3. Photochemische Grundlagen und Untersuchungen

3.1 Supramolekulare Modellsysteme

Photoinduzierter Energie- und Elektronentransfer laufen in biologischen Systemen in sehr komplexen Strukturen ab. Um die Elementarmechanismen dieser Prozesse zu verstehen, wurden zunächst einfache Modellsysteme untersucht. Dabei können zwei Ansätze verfolgt werden. Entweder werden kovalent verknüpfte große Moleküle synthetisiert oder man fördert die Synkinese nicht kovalent selbstorganisierter Systeme^[1].

In kovalent verknüpften supramolekularen Systemen sind gleiche oder verschiedenartige Moleküle über eine Brücke miteinander verbunden. Die Eigenschaften der Brücke entscheiden wesentlich über die Struktur des Systems. Für starre Brücken ergibt sich eine wohldefinierte, einheitliche Anordnung der Moleküle. Dies ermöglicht die Untersuchung von Abstands- und Orientierungsabhängigkeit der Prozesse. Bei Elektronentransfer kann zudem die Brücke an dem Austauschprozess beteiligt sein. Anregungsenergietransfer verläuft dagegen meist ohne die Beteiligung der Verbindung. Die Synthese kovalent verbrückter supramolekularer Strukturen in reiner Form ist mit einem hohen Aufwand verbunden und führt in der Regel nur zu Ausbeuten von wenigen Milligramm. Daher bestehen solche System nur aus wenigen Farbstoffmolekülen.

Durch Synkinese dagegen können ohne großen Aufwand auch große supramolekulare Strukturen aufgebaut werden. Dafür ist der gezielte Einfluß von außen schwieriger zu bewerkstelligen. Zwei verschiedene Aspekte sind interessant bei der mechanistischen Untersuchung des Transfers von Anregungsenergie in Aggregaten. Zum einen muß die Struktur der Anordnung von Donor und Akzeptor geklärt werden, die durch die chemische Natur der beteiligten Moleküle bestimmt wird, und die Orientierung der molekularen Übergangsdipole, die durch das elektronische System der beteiligten Moleküle gegeben ist.

Da diese Arbeit ausschließlich von nicht kovalent verknüpften Dimeren handelt, wird auf die kovalent verbundenen Dimere nicht weiter eingegangen.

In Lösung wird eine Selbstorganisation hauptsächlich durch zwei Effekte beeinflußt. Erstens durch attraktive Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülgruppen und zweitens durch solvatophobe Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittel. Bei selbstorganisierenden Systemen mit nicht kovalenten Wechselwirkungen kommt es zu einer Zunahme des Betrags der intermolekularen Wechselwirkungsenergie. Synkinese geht einher mit einer dichten Packung der Moleküle. Das Potential der bimolekularen Wechselwirkung hängt dabei wesentlich von den elektrostatischen Eigenschaften der beteiligten Moleküle ab. Kommen sich die Moleküle sehr nah, so führt dies zu einer Coulomb – Abstoßung der elektronischen Ladungsverteilungen. Für größere Abstände können die intermolekularen Kräfte jedoch von attraktiver Art sein.

Die intermolekularen Kräfte können in zwei Gruppen unterteilt werden. Erstens gibt es elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ladungen, permanenten und induzierten Dipolen der wechselwirkenden Molküle, die unspezifisch wirken und immer präsent sind sowie zweitens spezifische gerichtete Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen und Ladungstransfer - Wechselwirkungen, welche zu stöchiometrischen Verbindungen führen. Attraktive Coulomb – Wechselwirkungen sind langreichweitig (~ r^1) und führen meist zur Bildung von elektrisch neutralen supramolekularen Strukturen. Diese können aus wenigen Moleküleinheiten bestehen, wenn geeignete Substituenten die weitergehende Anordnung zu Polymeren verhindern. Wasserstoffbrückenbindungen oder koordinative Metall -Ligandenbindungen können dagegen zur Ausbildung großer, vernetzter Strukturen führen. Praktisch immer treten van - der - Waals - Wechselwirkungen zwischen den Molkülen auf, da diese unspezifisch auf einer Wechselwirkung zwischen permanenten oder induzierten Dipolmomenten der Moleküle beruhen. Diese Art der Wechselwirkung ist proportional zu r^{-6} . Die Überlagerung repulsiver Kräfte bei engem Kontakt der Moleküle und attraktiver van – der – Waals – Kräfte ergibt einen Verlauf der bimolekularen Potentiale, welcher ein Minimum bei kleine Abständen zeigt^[78].

Bei großen amphiphilen Mokkülen tritt ein weiterer für die Synkinese entscheidener Effekt, der hydrophobe Effekt, auf^(1,78). Dieser beruht auf der hohen Dielektrizität ($e_r = 78,3$) sowie der Fähigkeit des Wassers, geordnete Strukturen zu bilden. Neben Regionen hoher Ordnung treten aber auch ungeordnete Bereiche auf. Befinden sich apolare Moleküle in Wasser, ordnet sich das Wasser um diese Störung in einer dichten Packung in einer besonders hohen Ordnung an, wodurch sich die Entropie verringert. Eine Zusammenlagerung der apolaren Störungen verringert die freie Enthalpie, da dann die Oberfläche der Störung minimiert wird. Eine solche Aggregation ist also entropisch getrieben, kann aber durch enthalpische Effekte verstärkt werden⁽⁷⁸⁾. Solvatophobe Effekte wurden auch in anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln beobachtet.

Ein klassisches Beispiel für Aggregation aufgrund des hydrophoben Effekts ist die Ausbildung lamellarer Strukturen amphiphiler und bolaamphiphiler Moleküle, z. B. Lipid – Doppelmembran, Micellen. Hier vollzieht sich die Aggregation nur in zwei Dimensionen, da die hydrophoben Molekülgruppen durch eine hydrophile Oberfläche abgeschirmt werden.

Wird eine feste Oberfläche in eine Lösung oberflächenaktiver Moleküle eingebracht, so kommt es aufgrund spezifischer Wechselwirkungen zu einer Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche. Dieser Prozess führt zu einer Verringerung der Enthalpie des Systems. In einem zweiten Schritt kann es zu einer dichten Packung der Moleküle an der Oberfläche kommen, wenn die Abnahme der Entropie des Teilsystems durch eine Abnahme der Enthalpie durch die Adsorption weiterer Moleküle an der Oberfläche und attraktive intermolekulare Wechselwirkungen kompensiert wird.

Eine solche Selbstanordnung an Oberflächen ist also hauptsächlich durch die Chemi – oder Physisorption der Moleküle an der Oberfläche getrieben. Daher kommt es nur zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht (SAM = self – assembling monolayer). Dies ist die Besonderheit der Synkinese an Grenzflächen und ermöglicht den kontrollierten Aufbau von Systemen, die in Richtung senkrecht zur Flächenoberfläche monomolekular, also im Ångström – Bereich definiert strukturiert sind. Kommt es zu einer dichten Packung, sind die Eigenschaften der modifizierten Oberflächen von den Eigenschaften der adsorbierten Moleküle bestimmt. So kann beispielsweise eine negative Ladungen tragende Oberfläche durch Adsorption eines positiv geladenen Polymers umgepolt werden^[79].

Besonders geeignet für die Ausbildung von SAM sind lange kettenförmige Moleküle, die an ihren Enden spezialisierte Kopfgruppen tragen, die auf dem Träger gebunden werden. Dann kann eine große Zahl von Bindungsplätzen an der Oberfläche besetzt werden und der Strukturbildungsprozess durch van – der – Waals – Wechselwirkungen der eng benachbarten Ketten unterstützt werden. Tatsächlich beobachtet man dicht gepackte SAM erst ab Kettenlängen von acht bis zehn Atomen^[80]. Oberflächen im weiteren Sinne sind alle Grenzflächen, so z. B. die Wasser – Luft – Grenzfläche, Oberflächen von Membranen oder Mikropartikeln in Lösung. Monomolekulare Filme auf Flüssig – Gas – Grenzflächen können mittels der Langmuir – Blodgett – Technik auf feste Oberflächen übertragen werden^[81].

Aggregation von Tetrapyrrolen wird in Lösung häufig beobachtet. Durch die Planarität der Moleküle kommt es dabei bevorzugt zu der Bildung von Dimeren und Stapel – Aggregaten. Aus Kristallstrukturuntersuchungen^[82] konnte abgeleitet werden, daß die Stapel nicht gerade, sondern benachbarte Moleküle gegeneinander leicht verschoben sind. Randgruppen können diesen Prozess verstärken oder hemmen. Dimere sind oftmals bevorzugt, da eine sterische Hinderung durch die Randgruppen die weitere Aggregation in Stapel verhindert.

Für entgegengesetzt geladene Randgruppen wurden hohe Bindungskonstanten für eine Di – und Trimerisierung beobachtet^[83]. Die Wechselwirkung der Sulfonsäuregruppen von meso – Tetrakis - (sulfonatophenyl) – porphyrin (HTPPS) mit den protonierten Pyrrolstick – stoffatomen führt zu einer J – Aggregation der Moleküle. Bei Metalloporphyrinen besteht die Möglichkeit eine Vernetzung durch koordinative Metall – Liganden – Bindungen zu erreichen. Es wurden Zink – Chlorin und Zink – Bacteriophäophorbid als Modellsystem für bakterielle Lichtsammelkomplexe untersucht^[84,85]. Diese ordnen sich in apolarer Umgebung zu großen, tubusförmigen Aggregaten. Es gelang, solche Strukturen in Micellen einzubetten und einen Energietransfer von dem Aggregat zu Energieakzeptoren zu beobachten.

Die meisten neueren Studien über Porphyrinaggregate haben die Entwicklung biomimetischer Modelle für photosynthetische Lichtsammelkomplexe zum Ziel. Daher ist eine der Zielstellungen, die Anregungsenergie von dem Aggregat auf andere molekulare Einheiten zu transferieren^[85]. Meist kommt es aber zu einer deutlichen Verkürzung der S₁ – Lebensdauer in den Porphyrinaggregaten aufgrund einer sehr effizienten Fluoreszenzlöschung, welche die Quantenausbeute nachfolgender Energietransferprozesse limitiert. Daher besteht ein großes Interesse an supramolekularen Systemen, die eine Verlängerung der Lebensdauer des S₁ – Zustandes ermöglichen.

Zu den bestuntersuchten Systemen von SAM auf festen Oberflächen zählen Alkanthiole auf Gold und Alkylsilane auf oxidierten Siliziumoberflächen.

Speziell die Chemisorption von Alkanthiolen auf Gold beruht auf einer kovalenten Bindung zwischen dem Schwefelatom und Goldatomen der Oberfläche. Daher wurden auch verschiedene Porphyrine mit schwefelhaltigen Endgruppen synthetisiert. Diese können analog zu den Alkanthiolen kovalent an die Goldoberfläche binden^[86].

Imahori^[87] untersuchte mit einem Alkanthiol variabler Kettenlänge monosubstituierte Tetraphenylporphyrine, welche eine Monoschicht auf einer Goldelektrode bilden, und fanden für Kettenlängen größer als fünf Kohlenstoffatome ein einheitliches Verhalten, aber eine deutliche Abhängigkeit des photoinduzierten Stromflusses von der Kettenlänge, was sie durch Energietransfer von dem adsorbierten Porphyrin zur Goldoberfläche erklären, der stark abstandsabhängig ist. In einer nachfolgenden Arbeit^[88] konnte gezeigt werden, daß SAM aus solchen alkylthiolsubstituierten Porphyrinen mit einer Kettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen fluoreszieren.

Neben solchen Systemen, in denen der Farbstoff direkt auf der Oberfläche adsorbiert wird, bietet die Langmuir – Blodgett – Technik die Möglichkeit, auf der Wasser – Luft – Grenzfläche gebildete monomolekulare Filme auf feste Unterlagen zu übertragen. Eine interessante Studie zu spektroskopischen Eigenschaften von Mono – und Multischichten, die durch Langmuir – Blodgett – Technik auf Goldoberflächen übertragen wurden, stammt von Ozaki und seinen Mitarbeitern^[89,90]. Sie fanden analog zu den Photostromexperimenten von

Imahori eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenz von dem Abstand zwischen Porphyrin und Goldoberfläche. Sie konnten aber auch für sehr kleine Abstände noch ein geringes Fluoreszenzsignal detektieren.

Die ersten Arbeiten zu Poren molekularer Dimension in molekularen Monoschichten stammen von Sagiv^[91,92], der SAM aus einem Gemisch verschiedener Farbstoffe und langkettigen Alkylsilanen auf Glas adsorbierte. In einem zweiten Schritt wurden die Farbstoffe wieder von der Oberfläche heruntergewaschen.

Ein neues System wurde eingeführt, indem man zuerst Steroidmoleküle auf einer Goldoberfläche fixierte und dann im zweiten Schritt auf der freien Fläche Oktanthiol chemisorbierte. Durch elektrochemische Messungen konnte nachgewiesen werden, daß tatsächlich durch das Steroidmolekül induzierte Poren in dem Alkanthiol - Monolayer gebildet wurden^[22]. Auf diesen Resultaten aufbauend gelang es Fudickar eine SAM aufzubauen, die Moleküle aufgrund ihrer Größe zu unterscheiden vermag^[44]. Dazu wurde im ersten Schritt ein Tetrakis – (3,5 – dicarboxyphenyl) - porphyrin auf einer Goldoberfläche physisorbiert. Anschließend wurde ein langkettiges Bolaamphiphil, welches zwei Amidbindungen enthält, auf der frei gebliebenen Fläche chemisorbiert. Die Amidbindungen realisieren die Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den langkettigen Bolaamphiphilen. Dadurch wird erreicht, daß die gebildeten Poren sehr formstabil sind. Die Größe der Pore wird nun ausschließlich durch den Flächenbedarf des physisorbierten Porphyrins bestimmt. Zimmermann führte in Kenntnis der bekannten Größe des Porphyrins eine Monte - Carlo - Simulation durch und ermittelte einen ungefähren Bedeckungsgrad der Goldoberfläche. Der Grenzwert der Bedeckung der Oberflächen durch statistisch verteilte, sich nicht überlappende Quadrate für unendlich lange Zeiten wurde zu 53 ± 3 % ermittelt^[93].



Abbildung 3.1: Ergebnis der Monte – Carlo – Simulation der Porphyrin – Adsorption Schwarze Quadrate symbolisieren die Porphyrine, Kreise stellen die Alkanthiole dar (rechts) Der im linken Bild markierte Ausschnitt ist rechts vergrößert dargestellt

3.2 Grundlagen der optischen Spektroskopie von Porphyrinen

Bei Lichtabsorption aus dem Singulett – Grundzustand werden praktisch nur angeregte Singulett – Zustände besetzt. Nach dem Übergang in einen angeregten elektronischen Zustand erfolgt eine sehr schnelle thermische Equilibrierung des Systems in eine Boltzmann – Verteilung. Das heißt bei Raumtemperatur relaxiert das System vollständig in den jeweiligen Schwingungsgrundzustand. Eine wichtige Ausnahme bildet der S_{1,0} – Zustand aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Nativen Tetrapyrrolen kommt in der lebenden Natur eine Schlüsselstellung bei Energie – und Elektronentrans ferprozessen zu. Tetrapyrrole sind aufgrund ihrer Bedeutung als natürliche Farbstoffe Gegenstand intensiver Forschung^[6,94]. Porphyrinen gilt dabei besonderes Augenmerk^[95,96].



Abbildung 3.2: Verschiedene Tetrapyrrole a) Chlorin, b) Porphin, c) Porphyrazin, d) Phtalocyanin

Die optischen Eigenschaften der Porphyrine sind im wesentlichen durch das $18 - p - Elektronensystem bestimmt, welches über den Porphin – Grundkörper delokalisiert ist. Randgruppen können an dem p – Elektronensystem beteiligt sein, wobei es meist nur zu einer leichten bathochromen Verschiebung der spektralen Lage und einer Änderung der Intensitäten der optischen Übergänge kommt. Randgruppen können aber auch indirekt über stereochemische Effekte auf die Eigenschaften des p – Elektronensystems wirken. Für metallfreie Porphyrine in Lösung bei Raumtemperatur ist die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulett – Zustandes S_{1,0} nach etwa <math>10^{-12}$ s abgeschlossen. Die S_{1,0} – Lebensdauer ist dagegen vergleichsweise lang und beträgt in Abhängigkeit von Randgruppen und Lösungsmittel etwa 8 – 15 ns. Eine Ausnahme bilden nicht – planare Porphyrine, in denen diese Lebensdauer stark verkürzt sein kann^[97].

Aus dem $S_{1,0}$ – Zustand kann ein Interkombinationsübergang in das Triplett – System oder eine strahlende oder nicht – strahlende Relaxation in den Grundzustand erfolgen. Eine Besonderheit der Porphyrine besteht in der hohen Quantenausbeute des Interkombinationsüberganges. Trotz des Spinverbots ist die Interkombination der bei weitem effektivste Prozess. Nach Übergang in das Triplett – System kommt es wiederum zu einer schnellen Relaxation in den Schwingungsgrundzustand $T_{1,0}$. Dieser hat eine Lebensdauer im Bereich von $10^{-4} - 10^{-3}$ s.



Abbildung 3.3: Jablonski – Diagramm der in organischen Molekülen wichtigen stationären Zustände mit typischen Übergangsraten, IC: innere Umwandlung, VR: Schwingungsrelaxation, ISC: Interkombination

Die Abbildung 3.4 zeigt das Absorptionsspektrum von Porphin in Gasphase. Es können drei typische spektrale Bereiche unterschieden werden. Die niederenergetischsten elektronischen Übergänge (500 - 600 nm) werden als Q – Banden bezeichnet und zeigen eine sehr geringe Extinktion. Sie zeichnen sich durch vier Banden für metallfreie und zwei Banden für Metallporphyrine aus. Höherenergetisch dazu (um 400 nm) liegt die sehr intensive, spektral schmale B – Bande. Zu noch höheren Energien folgen die N – (um 350 nm), L – (um 300 nm) und M – Banden (20 - 250 nm). Diese Banden sind spektral breit und weniger intensive als die B -, aber meist intensiver als die Q – Banden^[98].



Abbildung 3.4: a) Darstellung des Verlaufs des 18 – p – Elektronensystems in Porphin und Definition der x – und y – Richtung im molekularen Koordinatensystem
b) Absorptionsspektrum von Porphin in der Gasphase, die Q – Bandenregion ist zehnfach vergrößert dargestellt

3.3 Absorptionsspektren von Aggregaten in Lösung

Spektroskopische Aggregationseffekte sind wesentlich vom Abstand, der räumlichen Orientierung und der Anzahl der Chromophore bestimmt. Die Art der Bindung der Chromophore spielt eine untergeordnete Rolle. So zeigen kovalent gebundene, cofaciale Porphyrindimere für die Soretbande ebenso eine hypsochrome Verschiebung wie van – der – Waals – Dimere in Lösung^[99-101]. Im sichtbaren Bereich des Spektrums wird dagegen eine kleine bathochrome Verschiebung festgestellt (van – der – Waals – Verschiebung). Sind Porphyrine hingegen kovalent lateral miteinander verknüpft, zeigen sie zwei Absorptionsbanden im Soretbereich des Spektrums^[101]. Beide Phänomene ändern sich mit der Anzahl der verknüpften Porphyrine^[101], mit dem Abstand^[102,103] und der Orientierung^[104-106] zueinander.

Diese spektralen Veränderungen im Vergleich zu den Monomeren können mit dem Modell der Excitonentheorie erklärt werden. Es ist definiert als Wechselwirkung zwischen angeregten Zuständen gekoppelter Systeme^[107]. Für den einfachen Fall eines Dimeren bei Anregung aus dem Grundzustand (G) wird eine Aufspaltung der angeregten Zustände (E₁, E₂) vorausgesagt^[107-109]. Ob die Übergänge erlaubt sind, hängt von dem eingenommenen Winkel (?) zwischen den Übergangsdipolmomenten und der Verbindung der Mittelpunkte der Übergangsdipolmomente sowie dem Winkel (a) zwischen zwei wechselwirkenden Übergangsdipolmomenten und dem Abstand (r) zwischen ihnen ab^[107,109].

Da Porphyrine zwei aufeinander stehende Übergangsdipolmomente haben, müssen beide bezüglich ihrer Orientierung zueinander betrachtet werden, um spektrale Eigenschaften von Porphyrindimeren und Porphyrinaggregaten zu verstehen. Die beiden Extremfälle für $a = 0^{\circ}$ sind eine gestapelte bzw. eine laterale Anordnung der Porphyrinebenen. Im ersten Fall ist der eingenommene Winkel ? für beide Übergangsdipolmomente (S_x und S_y) 90°, das bedeutet, daß für beide der Übergang in das energetisch höher gelegene, angeregte Niveau erlaubt ist. Relativ zur Monomerenabsorption sollte eine hypsochrom verschobene Bande zu beobachten sein. Aufgrund der hypsochromen Verschiebung werden Aggregate dieses Typs H – Aggregate genannt. In Aggregaten des J – Typs trifft man den anderen Fall, die laterale Anordnung der Porphyrinebenen an, wobei die Übergangsdipolmomente (S_x) den Winkel ? = 0° einnehmen, die Übergangsdipolmomente S_y hingegen den Winkel ? = 90°. Damit sind zwei verschiedene Übergänge erlaubt, von denen die S_y – Übergänge wie im H – Typ eine relative hypsochrome Verschiebung zeigen. Es werden also zwei Absorptionsmaxima erwartet, die Soretbande zeigt eine scheinbare Aufspaltung^[110].



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der excitonischen Wechselwirkung zwischen Porphyrindimeren unterschiedlicher Anordnung zur Erklärung verschiedener Elektronenspektren

Zwischen diesen beiden Extremen können die Übergangsdipolmomente natürlich auch andere Winkel ? einnehmen, die kontinuierliche Variationen zwischen den beiden beschriebenen

Spektrentypen erzeugen. Da die erlaubten Übergänge der in Phase angeordneten Übergangsdipolmomente dabei ihre energetische Lage tauschen, ist ein Fall auszumachen, der keine Verschiebung erkennen läßt. Der hierbei eingenommene Winkel ? beträgt 54°.

Ist der Winkel zwischen zwei wechselwirkenden Übergangsdipolmomenten nicht 0°, ergibt sich eine Verbreiterung oder Aufspaltung der Soretbande. Der Übergang höherer Energie ist immer intensiver, da stärker erlaubt als der energieärmere.



Abbildung 3.6: Geometrische Anordnung wechselwirkender Übergangsdipolmomente und die resultierende Aufspaltung in Abhängigkeit vom eingenommenen Winkel ?

Für Homodimere ergibt sich eine symmetrische Aufspaltung des angeregten Zustandes (E_a) in ein höheres (E_b) und ein niedriges (E_r) Niveau, die durch die doppelte Wechselwirkungsenergie (V_{12}) voneinander getrennt sind. Beide Monomere leisten denselben Beitrag zu dieser Aufspaltung, weshalb das angeregte Elektron und die Anregungsenergie mit je der gleichen Wahrscheinlichkeit auf die beiden Chromophore verteilt sind.

Heterodimere hingegen bewirken eine unsymmetrische Aufspaltung des angeregten Zustandes. Diese ist festgelegt durch die Excitonenenergie (V_{12}) und die Differenz der Anregungsenergien der Monomeren (?E). Das höhere Niveau (E_b) ist dabei von demjenigen Monomer dominiert, das die höhere Anregungsenergie (E_1^a) besitzt. Umgekehrt dominiert das Monomer mit der niedrigeren Anregungsenergie (E_2^a) das niedrige Niveau (E_r). Das bedeutet, daß die Excitonenenergie sich im wesentlichen auf ein Molekül verteilt,

mit etwas Beimischung des anderen. Diese Asymmetrie ist umso deutlicher, je größer der Unterschied (? E) zwischen den Anregungsenergien der Monomere ist.

Über die asymmetrische Aufspaltung der angeregten Zustände hinaus besteht ein weiterer Unterschied zwischen Homo – und Heterodimeren in der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Übergangsdipolmomenten. Wie schon in Abbildung 3.7 veranschaulicht, ist in gestapelten Heterodimeren der Übergang in das höhere Niveau erlaubt, der in das niedrige verboten. Aufgrund dieser Symmetrieauswahl erscheint nur eine hypsochrom verschobene Bande. In Heterodimeren gilt diese Symmetrierestriktion für den energieärmeren Übergang umso weniger, je mehr die Monomere sich voneinander unterscheiden. Dieser Übergang erscheint im Dimerenspektrum als Schulter oder Bande deshalb umso deutlicher, je größer ?E ist.



Abbildung 3.7: Energiediagramm zur Excitonenaufspaltung des ersten angeregten Zustandes in gestapelten Heterodimeren

Diese excitonischen Effekte sind darüber hinaus von van – der – Waals – Wechselwirkungen überlagert, da bei einer Dimerisierung die Lösungsmittelmoleküle durch Hinzutreten des zweiten Porphyrins verdrängt werden. Näherungsweise erzeugt dieser Umstand eine bathochrome Verschiebung, die durch einen zusätzlichen Term berücksichtigt werden kann. Für kleine Excitonenenergien überwiegt die van – der – Waals – Wechselwirkung, was bei den Q – Banden immer zu einer Rotverschiebung führt. Für die Soretbanden kann eine Kompensation der excitonischen Blau – und der van – der – Waals – Rotverschiebung eintreten, so daß mitunter nur kleine Verschiebungen auch nach blau auftreten sollten Wenn im Dimerenspektrum die beiden möglichen Soretübergänge separiert werden können, können die Excitonenaufspaltung (V_{12}) und die van – der – Waals – Verschiebung berechnet werden^[111].

Für die Fluoreszenzspektren wird bei Aggregation allgemein eine bathochrome Verschiebung der Maxima beobachtet. Dies entspricht der van – der – Waals – Verschiebung der sichtbaren Absorptionsbanden.

3.4 Untersuchungen der Heterodimerenbildung in Lösung

Zur Untersuchung der Eigenschaften der synthetisierten Porphyrine, im Hinblick auf die Heteroaggregation, wurden die UV – und Fluoreszenzspektroskopie angewendet. Es wurde untersucht inwieweit fluoreszierende Porphyrine gequencht werden können, ob sich dabei Heterodimere bilden, in welchem Verhältnis zueinander und bleibt eine Restfluoreszenz bei einem Verhältnis von 1 : 1. Als Lösungsmittel diente hauptsächlich Wasser, aber auch Methanol und eine 1 : 1 Mischung aus beiden. Die Porphyrinstammlösungen hatten eine Konzentration von 10⁻⁴ M. Diese wurde dann auf 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ M verdünnt und als Meßlösung vorgelegt, oder die Stammlösung wurde unverdünnt in eine vorgegebene Lösung hinzugefügt, um keinen Verdünnungseffekt zu verursachen. Zur Titration wurden die verschiedenen Zink -, Kupfer – und metallfreien Porphyrine benutzt.

In einer Doppelkammerküvette können auf einfache Weise das Additionsspektrum und das Mischspektrum zweier Substanzen miteinander verglichen werden, da das Lambert – Beersche – Gesetz erfüllt bleibt ($c \cdot d = const.$). In Wasser konnte in allen Fällen entge gengesetzt geladener Porphyrine deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spektren beobachtet werden. Es zeigte sich beim Mischen immer ein deutlicher hypochromer Effekt, der mit einer bathochromen Verschiebung der Q – Banden einherging. Im Soretbandenbereich traten dagegen unterschiedliche Effekte auf. Entweder wurde die Bande geringfügig nach blau verschoben oder zu größeren Wellenlängen bis zu 10 nm (s. Tab. 3.1).





Abbildung 3.8: Additions – und Mischspektren a) von H₂TPPS und CuTPAP <u>20</u>, b) von H₂TPPS und CuTOAP <u>26</u>, c) H₂TPPS und CuTDAP <u>31</u> (Konz. je 10⁶M)

Bei den in der Abbildung 3.8 dargestellten Spektren kann man den hypochromen Effekt deutlich erkennen. Dieser nimmt aber mit zunehmender Kettenlänge der kationischen Porphyrine ab. Das heißt, der Einfluß des kationischen Porphyrins nimmt ab, was durch einen größeren Abstand erklärt werden kann.

| Porphyrinpaar | Soretbande | Absorption | Qy | Qx |
|-------------------------|------------|------------|-------|-------|
| | | | | |
| Zn-TPPS/ZnTOAP addiert | 421,6 | 100% | 555,2 | 593,6 |
| Zn-TPPS/ZnTOAP gemischt | 424,8 | 76,6% | 563,2 | 602,4 |
| Zn-TPPS/ZnTPAP addiert | 421,6 | 100% | 555,2 | 595,2 |
| Zn-TPPS/ZnTPAP gemischt | 426,4 | 29,2% | 560,8 | 599,2 |
| Zn-TPPS/CuTDAP addiert | 420,8 | 100% | 541,6 | 593,6 |
| Zn-TPPS/CuTDAP gemischt | 417,6 | 60,7% | 541,6 | 599,2 |
| Zn-TPPS/CuTPAP addiert | 418,4 | 100% | 541,6 | 593,6 |
| Zn-TPPS/CuTPAP gemischt | 416,8 | 56,6% | 545,6 | 598,6 |

| H ₂ TPPS/ZnTPAP addiert | 420,8 | 100% | 516,0 | 555,2 | 592,8 | 632,8 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H ₂ TPPS/ZnTPAP gemischt | 430,4 | 47,5% | 518,4 | 559,2 | 599,2 | 646,4 |
| H ₂ TPPS/CuTPAP addiert | 412,8 | 100% | 516,8 | 540,8 | 578,4 | 632,8 |
| H ₂ TPPS/CuTPAP gemischt | 415,2 | 42,7% | | 543,2 | | 650,4 |
| H ₂ TPPS/CuTOAP addiert | 413,6 | 100% | 516,0 | 540,8 | 577,6 | 632,8 |
| H ₂ TPPS/CuTOAP gemischt | 414,4 | 60,4% | | 542,4 | 588,0 | 649,6 |
| H ₂ TPPS/CuTDAP addiert | 414,4 | 100% | 516,8 | 540,0 | 578,4 | 633,6 |
| H ₂ TPPS/CuTDAP gemischt | 416,0 | 63,3% | | 540,8 | 588,0 | 649,6 |

Tabelle 3.1: Absorptionsmaxima der Additions – und Mischspektren in Wasser (Werte der Banden in nm)

Die Daten aus der Tabelle 3.1 zeigen, daß ist die Abnahme der Absorption bei zunehmender Kettenlänge kleiner ist. Die Abnahme ist absolut gesehen abhängig vom Potential des jeweiligen Porphyrin, d. h. vom insertierten Metall. Ähnlich verhält sich auch, wenn als Lösungsmittel das Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 1 : 1 verwendet wurde (s. Tab. 3.2).

| Porphyrinpaar | Soretbande | Absorption | Qy | | Qx | |
|-------------------------------------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | |
| Zn-TPPS/ZnTOAP addiert | 422,4 | 100% | 556,0 | | 598,4 | |
| Zn-TPPS/ZnTOAP gemischt | 422,4 | 81,3% | 558,4 | | 599,2 | |
| Zn-TPPS/ZnTPAP addiert | 422,4 | 100% | 556,0 | | 595,2 | |
| Zn-TPPS/ZnTPAP gemischt | 422,4 | 69,9% | 558,4 | | 596,0 | |
| H ₂ TPPS/ZnTPAP addiert | 421,6 | 100% | 512,8 | 555,2 | 593,6 | 638,4 |
| H ₂ TPPS/ZnTPAP gemischt | 421,6 | 80,2% | 516,0 | 556,8 | 595,2 | 641,6 |

 Tabelle 3.2: Absorptionsmaxima der Additions – und Mischspektren in Wasser / Methanol

 1 : 1 (Werte der Banden in nm)



Abbildung 3.9: Additions – und Mischspektren
a) von ZnTPPS und ZnTPAP <u>21</u>, b) von ZnTPPS und ZnTPAP <u>21</u>, c)
ZnTPPS und ZnTOAP <u>45</u>, d) ZnTPPS und ZnTOAP <u>45</u>; a), c) in Wasser,
b), d) in Wasser / Methanol 1: 1(Konz. je 10⁻⁶M)

Bei ZnTPAP <u>21</u> mit der C₅ – Kette reduziert sich die Absorption auf 69,9 % und bei ZnTOAP <u>45</u> mit einer C₈ – Kette nur noch auf 81,3 %. Außerdem verschiebt sich die Lage der Soretbande in Wasser / Methanol nicht. Dagegen aber verändert sich die Lage der Q – Banden um jeweils etwa 2 nm. Es ist also ebenfalls eine sichtbare Wechselwirkung vorhanden, wenn auch nicht so stark wie in Wasser (Abb. 3.9). In Einklang mit den experimentellen Daten von Endisch^[72] findet eine Aggregation zwischen den anionischen und den kationischen Porphyrinen in Wasser wie in dem Gemisch Wasser / Methanol 1 : 1 statt.

Im nächsten Punkt galt es zu klären, in welchem stöchiometrischen Verhältnis die Porphyrine im Aggregat zueinander stehen. Dazu wurden die Porphyrine schrittweise gegeneinander titriert.

77



Abbildung 3.10: UV – spektroskopische Verfolgung der Titration des anionischen Harpps mit dem kationischen Kupferkomplex CuTPAP <u>20</u> (Konzentration je 2•10⁻⁶M) in Wasser

Die Titrationen, dargestellt in den Abbildungen 3.10 und 3.11, zeigen im Soretbandenbereich sehr gut jeweils zwei isosbestische Punkte. Im Bereich der Q – Banden sind nur in Abb. 3.11 a) weitere gut definierte isosbestische Punkte zu beobachten. Dieses legt nahe, daß sich hier bei allen drei Titrationen definierte Molekülkomplexe gebildet haben.



Abbildung 3.11: UV – spektroskopische Verfolgung der Titration des anionischen H₂TPPS mit dem kationischen Kupferkomplex a) CuTOAP <u>26</u> (Konz. je2•10⁶M) bzw. b) CuTDAP <u>31</u> (Konz. je1•10⁻⁶M) in Wasser

Mit der Methode der kontinuierlichen Veränderungen (Jobplot) kann man die Stöchiometrie des gebildeten Komplexes ermitteln^[121]. Die Absorption der Lösung hängt dann nur additiv von den eingesetzten beiden Porphyrinen und dem gebildeten Komplex ab. Bildet man die Differenz zwischen der gemessenen Absorption und dem berechneten Wert der Absorption für den Fall, daß kein Komplex gebildet wird, so ergibt sich ein Extremwert bei der Auftragung über den Molenbruch einer der beiden Komponenten. Dieser Wert entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung des Komplexes.

Dazu wurden die oben beschriebenen Titrationen verwendet und die spektralen Veränderungen mittels der Gleichung 1 errechnet und aufgetragen.



Abbildung 3.12: Jobplot der Titration aus der Abb. 3.10 bei 413 nm

In allen Jobplot sind deutlich die Wendepunkte der Kurven zu erkennen. Sie befinden sich alle sehr dicht beim Molenbruch von 0.5, was einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 entspricht. Der Verlauf der Kurve ist auch in Fällen bis zum Wendepunkt linear. Das bedeutet, daß keine Komplexe mit einer anderen Stöchiometrie während der Titration gebildet werden.



Abbildung 3.13: Jobplot der Titrationen aus der Abb. 3.11 Titration aus Abb. 3.11 a) bei 413 nm (oben) und Titration aus Abb. 3.11 b) bei 414 nm (unten)

Anschließend wurden ebenfalls Titrationen in Wasser mit den Porphyrinen mit acht Alkylketten durchgeführt. Auch hier wurden bei den Titrationen isosbestische Punkte deutlich (Abb. 3.14). Aufgrund der Trimerenbildung, also eine größere Aggregation, bildet sich eine starke Bande bei 388 nm aus. Das entspricht einer Blauverschiebung von mehr als 20 nm.



Abbildung 3.14: UV – spektroskopische Verfolgung der Titration des anionischen H $_{2}$ TPPS mit dem kationischen Kupferkomplex CuOOAP <u>39</u> (Konzentration je 2•10⁻⁶M) in Wasser



Abbildung 3.15: Jobplot der Titration aus der Abb. 3.14 bei 420 nm

Die Jobplots fielen in allen Fällen ähnlich aus, wie in Abbildung 3.15 stellvertretend zu sehen. Der Wendepunkt liegt etwa bei einem Molenbruch von 0,39. Dieses entspricht einem

stöchiometrischen Verhältnis zwischen 1 : 1 und 2 : 1, wobei das kationische Porphyrin überwiegt. Es liegen also Trimere und Dimere nebeneinander vor mit einem Übergewicht an Trimeren, was aufgrund der strukturellen Voraussetzungen der kationischen Porphyrine nicht überraschend ist.

Wie verhalten sich nun die kationischen Porphyrine bei der Fluoreszenzlöschung eines fluoreszierenden anionischen Porphyrins. Dazu wurde entweder H_2 TPPS oder der Zinkkomplex davon vorgelegt und mit einem Kupfer – oder Zinkporphyrin titriert. Die Abnahme der Fluoreszenz wurde dann gegen den Molenbruch aufgetragen.



Abbildung 3.16: Fluoreszenzlöschung von H₂TPPS mit CuTPAP <u>20</u> in Wasser (oben), H₂TPPS mit CuTOAP <u>26</u> in Wasser (unten); Auftragung gegen den Molenbruch, Konzentration je 2•10⁻⁶M



Abbildung 3.17: Fluoreszenzlöschung von H₂TPPS mit CuTDAP <u>31</u> in Wasser; Auftragung gegen den Molenbruch, Konzentration 2•10⁻⁶M

Die Fluoreszenzlöschung erfolgt jeweils fast linear bis beim Molenbruch von 0,5 die Fluoreszenz vollständig gelöscht ist. Bei CuTDAP <u>31</u> bleibt eine Restfluoreszenz von etwa 5 %, die auch bei einem Äquivalent Überschuß nicht gelöscht werden kann. Bei Vorhandensein des Heterodimers ist die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Die Porphyrine nähern sich so weit an, daß keine nennenswerte Fluoreszenz übrig bleibt. Die Ketten verleihen keine ausreichende Stabilität, um die beiden Porphyrine auf eine größere Distanz voneinander zu halten (Abb. 3.18).



Abbildung 3.18: Modell eines Heterodimers aus OCP und dem Kupferporphyrin CuTPAP <u>20</u> in Wasser



Abbildung 3.19: Fluoreszenzspektroskopische Verfolgung der Titration des anionischen H_2TPPS mit dem kationischen CuOOAP <u>39</u> (Konzentration 2•10⁻⁶M), Auftragung der Fluoreszenzabnahme gegen den Molenbruch (unten)

Bei den Titrationen mit den Porphyrinen mit acht Alkylketten wurde wiederum ein vergleichbares Ergebnis erhalten. Das stöchiometrische Verhältnis bei vollständiger Fluoreszenzlöschung entspricht dem, das auch aus den Jobplots der Absorptionsspektren erhalten wurde (Abb. 3.19). Die Porphyrine kommen sich in den Aggregaten ebenfalls so nahe, daß die Fluoreszenz vollständig gelöscht wird. Zur Überprüfung des Einflusses des Lösungsmittels wurde die Titration zur Fluoreszenzlöschung mit ZnTPPS und ZnTOAP <u>45</u> einerseits in Wasser und andererseits in Wasser / Methanol 1 : 1 durchgeführt. Wie man in Abbildung 3.19 sehen kann, verläuft die Abnahme völlig regelmäßig. Die Abnahme ist wie den anderen Titrationen nahezu linear und endet bei einem Molenbruch von fast 0,5. Es ist nur eine geringe Restfluoreszenz zu verzeichnen.

Dagegen im Lösungsmittelgemisch läßt sich die Fluoreszenz nur bis auf 60 % des Ausgangswertes vermindern. Da man aufgrund der anderen Titrationen in dem gleichen Lösungsmittel davon ausgehen kann, daß sich wiederum ein 1 : 1 – Komplex bildet, müssen die Porphyrine jetzt einen größeren Abstand zueinander besitzen.



Abbildung 3.20: Fluoreszenzlöschung von ZnTPPS mit ZnTOAP <u>45</u> in Wasser (Konzentration $2 \cdot 10^{-6}M$)



Abbildung 3.21: Jobplot der Titration aus Abbildung 3.20; Auftragung gegen den Molenbruch

Aus diesen Erkenntnissen können folgende Schlüsse gezogen werden. In Wasser ist der hydrophobe Effekt so stark, daß de Alkylketten keine ausreichende Stabilität verleihen. Die Porphyrine nähern sich immer so weit an, daß jegliche Fluoreszenz gelöscht wird.



Abbildung 3.22: Fluoreszenzspektroskopische Verfolgung der Titration des anionischen ZnTPPS mit ZnTOAP <u>45</u> (Konz. 2•10⁶M) in Wasser / Methanol 1 : 1

Die optische Dichte einer Porphyrin – Monoschicht aus dicht gepackten substituierten meso – Tetraphenylporphyrinen liegt im B – Bandenbereich in der Größenordnung von $0,05 - 0,1^{[88,112]}$. Für flach auf der Oberfläche adsorbierte, nicht dicht gepackte Porphyrine sind noch geringere Signale zu erwarten. Da die hier verwendeten Goldoberflächen massiv, also nicht transparent für sichtbares Licht sind, erfolgte die spektroskopische Charakterisierung des Systems über Fluoreszenzmessungen. Durch Fluoreszenzlöschversuche kann zudem die Zugänglichkeit der in der Monoschicht eingebetteten Porphyrine getestet werden, wenn die Oberflächen in eine Lösung mit Fluoreszenzlöschmolekülen eingebracht werden.

Wenn sich der Farbstoff nah an der Oberfläche befindet, kommt es zu einem Anregungsenergietransfer von dem Farbstoff zu der Metalloberfläche^[113]. Dieser Prozess kann für sehr kleine Abstände, wie sie in den hier untersuchten Systemen vorliegen, zu einer vollständigen Löschung der Fluoreszenz führen. So wurde herausgefunden, daß für in Langmuir – Blodgett – Filme eingebettete Europium – Komplexe sich die Lebensdauer des photoangeregten Zustands in der Nähe einer Silberoberfläche deutlich verringert. In einem Modell konnte dies als ein Effekt des an der Metalloberfläche reflektierten elektromagnetischen Feldes aus Anregungslicht und emittierter Strahlung erklärt werden^[114].

Danach ist die Lebensdauer im Nahfeld der Oberfläche proportional zu $t_0 \ge d^3$, wobei d der Abstand zur Oberfläche und t_0 die Lebensdauer des Farbstoffs für d = 8 ist. Neben diesem klassischen Effekt kann bei engem Kontakt zwischen Metalloberfläche und Farbstoff zusätzlich ein resonanter Anregungsenergietransfer durch eine Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen auftreten^[115]. Es ist also eine sehr effiziente Löschung der Fluoreszenz aufgrund von Energietransferprozessen zu erwarten. Jedoch gibt es eine Reihe von Arbeiten, die über ein nicht – klassisches Verhalten der Art berichten, daß die Abnahme der Fluoreszenz bei Annäherung an die Metalloberfläche weniger stark ausfällt, als zu erwarten. So wurde für Pyrazine auf Silberoberflächen herausgefunden, daß die Lebensdauer für Abstände unter 100 Å nicht weiter abnimmt^[116].

Wokaun beobachtete sogar eine zehnfache Erhöhung der scheinbaren Fluoreszenzquantenausbeute von Fuchsin, welches auf Silberinselfilmen adsorbiert ist^[117]. Die Ursache dieses Effekts liegt in einer Verstärkung der einfallenden und abstrahlenden elektrischen Felder durch die Anregung der Plasmonenschwingungen im Metall. Ein Verstärkungseffekt kann nur erreicht werden, wenn die Anregungsfrequenz des Farbstoffs und die Plasmafrequenz des Metalls annähernd übereinstimmen. Eine direkte optische Anregung Volumenplasmonenschwingungen der longitudinalen im Innern des Metallfestkörpers ist allerdings verboten und wird nur bei kleinen sphärischen Partikeln oder aufgerauten Oberflächen erfolgen^[118,119]. Diese Oberflächenplasmonenschwingungen spielen für raue Metalloberflächen eine Rolle. Es kommt zwar nicht zu solch extremen Verstärkungseffekten wie für Metallinselfilme, jedoch ist dort die Emission im Vergleich zu glatten Oberflächen verstärkt. Dies konnte für eine Methylenblau - Monoschicht auf elektrochemisch angerauten Goldoberflächen gezeigt werden. Dort war die Fluoreszenz um einen Faktor 3 – 4 größer als auf unbehandelten Oberflächen^[120]. Auch auf nicht speziell angerauten Goldoberflächen konnte die Fluoreszenz eines Porphyrin – SAM auf Gold nach Anregung von Oberflächenplasmonen nachgewiesen werden^[88]. Bei Abständen von mehr als 200 Å ist kein Verstäkungseffekt mehr vorhanden.

Somit können zwei gegenläufige Einflüsse auf die Fluoreszenz direkt auf den Goldoberflächen adsorbierter Farbstoffe erwartet werden. Zum einen findet eine effektive Fluoreszenzlöschung durch Anregungsenergietransfer statt und zum anderen gibt es eine Verstärkung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit.

Tatsächlich wurde in dem hier untersuchten System eine starke Löschung der Fluoreszenz durch die Goldoberflächen gefunden. Ein Vergleich zwischen Porphyrinmonoschichten, die auf modifizierten Glasoberflächen bzw. auf mit Cystamin modifizierten Goldelektroden adsorbiert waren, ergab, daß die Fluoreszenz der Porphyrinmonoschicht auf Gold nur etwa 7 % der Fluoreszenz der Monoschicht auf Glas betrug. Man kann davon ausgehen, daß sich auf der Glas- und Goldoberfläche vergleichbare Porphyrinschichten bilden. Ein weiteres Experiment zeigte, daß im Gegensatz zum rauen Gold die Fluoreszenz auf glattem Gold vollständig gelöscht wurde.

Die Porphyrinfluoreszenz ist somit wie erwartet bei Anwesenheit der Goldoberfläche gelöscht, aber durch die Verwendung nicht ideal ebener Goldoberflächen wird dieser Effekt aufgrund einer Fluoreszenzverstärkung (Luminescence – Enhancement – Effekt) teilweise kompensiert. Die verbleibende Fluoreszenzintensität war aber ausreichend für die geplanten Versuche.

3.6 Herstellung der Self – Assembly – Monoschichten

Zur Herstellung der Porphyrin – SAM wurde das OCP <u>A</u> benutzt. OCP wurde durch Eintauchen aus wäßrig – alkalischer Lösung bei pH 12 auf der Goldoberfläche adsorbiert. In regelmäßigen Abständen wurden die Elektroden aus der Porphyrinlösung herausgenommen

und ihre Bedeckung durch Absorptions – und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Eine nachweisbare Bedeckung wurde dabei erst bei Eintauchzeiten von mehr als drei Tagen erreicht. Diese Bedeckung konnte dann bei noch längeren Zeiten nicht gesteigert werden. Bei Konzentrationen unter 10⁻⁴ M konnte OCP auch nach mehreren Tagen nicht identifiziert werden. Daher wurden 10⁻³ M Lösungen für die Auftragung von OCP verwendet. Obwohl Carboxylgruppen üblicherweise nicht als Ankergruppen für Gold Verwendung finden, ließ sich eine Beschichtung von OCP mit acht Carboxylgruppen durch längeres Spülen der Elektroden mit verdünnter Natronlauge bei pH 12 nicht mehr von der Goldoberfläche entfernen. Eine Fluoreszenz von OCP in den Waschlösungen war nur am Anfang des Spülens detektierbar, wobei alle lose gebundenen Porphyrine entfernt wurden. Eine Monoschicht vom OCP blieb auf der Goldoberfläche.



Abbildung 3.23: UV / VIS – Spektrum von OCP in wäßriger Lösung bei pH 12 ($c = 2 \times 10^{-6} M$)

Im UV / VIS – Spektrum der adsorbierten Porphyrinschicht ist eine breite Bande bei 425 nm und eine schwache Schulter bei 472 nm zu erkennen. Diese Bande entspricht der Soretbande, die Falle des Monomeren in Wasser bei pH 12 bei 424 nm liegt. Nach anfänglicher Intensitätsabnahme durch Waschen mit wäßriger 10^{-2} M Natronlauge nahm die Absorptions – und Fluoreszenzintensität einen konstanten Wert ein.



Die Bedeckung mit OCP entspricht keinem Self – Assembly Vorgang mit Ausbildung kovalenter Bindungen.

Abbildung 3.24: Reflexionsabsorptionsspektrum von OCP auf einer Goldoberfläche

Die als Träger verwendeten Goldelektroden wurden durch Goldbedampfung von mit Chrom beschichteten Glasträgern hergestellt. Die Elektroden wurden mit Chloroform gewaschen, anschließend 30 Sekunden 30 getrocknet und in eine Lösung von %iger Wasserstoffperoxidlösung und konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis 1:3 getaucht. Die so behandelten Elektroden wiesen die nötige Rauhigkeit auf, daß eine ausreichende Fluoreszenzintensität, verstärkt durch den Luminescence – Enhancement – Effekt, vorhanden war. Ein Indiz, daß in dem hier untersuchten System eine durch Oberflächen - Plasmonen -Effekte verstärkte Fluoreszenz auftritt, ist die Beobachtung, daß für eine Anregung der Porphyrine mit einer Wellenlänge von 514,5 nm (Ar⁺ - Laser) ein etwa gleich großes Signal auftrat wie bei Anregung mit 420 nm (Ti:Sa - Laser). Da die Absorption bei 420 nm in Lösung etwa zehnmal größer als bei 514,5 nm ist, kommt es zu einer Fluoreszenzverstärkung durch Anregung von Oberflächen - Plasmonen. Dies steht in Übereinstimmung mit der bereits zitierten Arbeit von Ishida^[88].



Abbildung 3.25: Normierte Fluoreszenzspektren von OCP in wäßriger Lösung bei pH 12 und auf Gold ($?_{ex} = 514 \text{ nm}$)

3.7 Fluoreszenzmessungen an den modifizierten SAM

Für Fluoreszenzuntersuchungen an den Goldoberflächen wurde der Meßaufbau aus Abb. 3.26 verwendet, wobei die Proben in eine fünfachsige Mikrometer – Positioniereinheit eingespannt wurden. Als Lichtquelle wurde ausschließlich ein Ar⁺ - Laser mit einer Lichtleistung von 5 – 50 mW benutzt. Es wurde unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche eingestrahlt, die senkrecht zum Emissionsstrahlengang ausgerichtet war (Abb. 3.26 b). Der Anregungslichtstrahl wurde für ortsaufgelste Messungen mit Hilfe einer 50 μ m – Lochblende auf etwa 30 μ m fokussiert. Außerdem wurde ein Kantenfilter mit einer Kantenwellenlänge von 580 nm zur Unterdrückung gestreuten Anregungslichts verwendet.



Abbildung 3.26: Prinzipskizze des variablen Messplatzes zur stationären Fluoreszenz – und Oberflächenspektroskopie, E 2, 3: Anregungslichtquelle für Fluoreszenzmessungen (Xe – Lampe mit Monochromator oder Ar+ - Ti:Sa – Laser), B: Pinhole, L20: Linse mit der Brennweite 20 cm, P: Glenn – Taylor – Prisma,F: 580 nm – Kantenfilter, Insp: Instaspec IV – Detektorsystem, Pr: Probenkammer: a) Küvette mit Lösungsmittel, b) Oberfläche auf Positioniereinheit, c) Oberfläche in Küvette, die Pfeile geben die Richtung des Anregungs – und Emissionslichts an

In allen nachfolgenden Abbildungen werden korrigierte Fluoreszenzspektren dargestellt. Da die beobachtete Porphyrin – Fluoreszenz von sehr geringer Intensität war, wurde sie von gestreutem Anrregungslicht sowie einer Lumineszenz der Goldoberfläche überlagert. Eine Korrektur dieses Untergrundsignals wurde durchgeführt, indem das Spektrum des von einer nicht modifizierten Goldelektrode gestreuten bzw. emittierten Lichts anteilig von den Porphyrinspektren subtrahiert wurde, daß sich das zweibandige Porphyrin – Fluoreszenzspektrum ergab. Der Fehler dieser Methode liegt im Bereich von 10 %, jedoch ermöglicht sie den Vergleich von Fluoreszenzintensitäten verschiedener Messungen.

Für Fluoreszenzlöschversuche an Goldoberflächen war es notwendig, die nicht transparenten Goldproben in Lösungsmittelumgebung zu untersuchen und den Zeitverlauf des Löschvorganges zu verfolgen. Dazu wurde in dem beschriebenen Messplatz die Positioniereinheit durch eine 1 x 1 cm Plastikküvette ersetzt, in der die Goldoberfläche in einem Winkel von 50° zum Emissionsstrahlengang positioniert wurde (Abb. 3.26 c). Die Anregung erfolgte senkrecht zu dem Emissionsstrahlengang. Um sicher zu sein, daß die Fluoreszenz von der Oberfläche und nicht von gelöstem Porphyrin stammt, wurde die

Elektrode aus der Küvette genommen und nur die Lösung vernessen. Wurde eine Fluoreszenz der Lösung detektiert, wurde die Küvette erneuert und die Probe mit Lösungsmittel gespült. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt bis keine Lösungsfluoreszenz mehr auftrat. Dann wurde die Messung gestartet und nach einigen Sekunden ein geringes Volumen an konzentrierter Lösung des Fluoreszenzlöschers zugegeben. Der Fluoreszenzlöscher war nach etwa zehn Sekunden gleichmäßig im Flüssigkeitsvolumen verteilt.

Die Proben für die Fluoreszenzlöschversuche immer nach dem gleichen Muster hergestellt. Nach dem Aufrauhen mit Wasserstoffperoxid / Schwefelsäure wurden die Goldelektroden mit destilliertem Wasser gespült und dann für drei Tage in eine 10^{-3} M wäßrige Lösung (pH 12) von OCP gegeben. Danach wurden überschüssige Porphyrine mit wäßriger Natronlauge (pH 12) vorsichtig abgespült und im die Elektroden im Vakuum getrocknet. Die mit Porphyrinen bedeckten Elektroden wurden dann über Nacht in eine 10^{-2} M Chloroformlösung von Bolaamphiphil <u>C</u> (Zaun) getaucht und nach dem Assembly mit viel Chloroform gewaschen. Dann wurden die Elektroden im Stickstoffstrahl getrocknet, mit milliQ Wasser gewaschen und erneut getrocknet (Abb. 3.27).

Die Aufgabe bestand darin ein Porphyrin in die Pore einzubringen, daß der Abstand zwischen dem Bodenporphyrin und dem aufgebrachten Porphyrin ca. 10 Å beträgt.



Abbildung 3.27: Fluoreszenzspektren von OCP, aufgetragen auf einer Goldoberfläche und umgeben von <u>C</u>, vor und nach der Zugabe des Quenchers CuTMPyP <u>B</u>

Zuerst wurde geprüft, ob die Fluoreszenz von OCP gequencht werden kann. In die Küvette wurde das Kupferporphyrin CuTMPyP <u>**B**</u> dazugegeben. Wie man in der Abbildung 3.27 erkennen kann, wurde die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Der Vorgang dauerte nur 10 - 20 Sekunden. Das dargestellte Spektrum wurde etwa nach 10 Minuten aufgenommen.

Danach wurden, zu entsprechend präparierten Goldelektroden, Lösungen der synthetisierten Porphyrine CuTPAP <u>20</u>, CuTOAP <u>26</u>, CuTDAP <u>31</u> hinzugegeben. Diese Porphyrine unterscheiden sich durch die Anzahl der Kohlenstoffatome in den vier Ketten, die sich an der Peripherie des Porphyringerüsts befinden. Je länger die Ketten sind, desto größer sollte die verbleibende Fluoreszenz sein. Außerdem wurde untersucht, welchen Einfluß der Zaun hat. Dazu wurden auch Proben vermessen, wo nicht das Bolaamphiphil <u>C</u> aufgetragen wurde. Erwartet wurde, daß der Zaun die Ketten der Porphyrine stabilisiert und somit der Abstand der Porphyrine zueinander größer ist. Das heißt, es sollte eine größere Restfluoreszenz zu messen sein.





Abbildung 3.28: Fluoreszenzspektren von OCP auf Gold ohne Bolaamphiphil <u>C</u>
a) vor und nach der Zugabe von CuTPAP <u>20</u>
b) vor und nach der Zugabe von CuTOAP <u>26</u>
c) vor und nach der Zugabe von CuTDAP <u>31</u>

Anhand der Fluoreszenzspektren kann man erkennen, daß die Fluoreszenz vom OCP auch nach 10 Minuten und noch längerer Zeit nicht vollständig gelöscht war. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette nimmt auch die Restfluoreszenz zu. Sie steigt von 19,3 % bei Porphyrin <u>20</u>, auf 21,1 % bei Verbindung <u>26</u> und schließlich auf 31,5 % bei Porphyrin <u>31</u>

mit der längsten Kette (Abb. 3.28). Die Länge der Kette vermag den Abstand zwischen beiden Porphyrinen zu beeinflussen. Aber die Ketten befinden sich nicht in der all – trans – Form, sondern werden durch den hydrophoben Effekt, der hauptsächlich durch die großen aromatischen Porphinringe auftritt, in eine gauche – Konformation gezwungen. Der Abstand kann in wäßrigem Medium nur gering durch die Kettenlänge beeinflußt werden.





Abbildung 3.29: Fluoreszenzspektren von OCP auf Gold mit Bolaamphiphil <u>C</u> a) vor und nach der Zugabe von CuTPAP <u>20</u> b) vor und nach der Zugabe von CuTOAP <u>26</u> c) vor und nach der Zugabe von CuTDAP <u>31</u>

Im nächsten Schritt wurden die Goldelektroden untersucht, die mit dem Bolaamphipil <u>C</u> präpariert waren. Auch hier war in allen Fällen eine deutliche Restfluoreszenz erkennbar. Diese betrug 23,3 % für das Porphyrin <u>20</u>, 25,0 % für die Verbindung <u>26</u> und 35,8 % für das Porphyrin <u>31</u>. Die Steigerung der Restfluoreszenz durch eine eventuelle Stabilisierung mit dem Zaun konnte nur in sehr geringem Maße festgestellt werden (Abb. 3.29).

Zur Überprüfung, ob die Porphyrine die Pore gefunden haben, wurde nach der Zugabe der Löschmoleküle noch das Kupferporphyrin CuTMPyP **<u>B</u>** hinzugegeben. Nach der Zugabe von **<u>B</u>** konnte nur eine geringe Veränderung der Restfluoreszenz festgestellt werden (Abb. 3.30). Die Restfluoreszenz betrug in diesem Fall noch 18,2 %. Daraus läßt sich schließen, daß die Porphyrine **<u>20</u>**, **<u>26</u>** und **<u>31</u>** die Poren verschlossen haben und sich in den Poren befinden.



Abbildung 3.30: Fluoreszenzspektren von OCP, aufgetragen auf einer Goldoberfläche und umgeben vom Bolaamphiphil <u>C</u>, vor und nach der Zugabe von Porphyrin CuTPAP <u>20</u> und Porphyrin CuTMPyP <u>B</u>

Da kein erkennbarer Unterschied bei den Messungen ohne und mit dem Bolaamphiphil vorhanden war, wurden Porphyrine benutzt, die je vier Alkylketten zu jeder Seite der Porphinebene besitzen. Mittels der Porphyrine mit acht Alkylketten wurde überprüft, ob die Porphyrine sich auch mit den Ketten voran in die Pore bewegen und nicht mit dem Porphinring (Abb. 3.31).



Abbildung 3.31: Modell eines Porphyrinheterodimers ohne Kontakt der elektrischen Ladungen

Die Porphyrine mit den acht Ketten müssen zwangsläufig mit den Ketten voran in die Poren. Bei den Fluoreszenzlöschversuchen gab es keine grundlegenden Veränderungen im Vergleich zu den den Porphyrinen mit vier Ketten (Abb. 3.32). Auch hier war eine Restfluoreszenz im Bereich von 20 – 25 % deutlich zu messen. Die nachfolgende Zugabe des Kupferporphyrins <u>**B**</u> brachte keine sichtbare Veränderung der Restfluoreszenz.



Abbildung 3.32: Fluoreszenzspektren von <u>A</u>, aufgetragen auf einer Goldoberfläche und umgeben von <u>C</u>, vor und nach der Zugabe von Porphyrin <u>39</u> und Porphyrin <u>B</u>

Zur Erklärung der Ergebnisse dienen die vorangegangenen Experimente der Arbeitsgruppe. Dort wurde erfolgreich gezeigt, daß auf einer Goldoberfläche eine formstabile Pore erzeugt werden kann^[44]. Es war möglich in die Spalte wandernde Porphyrine der Größe nach zu unterscheiden. Ein Porphyrin mit einer gedachten Kantenlänge von 20 Å paßt in die Pore und ein Porphyrin mit einer Kantenlänge von 30 Å kann nicht in die Pore gelangen. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daß die Fluoreszenz des Bodenporphyrins nicht durch ein Kupferporphyrin im Abstand von 8Å gelöscht wird^[45a]. Wenn man davon ausgeht, daß bei vorhandener formstabiler Pore die Platzverhältnisse so knapp bemessen sind, müssen die Alkylketten einen ausreichend großen Puffer zwischen beiden Porphyrinen bilden (Abb. 3.33 und 3.34). Der Unterschied zwischen gestreckter und eingeknickter Konformation beträgt bei einer C₅ – Kette nur etwa 2 Å. Die vier in die Pore eintauchenden Alkylketten beanspruchen so viel Platz, daß ein einknicken der Ketten nur in geringem Maße möglich ist (Abb. 3.35).



Abbildung 3.33: Darstellung einer Phenylpentylammoniumgruppe mit größtmöglicher Verwindung der Alkylkette, dargestellt von vorne (oben links), von oben (oben rechts), von der Seite (unten)



Abbildung 3.34: Unterschied zwischen der gestreckten und der verwundenen Pentylkette des Spacers

Wenn man von einer Grundfläche des Bodenporphyrins von 400 Å² ausgeht, kann jede Kette 100 Å² bzw. 10 Å x 10 Å beanspruchen. Die dargestellte Pentylammoniumkette braucht etwa einen Platz von 7 Å x 5 Å Grundfläche. Trotzdem können sich die beiden Porphyrine nur auf etwa 8 Å annähern.



Abbildung 3.35: Modell eines Porphyrinheterodimers mit geknäulten Alkylketten (nur zwei Ketten dargestellt)

Eine weitere Annäherung der beiden Porphyrine ist also nur möglich, wenn die Pore nicht genügend formstabil ist. Das self assembly auf der Goldelektrode hat demzufolge nicht zufriedenstellend funktioniert. Da der self assembly Prozess stark von der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit des Goldes abhängig ist, ist der Aufbau der supramolekularen Landschaft ein langwieriger Prozess. Der Erfolg des self assembly Vorganges hängt sehr stark von den Randbedingungen ab. Für ein erfolgreiches self assembly muß eine ausreichende Ebenmäßigkeit der Goldoberfläche gegeben sein. Wenn die Goldoberfläche zu rauh ist, kann sich kein Zaun eng um das Bodenporphyrin ausbilden. Die Folge ist eine Pore mit großem Öffnungswinkel (Abb. 3.36). Für eine derartig gestaltete Goldoberfläche macht es keinen Unterschied, ob ein Bolaamphiphil aufgetragen wird oder nicht. Eine andere Forderung besteht darin, daß das Bolaamphiphil die Goldoberfläche quantitativ besetzt. Nicht vollständig besetzte Stellen hätten offene Poren zur Folge. Der Zaun der Bolaamphiphile könnte nicht seine Funktion wahrnehmen. Außerdem muß eine Domänenbildung der Porphyrine auf der Goldoberflächeverhindert werden, die wiederum eine größere offene Pore erzeugen würde. In allen Fällen bewirkt der hydrophobe Effekt, daß sich die beiden Porphyrine wieder auf den van – der – Waals Abstand nähern könnten, was zu der beobachteten Fluoreszenzlöschung führt.



Abbildung 3.36: Self assembly auf rauhem Gold (links), zu wenige Bolaamphiphile auf der Goldoberfläche (Mitte), Domänenbildung der Porphyrine auf der Goldoberfläche (rechts)