UV-Spektrum des Magnesiumporphyrins nach Beschallung mit dem Ruthenium-Amphiphil (47) in Wasser.

Ursache für die Aufspaltung der Soretbande ist der Excitoneneffekt. (siehe Kapitel 4.4). Dieser wird nur bei Aggregaten von Farbstoffen beobachtet, nicht aber in Lösungen von Monomeren. Dieser Befund war überraschend.

Allgemein wurde bisher nur beobachtet, dass Porphyrine in Micellen oder Vesikeln als Monomere gelöst werden^{1,2}. In unserem Fall stellte sich heraus, dass die Art der Probenpräparation ausschlaggebend für die Bildung micellarer Oligomere ist. Im allgemeinen wurde bisher das Porphyrin vor dem Beschallen im Rollrandglas in Methylenchlorid gelöst. Das Lösungsmittel wurde langsam abrotiert, so dass sich ein feiner Porphyrinfilm am Gefäßboden bildete. Diese Prozedur verhindert, dass sich Kristallite bilden. Daraufhin wurde

¹.Smith,K.M., "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam,1975,889

² Falk,J.E., "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam,1964,239

eine bereits beschallte micellare Lösung des jeweiligen Amphiphils zugegeben und nochmals fünf Minuten zusammen beschallt. Bei dieser Art der Präparation wurden ausschließlich Spektren mit den typischen Monomerensoretbanden, ohne Aufspaltung detektiert. (siehe Abb.:36) Durch die Beschallung wurden offensichtlich aus dem Porphyrinfilm einzelne Moleküle herausgelöst und in der Micelle eingelagert. Die analog präparierten Proben mit micellaren Lösungen von Rutheniumkomplexen ergaben ebenfalls Monomeren- Spektren.

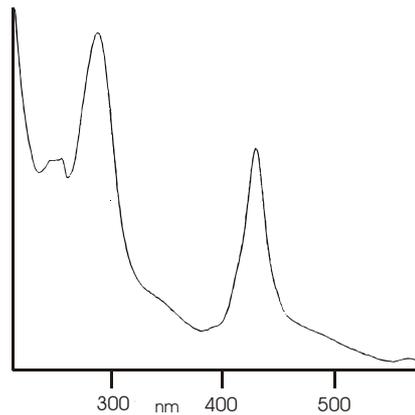


Abbildung 36: UV-Spektrum des Magnesiumporphyrinfilms nach Beschallung mit Ru-C18 in Milli-Q-Wasser ohne Zugabe von Methylenchlorid. Die Soretbande des Monomeren liegt bei 429 nm.

Löste man das Magnesiumporphyrin jedoch vorher in Methylenchlorid und beschallte es in diesem zusammen mit einer wässrigen micellaren Lösung eines Ruthenium-Amphiphils, (Abb.:37) so resultierten ausschließlich Porphyrinspektren mit aufgespaltenen Soretbanden. (Das Konzentrationsverhältnis von Ruthenium-Amphiphil / Magnesium-Porphyrin war 1:1.)

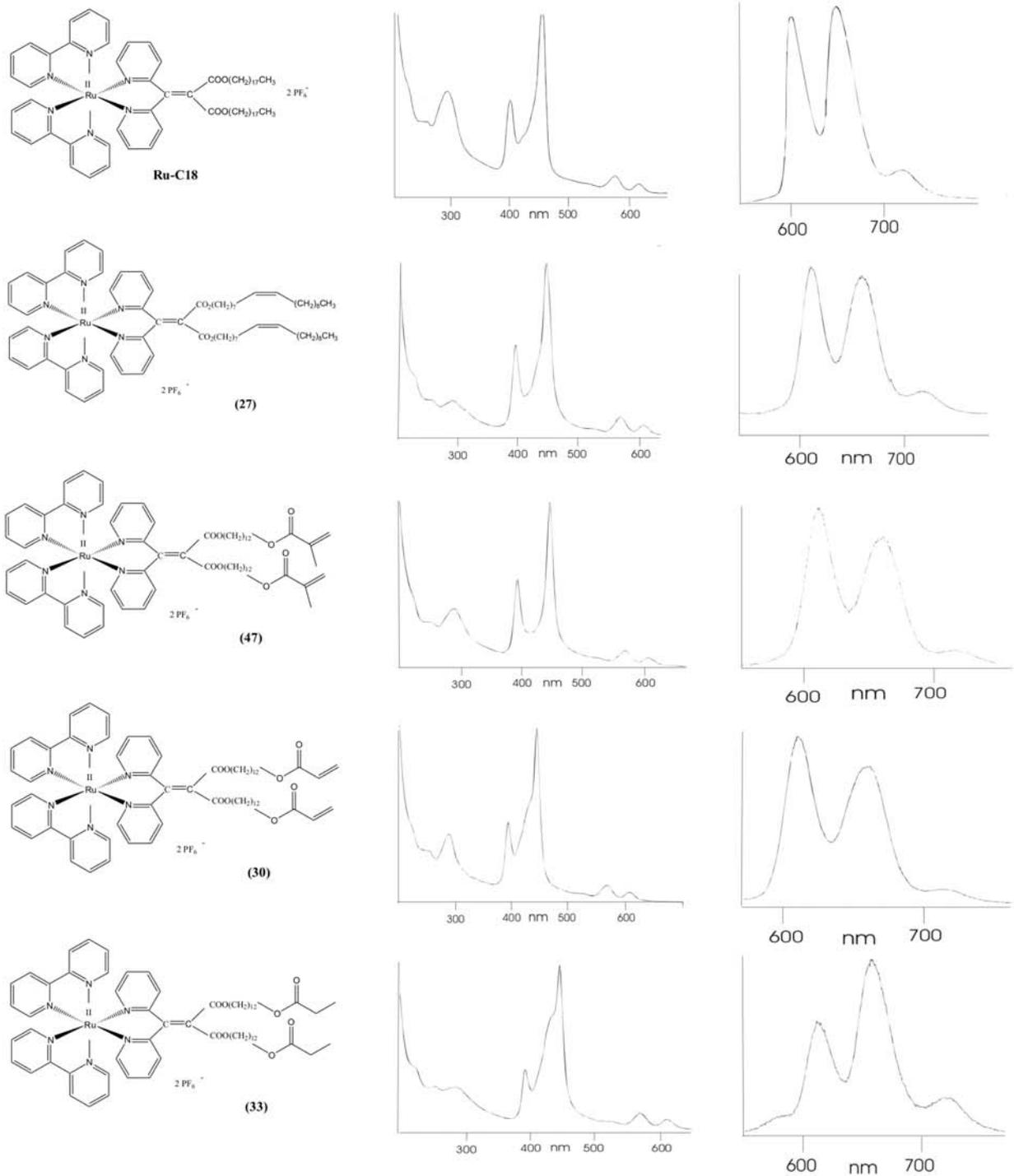


Abbildung 37: Übersicht der UV-Spektren (mittlere Spalte) und der Fluoreszenz-Spektren (rechte Spalte) der untersuchten Rutheniumkomplexe.
 Die UV-Bande bei 289 nm ist die LC-(Ligand-ChargeTransfer) Bande der Bipyridinliganden.
 Die Schultern bei 429 nm in den UV-Spektren der Verbindungen (30) und (33) stammen von monomer gelöstem Porphyrin.

Methylenchlorid ist sowohl ein sehr gutes Lösungsmittel für Porphyrine wie auch für die Ruthenium-Komplexe. Das Methylenchlorid eignet sich also dazu, im Zusammenhang mit

Amphiphilen wasserunlösliches Porphyrin in eine hydrophobe Micelle zu bringen. Vergleichbar wie auch Detergenzien Fetttropfen wasserlöslich machen.

Das Methylenchlorid zerstört die bereits vorhandene Struktur der Ruthenium-Micelle, (nachdem das Ruthenium-Amphiphil bereits separat in Wasser beschallt wurde). Die Amphiphile arrangieren sich mit ihren hydrophoben Alkylketten in den Methylenchlorid Tropfen (Abb.:38), während die polaren Kopfgruppen an der Oberfläche des Tropfen, diesen als Mikroemulsion in Wasser löslich machen. Die Porphyrine im Inneren der Methylenchloridtröpfchen liegen in einer sehr hohen Zahl vor, ca. $2 \cdot 10^6$ Porphyrine pro $1 \mu\text{m}$ Tropfen. Die Konzentration des Porphyrins in 0,3 ml eingesetztem Methylenchlorid betrug $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

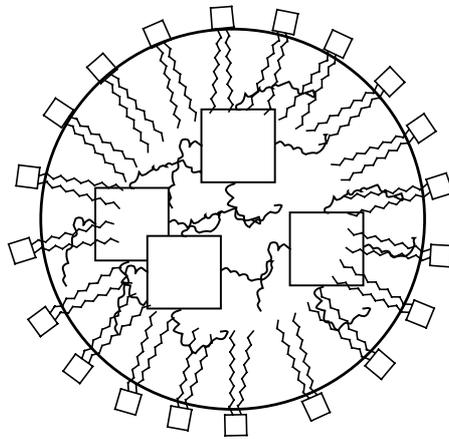


Abbildung 38: Modell eines Methylenchloridtröpfchens mit im Inneren gelösten Porphyrinen und an der Oberfläche eingelagerten Ruthenium-Amphiphilen.

Im Fall der Ru-C18-Komplexe, die mehrschalige Micelle bilden, bilden sich während des Verdampfens des Methylenchlorids die Amphiphil-Doppelschichten wieder aus. Die Porphyrine lagern sich an den ordnenden Grenzflächen der Doppelschichten zu zwei-dimensionalen Aggregaten zusammen. Anders verhält es sich bei den ungesättigten Amphiphilen (47), (33) und (30) (Abb.:34), welche nach dem Beschallen unstrukturierte Tropfen bilden. Hier bilden die Ruthenium-Amphiphile keine sichtbaren Doppelschichten. Wir gehen davon aus, dass sie weitgehend ungeordnet vorliegen. Die Alkylketten sind darin ähnlich wie beim Petrolether kein besonders gutes Lösungsmittel für die Porphyrine. Diese diffundieren deshalb zur Oberfläche des Tropfens und lagern sich an der Grenzfläche zwischen dem Tropfen und dem umgebenden Wasser an. Es kommt schließlich zur Bildung lateraler Aggregate mit Excitonenaufspaltung.

Daraufhin wurden alle Rutheniumbipyridyl-Komplexe unter den oben beschriebenen Präparationsbedingungen mit dem Magnesiumporphyrin (**46**) beschallt. Alle UV-Spektren (Abb.:37) zeigen eine Aufspaltung der Soretbande. Die Lage der Q-Banden verändert sich im Vergleich zum Monomeren-Spektrum nicht, und es tauchen auch jenseits von 600 nm keine neuen Q-Banden auf. Die Fluoreszenzspektren weisen statt der für monomere Porphyrine charakteristischen Doppelbande (Maxima bei 615 nm und 665 nm, Intensitätsverhältnis 2:1) eine Dreifachbande mit Maxima bei 610, 660 und 720 nm auf. (Abb.:37) Die Fluoreszenzbande bei 720 nm ist ungewöhnlich. Brun und Harriman beschreiben zwar ebenfalls eine dritte Fluoreszenzbande bei 720 nm, dabei handelt es sich allerdings nicht um ein Aggregatspektrum, sondern um das Fluoreszenzspektrum eines monomeren Zink-octaethylporphyrins.³ Um den Ursprung der 720 nm Bande aufzuklären wurden Fluoreszenz-Anregungsspektren gemessen. Es wurde jeweils in die Maxima der drei Fluoreszenzbanden eingestrahlt und alle resultierenden Anregungsspektren stimmen vollständig mit dem UV-Spektrum überein. Dies zeigte, dass auch die 720 nm Bande aus der Aggregat-Fluoreszenz resultierte und nicht durch Spuren von Monomeren erzeugt wurde.

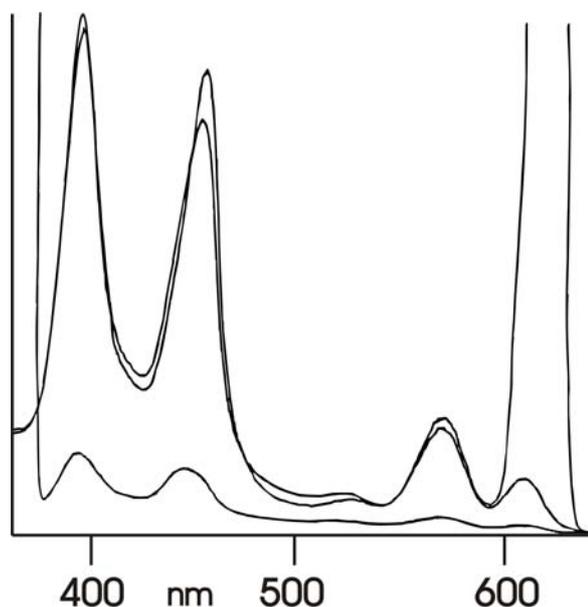


Abbildung 39: Anregungsspektren des Porphyrinaggregats in RU-C18 Micellen. Die drei übereinandergelagerten Spektren resultieren aus den Anregungen der Fluoreszenzbanden bei 610 nm, 660 nm und 720 nm.

³ Brun, A.M., Harriman, A., Dynamics and mechanisms of photoinduced transfer and related phenomena, 1992 Elsevier Science Publishers B.V.