

## Porphyrinfarbstoffe

## Ein Porphyrinfarbstoff mit monoexponentiellem Intensitäts- und Anisotropieabklingverhalten in sphärischen Micellen\*\*

Josef Duschl, Martin Michl und Werner Kunz\*

Die Größe einer Micelle wird üblicherweise durch Streuungstechniken wie Neutronen- und Röntgenstreuung bestimmt.<sup>[1]</sup> Prinzipiell können Fluoreszenzmessungen die gleichen Informationen liefern, allerdings mangelte es bislang an geeigneten Farbstoffen. Als Chromophore zur Untersuchung von Micellengrößen wurden bislang Acridinorange,<sup>[2]</sup> Rhodamin B, Octadecylrhodamin B,<sup>[3]</sup> mehrere Porphyrine,<sup>[4]</sup> Merocyanin 540,<sup>[5]</sup> Nilrot, Cresylviolett und ein Cyaninfarbstoff (DODCI) eingesetzt.<sup>[6]</sup> Sogar in sphärischen Micellen zeigten diese Fluorophore ein biexponentielles oder noch komplexeres Anisotropieabklingverhalten, ein Umstand, der die Modellierung von Micellen verkomplizierte oder verhinderte. Die bisher eingesetzten Fluorophore waren stets viel kleiner als eine Micelle, sodass sie nicht ausschließlich die globale Rotation des Micellaggregats widerspiegelten. Stattdessen gingen in die Intensitäts- und Anisotropieabklingmessungen die komplexen Eigenrotationen der Fluorophore und ihre Verteilung an unterschiedlichen Orten innerhalb der Micelle mit ein.

Die ideale Sonde sollte eine Fluoreszenzabklingzeit in der Größenordnung der Rotationszeit einer Micelle haben (ca. 10 ns). In diesem Fall spiegeln zeitaufgelöste Anisotropiemessungen die durchschnittliche Winkelauslenkung während des angeregten Zustandes des Chromophors wider. Ferner sollte die Fundamentalanisotropie bei der Anregungswellenlänge möglichst groß und der Farbstoff leicht mit kommerziellen Lichtquellen anregbar sein. Der Farbstoff darf weiter nicht in der kontinuierlichen Phase löslich sein, sondern muss vollständig in der Micelle eingelagert werden und sich dort verankern, sodass seine Rotation ausschließlich die Gesamtrotation der Micelle widerspiegelt. Vielversprechende Kandidaten sind Pyrene, Aminonaphthalinsulfonate und Porphyrine.

Unterschiedliche Pyrenfarbstoffe, die in unserem Labor synthetisiert wurden, zeigten allerdings Abklingzeiten unter 1 ns. Bei Aminonaphthalinsulfonaten stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Kopfgruppenregion und dem Micellkern ein, was ein biexponentielles Intensitäts- und ein multiexponentielles Anisotropieabklingverhalten bewirkt.<sup>[7]</sup>

Hier berichten wir über einen neu synthetisierten Tetraphenylporphyrinfarbstoff mit vier Di(isopropylenglycol)methylether-Substituenten (P4D), der sämtliche Anforderungen an eine Micell-Sonde erfüllt (Abbildung 1). Zur Synthese von

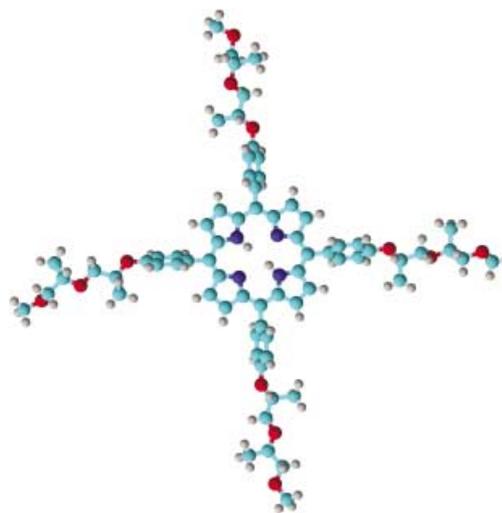


Abbildung 1. Struktur des Chromophors P4D; dunkelblau N, türkis C, rot O.

P4D griffen wir auf einen von Bonar-Law<sup>[8]</sup> entwickelten Ansatz zurück (Schema 1). Die mehrstufige Synthese beginnt mit der Herstellung des Benzaldehyd-Derivats **3** mit *p*-Di(isopropylenglycol)methylether-Substituent. **3** wird mit Pyrrol in wässriger Natriumdodecylsulfat (SDS)-Lösung in Gegenwart von Salzsäure umgesetzt und das gebildete Porphyrinogen durch *p*-Chloranil irreversibel zum Porphyrin oxidiert. Abbildung 2 zeigt das Absorptions- und das Emissionsspektrum von P4D in 0,22 M SDS-Lösung. Das Maximum der Soret-Bande liegt bei 423 nm, die Q-Band-Maxima befinden sich bei 521, 559, 593 und 649 nm. Die Emissionsmaxima treten bei 662 und 719 nm auf. Ebenfalls dargestellt ist das Anregungsanisotropiespektrum des bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in Propylenglycol immobilisierten P4D.

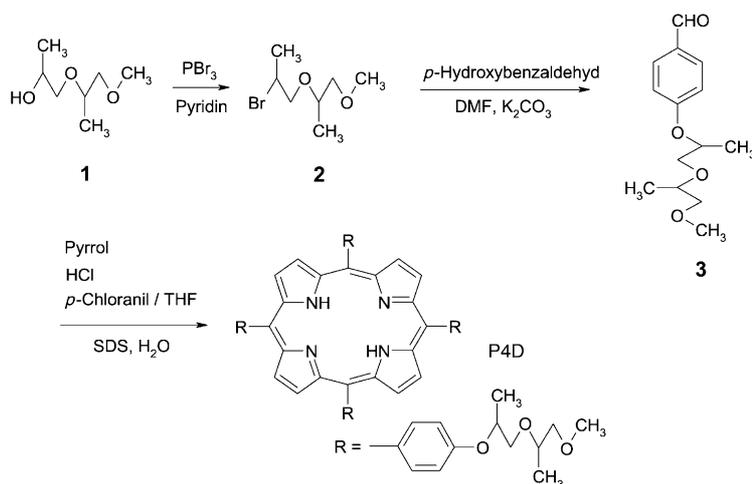
Der Durchmesser des planaren Porphyrinrings beträgt ca. 1,1 nm, der des wasserunlöslichen P4D-Moleküls mit seinen vier flexiblen Seitenketten ca. 3,7 nm. Dies entspricht ungefähr der Abmessung einer Micelle. Das P4D-Molekül ist damit dreimal größer als die Rhodaminfluorophore, die zur Größenbestimmung von Micellen eingesetzt wurden. Die Di(isopropylenglycol)methylether-Seitenketten sind als gute Cotenside bekannt, sodass eine feste Einbindung in die Tensidschicht der Micelle erwartet werden kann. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde das Intensitätsabklingverhalten von P4D in Lösungen von mehreren anionischen und kationischen Tensiden gemessen (Natriumoctylsulfat

[\*] J. Duschl, Prof. W. Kunz  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 941-943-4532  
E-mail: werner.kunz@chemie.uni-regensburg.de

M. Michl  
Department of Physical Electronics  
Czech Technical University in Prague  
V Holesovickach 2, 180 00 Praha 8 (Tschechische Republik)

[\*\*] J.D. dankt dem Department of Physical Electronics der Technischen Universität Prag für finanzielle Unterstützung (Forschungsprojekt No. J04/98.21000022 des tschechischen Ministeriums für Erziehung, Jugend und Sport). Wir danken Simon Schrödle und Peter Fuchs für die Entwicklung eines Datenverarbeitungsalgorithmus.

Hintergrundinformationen zu den Synthesen und Messungen sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Scheme 1. Syntheseweg zu P4D.

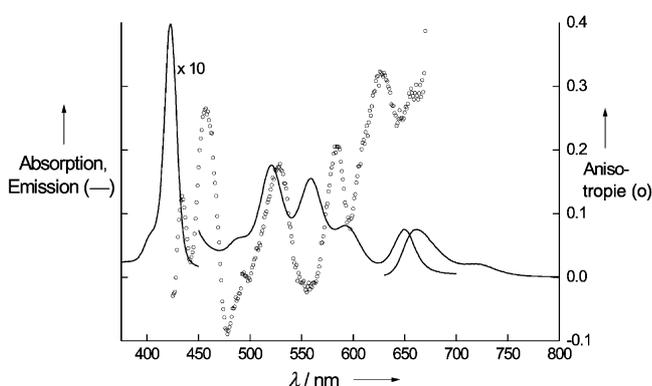


Abbildung 2. Anregungsanisotropiespektrum von  $8.3 \times 10^{-5}$  M P4D in Propylenglycol bei  $-70^\circ\text{C}$  (○) sowie Absorptions- und Emissionsspektrum (—) in 0.22 M SDS-Lösung.

(NaOS), Natriumdecylsulfat (NaDS), Natriumdodecylsulfat (SDS), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB)). Die kritische Micellbildungskonzentration (cmc), die Aggregationszahl ( $N_{\text{agg}}$ ) und die analytische Tensidkonzentration ( $[S]$ ) der betrachteten Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Konzentration der Micellen ( $[M]$ ) wird nach Gleichung (1) berechnet. Um eine mögliche Veränderung der

$$[M] = ([S] - \text{cmc}) / N_{\text{agg}} \quad (1)$$

Micellen in Gegenwart der Sonde auszuschließen, wurden Oberflächenspannungsmessungen in den SDS- und DTAB-

Tabelle 1: Kritische Micellbildungskonzentration (cmc), Aggregationszahl ( $N_{\text{agg}}$ ), analytische Tensidkonzentration ( $[S]$ ), Micellkonzentration ( $[M]$ ), Porphyrinkonzentration ( $[P]$ ) in den Fluoreszenzexperimenten.

Tensid	cmc [mmol L <sup>-1</sup> ] <sup>[9]</sup>	$N_{\text{agg}}$	$[S]$ [mmol L <sup>-1</sup> ]	$[M]$ [mmol L <sup>-1</sup> ]	$[P]/[M]$
NaOS	133	20 <sup>[10]</sup>	430	14.9	1:178
NaDS	33	50 <sup>[11]</sup>	347	6.28	1:75.4
SDS	8.3	64 <sup>[12]</sup>	220	3.31	1:39.7
DTAB	15.6	55 <sup>[12]</sup>	204	3.43	1:41.1

Systemen mit und ohne Porphyrin ausgeführt. Diese Messungen ergaben keine signifikante Veränderung der kritischen Micellbildungskonzentration der Tensidlösungen durch Hinzufügen des Porphyrins.

Abbildung 3 zeigt ein typisches Intensitätsabklingverhalten von P4D in einer 0.22 M SDS-Lösung und den Anstieg einer monoexponentiellen Abklingfunktion. Die Parameter für das monoexponentielle Abklingen sind  $\tau = 9.12$  ns und  $\chi^2 = 1.003$ . Bei allen vermessenen Tensidlösungen wurden die besten Angleiche mit monoexponentiellen Abklingfunktionen erhalten. In keinem Fall hat sich die Qualität des Angleichs bei Annahme einer biexponentiellen oder multiexponentiellen Abklingfunktion verbessert.

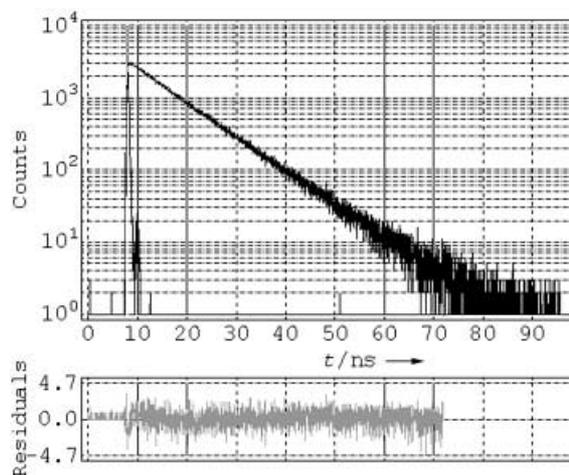


Abbildung 3. Oben: Zeitabhängiges Fluoreszenzintensitätsabklingverhalten von  $8.3 \times 10^{-5}$  M P4D in wässriger 0.22 M SDS-Lösung und zugehöriger Anstieg einer monoexponentiellen Funktion. Der Anstieg ergibt eine Abklingzeit  $\tau = 9.12$  ns und  $\chi^2 = 1.003$ . Unten: Verteilung der gewichteten Abweichungen des monoexponentiellen Angleichs. P4D wurde bei 405 nm angeregt, die Emission wurde bei 670 nm gemessen.

Anisotropiemessungen wurden mit einem Frequency-Domain-Fluorimeter ausgeführt. Die Daten wurden mit dem frei erhältlichen Programm DIFANL („global frequency domain anisotropy differential phase and modulation analysis“) des Center of Fluorescence Spectroscopy, University of Maryland, analysiert. An die Daten wurde eine monoexponentielle Funktion angeglichen. Mit einer biexponentiellen Abklingfunktion wurde ein schlechterer Angleich erhalten. In Tabelle 2 sind die ermittelten Rotationkorrelationszeiten ( $\theta_m$ ) von P4D in unterschiedlichen wässrigen Tensidlösungen zusammengefasst. Aus diesen Korrelationszeiten wurden die Micellradien

**Tabelle 2:** Abklingzeit ( $\tau$ ), Fundamentalanisotropien ( $r_0$ ) und Rotationskorrelationszeiten ( $\theta_m$ ) von P4D in wässrigen Lösungen von NaOS, NaDS, SDS und DTAB. Experimentelle Werte der Volumina ( $V$ ), Radien ( $r_m$ ) und Literaturwerte der Radien der modellierten Micellen sind angegeben.

Tensid	$\tau$ [ns]	$r_0$	$\theta_m$ [ns]	$V$ [nm <sup>3</sup> ]	$r_m$ [nm]	$r_m$ (Lit.) [nm]
NaOS	10.88	0.344	$3.60 \pm 0.04$	$16.61 \pm 0.21$	$1.583 \pm 0.006$	1.553 <sup>[15]</sup>
NaDS	10.53	0.313	$4.80 \pm 0.04$	$22.15 \pm 0.20$	$1.743 \pm 0.005$	1.982, <sup>[15]</sup> 1.26 (core) <sup>[16,17]</sup>
SDS	9.12	0.317	$5.76 \pm 0.02$	$26.61 \pm 0.09$	$1.852 \pm 0.002$	2.520, <sup>[15]</sup> 1.7, <sup>[18]</sup> 1.88, <sup>[19]</sup> 1.57 <sup>[16,17]</sup>
DTAB	10.18	0.321	$5.72 \pm 0.08$	$26.40 \pm 0.40$	$1.847 \pm 0.009$	2.21 <sup>[20]</sup>

( $r_m$ ) mithilfe der Debye-Stokes-Einstein-Gleichung (2) ( $\eta$  = Scherviskosität von Wasser (0.89 cP bei 25 °C),  $k_B$  = Boltzmann-Konstante,  $T = 298$  K) unter „stick boundary“-Bedingungen berechnet.

$$\theta_m = \frac{4\pi r_m^3 \eta}{3k_B T} \quad (2)$$

Der Micellradius kann als die Summe der Länge der Kopfgruppe und der Alkylkette abgeschätzt werden. Die Länge der Alkylkette ergibt sich aus der Tanford-Gleichung (3) ( $\lambda_{\max}$  = Kettenlänge in nm,  $n_C$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette minus eins).<sup>[13]</sup>

$$\lambda_{\max} = 0.15 + 0.1265 n_C \quad (3)$$

Für die Octylkette ist  $\lambda_{\max} = 1.04$  nm, für die Decylkette 1.29 nm und für die Dodecylkette 1.55 nm. Zur Länge der Alkylkette wird die Länge der Sulfatkopfgruppe (0.47 nm)<sup>[14]</sup> addiert. Die gemessenen Micellradien liegen nahe bei der berechneten Länge der Tensidmoleküle und stimmen gut mit Werten aus Streuungsmessungen überein (Tabelle 2).

In einer neueren Studie unserer Arbeitsgruppe wurden gemischte Micellen des Typs DTAB/1-Hexanol durch Kleinwinkel-Neutronenstreuung und Kleinwinkel-Röntgenstreuung untersucht.<sup>[21]</sup> Für äquimolare Tensid-Alkohol-Mischungen wurde bei einer Tensidkonzentration von 0.11 M eine gestreckte Ellipsoidform mit Halbachsenlängen von 1.7 und 4.3 nm gefunden. Für dieses System wurde bei den Fluoreszenzexperimenten ein triexponentielles Anisotropieabklingverhalten angenommen, um die beiden Rotationsdiffusionskoeffizienten eines Rotationsellipsoids zu beschreiben. Beobachtet wurde allerdings ein biexponentielles Anisotropieabklingverhalten des DTAB/1-Hexanol-Systems mit einer kurzen und einer langen Rotationskorrelationszeit. Daraus – und durch Vernachlässigung einer dritten Korrelationszeit, die entgegen unserer Annahme nicht gemessen werden konnte – wurde das Volumen der Micelle und ihr Axialverhältnis modelliert. Das Ergebnis ist ein gestreckter Ellipsoid mit Halbachsen von 1.2 und 3.8 nm, in guter Übereinstimmung mit den Streuungsdaten. Ferner wurde gefunden, dass die Konzentrationsschwellen, ab denen sich von der Kugelgestalt abweichende Micellen bilden, bei Streuungs- und Fluoreszenzmessungen sehr ähnlich sind.

Zusammengefasst ist P4D der erste Fluorophor, der ein monoexponentielles Intensitäts- und Anisotropieabklingverhalten in kugelförmigen Micellen zeigt. Die Micellradien, die mithilfe dieses Fluorophors bestimmt wurden, stimmen mit Ergebnissen aus Streuungsexperimenten ausgezeichnet überein. Es soll betont werden, dass die Fluoreszenzmessungen

sehr schnell ausgeführt werden können. Der Farbstoff P4D könnte sich als nützlich in der Kolloidchemie erweisen, um mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie die Größe flüssiger Nanostrukturen schnell und ohne großen Aufwand zu charakterisieren.

Eingegangen am 29. April 2003,  
veränderte Fassung am 22. September 2003 [Z51773]

**Stichwörter:** Farbstoffe · Fluoreszenzspektroskopie · Micellen · Porphyrinoide

- [1] J. Kalus, U. Schmelzer, *Trends Phys. Chem.* **1992**, 3, 299–325.
- [2] S.-H. Chou, M. J. Wirth, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7694–7698.
- [3] A. J. W. G. Visser, K. Vos, A. van Hoek, J. S. Santema, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 759–765.
- [4] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10708–10715.
- [5] E. L. Quitevis, A. H. Marcus, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5762–5769.
- [6] N. C. Maiti, M. M. G. Krishna, P. J. Britto, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11051–11060.
- [7] S. Matzinger, D. M. Hussey, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7216–7224.
- [8] R. P. Bonar-Law, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3623–3634.
- [9] P. Mukerjee, K. J. Mysels, NSRDA-NBS-36, US-Government Printing Office, Washington, DC.
- [10] E. Hutchinson, J. C. Melrose, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **1954**, 2, 363–374.
- [11] H. V. Tartar, A. L. M. Lelong, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1185–1190.
- [12] P. Lianos, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 84, 100–107.
- [13] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, **1980**, S. 75.
- [14] H. Pils, H. Hoffmann, S. Hofmann, J. Kalus, A. W. Kencono, P. Lindner, W. Ulbricht, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2745–2754.
- [15] P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, M. C. Carey, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1264–1277.
- [16] S. Vass, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 455–461.
- [17] S. Vass, T. Gilany, S. Borbely, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2073–2081.
- [18] *Intermolecular and Surface Forces*, Vol. 250, J. N. Israelachvili, Academic Press, London, **1992**.
- [19] F. Bockstahl, G. Duplatre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2767–2772.
- [20] S. Berr, R. R. M. Jones, J. S. Johnson, Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5611–5614.
- [21] H. Preu, C. Schirmer, M. Tomsic, M. Bester Rogac, A. Jamnik, L. Belloni, W. Kunz, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.