

4.5 Lokalisierung der Porphyrinaggregate

Aus den experimentellen Befunden ergibt sich folgende zusätzliche Frage :

Wo lagern sich die Magnesiumporphyrin-Aggregate in der starren multischaligen Micelle Ru-C18 ein ?

1) Anlagerung auf der Micellenoberfläche

Geht man von der Möglichkeit aus, dass der Methylenchloridtropfen schon verdampft ist bevor der Transport des Porphyrins in die Micelle erfolgt ist, dann würde sich das Aggregat außen an der Micellenoberfläche anlagern.

2) Einlagerung in der Kernregion der Micelle

Nimmt man an, dass der Methylenchloridtropfen das Aggregat in die Micelle transportiert und dann erst verdampft, sollte die Einlagerung des großen Aggregats zu einer Störung der Schalenstruktur führen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen konnten zeigen, dass Ru-C18 zusammen mit Magnesiumporphyrin beschallt, identische Micellen bildet wie das reine beschallte Ru-C18.

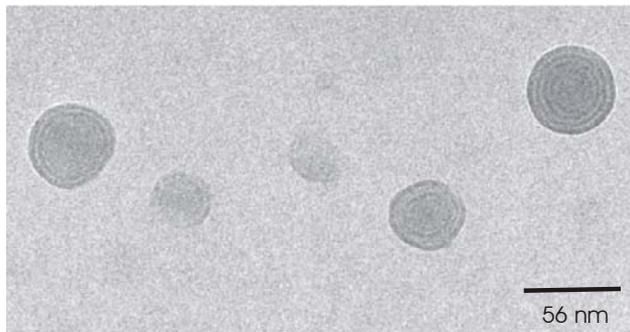


Abbildung 56: Ru-C18 mit Magnesiumporphyrin (gelöst in Methylenchlorid) im Verhältnis 10:1 in Wasser beschallt.

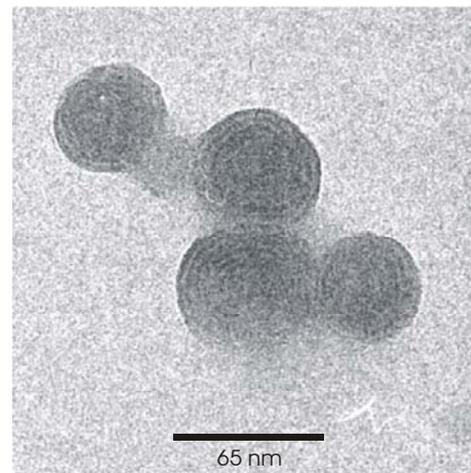


Abbildung 57: Ru-C18 mit Magnesiumporphyrin (gelöst in Methylenchlorid) im Verhältnis 10:1 in Wasser beschallt.

Es konnte keine Aufweitung der Schalen festgestellt werden, was ein Indiz für eine Einlagerung von Aggregaten gewesen wäre. TEM- Bilder zeigen, dass nur wenige der multischaligen Micellen bis ins Innerste durchstrukturiert sind. Daher lag die Vermutung nahe dass die Porphyrinaggregate durch das Methylenchlorid in das weniger geordnete Innere

transportiert werden, wo sie zwischen die statistisch angeordneten Ruthenium-Amphiphile eingelagert werden.

3) Einlagerung in eine äußere Alkylschicht

Die Spektren der beschallten Lösungen von DODAB zusammen mit dem Magnesiumporphyrin zeigten ebenfalls eine Aufspaltung der UV-Soretbande. DODAB ist das einzige in dieser Arbeit untersuchte System, welches bei Beschallung Vesikel ausbildet. Das Porphyrin kann in diesem Fall nur in der Doppelschichtmembran eingelagert sein, da das Innere der Vesikel mit Wasser gefüllt ist.

Die UV-Bande zeigt das gleiche Aufspaltungsmuster wie jene der micellaren Systeme (speziell Ru-C18). Dies legt die Schlußfolgerung nahe, dass die Aggregate jeweils in analogen Regionen der beschallten Systeme eingelagert sind. Der Vesikeldoppelschicht vergleichbar wäre die äußere Alkylschicht der mulitschaligen Ru-C18 Micelle. Daher gibt dieses Experiment Anlaß zu der Vermutung die Porphyrinaggregate könnten sich dort eingelagert haben.

Um Aufschluss über den Ort der Porphyrinaggregate zu erhalten wurde ein Experiment zur Löschung der Porphyrinfluoreszenz mit Methylviologen durchgeführt.*^{xliii}

**Die Emission von Strahlung kann durch bimolekulare Desaktivierungsmechanismen, bei denen die Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes übertragen wird, unterdrückt werden. Dies ist einer der Löschmechanismen der Fluoreszenz.*

Zwischen wasserlöslichen Tetraphenylporphyrinen (ZnTPP Derivaten) und Methylviologen (MV^{2+} , N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumkation) kann ein lichtinduzierter Elektronentransfer stattfinden. Das ist eines der am häufigsten verwendeten Modellsysteme für die Erforschung von artifizierlicher Photosynthese. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff durch das Methylviologen Kationradikal ($MV^{\cdot+}$) (und unter Zusatz von Katalysatoren) thermodynamisch möglich ist.^{xliv,xlv,xlvi,xlvii}

Für die drei möglichen Einlagerungsorte wären unterschiedliche Ergebnisse des Löschexperiments zu erwarten.

^{xliii} Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle, VCH Verlag, Martin Klessinger

^{xliv} Aota, H., Araki, S., Morishima, Y., Kamachi, M., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4090

^{xlv} Arnon, D.L., Mitsui, A., Paneque, A., *Science*, **1961**, 134, 1425

^{xlvi} Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, 478-85

^{xlvii} Rougee, M., Ebbesen, T., Ghetti, F., Bensasson, R. V., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 4404

a) Anlagerung auf der Micellenoberfläche

Ein außen liegendes Porphyrinaggregat sollte am leichtesten zu löschen sein. Allerdings ist eine genaue Vorhersage der Löschkurve nicht möglich solange die Eigenschaften des Aggregats nicht genauer bekannt sind.

b) Einlagerung in der Kernregion

Die Fluoreszenz sollte in diesem Fall nicht gelöscht werden können. Es sei denn, man nimmt an, die Rutheniumbipyridin-Amphiphile würden die Energie vom angeregten Porphyrin bis zur äußersten Rutheniumschicht weiterleiten, und von dort würde eine Ladungsübertragung vom Ruthenium auf das Methylviologen erfolgen. Diese Möglichkeit kann weitgehend ausgeschlossen werden. Ein solcher Energietransfer wäre nur dann möglich, wenn die Fluoreszenzbande des Porphyrins in ihrer energetischen Lage mit der Absorptionsbande (MLCT) des Ruthenium-Komplexes überlappen würde. Dies ist nicht der Fall. Die drei Fluoreszenzbanden liegen zwischen 610 nm und 720 nm, während die breite MLCT-Bande des Ruthenium-Komplexes ihr Maximum bei 460 nm hat. (In den UV-Spektren Abb.:37 ist die niedrige MLCT-Bande nicht sichtbar, da sie vollständig von der Soretbande des Porphyrins überlagert wird.)

Es besteht zum Zweiten die Möglichkeit, dass das Methylviologen in die Micelle diffundiert und auf diese Weise die Fluoreszenz, von im Inneren eingelagerten Porphyrinen löschen kann. Hurst et al.^{xlviii} beschreibt beispielsweise photostimulierte Viologendiffusion durch eine Vesikeldoppelschicht. Das Vorliegen von zahlreichen Doppelschichten, durch die eine schnelle Diffusion erfolgen müsste, macht diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich. Außerdem sollte die Abstoßung durch die positiven Ladungen im Viologen und im Ruthenium-Komplex den Transfer stark behindern.

c) Einlagerung in eine äußere Alkylschicht

Hier wäre eine Abnahme der Fluoreszenz zu erwarten, wenn der Abstand zwischen dem Aggregat und dem Methylviologen einen Elektronentransfer durch Tunneln ermöglicht. In diesem Fall wäre bei einer Stern-Volmer Auftragung (hierbei wird die reziproke Intensität der Fluoreszenz gegen die Quencherkonzentration aufgetragen) eine Sättigung zu erwarten. Das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung wird bestimmt durch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Konkurrenzprozesse Fluoreszenz, Internal Conversion, Intersystem Crossing. Je grösser der Abstand zwischen dem Porphyrin

^{xlviii} Hurst, J.K., Lee, Y.C., Grätzel, M., J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 7048

und dem Viologen ist, desto langsamer verläuft der Elektronentransfer, d.h die maximale Löschung ist durch die Länge der Tunnelstrecke gegeben.

Das Experiment ergab Folgendes: Beim Löschversuch mit drei Äquivalenten Methylviologen nahm die Intensität der Fluoreszenz um 7 % ab.

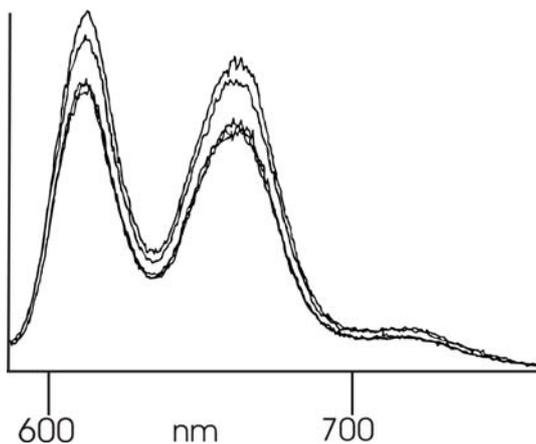


Abbildung 58: Die oberste Fluoreszenzkurve entspricht Ru-C18 beschallt mit Magnesiumporphyrin (im Verhältnis 1:1) ohne Zugabe von Methylviologen. Die weiteren Kurven zeigen in abnehmender Intensität das System nach Zugabe von drei-, zwanzig-, hundert- und zweihundert Äquivalenten Methylviologen. (Die letzten drei Kurven überlagern sich.)

Bei Zugabe von zwanzig Äquivalenten resultierte eine Intensitätsabnahme von 20%. Dies war die maximal zu erreichende Löschung. Zugabe von weiteren Äquivalenten ergab keine Veränderung. Das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung ist so gering, dass man keine eindeutigen Schlussfolgerungen daraus ziehen kann. Die wahrscheinlichste Interpretation ist, dass ein grosser Anteil der Aggregate im Inneren der Micelle gelöst ist. Die geringfügige Löschung kann entweder durch Diffusion des Methylviologens und Löschung außen liegender Aggregate oder durch Energietransfer [(siehe : b)] erklärt werden.