

4.3 Porphyrinaggregate in SDS- Micellen

Die Einlagerung von Porphyrinaggregaten war bei allen untersuchten Rutheniumkomplexen gelungen. Wir vermuteten, dass dies auf den ordnenden Effekt zurückzuführen ist, den die stabilen Doppelschichten der beschallten Ru-Amphiphile auf die Porphyrine ausüben.

Um diese Annahme zu untermauern, wurde ein Referenzversuch mit SDS (Natriumdodecylsulfat) durchgeführt. SDS-Micellen sind einfache, gut untersuchte Systeme, die bekannt dafür sind, dass sie aufgrund ihres kleinen Innendurchmessers nur Porphyrinmonomere lösen^{xl,xli}. SDS wurde in Wasser gelöst und zusammen mit dem in Methylenchlorid gelösten Magnesiumporphyrin kurz beschallt. (Konzentrationsverhältnis SDS/Mg-Porphyrin 100:1). Es wurde erwartet, dass das UV-Spektrum trotz zugegebenen Methylenchlorids die schmale Soretbande eines monomer gelösten Porphyrins zeigen würde. Abbildung 40 zeigt solch ein typisches Spektrum, welches man erhält, wenn SDS mit Porphyrin in Wasser kurz beschallt wird ohne Zusatz von Methylenchlorid.

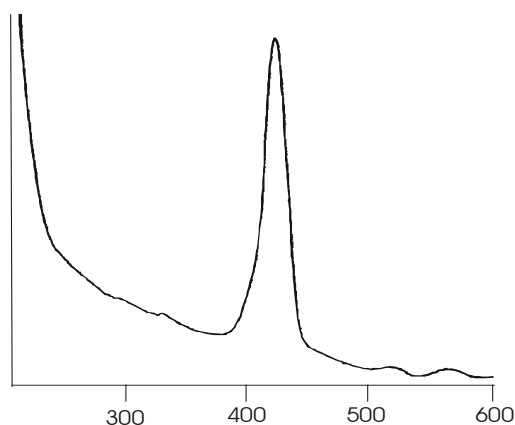


Abbildung 40: SDS mit Magnesiumporphyrin in Wasser beschallt. Ohne Methylenchlorid. Soretbande des monomer gelösten Porphyrins bei 429 nm.

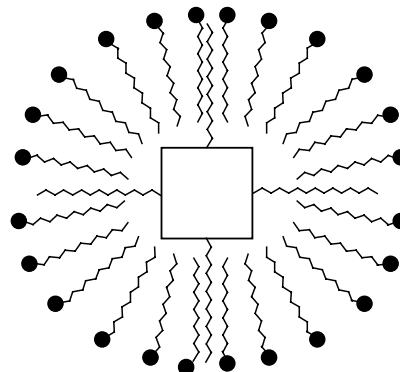


Abbildung 41: Schematische Darstellung eines Mg-Porphyrin Monomeren gelöst in SDS.

Überraschenderweise zeigte das UV-Spektrum (Abb.:42) des mit Methylenchlorid beschallten Systems die gleiche Aufspaltung der Soretbande wie in den bereits untersuchten Ru-Systemen. (Abb.:37) In analoger Präparation wurde das Mg-Porphyrin ebenfalls mit dem

^{xl}Falk, J.E., "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam, 1964, 239

^{xli}Fuhrhop, J.H., Baccouche, M., Liebig's Ann. Chem., 1976, 2058

klassischen Vesicelbildner Didodecyldimethylammoniumbromid (DODAB) beschallt. Es resultierte die gleiche Aufspaltung im UV-Spektrum. (Abb.:42) Die micellaren Aggregate waren ca. einen Tag lang stabil.

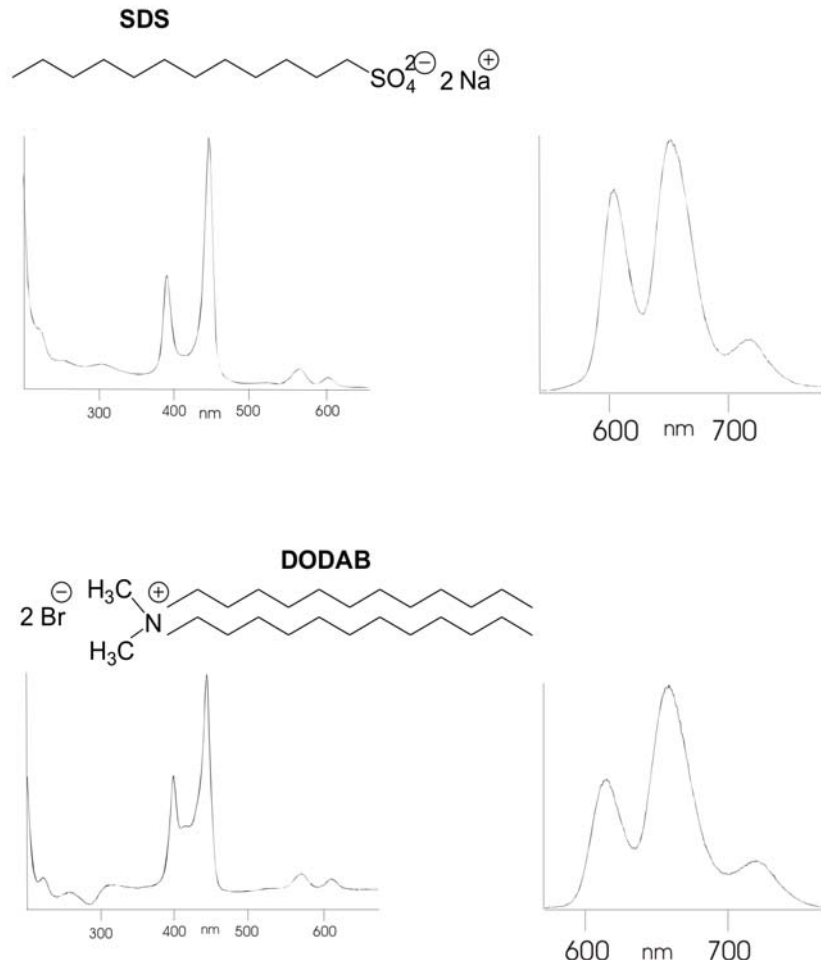


Abbildung 42: UV-Spektren (linke Spalte) und Fluoreszenzspektren (rechte Spalte) von SDS und DODAB (in Wasser) beschallt mit Mg-Porphyrin gelöst in Methylenchlorid.

Dieses Ergebnis war völlig überraschend, da in der Literatur SDS das Standardbeispiel für einen Micellenbildner ist, der genau ein Porphyrinmolekül pro Micelle löst.

Wie kann man die Aggregation plausibel erklären? Das SDS wird sich zunächst in den Methylenchloridtropfen einlagern und diesen dadurch wasserlöslich machen. Beim langsamen Verdampfen des Methylenchlorids bilden sich die beobachteten Oligomere, die dann ihrerseits wieder eine schlauchförmige Micelle stabilisieren.

In den nach Beschallung entstandenen Methylenechloridtröpfchen befinden sich bei einer angenommenen Grösse von 1μ jeweils $2 \cdot 10^6$ Porphyrinmoleküle. Die Konzentration des Porphyrins in 0,3 ml eingesetztem Methylenechlorid betrug $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

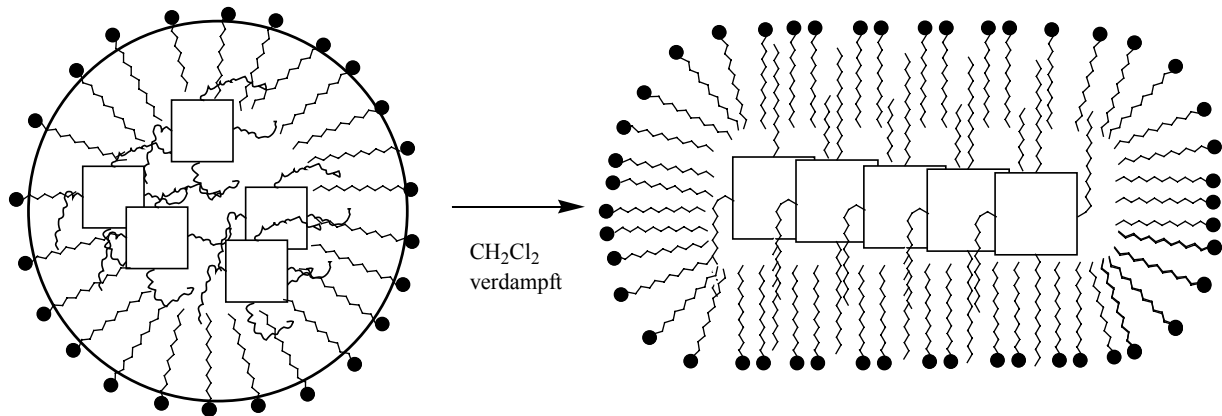


Abbildung : Links : Das SDS lagert sich zunächst in den Methylenechloridtropfen ein und macht diesen dadurch wasserlöslich. Im Methylenechlorid Tropfen sind Magnesium-Porphyrine ungeordnet gelöst. Rechts : Nach Verdampfen des Methylenechlorids bilden sich Oligomere, die ihrerseits wieder eine schlauchförmige SDS Micelle stabilisieren.

Diese aufgeweiteten SDS-Micellen mit eingeschlossenen Porphyrinaggregaten ließen sich nicht im TEM sichtbar machen. Vermutlich zerfallen sie auf fester Oberfläche. Analoges gilt für die DODAB Vesikel.

Ein NMR-Versuch sollte Aufschluß darüber geben, wieviel Methylenechlorid in dem aufgeweiteten SDS-System mit Porphyrinaggregaten noch nachzuweisen ist. Dazu war der Beschallungsversuch mit SDS, CH_2Cl_2 und dem Magnesiumporphyrin in D_2O wiederholt worden. Nach fünfzehn Minuten Beschallzeit konnte aus den Integralen im NMR ein Verhältnis von einem Molekül Methylenechlorid zu zwei Molekülen SDS festgestellt werden. (Das anfängliche Molverhältnis vor dem Beschallen betrug 688:1, CH_2Cl_2 :SDS). Da sich das restliche Methylenechlorid im Umgebungswasser sowie in den Micellen verteilt, liegen die Porphyrinaggregate in den Micellen praktisch frei von Methylenechlorid vor. Das UV-Spektrum zeigt die Excitonenaufspaltung, das Fluoreszenzspektrum zeigt die drei Aggregatbanden analog zu Abb.:42.

Folgendes Experiment zeigt, wie wichtig die hohe Konzentration des Porphyrins für die Aggregation in SDS ist. Löst man in einer micellaren Lösung aus SDS und Porphyrin, welche eine aufgespaltene Soretbande im UV zeigt, unter Erwärmen zusätzlich einen ca. 100-fachen Überschuss an SDS, zeigt das daraufhin gemessene UV-Spektrum eine reine

Monomerenbande. (Konzentrationsverhältnis 10000:1, SDS/Mg-Porphyrin). Bei ausreichender Konzentration von SDS werden also trotz Zugabe von Methylenchlorid wieder ausschließlich Monomere gelöst. Bei einem Konzentrationsverhältnis von 1000:1 SDS/Mg-Porphyrin wurde im UV –Spektrum ein Gemisch aus Monomeren und Excitonen Soretbande beobachtet. (Abb.:44)

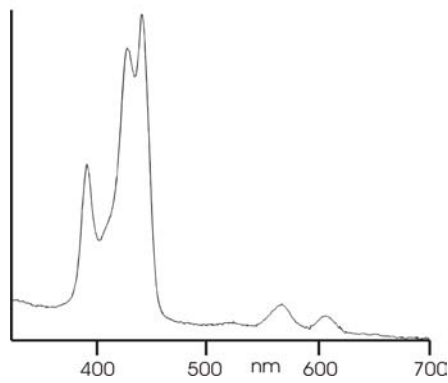


Abbildung 44: Magnesiumporphyrin in CH_2Cl_2 gelöst und mit SDS beschallt . (Konzentrationsverhältnis 1000:1 SDS/Mg-Porphyrin. Hier liegt sowohl monomer gelöstes Magnesiumporphyrin vor (Bande bei 429 nm), sowie auch Aggregate (linke Bande 394 nm, rechte Bande 443 nm).

Einfluss der Art des Porphyrins auf die Aggregation

Abgesehen von dem Einfluss des organischen Lösungsmittels hat sich herausgestellt, dass für die unerwarteten spektroskopischen Ergebnisse vor allem die ungewöhnlichen Löslichkeitseigenschaften des Magnesiumporphyrins mit seinen vier C_{14} – Seitenketten eine entscheidende Rolle spielen.

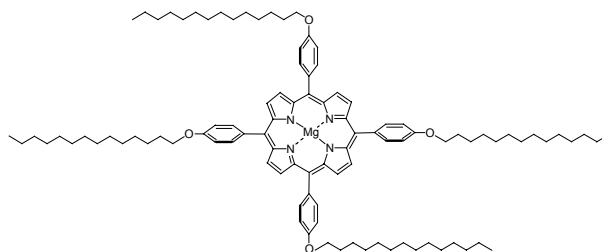


Abbildung 45: Magnesiumporphyrin (46)

Besonders deutlich wird dies am Referenz-UV-Spektrum des beschallten reinen Porphyrins (46) in Milli-Q-Wasser. Während Porphyrine, wie Octaethylporphyrin (OEP) sich nicht in Wasser emulgieren lassen, sondern sich an der Wasseroberfläche absetzen, resultiert beim

Tetraphenyldecyl-Magnesiumporphyrin (Abb.:45) ein anderes Bild. Es bildet sich bereits nach fünfminütigem Beschallen von 10^{-4}M des Magnesiumporphyrins (**46**) in Wasser eine gelb-grün-violette opaleszierende Emulsion. Das UV- Spektrum zeigt eine verbreiterte Soretbande (die mittlere Halbwertsbreite beträgt 31 nm) und zwei Q-Banden. Die mittlere Halbwertsbreite einer Probe, bei der das Magnesiumporphyrin in Methylenchlorid

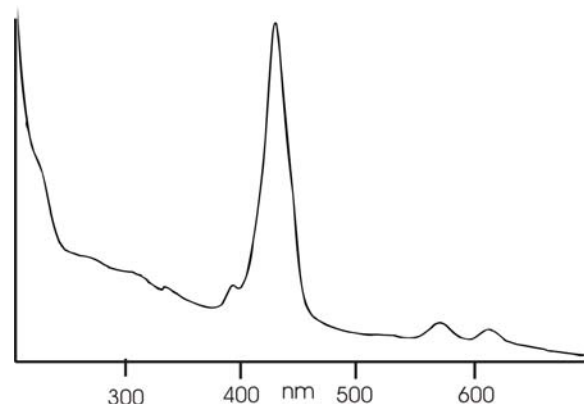


Abbildung 46: UV-Spektrum von Magnesium-porphyrin (46) 15 min. in Wasser beschallt. (Konz. 10^{-4} mol/l)

gemessen wurde, beträgt 17 nm.) Die zwei Q-Banden weisen darauf hin, dass auch das Magnesiumzentration noch komplexiert vorliegt. Wäre die freie Base entstanden würden vier Q-Banden auftreten. Die Emulsion zeigt Fluoreszenz (Abb.:47) und ist mehrere Tage lang stabil.

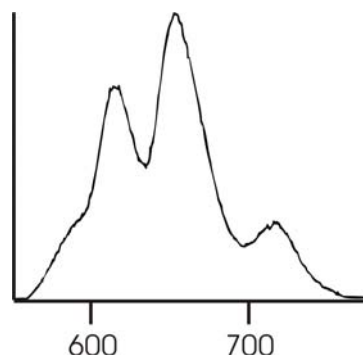


Abbildung : Fluoreszenzspektrum des Magnesiumporphyrins (46) in Wasser

Eine verbreiterte Soretbande deutet darauf hin, dass es sich nicht ausschließlich Monomere gelöst wurden, sondern in geringem Maße auch Aggregate vorliegen. Die Bestätigung hierzu findet man im Fluoreszenzspektrum. Es weist dieselben drei Fluoreszenzbanden auf wie die

Spektren der Porphyrinaggregaten in den Ruthenium Micellen. (Abb.:37) Reine Monomere zeigen nur zwei Fluoreszenzbanden. Nach Anregung in alle drei Fluoreszenzbanden Maxima, spiegeln die Absorptionsspektren ebenfalls nicht die verbreiterte Soretbande des UV-Spektrums wieder, sondern zeigen eine Excitonenaufspaltung. Dies beweist, dass das Magnesiumporphyrin in hoher Konzentration in Wasser beschallt dazu neigt sich zusammenzulagern. Wir schließen daraus, dass die hydrophoben Tröpfchen aus Magnesiumporphyrin aufgrund ihrer hohen Masse nicht auf dem Wasser schwimmen. Sie kristallisieren wegen der hohen Entropie der Alkylketten jedoch auch nicht aus. Variiert man die Reaktionsbedingungen indem man z.B. die Beschalldauer verkürzt, erhält man UV-Spektren, welche Dreifachaufspaltung zeigen (analog Abb.:44). Diese Dreifachbanden setzen sich aus der Monomerenbande und der aufgespaltenen Aggregatbande zusammen. Die Fluoreszenz- sowie die Anregungsspektren entsprechen in ihrem Aufspaltungsmuster den bereits oben beschriebenen Spektren, welche aus der verbreiterten Soretbande resultierten.

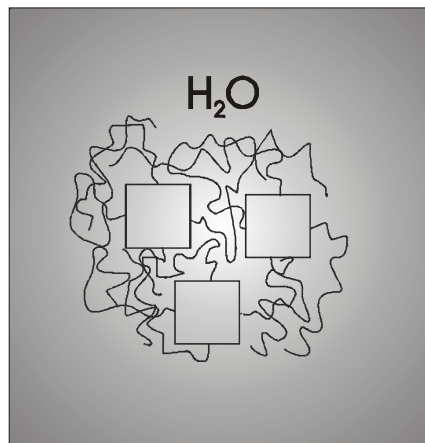


Abbildung 48: Modell des in Milli-Q-Wasser beschallten Magnesiumporphyrins (46)

Wird zu dieser Lösung SDS zugegeben und die Mischung ohne Beschallung geschüttelt, resultieren vollkommen identische Spektren. Die Erwartung, dass die "Miniaggregate" in das SDS eingeschlossen und stabilisiert werden würden und Excitonenaufspaltung im UV-Bereich zeigen würden, erfüllten sich nicht.

In einem weiteren Referenzversuch wurden 10^{-4} mol/l Magnesiumporphyrin in 0,3 ml Methylenchlorid gelöst und in 10 ml Wasser beschallt. Die Konzentrationsverhältnisse waren analog zu den Versuchen gewählt bei denen das Porphyrin zusammen mit den Ruthenium-Amphiphilen beschallt wurde. Das UV-Spektrum zeigt, dass sich aufgrund der sehr hohen

Konzentration an Porphyrinmolekülen in den Methylenchloridtröpfchen bereits Aggregate vorgebildet haben, da eine Aufspaltung der Soretbande vorliegt. Die Konzentration des Porphyrins in 0,3 ml eingesetztem Methylenchlorid betrug $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

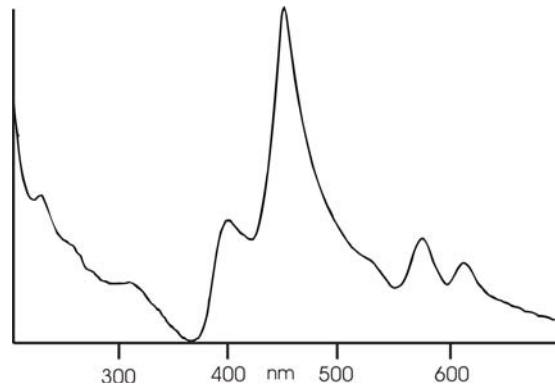


Abbildung 49: UV-Spektrum des Magnesiumporphyrins (46) in CH_2Cl_2 gelöst und in Wasser beschallt.

Das Fluoreszenzspektrum bestätigt diese Annahme. Es treten die bekannten drei Fluoreszenzbanden des Aggregats auf.

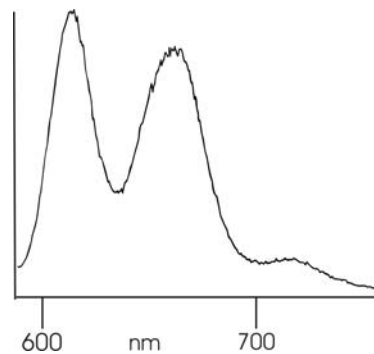


Abbildung 50: Fluoreszenzspektrum des Magnesiumporphyrins (46) gelöst in CH_2Cl_2 , beschallt in Wasser

Wählt man für das Experiment wesentlich kleinere Konzentrationen an Magnesiumporphyrin, erhält man UV-Spektren, die eine verbreiterte Soretbande zeigen, wie in Abb.:46 von Magnesiumporphyrin in Wasser. Die hohe Konzentration des Porphyrins ist somit essentiell wichtig, damit sich die Aggregate im Tropfen vorbilden können. Diese werden dann beim Beschallen mit Amphiphilen in die sich bildenden Micellen oder Vesikel eingelagert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Magnesiumporphyrinaggregate in Methylenchloridlösung beim Beschallen in die Micelle transportiert werden und dort die Amphiphile mit den langen Alkylketten des Porphyrins in Wechselwirkung treten. Die Anwesenheit von Micellen- oder Vesikelbildnern bewirkt die Stabilität der Aggregate, die im Inneren eingeschlossen sind. Besonders empfindlich reagieren diese Systeme auf Variation der Konzentration des Porphyrins und die Menge des organischen Lösungsmittels. Hier darf nicht vergessen werden, dass das Porphyrin **(46)** ungewöhnliche Löslichkeitseigenschaften aufgrund seiner hydrophoben Ketten aufweist.

Es ist nicht gelungen, Octaethylporphyrin unter gleichen Präparationsbedingungen als Aggregat in Micellen zu lösen.