

- [46] H. P. Klug, L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures. Wiley, New York 1974.
- [47] W. Jung, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1978.
- [48] A. C. Wright, Adv. Struct. Res. Diff. Methods 5, 1 (1974).
- [49] W. Marshall, S. W. Lovesey: Theory of Thermal Neutron Scattering. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [50] W. A. Steele, R. Pecora, J. Chem. Phys. 42, 1863 (1965).
- [51] H. Bertagnolli, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 35, 177 (1978).
- [52] E. Kálmán, G. Pálkás, P. Kovács, Mol. Phys. 34, 505 (1977).
- [53] H. Bertagnolli, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe 1979.
- [54] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux, Mol. Phys. 36, 1769 (1978).
- [55] M. Fitzgerald, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979.
- [56] A. H. Narten, J. Chem. Phys. 56, 5681 (1972).
- [57] H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 32, 759 (1976).
- [58] H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 32, 1731 (1976).
- [59] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux, Mol. Phys. 35, 199 (1978).
- [60] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 35, 193 (1978).
- [61] L. Blum, H. L. Frisch, J. Chem. Phys. 55, 1188 (1971).
- [62] B. J. Berne, R. Pecora: Dynamic Light Scattering. Wiley, New York 1976.
- [63] D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora, Annu. Rev. Phys. Chem. 27, 443 (1976).
- [64] T. Keyes, D. Kivelson, J. Chem. Phys. 56, 1057 (1972).
- [65] E. U. Franck in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [66] T. C. Farrar, E. D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR. Academic Press, New York 1971.
- [67] M. D. Zeidler: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 659 (1965).
- [68] M. D. Zeidler, Mol. Phys. 30, 1441 (1975).
- [69] J. S. Hoyer, G. Stell, J. Chem. Phys. 65, 18 (1976).
- [70] I. Aviram, D. J. Tildesley, W. B. Streett, Mol. Phys. 34, 881 (1977).
- [71] L. V. Woodcock in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [72] S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, Mol. Phys. 37, 725 (1979).
- [73] D. Chandler, J. Chem. Phys. 59, 2742 (1973).
- [74] H. W. Zimmermann in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [75] H. G. Hertz, Prog. Colloid Polym. Sci. 65, 92 (1978).

Photophysikalische und photochemische Prozesse in micellaren Systemen

Von Nicholas J. Turro, Michael Grätzel und André M. Braun^[*]

Wäßrige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe haben die faszinierende Eigenschaft, Organismen zu bilden: Oberhalb einer kritischen micellaren Konzentration (CMC) assoziieren die gelösten Detergensmoleküle spontan zu multimolekularen Einheiten von etwa kolloidaler Dimension, die Micellen genannt werden. Typisch für die Struktur dieser Agglomerate ist das hydrophobe Innere, in dem die Kohlenwasserstoffketten des Amphiphils enthalten sind, während die hydrophilen Kopfgruppen an der Grenzfläche lokalisiert sind und mit der wäßrigen Phase in Wechselwirkung stehen. Ionische Micellen besitzen naturgemäß eine geladene Oberfläche und folglich eine elektrische Doppelschicht mit einer Potentialdifferenz zwischen Pseudophase und Wasser von bis zu mehreren hundert Millivolt. Micellare Systeme haben somit mikroheterogenen Charakter: Das elektrostatische Potential und die im Innern vorherrschende Polarität sind von jenen des umgebenden Lösungsmittels klar unterscheidbar. Für photochemische Studien ist die in micellaren Systemen mögliche molekulare Organisation von Reaktanden besonders attraktiv. Durch vergleichende Studien in micellaren Systemen und in homogener Lösung können mechanistische Details einer Reaktion untersucht oder aber bestimmte Reaktionswege bevorzugt oder erschwert werden. In einfachen mikroheterogenen Systemen werden Reaktionsgeschwindigkeit und Effizienz im wesentlichen durch lokale elektrostatische Potentiale und durch die Kompartimentierung der Reaktanden in verschiedenen Zonen des Organismen bestimmt. Für die Durchführung schneller photophysikalischer oder photochemischer Prozesse ist diese Kompartimentierung und die sie beschreibende Statistik der Verteilung solubilisierter Moleküle (Sonden) von besonderer Bedeutung. Funktionalisierte Micellen unterscheiden sich von einfachen micellaren Systemen dadurch, daß das amphiphile Molekül selbst eine funktionelle Gruppe enthält, die sich an einem photochemischen Prozeß beteiligt. In derartigen Organismen lassen sich oft erstaunliche kooperative Effekte beobachten.

1. Einführung

In diesem Beitrag wird zunächst das zur Zeit gebräuchliche Modell der Micelle vorgestellt, wie sie aus ionischen oberflächenaktiven Stoffen in wäßriger Lösung entsteht.

[*] Prof. Dr. N. J. Turro

Department of Chemistry, Columbia University
New York, N. Y. 10027 (USA)

Prof. Dr. M. Grätzel, Priv.-Doz. Dr. A. M. Braun
Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale Ecublens
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Wertvolle Informationen über Zusammensetzung, Struktur und dynamische Eigenschaften dieser Micellen sind durch Photolumineszenz-Experimente erhältlich. Wir zeigen, wie photolumineszierende und photochemische Sonden zur Erforschung der Micellstruktur und der Phasentrennung in diesen mikroheterogenen Systemen dienen können. Überdies wird darauf hingewiesen, daß sich photophysikalische und photochemische Reaktionen in micellaren Systemen von analogen Prozessen in homogener Lösung erheblich unterscheiden^[1].

2. Lumineszierende Sonden

Ein *Chromophor* ist eine Einheit aus einem Atom oder einer Gruppe von Atomen, die sichtbares oder ultraviolettes Licht *absorbiert*. Einen *Lumophor* definieren wir als Einheit aus einem Atom oder einer Gruppe von Atomen, die sichtbares oder ultraviolettes Licht *emittiert*. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie auch Ketone sind Beispiele für Lumophore. Die beobachtete Lumineszenz unterteilen wir in *Fluoreszenz* und *Phosphoreszenz*.

Die Emission eines Photons beim Übergang von einem elektronisch angeregten Singulettzustand in den entsprechenden Grundzustand wird allgemein als Fluoreszenz bezeichnet, die entsprechende Emission beim Übergang vom energetisch tiefsten Triplettzustand zum Grundzustand als Phosphoreszenz (Abb. 1).

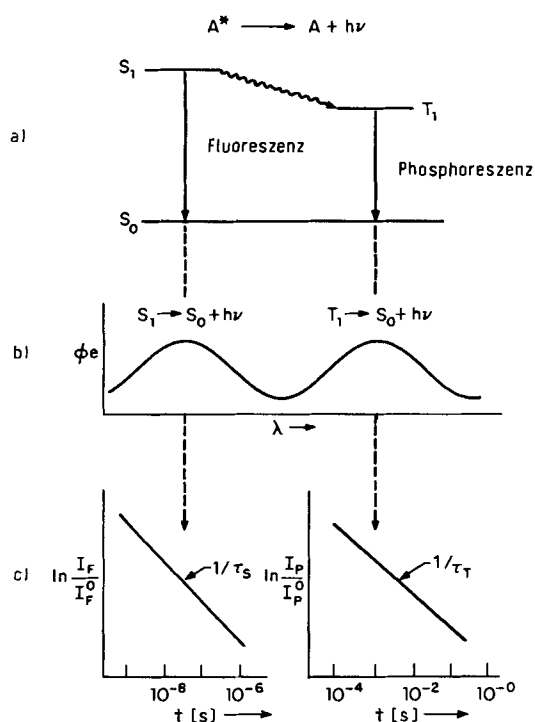


Abb. 1. a) Das konventionelle Dreistufen-Diagramm zeigt die lumineszierenden Zustände eines organischen Moleküls. Emission vom elektronisch angeregten Singulettzustand (S_1) wird als *Fluoreszenz* definiert, Emission vom Triplettzustand (T_1) als *Phosphoreszenz*. b) Fluoreszenzbanden erscheinen im allgemeinen bei höherer spektraler Energie (kürzerer Wellenlänge λ) als Phosphoreszenzbanden. c) Der Fluoreszenzzerfall ist in den meisten Fällen bedeutend schneller (τ_F) als der Phosphoreszenzzerfall (τ_P).

Wir bezeichnen nun ein Molekül oder eine Gruppe von Atomen, deren lumineszierende Eigenschaften zur Erforschung der Struktur und der Dynamik der micellaren Systeme dienen, als *lumineszierende Sonde*. Entsprechend obiger Einteilung unterscheiden wir *fluoreszierende* und *phosphoreszierende Sonden*. Ihr Gebrauch setzt voraus, daß sich bei Zugabe zum Testsystem eine ihrer Eigenschaften meßbar ändert. Allgemein erwarten wir, daß die Parameter einer Sonde, welche die Lumineszenz bestimmen, sehr empfindlich auf Veränderungen in der molekularen Umgebung der Sonde reagieren. Damit wird auch die Lumineszenz der Sonde meßbar beeinflusst, und jede dieser experimentell erfaßbaren Lumineszenzeigenschaften ist nun für eine bestimmte molekulare Umgebung der Sonde charakteristisch.

2.1. Meßbare Eigenschaften lumineszierender Sonden

Die Emission eines Lumophors ermöglicht die Messung der folgenden quantitativen Parameter: 1) Emissionsspektrum (Intensität der Emission in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei konstanter Intensität und Wellenlänge des anregenden Lichts), 2) Anregungsspektrum (Intensität der Emission bei konstanter Wellenlänge und in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der durch das Absorptionsspektrum gegebenen absorbierten Intensität des anregenden Lichts), 3) Lebensdauer der Lumineszenz (Intensität der Emission in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Anregungspuls), 4) Quantenausbeute der Lumineszenz (Verhältnis der Anzahl emittierter und absorbierter Photonen), 5) Polarisation der Lumineszenz (Verhältnis zwischen den Richtungen der Vektoren des emittierten und des absorbierten Lichts), 6) Löschung (Verkleinerung der Lumineszenz-Intensität oder Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit der Lumineszenz in Abhängigkeit von zugegebenen Reaktanden, oder allgemein von den Änderungen der molekularen Umgebung), 7) Sensibilisierung (Vergrößerung der Lumineszenz-Intensität oder Verkleinerung der Zerfallsgeschwindigkeit der Lumineszenz in Abhängigkeit von zugegebenen Reaktanden oder allgemein in Abhängigkeit von einer veränderten molekularen Umgebung), 8) Energietransfer (Transfer elektronischer Anregung auf einen zweiten Lumophor).

Zur Untersuchung der Eigenschaften micellarer Aggregate wird jeder dieser meßbaren, quantitativen Parameter herangezogen.

3. Lumineszierende Sonden zum Studium der molekularen Umgebung

Werden Lumophore als Sonden zur Erforschung ihrer molekularen Umgebung verwendet, so erhalten wir durch die emittierten Photonen Informationen über die lokale Struktur des Organismus in der Umgebung dieser Sonde zum Zeitpunkt der Emission. Die aus der Emission gewonnenen Parameter ermöglichen eine Art Kartographie des untersuchten mikroheterogenen Systems und dienen überdies bei der Untersuchung der molekularen Dynamik im Bereich der Sonde zur Zeitmessung (Abb. 2).

Zur Untersuchung mikroskopischer Bereiche in mikroheterogenen Systemen eignen sich solche lumineszierenden Sonden am besten, die stark und selektiv auf eine Eigenschaft ansprechen, die einen der Bereiche kennzeichnet. Verteilt sich eine Sonde über mehrere Bereiche (z. B. Micelle und Lösung), so ändern sich bei einer brauchbaren Sonde auch die meßbaren Lumineszenzeigenschaften. Umgekehrt sind also auch Sonden verwendbar, deren Meßparameter von den unterschiedlichen Eigenschaften der mikroskopischen Räume abhängen, in denen die Sonde gelöst wird. Die sinnvolle Anwendung lumineszierender Sonden erfordert eine detaillierte Kenntnis ihrer emittierenden und strahlungslosen Übergänge sowie der Mechanismen möglicher Wechselwirkungen elektronisch angeregter Zustände in den Räumen des mikroheterogenen Systems.

Die Bedingungen in der mikroskopischen Umgebung, wie sie mit lumineszierenden Sonden erfaßt und gemessen werden können, werden klassifiziert nach lokalen (d. h. auf die Sonde direkt einwirkenden) und nach ausgedehnten (d. h. sekundären oder tertiären) Effekten.

Die gemessenen Veränderungen der Lumineszenz einer Sonde können von den folgenden Eigenschaften der mikroskopischen Umgebung verursacht werden: 1) Polarität, 2) Viskosität, 3) Diffusion, 4) Phasentrennung und Kompartimentierung, 5) Konzentration von Löschern, 6) Inter-molekulare Abstände.

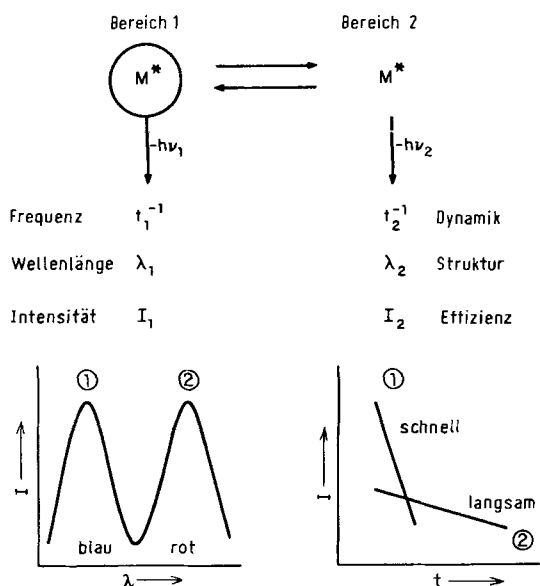


Abb. 2. Schematische Darstellung einer lumineszierenden Sonde (M^*) in zwei Bereichen. Sind die Lumineszenzdaten (Zerfallsgeschwindigkeit, Wellenlänge, Intensität) von M^* (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) in diesen beiden Bereichen verschieden, so können aus den Daten Informationen über Struktur und Dynamik in der Umgebung der Sonde gewonnen werden. Die Emission sei zum Beispiel im hydrophoben (micellaren) Bereich „blau“ und „schnell“ und in der wässrigen Lösung „rot“ und „langsam“. Bei diesen Unterscheidungsmerkmalen besteht nun die Möglichkeit, die beiden Bereiche getrennt zu untersuchen.

Der „dynamische Bereich“ einer lumineszierenden Sonde umfaßt 13 Zehnerpotenzen: Die Zerfallsgeschwindigkeit der Fluoreszenz beträgt im allgemeinen zwischen 10^5 und 10^9 s^{-1} , jene der Phosphoreszenz zwischen 10^{-1} und 10^3 s^{-1} . Da Emissions-Quantenausbeuten bis 10^{-3} ohne großen technischen Aufwand gemessen werden können, ergibt das für die Fluoreszenz einen dynamischen Bereich von 10^6 bis 10^{12} s^{-1} und für die Phosphoreszenz einen solchen von 10^{-1} bis 10^6 s^{-1} . Die Kombination beider Lumineszenzarten ermöglicht schließlich einen ununterbrochenen Meßbereich von 10^{-1} bis 10^{12} s^{-1} (Abb. 3).

Bei der Interpretation der durch Verwendung von lumineszierenden Sonden gewonnenen Daten ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Sonde selbst ein Fremdkörper in der zu untersuchenden Umgebung ist. Es muß deshalb in jedem Fall nachgewiesen werden, daß die Sonde die zu messenden Eigenschaften eines mikroheterogenen Bereichs nicht verändert. Zum Beispiel muß bei der Untersuchung micellarer Systeme gewährleistet sein, daß die Assoziation von Sonde und micellarem Bereich keine grundsätzlichen Veränderungen im Vergleich zur „reinen“ Micelle bewirkt. Auch wenn es im allgemeinen wünschenswert erscheint, ein vorgegebenes System direkt mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen, so ist dies im speziellen Fall micellarer Systeme doch wenig praktisch. Die indirekte Meßmethode mit Sonden ist ein gutes Mittel zur Versuchsplanung und Informationsbeschaffung und ist für Lumineszenzmessungen praktisch immer die Methode der Wahl.

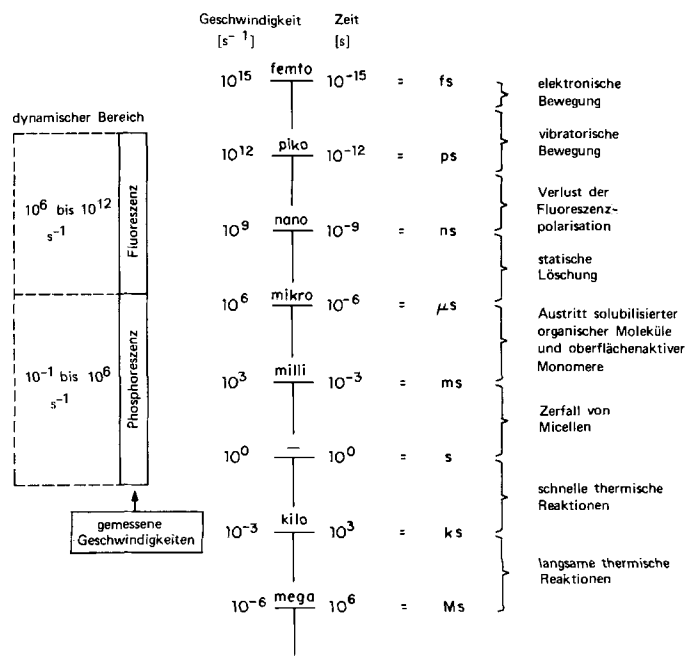


Abb. 3. „Dynamischer Bereich“ einer lumineszierenden Sonde.

3.1. Fluoreszierende und phosphoreszierende Sonden

Die bekanntesten und für die zu beschreibenden Untersuchungen meist verwendeten Sonden sind fluoreszierende Verbindungen.

Fluoreszenzmessungen sind zum Studium chemischer und physikalischer Prozesse im Bereich von 0,1–1000 ns wegen ihrer ausgezeichneten Empfindlichkeit und Selektivität besonders gut geeignet. Molekulare Rotation und Diffusion, Reorganisation der Solvathülle und Energietransfervorgänge laufen meistens innerhalb dieses Zeitbereichs ab und sind mit fluoreszierenden Sonden untersucht worden.

Im Gegensatz zur weitverbreiteten Anwendung fluoreszierender Verbindungen sind nur wenige Untersuchungen von Struktur und Dynamik flüssiger Systeme mit phosphoreszierenden Sonden bekannt (siehe Abschnitt 6). Dabei wäre die Phosphoreszenz-Spektroskopie zur Informations- und Datenbeschaffung ebenso wertvoll wie die Fluoreszenzanalyse. Es stehen auch genügend phosphoreszierende Verbindungen zur potentiellen Verwendung als Sonden zur Verfügung. Daß sie bei der Versuchsplanung nicht oder nur ausnahmsweise berücksichtigt werden, ist wohl auf das „Allgemeinwissen“ zurückzuführen, wonach organische Moleküle in flüssiger Phase (Lösung) nicht phosphoreszieren und Phosphoreszenzmessungen in Lösung nur in speziellen Lösungsmitteln, mit Substanzen höchster Reinheit und nur mit speziellen, hochempfindlichen Geräten durchgeführt werden können. Da Phosphoreszenz-Spektren üblicherweise in Glas bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden, hat sich auch die Meinung festgesetzt, daß diese Bedingungen für die Phosphoreszenz-Spektroskopie absolut notwendig sind. „Allgemeinwissen“ wird, wenn es um die Untersuchung micellarer Systeme geht, belanglos. Wir werden in Abschnitt 6 zeigen, daß die Phosphoreszenz einfacher organischer Moleküle in micellaren Systemen ohne großen apparativen Aufwand gemessen werden kann.

In vielen Fällen sind sogar Fluoreszenz und Phosphoreszenz des gleichen Moleküls beobachtbar. Mit einem dynami-

schen Bereich von 10^{-11} bis 10^{-6} s für die Fluoreszenz und 10^{-6} bis 10 s für die Phosphoreszenz ergibt die Kombination beider Analysemethoden den potentiell meßbaren Bereich von 13 Zehnerpotenzen!

4. Wäßrige Lösungen oberflächenaktiver Verbindungen und Micellen

Oberflächenaktive Verbindungen oder Detergentien sind Moleküle, die sowohl polare (ionische) als auch apolare Gruppen enthalten; sie werden deshalb auch *amphiphile Verbindungen* genannt^[16]. Diese Art molekularer „Schizophrenie“ bewirkt in wäßrigen Lösungen eine Reihe von ungewöhnlichen, aber sehr wichtigen Eigenschaften. Die Struktur einer typischen oberflächenaktiven Verbindung kann einfach mit RX wiedergegeben werden, wobei R einen hydrophoben Rest, meist eine Kohlenwasserstoffkette mit 8–18 Kohlenstoffatomen bedeutet, an die eine hydrophile Kopfgruppe X gebunden ist. Je nach Art dieser Gruppe X klassifiziert man die Detergentien in a) nichtionisch, b) kationisch R^+X^- und c) anionisch R^-X^+ (Beispiel siehe Abb. 4). In

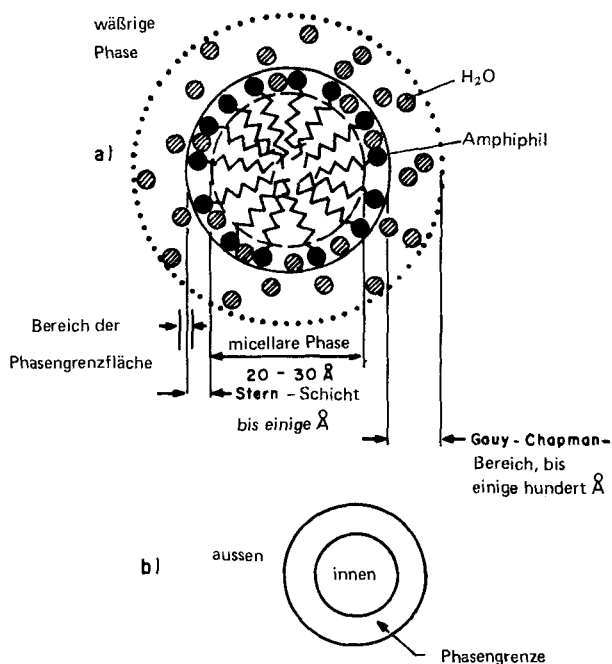


Abb. 4. a) Konventionelles Modell einer mit ionischen Detergentien gebildeten Micelle. Obwohl das Modell kugelförmig wiedergegeben wird, sind auch kurzzeitig oder zeitlich gemittelt, ellipsoide oder irreguläre Formen möglich. Die „topologische“ Struktur (b) bleibt jedoch ungeachtet der Form erhalten. Das Innere der Micelle besteht aus den Kohlenwasserstoffketten der amphiphilen Moleküle. Die Grenzfläche (Stern-Schicht) besteht aus den polaren Kopfgruppen und, im Falle ionischer Micellen, aus den Gegenionen. Die unmittelbare Schicht außerhalb der Micelle (Gouy-Chapman-Bereich) ist eine diffuse Doppelschicht, die ungebundene Gegenionen enthält. Typische ionische Detergentien sind $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{OSO}_3\text{Na}^+$ (SLS) und $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ (CTAB) sowie das entsprechende Chlorid (CTAC).

wäßriger Lösung verhält sich die polare Gruppe X hydrophil, der nichtpolare Molekülteil R hydrophob. Als Folge dieses entgegengesetzten Verhaltens ist in diesen Lösungen die Tendenz der dissoziierten Monomere zur Aggregatbildung beobachtbar. Der Begriff *Micelle* beschreibt derartige Aggregate von kolloidaler Dimension, wobei sich diese kol-

loidalen Einheiten in einem Gleichgewicht mit den in Lösung dissoziierten Monomeren befinden, aus denen sie entstehen. Der Konzentrationsbereich, der micellfreie Lösungen von Systemen unterscheidet, in denen praktisch alle amphiphilen Moleküle assoziiert vorliegen, ist im allgemeinen sehr schmal. Wir definieren diese Konzentrationsschwelle als *kritische micellare Konzentration* (CMC); sie wird experimentell durch die Messung einer spezifischen Eigenschaft der Lösung in Abhängigkeit von der Detergentienkonzentration bestimmt.

Amphiphile Moleküle (Abb. 4) wie Natrium-dodecylsulfat (SLS) oder Hexadecyl(trimethyl)ammoniumbromid (CTAB) oder -chlorid (CTAC) bilden somit in wäßriger Lösung oberhalb der kritischen micellaren Konzentration Micellen. In Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und einigen weiteren experimentellen Parametern ist die Form dieser Micellen etwa kugelförmig, ellipsoid, platten- oder stabförmig (Abb. 5). Dabei sind die geladenen Sulfat- oder

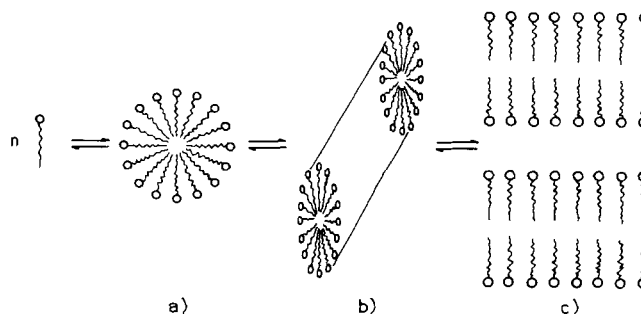


Abb. 5. Schematische Darstellung des Übergangs zwischen Monomer und a) kugelförmigen Micellen (vgl. Abb. 4), b) stabförmigen Micellen und c) Doppelschichtmembranen.

Ammoniumgruppen immer gegen die wäßrige Phase und die Kohlenwasserstoffketten gegen das Innere des Aggregats gerichtet. Die durch die Aggregation gebildete „Grenzfläche“ kompartimentiert das hydrophobe Innere von der wäßrigen Lösung. Diese „Grenzfläche“ ist eine diffuse Doppelschicht (Gouy-Chapman), in welcher auch die ungebundenen Gegenionen enthalten sind.

Mit diesem sehr vereinfachten Modell eines micellaren Systems bleiben naturgemäß viele Fragen zur Struktur und Dynamik solcher Aggregate offen, z. B.: Wieweit ähnelt das Innere der Micelle einem Kohlenwasserstoff, d. h. wie viskos und wie wenig polar ist dieser hydrophobe Teil?

Diese Aggregation ist die Basis mancher praktischer Anwendung von Detergentien, so z. B. für die Verbesserung der Löslichkeit organischer Verbindungen in Wasser und für die Katalyse organisch-chemischer Reaktionen (Phasentransfer-Katalyse). Außerdem werden Micellen vermehrt als einfache Modelle für wichtige „Zweiphasensysteme“ herangezogen; als Beispiele nennen wir monomolekulare Schichten, Kolloide, Proteine, Enzyme und Membranen^[17]. Die Verwendung von Micellen als Modell-Organisate beruht a) auf ihrer thermodynamischen Stabilität und Reproduzierbarkeit, b) auf der Einfachheit ihrer Struktur, c) auf ihrer „Zweiphasennatur“ und d) auf der für viele Zwecke sehr vorteilhaften ionischen Natur der micellaren Grenzfläche.

So dient zum Beispiel die elektrische Doppelschicht der micellaren Grenzfläche als Modell für andere grenzflächenaktive Systeme (z. B. Membranen). Die Bedeutung, die rei-

nen und gemischten Micellen beim Transport und bei der Absorption von Lipiden in physiologischen Systemen zu kommt, ist bereits ausführlich beschrieben worden^[11]. Hydrophobe Wechselwirkungen sind von zentralem biologischem Interesse und können ebenfalls mit dem Monomer-Micellen-Gleichgewicht simuliert werden. Allgemein bleiben die grundlegenden topologischen Eigenschaften eines chemischen Systems über einen weiten Bereich experimenteller Bedingungen erhalten und können durch struktur- und dynamikbezogene Überlegungen qualitativ beschrieben werden. Die richtige Einschätzung dieser Eigenschaften ist für die Auswahl eines Modellsystems von großer Bedeutung, damit die vorerst nur durch Modellversuche experimentell fundierten Rückschlüsse auf die realen Gegebenheiten zulässig werden.

Beispielsweise sind die folgenden topologischen Eigenschaften von Micellen (vgl. Abb. 4 und 5) für Vergleiche, die die *Struktur* komplizierter Biomoleküle betreffen, von besonderer Bedeutung: a) die Kompartimentierung der Micelle in ein Inneres, ein Äußeres und einen Grenzbereich, b) die Phasentrennung zwischen dem hydrophoben Inneren und dem hydrophilen Äußeren, c) der fließende diffuse Grenzflächenbereich von endlicher Dimension, d) die weitgehend von der Natur des Monomers bestimmte Zusammensetzung (Aggregationszahl) der Micelle, e) die Möglichkeit, andere Moleküle im Inneren und oder im Grenzbereich der Micelle aufzunehmen.

Zwischen der Micellbildung und einer Phasentrennung besteht eine thermodynamische Analogie, wobei die CMC der Sättigungskonzentration entspricht. Bei diesem Vergleich bleibt jedoch der Unterschied zu beachten, daß die Micelle, im Gegensatz zur Makrophase, beim Erreichen der CMC kein Kontinuum gleicher Moleküle bildet, sondern sich in einer Pseudophase gleichförmig (makroskopisch) über das Kontinuum der wäßrigen Phase verteilt.

Die folgenden topologischen Eigenschaften von Micellen sind für Vergleiche, die die *Dynamik* biochemischer Systeme betreffen, von besonderer Bedeutung: a) der Mechanismus des Monomer-Micellen-Gleichgewichts, b) die Abhängigkeit dieses Gleichgewichts von experimentellen Parametern wie Temperatur sowie Konzentration von Detergentien und anderen gelösten Stoffen, c) der Mechanismus des Eindringens gelöster Stoffe in die Micelle und des Austretens gelöster Stoffe aus der Micelle, d. h. der Mechanismus des Durchdringens der Phasengrenzfläche.

Die effektiven Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte des Monomer-Micellen-Gleichgewichts und des Durchdringens der Phasengrenzfläche müssen bei jedem kinetischen Experiment zum Vergleich herangezogen werden. Sie limitieren die Meßbarkeit aller Prozesse, die von der Dynamik des micellaren Systems abhängen.

5. Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Orientierung solubilisierter organischer Moleküle

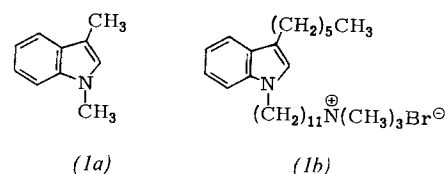
Die Solubilisierung eines organischen Moleküls in einer wäßrigen Lösung eines Amphiphils setzt eine Wechselwirkung mit den vorhandenen Micellen voraus. Dabei erhebt sich die Frage nach der Art der Wechselwirkung und dem lokalen Bereich im Organistat, in dem sich diese Wechselwirkung vollzieht.

Ein absolut unpolares Molekül wird zum Beispiel a) mit großer Wahrscheinlichkeit im hydrophoben Inneren der Micelle solubilisiert. Das Molekül kann aber auch b) auf der Oberfläche der Micelle adsorbiert werden oder c) bis zu einer bestimmten Tiefe in den Grenzflächenbereich eindringen. Ein amphiphiles Gastmolekül wird, in Wechselwirkung mit der bestehenden Micelle, in gleicher Weise ausgerichtet wie die micellbildenden Moleküle. Jeder Bereich der Micelle hat spezifische lokale Eigenschaften, die die Dynamik des solubilisierten Moleküls (z. B. Rotation) und seiner Umgebung (Diffusion in der Micelle und an der micellaren Grenzfläche, Durchtritt durch die Phasengrenzfläche etc.) weitgehend bestimmen.

5.1. Funktionalisierte Micellen als lumineszierende Sonden

Anstelle von lumineszierenden Sonden, die in Micellen solubilisiert werden müssen, können auch lumineszierende amphiphile Verbindungen verwendet werden, die – als micellare Systeme – den Lumophor als integralen Teil ihrer Aggregatstrukturen enthalten.

Beispielsweise zeigt der Indol-Lumophor eine außergewöhnliche Lösungsmittel-Selektivität. 1,3-Dimethylindol (*1a*) hat Fluoreszenzmaxima bei 305 nm in Cyclohexan und 370 nm in Wasser^[2]. Seine Fluoreszenz-Lebensdauer ist ebenfalls lösungsmittelabhängig und beträgt 4×10^{-9} s in Cyclohexan und 16×10^{-9} s in Wasser.



Aus Experimenten mit mehreren 1,3-Dialkyindolen wissen wir, daß diese Verbindungen in CTAB- und CTAC-Micellen solubilisiert werden (Abb. 6), doch bleiben sie nahe

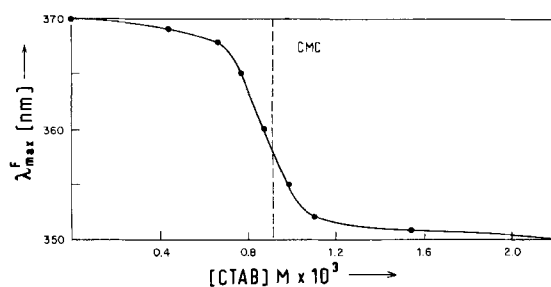


Abb. 6. Intensitätsmaximum der Fluoreszenz von (*1b*) in Abhängigkeit von der Konzentration des Detergens (CTAB). Die Konzentration von (*1b*) ist konstant. CMC = kritische micellare Konzentration.

der ionischen Grenzfläche lokalisiert. Im Gegensatz dazu werden amphiphile Indolmoleküle (*1b*) nicht nur in CTAB-Micellen inkorporiert, sondern bilden auch selbst Micellen (Abb. 7). Wird das Fluoreszenzspektrum von (*1b*) in Abhängigkeit von der Fluoreszenz-Lebensdauer aufgenommen, so ergeben sich zwischen dem im micellaren System solubilierten Anteil und dem in der wäßrigen Phase gelösten Anteil erhebliche Unterschiede: a) Das Fluoreszenzmaximum von (*1b*) in wäßriger Lösung liegt bei ≈ 370 nm und im micellaren System bei ≈ 350 nm, b) die Fluoreszenz-Lebens-

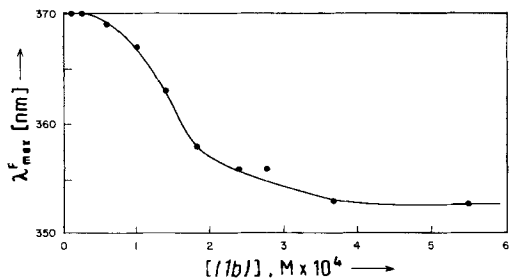


Abb. 7. Siehe Abb. 6; durch Veränderung von $[1b]$ wird die Konzentration des Chromophors mitverändert.

dauer von $(1b)$ beträgt in wässriger Lösung $\approx 18 \times 10^{-9}$ s und im micellaren System $\approx 6 \times 10^{-9}$ s. Die Veränderung der Fluoreszenz-Lebensdauer wird dabei unter Konzentrationsbedingungen gemessen, bei denen $(1b)$ sowohl in wässriger Lösung dissoziiert als auch zu Micellen assoziiert vorliegt. Die Auflösung des Gesamtspektrums der Fluoreszenz gelingt durch die Wellenlängen-korrelierte „Single Photon Counting“-Technik (Abb. 8). Die resultierenden relativen Emissionsintensitäten sind der Verteilung von $(1b)$ in den beiden Phasen etwa proportional.

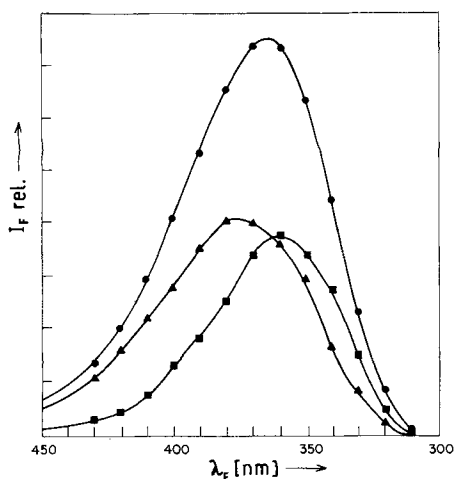


Abb. 8. Zeitlich aufgelöste Fluoreszenzspektren (siehe Abb. 2) von $(1b)$ im Bereich der CMC. ● Gesamtspektrum, ▲ wässrige Phase, $\tau_f = 18.0$ ns, ■ Micelle, $\tau_f = 6.6$ ns.

6. Phosphoreszenz in micellaren Systemen

Die Möglichkeit, *Phosphoreszenzmessungen in Lösung* durchzuführen, ist an sich ein ausgezeichnetes Beispiel, die mit der Kompartimentierung verbundene Schutzwirkung micellarer Systeme zu demonstrieren. Die Ursachen der Desaktivierung des Triplettzustands in homogener Lösung und der damit „allgemein“ nicht beobachtbaren Phosphoreszenz sind wohl in den meisten Fällen a) Löschung des Triplets durch Verunreinigungen, b) Selbstlöschung oder c) Triplett-Triplett-Annihilation. Bei kleinen Besetzungszahlen, z. B. $\langle S \rangle < 0.1$ (siehe Abschnitt 8), besteht aber praktisch keine Möglichkeit der Triplett-Desaktivierung nach einem dieser Mechanismen. Überdies wird auch Sauerstoff, ein sehr effizienter Triplettlöscher, nur beschränkt in micellaren Systemen solubilisiert. So ist zum Beispiel bei einer Detergentien-Konzentration von 10^{-3} M und einer Sauerstoff-Konzentration von $\approx 10^{-4}$ M die Besetzungszahl $\langle O_2 \rangle = 0.1$, d. h. 90%

aller Micellen enthalten keinen Sauerstoff. Die Schutzwirkung micellarer Systeme vergrößert damit die Phosphoreszenz-Intensität. Als Beispiel sei die Phosphoreszenz von 1-Bromnaphthalin (2) in micellarer Lösung erwähnt (Abb. 9)^[3].

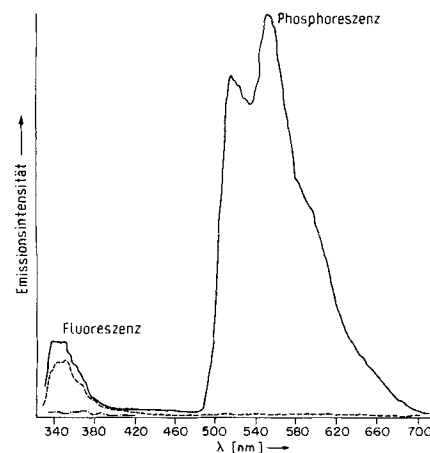
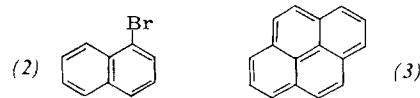


Abb. 9. Phosphoreszenzspektrum in micellarer Lösung. Gesamtemission einer 10^{-3} M Lösung von 1-Bromnaphthalin (2) in 0.05 M CTAB. Die Phosphoreszenz von (2) ist bei Konzentrationen $< CMC$ nicht mehr meßbar. — N_2 -gesättigt, --- luftgesättigt, ··· luftgesättigt (ohne CTAB).

Durch Funktionalisierung von SDS-Micellen mit Schweratom-Gegenionen (Ag^+ , Tl^+) kann die Phosphoreszenz von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin und Pyren beobachtet werden^[4]. Dabei bewirkt der Schweratomeffekt eine verstärkte Interkonversion, ohne gleichzeitig die gebildeten Triplets in vergleichbarem Ausmaß zu löschen. Insgesamt wird dadurch die Quantenausbeute der Phosphoreszenz wesentlich vergrößert. In Abbildung 10 ist das Emis-

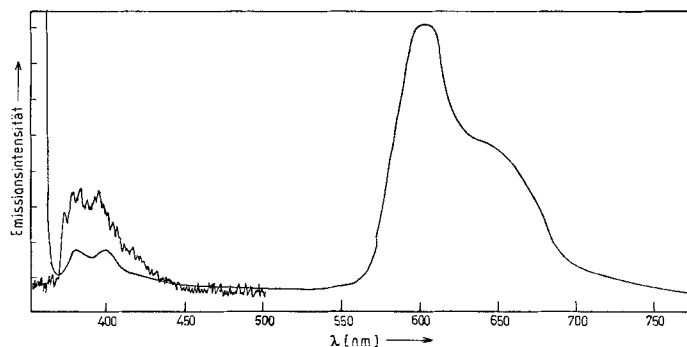


Abb. 10. Emissionsspektrum von Pyren (3) , 5×10^{-5} M in wässriger 5×10^{-2} M AgDS-Lösung. Einschub: Fluoreszenzsignal bei maximaler Verstärkung (AgDS = Silberdecylsulfat).

sionsspektrum von in AgDS (5×10^{-2} M) solubilisiertem Pyren wiedergegeben. Die bekanntlich dominierende Fluoreszenz dieser Verbindung ist unter diesen Bedingungen neben der starken Phosphoreszenz ($\lambda_{max} \approx 600$ nm) kaum meßbar^[4b].

7. Lumineszierende Sonden zur Erforschung der Mikroviskosität

Die Viskosität in der Umgebung einer in der Micelle solubilisierten Sonde kann von jener der wäßrigen Phase sehr verschieden sein. Die Viskosität in der Umgebung der Sonde bezeichnen wir als „Mikroviskosität“ im Gegensatz zu der mit konventionellen Mitteln meßbaren makroskopischen Viskosität einer micellaren Lösung. Lumineszierende Sonden können zur Messung dieser Mikroviskosität herangezogen werden, hängen doch mehrere Meßgrößen der Sonden-Fluoreszenz wie Polarisierung, Excimerbildung und Löschung von der Viskosität in der Umgebung der fluoreszierenden Verbindung ab.

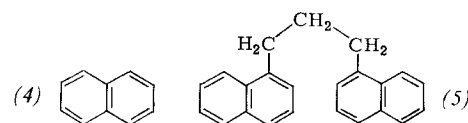
Zum Beispiel vermittelt die Depolarisierung der Fluoreszenz einer solubilisierten Sonde Informationen über ihre Mobilität^[5]. In homogener Phase ist das Ausmaß dieser Depolarisierung direkt mit der makroskopischen Viskosität des Lösungsmittels gekoppelt. Das gleiche gilt nun auch für micellisierte Sonden und ihre direkte Umgebung. So werden beispielsweise im Inneren von SLS- und CTAB-Micellen Mikroviskositäten von $\approx 15\text{--}30$ cP bei Raumtemperatur gemessen^[5]; zum Vergleich: Flüssige Kohlenwasserstoffe und reines Wasser haben 1–2 cP.

Die Excimerbildung ermöglicht ebenfalls Rückschlüsse auf die Mikroviskosität^[6], doch wird dazu eine statistische Analyse der Verteilung der Sonden nach *Poisson* benötigt^[7]. Diese Schwierigkeit kann durch Verwendung von Sonden umgangen werden, bei denen auch intramolekulare Excimerbildung auftreten kann. So ist zum Beispiel das Intensitätsverhältnis von Monomer- zu Excimeremission (I_m/I_x) bei mehreren Diarylalkanen in homogener Lösung viskositätsabhängig^[8]. Die Mikroviskosität einer Micelle ist damit durch Vergleich dieser I_m/I_x -Werte im micellaren System und in Lösung abschätzbar. Die so erhaltenen Werte stimmen bei mehreren Diarylalkanen gut überein und ebenfalls mit den Resultaten der Fluoreszenz-Depolarisierung. Eine Ausnahme bildet 1,3-Diphenylpropan^[8c], dessen divergierende I_m/I_x -Werte damit erklärt werden, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit kleiner und größerer Sonden verschieden sein müssen.

8. Die Naphthalin-Fluoreszenz als Sonde zur Bestimmung des Verteilungsgleichgewichts

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Lumineszenzzerfalls und des Durchdringens der Phasengrenzfläche in beiden Richtungen können wir das Resultat der Lumineszenz-Analyse einer zugegebenen Sonde als Momentaufnahme des micellaren Systems oder als Bild mit langer Belichtungszeit beschreiben. Nach den Zeitkonstanten in Abbildung 3 sind hydrophobe fluoreszierende Sonden im allgemeinen für Momentaufnahmen geeignet. Das heißt, daß Micellen für den Zeitbereich der Fluoreszenz (1–100 ns) als abgeschlossene Organismen beschrieben werden können, in denen sich solubilisierete Moleküle verteilen. Der Fluoreszenzzerfall elektronisch angeregter Sonden ist bedeutend schneller als die entsprechenden Ein- und Austrittsprozesse der solubilisierten Sonde und ermöglicht damit die quantitative Analyse der Sondenlöslichkeit und -verteilung im Grundzustand.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß fluoreszierende Sonden eigentlich nur dann von praktischem Wert sind, wenn potentiell verschiedene Umgebungseigenschaften durch eine Veränderung ihrer Emission unterschieden und charakterisiert werden können. Naphthalin (4) ist beispiels-



weise für derartige Unterscheidungen nicht geeignet, da sich die Fluoreszenz dieses Lumophors beim Übergang von der wäßrigen Phase zum micellaren System kaum verändert. Dennoch können mit verdünnten ($< 10^{-4}$ M) Naphthalinlösungen im Bereich der CMC von CTAB zwei Zerfallsprozesse des Naphthalins klar unterschieden werden (Abb. 11)^[8a]. Die länger dauernde Fluoreszenz ($\tau_F \approx 35$ ns) wird den Naphthalinmolekülen in der wäßrigen Phase zugeschrieben,

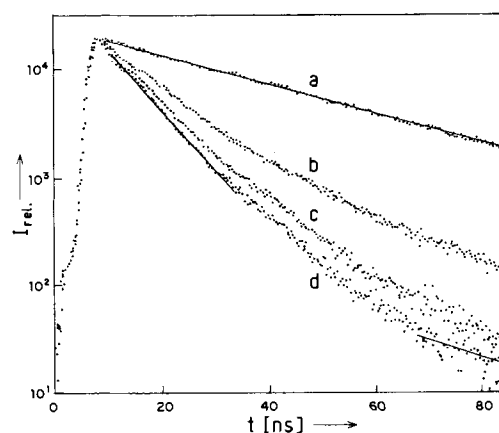


Abb. 11. Emissionszerfall von Naphthalin (4) (3.9×10^{-3} M) in CTAB; $\lambda = 325$ nm; 20°C . a) Wasser (gesättigte Lösung), b) 0.02 M CTAB, c) 0.05 M CTAB, d) 0.20 M CTAB.

während sie im Inneren der Micellen nur noch eine Fluoreszenz-Lebensdauer (τ_F) von ca. 18 ns haben. Diese Verkürzung der Fluoreszenz-Lebensdauer ist auf verstärkte Fluoreszenzlöschung durch die im Gouy-Chapman-Bereich lokalisierten Br^- -Gegenionen der CTAB-Micelle zurückzuführen^[9].

Bei höheren Naphthalinkonzentrationen ($< 10^{-3}$ M) wird die Zerfallskinetik der Fluoreszenz sehr komplex, und das Fluoreszenzspektrum zeigt Anteile einer Excimeremission (Abb. 12a; für das Naphthalin-Derivat (5) vgl. Abb. 12b). Die Geschwindigkeit der Excimerbildung hängt von der Mikroviskosität in der Umgebung der Sonde ab. Ist jedoch die Excimerbildung viel schneller als das Durchdringen der Phasengrenzfläche, so muß die statistische Verteilung der in den Micellen solubilisierten Sondenmoleküle berücksichtigt werden^[10]. Dafür eignet sich die statistische Analyse nach *Poisson*. Bei der Poisson-Statistik ist es für die Besetzung einer bestimmten Micelle mit einem Sondenmolekül unwesentlich, ob diese schon eine Sonde enthält.

Die Verteilung der solubilisierten Moleküle ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$P(n) = \frac{\langle S \rangle^n}{n!} \exp(-\langle S \rangle) \quad (1)$$

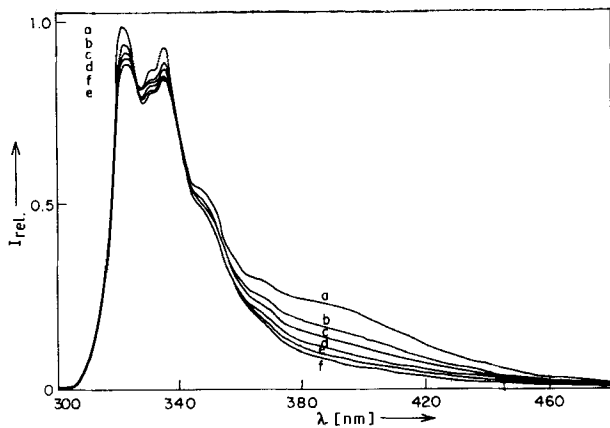


Abb. 12a. Temperaturabhängigkeit des Lumineszenzspektrums von Naphthalin (4) in CTAC ($2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$). a) 2 °C, b) 10 °C, c) 22 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 55 °C.

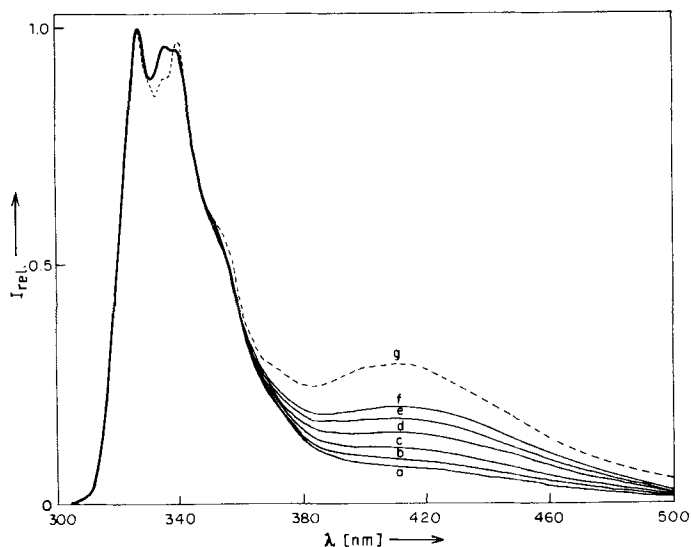


Abb. 12b. Temperaturabhängigkeit des Lumineszenzspektrums von 1,3-Di- α -naphthylpropan (5) in CTAB ($1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$). a) 2 °C, b) 10 °C, c) 22 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 55 °C, g) (5) in Hexan bei 22 °C.

$P(n)$ bedeutet dabei die Wahrscheinlichkeit, eine Micelle mit n solubilisierten Molekülen zu finden. $\langle S \rangle$ ist die Besetzungszahl oder das Verhältnis zwischen der Konzentration des solubilisierten Moleküls und der Konzentration der Micellen. Vereinfacht kann diese Anwendung der Poisson-Statistik mit einer zufälligen Verteilung von Glaskugeln auf Kästen gleichgesetzt werden. Auch bei diesem anschaulichen Beispiel ist zu beachten, daß die Zugabe einer neuen Kugel in einen bestimmten Kasten unabhängig von der Anzahl der bereits darin enthaltenen Kugeln sein muß. Bei der Analyse micellarer Systeme zeigt sich allerdings, daß die Poisson-Statistik für große Werte von $\langle S \rangle$ nicht mehr zutrifft. Bei den doch sehr begrenzten Dimensionen eine Micelle ist die Einführung zu vieler Fremdmoleküle aber ohnehin mit einer Störung der micellaren Eigenschaften verbunden.

In Tabelle 1 sind einige Besetzungszahlen $\langle S \rangle$ und die dazu berechneten Werte $P(n)$ zusammengefaßt. Wir entnehmen daraus, daß bei einer Besetzungszahl $\langle S \rangle = 0.1$ die meisten Micellen zu einem gegebenen Zeitpunkt kein Gastmolekül enthalten; weniger als 10% aller Micellen enthalten ein oder mehrere solubilierte Moleküle. Sind die Konzentrationen des solubilisierten Materials und des Micellbildners

Tabelle 1. Poisson-Verteilung der solubilisierten Moleküle für mehrere Werte von $\langle S \rangle$.

$\langle S \rangle$	0.1	0.5	1.0	2.0
$P(0)$	0.90	0.61	0.37	0.13
$P(1)$	0.09	0.30	0.37	0.27
$P(2)$	0.00	0.06	0.18	0.27
$P(3)$	0.00	0.01	0.05	0.18
$P(4)$	0.00	0.00	0.00	0.04

gleich groß, d. h. $\langle S \rangle = 1.0$, so sind 37% aller Micellen leer, 63% enthalten zwei oder mehr Gastmoleküle.

Wird ein micellares System verdünnt, ohne daß die Detergentienkonzentration kleiner als die CMC wird, so bleibt die Zahl der Micellen erhalten, und es wird lediglich die Distanz zwischen den Aggregaten vergrößert. Damit wird die Zahl der Kollisionen von Micellen untereinander und folglich die Geschwindigkeit des Austausches solubilisierter Moleküle beeinflusst. Die Verdünnungsmethode dient in vielen Fällen dazu, intramicellare von intermicellaren Prozessen zu unterscheiden (siehe Abb. 13).

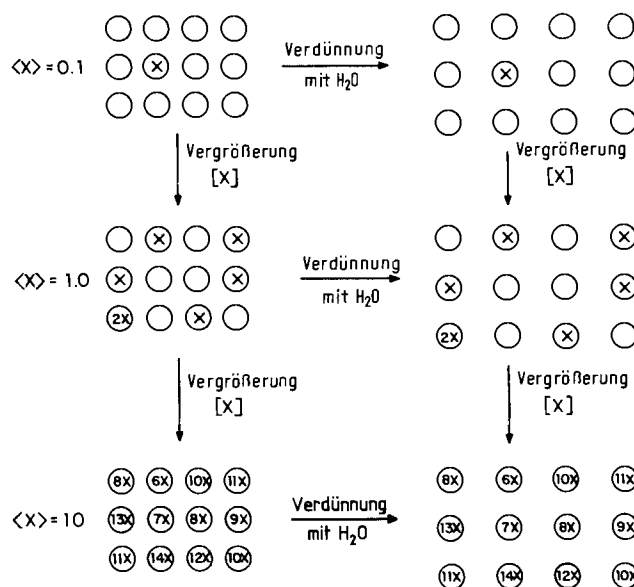


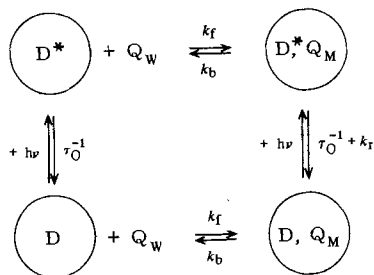
Abb. 13. Schematische Darstellung der Vergrößerung der Besetzungszahl durch Erhöhung der Konzentration eines solubilisierten organischen Moleküls und der Verdünnung einer micellaren Lösung bei Konzentrationen $> \text{CMC}$.

9. Die Löschung der Photolumineszenz; Bestimmung von Verteilungskoeffizienten und Aggregationszahlen sowie Ein- und Austrittsgeschwindigkeiten

Die Poisson-Statistik dient zur Beschreibung der Verteilung von Gastmolekülen auf eine gegebene Anzahl Aggregate und ist damit auch Grundlage für alle Experimente, bei denen die Lumineszenz einer Sonde zur Informationsbeschaffung gelöscht wird^[10]. Im weitaus häufigsten Fall wird dabei eine hydrophobe lumineszierende Sonde (Donor D) verwendet, die sich vom micellaren System vollständig solubilisieren läßt (Schema 1).

Damit wird ihre Lumineszenz auch nur im Inneren der Micelle gelöscht werden, und wir erhalten für den Zerfall dieser Emission die folgende Gleichung^[10a]:

$$I(t)/I(0) = \exp - \{t/\tau + \langle Q \rangle \alpha_c^2 (1 - e^{-(k_r + k_b)t})\} \quad (2)$$



Schema 1. Q_w = Löscher in wäßriger Phase; Q_M = Löscher in micellarer Phase. D = Sonde (Donor).

wobei

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_Q [Q_w] \quad (3)$$

$$k_Q = \alpha_r k_r; \quad \alpha_r = k_r / (k_r + k_b) \quad (4)$$

$[Q_w]$ = Konzentration des Löschers in der wäßrigen Phase

Bei einem vollständig im micellaren System solubilisierten Lumophor lassen sich vier Grenzfälle für den Löscherprozess unterscheiden: 1) der Löscher ist ebenfalls vollständig micellisiert (nur „statische“ Löschung), 2) der Löscher ist teilweise micellisiert (nur „statische“ Löschung), 3) der Löscher ist vollständig micellisiert, eine Löschung erfolgt jedoch sowohl nach einem „statischen“ als auch nach einem „nicht-statischen“ Mechanismus, und 4) der Löscher ist teilweise micellisiert, mit „statischer“ und „nicht-statischer“ Löschung. Im ersten Fall erhalten wir nach den obigen Ableitungen Informationen über die Aggregationszahl \bar{n} des micellaren Systems. Ist Fall 2 anwendbar, so können neben der Aggregationszahl auch Daten zur Verteilung des Löschers im heterogenen System und die Eintrittsgeschwindigkeit des Löschers in die Micelle ermittelt werden. Fall 3 ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Löscherprozesses im micellaren System. Alle diese Informationen sind prinzipiell durch ein einziges Experiment nach Grenzfalle 4 erhältlich, doch sind dazu in der Praxis Modellrechnungen und deren Angleichung an die experimentellen Daten unumgänglich.

Die Aggregationszahl \bar{n} eines micellaren Systems kann also durch Löscherexperimente ermittelt werden, wenn sowohl Donor als auch Acceptor vollständig micellisiert sind und ein entsprechender Löscherprozess ausschließlich nach dem „statischen“ Mechanismus erfolgt. Nach Gleichung (2) ist das Verhältnis der Lumineszenz-Intensitäten mit und ohne Löscher (Q)

$$I/I^0 = \exp \{ -[Q]/[M] \} \quad (5)$$

wobei die Micellen-Konzentration

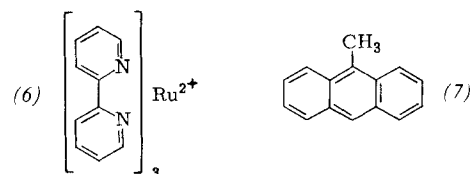
$$[M] = \frac{[Det] - [\text{freies Monomer}]}{\bar{n}} \quad (6)$$

beträgt.

Die Kombination der Gleichungen (5) und (6)

$$(\ln I^0/I) = \frac{[Q] \bar{n}}{[Det] - [\text{freies Monomer}]} \quad (7)$$

ermöglicht die Bestimmung der Aggregationszahl und der Konzentration der in der wäßrigen Phase gelösten und im Gleichgewicht mit dem micellaren System befindlichen monomeren amphiphilen Moleküle.



Als experimentelles Beispiel sei das System $D = \text{Tris}(\alpha, \alpha'$ -bipyridyl)ruthenium(II) (6), $Q = 9$ -Methylantracen (7) in SLS-Micellen (Det = SLS) angeführt^[11]. Das Diagramm von $\ln I^0/I$ gegen [SLS] bei konstanter Q-Konzentration zeigt eine lineare Abhängigkeit (Abb. 14). Die Steigung beträgt $\{\bar{n}[Q]\}^{-1}$, und der Abschnitt der Funktion ist gleich $\{[Det] - [\text{freies Monomer}]\}$. Da [Q] und [Det] bekannt sind, können \bar{n} und [freies Monomer] rechnerisch ermittelt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Daten $\bar{n} = 60$ und [freies Monomer] = 7.5×10^{-3} M stimmen mit den Resultaten anderer Analysemethoden sehr gut überein.

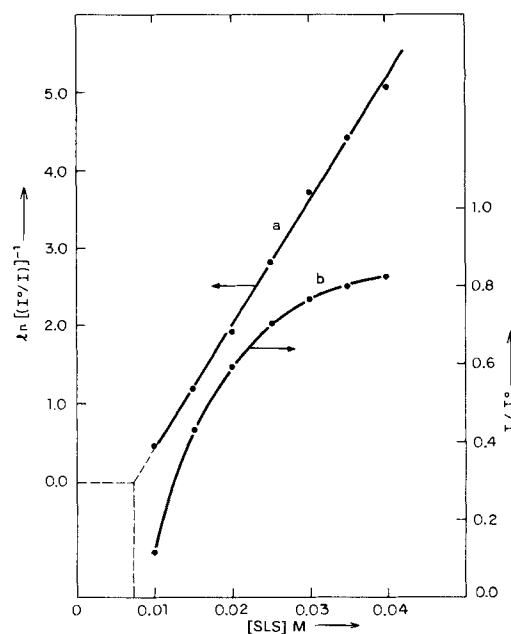


Abb. 14. Abhängigkeit der Lumineszenz von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (6) von der Konzentration des Detergens SLS bei konstanter Konzentration des Löschers (Q) 9-Methylantracen (7) (1.05×10^{-4} M). a) Intensität normiert auf das Signal in Abwesenheit des Löschers Q, Steigung = 157 M^{-1} ; $\bar{n} = [Q]^{-1}$; Steigung $^{-1} = 60 \pm 2$; Abschnitt: 7.5×10^{-3} M; CMC = 8.2×10^{-3} M. b) Analyse nach Gl. (5).

Es sind auch Fälle beschrieben worden, bei denen die Sonde (Donor D) nicht vollständig im micellaren System solubilisiert wird. Für diese Bedingungen gilt das folgende allgemeine Zeitgesetz für den Zerfall eines lumineszierenden, elektronisch angeregten Zustands^[12]:

$$[D^*]_t = [D^*]_0 \exp \left[- \left(k + \frac{k_Q k_r [Q_w]}{k_b + k_Q} \right) t - \frac{K_M k_Q^2 [Q_w]}{(k_b + k_Q)^2} (1 - e^{-(k_b + k_Q)t}) \right] \quad (8)$$

Dabei bedeutet k die für die Sonde spezifische Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von D^* in Abwesenheit eines Löschers.

Mit dieser Gleichung lassen sich die kinetischen Parameter für das Durchdringen der Phasengrenzfläche und für die intramicrocellare Diffusion von Q ermitteln.

Ein sehr wichtiger Grenzfall ist dann gegeben, wenn eine praktisch vollständig micellisierte Sonde ausschließlich in der wässrigen Phase gelöscht wird. Unter dieser Bedingung wird der Austritt der Sonde aus dem micellaren Raum zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Lösprozesses. Damit wird eine vollständige Löschung nur bei genügend großer Konzentration von Q in der wässrigen Phase möglich. Unter diesen Bedingungen wird z. B. das 1-Bromnaphthalin-Triplett durch NO_2^- -Ionen in Lösungen von SLS gelöscht^[13]. Die Kinetik dieses Prozesses kann nicht mit obigen Gleichungen, wohl aber unter Annahme einer konstanten Konzentration des löslichen D^* gelöst werden. Die resultierende Gleichung ermöglicht die Bestimmung von k_b . Ist k_f aus anderen Experimenten bekannt, so kann aufgrund von $K_M = k_f [Q] / k_b$ die Verteilung des Lösers zwischen micellarem System und wässriger Phase ermittelt werden.

Einige Werte für K_M , k_f und k_b , die aus derartigen Lösversuchen erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

keitskonstante einer pseudo-monomolekularen Reaktion bezeichnet werden ($k_f = k_f' [Q]_M$). Hat der Lösler die gleiche Ladung wie die Micelloberfläche, so wird $[Q]_M$ im Vergleich zur Gesamtkonzentration von Q klein. Sind andererseits die Ladungen von Q und Micelle verschieden, so ist $[Q]_M$ im Vergleich zur Gesamtkonzentration von Q groß. Diese Bedingungen bewirken eine Verzögerung oder Beschleunigung des Lösprozesses im micellaren System.

So ist zum Beispiel die Effizienz der Fluoreszenz-Löschung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Br^- oder Eu^{3+} sehr stark von der Ladung des verwendeten Micellbildners abhängig^[9a]. Br^- ist ein effizienter Lösler der Fluoreszenz von Naphthalin (4), wenn das Aren in kationischen Micellen (z. B. Hexadecyl(trimethyl)ammonium (CTA)) solubilisiert wird. Dieser Lösprozess wird aber bei Verwendung anionischer Micellen (z. B. Dodecylsulfat (LS)) praktisch bedeutungslos. Das Gegenteil wird beobachtet, wenn die Fluoreszenz von Pyren (3) durch Eu^{3+} -Ionen gelöscht wird, auch wenn in wässriger Phase $k_q > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In Abbildung 15 werden diese Effekte der Verzögerung und Beschleunigung (micellare Inhibition und micellare Katalyse) schematisch dargestellt.

Tabelle 2. Verteilungskoeffizienten K_M sowie Geschwindigkeitskonstanten für Eintritt k_f und Austritt k_b einiger Moleküle in und aus CTAB- und SLS-Aggregaten.

Molekül	CTAB			SLS			Lit.
	K_M [M^{-1}]	k_f [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_b [s^{-1}]	K_M [M^{-1}]	k_f [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_b [s^{-1}]	
Sauerstoff	3×10^2	1×10^{10}	5×10^7	3×10^2	1×10^{10}	5×10^7	[28]
Benzol	9×10^3	—	7×10^5	2×10^3	—	4×10^6	[13]
Naphthalin	9×10^4	—	—	2×10^4	—	2×10^5	[13]
Anthracen	2×10^6	—	3×10^3	4×10^5	—	2×10^4	[13]
Pyren	1×10^7	—	2×10^3	2×10^6	—	4×10^3	[13]
1-Bromnaphthalin	2×10^6	—	4×10^3	2×10^5	—	3×10^4	[13]

Aus Gleichung (4) ist ersichtlich, daß die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k_Q eine Kombination des Konstanten k_f , k_f und k_b ist. k_f kann als Geschwindig-

10. Die Dynamik der intramicrocellaren Diffusion

10.1. Die Excimerbildung von Pyren

Pyren (3) eignet sich aufgrund seiner photophysikalischen Eigenschaften vorzüglich als Fluorophor zur Untersuchung der mikroskopischen Bedingungen im Innern micellarer Aggregate. Die sehr lange Fluoreszenz-Lebensdauer^[14] ($\tau_F = 400 \text{ ns}$) ermöglicht die Untersuchung von D-Q-Wechselwirkungen, bei denen der Lösler im Gleichgewicht zwischen Micelle und wässriger Phase verteilt ist^[7, 15]. Durch entsprechende Untersuchungen lassen sich die Faktoren klassifizieren und beschreiben, die die Durchlässigkeit der Phasengrenzfläche beeinflussen^[16]. Die relativen Intensitäten in der vibratorischen Feinstruktur von Emissionsspektren reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen in der Umgebung der Sonde (Ham-Effekt^[17]) und ermöglichen damit eine Beschreibung der Polarität am Ort der solubilisierten Sonde^[18, 19]. Schließlich kann aus der Dynamik der Excimerbildung auf die Mikroviskosität und damit auf die Beweglichkeit der Pyrenmoleküle im Inneren der Micelle rückgeschlossen werden. Die zuerst angeführten Untersuchungsmethoden sind in früheren Übersichten ausführlich beschrieben worden^[1b, c]; wir beschränken uns deshalb auf die Excimerbildung und ihre Anwendung zur Untersuchung micellarer Systeme.

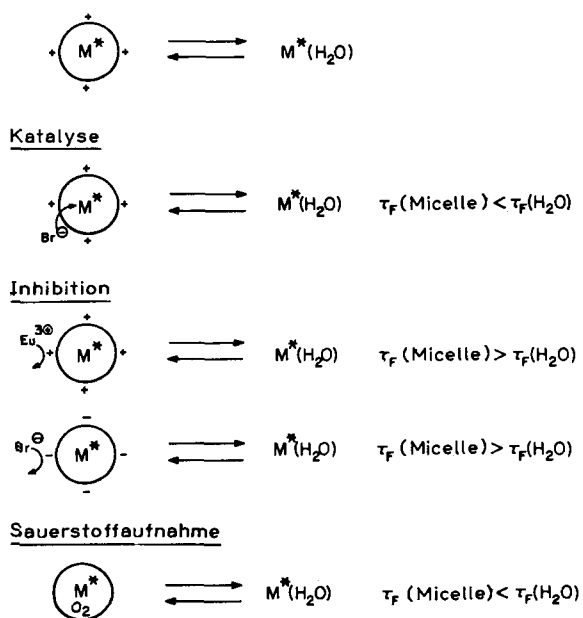


Abb. 15. Schematische Darstellung der micellaren Inhibition und der micellaren Katalyse bei der Fluoreszenzlöschung von Naphthalin (4) (M^*).

Förster und Selinger^[20] haben erstmals die Intensitäten der Monomer- und Excimeremission in homogener Lösung und im micellaren System miteinander verglichen und dabei entdeckt, daß die Sondenmoleküle im mikroheterogenen System in den Aggregaten des Micellbildners kompartimentiert, d. h. lokal konzentriert werden. Damit wird die Bildung von Excimeren begünstigt. Pownall und Smith^[6] haben später ein einfaches kinetisches Modell zur Interpretation dieser Beobachtungen vorgeschlagen, doch sind dabei noch Verteilungsgesetze angewendet worden, die zu ungewöhnlich hohen Viskositäten führten. Spätere Theorien^[10d, 21, 23] basieren auf der bereits beschriebenen statistischen Verteilung der Sondenmoleküle auf die micellaren Aggregate. Da sich der Wechsel eines Pyrenmoleküls von einer Micelle zur anderen viel langsamer vollzieht als die Excimerbildung, kann die Excimeremission nur aus mehrfach besetzten Micellen stammen. Der Anteil dieser Micellen läßt sich mit der Poisson-Verteilungsfunktion [vgl. Gl. (1)] berechnen. Abbildung 16

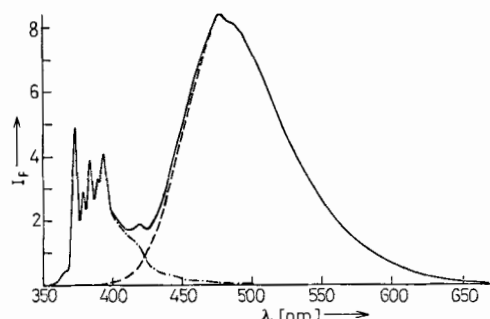


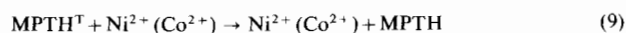
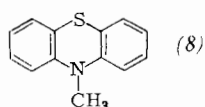
Abb. 16. Fluoreszenzspektrum von Pyren (3) (2×10^{-4} M) in wässriger CTOES-Lösung (5×10^{-3} M). (—) Gesamtemission, (---) reine Excimeremission, (---) reine Monomeremission. CTOES = $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3^-\text{Na}^+$.

zeigt als Beispiel das Fluoreszenzspektrum einer 2×10^{-4} M Lösung von Pyren (3) in 5×10^{-3} M wässrigem Natrium-hexadecyltri(oxyethylen)sulfat (CTOES). Die Excimeremission ist unter diesen Bedingungen dominant; sie wäre hingegen in homogener Lösung bei gleicher Pyrenkonzentration kaum sichtbar.

Das quantitative Verständnis dieser Beobachtungen beruht auf einem vor kurzem entwickelten theoretischen Modell^[23], das sowohl die statistische Verteilung der Sondenmoleküle als auch die Kinetik der intramicellaren Excimerbildung berücksichtigt. Diese Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung wichtiger Parameter des micellaren Systems, so z. B. CMC und Aggregationszahl ($n=96$ für CTOES). Sie geben außerdem sehr wichtige Informationen über die intramicellare Diffusion: Die gemittelte Zeit, die bis zur Kollision zweier in einer CTOES-Micelle solubilisierten Pyrenmoleküle verstreicht, beträgt $\bar{c} = 110$ ns.

10.2. Funktionalisierte Micellen mit reaktiven Grenzflächen

Überraschende Effekte treten auf, wenn Triplettts in funktionalisierten Micellen erzeugt werden. Betrachten wir zum Beispiel die Löschung des Triplettts von *N*-Methylphenthiazin (MPTH) (8) durch Ni^{2+} - oder Co^{2+} -Ionen.



Diese Triplettlöschung ist in homogener Lösung, z. B. in Ethanol/Wasser (1/2), relativ langsam; ihre Geschwindigkeitskonstante beträgt für Nickel $k_2(\text{Ni}^{2+}) = 7.7 \times 10^6$ und für Cobalt $k_2(\text{Co}^{2+}) = 1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wird (8) in Dodecylsulfat solubilisiert, dessen Gegenionenbereich ausschließlich Ni^{2+} - oder Co^{2+} -Ionen enthält, so wird die Effizienz des Lösprozesses ungewöhnlich stark vergrößert. Die Lebensdauer von MPTH^T wird in Ni^{2+} -funktionalisierten Micellen auf 100 ns, in Co^{2+} -funktionalisierten Micellen auf 50 ns verkürzt^[24]. Das heißt, daß durch die molekulare Organisation des Micellbildners auch in relativ verdünnter Lösung hohe lokale Konzentrationen (3–6 M) des Lösers erreicht werden. Dieser Konzentrationseffekt bewirkt die im Vergleich zur homogenen Lösung beobachtete Beschleunigung des Lösprozesses um mehrere Zehnerpotenzen.

Werden z. B. Ag^+ -Ionen anstelle von Co^{2+} - oder Ni^{2+} -Ionen verwendet, so kann der gleiche Effekt zur Vergrößerung der Triplett-Quantenausbeute und sogar zur Messung einer Phosphoreszenz bei Raumtemperatur benutzt werden. Silberdodecylsulfat (AgDS) bildet bei Konzentrationen $> 3 \times 10^{-2}$ M Micellen und solubilisiert Arene wie Pyren (3) oder Naphthalin (4) (vgl. Abschnitt 6 und Abb. 10).

10.3. Intramicellarer Triplett-Energietransfer

Der Energietransfer von einem Donormolekül im Triplettzustand zu einem Acceptor-molekül im Grundzustand



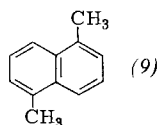
verläuft in den weitaus meisten Fällen über einen Wechselwirkungs- oder Kollisionsmechanismus, bei dem eine Annäherung der beiden Reaktanden auf sehr kurze Distanz vorausgesetzt wird. Betrachten wir im folgenden diesen Energietransfer unter Bedingungen, bei denen sowohl Donor als auch Acceptor hydrophob und deshalb im Innern einer Micelle solubilisiert sind. Da der intermicellare Austausch von A- und D-Molekülen viel langsamer ist als der intramicellare Energietransfer, kann letzterer nur in Aggregaten beobachtet werden, in denen beide Moleküle kompartimentiert sind. Damit bestimmen wiederum die Parameter der statistischen Verteilung und der Lokalisierung im Inneren der Micelle die Geschwindigkeit und die Effizienz des Lösprozesses. Experimentelle Daten des irreversiblen Energietransfers zwischen MPTH^T und *trans*-Stilben und des reversiblen Energietransfers zwischen MPTH^T und Naphthalin bestätigen diese Schlußfolgerung^[25]. Beide Experimente wurden in CTAB-Micellen ausgeführt; die Geschwindigkeitskonstanten des Energietransfers betragen bei Stilben $k_q = 1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, bei Naphthalin $k_q = 2.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-q} = 3.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die Kompartimentierung der Reaktanden in einem Raum micellarer Größe bringt eine starke Beschleunigung des Energietransfers und einen Wechsel der Reaktionsordnung von Zwei nach Eins. Interessanterweise lassen sich diese Effekte voraussagen, wenn ein diffusionskontrolliertes Modell auf die Wechselwirkungen einer beschränkten Anzahl von Reaktanden in einem kleinen, abgeschlossenen Raum angewendet wird. In den folgenden drei Fällen sind sogar quantitative Voraussagen über die Geschwindigkeit des Desaktivierungsprozesses möglich: 1) wenn der Lösler mit den im Grenzflächenbereich lokalisierten Gegenionen

identisch ist (siehe Abschnitt 10.2), 2) wenn, wie eben beschrieben, der Energietransfer zwischen Reaktanden stattfindet, die in der gleichen Micelle solubilisiert sind, und 3) wenn Donor- und Acceptor-Moleküle an der Oberfläche der Micelle lokalisiert sind. Die für diese Bedingungen vorausgesetzten Ergebnisse stimmen mit den experimentellen Befunden sehr gut überein^[26].

11. Die Dynamik des molekularen Sauerstoffs in micellaren Systemen

Molekularer Sauerstoff ist ein unspezifischer und sehr effizienter Löscher der Fluoreszenz von Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen ist dieser Löschvorgang in homogener Lösung diffusionskontrolliert; dazu ist allerdings im Bereich des Lösungsmittelkäfigs eine maximale Effizienz für diesen Desaktivierungsprozeß erforderlich. In zwei- oder mehrphasigen pseudohomogenen wäßrigen Lösungen (Lösungen von Detergentien, Proteinmembranen und anderen Biomakromolekülen) ist die beobachtete Effizienz der Löschung durch Sauerstoff abhängig 1) von der Konzentrationsverteilung des Löschers zwischen den Phasen, 2) von der Lebensdauer des elektronisch angeregten Moleküls und 3) von der Dynamik des Durchdringens der Phasengrenzfläche und der Dynamik des Löschprozesses im lokalen Bereich maximaler Donor-Acceptor-Wechselwirkung. In Grenzsituationen sind deshalb 1) Donor und Sauerstoff bereits auf sehr kleinem Raum im Inneren der Micelle komplexiert und ermöglichen damit einen Energietransfer mit maximaler Effizienz, oder 2) Donor und Sauerstoff sind in verschiedenen Phasen gelöst. Bei großem Reaktionsvolumen und zugleich relativ kleinen Ein- und Austrittsgeschwindigkeiten wird der Löschprozeß im Vergleich zur Zerfallsgeschwindigkeit des angeregten Donors sehr ineffizient.

Aufgrund experimenteller Resultate wird angenommen, daß molekularer Sauerstoff Phasengrenzflächen micellarer Systeme schnell überwindet^[27]. Der Mechanismus dieses Prozesses ist für das Verständnis wichtiger biologischer Vorgänge, z. B. Atmung und Photosynthese, von großer Bedeutung. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung durch molekularen Sauerstoff ist in der Regel in micellaren Systemen kleiner als in homogenen Lösungen^[15]. Dieses Ergebnis wird damit erklärt, daß die O₂-Konzentration im Innern der Micelle, die auch die fluoreszierende Sonde enthält, kleiner ist als in Lösung; es ist aber auch möglich, daß die meist diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante des Löschprozesses im Innern des Aggregats kleiner ist, oder daß beide Effekte zusammenwirken. Daß Aggregate tatsächlich eine Schutzfunktion ausüben können, wird durch die Möglichkeit, Phosphoreszenz-Spektroskopie in Lösungen von Detergentien zu betreiben, bestens veranschaulicht^[3,4]. Daten zur Löslichkeit von Sauerstoff in micellaren Systemen und zur Wahrscheinlichkeit seines Ein- und Austritts durch die Phasengrenzfläche werden potentiell durch Messungen der Fluoreszenz-Lebensdauer einer micellierten Sonde in Abhängigkeit vom O₂-Druck zugänglich.



Unter Anwendung von Gleichung (2) kann zum Beispiel die Löschung der Fluoreszenz von 1,5-Dimethylnaphthalin (9) in CTAB- und in SLS-Micellen zur Bestimmung der Löslichkeit von Sauerstoff und seiner dynamischen Parameter in diesen Zweiphasensystemen ausgewertet werden^[28] (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Aus der Löschung der Fluoreszenz von 1,5-Dimethylnaphthalin (9) durch Sauerstoff in micellaren Systemen erhaltene Parameter [28].

Parameter	Micellen	
	CTAB	SLS
k_f , Geschwindigkeitskonstante des Eintritts [$M^{-1} s^{-1}$]	$1.3 \pm 0.2 \times 10^{10}$	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{10}$
k_b , Geschwindigkeitskonstante des Austritts [s^{-1}]	$< 4.6 \pm 0.5 \times 10^7$	$< 5.3 \pm 0.7 \times 10^7$
τ_m , Aufenthaltsdauer [s]	$< 2.2 \times 10^{-8}$	$< 1.9 \times 10^{-8}$
k_r , Geschwindigkeitskonstante der statischen Löschung [s^{-1}]	$< 4.6 \pm 0.5 \times 10^7$	$< 5.3 \pm 0.7 \times 10^7$
α , Effizienz der Löschung	0.89 ± 0.15	0.80 ± 0.17
$K_{eq} = k_f/k_b$, Gleichgewichtskonstante [M^{-1}]	$2.8 \pm 0.3 \times 10^3$	$2.6 \pm 0.4 \times 10^2$

Dabei sind Geschwindigkeitskonstanten des Eintritts in die Micelle von $1.3 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ für CTAB und von $1.4 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ für SLS durchaus vergleichbar mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung in homogener, schwach viskoser Lösung. Die makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung von Pyren (3) durch Sauerstoff betragen $8.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ für CTAB- und $9.2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ für SLS-Micellen. Während der langen Fluoreszenz-Lebensdauer von Pyren (≈ 200 ns in CTAB- und ≈ 450 ns in SLS-Micellen) ist nicht nur eine Löschung dieser Fluoreszenz, sondern auch der Austritt von Sauerstoffmolekülen aus der Micelle möglich. Auf diesem Konkurrenzprozeß beruht wahrscheinlich die Differenz zwischen den oben angegebenen Konstanten des Eintritts in die Micelle und der Fluoreszenzlöschung^[27]. Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung von 1,5-Dimethylnaphthalin (9) sollte etwa jener einer intramicellaren Begegnung von Acceptor (O₂-Molekül) und Donor (angeregtes Naphthalinmolekül) entsprechen. Unter Berücksichtigung der publizierten Viskositätsdaten für CTAB- und SLS-Micellen (39 bzw. 9 cP) und unter Annahme eines Micellenradius von ≈ 20 Å und eines Sondenradius von ≈ 3.0 Å läßt sich nach der Diffusionstheorie eine Geschwindigkeitskonstante von $\approx 1 \times 10^7$ bis $\approx 5 \times 10^7 s^{-1}$ berechnen^[26]. Für die intramicellare Begegnung zweier Pyrenmoleküle in einer anionischen Micelle gilt nach experimentellen Daten eine Konstante von $\approx 10^7 s^{-1}$. Schließlich ergibt auch die Messung der intramolekularen Excimerbildung von 1,3-Di- α -naphthylpropan (5) in CTAB-Micellen einen Wert von $\approx 6 \times 10^7 s^{-1}$ (Abb. 12b). Aufgrund dieser Versuche kann eine Geschwindigkeitskonstante von 10^7 – $10^8 s^{-1}$ für intramicellare Wechselwirkungen als gesichert gelten. Eigene Werte von $\approx 5.3 \times 10^7 s^{-1}$ sind mit diesen publizierten Daten vergleichbar.

Die bei diesen Versuchen beobachtete annähernd quantitative Löschung durch O₂ ist in Einklang mit der entsprechenden diffusionskontrollierten Fluoreszenzlöschung in homogener Lösung.

Der makroskopische Grenzwert von K_{eq} von $\approx 3 \times 10^2 M^{-1}$ läßt auf eine bessere Löslichkeit von O₂ in der micellaren Phase als in Wasser schließen. Auch dieses Resultat ge-

horcht der allgemeinen Regel, daß O₂ in organischen Lösungsmitteln etwa 10mal besser löslich ist als in Wasser.

Die vergleichbaren K_{eq} -Werte für CTAB und SLS werden auch durch neuere Untersuchungen der Fluoreszenzlöschung von Naphthalin in diesen micellaren Systemen bestätigt.

12. Photochemische Reaktionen in micellaren Systemen

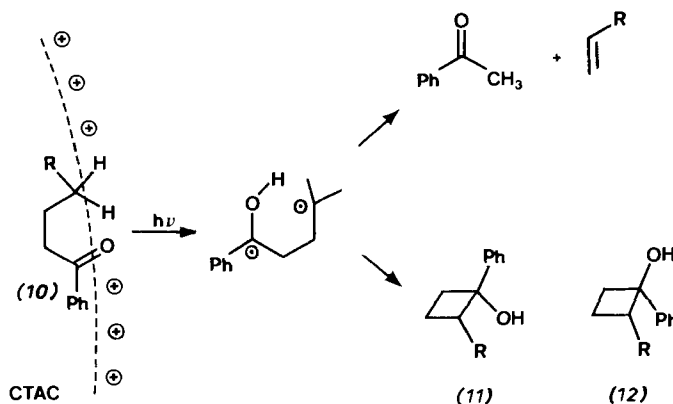
12.1. Lichtinduzierte Wasserstoff-Abstraktion

Bekanntlich sind Carbonylverbindungen imstande, aus ihrem n, π^* -Triplettzustand Wasserstoff zu abstrahieren. Die Liste entsprechender Substrate umfaßt eine große Auswahl verschiedenster Verbindungen, darunter auch relativ inerte Kohlenwasserstoffe^[18]. Für ein typisches Carbonyl- n, π^* -Triplett, z. B. eines Arylketons, beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoff-Abstraktion aus einer Polymethylkette $\approx 10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Werden polare Lösungsmittel verwendet, so wird diese Geschwindigkeitskonstante dann kleiner, wenn sich aufgrund der veränderten Bedingungen die Elektronenkonfiguration des energetisch tiefsten Triplettzustandes von $n\pi^*$ nach $\pi\pi^*$ ändert oder wenn diese Konfigurationen energetisch nicht mehr unterscheidbar sind. Im Gegensatz dazu ist die Effizienz der intramolekularen Wasserstoff-Abstraktion (Norrish II) in polaren Medien besser als in unpolaren. Es sollte deshalb möglich sein, mit den Parametern der Reaktivität und der Effizienz dieser beiden Reaktionen die Umgebung einer entsprechenden Sonde zu untersuchen. Für intermolekulare Abstraktionsreaktionen werden auch „Käfigeffekte“ erwartet, die die konsekutiven Reaktionen der primär gebildeten Fragmente beeinflussen. Und schließlich besteht auch die Möglichkeit einer selektiven Wasserstoff-Abstraktion bei Verwendung genügend flexibler Sondenstrukturen.

12.2. Intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion

Die Norrish-II-Reaktion von Phenylalkylketonen ist eine der am meisten untersuchten und am besten verstandenen Photoreaktionen^[29]. Fragmentierungsprodukte (Acetophenon und Alkene) und Cyclisierungsprodukte (Cyclobutanole) werden über ein intermediäres Diradikal gebildet. Die Quantenausbeute des Substratverbrauchs und das Verhältnis der gebildeten stereoisomeren Cyclobutanole sind lösungsmittelabhängig. Beide Parameter eignen sich deshalb zur Erforschung der lokalen Lösungsmiteleinflüsse in micellaren Systemen. So beträgt zum Beispiel die Quantenausbeute der Norrish-II-Reaktion von Phenylheptylketon (Octanophenon) (10), $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$, in CTAC-Micellen ≈ 0.7 und das Verhältnis der Cyclobutanole (11)/(12) 1.2:1 (Schema 2). Diese Werte sind mit denen in *t*BuOH [$\Phi = 1.0$, (11)/(12) = 1.5:1] besser in Einklang als mit denen in Benzol [$\Phi = 0.33$, (11)/(12) = 4.7:1].

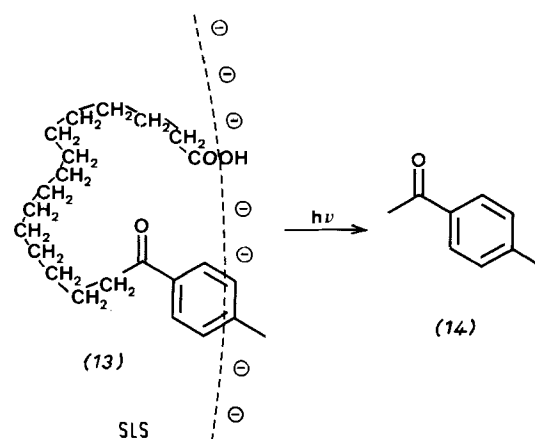
Das Resultat bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß Ketone (oder die intermediären Diradikale) nicht ausschließlich im hydrophoben Bereich der Micelle lokalisiert sind, sondern sich auch intermittierend in der polaren Grenzfläche der Micelle aufhalten. Lösversuche mit Eu^{3+} , einem guten Löscher der Norrish-II-Reaktion in Wasser, zeigen, daß sich



Schema 2

praktisch kein Keton in der Wasserphase befindet. Deshalb kann Eu^{3+} auch nicht die Norrish-II-Reaktion von (10) in CTAC-Micellen löschen^[30].

Wird ein amphiphiles Keton, z. B. 16-Oxo-16-(*p*-tolyl)hexadecansäure (13), in SLS-Micellen solubilisiert, so verläuft die Norrish-II-Reaktion mit einer Quantenausbeute von 0,8^[31]. (In Benzollösung sind es nur 0,2.) 4-Methylacetophenon (14) ist dabei das einzige flüchtige Fragmentierungsprodukt (Schema 3).



Schema 3

Dieses Resultat läßt sich damit erklären, daß die lange Kohlenwasserstoffkette der Sonde im micellaren Verband derart gebogen wird, daß beide endständigen funktionellen Gruppen im Bereich der micellaren Grenzfläche lokalisiert sind. Wird (13) in monomolekulare Schichten aus Arachinsäure (Icosansäure) eingelagert, so wird diese Faltung durch die molekulare Organisation der Monoschichten praktisch unterbunden und die Quantenausbeute der Norrish-II-Reaktion auf ca. 10^{-4} verringert.

12.3. Intermolekulare Wasserstoff-Abstraktion

Erfahrungsgemäß sind solubilisierte Ketone zur intermolekularen Wasserstoff-Abstraktion von den Polymethylketten von SLS- und CTAC-Micellen befähigt. So löschen diese Detergentien z. B. die Phosphoreszenz von Benzophenon^[32], während diese durch perfluorierte Detergentien wie Natriumperfluorooctanoat (SPFO) kaum beeinflusst wird.

Aus den Photolyseprodukten von substituierten Benzophenonen in micellaren Systemen geht hervor, daß eine intermolekulare Wasserstoff-Abstraktion stattfindet. Von Interesse ist die Selektivität dieser Abstraktionsreaktion. Benzophenon und mehrere Ester der entsprechenden 4-Carbonsäure sind zu diesem Zweck in anionischen und kationischen C₁₆-Detergentien solubilisiert und bestrahlt worden^[33]. Bei allen Versuchen wurde lediglich von den Positionen ≈ 5 bis 14 Wasserstoff abstrahiert; in bestimmten Fällen wird aber eine sehr hohe Selektivität für die Position 15 beobachtet (Abb. 17).

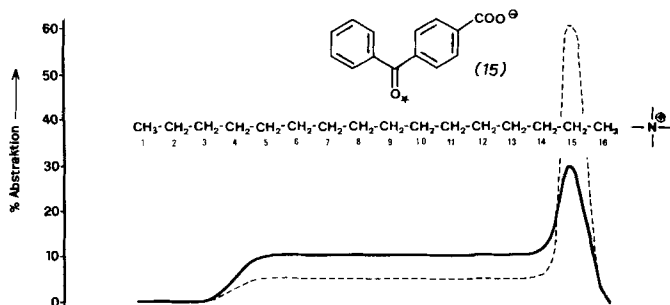


Abb. 17. Wasserstoff-Abstraktion aus dem kationischen Detergens durch das Triplett des Anions 4-Benzoylbenzoat (15) in Abhängigkeit von der Kettenposition. (—): Oberhalb CMC, (---): unterhalb CMC.

Versuche mit dem Anion 4-Benzoylbenzoat (15) in SLS zeigen, daß die durch die intermolekulare Wasserstoff-Abstraktion gebildeten intermediären Radikale anschließend rekombinieren. Die Abstraktion erstreckt sich über die Positionen 5 bis 11 der Kohlenwasserstoffkette. Diese relativ unspezifische Abstraktion setzt eine sehr starke Faltung der Kohlenwasserstoffkette voraus^[33].

Interessanterweise ist die Wasserstoff-Abstraktion aus dem Anion 4-(4-Benzoylphenyl)butyrat in CTAB-Lösungen bei CTAB-Konzentrationen < CMC hochspezifisch auf die Position 15 beschränkt. Bei Erhöhung der CTAB-Konzentration auf > CMC wird die Abstraktionsreaktion positionsunspezifisch. Werden Benzophenon-Derivate mit verschiedener Kettenlänge verwendet, so wird die Abstraktion aus Position 15 mit zunehmender Kettenlänge weniger selektiv. Alle diese Resultate sind mit der Faltung der Kohlenwasserstoffketten im micellaren Verband erklärt worden^[33].

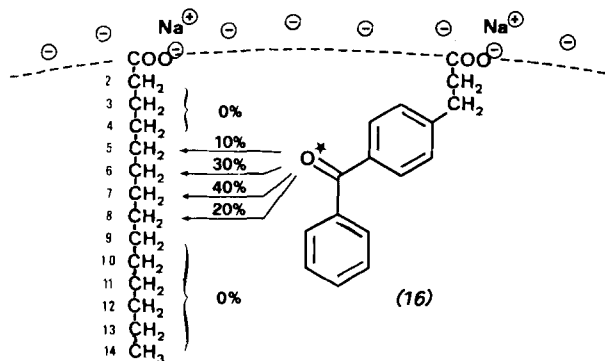


Abb. 18. Wasserstoff-Abstraktion aus Natriumtetradecanoat durch das Triplett von Natrium-3-(4-benzoylphenyl)propionat (16) in Abhängigkeit von der Kettenposition.

Die Photolyse des Benzophenon-Derivats (16) in Natriumtetradecanoat-Micellen zeigt eine von den obigen Resultaten abweichende Selektivität: Wasserstoff wird lediglich aus den

Positionen 5 bis 8 abstrahiert mit maximaler Selektivität bei Position 7 (Abb. 18). Unter gleichen Bedingungen abstrahiert das Anion (15) den Wasserstoff aus den Positionen 3 bis 8 mit maximaler Selektivität bei Position 6^[34].

Die beobachtete Selektivität der intermolekularen Wasserstoff-Abstraktion setzt neben der starken Faltung der Kohlenwasserstoffketten auch eine polaritätsspezifische Lokalisierung der solubilisierten Ketonmoleküle im micellaren Verband voraus.

12.4. Photochemische Fragmentierungsreaktionen

Die Anwendung micellarer Systeme zur Beschleunigung von „Käfigreaktionen“ hydrophober Radikalpaare erscheint uns naheliegend. Wird ein hydrophobes Radikalpaar im Inneren einer Micelle gebildet, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination spinkorrelierter Paare größer als jene von Radikalen ohne Spinkorrelation.

Die Photodecarbonylierung eines unsymmetrischen Dibenzylketons A—CO—B führt in homogener Lösung zu Radikalen, die in der Folge quantitativ zu 1,2-Diarylethanen reagieren^[35]. Die Produkte (AA, AB und BB) werden in 25, 50 bzw. 25% Ausbeute gebildet, d. h. in Ausbeuten, wie sie unter Annahme einer unspezifischen Rekombination nicht-spinkorrelierter Radikale A und B vorausgesagt werden. Die Photolyse von A—CO—B in CTAC-Micellen führt dagegen selektiv zur Bildung des Produkts AB (Abb. 19)^[36]. Dabei

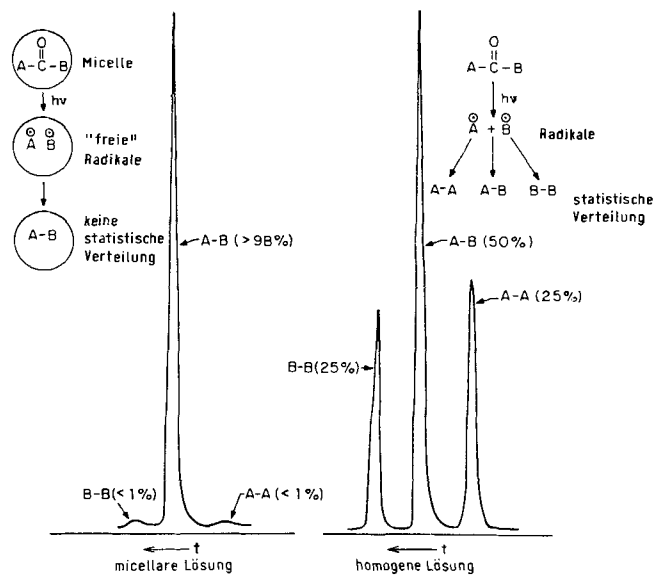


Abb. 19. Schematische Darstellung der GC-Resultate einer Photodecarbonylierung von asymmetrischen Dibenzylketonen A—CO—B im micellaren System und in homogener Lösung.

hängt das Ausbeuteverhältnis AB/(AA + BB) direkt von der CTAC-Konzentration ab; aus den Meßwerten läßt sich ein typisches CMC-Diagramm erstellen (Abb. 20)^[36].

Analog den Resultaten der Dibenzylketon-Photolyse ergeben auch Phenylacetate, z. B. (17), in Micellen von Kaliumdodecanoat eine stärker regioselektive Photodecarbonylierung als in homogener Lösung (Schema 4)^[37].

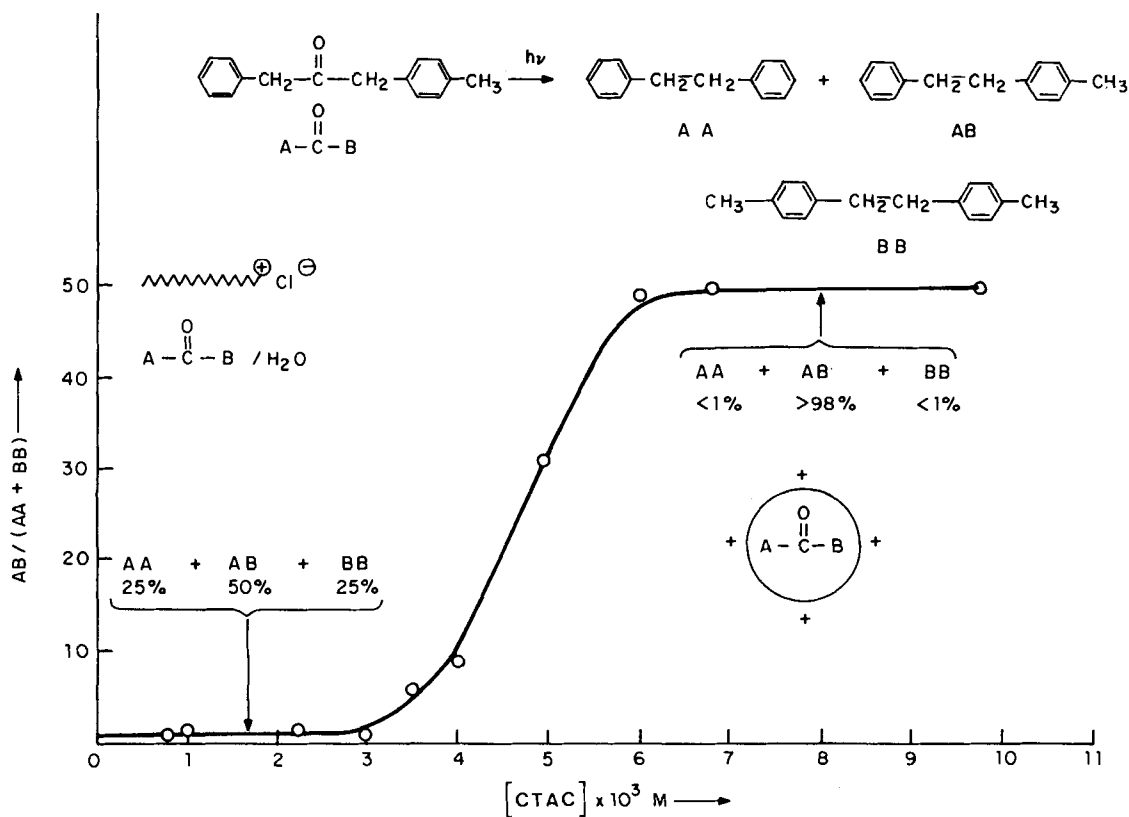
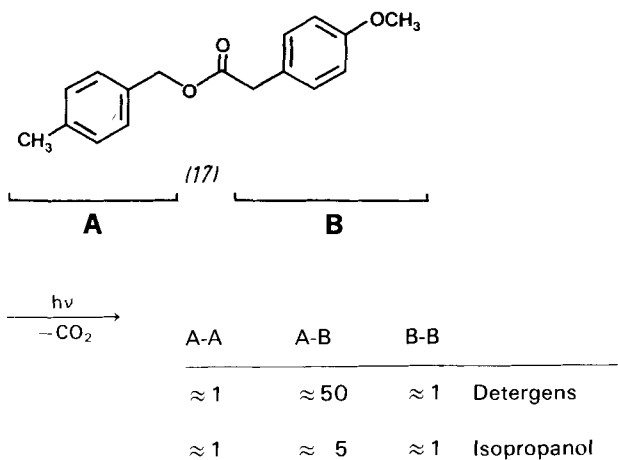


Abb. 20. Ausbeute an Rekombinationsprodukten bei der Photodecarbonylierung von Benzyl-*p*-methylbenzylketon (Typ A—CO—B) in Abhängigkeit von der Konzentration des Detergens CTAC. Die Kurve zeigt ein typisches CMC-Profil.



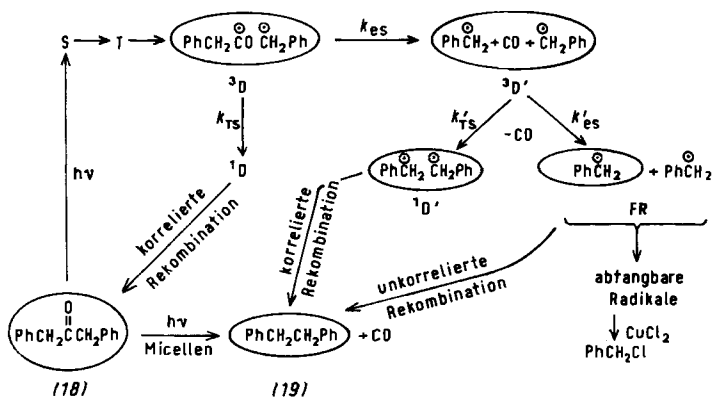
Schema 4

12.5. Anwendung der Photofragmentierung in micellaren Systemen zur ¹³C-Anreicherung

Die Photolyse von Dibenzylketon (18) (Schema 5; siehe Abschnitt 12.4) ergibt primär ein Triplett-Radikalpaar (³D). Bei diesem Triplett-Radikalpaar sollte sich nachweisen lassen, ob die Carbonylgruppe ¹³C oder ¹²C enthält. Diese potentielle Unterscheidungsmöglichkeit beruht auf Resultaten von CIDNP-Experimenten, wonach die Interkonversion von Triplett-Radikalpaaren, z. B. $\text{PhCH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ und $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$, über einen „Hyperfein“-Mechanismus verläuft. Da ¹²C, im Gegensatz zu ¹³C, kein kernmagnetisches Moment hat, kann

angenommen werden, daß die Radikalpaare mit ¹³CO-Gruppe die Interkonversion ³D' → ¹D' schneller als die Radikalpaare mit ¹²CO-Gruppe vollziehen. Unsere Beschränkung auf das Carbonyl-C-Atom erklärt sich aus der Erfahrung, daß die Hyperfein-Kopplung in diesem Zentrum maximale Effizienz hat. Da nun nur ¹D'-Radikalpaare rekombinieren können, und da die Verbindungen mit ¹³CO-Gruppe wegen der beschleunigten Interkonversion in der ¹D'-Stufe angereichert vorliegen, ist auch das Endprodukt der Rekombination mit diesem Isotop angereichert. Bei Dibenzylketon (18) wäre damit auf die Bildung von Dibenzylketon (18) zu achten. Im Laufe der Photolyse wird tatsächlich eine Anreicherung des Substrats mit ¹³CO-Gruppe gefunden^[38]! Diese Anreicherung ist bei der Photolyse in homogener Lösung relativ klein, wird aber bei der Photolyse in micellaren Systemen um einen Faktor über 10 angehoben. Die Quantenausbeute der Photofragmentierung von (18) in micellarer Lösung ist bei 90% ¹³CO-Gruppe $\approx 30\%$ kleiner als bei einem Keton mit natürlicher Isotopenverteilung am Carbonyl-C-Atom. In homogener Lösung lassen sich keine Abweichungen bei den entsprechenden Quantenausbeuten feststellen.

Diese überraschenden Unterschiede der Photoreaktivität von (18) in micellaren und homogenen Lösungen sind auf das beschränkte Reaktionsvolumen, das dem Substrat im Inneren des micellaren Aggregats zur Verfügung steht, zurückzuführen. Dieses Volumen bildet eine Art „Superkäfig“, der es dem spinkorrelierten Radikalpaar erlaubt, für eine Interkonversion genügend weit auseinanderzustreben, ohne daß dabei jedoch nicht-spinkorrelierte Radikalpaare entstehen können.



Schema 5

CIDNP-Resultate bestätigen diese Interpretation^[386]. Dabei erscheint uns die Feststellung sehr interessant, daß in dem sehr begrenzten Raum dieses „Superkäfigs“ die für die Interkonversion notwendige Dissoziation des Radikalpaars der Separation von Radikalzentren eines Diradikals durch eine Kette von Atomen gleicht.

12.6. Käfigeffekte und Magnetfeldeffekte bei Käfigreaktionen

Die Photolyse von Dibenzylketon (18) in CTAC (Schema 5) führt hauptsächlich zur Decarbonylierung und damit zur Bildung von Triplett- oder spinkorrelierten Radikalpaaren ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$). Einige dieser Radikalpaare interkonvertieren und bilden durch intramicellare Rekombination Diphenylethan (19); einige Radikalpaare verlassen die Micelle,

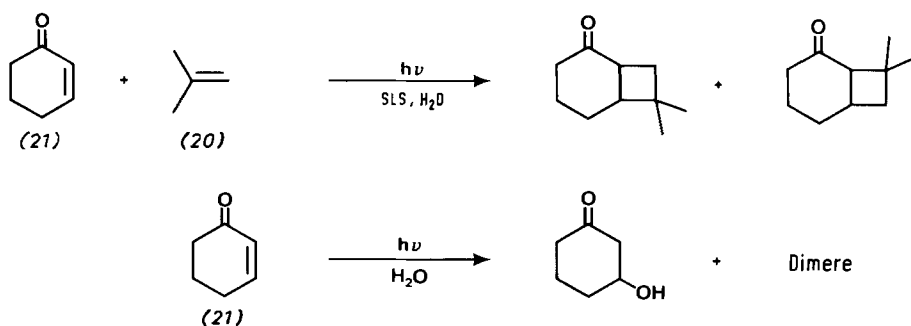
Quantenausbeute der Rekombination verringert. Die nicht rekombinierenden Radikalpaare verlassen die Micelle und werden durch Cu^{2+} abgefangen.

12.7. Photocycloadditionsreaktionen in Micellen

Aufgrund der bisherigen Ausführungen kann erwartet werden, daß die Effizienz intermolekularer Cycloadditionsreaktionen organischer Verbindungen bei entsprechenden Substratkonzentrationen in micellaren Systemen größer ist als in homogenen Lösungen. Diese Voraussage basiert auf der hohen lokalen Konzentration der im micellaren System solubilisierten Substratmoleküle. So beträgt zum Beispiel diese lokale Konzentration im Innern des Aggregats bei vollständiger Solubilisierung etwa 10^{-1} bis 10^{-2} M, während das Substrat für eine makroskopische Konzentration von 10^{-4} M eingewogen wurde. Damit werden Beschleunigungen von 10^2 bis 10^3 gegenüber entsprechenden Reaktionen in homogener Phase möglich, und in Lösung wenig effiziente Cycloadditionen können in micellaren Systemen hohe Ausbeuten erreichen.

Micellen dienen aber nicht nur zur Erzeugung hoher Substratkonzentrationen; Photocycloadditionen in Micellen führen aufgrund micellcharakteristischer Orientierungseffekte auch teilweise zu sehr überraschenden Strukturspezifitäten.

Mit Isobutylen (20) gesättigte SLS-Lösungen enthalten eine hohe lokale Konzentration des Alkens in der micellierten hydrophoben Phase. Seine Cycloaddition mit dem wasserlöslichen Cyclohexanon (21) (Schema 6) wird unter diesen Bedingungen effizienter als die in wäßrigen Lösungen beobachtete Dimerisierung von (21)^[39].

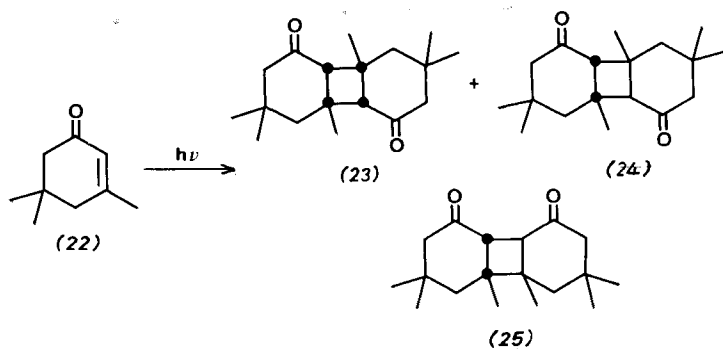


Schema 6

erreichen die wäßrige Phase und reagieren schließlich in einer sekundären Rekombination, nachdem sie die micellare Phase wieder erreicht haben; diese letzteren können durch Cu^{2+} abgefangen werden, das ausschließlich in der wäßrigen Phase gelöst ist. Die experimentellen Befunde zeigen, daß die Ausbeute von (19) bei Zugabe von Cu^{2+} um 25% kleiner ist als bei dessen Abwesenheit. Damit beträgt der Käfigeffekt 25%, während für seine absolute Quantenausbeute ein Wert von 0.06 gefunden wird.

Wird dieses Experiment unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfelds wiederholt (≈ 200 Gauß), so beträgt die Quantenausbeute dieser Käfigreaktion noch 0.02! Dieser Rückgang der Rekombination beruht auf der durch das Magnetfeld bedingten Aufspaltung von zwei der drei Triplett-niveaus des Radikalpaars. Damit kann eine Interkonversion nur noch aus einem der drei Niveaus erfolgen, was wiederum die

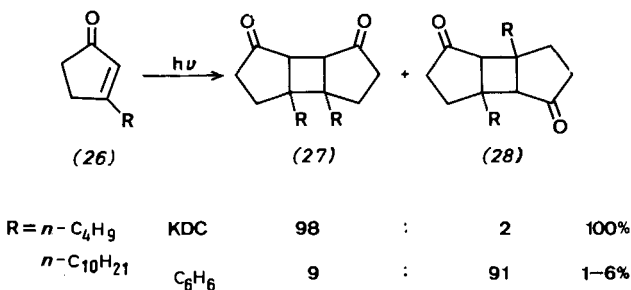
Hauptreaktion von (21) in wäßriger Phase bleibt hingegen die Addition von Wasser zum γ -Ketoalkohol (Schema 6).



Schema 7

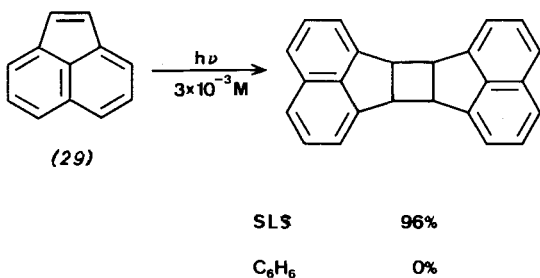
Die Dimerisierung von Isophoron (22) (Schema 7) wird in mikroheterogenen Systemen (Micellen, Mikroemulsionen) ebenfalls beschleunigt. Zudem ist die Bildung der isomeren Produkte (22)–(25) von der Polarität des Lösungsmittels oder der solubilisierenden Phase abhängig^[40].

Die photochemische Cycloaddition von 3-Alkylcyclopentenonen (26) ergibt in Kaliumdodecanoat-Micellen (KDC) bedeutend höhere Ausbeuten als in benzolischer Lösung^[41]. Im micellaren System ist die Cycloaddition zudem außerordentlich regiospezifisch, wobei das Verhältnis der Isomere (27) zu (28) umgekehrt wie in homogener Lösung ist (Schema 8).



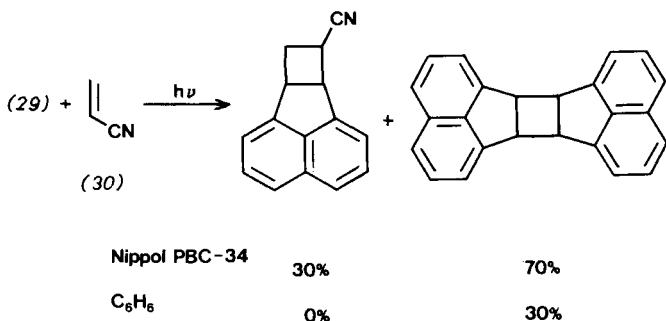
Schema 8

Schließlich wird in micellaren Systemen die photochemische Dimerisierung von Acenaphthylen (29) unter Konzentrationsbedingungen möglich, die in benzolischer Lösung nicht zur Reaktion führen (Schema 9)^[42].



Schema 9

Auch wird in nichtionischen micellaren Systemen (z. B. Polyglykolethern) die Cycloaddition von Acenaphthylen (29) mit Acrylnitril (30) möglich, wobei auch die Ausbeute des Dimerisierungsprodukts gegenüber dem Versuch in homogener Lösung stark erhöht wird (Schema 10)^[43].

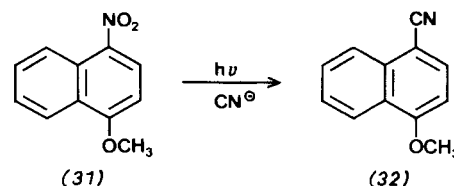


Schema 10

12.8. Lichtinduzierte aromatische Substitution

Ionische Detergentien können die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion von Nucleophilen mit organischen Substraten beeinflussen^[40a]. Dabei sind Verzögerungen und Beschleunigungen möglich, je nachdem, ob die Ladung des oberflächenaktiven Materials eine Abstoßung oder eine Anlagerung des Nucleophils an das Substrat bewirkt.

Solche Effekte sind bei lichtinduzierten Substitutionsreaktionen an aromatischen Verbindungen beobachtet worden^[44]. Die elektronische Anregung von 1-Methoxy-4-nitronaphthalin (31) in wäßriger Lösung, die CN⁻-Ionen enthält, führt zu 4-Methoxy-1-naphthalincarbonitril (32) (Schema 11). Diese Reaktion ist an sich sehr ineffizient; auch bei [CN⁻] = 0.8 M beträgt die Quantenausbeute nur etwa 0.002. In einer Lösung von CTAC-Micellen ist die Quantenausbeute auch bei kleiner [CN⁻] sehr stark vergrößert, und zwar bei gleichen CN⁻-Konzentrationen um einen Faktor von etwa 10³ bis 10⁴. Im Gegensatz dazu ist die Quantenausbeute dieser Reaktion in SLS-Micellen verschwindend klein. Der Beschleunigungsfaktor in CTAC ($\Phi = 0.2$) ist bedeutend größer als die üblicherweise auf micellare Effekte zurückzuführenden Beschleunigungen thermischer Substitutionsreaktionen. Es muß daher angenommen werden, daß auch die Polarität der das elektronisch angeregte 1-Methoxy-4-nitronaphthalin (31) umgebenden Phase die Geschwindigkeit der Substitution beeinflusst. Diese Annahme wird durch die Beobachtung stark lösungsmittelabhängiger Quantenausbeuten photochemischer aromatischer Substitutionsreaktionen gestützt.



Schema 11. Φ (H₂O) = 0.0, Φ (SLS) = 0.0, Φ (CTAC) = 0.2.

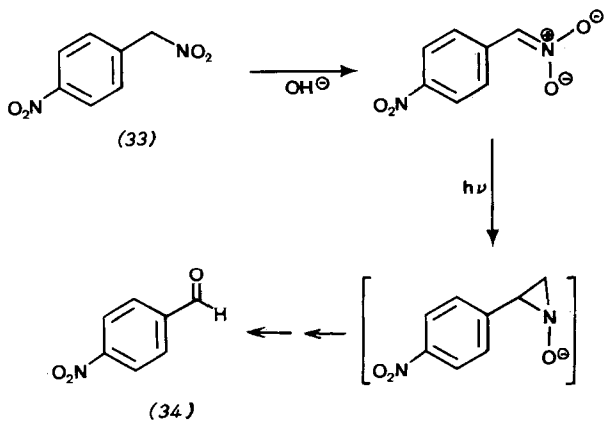
12.9. Andere erwähnenswerte Photoreaktionen in micellaren Systemen

Die photochemische Reaktion von 4-Nitrophenyl-nitromethan (33) zu 4-Nitrobenzaldehyd (34) verläuft in kationischen Micellen (CTAB) besser als in einem alkalischen Alkohol/Wasser-Gemisch (Schema 12)^[45].

Zwischenprodukt dieser Umlagerung ist höchstwahrscheinlich das Anion des Substrats (33). Das kationische Detergens CTAB kann die Bildung dieses Zwischenprodukts sowohl durch seine innere Organisation als auch durch seine Polarität beeinflussen. Beide Effekte vergrößern wahrscheinlich die Gleichgewichtskonzentration des Anions und damit auch die Quantenausbeute der Reaktion.

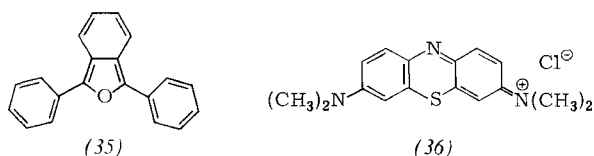
Photosensibilisierte Oxidationen lassen sich ebenfalls in micellaren Systemen ausführen^[46,47]. Im allgemeinen ist dabei Singulett-Sauerstoff die reaktive Spezies. Als Beispiel zitieren wir die Oxidation von 2,5-Diphenyl-isobenzofuran (35) in SDS-Micellen mit Methyleneblau (36) als Sensibilisator.

Da Methyleneblau als kationischer Sensibilisator in der wäßrigen Phase gelöst, (35) aber als ungeladene organische



Schema 12

Verbindung im Innern der Micelle solubilisiert wird, kann angenommen werden, daß der Singulett-Sauerstoff in der wäßrigen Phase gebildet wird, anschließend durch die Phasengrenzfläche diffundiert und schließlich im Innern der Micelle mit (35) reagiert.



Die Zuordnung der reaktiven Spezies ist jedoch in vielen Fällen unsicher, da in diesen Systemen auch andere oxidierende Zwischenprodukte auftreten können.

Diese Resultate und spätere vergleichende kinetische Untersuchungen in H_2O und D_2O sind mit einer Eingrenzung der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs in mikroheterogenen Systemen konsistent; Ursache dieser Eingrenzung sind die sehr schnellen Phasendurchtritte während seiner Lebensdauer (1×10^{-6} s in H_2O). Das Resultat dieser Abgrenzung wird wiederum durch Untersuchungen über die Diffusion von O_2 im Grundzustand durch die Phasenbarriere bestätigt^[48].

13. Präparative Anwendungen der Photochemie in micellaren Systemen; praktische Hinweise

Die selektive Solubilisierung in micellaren Aggregaten, die auf deren spezifischer molekularer Organisation beruht, eröffnet zahllose Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der präparativen Photochemie. Das primäre Hindernis, das es gegenwärtig noch zu überwinden gilt, ist die sehr beschränkte Solubilisierungskapazität der technisch verwendbaren Detergentien. Dadurch sind große Volumina zur Photolyse erforderlich. Weiter einschränkende Faktoren sind 1) die Reaktivität des Aggregatbildners, 2) der beschränkte Temperaturbereich, in welchem die Stabilität der Micellen gewährleistet ist, und 3) die kleine Zahl der für eine kontinuierliche Photolyse brauchbaren Detergentien. Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß über präparative photochemische Versuche in micellaren Systemen nicht viel publiziert worden ist.

Amphiphile Sensibilisatoren^[49] und Löscher können wie gewöhnliche Detergentien von der wäßrigen Lösung abgetrennt werden. Alkylsulfonate haben sich dabei als sehr praktisch erwiesen, da viele dieser Verbindungen bei Zugabe

von Elektrolyten und unter gleichzeitiger Extraktion der organischen Photoprodukte auskristallisieren.

Da die Löslichkeit vieler Detergentien sehr stark temperaturabhängig ist, muß der Photoreaktor so gestaltet werden, daß die micellare Lösung mit dem gekühlten Lampenschacht nicht in Berührung kommt. Experimente in Immersionsreaktoren haben gezeigt, daß der Micellbildner an dem stark gekühlten Lampenschacht auskristallisieren kann. Müssen Immersionsreaktoren verwendet werden, so sind Lampenschächte mit einer evakuierten äußeren Kammer zu empfehlen.

Die im präparativen Maßstab verwendete Substratmenge wird in gleicher Weise solubilisiert wie kleinste Einwaagen bei photophysikalischen Versuchen. Während flüssige Substanzen langsam in gut gerührte Detergentienlösungen (Konzentration $>$ CMC) eingetragen werden, müssen feste Substrate zuerst in einem Solvens mit möglichst hohem Dampfdruck gelöst werden. Wird diese konzentrierte Lösung anschließend mit einem Inertgasstrom im Reaktionsgefäß verdampft, so belegt das Substrat in einer dünnen Schicht dessen Wände. Die nun zugegebene Detergentienlösung solubilisiert das optimal verteilte Substrat nach mehrstündigem, intensivem Rühren.

Neben der Löslichkeit der Detergentien ist auch deren Micellbildung temperaturabhängig, und es empfiehlt sich deshalb, den Photoreaktor zu thermostatisieren. Substratbeladene Micellen und wenig lösliche Detergentien kristallisieren an gut gekühlten Reaktorteilen aus. Den Immersionsreaktoren sind deshalb thermostatisierte Filmreaktoren vorzuziehen^[50]. Die oben erwähnte evakuierte äußere Kammer des Lampenschachts eines Immersionsreaktors kann bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen auch durch Thermostatisierung auf der Temperatur der Photolyselösung gehalten werden.

Bei der Aufarbeitung der Photolyselösung wird das solubilisierte Material durch tiefsiedende Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe oder Ether aus der micellaren Lösung entfernt. Eine Recyclisierung des Micellbildners ist insbesondere bei amphiphilen Redoxchromophoren^[51] und Sensibilisatoren^[49] angezeigt. Die Abtrennung des photolysierten Materials und des wertvollen Micellbildners kann durch Aussalzen und gleichzeitige Extraktion erreicht werden. Dabei wird das photolysierte Material im organischen Lösungsmittel gelöst, während der Micellbildner an der Phasengrenzfläche kristallisiert. Nach Filtration und Umkristallisation ist er wieder verwendbar.

14. Elektronentransfer in mit Übergangsmetallen funktionalisierten Micellen

Beim einfachsten funktionalisierten Aggregatbildner ist das Gegenion der Micelle an einer bestimmten Reaktion, z. B. einer Elektronentransfer-Reaktion, beteiligt. So lassen sich zum Beispiel die Na^+ -Ionen von Natrium-dodecylsulfat (SLS) durch Cu^{2+} -Ionen ersetzen (Abb. 21). Diese Cu^{2+} -Ionen der Gegenionensphäre können durch im Inneren der Micelle solubilisierte Elektronendonoren zu Cu^+ -Ionen reduziert werden. Dies sei am Beispiel von *N,N'*-Dimethyl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazol (DI) (37)^[24] gezeigt. Abbildung 22 zeigt das Absorptionsspektrum dieser in SLS-Micellen solubilisierten Verbindung.

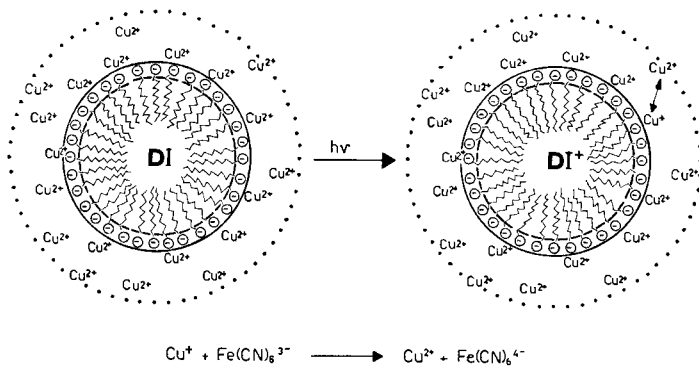
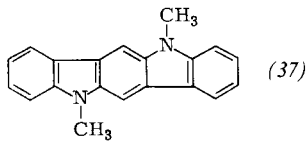


Abb. 21. Schematische Darstellung einer $\text{Cu}(\text{LS})_2$ -Micelle und eines lichtinduzierten Elektronentransfers von Verbindung (37) (DI) in diesem funktionalisierten micellaren System.

Abbildung 22 enthält auch das Spektrum einer unter diesen Bedingungen sehr intensiven Fluoreszenz von (37). Die Fluoreszenz-Lebensdauer beträgt $\tau_F = 144$ ns. Wird nun $\text{Cu}(\text{LS})_2$ anstelle von SLS verwendet, so sinken Fluoreszenz-Quantenausbeute und Fluoreszenz-Lebensdauer um etwa einen Faktor 300. Durch Laserspektroskopie kann gezeigt werden, daß in $\text{Cu}(\text{LS})_2$ -Micellen ein äußerst effizienter Elektronentransfer vom angeregten Singulettzustand von (37) auf die Cu^{2+} -Ionen stattfindet. Dieser Transfer erfolgt in weniger als einer Nanosekunde und konkurriert damit erfolgreich mit Fluoreszenz und Interkonversion der Donorverbindung. Die überraschend große Effizienz dieses Transfers muß auf einen beschleunigenden Effekt der funktionalisierten Micelle zurückgeführt werden. Dieser Effekt ist eine direkte Folge der durch die Aggregation erzielten extrem hohen lokalen Konzentration des Acceptors. Theoretische Abschätzungen ergeben eine Gegenionenkonzentration im Bereich der micellaren Grenzfläche (Stern-Schicht) von 3 bis 6 M (vgl. Abschnitt 10.2)^[52].

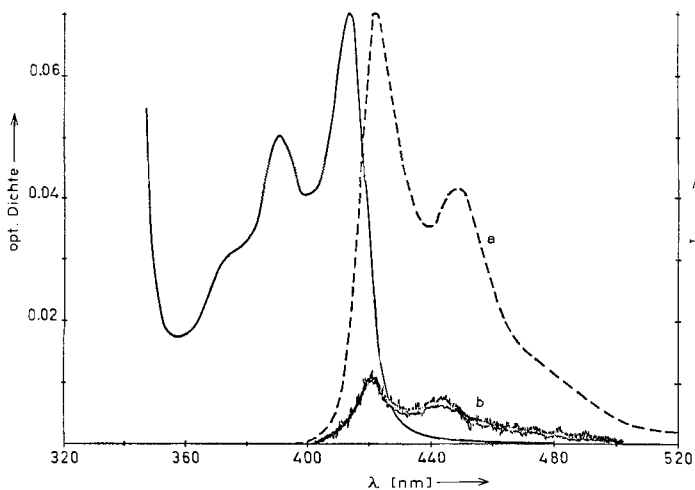


Abb. 22. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von *N,N'*-Dimethyl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazol (37) (DI). a) Fluoreszenz von 3.7×10^{-5} M (37) in 0.2 M SLS. b) Fluoreszenz von 5.1×10^{-5} M (37) in 0.1 M $\text{Cu}(\text{LS})_2$.

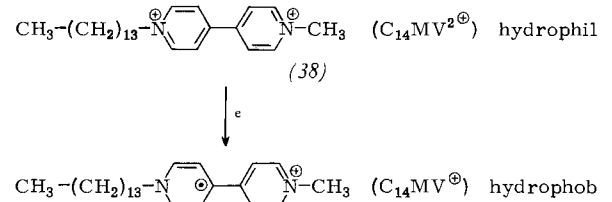
Die Bedeutung dieser Organisation funktionalisierter Moleküle wird erst bei Betrachtung der in homogener Lösung sehr effizienten Rückreaktion ersichtlich. Frühere Untersuchungen^[24, 53] haben ergeben, daß der intramicellare und thermodynamisch begünstigte Elektronentransfer von Cu^+ auf DI^+ (Rückreaktion) langsamer ist als der Austritt des Cu^+ -Ions aus der Gegenionensphäre. Dieser Austritt von Cu^+ aus der Micelle ist deshalb so effizient, weil das Ion durch Cu^{2+} , das in der Gouy-Chapmann-Schicht in hoher Konzentration vorhanden ist, momentan ersetzt werden kann. Nach den Gesetzen der Elektrostatik läßt sich voraussagen, daß Cu^{2+} um $\exp(-e\psi/kT)$ besser an der micellaren Grenzfläche adsorbiert wird als Cu^+ . Das in die wäßrige Phase ausgetretene Cu^+ kann nun für sekundäre Redoxprozesse verwendet werden, z. B. für die Reduktion von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Die Rückreaktion von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mit dem oxidierten Donor DI^+ wird durch die negativ geladene micellare Grenzfläche verhindert. Das beschriebene System ermöglicht also die Speicherung der Energie des absorbierten Lichts, nachdem diese durch einen photochemischen Redoxprozeß in chemische Energie umgewandelt worden ist.

15. Amphiphile Elektronenacceptoren

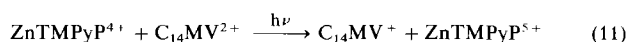
15.1. Amphiphile Viologene

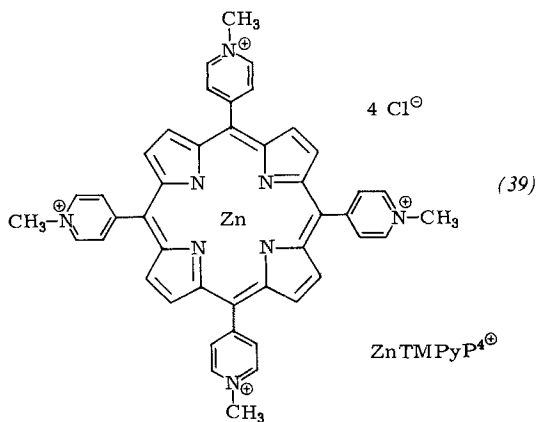
Die erfolgreichen Versuche mit einfachen funktionalisierten Micellen haben zur Entwicklung höherer molekularer Organismen geführt, denen in unseren Studien zur Energiekonversion eine entscheidende Funktion zukommt. In diesem Abschnitt soll diese Entwicklung am Beispiel oberflächenaktiver Methylviologen-Derivate nachgezeichnet werden.

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Derivate, z. B. (38)^[51], besteht darin, daß die stark hydrophile oxidierte Form $\text{C}_{14}\text{MV}^{2\oplus}$ durch Reduktion hydrophob wird.



Nehmen wir nun eine Lösung, die $\text{C}_{14}\text{MV}^{2\oplus}$ als Elektronenacceptor in einer Konzentration $< \text{CMC}$, z. B. $< 7 \times 10^{-3}$ M^[51b], und das Porphyrin-Derivat (39) als photoaktiven Elektronendonator enthält. Durch Laserspektroskopie läßt sich die Reduktion von $\text{C}_{14}\text{MV}^{2\oplus}$ zu $\text{C}_{14}\text{MV}^{\oplus}$ durch den Triplettzustand des Porphyrins beobachten. Die entsprechenden Absorptionsveränderungen bei 890 und 602 nm sind in Abbildung 23 aufgezeichnet. Die erstere zeigt den zeitlichen Verlauf der Porphyrin-Triplett-Konzentration; die Analyse bei 602 nm dient zur Beobachtung der Bildung und des Zerfalls der Redoxprodukte ZnTMPyP^{5+} und $\text{C}_{14}\text{MV}^{\oplus}$. Enthält die Lösung nur das Redoxpaar ZnTMPyP^{4+} und $\text{C}_{14}\text{MV}^{2\oplus}$, so ist die lichtinduzierte Redoxreaktion (11) reversibel:





Der Zerfall des Porphyrin-Tripletts verläuft parallel mit der Bildung der Redoxprodukte, die jedoch schnell zu den Ausgangsverbindungen zurückreagieren (Oszillogramm b). Wird der Versuch jedoch in CTAC-Micellen durchgeführt, so verläuft die lichtgetriebene Redoxreaktion quantitativ, ohne daß eine Rückreaktion beobachtet wird. Die den Produkten $C_{14}MV^+$ und $ZnTMPyP^{5+}$ entsprechende Absorption bleibt über einige Millisekunden stabil. Eine quantitative Analyse der Oszillogramme zeigt, daß die thermische Rückreaktion um mindestens das 1000fache durch das CTAC-Micellsystem verlangsamt wird^[63].

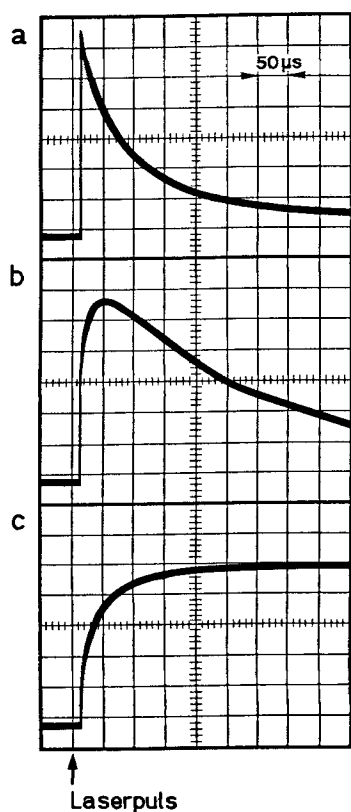


Abb. 23. Lichtinduzierte Reduktion von $C_{14}MV^{2+}$ durch das $ZnTMPyP^{4+}$ -Triplet. a) Tripletzerfall, $\lambda = 890$ nm, b) Bildung und Zerfall der Redoxprodukte in reiner wäßriger Lösung, $\lambda = 602$ nm, c) Stabilisierung der Redoxprodukte in CTAC-Micellen, $\lambda = 602$ nm. $[ZnTMPyP^+] = 5 \times 10^{-5}$ M, $[C_{14}MV^{2+}] = 10^{-3}$ M, $[CTAC] = 5 \times 10^{-2}$ M.

Dieser Ladungstrennungseffekt durch das micellare System wird in Abbildung 24 schematisch wiedergegeben. Der hydrophile Elektronenacceptor ist praktisch vollständig in

der wäßrigen Phase gelöst und assoziiert nicht mit den CTAC-Micellen. Die durch die Reduktion hervorgerufenen hydrophoben Eigenschaften von $C_{14}MV^+$ führen jedoch zu einer schnellen Solubilisierung im kationischen Organisations. Das oxidierte Porphyrin wird von der positiv geladenen micellaren Grenzfläche abgestoßen. Bei Annahme eines ξ -Potentials der CTAC-Micellen von ca. +100 mV beträgt die Wahrscheinlichkeit einer Kollision von $ZnTMPyP^{5+}$ mit der Micelle lediglich 2×10^{-9} . Dies erklärt die praktisch totale Verhinderung der thermischen Rückreaktion.

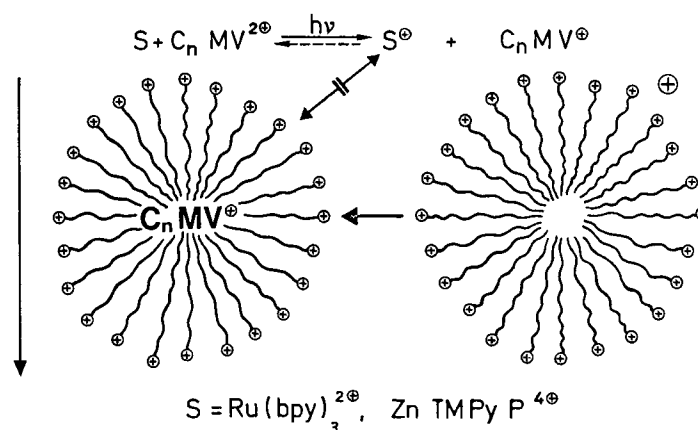
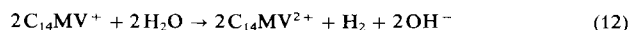


Abb. 24. Prinzip der Ladungstrennung durch Verwendung kationischer Micellen bei der lichtinduzierten Reduktion amphiphiler Viologen-Derivate C_nMV^{2+} , z. B. (38).

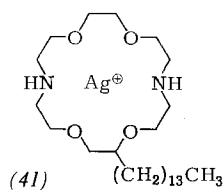
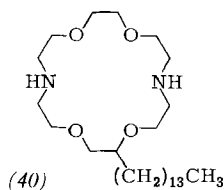
Mit dem gebildeten $C_{14}MV^+$ kann nun in der Folge Wasserstoff aus Wasser hergestellt werden. In unserem Laboratorium haben wir Edelmetall-Katalysatoren entwickelt, die die H_2 -Produktion nach folgender Gleichung ermöglichen:



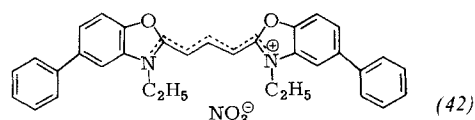
Werden micellare Lösungen (CTAC) von $ZnTMPyP^{4+}$ und $C_{14}MV^{2+}$ in Gegenwart eines Pt-Katalysators bestrahlt, so kann H_2 präparativ gewonnen werden. Während bei den ersten Bestrahlungsexperimenten Ethylendiamintetraessigsäure und Nicotinamid-Derivate als Reduktionsmittel irreversibel aufgebraucht worden sind, haben wir nun zwei absolut reversible Wasserspaltungssysteme entwickelt, welche auf dem Redoxvermögen dieser Viologen-Derivate aufbauen^[64, 65].

15.2. Reduktion von Silber-Ionen in amphiphilen Aza-Kronenethern

Cinquini et al.^[54] haben als erste makrocyclische Verbindungen beschrieben, die eine lange Kohlenwasserstoffkette enthalten. Diese Verbindungen bilden in wäßrigen Lösungen Micellen und haben je nach Kettenlänge und Kopfgruppe CMC-Werte von 10^{-5} bis 10^{-3} M^[55, 56]. Oberflächenaktive Kronenether sind besonders als Elektronenrelais für Redoxreaktionen geeignet, kann doch mit der großen Zahl komplexierbarer Metalle ein großer Potentialbereich abgedeckt werden. Als Beispiel sei 2-Tetradecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacycloctadecan (40) erwähnt. (40) ist ein starker Komplexbildner für Ag^+ -Ionen^[57]; die Komplexbildungskonstante beträgt etwa 10^8 . Der Komplex (41) ist besonders wegen der photochemischen Reduktion des Silber-Ions interes-



sant; er hat eine CMC von 3×10^{-4} M. Nach Molekulargewichtsbestimmungen durch quasi-elastische Lichtstreuung liegen relativ große Aggregate mit Molekulargewichten von etwa 6.3×10^6 vor. Eine Reihe von Sensibilisatoren, in (41) solubilisiert, wird unter gleichzeitiger Bildung von Ag^0 oxidiert. Wir haben diese Redoxreaktion am Beispiel des Cyaninfarbstoffs (42) in Detail untersucht.



Die Fluoreszenz des Farbstoffs wird in micellarer Lösung von (41) total gelöscht ($\Phi_F < 10^{-6}$). Bei kontinuierlicher Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird ein sehr schnelles Ausbleichen des Cyanins und die Bildung einer neuen Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 415$ nm beobachtet (Abb. 25). Die ent-

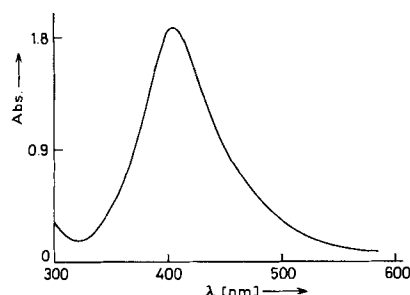


Abb. 25. Absorptionsspektrum des im Aza-Kronenether (40) komplexierten und stabilisierten Ag^0 nach der Photolyse des Cyaninfarbstoffs (42).

stehende Absorptionsbande entspricht jener von atomarem Silber, das in unserem Versuch durch den makrocyclischen Liganden stabilisiert wird. Der Kronenether verhindert eine Aggregation der Silberatome, die damit im monoatomaren Zustand erhalten werden. Die Bildung von Ag^0 ist so schnell, daß sie durch ns-Laserspektroskopie nicht gemessen werden kann. Diese große Reaktionsgeschwindigkeit erklären wir mit der relativen Nähe der Reaktanden, sind doch beide an der Oberfläche des Micelle lokalisiert. Die photochemische Reduktion von Ag^+ gelingt auch mit Porphyrinen, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und Pyren. Bei all diesen Experimenten haben wir nie eine Rückreaktion zwischen dem oxidierten Donor und Ag^0 beobachtet. Wir nehmen an, daß aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen das Donorkation aus der positiv geladenen Micelle ausgestoßen wird, bevor eine Rückreaktion stattfinden kann^[58]. Die positive Ladung der micellaren Oberfläche verhindert auch den Wiedereintritt des Donorkations in die Micelle. Aus den Ergebnissen dieser Silberreduktion lassen sich drei reaktionsbestimmende Funktionen des oberflächenaktiven makrocyclischen Liganden ableiten: 1) durch die hohe lokale Acceptorkonzentration wird die Re-

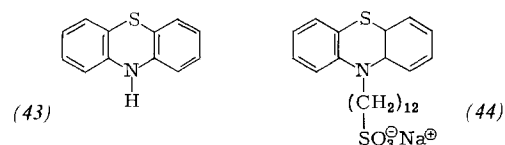
aktionsgeschwindigkeit und damit die Ausbeute der Reaktion (13) drastisch erhöht,



2) das Silberatom wird durch den makrocyclischen Liganden stabilisiert, und 3) der Rücktransfer des Elektrons wird durch die an der Phasengrenzfläche errichtete mikroskopische elektrostatische Potentialbarriere verhindert.

16. Amphiphile Redoxchromophore

Moleküle, die sowohl amphiphile Eigenschaften als auch eine lichtgetriebene Redoxkapazität haben, sind eine weitere Stufe in der Entwicklung funktionalisierter Detergentien. Dem Prinzip der amphiphilen Redoxchromophore wird vor allem bei der Entwicklung energiekonvertierender und -speichernder Systeme entscheidende Bedeutung zukommen. Dies sei am Phenothiazin-System erläutert.



Die Photoionisation des in anionischen Micellen solubilisierten Phenothiazins (PTH) (43) führt nach Reaktion (14) zu Phenothiazinyl-Radikalkationen und hydratisierten Elektronen^[59,60,61]



Diese monophotonische Reaktion (14) ist aber für die Produktion hydratisierter Elektronen und zum Betrieb eines Energiespeichersystems unbrauchbar, da sich (43) in anionischen Micellen nur sehr beschränkt löst ($< 2 \times 10^{-4}$ M) und $\text{PTH}^{\oplus\oplus}$ sehr schnell unter Deprotonierung weiterreagiert. Reaktivitäts- und Kapazitätsprobleme werden mit amphiphilen PTH-Derivaten, z. B. Natrium-12-(10-phenothiazinyl)dodecylsulfonat (44) überwunden.

(44) micellisiert bei Konzentrationen $> 5 \times 10^{-4}$ M. Unsere Untersuchungen haben einen interessanten kooperativen Effekt aufgedeckt^[62]: Wird eine monomere Lösung von (44) mit geringer Intensität bestrahlt, so kann keine Photoionisation beobachtet werden. Wird aber bei Konzentrationen

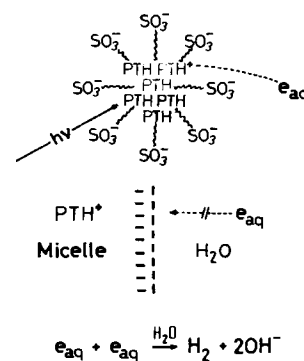


Abb. 26. Schematische Darstellung der Photoionisation und der Ladungstrennung in Micellen von $\text{PTH}-\text{SO}_3^-\text{Na}^{\oplus}$ (44) oberhalb CMC. Der Wiedereintritt der Elektronen in die Micelle wird durch die Potentialschwelle an deren Oberfläche verhindert.

>CMC gearbeitet, so entstehen hydratisierte Elektronen und Radikalkationen in hoher Ausbeute. Die Radikalkationen haben Lebensdauern bis zu mehreren Tagen. Dieses Resultat kann mit einer Stabilisierung der Radikationen durch die negativ geladene Phasengrenzfläche erklärt werden, die in der Art einer Schottky-Barriere eine Rückkehr der Elektronen in das Innere der Micelle verhindert (siehe Abb. 26).

17. Zusammenfassung

Das konventionelle Modell ionischer Micellen beschreibt diese als in wäßriger Lösung gebildete Aggregate von amphiphilen Molekülen. Diese Aggregate können in Wasser unlösliche organische Verbindungen solubilisieren. Die Photophysik dieser organischen Verbindungen in Micellen ermöglicht Informationen über Zusammensetzung, Struktur und Dynamik bestimmter begrenzter Räume. Mit photochemischen Reaktionen hingegen gelingt es, Reaktivitätsunterschiede in micellaren und homogenen Lösungen nachzuweisen und auszunutzen.

Für das Studium micellarer Systeme sind mehrere Methoden zur Messung der Photolumineszenz geeignet. Photolumineszierende Sonden werden zur Bestimmung der Aggregationszahl, der Austritts- und Eintrittsgeschwindigkeiten durch die Phasengrenzfläche und des Verteilungsgleichgewichts des solubilisierten Materials zwischen den Phasen angewendet. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Informationen über micellare Struktur und Dynamik sowie die zu diesen Experimenten notwendige Versuchsstrategie können auch auf das Studium komplexer biologischer Einheiten wie Membranen und Zellen übertragen werden.

Die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der in micellaren Systemen kompartmentierten Verbindungen werden in der Regel durch die Verteilung, die beschränkte Beweglichkeit, die hohen lokalen Konzentrationen und die Wechselwirkung mit nahegelegenen Kopfgruppen und Gegenionen sehr stark beeinflusst. So wird zum Beispiel die Phosphoreszenz einer solchen Verbindung sowohl durch die Verhinderung von Triplett-Löschprozessen als auch durch eine mit Schweratomen bewirkte Vergrößerung der Phosphoreszenzgeschwindigkeit erhöht. Beide Effekte beruhen auf der in diesen Systemen herrschenden statistischen Verteilung gelöster Substrate, ihrer Kompartimentierung und der mit der Aggregation gegebenen hohen lokalen Konzentration. Eine Ladungstrennung durch Elektronentransfer kann in micellaren Systemen verlängert und die dazu notwendige Stabilisierung geladener, hochreaktiver Zwischenprodukte zur kinetischen Kontrolle der Rückreaktion benutzt werden. Photochemisch erzeugte Radikalpaare werden in micellaren Systemen in hoher (0.1 M) lokaler Konzentration gebildet. Diese Konzentration bleibt im Innern der Micelle über relativ lange Zeitspannen hinweg erhalten und ermöglicht eine hohe Selektivität der anschließenden Radikalreaktionen. Die Micelle kann als „Superkäfig“ betrachtet werden, in dem Radikalpaare um Zehnerpotenzen länger kompartmentiert bleiben als dies in homogener Lösung möglich ist. Magnetische Isotopeneffekte und Magnetfeldeffekte von Radikalpaaren werden in micellaren Systemen verstärkt.

Funktionalisierte Micellen und Micellen amphiphiler Chromophore reflektieren eine neue Strategie, photophysi-

kalisch oder photochemisch reaktive Gruppierungen ohne Rücksicht auf Kapazitätsprobleme eindeutig im hydrophoben Teil oder in der Grenzfläche der micellaren Struktur zu lokalisieren. Die bisherigen Experimente haben zu neuen Erkenntnissen (kooperative Effekte) und zur Entdeckung ungewöhnlicher chemischer Reaktionen geführt. Die Weiterentwicklung dieser Idee eröffnet ein großes, noch völlig unerschlossenes Forschungsfeld.

N. J. Turro dankt den National Institutes of Health (Grant CM-25523) für die großzügige Unterstützung seiner Forschungsarbeiten. Für die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projektnummern 4.061.076.04 und 4.101.076.04) sowie für die finanzielle und technische Hilfe der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, bedanken sich M. Grätzel und A. M. Braun.

Eingegangen am 22. Oktober 1979,
in geänderter Fassung am 26. Juni 1980 [A 334]

- [1] Neueste Übersichten über Photolumineszenz und Photochemie in Micellen: a) J. K. Thomas, *Acc. Chem. Res.* 10, 133 (1977); b) K. Kalyanasundaram, *Chem. Soc. Rev.* 7, 453 (1978); c) M. Grätzel, J. K. Thomas in E. L. Wehry: *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1976, S. 169; d) K. L. Mittal: *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Vol. 1 und 2, Plenum Press, New York 1977; e) C. Tanford: *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York 1973; f) J. H. Fendler, E. J. Fendler: *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York 1975; g) generelle Übersicht über Photolumineszenz und Photochemie siehe N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, California 1978.
- [2] N. E. Schore, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 306 (1974); 97, 2488 (1975).
- [3] N. J. Turro, K. C. Liu, M. F. Chow, P. Lee, *Photochem. Photobiol.* 27, 523 (1978).
- [4] a) K. Kalyanasundaram, F. Grieser, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 51, 507 (1977); b) R. Humphry-Baker, Y. Moroi, M. Grätzel, *ibid.* 58, 207 (1978).
- [5] a) G. Weber, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 1, 553 (1972); b) M. Shinitzky, A. C. Dianoux, C. Güter, G. Weber, *Biochemistry* 10, 2106 (1971).
- [6] H. J. Pownall, L. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3136 (1973).
- [7] P. P. Infelta, M. Grätzel, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 78, 190 (1974).
- [8] a) N. J. Turro, M. Aikawa, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 772 (1979); b) J. Emeri, C. Behrens, M. Goldenberg, *ibid.* 101, 771 (1979); c) K. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* 57, 429 (1978).
- [9] a) R. R. Hautala, N. J. Turro, *Mol. Photochem.* 4, 545 (1972); b) R. R. Hautala, N. E. Schore, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5508 (1973); c) L. K. Patterson, E. Vicil, *J. Phys. Chem.* 96, 306 (1974).
- [10] a) A. Yekta, M. Aikawa, N. J. Turro, *Chem. Phys. Lett.* 63, 543 (1979); b) P. P. Infelta, *ibid.* 61, 88 (1979); c) B. K. Selinger, A. R. Watkins, *ibid.* 56, 99 (1978); d) R. C. Dorrance, T. F. Hunter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 70, 1572 (1974).
- [11] N. J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5951 (1978).
- [12] M. Almgren, F. Grieser, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2021 (1979).
- [13] M. Almgren, F. Grieser, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 279 (1979).
- [14] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York 1970; *Organic Molecular Photophysics*, Wiley, New York 1976, Vol. 1 und 2.
- [15] S. C. Wallace, J. K. Thomas, *Radiat. Res.* 54, 49 (1973).
- [16] M. Grätzel, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1869 (1974).
- [17] J. S. Ham, *J. Chem. Phys.* 21, 756 (1953).
- [18] a) A. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 32 (1971); b) *Spectrochim. Acta A* 30, 860 (1974); c) *J. Mol. Spectrosc.* 61, 467 (1976).
- [19] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2039 (1977).
- [20] Th. Förster, B. K. Selinger, *Z. Naturforsch. A* 19, 38 (1964).
- [21] a) R. C. Dorrance, T. F. Hunter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 68, 1312 (1972); b) 73, 1891 (1971).
- [22] a) B. B. Craig, J. Kirk, M. A. Rodgers, *Chem. Phys. Lett.* 49, 437 (1977); b) U. Khuangu, B. K. Selinger, R. McDonald, *Aust. J. Chem.* 24, 1 (1976).
- [23] P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Chem. Phys.* 70, 179 (1979).
- [24] Y. Moroi, A. M. Braun, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 567 (1979).
- [25] G. Rothenberger, P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 83, 1871 (1979).
- [26] M. Hatley, J. Kozak, G. Rothenberger, P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [27] M. Geiger, N. J. Turro, *Photochem. Photobiol.* 22, 273 (1975).
- [28] N. J. Turro, M. Aikawa, A. Yekta, *Chem. Phys. Lett.* 64, 473 (1979).
- [29] P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* 4, 1681 (1971).
- [30] N. J. Turro, K. C. Liu, M. F. Chow, *Photochem. Photobiol.* 26, 413 (1977).

- [31] P. R. Worsham, D. W. Eaker, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7091 (1978).
- [32] A. M. Braun, M. Krieg, N. J. Turro, M. Aikawa, G. A. Graf, noch unveröffentlicht.
- [33] a) R. Breslow, S. Kotabatake, J. Rothbard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 8156 (1978); b) R. Breslow, J. Rothbard, F. Herman, M. L. Rodrigues, *ibid.* **100**, 1213 (1978).
- [34] M. Mitani, T. Suzuki, H. Takenchi, K. Koyama, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 803.
- [35] a) P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6074 (1970); b) W. K. Robins, R. H. Eastman, *ibid.* **92**, 6076, 6077 (1970); c) G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorf, J. Weinlich, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1863.
- [36] N. J. Turro, W. R. Cherry, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7432 (1978).
- [37] P. de Mayo, persönliche Mitteilung, Februar 1979.
- [38] a) N. J. Turro, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7432 (1978); b) R. S. Hutton, H. D. Roth, B. Kraeutler, W. R. Cherry, N. J. Turro, *ibid.* **101**, 2227 (1979).
- [39] A. M. Braun, K. Ramsteiner, noch unveröffentlicht.
- [40] a) I. Rico, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière, A. Lattes, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4795; b) R. Fargues, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière, A. Lattes, *Nouv. J. Chim.* **3**, 487 (1979).
- [41] K. H. Lee, P. de Mayo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 493.
- [42] Y. Nakamura, Y. Imakura, T. Kato, Y. Morita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 887.
- [43] Y. Nakamura, Y. Imakura, Y. Morita, *Chem. Lett.* **1978**, 965.
- [44] R. R. Hautala, R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.* **36**, 3762 (1971).
- [45] K. Yamada, K. Shigehiro, T. Kujozuka, H. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2447 (1978).
- [46] A. A. Gorman, G. Lovering, M. A. J. Rodgers, *Photochem. Photobiol.* **23**, 399 (1976).
- [47] Y. Usui, M. Tsukada, H. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 379 (1978).
- [48] N. J. Turro, A. Yekta, M. Aikawa, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [49] R. Humphry-Baker, A. M. Braun, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [50] A. M. Braun, G. Nußberger, H. J. Pöschel in *J. Cornélisse: Organic Photochemical Synthesis*. Vol. 3, in Vorbereitung.
- [51] a) M. P. Pileni, A. M. Braun, M. Grätzel, *Photochem. Photobiol.* **31**, 423 (1980); b) M. Krieg, M. P. Pileni, A. M. Braun, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [52] a) W. K. Mathews, J. W. Larsen, M. T. Pikal, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 513; b) D. Stighter, *J. Phys. Chem.* **68**, 3603 (1964).
- [53] Y. Moroi, P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 573 (1979).
- [54] M. Cinquini, F. Montanari, P. Tundo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 393.
- [55] J. Le Moigne, P. Gramain, J. Simon, *J. Colloid Interface Sci.* **60**, 565 (1977).
- [56] Y. Moroi, E. Promauro, M. Grätzel, E. Pelizzetti, P. Tundo, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 341 (1974).
- [57] Komplexierung von Metallionen durch Aza-Kronenether siehe a) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970); b) H. K. Frensdorf, *ibid.* **93**, 600 (1971).
- [58] R. Humphry-Baker, M. Grätzel, P. Tundo, E. Pelizzetti, *Angew. Chem.* **91**, 669 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 630 (1979).
- [59] S. A. Alkaiis, G. Beck, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5723 (1975).
- [60] S. A. Alkaiis, M. Grätzel, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 541 (1975).
- [61] S. A. Alkaiis, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3549 (1976).
- [62] M. Krieg, A. M. Braun, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [63] P. A. Brugger, P. P. Infelta, A. M. Braun, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [64] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **91**, 759 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 701 (1979).
- [65] J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **92**, 663 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 646 (1980).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Induktive, CC-hyperkonjugative und frangomere Effekte bei solvolytischen Fragmentierungsreaktionen

Von Cyril A. Grob, Martin Bolleter und Walter Kunz^[*]

1-Azabicyclo[3.2.1]octyl-endo-4-p-toluolsulfonat (1a), 1-Azabicyclo[3.3.1]nonyl-endo-4-p-toluolsulfonat (2a) und das

[*] Prof. Dr. C. A. Grob, Dipl.-Chem. M. Bolleter, Dr. W. Kunz
Institut für Organische Chemie der Universität
St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

äquatoriale^[1] 4-Brom-1-azaadamantan (3a) fragmentieren quantitativ in 80% Ethanol zu den Methylenammoniumsalzen (7), (8) bzw. (9)^[2]. Zudem reagieren sie ca. 10³-, 10⁴- bzw. 10⁵mal rascher als die stickstofffreien Stammverbindungen (4a), (5a) bzw. (6a). Dieser Vergleich zeigt die starke frangomere Beschleunigung der Ionisation von (1a), (2a) und (3a)^[3]. Die Azabicyclen reagieren somit nach dem konzertierten Mechanismus, wie aufgrund der antiperiplanaren Anordnung der Bindung C(4)—R' und des Elektronenpaares an N(1) in bezug auf die Bindung C(2)—C(3) zu erwarten war^[3].

Das axiale^[1] Epimer (1b), in welchem diese stereoelektronische Bedingung nicht erfüllt ist (vgl. ^[3]), reagiert dagegen langsamer als die Stammverbindung (4b), und zwar zu den Substitutions- und Eliminationsprodukten (1c) und (1d) bzw. (12) neben dem Fragmentierungsprodukt (7). Daß sich (1b) fünfmal langsamer umsetzt als (4b) und daß mehrere Produkte entstehen, weist auf die kationische Zwischenstufe (10) hin, deren Bildung durch den elektronenziehenden induktiven (–I)-Effekt des Stickstoffatoms erschwert wird (SOH = Solvens).

Überraschenderweise reagiert das ebenfalls axiale^[1] Epimer (2b) zweimal, (3b) sogar 1230mal rascher als (5b) bzw. (6a)^[5], obwohl auch hier die stereoelektronischen Bedingungen für eine konzertierte Fragmentierung nicht erfüllt sind^[4]. Bei (2b) und (3b) wird außer Fragmentierung zu (8) bzw. (9) auch Substitution zu (2c) bzw. (3c) und, im Falle von (2b), Elimination zum Olefin (13) beobachtet; dies deutet auf die kationischen Zwischenstufen (11) bzw. (14) hin. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, daß Zugabe von zehn Äquiv. Natriumazid zu einer wäßrigen Lösung von (3b) die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht beeinflusst, die Ausbeute an (9) aber von 75 auf 58% senkt. Es stellt sich so-