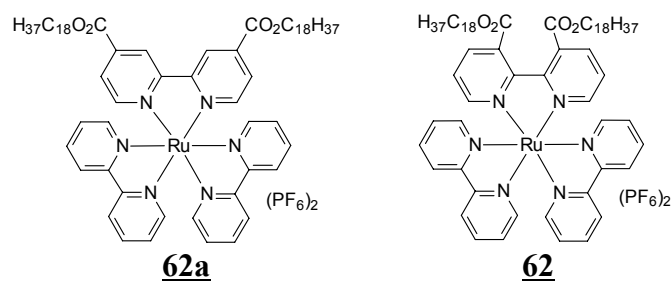


8. Diskussion und Zusammenfassung

8.1 Diskussion

Die Photophysik von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und seinen Derivaten ist gründlich erforscht und in der Literatur ausführlich diskutiert worden. [5] Amphiphile Ruthenium(II)-Komplexe wurden ebenfalls beschrieben. Es handelte sich dabei um Derivate mit lankettigen Resten in 4,4'-Stellung am 2,2'-Bipyridinliganden (z.B. **62a**). Auf dem Langmuir Trog sind davon Monofilme hergestellt worden. In Gegenwart von PF_6^- - oder ClO_4^- -Ionen, wurden dichte, stark lumineszierende Monoschichtmembranen erhalten. Aggregate im Volumenwasser wurden nicht gefunden. [14a-c,15]



Vermutlich sind Ru^{2+} -Amphiphile mit Resten in 4,4'-Stellung des Bipyridinliganden (z.B. **62a**) dafür nicht geeignet. [14b] **62a** ergibt keine stabile Doppelschichtmembran, die genug Krümmung besitzt, um sphärische Aggregaten zu bilden. Im Gegensatz dazu aggregieren die zweikettigen Ru^{2+} -Amphiphile aus dieser Arbeit zu lumineszierenden Kolloiden (so auch **62**). Wie der Vergleich von Isomer **62** und **62a** zeigt, kommt dafür eigentlich nur der unterschiedliche Abstand zwischen den Ketten als Ursache in Frage. Dieser Abstand ist bei meinen Amphiphilen immer kleiner als 5Å, was die Bildung von stabilen, interdigitierten Doppelschichtmembranen ermöglicht. Solche interdigitierten Doppelschichten treten bei klassischen Amphiphilen mit zwei langen Ketten (z.B. bei Phospholipiden) nicht auf, weil die Kopfgruppen zu klein sind. Benachbarte $\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2$ -Kopfgruppen von Phospholipiden wären in einer interdigitierten Doppelschicht zu weit voneinander entfernt, um die Krümmung für eine Vesikel zu erzeugen. Bei komplexen Amphiphilen sind die Kopfgruppen besonders groß. Hier sind Größe, Ladung und Gegenionen der Kopfgruppe dominierend. Die Micellenbildung funktioniert nur mit dem Dihexafluorophosphat und nicht mit dem Dichlorid. Antibindende Hydratationskräfte sind keine notwendige Voraussetzung für die Bildung der Micellen. Beim Eintrocknen findet keine Umlagerung zu planaren Kristallebenen statt. Das Zentralion ist im Prinzip ebenfalls austauschbar. Zweikettige Pd^{2+} -Amphiphile bilden die gleichen

mehrschaligen Micellen wie die Ru²⁺-Analoge. Die Pd-Micellen sind katalytisch aktiv. Bei einer TEM-Untersuchung der kolloidalen Ru²⁺-Amphiphile werden mehrschalige Kugeln mit interdigitierten, hydrophoben Schichten detektiert. Hierbei handelt es sich um keine Vesikel - wie ursprünglich gewollt - die über ein wäßriges Innenvolumen verfügen, das durch eine photoaktive Membran vom Volumenwasser getrennt ist, sondern um mehrschalige Micellen. Mehrschalige Micellen sind ein Novum der supramolekularen Chemie. Normale Micellen sind kleinstmögliche, kugelförmige Doppelschichten, die viel zu kurzlebig sind, als daß sich weitere Membranen auflagern ließen. Das außergewöhnliche Verhalten der komplexen, doppelkettigen Amphiphile beruht auf der Größe ihrer Kopfgruppen (I) und der geringen Wasserlöslichkeit des Dihexafluorophosphats (II). Die PF₆⁻-Ionen verleihen den benachbarten Kopfgruppen einen starken Zusammenhalt. Ebenfalls einmalig für Micellen sind die angenommenen Rücken-an-Rücken-Van-der-Waals-Wechselwirkungen (III). Diese Wechselwirkungen führen zur Dimerenbildung. Die Ru²⁺/Ru²⁺-Dimere der gegenüberliegenden Kopfgruppen ermöglichen eine Bildung von mehrschaligen Ru²⁺-Micellen. Sie sind besonders groß und stabil, außerdem zeigen sie eine intensive Lumineszenz: Ru²⁺-Micellen lumineszieren auch dann, wenn es die Monomeren in Chloroform nicht tun. Der Grund dafür ist ein sterischer Streß [11c], welcher von der Micelle auf angeregte Moleküle ausgeübt wird. Er sorgt dafür, daß antibindende π^* -Orbitale, die an der strahlungslosen Desaktivierung des Monomers beteiligt sind, durch die eingeschränkte Elongation der Komplexbindung energetisch angehoben werden. Lumineszenzausbeute und Lebensdauer des angeregten Zustands nehmen dadurch drastisch zu.

8.2 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit sind 2,2'-Dipyridin- und 2,2'-Bipyridin-Liganden mit zwei parallelen Oligomethylenketten synthetisiert worden, die sich in einem Abstand von 3-5A voneinander befinden. Os²⁺-Amphiphil **57**, **58** und das Pd²⁺-Amphiphil **65** wurden ebenfalls synthetisiert.

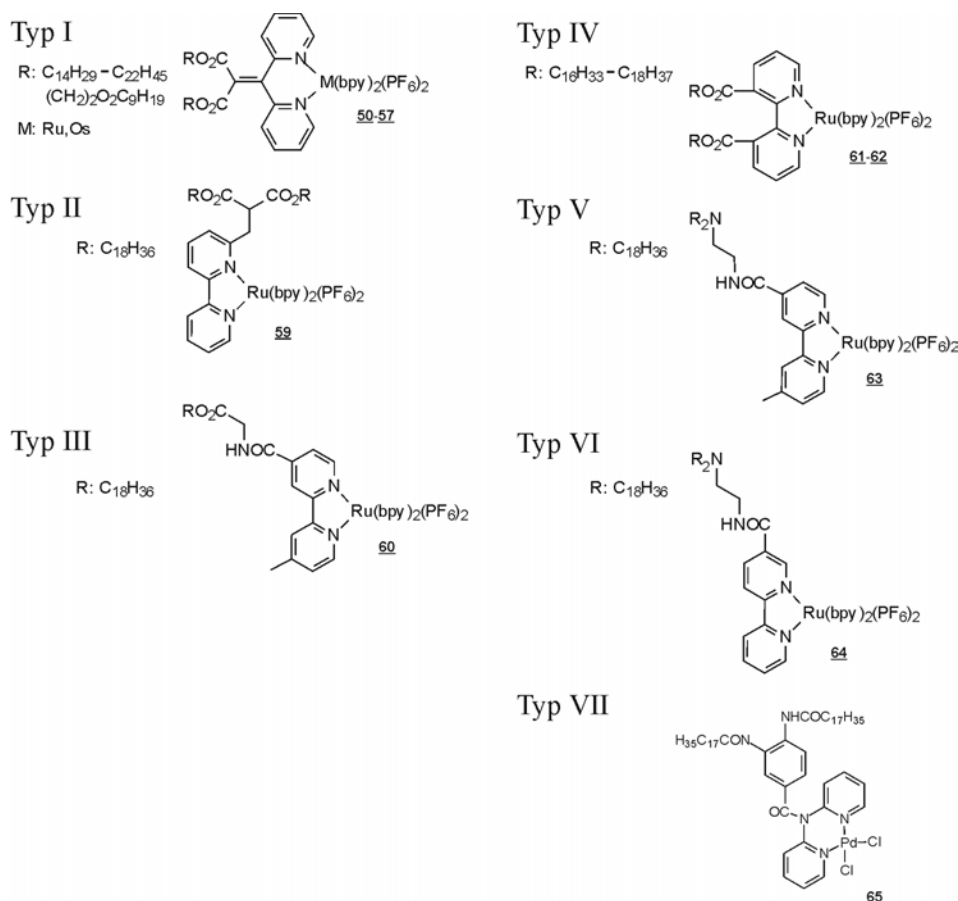


Abb. 187: In dieser Arbeit sind amphiphile Metallkomplexen vom Typ I-VII beschrieben

Die Ru²⁺-Amphiphile des ersten Typs sind Ester der [2,2'-Di(pyridin-2-yl)methylen]malonsäure **41** mit C₁₆-, C₁₈-, C₂₀- und C₂₂-Resten. Außerdem sind Derivate mit Methacryl- und Xanthogenylgruppen **50-56** synthetisiert worden. Die übrigen Ru²⁺-Amphiphile (Typ II-VI) leiten sich vom 2,2'-Bipyridin ab. Die Komplexe sind als Dihexafluorophosphate gefällt und durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt worden. Lösungen besitzen ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit breiter Charge-Transfer Bande (MLCT-Bande). Bei Typ I (z.B. **52**) betrifft der lichtinduzierte Ladungstransfer zwischen Ru²⁺ und Pyridin bevorzugt den malonatverknüpften π -Akzeptor-Liganden, was durch den Vergleich von Absorptionsspektren gezeigt worden ist. Sein Reduktionspotential ist um etwa 400mV weniger negativ als beim 2,2'-Bipyridin. Im

Gegensatz zur Lösung in Chloroform, luminesziert die wäßrige Suspension, und zwar mit einer Intensität von 30-150 % des symmetrischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in Wasser. Die intensive Lumineszenz von kolloidalen Lösungen, welche nach der Ultraschallbehandlung der amphiphilen Ester in Wasser auftritt, wird auf Aggregation und den sterischen Streß in einer rigiden Umgebung zurückgeführt. Durch Einlagerung in fluide Vesikel oder Micellen geht die Emission der Aggregate wieder verloren. Bei der TEM-Untersuchung der micellaren Lösungen werden für alle synthetisierten, zweikettigen Ru^{2+} -Amphiphilen mit PF_6^- -Gegenionen mehrschalige, kugelförmige Kolloide ohne inneres Wasservolumen gefunden. Die festen, zwiebelartigen Kugeln, welche vollständig mit interdigitierten Doppelschichten ausgefüllt sind, haben den Charakter fester, sphärischer Micellen und nicht von Vesikeln. Kopfgruppenschichten bestehen aus Ru^{2+} -Doppelschichten von entgegengesetzten Ru^{2+} -Amphiphilen. Die Alkylketten der gegenüberliegenden, kammartigen Amphiphile bilden interdigitierte Doppelschichten aus. Durch verschiedene wasser- oder membranlösliche, redoxaktive Lumineszenzquencher läßt sich die Emission von **52** um 30-50 % löschen. Der Mittelwert beträgt 40% und ist deutlich größer als das Zahlenverhältnis von äußeren zu inneren Ru^{2+} -Ionen einer mittelgroßen, zehnschaligen Micelle. Durch oxidative Lumineszenzlöschung der Micellen unterschiedlicher Kettenlängen (Typ I: C_{14} - C_{22}) ist gezeigt worden, daß die Lumineszenz des C_{18} -Derivates **52** am stärksten gelöscht wird, weil ein Energietransfer aus inneren Schalen auftritt.

Monofilme von Typ I sind an der Filmwaage untersucht worden. Für das Dioctadecylderivat **52** wird ein molekularer Flächenbedarf von ca. 85 \AA^2 gefunden, was in etwa zu einem Durchmesser von 11,5 \AA pro Kopfgruppe paßt, welcher aus der TEM-Untersuchung stammt. In der Suspension des Hexadecylesters **51** werden ebenfalls mehrschalige Micellen gefunden. Diese kollabieren beim Transfer auf Gold-, Glimmer- und Siliciumunterflächen und lagern sich dabei in ebene Doppelschichten um. Bei der AFM-Untersuchung werden verschiedene Arrangements nachgewiesen. Auf einer Graphitunterfläche liegen die Ru^{2+} -Kopfgruppen und Alkylketten flach auf der Oberfläche, wo sie sich im direkten Kontakt mit dem Substrat befinden. Auf Glimmer- und Silicium-Unterflächen werden ausschließlich aufrechtstehende, interdigitierte Doppelschichten gefunden. Bei einer Self-Assembly-Prozedur, die zur Bildung von Dodecylsilanfilmen auf Silicium dient, werden Filme mit Rissen und Brüchen erzeugt, was zur Bildung unregelmäßiger Doppel- und Dreifachschichten von **51** führt. Auf einem weicheren Polyethylenfilm oder einer Octadecylthiol-Monoschicht auf Gold sind die Micellen beständig. C_{18} - und C_{22} -Micellen sind auf den meisten Unterflächen wesentlich stabiler. C_{14} -Micellen werden auf allen Unterflächen reorganisiert. Die sphärischen Micellen des

Dioctadecylderivates **52** können aus der Wasserphase isoliert werden. Sie sind – wie durch Kraftmikroskopie gezeigt worden ist – auf Glimmer- oder Goldoberfläche in fester Form tagelang stabil. Bei der Ultraschallbehandlung von Bis(2,2'-bipyridin) {di[methacryloxydodecyl] di(pyridin-2-yl)methylenmalonat} ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **55** wird eine lumineszierende Mikroemulsion sphärischer Tröpfchen gefunden, in die man Porphyrine und Bixine eingelagern kann. Emulsionen aus Bixin und **55** lassen sich mit sichtbarem Licht zu stabilen Ru^{2+} -Kolloiden polymerisieren. Bei der Einlagerung von hydrophoben Zinn(IV)- und Zink(II)-Chelaten des Tetraundecenyloxyphenylporphyrins in die Mikroemulsion von **55** tritt Redoxquenching auf. In einer gemischten kolloidalen Lösung von **52** (micellare Lösung) und dem "Fluorospher" (käufliches Kolloid, das mit Carboxylatgruppen funktionalisiert ist und den Fluoreszenzfarbstoff BODIPY enthält) wird eine Energietransfer (Antennen-Effekt) von **52** ($\lambda_{\text{abs}} = 468 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$) auf BODIPY ($\lambda_{\text{abs}} = 650 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 750 \text{ nm}$) beobachtet. Bei der Ultraschallbehandlung der Os^{2+} -Amphiphile in Wasser werden Mikroemulsionen erhalten, die sich durch gemeinsame Beschallung mit einem Ru^{2+} -Amphiphil (1:1) in gemischte, mehrschalige Micellen überführen lassen. Die Pd^{2+} -Amphiphile [3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid] dichloro palladium(II) **65** und Dichloro {dioctadecyl-2-[di(pyridin-2-yl)methylen]malonat} palladium(II) **68** aggregieren in Wasser zu mehrschaligen Micellen, die mit einem Unterschuß von wäßriger NaBH_4 -Lösung partiell reduziert worden sind. Mit dieser Lösung läßt sich Ferroin(III) spontan reduzieren. Katalytische Aktivität ist mit der Castro-Stephens-Kupplung von Iodbenzoesäure und Propargylalkohol in Wasser durch analytische HPLC (unter UV-Detektion) nachgewiesen worden.

8.3 Summary

2,2'-Dipyridyl- und 2,2'-bipyridyl ligands were connected via ester and amid linkage with two parallel oligomethylene chains in a distance of 5 Å. Type 1 amphiphiles are derivatives of (2-[2,2'-dipyridylmethylene] malonate) ruthenium(II)-dihexafluorophosphate **41**. It was converted to amphiphilic C_{16} -, C_{18} -, C_{20} -, C_{22} - esters **51-54** and derivatives with methacrylate- and xanthate groups. Type 2-6 contain 2,2'-bipyridyl ligands instead. Osmium and palladium amphiphiles have also been synthesized.

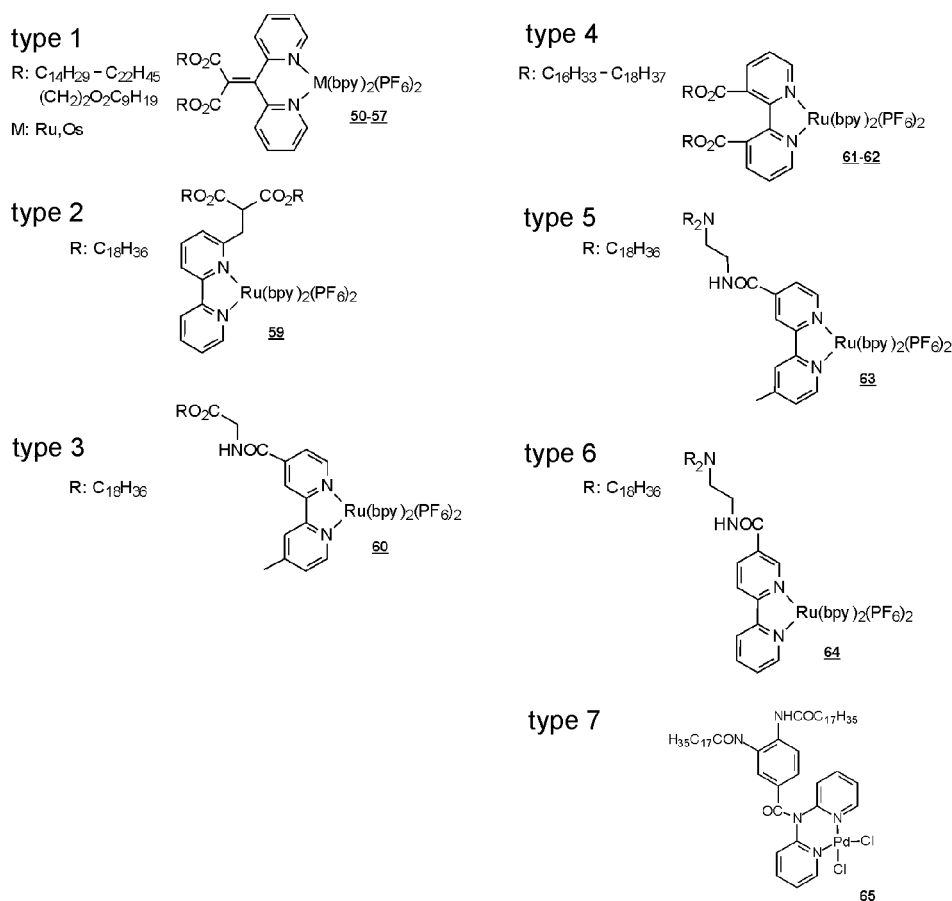


figure 1

Comparative UV/VIS-spectra indicated that in the case of type I ligand light induced charge transfer from ruthenium to the pyridyl ligands occurred preferably to the malonate-type ligand. The reduction potential of the malonate was less negative by 400 mV as compared to bipyridyl. The chloroform solution of the dioctadecylester **52** did not show any luminescence, whereas the aqueous suspension produced between 30 and 150% of the emission intensity of symmetrical monomeric solution of [Ru(bpy)₃]Cl₂ in water. Cryo-transmission electron microscopy of the sonicated aqueous solution of **52** revealed multilayer spheres without an entrapped water volume. The solid, onion-type sphere is totally filled with interdigitated bilayers of **52** and has therefore the character of a rigid, spherical micelle, not that of a vesicle. The head group layer consists of a back-to-back ruthenium complex bilayer, their alkyl chains point inwards as well as outwards. The spherical micelles were also isolated from water in solid form and were stable on mica and gold surfaces for many hours as shown by atomic force microscopy. Incorporation into fluid host vesicles or micelles lead to complete loss of luminescence of the ruthenium amphiphiles. Various redox active water- or membrane-soluble agents also quenched 30-50% of the emission. This is taken as indication for an energy transfer between several layers.

Π -A-isotherms for monolayers were measured on Langmuir trough. The malonate amphiphile **52** gave a molecular area of 85 \AA^2 .

Electron- and scanning microscopies indicated that bis(2,2'-bipyridyl) (dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylene] malonate) ruthenium(II) dihexafluorophosphate **51** formed multilayered micelles upon sonication in water. The C_{16} -micelles collapsed on gold, mica and silicon surfaces and rearranged to planar bilayers. These bilayers appeared in different arrangements on different surfaces under the atomic force microscope (AFM). On graphite, the ruthenium head groups and the alkyl chains lied flatly and were both in direct contact with the substrate. On mica and silicon wafers only upright-standing interdigitated bilayers were found. Self-assembly of a dodecylsilane layer containing cracks on the silicon surface induced the formation of irregular double and triple layers of **51**. Bulk polyethylene or octadecylthiol layers on gold with smooth surfaces did not disrupt the micelles. C_{18} - and C_{22} - micelles made of the corresponding homologues of **51** were stable on most surfaces, whereas C_{14} - micelles weren't stable on any surface. The methacrylate **55** forms microemulsions upon sonication in water. Porphyrins and bixins could easily be incorporated into luminescing droplets of **55**. Emulsions of bixin and **55** were polymerized to stable colloids. In a host-guest system with a hydrophobic Zn(II)- porphyrin the luminescence of both components is partially quenched by electron transfer. In a colloidal mixture of ruthenium malonate **52** and a commercial microparticle containing a negatively charged surface and a fluorescence dye emitting at 750 nm, an energy transfer from ruthenium to the particle ("fluorosphere") was observed, corresponding to an antenna effect

In aqueous suspensions of palladium amphiphiles **65**, **68** multilayered micelles were also detected. Their Pd^{2+} -ions were partially reduced to Pd^0 and re-oxidized by ferroin(III). They showed strong catalytic activity in Castro-Stephens-coupling of 4-iodobenzoic acid and 1-propinol in water as was shown by HPLC.