

- [1] a) F. M. Menger, J. Am. Chem. Soc. 92, 5965 (1970); A. Tomita, N. Ebina, Y. Tamai, ibid. 99, 5725 (1977); b) M. Mąkosza, E. Bialecka, Tetrahedron Lett. 1977, 183; c) F. Yamashita, A. Atsumi, H. Inoue, Nippon Kagaku Kaishi 6, 1102 (1975); S. L. Regen, J. J. Besse, unveröffentlicht; S. L. Regen, J. McLick, J. Heh, unveröffentlicht.
- [2] C. M. Starks, J. Am. Chem. Soc. 93, 195 (1971); M. Mąkosza, M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.
- [3] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967); D. J. Sam, H. E. Simmons, ibid. 94, 4024 (1972).
- [4] J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [5] F. M. Menger, J. U. Rhee, H. K. Rhee, J. Org. Chem. 40, 3803 (1975).
- [6] Euchem Conference: Phase-Transfer Catalysis and Related Topics, Gargnano (Italien) 1978.
- [7] W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase-Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1977; E. V. Dehmaw, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977); A. Brändström, Adv. Phys. Org. Chem. 15, 267 (1977).
- [8] C. C. Leznoff, Chem. Soc. Rev. 3, 65 (1974); C. U. Pittman, Jr., G. O. Evans, Chem. Tech. 1973, 560; E. C. Blossey, D. C. Neckers: Solid Phase Synthesis. Halsted Press, New York 1975; C. G. Overberger, K. N. Sarnes, Angew. Chem. 86, 139 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 99 (1974); R. H. Grubbs, Chem. Tech. 1977, 512.
- [9] Die katalytische Wirkung von Anionenaustauscherharzen bei Cyanid-austauschreaktionen ist bekannt: H. B. Copelin, G. B. Crane, US-Pat. 2779781 (1957). Obwohl solche Systeme der Dreiphasen-Katalyse ähneln, läßt der Befund, daß diese Umsetzungen auch ohne Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, eine Verwandtschaft mit der TPC fraglich erscheinen.
- [10] S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc. 97, 5956 (1975).
- [11] S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc. 98, 6270 (1976).
- [12] M. Cinquini, S. Colonna, H. Molinari, F. Montanari, P. Tundo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 394.
- [13] J. M. Brown, J. A. Jenkins, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 458.
- [14] H. Molinari, F. Montanari, P. Tundo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 639.
- [15] H. Komeili-Zadeh, H. J.-M. Dou, J. Metzger, J. Org. Chem. 43, 156 (1978).
- [16] P. Tundo, Synthesis 1978, 315.
- [17] F. Rolla, W. Roth, L. Horner, Naturwissenschaften 64, 377 (1977).
- [18] P. Tundo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 641.
- [19] S. L. Regen, D. P. Lee, Macromolecules 10, 1418 (1977), zit. Lit.
- [20] S. L. Regen, D. P. Lee, J. Am. Chem. Soc. 96, 294 (1974).
- [21] M. Tomoi, O. Abe, M. Ikeda, K. Kihara, H. Kakiuchi, Tetrahedron Lett. 1978, 3031.
- [22] S. L. Regen, L. Dulak, J. Am. Chem. Soc. 99, 623 (1977).
- [23] S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc. 99, 3838 (1977).
- [24] S. L. Regen, J. J. Besse, J. McLick, J. Am. Chem. Soc. 101, 116 (1979).
- [25] S. L. Regen, A. Nigam, J. J. Besse, Tetrahedron Lett. 1978, 2757; M. Tomoi, T. Takubo, M. Ikeda, H. Kakiuchi, Chem. Lett. 1976, 473.
- [26] S. Colonna, R. Fornasier, U. Pfeiffer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1978, 8.
- [27] E. Chiellini, R. Solaro, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 231.
- [28] H. J.-M. Dou, R. Gallo, P. Hassanaly, J. Metzger, J. Org. Chem. 42, 4275 (1977).
- [29] A. W. Herriott, D. Picker, J. Am. Chem. Soc. 97, 2345 (1975).
- [30] S. L. Regen, J. Heh, unveröffentlicht.
- [31] R. H. Grubbs, L. C. Kroll, J. Am. Chem. Soc. 93, 3062 (1971); R. H. Grubbs, L. C. Kroll, C. M. Sweet, J. Macromol. Sci. Chem. 7, 1047 (1973); R. H. Grubbs: Catalysis in Organic Synthesis. Academic Press, New York 1976, S. 153.
- [32] S. L. Regen, D. P. Lee, Isr. J. Chem., im Druck.
- [33] S. L. Regen, A. Nigam, J. Am. Chem. Soc. 100, 7773 (1978).
- [34] S. L. Regen, J. Org. Chem. 42, 875 (1977).
- [35] S. L. Regen, J. McLick, J. Heh, unveröffentlicht.
- [36] F. Helfferich: Ion Exchange. McGraw-Hill, New York 1962, S. 525.
- [37] Kurze Beschreibung der Typen von vernetztem Polystyrol siehe J. M. J. Frechet, M. J. Farrall in: Chemistry and Properties of Cross-linked Polymers. Academic Press, New York 1977, S. 59.
- [38] C. M. Starks, J. Am. Chem. Soc. 93, 195 (1971).
- [39] C. M. Starks, R. M. Owens, J. Am. Chem. Soc. 95, 3613 (1973).
- [40] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, J. Am. Chem. Soc. 100, 2796 (1978).
- [41] E. H. Cordes, R. B. Dunlap, Acc. Chem. Res. 2, 329 (1969); C. A. Bunton, Prog. Solid State Chem. 8, 239 (1973); E. J. Fendler, J. H. Fendler, Adv. Phys. Org. Chem. 8, 271 (1970).
- [42] F. M. Menger, J. Am. Chem. Soc. 92, 5965 (1970).

Photochemische Reaktionen oberflächenaktiver Moleküle in Systemen monomolekularer Schichten— Steuerung der Reaktivität durch die Umgebung^[**]

Von David G. Whitten^[*]

Der Einfluß einer gezielt aufgebauten Mikroumgebung auf die Reaktivität wurde durch Synthese oberflächenaktiver Moleküle mit photoreaktiven Gruppen und Einbau dieser Moleküle in organisierte Systeme monomolekularer Schichten untersucht. Deutliche Effekte der Mikroumgebung wurden bei folgenden Reaktionen beobachtet: *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen, Photoeliminierungen bei Ketonen, Ligandenaustauschprozessen, Bildung von Excimeren und Photodimeren sowie Photoredoxprozessen. Dabei wurden Reaktionen sowohl in den organisierten Schichten als auch an Grenzflächen studiert. Die Resultate deuten neue Möglichkeiten für die Entwicklung von Katalysatorsystemen, Modellen für biologische Reaktionen und gesteuerten chemischen Synthesen an.

1. Einleitung

Monomolekulare Filme auf einer Wasseroberfläche sind ein seit langem bekanntes Phänomen. Sie bilden sich, wenn man Moleküle auf die Wasseroberfläche bringt, die eine hydro-

phile Gruppe, beispielsweise eine Carboxygruppe, und eine ausreichend lange hydrophobe Kette enthalten. Derartige Moleküle bezeichnet man als oberflächenaktiv. Die Methoden zur Erzeugung, Untersuchung und Manipulation von monomolekularen Filmen wurden von Pockels^[1], Blodgett^[2, 3] und Langmuir^[3] entwickelt und später von vielen anderen Arbeitsgruppen ausgebaut. Langmuir entdeckte 1917, daß Filme, die auf einer Wasseroberfläche gespreitet waren, auf feste Unterlagen übertragen werden können^[4]; später gelang es, mehrere Filme schrittweise zu Multischichten übereinander zu lagern. In den letzten Jahren wurden die Techniken stark verbessert

[*] Prof. Dr. D. G. Whitten
Department of Chemistry, University of North Carolina
Chapel Hill, North Carolina 27514 (USA)

[**] Photochemical Reactions in Organized Monolayer Assemblies, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: P. R. Worsham, D. W. Eaker, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 100, 7091 (1978).

und zugleich verfeinert, hauptsächlich durch die eleganten Arbeiten von Kuhn et al.^[5–10]. Durch Verwendung von mehreren verschiedenen monomolekularen Filmen mit Komponenten, die miteinander in Wechselwirkung treten, kommt man zu organisierten Schichten mit definierter molekularer Architektur. An gezielt aufgebauten Strukturen dieser Art wurden die Grundlagen so unterschiedlicher Phänomene wie beispielsweise Energieübertragung, Polymerisation, Wechselwirkung von Proteinen mit Membranoberflächen und spektrale Sensibilisierung des photographischen Prozesses untersucht^[5].

Mehrere Untersuchungen befaßten sich mit chemischen Reaktionen in monomolekularen Filmen oder in organisierten Schichten oder auch mit Reaktionen, bei denen der eine Partner in einem monomolekularen Film und der andere in der angrenzenden Phase vorlag. Zunächst wurden Hydrolysereaktionen^[11, 12], Oxidationen^[13] und Polymerisationen^[14] untersucht. Wie sich aus dem Auftreten spezieller chemischer Reaktionen schließen ließ, können Reaktionspartner aus der angrenzenden Phase den monomolekularen Film oder die organisierte Schicht in beträchtlichem Ausmaß, wenn auch oft langsam, durchqueren^[15]. Diese Beobachtungen und auch andere Befunde zeigen, daß die Eigenschaften dicht gepackter monomolekularer Filme und organisierter Schichten zwischen denen von Flüssigkeiten und Festkörpern liegen. So ist beispielsweise die Packung der Moleküle in vielen komprimierten monomolekularen Filmen, wie man sie aus der Schub-Flächen-Isotherme schließen kann, regulär und kommt der Packung in einem Kohlenwasserstoffkristall sehr nahe; trotzdem können relativ große organische Moleküle wie α -Naphthol solche Schichten durchdringen^[5, 15].

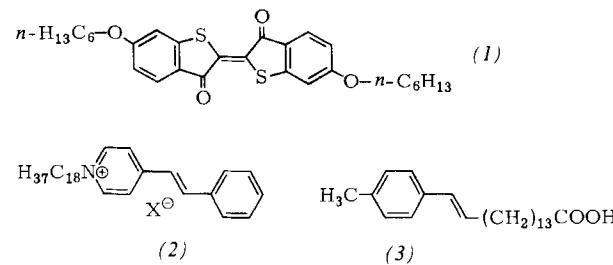
Unser Interesse an chemischen Prozessen und Photoreaktionen in monomolekularen Schichten wurde durch die attraktive Möglichkeit stimuliert, reaktive Moleküle in einer bestimmten Orientierung und in bekannter und kontrollierter Mikroumgebung zu untersuchen. Die Ähnlichkeit monomolekularer Filme und organisierter Schichten mit biologischen Membranen legt den Gedanken nahe, Vorgänge an diesen Gebilden als Modelle für Vorgänge in Membranen oder an deren Grenzflächen zu verwenden. Wir haben eine Vielzahl von Reaktionen untersucht und konnten in vielen Fällen die Reaktivität in Lösung mit der im festen Zustand, in monomolekularen Filmen und in organisierten Schichten verglichen. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Mikroumgebung eines Moleküls nach Einbau in einen monomolekularen Film oder eine organisierte Schicht die Reaktivität überraschend stark beeinflussen kann. Die Ursachen dafür können Konzentrations- und Orientierungseffekte, Wechselwirkungen von hydrophilen und hydrophoben Gruppen, eingeschränkte Beweglichkeit und Packungsphänomene sein. Die meisten Reaktionen wurden bisher in äußerst kleinem Maßstab durchgeführt. Die ziemlich ausgeprägten Effekte lassen jedoch die Weiterentwicklung bis zur praktischen Anwendung aussichtsreich erscheinen.

2. Unimolekulare Reaktionen in Monoschichten

2.1. Photoisomerisierung von Olefinen

Die *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen ist eine der am gründlichsten untersuchten Photoreaktionen^[16]. Diese Reaktion wird in kristalliner Phase im allgemeinen nicht beobachtet,

findet in flüssigen Lösungen jedoch leicht statt. Bei den meisten Isomerisierungen durchlaufen die angeregten *cis*- oder *trans*-Moleküle einen verdrillten Zwischenzustand, der in den Grundzustand beider Isomere übergeht. In viskosen Lösungen ist die Photoisomerisierung manchmal verzögert, und in einigen Fällen läuft sie nur in einer Richtung ab^[16, 17]. Beispielsweise beobachtet man bei den gut untersuchten Stilbenen, daß zunehmende Viskosität des Mediums die Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Stilben selektiv erschwert, während die umgekehrte Reaktion nicht beeinträchtigt ist^[17]. Dieser Einfluß der Viskosität wurde darauf zurückgeführt, daß *cis*-Stilben einen größeren Raumbedarf als *trans*-Stilben hat. Ein derartiger Effekt könnte eine wesentliche Rolle in dicht gepackten organisierten Schichten spielen. Aus diesem Grund haben wir das Verhalten der Olefine (1) bis (3) untersucht, die alle in monomolekulare Filme und in organisierte Schichten eingebaut werden können, dort allerdings recht verschiedene Umgebungen haben^[18–21].



Alle drei Olefine (wie auch die nicht oberflächenaktiven analogen Verbindungen) zeigen in Lösung *cis-trans*-Photoisomerisierung in beiden Richtungen. Bei den Verbindungen (1) und (2) können durch Bestrahlung der Lösungen mit Licht bestimmter Wellenlänge monomolekulare Filme und organisierte Schichten präpariert werden, in denen entweder das *cis*- oder das *trans*-Isomer angereichert ist. Bei Verbindung (3) wurde nur das Photoverhalten der *trans*-Form untersucht^[21]. Die Vorgänge bei der Photoisomerisierung von (1) in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten wurden am eingehendsten studiert^[18]. Der Thioindigo-Chromophor absorbiert stark im sichtbaren Bereich des Spektrums, und die Spektren der beiden Isomere in organisierten Schichten weichen nur geringfügig von denen in Lösung ab. Nach Messung der Absorptionsspektren von (1) in organisierten Schichten mit polarisiertem Licht (in Analogie zu Messungen an Cyaninfarbstoffen von Kuhn et al.^[5]) nehmen wir an, daß der Chromophor von (1) an der hydrophilen Grenzfläche oder in deren Nähe liegt und parallel zur Oberfläche des Trägers orientiert ist. Bei Bestrahlung monomolekularer Filme oder organisierter Schichten, die *cis*-(1) enthalten, finden wir eine rasche und irreversible Umwandlung zum *trans*-Isomer. Im Gegensatz dazu ist in diesen Systemen die *trans*-Form photostabil. Selbst bei langer Bestrahlung konnte keine Umwandlung in die *cis*-Form oder irgendeine andere Photoreaktion festgestellt werden. Eine Untersuchung der Schub-Flächen-Isothermen gespreiteter Filme von *cis*- und *trans*-(1) auf der Wasseroberfläche zeigte, daß das *cis*-Isomer einen größeren Flächenbedarf pro Molekül hat als das *trans*-Isomer. Ferner verringert sich bei konstanter Fläche der Schub des komprimierten monomolekularen Films der *cis*-Form, wenn sie bei Bestrahlung zur *trans*-Form photoisomerisiert. Hier scheint also eine sehr plausible Parallele zwischen dem Verhal-

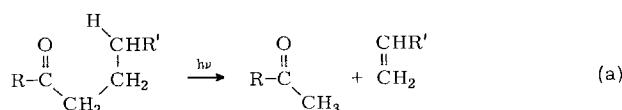
ten von (1) in monomolekularen Filmen oder organisierten Schichten und dem früher an Olefinen (z. B. Stilbenen) beobachteten Einfluß der Viskosität^[17] vorzuliegen. Das Stilbazol-Derivat (2) verhält sich ähnlich. Es liegt offenbar ebenfalls an oder nahe der hydrophilen Grenzfläche. Bestrahlung von *cis*-(2) in organisierten Schichten führt rasch und irreversibel zum *trans*-Isomer. Dieses bildet bei Bestrahlung kein *cis*-Isomer, sondern andere Produkte (vgl. Abschnitt 3.2)^[19,20]. Die wichtigste Ursache für das Ausbleiben der *trans*-*cis*-Photoisomerisierung bei (1) und (2) ist der größere Raumbedarf des *cis*-Isomers und nicht etwa ein Orientierungseffekt. Darauf deutet der Befund, daß (2) nach Einbau in kationische Micellen bei Bestrahlung hauptsächlich unter reversibler Photoisomerisierung (*trans* ⇌ *cis*, *cis* ⇌ *trans*) reagiert.

Das oberflächenaktive Styrol (3) bildet ebenfalls stabile monomolekulare Filme und läßt sich in organisierte Schichten einbauen^[21]. In dieser Verbindung liegt der Chromophor jedoch am Ende der Kohlenwasserstoffkette in hydrophober Umgebung. (3) verhält sich in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten ähnlich wie (2). Bestrahlung von *trans*-(3) führt rasch und eindeutig zu einem Photoprodukt, aber nicht zum *cis*-Isomer^[21]. Eine Untersuchung der Schubflächen-Isotherme von *trans*-(3) deutet darauf hin, daß dicht gepackte monomolekulare Schichten gebildet werden, in denen nicht so leicht Raum für das voluminösere *cis*-Isomer geschaffen werden kann.

Diese hier beschriebenen recht verschiedenen Verbindungen (1)–(3) verhalten sich sehr ähnlich. Daraus ist zu schließen, daß die teilweise Inhibition der Photoisomerisierung ein weit verbreitetes Phänomen in dicht gepackten organisierten Schichten sein dürfte, das durch den hohen Druck infolge der dichten Packung der Paraffinketten und der hydrophilen Gruppen bedingt ist.

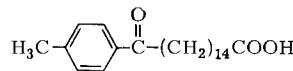
2.2. Photoreaktionen von Ketonen

Wir haben kürzlich eine weitere intramolekulare Photoreaktion in monomolekularen Schichten untersucht, die ebenfalls außerordentlich empfindlich von den Eigenschaften der Umgebung abhängen sollte: die Photoeliminierung (Typ Norrish II) der Ketone [Gl. (a)]. Diese Reaktion, die mit mäßiger Quantenausbeute abläuft, ist in Lösung bei den meisten aliphatischen und aromatischen Ketonen mit abstrahierbarem γ -Wasserstoffatom die wichtigste Photoreaktion^[22,23]. Bei die-

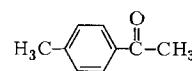


ser Reaktion wird ein cyclischer sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen. Die Reaktion wurde in Micellen^[24] und in mehreren Polymer-systemen untersucht^[25,26]. Oberhalb der Glastemperatur sind Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten in Polyethylen und Vinylketon-Copolymeren relativ hoch^[26]. Bei tiefen Temperaturen unterhalb der Glastemperatur und in einigen kristallinen Festkörpern findet die Norrish-II-Photoreaktion nur in sehr geringem Ausmaß statt, da das angeregte Keton wegen der Starrheit des Systems die erforderliche Konformation nur sehr schwierig annehmen kann^[26].

Wir untersuchten die Photoeliminierung [Gl. (a)] in monomolekularen Schichten mit der Oxosäure (4), die nach unserer Erwartung monomolekulare Filme bilden sollte und sich so in organisierte Schichten einbauen lassen sollte, daß die Keto-gruppe in einer geordneten hydrophoben Umgebung liegt. Tatsächlich bildet (4) in einer 1 : 1-Mischung mit Arachinsäure gute monomolekulare Filme und kann mit Arachinsäure in organisierte Schichten eingebaut werden^[27]. In den dichtgepackten monomolekularen gemischten Filmen beträgt die Fläche pro Molekül (4) 20 Å²; dies entspricht ziemlich genau der Querschnittsfläche einer Paraffinkette. Die Bestrahlung

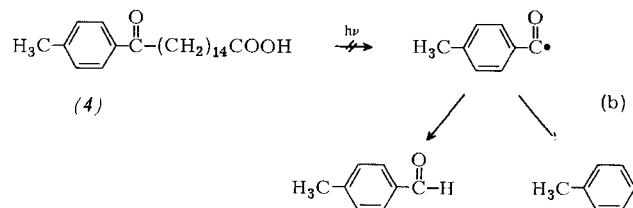


(4)



(5)

von (4) in Benzol-Lösung führt mit einer Quantenausbeute (ϕ) von 0.2 erwartungsgemäß zum Methylketon (5) als flüchtigem Hauptprodukt. Im Gegensatz dazu verschwindet bei Bestrahlung von (4) in organisierten Schichten der Keton-Chromophor (nach Messungen der Änderungen des UV- oder IR-Absorptionsspektrums) mit Quantenausbeute von 0.06^[27]. Das Methylketon (5) entsteht nur als Nebenprodukt mit geringer Ausbeute. Die Quantenausbeute für Eliminierungen vom Typ II liegt demnach (je nach Architektur der organisierten Schicht) zwischen 0.0001 und 0.03; das ist wesentlich weniger als in Lösung. Diese geringe Quantenausbeute ist eine Konsequenz der Anordnung der dicht gepackten Paraffinketten (zickzackförmig senkrecht zur Ebene des Trägers), die nicht leicht so stark gestört werden kann, daß der erforderliche cyclische Übergangszustand des Ketons möglich wird.



Der Unterschied zwischen der außerordentlich niedrigen Quantenausbeute für die Reaktion von (4) nach Gl. (a) und der mäßigen Quantenausbeute für das Verschwinden von (4) legt nahe, daß andere photochemische Reaktionen ablaufen. Eine derartige Reaktion könnte die Photoeliminierung vom Typ I (α -Spaltung) sein [Gl. (b)]. Dabei sollten aus (4) durch Spaltung der Kohlenwasserstoffkette *p*-Methylbenzaldehyd und/oder Toluol entstehen. Die Analyse der flüchtigen Produkte nach Bestrahlung von (4) in organisierten Schichten ergibt jedoch, daß keines dieser Produkte in meßbarer Ausbeute gebildet wird. Das Fehlen der Produkte nach Gl. (b) ist vielleicht zunächst überraschend. Wenn man jedoch davon ausgeht, daß das Auseinanderdiffundieren der bei der α -Spaltung gebildeten Radikale durch die starre Matrix verhindert wird, ist mit einer hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit zu rechnen. Daher muß das Verschwinden von (4) überwiegend durch andere Reaktionen bedingt sein. Eine sinnvolle Möglichkeit ist hier die intermolekulare Wasserstoff-Abspaltung von einer der Carbonylgruppe benachbarten Paraffinkette. Ein derartiger Prozeß könnte zu einer Photoreduktion der Ketogruppe

pe oder zu einer Quervernetzung führen. Wir untersuchen zur Zeit die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte, um den Hauptreaktionsweg herauszufinden.

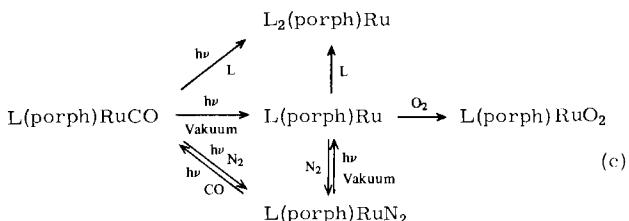
Da die Oxosäure (4) demnach als Sonde für die Struktur der Matrix verwendet werden kann, prüften wir ihre Reaktionen in anderen organisierten Aggregaten. In anionischen Micellen aus Natriumdodecylsulfat (SDS) finden wir, daß (4) tatsächlich durch Norrish-II-Photoeliminierung das Methylketon (5) als einziges flüchtiges Produkt bildet. Die Quantenausbeute dieser Reaktion in SDS-Micellen beträgt 0.8, ist also viermal größer als in benzolischer Lösung. Dieser Wert ist vergleichbar mit Werten, die man bei der Photoeliminierung von nicht oberflächenaktiven Ketonen in kationischen Micellen findet^[24]; aus dieser Zunahme der Quantenausbeute in Micellen wurde geschlossen, daß sich der Keton-Chromophor vornehmlich in einer relativ polaren Umgebung befindet, da die Quantenausbeute der Norrish-II-Photoeliminierung in Lösung beim Übergang von Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen oder anderen polaren Lösungsmitteln deutlich zunimmt^[22, 23]. Bei (4) in SDS-Micellen ist es sinnvoll anzunehmen, daß die lange Kohlenwasserstoffkette so geknübelt ist, daß die beiden Enden (Carbonyl- und Carboxygruppe) nahe der Micellenoberfläche liegen. Die hohe Quantenausbeute der Photoeliminierung von (4) in SDS-Micellen ($\phi_{II}=0.8$) zeigt deutlich den großen Unterschied hinsichtlich Ordnungszustand und Beweglichkeit oder Mikroviskosität zwischen organisierten Schichten und Micellen. Obgleich diese beiden Typen von Aggregaten durch Selbstorganisation oberflächenaktiver Moleküle gebildet werden, ähnelt die eine Struktur (organisierte Schicht) in vielen Eigenschaften einem kristallinen Festkörper, während die andere (Micelle) im wesentlichen einer Lösung nahekommt.

2.3. Ligandenaustauschprozesse bei Metall-Porphyrin-Komplexen

Im Hinblick darauf, daß die Mikroumgebung reaktiver Verbindungen in organisierten Schichten zwischen der in einem kristallinen Festkörper und in einer viskosen Lösung liegt, sind Ligandenaustauschprozesse ein besonders attraktiver Reaktionstyp für das geordnete Medium. Bei vielen Übergangsmetallkomplexen wurde sowohl thermischer als auch photochemischer Ligandenaustausch beobachtet; während die thermische Reaktion Assoziations- und Dissoziationsprozesse umfaßt, sind fast alle photochemischen Reaktionen durch die Abspaltung eines Liganden charakterisiert, die zu einem hochreaktiven, koordinativ nicht abgesättigten Metall-Zentrum als Zwischenprodukt führt. In Lösung haben solche Zwischenprodukte gewöhnlich nur eine sehr kurze Lebensdauer. Der reaktive Komplex verschwindet rasch durch Reaktion mit dem Lösungsmittel oder gelösten Reaktionspartnern oder durch Rekombination mit dem abgespaltenen Liganden. Wir hofften, daß die Photoabspaltung eines Liganden in organisierten Schichten die Isolierung und selektive Folgereaktion des dabei gebildeten reaktiven Komplexes ermöglichen würde. Wir haben uns dabei auf Ligandenaustauschprozesse bei Metall-Porphyrin-Komplexen konzentriert.

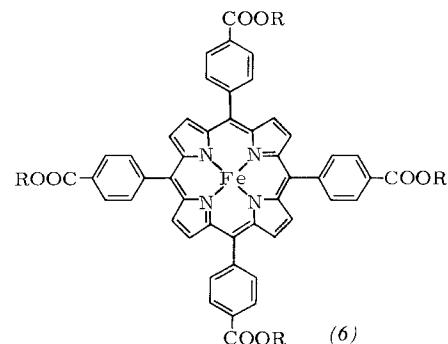
Die Photoeliminierung von gebundenem CO aus Eisen(II)-porphyrinen wie Carboxy-hämoglobin und Carboxy-myoglobin und auch einfacheren synthetischen Komplexen wurde vielfach beobachtet^[28, 29]. Neuere Untersuchungen ergaben, daß Photoeliminierungen bei Porphyrinkomplexen auch mit

anderen Liganden und anderen Metall-Zentren auftreten^[30–33]. Wir haben die Photoeliminierung von CO aus Ruthenium(II)- und Osmium(II)-porphyrinen in Lösung untersucht^[30]. Dabei wurde der Ersatz des abgespaltenen CO durch einen neuen Liganden verfolgt. Das CO-freie Metallporphyrin, das durch Photoeliminierung entsteht, kann in Lösung nicht isoliert, wohl aber durch Blitzlichtphotolyse nachgewiesen werden. Wir haben oberflächenaktive Metallporphyrine in organisierten Schichten untersucht. Der Carbonylruthenium(II)-Komplex des Dioctadecylesters von Mesoporphyrin IX (porph) läßt sich gut in solche Schichten einbauen und ist in ihnen photoreaktiv^[34]. Der Komplex kann als Aquo-Carbonyl- oder als Pyridin-Carbonyl-Komplex eingebaut werden; beide zeigen ein ähnliches photochemisches Verhalten. Durch Bestrahlung einer trockenen organisierten Schicht, die die Komplexe L(porph)RuCO (L = Pyridin oder Wasser) enthält, im Vakuum entsteht der CO-freie Komplex L(porph)Ru. Er reagiert sehr rasch mit Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Pyridin oder CO, ist aber im Hochvakuum ziemlich stabil. Die Reaktionen, die wir bisher beobachtet haben, sind in Schema (c) zusammengefaßt^[34]. Die Abwesenheit koordinierender Moleküle in der trockenen organisierten Schicht im Vakuum ermög-

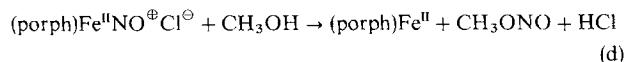


licht die Isolierung des sonst unzugänglichen L(porph)Ru und gezielte Reaktionen zur Synthese neuer Stickstoff- und Sauerstoffkomplexe^[34]. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß nach dieser Untersuchung bei der Photolyse ähnlicher Carbonylruthenium(II)-porphyrinkomplexe in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril die Bildung labiler Sauerstoffkomplexe beobachtet wurde, die ähnliche Absorptionsspektren haben wie die in organisierten Schichten isolierten Sauerstoffkomplexe L(porph)RuO₂^[35]. Es gibt dabei Hinweise auf ein labiles L₂(porph)Ru-Molekül als Zwischenprodukt bei der Bildung des Sauerstoffkomplexes.

Wir haben auch den Ligandenaustausch an oberflächenaktiven Eisenporphyrinen in organisierten Schichten untersucht. Diese Systeme wurden im allgemeinen durch Einbau des luftstabilen Eisen(III)-Komplexes in den monomolekularen Film und anschließende Reduktion hergestellt. Die Eisen(III)-porphyrine in organisierten Schichten können auf zwei Wegen zu den Eisen(II)-Komplexen reduziert werden. Bei Einwirkung



des reduzierenden Liganden Piperidin auf trockene organisierte Schichten im Vakuum wird der Eisen(III)-quantitativ zum Eisen(II)-Komplex reduziert. Wir fanden, daß beim oberflächenaktiven Eisenporphyrin (6), R = Cholestanyl [vgl. (18b)], die Einwirkung von Sauerstoff oder Kohlenmonoxid auf die organisierten Schichten zur Bildung der substituierten Eisen(II)-Komplexe und nicht des entsprechenden Eisen(III)-Komplexes führt. Sowohl der Sauerstoff- als auch der Carbonylkomplex bilden im Vakuum den unsubstituierten Eisen(II)-Komplex zurück^[36]. Eisen(III)-porphyrine lassen sich auch mit anderen Systemen aus Ligand und Reduktionsmittel reduzieren. Bei Zugabe von NO zu organisierten Schichten im Vakuum bildet sich ein NO-Komplex mit dem charakteristischen Eisen(II)-NO⁺-Spektrum. Dieser Komplex kann durch Methanol zum Eisen(II)-Komplex zersetzt werden [Gl. (d)]^[36]:



Derzeit untersuchen wir Reaktionen von Eisen(II)-Komplexen, die nach dieser Methode in organisierten Schichten hergestellt wurden.

3. Bimolekulare Reaktionen in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten

3.1. Dimerenbildung und Aggregation

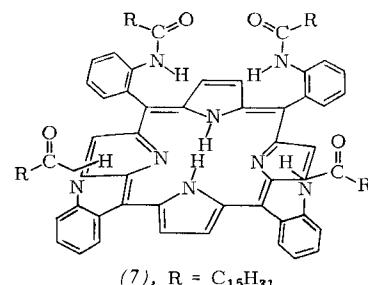
Untersuchungen mit oberflächenaktiven Farbstoffen und anderen Verbindungen mit stark absorbierenden Chromophoren haben gezeigt, daß in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten beträchtliche Aggregation auftritt^[5-7]. Dieses Phänomen ist häufig sowohl in reinen Farbstofffilmen als auch in gemischten Filmen zu beobachten und beruht auf Wechselwirkungen der Komponenten innerhalb einer Schicht oder auch zwischen benachbarten Schichten. Am einfachsten läßt sich die Aggregation durch Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der interessierenden Moleküle in verdünnter Lösung und in den organisierten Schichten feststellen.

Die Aggregation der Farbstoffmoleküle hängt u. a. vom untersuchten System und von den Methoden zur Erzeugung der organisierten Schicht ab^[37]. In vielen Fällen zeigen schon die Schub-Flächen-Isothermen der monomolekularen Filme der einzelnen Komponenten und der Mischungen, daß die Filme der Mischungen inhomogen sind, also aus Domänen der separaten Komponenten bestehen^[38, 39]. Die Bildung separater Phasen kann die Folge unterschiedlicher Löslichkeiten der Komponenten im Lösungsmittel sein, mit dem das Material auf die Wasseroberflächen gebracht wird. In anderen Systemen kann die Phasentrennung auf einer Mischungslücke im System aus den beiden Komponenten des gespreiteten Films beruhen^[39]. Solche Einflüsse sind in organisierten Schichten offenbar viel ausgeprägter als in herkömmlichen Lösungen. Beispielsweise beobachtet man in Micellen aus Mischungen von Kohlenwasserstoffen und fluorierten Kohlenwasserstoffen eine nahezu vollständige Separation in getrennte Phasen der individuellen Komponenten^[40]. Der mittlere Abstand zwischen zwei gleichartigen Molekülen in einem gemischten Film aus zwei Komponenten ist z. B. bei etwa äquimolaren Mischungen sehr klein. Die Organisation von Molekülen in mo-

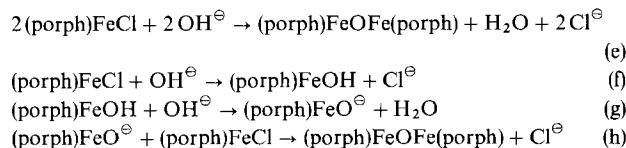
nomolekularen Filmen bietet häufig eine Möglichkeit, weit höhere lokale Konzentrationen als in Lösung zu erreichen, so daß Dimerenbildung oder Aggregation denkbar ist, selbst wenn nur geringe anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen. Die dichte Packung der Komponenten in komprimierten monomolekularen Filmen ermöglicht das Verzähnen oder die Assoziation räumlich passender Gruppen oder Moleküle, was in Lösung nicht zu beobachten ist. Bei diesen komplexen Ordnungsprozessen ist die Mitwirkung der Wasseroberfläche von entscheidender Bedeutung. Beispiele für den starken Einfluß der Gestalt und der Orientierung der Komponenten auf die Organisation eines monomolekularen Films aus zwei und mehr Komponenten sind die Bildung von Scheibe-Aggregaten in oberflächenaktiven Cyaninfarbstoffen^[5-7] sowie die von *Polymeropoulos, Möbius* und *Kuhn*^[41] hergestellten verzahnten funktionalen Einheiten aus einem Cyaninfarbstoff- und einem senkrecht darauf stehenden Azofarbstoffmolekül.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet haben die Bedeutung von Dimerisation und Aggregation für mehrere oberflächenaktive Moleküle in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten gezeigt. Zuerst untersuchten wir monomolekulare Filme aus Porphyrinen und deren Metallkomplexen. In verdünnten Lösungen (10^{-6} M) in Kohlenwasserstoffen bilden Porphyrine und deren Zinkkomplexe bei niedriger Temperatur Dimere^[42]. Wenn oberflächenaktive Moleküle mit demselben Porphyrin-Chromophor in organisierte Schichten eingebaut und mehrere gleichartige Schichten gestapelt werden (Multischicht), tritt ein von der Temperatur unabhängiges Absorptionsspektrum auf, das nahezu identisch mit dem des Dimers in Lösung bei niedriger Temperatur ist^[42]. Solche Dimere, die sich durch Kontakt der Chromophore benachbarter Schichten bilden, lassen sich leicht von den Dimeren unterscheiden, die innerhalb einer Schicht entstehen, indem die Farbstoffschichten durch eingelagerte Fettsäureschichten getrennt werden. Danach ist die Dimerenbildung, also die Assoziation zweier Chromophore, bei mehreren Porphyrinen ein Intraschicht-Phänomen, denn bei ihnen ist das Absorptionsspektrum eines Systems von Multischichten unabhängig davon, ob die Chromophorebenen benachbarter Schichten voneinander durch Fettsäureschichten getrennt sind oder nicht. Dagegen werden Dimere anderer Porphyrine, hauptsächlich solchen vom „Lattenzaun-Typ“ („picket fence“) wie (7), ausschließlich oder überwiegend durch Wechselwirkung der Chromophore benachbarter Schichten gebildet^[43]. Dieses Resultat zeigt auch, daß die Porphyringruppierung an der hydrophilen Grenzfläche der monomolekularen Schicht liegen muß. Wir versuchen zur Zeit, diese Befunde dazu zu nutzen, organisierte Schichten mit zwei verschiedenen eng benachbarten Metallkomplexen aufzubauen.

Die Tendenz von Porphyrinen, in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten zu assoziieren, führte bei unseren

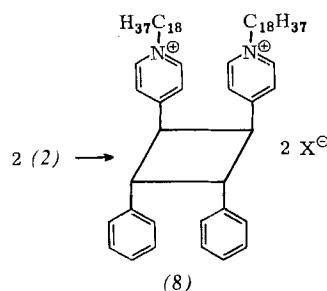


Untersuchungen von Eisenporphyrinen zu interessanten, aber auch schwer einzuordnenden Resultaten. Da Eisen(II)-porphyrine in Lösung an der Luft nicht stabil sind, wollten wir organisierte Schichten mit den entsprechenden Eisen(III)-Komplexen aufbauen und diese dann reduzieren. Diese Methode wurde bereits bei einigen Komplexen angewendet (siehe Abschnitt 2.3). Wir fanden jedoch bei mehreren oberflächenaktiven Eisenporphyrinen, daß sich schon beim Spreiten der monomolekularen Chloro-eisen(III)-porphyrine sofort und irreversibel die zweikernigen μ -Oxo-Verbindungen bildeten [Gl. (e)]^[44]. Diese Reaktion, die man als einfachen, in drei Schritten ablaufenden Austausch betrachten kann [Gl. (f)–(h)], findet in Lösung nur bei hohem pH-Wert und auch dann ziemlich langsam statt^[45–47]. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß die Reaktion in monomolekularen Filmen selbst auf stark sauren wäßrigen Substraten ($\text{pH} \leq 2$) vollständig und irreversibel abläuft^[44]. Diese Ergebnisse können recht leicht interpretiert werden, wenn man annimmt, daß Reaktion (h) in den Dimeren (oder Aggregaten), die sich in monomolekularen Filmen bilden, stark begünstigt ist, während die Spaltung der μ -Oxo-Verbindung verlangsamt oder erschwert wird. Die Mikroumgebung im monomolekularen Film verursacht hier eine starke Änderung der Kinetik und der Gleichgewichte.

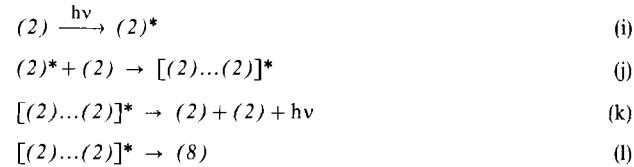


3.2. Bildung von Excimeren und Photodimeren

Die *trans*-Isomere der Olefine (2) und (3) lassen sich in monomolekulare Filme und organisierte Schichten einbauen, in denen die in Lösung übliche Photoisomerisierung zum *cis*-Isomer nicht mehr möglich ist. Beim Stilbazol-Derivat (2) stimmt das Absorptionsspektrum in organisierten Schichten gut mit dem einer verdünnten Lösung in Acetonitril überein^[20] (siehe Abschnitt 2.1). Es gibt also keinen Hinweis auf eine Assoziation der Moleküle im Grundzustand. Verbindung (2) fluoresziert kräftig sowohl in Lösung als auch in organisierten Schichten. Die Emission von organisierten Schichten ist gegenüber derjenigen von Lösungen in Acetonitril um 50 nm langwellig verschoben. Obwohl (2) in den Schichten keine *trans*→*cis*-Photoisomerisierung zeigt, verschwindet es rasch, was sich auf die Bildung von Photodimeren zurückführen läßt^[19, 20]. Eine ähnliche Rotverschiebung der Emission und eine rasche Photobleichung wurde an Kristallen von (2), $X = p$ -Chlor- oder *p*-Brombenzolsulfonat, beobachtet. In diesen Kristallen bilden sich Photodimere vom Cyclobutan-Typ (8) durch Parallel-Addition zweier Moleküle^[19]. Die Bildung



der Photodimere in kristallinem (2) scheint trotz einiger Unterschiede eng mit der in Monoschichten verwandt zu sein. In allen Fällen ist die Dimerisierung mit einer Rotverschiebung der Emission verknüpft. Daraus kann geschlossen werden, daß die rotverschobene Emission einem Excimer zuzuschreiben ist, das wahrscheinlich eine Zwischenstufe bei der Bildung des Photodimers (8) ist [Gl. (i)–(l)]. Excimere bilden sich durch Assoziation eines angeregten Moleküls mit einem gleichartigen Molekül im Grundzustand. Nach Emission von Licht ist die Wechselwirkung so verändert, daß die Moleküle wieder dissoziieren, also im Grundzustand als Monomere vorliegen.



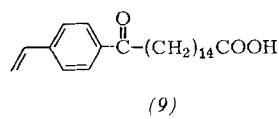
Während die Bildung von Excimeren als Folge eines Diffusionsvorgangs in Lösung oft beobachtet wird, erfordert die Bildung von Excimeren in Kristallen und organisierten Schichten von (2) eine entsprechende geometrische Zuordnung der Moleküle, da nach der Anregung nur noch sehr geringfügige Molekülbewegungen möglich sind.

Interessanterweise wurden in Lösungen von (2) oder ähnlichen quartären Stilbazolsalzen keine Excimeremissionen gefunden, obwohl Photodimerisierung zu Cyclobutanen mit anderer Stereochemie als (8) beobachtet wurde^[20, 48]. Excimeremission und Photodimerbildung sind in Kristallen von (2) gekoppelt (siehe oben). Es hängt vom Anion ab, ob beide Phänomene gefunden werden oder ob die Kristalle photostabil sind [und nur die Monomeremission von (2) zeigen]. In monomolekularen Filmen ist das Verhalten von (2) bei Bestrahlung vom Anion unabhängig (dies zeigt wohl nur, daß der Austausch mit den Anionen in der wäßrigen Phase rasch stattfindet). Es wurde jedoch eine starke Abhängigkeit der Photoreaktivität von der Architektur der organisierten Schichten beobachtet. So nehmen Geschwindigkeit und Ausmaß der Photoreaktion mit zunehmender Verdünnung von (2) durch inerte Matrixmoleküle wie Tripalmitin oder Arachinsäure stark ab^[19]. Das ist natürlich in Hinblick auf die erforderliche geometrische Zuordnung zweier Moleküle (2) zu erwarten. Außerdem wurde festgestellt, daß Geschwindigkeit und Ausmaß der Photoreaktion sich verringerten, wenn organisierte Schichten so aufgebaut wurden, daß die Monoschichten mit dem Stilbazol-Derivat (2) durch inerte Zwischenschichten aus Tripalmitin oder Arachinsäure getrennt waren^[19]. Diese Beobachtungen zeigen, daß (2) die für die Photodimerisierung erforderlichen Molekulanordnungen sowohl innerhalb einer Monoschicht als auch an der Grenzfläche zwischen benachbarten Schichten einnehmen kann. Noch nicht bewiesen wurde die Annahme, daß die Photoreaktion von Molekülen benachbarter Schichten zu einem Photodimer führt, das eine andere Stereochemie als das Cyclobutan (8) hat.

Die Tatsache, daß Excimeremission und Bildung von Photodimeren beim Olefin (2) in Kristallen und in organisierten Schichten beobachtet werden, nicht aber in Lösung, deutet darauf hin, daß die dichte Packung in den kondensierten Anordnungen eine wesentliche Rolle bei diesem Phänomen spielt. G. M. J. Schmidt et al. haben Photoaddition und Photodimerisation im festen Zustand eingehend untersucht. Sie

konnten zeigen, daß für diese Reaktionen die Monomere geeignet orientiert sein müssen und ihr Abstand voneinander nicht mehr als ca. 4.2 Å betragen darf^[49], dies ist der typische laterale Abstand der Ketten geordneter Kohlenwasserstoffe^[50]. Beim Aufwärmern von photoreaktiven Kristallen des Olefins (2), X = *p*-Chlorbenzolsulfonat, beobachtet man, daß die Excimer-emission bereits weit unter dem Schmelzpunkt reversibel abnimmt^[20]. Dies ist möglicherweise auf ein „Schmelzen“ der Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen, wodurch die Chromophore beweglicher werden und sich voneinander entfernen. Bei Phospholipiden und ähnlichen Stoffen kennt man Phasenübergänge unterhalb des Schmelzpunktes; dabei nimmt die Ordnung der Kohlenwasserstoffketten ab, und der Abstand zwischen ihnen nimmt zu^[50]. Die Selbstorganisation in hydrophile und hydrophobe Regionen in einer organisierten Anordnung reicht allein nicht für die Bildung von Excimeren des Olefins (2) aus. Das kann man aus dem Fehlen der Excimer-emission und dem Ausbleiben der Photodimerisierung des Olefins (2) in Micellen von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) schließen. Das Olefin (2) kann in beträchtlicher Konzentration von Micellen aufgenommen werden, so daß man mehrere Moleküle (2) pro Micelle hat; d. h. das Verhältnis (2): CTAB ist so groß wie das Verhältnis (2): inertes Matrixmolekül in organisierten Schichten, in denen Excimeremission und Photodimerisierung beobachtet werden. Die Micellen zeigen nur die Emission von monomerem (2) und dessen relativ rasche *trans* → *cis*-Photoisomerisierung^[20].

Wir haben kürzlich die photochemischen und thermischen Reaktionen der oberflächenaktiven Styrolerivate (3) und (9) in unterschiedlichen Medien (u. a. Festkörper, monomolekularer Film, organisierte Schicht, Micelle und Lösung) untersucht^[21]. Wie die Oxosäure (4) verfügen diese Verbindungen über einen reaktiven Chromophor, der in organisierten Medien



vermutlich in stark hydrophober Umgebung vorliegt. Sowohl (3) als auch (9) bilden gute monomolekulare Filme, die ohne Schwierigkeiten hergestellt und übertragen werden können. Das Styrol (3) hat besonders gute Eigenschaften; seine dicht gepackten homogenen Filme ähneln denen gesättigter Fettsäuren. Der Flächenbedarf pro Molekül (3) im monomolekularen Film bei einem Schub von 20 dyn/cm beträgt 19 Å²^[21]. Das UV-Absorptionsspektrum von Monoschichten des Styrols (3) unterscheidet sich deutlich vom Spektrum einer Lösung (vgl. Abb. 1). Es gibt also offensichtlich in diesem Fall – anders als beim Stilbazol (2) in organisierten Schichten – schon im Grundzustand erhebliche Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren. Bei Bestrahlung organisierter Schichten, die das Styrol (3) enthalten, mit Licht im Wellenlängenbereich von 254 bis 300 nm findet man ein rasches Ausbleichen der Styrolabsorption (vgl. Abb. 2). Der isosbestische Punkt der Spektren nach verschiedenen Bestrahlungszeiten zeigt, daß nur eine Reaktion abläuft. Ein ähnliches Ausbleichen wird beobachtet, wenn monomolekulare Filme von (3) auf der Wasseroberfläche bestrahlt werden. Das Ausbleichen ist auf die Bildung eines Photodimers zurückzuführen, das dem Photodimer von (2) in Kristallen und organisierten Schichten ähnelt. Das Produkt konnte nach Bestrahlung gro-

ßer Platten mit mehreren Multischichten des Styrols und durch Sammeln mehrerer auf der Wasseroberfläche bestrahlter monomolekularer Filme isoliert werden. Es war ein einziges Dimer entstanden, dessen Daten (Massenspektrum, NMR- und IR-Spektren) in Einklang mit einer Cyclobutanstruktur wie (10) oder (11) sind.

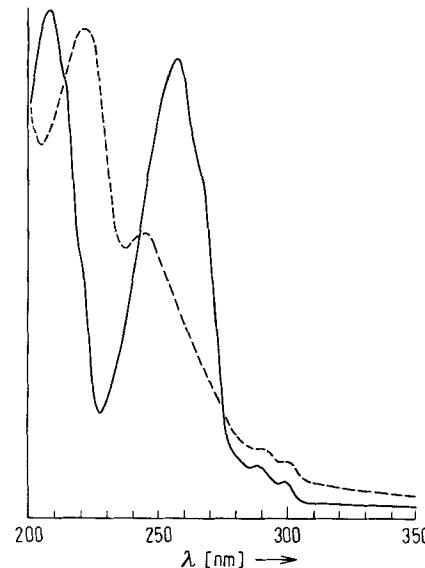


Abb. 1. Vergleich der Absorptionsspektren des Styrols (3) in Hexanlösung (—) und in Multischichten auf Quarzträgern (---).

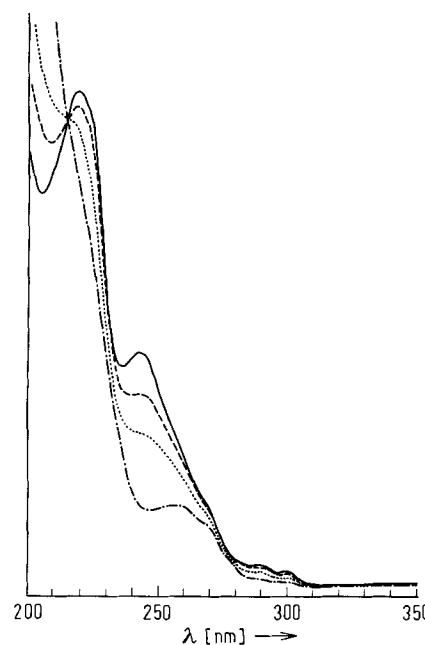
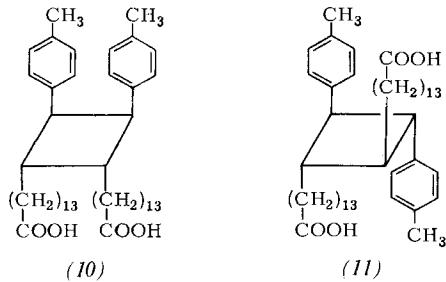


Abb. 2. Spektren von Multischichten des Styrols (3) auf Quarzträgern (—) nach 5 min (---), 15 min (···) und 60 min (····) Bestrahlungsdauer.

Bestrahlung von (3) in Lösung, in Dodecylsulfat-Micellen und in Kristallen führt ebenfalls zu dimeren Produkten, die offenbar Cyclobutan-Derivate sind^[21]. Es gibt jedoch vorläufige Hinweise, daß sich in Kristallen Produkte mit anderer Stereochemie als in den Dodecylsulfat-Micellen bilden. Bei den Photoreaktionen in Lösung und in Micellen scheint mehr als ein Produkt zu entstehen. Wir haben zwar noch keinen endgültigen Beweis, doch scheint sich aus dem Styrol (3) in Monoschichten das *trans*-*syn*-*trans*-Dimer (10) zu bilden, das eine parallele Anordnung der Chromophore in der Mono-

schicht voraussetzt^[21]. Die Tatsache, daß nur ein Produkt in relativ hoher Quantenausbeute ($\phi=0.14$) entsteht, bestätigt das Vorliegen einer ausgedehnten regelmäßigen Struktur der Kohlenwasserstoffketten, wie sie für dicht gepackte Monoschichten zu erwarten ist. Diese Ergebnisse sind mit der „topologischen Kontrolle“ vergleichbar, die Schmidt, Cohen et al.^[49, 51, 52] bei der photochemischen Dimerisierung und Addition in organischen Festkörpern beobachteten.

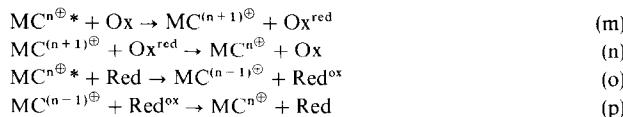


Zwar können Reaktionen in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten offensichtlich nicht im großen Maßstab durchgeführt werden, doch eröffnen die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Styrol (3) vielversprechende Möglichkeiten für regiospezifisch und stereospezifisch kontrollierte Reaktionen in eigens synthetisierten oberflächenaktiven Rektanden. Der besondere Vorteil – wie die Reaktionen des Olefins (2) und des Styrols (3) zeigen – ist die Tatsache, daß die Struktur der monomolekularen Filme und organisierten Schichten in voraussagbarer Weise von den Wechselwirkungen hydrophiler und hydrophober Teile der Moleküle und der dichten Packung der Kohlenwasserstoffketten bestimmt wird. Die Reaktionen in diesen Systemen scheinen damit viele der Möglichkeiten zu bieten, die man in organischen Festkörpern durch gezielten Aufbau von Kristallen („crystal engineering“) schaffen kann; die geordnete Struktur dürfte bei monomolekularen Filmen und organisierten Schichten aber leichter vorauszusagen und zu beherrschen sein.

3.3. Photoinduzierte Elektronentransferreaktionen

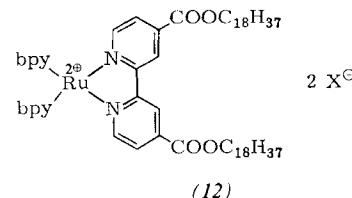
Photoinduzierte Elektronentransferreaktionen von Übergangsmetallkomplexen, Farbstoffen und anderen Substanzen mit relativ niedriger Anregungsenergie waren in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen. Es wurde gefunden, daß angeregte Zustände von beispielsweise Metallkomplexen Redoxreaktionen mit Elektronendonoren oder Elektronenacceptoren eingehen, wodurch die Fluoreszenz der Metallkomplexe gelöscht wird. Solche Reaktionen können eine weitgehende Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie in Form energiereicher Produkte bewirken. Sowohl die primären Photoreaktionen als auch die anschließenden „Dunkelreaktionen“ wurden für mehrere Systeme gut charakterisiert^[53-57]. In den meisten Fällen folgen den Licht- und Energieumwandlungsprozessen [Gl. (m) und (o)] Rückreaktionen unter Energieverlust zum Grundzustand des Ausgangsmaterials [Gl. (n) bzw. (p)]. Die naheliegende Möglichkeit, diesen Reaktionstyp zur Energieumwandlung und Energiespeicherung zu nutzen, hat mehrere Untersuchungen angeregt, in denen die energiereichen Produkte abgefangen und genutzt oder die Rückreaktionen unterdrückt werden sollten^[58-63].

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet umfaßten Untersuchungen in Lösung und in organisierten Schichten.



MC^nP^* = angeregter Metallkomplex, Ox = Oxidationsmittel, Ox^{red} = reduziertes Oxidationsmittel, Red = Reduktionsmittel, Red^{ox} = oxidiertes Reduktionsmittel

Eines der bei Untersuchungen des Elektronentransfers am häufigsten verwendeten komplexen Kationen ist das zweifach positiv geladene Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$). Dieses Kation fluoresziert in Lösung und ist ausreichend photostabil. Die Löschung der Lumineszenz durch Elektronendonatoren und Elektronenacceptoren hat sich zur Untersuchung der Elektronentransferreaktionen bewährt. Wir synthetisierten den oberflächenaktiven Komplex (12), um an ihm Löschprozesse durch Elektronentransfer in organisierten Schichten zu studieren. Dieser Komplex bildet monomolekulare Filme an der Wasseroberfläche, die sich auf feste Träger übertragen



lassen^[64]. Wir fanden an trockenen organisierten Schichten mit dem Komplex (12) eine intensive Lumineszenz ähnlich der von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in Lösung. Da in Lösung die Lumineszenz durch Elektronenacceptoren wie z. B. Salzen des Dikations Paraquat (13a) stark gelöscht wird, entschlossen wir uns, die Fluoreszenzlösung von (12) in organisierten Schichten mit dem langkettig substituierten Paraquat-Analogon (13b) zu untersuchen. Es wurden organisierte Schichten mit (12) und (13b) in derselben Schicht und solche mit (12) und

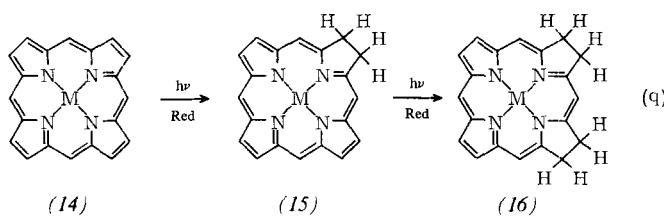


(13b) in benachbarten Schichten an der gemeinsamen hydrophilen Grenzfläche aufgebaut. In beiden Fällen wurde eine signifikante Löschung der Lumineszenz von (12) beobachtet^[65]. Wenn die Schicht mit dem Komplex (12) durch zwei oder mehrere Cadmiumarachidat-Schichten von der Schicht mit dem Acceptor (13b) getrennt war, blieb die Lumineszenz von (12) ungelöscht. Das ist bei einem Elektronentransfer auch zu erwarten, der einen nur geringen Abstand von Donor und Acceptor erfordert. Wurde die Lumineszenz von (12) gelöscht, konnte mindestens bei kurzzeitiger Bestrahlung kein bleibendes Ausbleichen beobachtet werden^[65]. Daher muß der Photooxidation des Komplexes eine rasche Rückkehr des Elektrons [vgl. Gl. (n)] ähnlich wie in Lösung folgen.

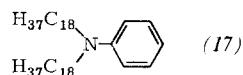
Im Anschluß an unsere Arbeiten wurde von anderer Seite über ausführlichere Untersuchungen des Elektronentransfers in organisierten Schichten berichtet^[66]. Dabei wurde der

Acceptor mit abnehmender Konzentration in die benachbarte Schicht eingebaut und die Konzentration durch den statistischen mittleren Abstand \bar{R} zwischen zwei Acceptor-molekülen charakterisiert. Bei Cyaninfarbstoffen, deren Fluoreszenzlösung durch Schichten des Acceptors (13b) untersucht wurde, trat ein Effekt über mittlere Abstände zwischen den Acceptor-molekülen von bis zu $\bar{R} = 75 \text{ Å}$ ein – im Gegensatz zum entsprechenden Abstand von 10 Å für das System aus dem Komplex (12) und dem Acceptor (13b). Diese interessanten Resultate zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen der Reichweite des Elektronentransfers und der Ionisierungsentnergie des angeregten Donors besteht^[66].

Ein Fall, in dem der Elektronentransfer unter Beteiligung eines angeregten Zustandes zu beständigen Produkten führt, wenn auch nur in geringer Quantenausbeute, ist die Photoreduktion von Metallporphyrinen. Beispielsweise können in Lösung Metallporphyrine (14), M = Zinn(IV), Germanium(IV), Zink(II), Platin(II), Palladium(II) usw., mit Reduktionsmitteln (Red) wie Zinchlorid, Ascorbinsäure und tertiären Aminen über die Chlorine (Dihydroporphyrine) (15) zu Tetrahydroporphyrinen (16) photoreduziert werden [Gl. (q)]^[67–70]. Die Reaktion von Palladium(II)-porphyrinen mit tertiären Aminen ist eingehend untersucht worden; offenbar ist der Primärzustand ein Elektronentransfer vom Amin zum angeregten Porphyrin^[71]. Die folgenden Schritte können je nach Umgebung



Protonentransfer, weitere Elektronentransferreaktionen und auch Radikalreaktionen sein. Um herauszufinden, ob eine derartige Reaktionsfolge auch in organisierten Schichten ablaufen kann, haben wir die Palladium(II)-Komplexe der oberflächenaktiven Porphyrine (6) und (7) mit dem oberflächenaktiven tertiären Amin (17) umgesetzt^[71]. Sowohl trockene



als auch in Wasser getauchte organisierte Schichten reagieren teilweise nach Gl. (q), wenn das Amin (17) und das Palladium-porphyrin in derselben Schicht im Molverhältnis 1:1 mit überschüssiger Arachinsäure als Matrix vorhanden sind. Wir haben eine ähnliche Reaktivität auch in organisierten Schichten gefunden, in denen der Donor und das Palladiumporphyrin in benachbarten Schichten jeweils an der hydrophilen Grenzfläche vorlagen^[71]. In beiden Fällen wurde nur eine teilweise Photoreduktion des Porphyrins gefunden. Anfangs verläuft die Reaktion ziemlich rasch, wobei sogar etwas Tetrahydroporphyrin (16) gebildet wird; längere Belichtung steigert die Ausbeute nur unwesentlich. Offenbar liegen hier wie bei der Photodimerisierung des Olefins (2) nur einige Zentren in der erforderlichen Geometrie vor und können reagieren. Wenn diese „reaktiven Zentren“ umgesetzt sind, kommt die Reaktion zum Stillstand. Wir untersuchen jetzt verschiedene Kombina-

tionen von Porphyrin, Reduktionsmittel und Matrixmolekülen, um festzustellen, wie die reaktiven und unreaktiven Zentren aufgebaut sind.

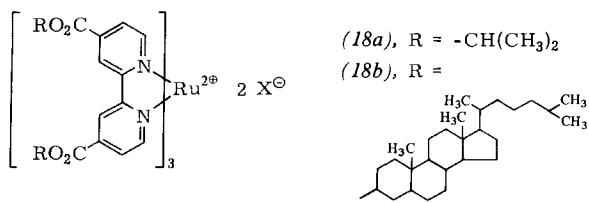
4. Grenzflächen-Phänomene: Reaktionen monomolekularer Filme mit angrenzenden Lösungen und der Gasphase

Besonderes Interesse haben in letzter Zeit Grenzflächenprozesse gefunden, in denen ein fixierter Reaktand oder Katalysator mit einem Partner in der angrenzenden Lösung oder Dampfphase reagiert. Da sich Schichtsysteme relativ leicht und definiert herstellen lassen, könnten diese Strukturen sowohl für mechanistische Untersuchungen als auch für praktische Anwendungen von Nutzen sein. Wir haben uns zunächst besonders für die Möglichkeit interessiert, photoinduzierte Elektronentransferprozesse mit einem an der Grenzfläche fixierten lichtabsorbierenden Komplex und möglichen Donoren oder Aczeptoren in Lösung durchzuführen. Das erste System für diese Untersuchungen umfaßte Schichtsysteme mit dem Rutheniumkomplex (12) und wäßrige Lösungen verschiedener Elektronenacceptoren. In den ersten Experimenten mit organisierten Schichten, deren äußere Monoschicht mit der hydrophoben Grenzfläche nach außen den Komplex (12) enthielt, wurde die starke Lumineszenz der trockenen organisierten Schichten fast vollständig gelöscht, wenn sie in Wasser eingetaucht wurden^[64]. Das Absorptionsspektrum von (12) in den organisierten Schichten wurde durch diese Prozedur wenig geändert, und wir fanden, daß bei schwachem Erwärmen im Vakuum die Lumineszenz ihre ursprüngliche Intensität nahezu wieder erreicht^[64, 65]. Im Gegensatz dazu wird die Lumineszenz von (12) in organischen Lösungsmitteln durch Zugabe von beträchtlichen Mengen Wasser, wäßrigen Säuren oder wäßrigen Basen praktisch nicht beeinflußt.

Die Beobachtung, daß Wasser die Lumineszenz (12) in organisierten Schichten löscht, legte die Vermutung nahe, daß eine Photoreaktion unter Beteiligung von (12) und Wasser ablaufen könnte. Bei den ersten Experimenten führte die Bestrahlung organisierter Schichten mit dem Rutheniumkomplex (12) in Gegenwart von Wasser zur Bildung von Wasserstoff; offenbar fand eine lichtinduzierte Wasserspaltung durch den in der Schicht fixierten Komplex statt^[64]. Obwohl Platten mit Monoschichten des Originalpräparates von (12) wiederholt eine andauernde Gasentwicklung bei Belichtung zeigten, ergaben spätere Präparate des Komplexes unter den gleichen Bedingungen keine vergleichbaren Resultate^[65, 66, 72]. Es steht jetzt fest, daß eine lichtinduzierte Wasserspaltung mit dem reinen Komplex (12) in organisierten Schichten nicht stattfindet. Die Ursache der ersten Ergebnisse ist bis heute rätselhaft. Das Originalpräparat des Komplexes (12) enthält als Verunreinigung auch andere oberflächenaktive Ruthenium(II)-Komplexe; möglicherweise sind für die Gesamtreaktion der Wasserspaltung wenigstens zwei verschiedene Komplexe erforderlich. Versuche, brauchbare Systeme mit dem Komplex (12) in organisierten Schichten aufzubauen, waren enttäuschend, weil die Eigenschaften der monomolekularen Filme äußerst stark von geringen Verunreinigungen abhängen – speziell Anionen – und weil sich der Komplex mit Wasser rasch zersetzt^[65, 66]. Obgleich inzwischen verschiedene Präparationen des sorgfältig gereinigten Komplexes in mehreren Labora-

torien untersucht wurden, gibt es noch signifikante Differenzen bezüglich seines Photoverhaltens in monomolekularen Filmen und organisierten Schichten^[65,66,72].

Wegen der Unbeständigkeit des Komplexes (12) in Monoschichten in Gegenwart von Wasser haben wir den Elektronentransfer durch Grenzschichten mit anderen Metallkomplexen untersucht. Die Arbeit mit (12) hat uns jedoch zu mehreren Studien an strukturell verwandten hydrophoben Ruthenium(II)-Komplexen in Lösung angeregt^[63, 73, 74]. Wir fanden, daß die Photoreaktivität dieser Komplexe der allgemeinen Struktur (18) sich deutlich von der des Stammkomplexes Ru(bpy)₃²⁺ unterscheidet. Dies ermöglicht vielleicht die Anwendung dieser Komplexe zur Energiespeicherung und gibt zugleich einen Hinweis auf die Wirkungsweise der ursprünglichen Präparate. Wir haben eine Reihe von Komplexen (18)



hergestellt und untersucht, in denen der Stammkomplex Ru(bpy)₃²⁺ mit hydrophoben Gruppen substituiert ist, deren Größe von Isopropoxy carbonyl in (18a) bis Cholestanoyloxy carbonyl in (18b) variiert^[73]. Diese Komplexe sind in Wasser unlöslich, können jedoch in organischen Lösungsmitteln untersucht werden. Die elektronenziehenden Carbonsäureester-Gruppen in 4,4'-Stellung der Bipyridyl-Liganden verschieben das Redoxpotential der Komplexe zu positiveren Werten verglichen mit denen des Stammkomplexes. Abbildung 3 zeigt die Redoxpotentiale im Grundzustand und im angeregten Zustand. Eine interessante Konsequenz der Verschiebung der Redoxpotentiale ist, daß ein Löschtorgang mit einem der hydrophoben Komplexe (18) als Elektronenacceptor und Ru(bpy)₃²⁺ als Donor energetisch begünstigt sein sollte [vgl. Gl. (r)], während die Komplexe (18) und Ru(bpy)₃²⁺ die Lumineszenz der eigenen angeregten Spezies nicht durch Elektronentransfer löschen können [vgl. Gl. (s)]. Prozesse nach Gl. (r) konnten wir zwar noch nicht nachweisen, doch gibt es Hinweise, daß rasche photoinduzierte Elektronentransferprozesse unter Beteiligung der Komplexe (18) zu irreversiblen Reaktionen als Folge eines oxidativen^[74] oder reduktiven Löschtorgangs führen können^[63, 73, 74]. Es sei angemerkt, daß die hydrophoben Gruppen einen ausgeprägten Einfluß auf den Ablauf der Elektronentransferprozesse angeregter Zustände in Lösung und auf die Folgereaktionen haben. So wird bei (18a) und (18b) in manchen Fällen der angeregte Zustand langsamer gelöscht und das Elektron langsamer zurücktransfert als bei Ru(bpy)₃²⁺. Die raumerfüllenden Gruppen erschweren offenbar die Annäherung der Reagentien – insbesondere kationischer Spezies – in einer Weise, daß oxidative [vgl. Gl. (m)] und reduktive [vgl. Gl. (o)] Löschtprozesse noch in hoher Quantenausbeute, wenn auch verlangsamt, ablaufen, der Rücktransfer des Elektrons jedoch so langsam wird, daß andere Prozesse damit konkurrieren können^[73, 74]. Es kann daher ein beträchtlicher Teil der Anregungsenergie in Form eines oder auch beider Produkte nach den Gleichungen (m) und (o) gespeichert werden.

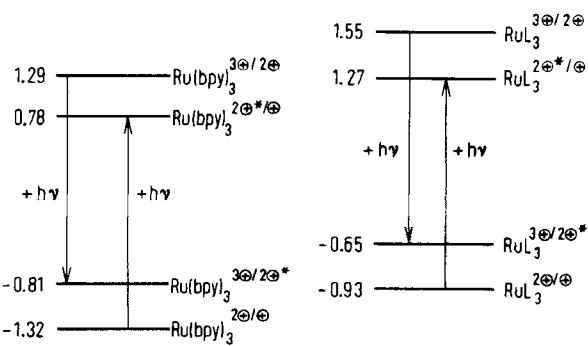
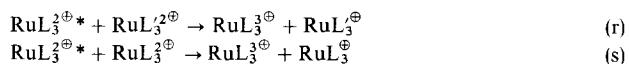


Abb. 3. Formale Zuordnung der Redoxpotentiale von Ruthenium(II)-Komplexen im Grundzustand und im angeregten Zustand. Links: Ru(bpy)₃²⁺, rechts: hydrophobe Komplexe (18). Energie in Volt bezogen auf die Standard-Kalomel-Elektrode.

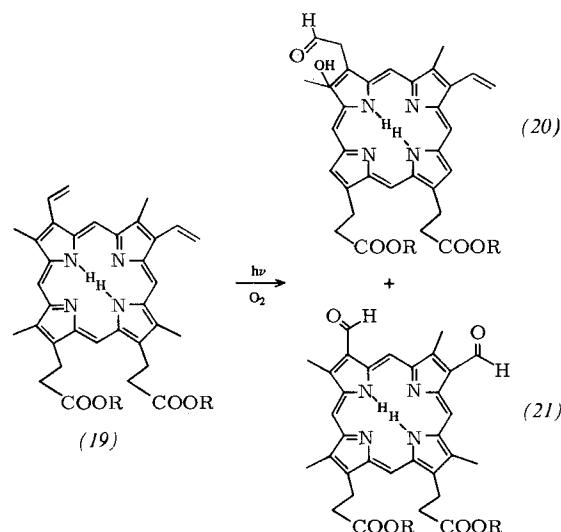


Im Zusammenhang mit Grenzflächenprozessen in organisierten Schichten haben wir in letzter Zeit Reaktionen von in Monoschichten fixierten Porphyrinen mit potentiellen Reduktionsmitteln in der angrenzenden wäßrigen Lösung geprüft^[71]. Bei den meisten Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden die Palladium(II)-Komplexe der Porphyrine (6) und (7) verwendet (vgl. Abschnitt 3.3). Bei der Bestrahlung organisierter Schichten, die Palladiumporphyrine enthielten und an wäßrige Lösungen von N,N-Dimethylanilin oder Triethylamin angrenzten, wurden die Porphyrine wie in Gl. (q) angegeben reduziert. Diese Reaktion wurde an organisierten Schichten unterschiedlicher Architektur untersucht. Eine Photoreduktion trat sowohl bei Systemen aus übereinandergelagerten Schichten (Multischichten) der Porphyrine (6) oder (7) als auch bei Systemen ein, die nur aus einer Schicht mit hydrophiler oder hydrophober Grenzfläche zur wäßrigen Phase bestanden; die Photoreduktion war jedoch schneller, wenn nur ein bis vier Monoschichten mit Palladiumporphyrin als äußeren Schichten des Systems bestrahlt wurden^[71]. Die Beobachtung, daß beide Porphyrine vergleichbar rasch reagieren, ist interessant, da sich das Porphyrin (6) in etwas stärker hydrophober Umgebung befinden sollte als das Porphyrin (7), das an der hydrophilen Grenzfläche liegt. Es ist plausibel, daß in diesem Fall die mäßig polaren Amine sowohl hydrophobe als auch hydrophile Zonen der organisierten Schichten durchdringen können. Das Durchdringen geschieht hier wahrscheinlich durch ein vorübergehendes „Anlösen“ mikroskopischer Bereiche der Schichten, denn in Einklang damit stellt sich heraus, daß ein Überschuß von Amin in der wäßrigen Lösung die Abtragung des Schichtsystems von der Unterlage bewirken kann. Daß die Reaktion in beträchtlichem Umfang auch in Multischichten ohne Abtragung des Porphyrins abläuft, deutet auf eine Diffusion des Amins durch mehrere Schichten hin.

Die photoinduzierte Reduktion der Porphyrine durch Amine verläuft in hydrophiler und hydrophober Umgebung gleich. Im Gegensatz dazu hängt die Aufnahme von Metallionen aus angrenzenden wäßrigen Lösungen durch oberflächenaktive Porphyrine in organisierten Schichten stark von der Umgebung ab. Während alle untersuchten oberflächenaktiven Porphyrine in Lösung rasch Cu²⁺ aufnahmen, hat die Mikroumgebung sowohl im monomolekularen Film als auch in der organisierten Schicht einen wesentlichen Einfluß auf diese Reaktion. Filme oder Schichten mit Porphyrinen wie (7), die offenbar an der hydrophilen Grenzfläche angeordnet sind,

nehmen Cu^{2+} aus wässriger Lösung rasch auf. Im Gegensatz dazu sind (6) und andere Porphyrine, die in stärker hydrophoben Bereichen vorliegen, in monomolekularen Filmen und in organisierten Schichten gegenüber Cu^{2+} völlig inert. Die unterschiedlichen Aufnahmehgeschwindigkeiten von Cu^{2+} in (7) und ähnliche Porphyrine können mit der relativen Hydrophilie des Cu-aufnehmenden Zentrums korreliert werden^[43]. Das in Monoschichten fixierte Porphyrin (7) baut auch noch andere zweiwertige Ionen aus angrenzenden wässrigen Lösungen ein, doch die relative Bereitschaft dazu unterscheidet sich beträchtlich von der in homogenen Lösungen beobachteten^[43]. In Lösung sinkt bei mehreren Porphyrinen die Aufnahmehgeschwindigkeit für Metallionen in der Folge $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$ ^[75]. In organisierten Schichten vorliegendes Porphyrin (6) nimmt dagegen aus wässrigen Lösungen Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Mn^{2+} auf, nicht aber Zn^{2+} oder Fe^{3+} . Daß Zink und Eisen nicht eingebaut werden, Magnesium dagegen leicht aufgenommen wird, ist besonders überraschend. Wir untersuchen nun die Metallaufnahme an Grenzflächen mit anderen stärker hydrophoben metallierenden Reagentien. Aufgrund der älteren Ergebnisse ist jedoch schon klar, daß die durch organisierte Schichten angebotene Mikroumgebung die Reaktivität beeinflussen kann, vor allem wenn begrenzte oder selektive Diffusion eines der Reagentien aus der angrenzenden Lösung eine Rolle spielt.

Bei anderen Untersuchungen mit oberflächenaktiven Porphyrinen an der Grenzfläche zwischen organisierte Schicht und Luft oder Wasser haben wir ebenfalls Unterschiede zum Verhalten der gleichen Verbindungen in Lösung festgestellt. Ein beträchtlicher Unterschied tritt z. B. bei der Photooxidation von Protoporphyrin-Derivaten (19) auf^[76]. In Lösung ist das Hauptprodukt bei der Bestrahlung von Protoporphyrin-IX-estern in Gegenwart von Sauerstoff der Hydroxyalde-



hyd (20) (und sein Isomer, bei dem die andere Vinylgruppe reagiert hat)^[77]. Im Gegensatz dazu führt die Bestrahlung von Protoporphyrin-estern in Micellen, monomolekularen Filmen oder trockenen organisierten Schichten zur Bildung des Diformyl-Derivats (21) als Hauptprodukt^[77]. Das Verhältnis der Produkte (21)/(20) nimmt dabei zu, wenn man von Micellen zu monomolekularen Filmen und weiter zu dicht gepackten organisierten Schichten übergeht. Die Bildung von (20) und (21) läßt sich durch bekannte Additionsreaktionen von Singulett-Sauerstoff beschreiben; bei Fehlen besonderer Einflüsse

sollte das Produkt (20) überwiegen. Die genauen Ursachen für die Änderung der Produktverteilung sind nicht bekannt, doch scheint auch hier die Mikroumgebung in den organisierten Schichten den Haupteinfluß auszuüben, entweder durch Kontrolle des Zugangs von Sauerstoff oder durch Begünstigung oder Behinderung der Bildung eines bestimmten Zwischenprodukts.

5. Zusammenfassung

Die in diesem Aufsatz besprochenen Reaktionen in organisierten Schichten zeigen, daß sich die in ihnen vorliegenden Verbindungen aufgrund der besonderen Mikroumgebung oft ganz anders als in Lösung oder sogar in anderen geordneten Strukturen verhalten. Es ist wegen des wachsenden Interesses an Reaktionen in organisierten Systemen besonders instruktiv, die Reaktivität in Monoschichten mit der Reaktivität in Micellen, Doppelschichten, Lipidvesikeln und Mikroemulsionen zu vergleichen. Es gibt zwar einige Fälle, in denen die Reaktivität in den aufgeföhrten Systemen ähnlich ist. Häufiger beobachtet man jedoch zwischen monomolekularen Filmen und organisierten Schichten einerseits und den übrigen organisierten Systemen andererseits große Unterschiede, die weitgehend dem Unterschied in der Packung und dem Ausmaß der molekularen Organisation zugeschrieben werden können. Die besondere Struktur der Umgebung in organisierten Schichten ermöglicht spezifische und einzigartige Reaktionen. Bei einigen hier diskutierten reaktiven Systemen konnte die Rolle der Mikroumgebung recht klar festgelegt werden, bei anderen bleiben die Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität noch zu erforschen. Die bisher untersuchten Reaktionen sind erst ein Anfang; der Einfluß der Mikroumgebung wird mit zunehmender Zahl der Beispiele immer klarer definiert werden können.

Eine der wichtigsten zukünftigen Entwicklungen bei den organisierten Schichten wird der Aufbau komplizierter Funktionseinheiten sein, in denen die Reaktionen durch Kooperation der Komponenten gesteuert werden. So sollte es möglich sein, zunehmend kompliziertere Modellsysteme herzustellen, die sich vielleicht der Struktur und Reaktivität biologischer Systeme nähern. Einfache Systeme wie organisierte Schichten, die mehrere Metallkomplexe in definierter Anordnung enthalten, sollten sich ebenfalls aufbauen lassen. Die Wechselwirkungen solcher Funktionseinheiten mit mobilen Substraten in der angrenzenden Phase sind ein interessantes Arbeitsgebiet. Die relativ einfachen Methoden zum Aufbau organisierter Schichten mit unterschiedlicher molekularer Architektur erleichtern die Untersuchungen solcher Grenzflächenreaktionen und legen die Konzeption und Entwicklung neuer Katalysatoren nahe. Ob auf der Basis organisierter Schichten praktisch anwendbare Katalysatoren erhalten werden können, bleibt abzuwarten; zweifellos bildet die Empfindlichkeit der Monoschichten und die geringe Materialmenge ein sehr großes Problem.

Die eindrucksvollen Beispiele topologischer Kontrolle bei der Photodimerisierung zeigen, daß in organisierten Schichten eine beträchtliche und vorhersagbare Steuerung der Region- und Stereochemie erreicht werden kann, in Analogie zum gezielten Kristallaufbau („crystal engineering“), der für Festkörperreaktionen vorgeschlagen wurde. Organisierte Schichten lassen sich einfacher planen und sollten leichter

aufzubauen sein als Systeme mit organischen Kristallen. – Der Hauptnachteil bei der präparativen Anwendung der monomolekularen Filme und organisierten Schichten ist die außerordentlich kleine Materialmenge, die mit der gegenwärtigen Technik und Ausrüstung umgesetzt werden kann.

Ich möchte meinen jetzigen und früheren Mitarbeitern an der University of North Carolina danken, die die meisten hier beschriebenen Experimente durchgeführt haben und an der Interpretation der Ergebnisse mitgewirkt haben. Ich danke auch Professor Hans Kuhn und Dr. D. Möbius am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen für wertvolle Diskussionen und Ratschläge zu speziellen Problemen und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Senior U.S. Scientist Award (1975), durch den eine ausgedehnte Zusammenarbeit mit der Gruppe in Göttingen möglich wurde.

Eingegangen am 16. Mai 1978 [A 273].
Übersetzt von Dr. Dietmar Möbius, Göttingen

- [1] A. Pockels, *Nature* **43**, 437 (1891).
- [2] K. B. Blodgett, *Phys. Rev.* **55**, 391 (1939).
- [3] K. B. Blodgett, *J. Langmuir*, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- [4] J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917).
- [5] H. Kuhn, D. Möbius, *H. Bücher* in A. Weissberger, B. Rossiter: *Physical Methods of Chemistry*. Vol. 1, Teil 3b. Wiley, New York 1972, S. 577.
- [6] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **83**, 672 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 620 (1971).
- [7] H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.* **27**, 421 (1971).
- [8] M. M. Zwick, H. Kuhn, *Z. Naturforsch. A* **17**, 411 (1962).
- [9] K. H. Drexhage, M. M. Zwick, H. Kuhn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 62 (1963).
- [10] H. Bucher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, D. Molzahn, K. Röllig, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, *Mol. Cryst.* **2**, 199 (1967).
- [11] N. K. Adam, *Proc. R. Soc. London A* **140**, 223 (1933).
- [12] R. J. Fosbinder, E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. London A* **143**, 61 (1933).
- [13] A. R. Gilby, A. E. Alexander, *Aust. J. Chem.* **9**, 347 (1956).
- [14] G. Gee, E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. London A* **153**, 116 (1935).
- [15] G. L. Gaines, Jr.: *Insoluble Monolayers at Liquid-gas Interfaces*. Wiley Interscience, New York 1966, S. 308.
- [16] Übersicht: J. Saltiel et al., *Org. Photochem.* **3**, 1 (1973).
- [17] D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 12 (1968).
- [18] D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 594 (1974).
- [19] F. H. Quina, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1602 (1975).
- [20] F. H. Quina, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 877 (1977).
- [21] P. R. Worsham, D. G. Whitten, unveröffentlicht.
- [22] Übersicht: P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **4**, 168 (1971), zit. Lit.
- [23] P. J. Wagner, *Pure Appl. Chem.* **49**, 259 (1977).
- [24] N. J. Turro, K.-C. Liu, M.-F. Chow, *Photochem. Photobiol.* **26**, 413 (1977).
- [25] G. H. Hartley, J. E. Chow, *Macromolecules* **1**, 165, 413 (1977).
- [26] J. E. Guillet, *Pure Appl. Chem.* **49**, 249 (1977).
- [27] P. R. Worsham, D. W. Eakers, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7091 (1978).
- [28] O. H. Gibson, S. Ainsworth, *Nature* **180**, 1416 (1957).
- [29] E. Antonini, M. Brunori in: *Hemoglobin and Myoglobin and their Reactions with Ligands*. North Holland, Amsterdam 1971.
- [30] F. R. Hopf, T. P. O'Brien, W. R. Scheidt, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 277 (1975).
- [31] J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2166 (1969).
- [32] B. C. Chow, I. A. Cohen, *Bioinorg. Chem.* **1**, 57 (1971).
- [33] B. M. Hoffman, O. H. Gibson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75**, 21 (1978).
- [34] F. R. Hopf, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7422 (1976).
- [35] N. Farrell, D. H. Dolphin, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 324 (1978).
- [36] F. R. Hopf, R. H. Schmehl, unveröffentlicht.
- [37] D. Möbius, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 848 (1978).
- [38] H. Bücher, O. V. Elsner, D. Möbius, P. Tillmann, J. Wiegand, *Z. Phys. Chem. N. F.* **65**, 152 (1969).
- [39] G. L. Gaines, Jr.: *Insoluble Monolayers at Liquid-gas Interfaces*. Wiley Interscience, New York 1966, Kap. 6.
- [40] P. Mukerjee, A. Y. S. Yang, *J. Phys. Chem.* **80**, 1388 (1976).
- [41] E. E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **68**, 3918 (1978).
- [42] K. A. Zachariasse, D. G. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 527 (1973).
- [43] R. H. Schmehl, D. G. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 549 (1978).
- [44] F. R. Hopf, D. Möbius, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1584 (1976).
- [45] I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1980 (1969).
- [46] M. A. Torrens, D. K. Straub, L. M. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4160 (1972).
- [47] A. B. Hoffman, D. M. Collins, V. M. Day, E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, T. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3620 (1972).
- [48] F. H. Quina, P. Richmond, unveröffentlicht.
- [49] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27**, 641 (1971), zit. Lit.
- [50] C. Tanford: *The Hydrophobic Effect*. Wiley, New York 1973, S. 112.
- [51] M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **87**, 439 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 386 (1975).
- [52] A. Elgavi, B. S. Green, G. M. T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2058 (1973).
- [53] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8238 (1972).
- [54] C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4710 (1974).
- [55] C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2909 (1975).
- [56] G. Navon, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **13**, 2159 (1974).
- [57] G. S. Lawrence, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **13**, 2976 (1974).
- [58] C. T. Lin, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **80**, 97 (1976).
- [59] V. Balzani, L. Moggi, N. F. Manfrin, F. Dolletto, M. Gleria, *Science* **189**, 852 (1975).
- [60] R. Scheerer, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 865 (1977).
- [61] M. Maestri, M. Grätzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 504 (1977).
- [62] D. Meisel, M. S. Matheson, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 117 (1978).
- [63] P. J. DeLaine, J. T. Lee, H. W. Sprintschnik, H. Abruna, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7094 (1977).
- [64] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2337 (1976).
- [65] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4947 (1977).
- [66] K. P. Seefeld, D. Möbius, H. Kuhn, *Helv. Chem. Acta* **60**, 2608 (1977).
- [67] G. R. Seely, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **23**, 1968 (1955).
- [68] J. H. Fuhrhop, T. Lumbantobin, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2815.
- [69] D. G. Whitten, J. C. Yau, F. A. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2291 (1971).
- [70] Y. Harel, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5817 (1977).
- [71] J. Mercer-Smith, D. G. Whitten, unveröffentlicht.
- [72] G. L. Gaines, Jr., P. E. Behnken, S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6549 (1978).
- [73] P. J. DeLaine, J. T. Lee, H. W. Sprintschnik, H. Abruna, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *Adv. Chem. Ser.* **168**, 28 (1978).
- [74] P. J. DeLaine, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7413 (1978).
- [75] P. Hambright in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 233.
- [76] B. E. Horsey, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1293 (1978).
- [77] H. H. Inhoffen, H. Brockmann, K. B. Bliesener, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **730**, 173 (1969).