

**Synthese, spektroskopische Charakterisierung und
Elektronentransfereigenschaften kovalent verknüpfter
Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinone als
Photosynthese-Modellverbindungen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Johann Mößler

aus Wien

1999

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Kurreck

2. Gutachter: Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop

Tag der Disputation: 27. April 1999

EVOLUTION:

"There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

There is another which states that this has already happened."

DOUGLAS ADAMS (*1952, IN "THE RESTAURANT AT THE END OF THE UNIVERSE")

"Entia non sunt multiplicanda praeter necessitatem."

Wilhelm von Ockham (1290 - 1349, "Ockhams Rasiermesser")

Die Ergebnisse dieser Dissertation wurden teilweise in folgenden Arbeiten veröffentlicht:

Publikationen:

- 1) H. Kurreck, S. Aguirre, S. N. Batchelor, H. Dieks, J. v. Gersdorff, C. W. M. Kay, H. Mößler, H. Newman, D. Niethammer, J. Schlüpmann, J. Sobek, M. Speck, T. Stabingis, L. Sun, P. Tian, A. Wiehe, K. Möbius: "Mimicking primary processes in photosynthesis Photochemistry of covalently linked porphyrin quinones studied by EPR spectroscopy", *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 91 (1995)
- 2) G. Elger, H. Mößler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius: "EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions in Cyclohexylene Linked Chlorin-Quinones", *Nukleonika* **42**, 293 (1997)
- 3) M. Fuhs, H. Mößler, M. Huber: "EPR and ENDOR on Chlorin Anion and Cation Radicals: Electronic Structure of Models for Photosynthetic Electron Transfer", *Magn. Res. Chem.* **35**, 566 (1997)
- 4) H. Mößler, M. Wittenberg, D. Niethammer, R. K. Mudrassagam, K. Möbius, H. Kurreck, M. Huber: "EPR/ENDOR on Radicals of Chlorin-Quinones and Bacteriochlorin-Quinones as Model Compounds for Photosynthesis", *Magn. Res. Chem.*, *eingereicht* (1999)

Poster auf Fachkonferenzen:

- 1) P. Tian, H. Mößler, C. W. M. Kay, S. N. Batchelor, "Mimicking Primary Processes of Photosynthesis III - Photoinduced Electron Transfer, "(Time-Resolved) EPR Spectroscopy in Isotropic Media and Reversed Micells"; 10th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-10), Interlaken, Schweiz (1994)
- 2) M. Fuhs, K. Möbius, H. Mößler, H. Kurreck, J. Sessler, M. Huber: "On the Efficiency of Biomimetic Model Compounds for the Primay Proccss of Photosynthesis - Electronic Control as a Relevant Parameter for Photoinduced Electron Transfer"; International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on Intra- and Intermolecular Electron Transfer, Berlin (1996)

3) M. Wittenberg, D. Niethammer, H. Mößler, M.R. Kumar, M. Huber, K. Möbius, H. Kurreck:
"First EPR and ENDOR Study on (Bacterio)Chlorin-Quinone Cation and Anion Radicals";
29th AMPERE - 13th ISMAR, Berlin (1998)

1 EINLEITUNG	1
1.1 AUFBAU EINES PHOTOSYNTHESE-REAKTIONSZENTRUMS	2
1.2 ELEKTRONENTRANSFER IM REAKTIONSZENTRUM	9
1.3 BIOMIMETISCHE MODELLVERBINDUNGEN	11
1.4 ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT	12
1.5 LITERATUR ZU EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	13
2 ALLGEMEINER TEIL	15
2.1 THEORIE DES ELEKTRONENTRANSFERS	15
2.1.1 Diabatischer Elektronentransfer.....	17
2.1.2 Adiabatischer Elektronentransfer.....	21
2.1.3 Freie Elektronentransferenthalpie	23
2.1.3.1 <i>Rehm-Weller-Gleichung</i>	23
2.1.3.2 <i>Abhängigkeit des ΔG_{ET}-Werts von der Polarität des Lösungsmittels</i>	25
2.2 BIOMIMETISCHE ELEKTRONENTRANSFER-VERBINDUNGEN.....	28
2.2.1 Biomimetische Elektronentransfer-Verbindungen mit Porphyrin-Donor.....	28
2.2.2 Biomimetische Modellverbindungen mit Chlorin-Donor	36
2.3 LITERATUR ZUM ALLGEMEINEN TEIL.....	39
3 SYNTHETISCHER TEIL	43
3.1 LITERATURBEISPIELE FÜR CHLORINSYNTHESEN	43
3.1.1 Chlorinsynthesen aus Porphyrin-Vorstufen	43
3.1.1.1 <i>Bildung der Porphyrin-Vorstufe aus Monopyrrolen</i>	43
3.1.1.2 <i>Bildung der Porphyrin-Vorstufe aus Dipyrromethanen</i>	45
3.1.1.3 <i>Bildung der Porphyrin-Vorstufe aus a,c-Biladien</i>	47
3.1.1.4 <i>Methoden zur Umsetzung von Porphyrinen zu Chlorinen</i>	47
3.1.2 Chlorinsynthesen ohne Porphyrin-Vorstufe.....	50

3.2 SYNTHESEPLANUNG FÜR DIE ZIELVERBINDUNGEN	53
3.2.1 Auswahl der Porphyrin-Vorstufen.....	53
3.2.2 Syntheschema.....	55
3.3 SYNTHESE DER CHINON-BRÜCKENBAUSTEINE.....	58
3.3.1 Einseitig veresterte Dicarbonsäuren	58
3.3.2 Radikalische Alkylierung von <i>p</i> -Benzochinon nach Jacobsen und Torsell.....	58
3.3.3 Reduktion des Chinons mit Dithionit	60
3.3.4 Isomerentrennung cyclohexylenverknüpfter Hydrochinon-Ester.....	60
3.3.5 Reduktion der Estergruppe zu Aldehyd mit DIBAL-H.....	61
3.4 KONDENSATION DER PORPHYRIN-HYDROCHINONE	63
3.4.1 Synthese des direkt verknüpften Porphyrin-Hydrochinons nach Adler	63
3.4.2 Synthese der alkylverknüpften Porphyrin-Hydrochinone nach Lindsey.....	65
3.5 SYNTHESE DER HYDROPORPHYRIN-CHINONE	67
3.5.1 Reduktion von <i>meso</i> -substituierten Porphyrinen mit Diimin	67
3.5.2 Selektive Oxidation des Hydrochinon-Abschnitts zum Chinon.....	72
3.5.3 Einbau von Zink(II) in den Hydroporphyrin-Donor.....	73
3.5.4 Isolierung der Zielverbindungen.....	75
3.5.4.1 <i>Chromatographie von Hydroporphyrinen</i>	75
3.5.4.2 <i>HPLC-Trennung der Hydroporphyrin-Chinone</i>	76
3.5.5 Stabilität und Lagerung der Zielverbindungen	78
3.6 LITERATUR ZUM SYNTHETISCHEN TEIL	80
4 SPEKTROSKOPISCHER TEIL	83
4.1 NMR-SPEKTROSKOPIE	83
4.1.1 Protonen-NMR-Signale des <i>p</i> -Benzochinon-Akzeptors.....	83
4.1.2 Protonen-NMR-Signale der Butylenbrücke	85
4.1.3 Protonen-NMR-Signale der Cyclohexylenbrücke.....	88
4.1.4 Protonen-NMR-Signale des Donors	91
4.1.4.1 <i>Tetraphenylsubstituierte Donor-Modellverbindungen</i>	91
4.1.4.2 <i>Protonen-NMR-Signale des Donors in Chlorin-Chinonen</i>	94
4.1.4.3 <i>Protonen-NMR-Signale des Donors in Bacteriochlorin-Chinonen</i>	100

4.2 EPR/ENDOR-SPEKTROSKOPIE.....	103
4.2.1 Grundlagen der EPR-Spektroskopie an Radikalen	103
4.2.1.1 <i>Elektron-Zeeman-Aufspaltung.....</i>	<i>103</i>
4.2.1.2 <i>Hyperfeinwechselwirkung von Radikalen mit benachbarten Protonen</i>	<i>104</i>
4.2.1.3 <i>Strukturabhängigkeit der Kopplungskonstanten in π-Radikalen</i>	<i>106</i>
4.2.2 Grundlagen der ENDOR-Spektroskopie an Radikalen.....	108
4.2.3 EPR/ENDOR-Untersuchungen an Chlorin-Chinonen	109
4.2.3.1 <i>Kationradikale der Donor-Modellverbindungen und Diaden.....</i>	<i>110</i>
4.2.3.2 <i>Anionradikal der Donor-Modellverbindung ZnTPC.....</i>	<i>117</i>
4.2.3.3 <i>Semichinon-Anionradikale der Diaden</i>	<i>119</i>
4.2.4 Bestimmung der optimalen Verknüpfungposition des Donors	125
4.2.5 Grundlagen der Triplett-EPR-Spektroskopie	127
4.2.5.1 <i>Zeeman-Aufspaltung von Triplett-Zuständen</i>	<i>127</i>
4.2.5.2 <i>Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Nullfeldaufspaltung.....</i>	<i>128</i>
4.2.5.3 <i>Ermittlung des Elektronenabstands aus dem Parameter D</i>	<i>130</i>
4.2.6 Stationäre Triplett-EPR-Spektroskopie an den Modellverbindungen.....	131
4.2.6.1 <i>Triplett-EPR-Messungen am Chlorin-Donor in Ethanol-Glasmatrix.....</i>	<i>131</i>
4.2.6.2 <i>Triplett-EPR-Spektroskopie in Flüssigkristallen.....</i>	<i>132</i>
4.2.7 Zeitaufgelöste Triplett-EPR-Spektroskopie	136
4.2.7.1 <i>Spinpolarisation des Triplettzustands der Donor-Modellverbindungen.....</i>	<i>136</i>
4.2.7.2 <i>Triplett-Elektronentransfer in gefrorener Lösung.....</i>	<i>139</i>
4.3 BESTIMMUNG DER REDOXPOTENTIALE	143
4.3.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie	143
4.3.1.1 <i>Abhängigkeit der Stromkurve von Redoxpotential und Konzentration</i>	<i>143</i>
4.3.1.2 <i>Reversibler Verlauf der Strom/Spannungs-Kurve</i>	<i>145</i>
4.3.1.3 <i>Quasi-reversibler und irreversibler Verlauf der Strom/Spannungs-Kurve.....</i>	<i>147</i>
4.3.2 Cyclovoltammetrie an den synthetisierten Diaden.....	149
4.3.2.1 <i>Redoxreaktionen der Diaden.....</i>	<i>149</i>
4.3.2.2 <i>Quasi-Reversibilität des 2. Donor-Oxidationspotentials</i>	<i>150</i>
4.3.2.3 <i>Bestimmung des 1. Oxidations- und des 1. Reduktionspotentials</i>	<i>152</i>
4.3.3 Berechnung der ΔG_{ET} -Werte für die cyclohexylenverknüpften Diaden.....	155
4.4 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE.....	156

4.4.1 Vier-Orbital-Modell nach Gouterman	156
4.4.1.1 Porphyrine	156
4.4.1.2 Chlorine und Bacteriochlorine	161
4.4.2 UV-VIS-Spektren der synthetisierten Diaden	164
4.5 STATIONÄRE FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE.....	167
4.6 ZEITAUFGELÖSTE FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE	169
4.6.1 Bestimmung von k_{ET} aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen	169
4.6.2 Bildung von Hydrochinon vor und während der Messungen	171
4.6.3 ET-Raten der cyclohexylenverbrückten Diaden in Dichlormethan.....	172
4.6.4 ET-Raten der butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden in Toluol	175
4.7 TRANSIENTEN-ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE	177
4.7.1 Bestimmung von k_{RC} durch TAS-Messungen	177
4.7.2 Bestimmung von k_{RC} an cyclohexylenverknüpften Diaden	178
4.8 LITERATUR ZUM SPEKTROSKOPISCHEN TEIL	180
5 EXPERIMENTELLER TEIL	183
5.1 ALLGEMEINES	183
5.1.1 Reinigung der Reagenzien.....	183
5.1.2 Reinigung der Lösungsmittel.....	183
5.1.3 Chromatographische Methoden und Laufmittel	183
5.1.4 Trocknung und Lagerung	185
5.1.5 Schmelzpunktbestimmung.....	185
5.1.6 Massenspektrometrie	185
5.1.7 Nachweis der Summenformel.....	185
5.1.8 Literaturbekannte Vorstufen.....	186
5.1.9 NMR-Spektroskopie.....	186
5.1.10 Stationäre EPR/ENDOR-Spektroskopie.....	186
5.1.10.1 Donor-Kationradikale.....	187
5.1.10.2 Donor-Anionradikale.....	187
5.1.10.3 Akzeptor-Anionradikale	187
5.1.10.4 Donor-Triplets	188

5.1.11 Zeitaufgelöste Transienten-EPR-Spektroskopie	188
5.1.12 Cyclische Voltammetrie	189
5.1.13 UV-Vis-Spektroskopie	189
5.1.14 Zeitaufgelöste optische Messungen	190
5.2 ALKYLVERBRÜCKTE CHINON-ESTER	191
5.2.1 Radikalische Alkylierung von <i>p</i> -Benzochinon	191
5.2.1.1 2-[(4-Methoxycarbonyl)butyl]-1,4-benzochinon <i>Est-Bu-Q</i>	191
5.2.1.2 Cyclohexan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester (<i>cis/trans</i> -Gemisch)	192
5.2.1.3 2-[(4-(<i>a/e</i>)-Methoxycarbonyl)cyclohexyl-1-(<i>e</i>)]-1,4-benzochinon <i>Est-Cy-Q</i> (<i>cis/trans</i> -Gemisch)	193
5.2.2 Reduktion der alkylierten Chinone zu Hydrochinonen.....	193
5.2.2.1 2-[(4-Methoxycarbonyl)butyl]-1,4-dihydroxybenzol <i>Est-Bu-HQ</i>	194
5.2.2.2 2-[(4-(<i>e</i>)-Methoxycarbonyl)cyclohexyl-1-(<i>e</i>)]-1,4-dihydroxybenzol <i>trans-Est-Cy-HQ</i>	194
5.2.3 Reduktion der Estergruppe zum Aldehyd	195
5.2.3.1 2-[(4-Carbonyl)butyl]-1,4-dihydroxybenzol <i>Ald-Bu-HQ</i>	195
5.2.3.2 2-[(4-(<i>e</i>)-Carbonyl)cyclohexyl-1-(<i>e</i>)]-1,4-dihydroxybenzol <i>Ald-Cy-HQ</i>	196
5.3 PORPHYRINE.....	197
5.3.1 Porphyrinkondensation nach Adler und Longo	197
5.3.2 Porphyrinkondensation nach Lindsey	197
5.3.3 Zink(II)-Porphyrine	198
5.3.4 Reduktion von Porphyrin-Chinon zu Porphyrin-Hydrochinon.....	198
5.3.5 Direkt verknüpftes Porphyrin-Chinon.....	198
5.3.5.1 5-(1,4-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-DMP</i>	198
5.3.5.2 5-(1,4-Dihydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-HQ</i>	199
5.3.5.3 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-Q</i>	200
5.3.6 Butylenverknüpftes Porphyrin-Chinon	201
5.3.6.1 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-Bu-Q</i>	201
5.3.6.2 5-[4-(1,4-Dihydroxyphenyl)butyl]-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-Bu-HQ</i>	202
5.3.7 Cyclohexylenverknüpftes Porphyrin-Chinon.....	202
5.3.7.1 5-[4-(<i>e</i>)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(<i>e</i>)]-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-Cy-Q</i>	202

5.3.7.2 5-[4-(e)-(1,4-Dihydroxyphenyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylporphyrin <i>P-Cy-HQ</i>	203
5.4 CHLORINE UND BACTERIOCHLORINE.....	204
5.4.1 Reduktion von Porphyrinen ohne Chinon-Substituent zu Chlorinen	204
5.4.2 Zink(II)-Chlorine	205
5.4.3 Ausbau von Zink(II) aus Chlorinen.....	205
5.4.3.1 5,10,15,20-Tetraphenylchlorin <i>TPC</i>	206
5.4.3.2 5,10,15,20-Tetraphenylchlorinatozink(II) <i>ZnTPC</i>	206
5.4.4 Reduktion von Porphyrinen ohne Akzeptor zu Bacteriochlorinen.....	207
5.4.4.1 Tetraphenylbacteriochlorin <i>TPB</i>	207
5.4.4.2 5,10,15,20-Tetraphenylbacteriochlorinatozink(II)-pyridinkomplex <i>ZnTPB</i>	208
5.4.4.3 5-(1,4-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylbacteriochlorin <i>B-DMP</i>	209
5.4.5 Umsetzung der Porphyrin-Hydrochinone zu Hydroporphyrin-Chinonen	209
5.4.6 HPLC-Trennung der Hydroporphyrin-Chinon-Isomere.....	210
5.4.7 Direkt verknüpfte Chlorin-Chinone.....	211
5.4.7.1 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylchlorin <i>C(5)-Q</i>	211
5.4.7.2 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) <i>ZnC(5)-Q</i>	212
5.4.7.3 10-(1,4-Benzochinonyl)-5,15,20-triphenylchlorin <i>C(10)-Q</i>	212
5.4.7.4 10-(1,4-Benzochinonyl)-5,15,20-triphenylchlorinatozink(II) <i>ZnC(10)-Q</i>	213
5.4.7.5 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylbacteriochlorin <i>B-Q</i>	213
5.4.8 Butylenverknüpfte Chlorin-Chinone	214
5.4.8.1 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorin <i>C(5)-Bu-Q</i>	215
5.4.8.2 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) <i>ZnC(5)-Bu-Q</i>	215
5.4.8.3 10-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorin <i>C(10)-Bu-Q</i>	216
5.4.8.4 10-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-5,15,20-triphenylchlorinatozink(II) <i>ZnC(10)-Bu-Q</i>	217
5.4.9 Cyclohexylenverknüpfte Chlorin-Chinone.....	218
5.4.9.1 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorin <i>C(5)-Cy-Q</i>	218
5.4.9.2 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) <i>ZnC(5)-Cy-Q</i>	219

5.4.9.3 10-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-5,15,20-triphenylchlorin C(10)-Cy-Q.....	220
5.4.9.4 10-[4(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(10)-Cy-Q.....	220
5.4.9.5 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylbacteriochlorin B-Cy-Q.....	221
5.5 LITERATUR ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL	223
6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	225
6.1 ZUSAMMENFASSUNG	225
6.2 SUMMARY.....	229
6.3 AUSBLICK.....	231
7 SUBSTANZSCHLÜSSEL	233
7.1 ABKÜRZUNG DER GRUPPEN	233
7.2 SYNTHETISIERTE ZIELVERBINDUNGEN	235
8 LITERATURVERZEICHNIS	237
9 ANHANG.....	247
9.1 NOMENKLATUR	247
9.1.1 Numerierung des Hydroporphyrin-Donors	247
9.1.2 Numerierung der Substituentenatome.....	248
9.2 ABKÜRZUNGEN	249

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung der Elektronentransfereigenschaften von kovalent verknüpften Diaden mit einer *meso*-Triphenylchlorin- oder Triphenylbacteriochlorin-Gruppe als Elektronendonator und *p*-Benzochinon als Akzeptor. Die Struktur der Diaden orientiert sich an bereits bekannten biomimetischen Verbindungen mit Porphyrin-Donor, um einen direkten Vergleich der Elektronentransfereigenschaften zu ermöglichen. Als Zielverbindungen konnten sechs kovalent verknüpfte Chlorin-Chinone und ihre entsprechenden Zink(II)-Komplexe isomerenrein hergestellt werden, außerdem erstmalig zwei kovalent verknüpfte Bacteriochlorin-Chinone. Die Gesamtausbeuten an Hydroporphyrin-Chinonen, bezogen auf das jeweilige Porphyrin-Hydrochinon, lagen zwischen 60 und 80 %. Ausgehend von spektroskopisch hinreichend untersuchten Vorstufen, einem direkt verknüpften Porphyrin-Chinon sowie zwei alkylverbrückten Porphyrin-Chinonen mit Butylenbeziehungswise *trans*-Cyclohexylenbrücke, wurde ein **Syntheseweg** zu den analogen Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinonen entwickelt. Diese Hydroporphyrin-Chinone sollten aus den analogen Porphyrin-Hydrochinonen durch Hydrierung des Porphyrins und anschließende selektive Oxidation des Hydrochinons zu erhalten sein, gefolgt von der Isomeren-trennung durch HPLC. Die beiden letztgenannten Schritte stellen die Hauptschwierigkeit dieses Synthesepfades dar.

Die Synthese des direkt verknüpften Porphyrin-Hydrochinons geht vom 2,5-Dimethoxybenzaldehyd aus, das mit etwa 12 %-iger Ausbeute in einer gemischten Kondensation mit Benzaldehyd und Pyrrol nach der Methode von ADLER zum Porphyrin umgesetzt wird. Nach Abspaltung der Methylgruppen mit Bortribromid liegt das direkt verknüpfte Porphyrin-Hydrochinon vor.

Zur Synthese alkylverbrückter Porphyrin-Hydrochinone wird der Brückenbaustein als einseitig veresterte Dicarbonsäure nach oxidative Decarboxylierung mit *p*-Benzochinon zum alkylverbrückten Chinon-Methylester umgesetzt. Nach Reduktion des Chinons zum Hydrochinon und Isomeren-trennung der cyclohexylenverknüpften Hydrochinon-Ester wird die Estergruppe mit DIBAL-H zum Aldehyd reduziert. Anschließend erfolgt die gemischte Kondensation dieses Aldehyds mit Benzaldehyd und Pyrrol nach der LINDSEY-Methode zu den Porphyrinen mit Ausbeuten von 6 - 7 %. Die entsprechenden alkylverbrückten Porphyrin-Hydrochinone erhält man durch Reduktion mit Dithionit.

Die Umsetzung der Porphyrin-Hydrochinons mit Diimin nach einer modifizierten Methode von WHITLOCK et al. liefert jeweils ein Gemisch aus zwei Chlorin-Hydrochinon-Isomeren und dem Bacteriochlorin-Hydrochinon in etwa 70 %-iger Ausbeute. Die selektive Oxidation des Hydrochinon-Abschnitts zum Chinon erfolgt durch Umsetzung mit *p*-Benzochinon bei Raumtemperatur. Die Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinone lassen sich aus diesem Isomerengemisch durch HPLC unter Einsatz von entgastem Laufmitteln isolieren.

Bei der Struktursicherung durch **NMR-Spektroskopie** konnten die ^1H -Signale der Zielverbindungen vollständig zugeordnet werden. Anhand der homonuklearen ^1H -Kopplungen läßt sich die starre (e,e)-Vorzugskonformation der Cyclohexylenbrücke nachweisen.

Durch **EPR/ENDOR-Untersuchungen** in isotroper Lösung wurden die Spindichten der Kation- und Anionradikale der (Bacterio-)Chlorine sowie der Anionradikale der Chinone ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden in semiempirischen Verfahren zur Berechnung der LCAO- p_z -Koeffizienten an den einzelnen Gerüstpositionen des Chlorin- und Bacteriochlorin-Donors genutzt. Unter der näherungsweisen Annahme, daß das elektronische Matrixelement V_{DA} proportional zum Überlappungsintegral der am Elektronentransfer beteiligten Wellenfunktionen ist, sind die *meso*-Positionen 10 und 15 am Chlorin die für einen effektiven Ladungstransfer günstigsten Verknüpfungsstellen. Im Fall des Bacteriochlorins sind die vier *meso*-Positionen gegenüber den β -Pyrrol-Positionen zu bevorzugen.

Die **Triplet-EPR-Spektren** ergeben für die asymmetrisch substituierten Zn(II)-Chlorin-Chinone deutlich höhere E' -Werte als für das tetraphenylsubstituierte Zink(II)-Chlorin. In einer makroskopisch ausgerichteten Flüssigkristall-Matrix zeigen einige Zielverbindungen eine Orientierung der Chlorin-Ebene entlang der Längsachse des Flüssigkristalls.

Die **zeitaufgelöste Triplet-EPR-Spektroskopie** an tetraphenylsubstituierten Chlorinen und Bacteriochlorinen in Toluol liefert unmittelbar nach Lichtanregung spinpolarisierte Triplettspektren, wobei das Polarisationsmuster der tetraphenylsubstituierten Hydroporphyrine der Polarisation der entsprechenden Chlorophyll- oder Bacteriochlorophyll-Spektren entspricht. Am D_{2h} -symmetrischen **ZnTPB** war eine anisotrope Relaxation der X-, Y- und Z-Komponenten des Triplettspektrums feststellbar, was als eine Folge zusätzlicher Schwingungsmoden aufgrund eines Jahn-Teller-Effekts in Molekülen mit hoher Symmetrie interpretiert wird.

Die zeitaufgelöste Triplet-EPR-Spektroskopie am cyclohexylenverknüpften Zink(II)-Chlorin-Chinon **ZnC(10)-Cy-Q** in Ethanol-Glasmatrix bei 130 K lieferte eine Triplet-ET-Rate von etwa $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und einen $|D'|$ -Wert von 2.65 mT für den ladungstrennten Zustand, was einem Donor-Akzeptor-Abstand von 10.2 Å entspricht. Das Signal des ladungstrennten Triplet-

Zustands weist zunächst eine (AAAAEE)-Polarisation auf und geht anschließend vollständig in Emission über. Bildung und Zerfall des spinpolarisierten Triplettzustands verlaufen deutlich schneller als im analogen Porphyrin-Chinon.

Durch **Cyclovoltammetrie** wurde für alle Zielverbindungen das erste Oxidationspotential des Donors und das erste Reduktionspotential des Akzeptors in Dichlormethan ermittelt. Das erste Oxidationspotential liegt bei Bacteriochlorinen um fast 0.6 V und bei Chlorinen um 0.2 V tiefer als bei den analogen Porphyrinen. Die Zn(II)-Chlorine weisen ein um 0.20 - 0.28 V niedrigeres erstes Oxidationspotential gegenüber den freien Basen auf. Die Reduktionspotentiale der Chinone besitzen in Diaden mit Chlorin- oder Bacteriochlorin-Donor dieselben Werte wie in Porphyrinen, lassen allerdings bei Zn(II)-haltigen Donoren eine leichte Verschiebung zwischen + 0.02 und + 0.1 V gegenüber den freien Basen erkennen.

Die Freie Elektronentransferenthalpie ΔG_{ET} liegt bei den freien Basen der cyclohexylenverknüpften Hydroporphyrin-Chinone um etwa 0.2 eV niedriger als beim entsprechenden Porphyrin-Chinon. Der Austausch eines Zink(II)-Porphyrin-Donors gegen ein Zink(II)-Chlorin führt in den cyclohexylenverknüpften Diaden zu einer Absenkung des ΔG_{ET} -Werts um etwa 0.1 eV.

Die **UV-Vis-Spektren** der Zielverbindungen weisen neben den typischen Absorptionsbanden des Donors eine zusätzliche Bande bei etwa 250 nm auf, die dem Chinon zugeordnet werden kann. Die Q_x -Banden des Chlorine zeigen gegenüber den entsprechenden Tetraphenyl-Verbindungen eine bathochrome Verschiebung um bis zu 4 nm. Direkt verknüpfte Diaden zeigen eine deutliche Verbreiterung der Q-Banden, was auf eine elektronische Kopplung der π -Systeme von Elektronendonator und -akzeptor hinweist.

Die Bestimmung der Elektronentransferraten k_{ET} erfolgte durch **Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie**. Die Elektronentransferraten direkt verknüpfter Chlorin-Chinone liegen deutlich oberhalb des Auflösungsvermögens der verwendeten Geräte und konnten nicht ermittelt werden. Da die π -Systeme von Donor und Akzeptor eine starke elektronische Kopplung zeigen, verläuft der Elektronentransfer in diesen Diaden wahrscheinlich adiabatisch.

Die Elektronentransfer-Raten k_{ET} der alkyilverknüpften Chlorin-Chinone ließen sich dagegen in Dichlormethan und Toluol ermitteln. Überraschenderweise können die k_{ET} -Werte der Porphyrin-, Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinone trotz der zu erwartenden Unterschiede im elektronischen Matrixelement V_{DA} auf derselben MARCUS-Kurve abgebildet werden. Offenbar ist der Elektronentransfer dieser Diaden in Dichlormethan-Lösung weitgehend

unabhängig von der Elektronendichte des Donor-LUMO an der jeweiligen Verknüpfungsposition. Diese Beobachtung spricht dafür, daß der Elektronentransfer hauptsächlich durch das Lösungsmittel und nicht durch die Brücke abläuft.

Die aus den k_{ET} -Werten aller *trans*-cyclohexylenverknüpften Diaden ermittelte MARCUS-Kurve zeigt einen Scheitelpunkt bei $\Delta G_{\text{ET}} = \lambda = 1.01$ eV. Die k_{ET} -Werte der Diaden mit Zink(II)-Chlorin-Donor befinden sich in der Nähe dieses Scheitelpunktes ($k_{\text{ET}} \cong 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$), während die k_{ET} -Werten der freien Basen in der normalen Region der ermittelten MARCUS-Kurve liegen. Die freien Basen der cyclohexylenverknüpften Hydroporphyrin-Chinone weisen erwartungsgemäß einen deutlich schnelleren Elektronentransfer auf ($k_{\text{ET}} \cong 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) als das entsprechende Porphyrin-Chinon ($k_{\text{ET}} \cong 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$).

Auch in Toluol ist kein signifikanter Einfluß der berechneten LUMO-Dichte auf k_{ET} zu erkennen. Die freien Basen der alkylverbrückten Chlorin-Chinone zeigen in Toluol deutlich niedrigere k_{ET} -Raten ($k_{\text{ET}} \cong 0.6 - 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) als in Dichlormethan. Dies läßt sich auf eine höhere freie Elektronentransferenthalpie ΔG_{ET} in Toluol als Folge der geringeren Solvation des ladungstrennten Zustands zurückführen. Eine Abschätzung der Solvationsenergie in Toluol gegenüber Dichlormethan nach dem BORN-Modell ergibt für cyclohexylenverknüpfte Diaden eine maximal mögliche Erhöhung von ΔG_{ET} um + 0.48 eV.

Die aus der **Transienten-Absorptionsspektroskopie** in Toluol ermittelten Rekombinationsraten k_{RC} der freien Basen cyclohexylenverknüpfter Chlorin-Chinone liegen deutlich niedriger als die Elektronentransfer-Raten k_{ET} für den Hintransfer. Bei dem über die Position 10 verknüpften Donor ist k_{RC} mit $1.1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ nur etwa halb so groß wie bei dem über Position 5 verknüpften Chlorin. Dies könnte eine Folge der deutlich geringeren Dichte des Chlorin-HOMO an Position 10 sein. Die Zink(II)-Komplexe lassen dagegen keine derart signifikante Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der Verknüpfungsposition erkennen.

6.2 SUMMARY

This dissertation describes the synthesis and electron transfer properties of covalently linked biomimetic diads containing a *meso*-triphenylchlorin or a *meso*-triphenylbacteriochlorin as electron donor and *p*-benzoquinone as electron acceptor.

Porphyrin-hydroquinone precursors were synthesized according to the methods of LINDSEY et al. or ADLER et al. from quinone derivatives linked directly or via a butylene- or *trans*-cyclohexylene-bridge to an aldehyde group. A mixture of chlorin- and bacteriochlorin-quinone isomers was obtained by reducing the porphyrin moiety with diimine, followed by selective oxidation of the hydroquinone moiety with *p*-benzoquinone. Separation of these hydroporphyrin-quinones was performed by semi-preparative HPLC with oxygen-free solvents as mobile phases, giving a total amount of 70 - 80 % hydroporphyrin-quinones from porphyrin-hydroquinones. Redox potentials of the diads were determined by cyclic voltammetry.

EPR/ENDOR-measurements were carried out on the cation- and anion-radicals of the (bacterio)chlorin-donor and on the semiquinone-anion-radicals in isotropic solution. Triplet spectroscopy showed a non-BOLTZMANN-distribution of the three triplet-sublevels. The triplet electron transfer was studied on a cyclohexylene-linked Zn(II)-chlorin-quinone in ethanol glass matrix at 130 K. A transfer rate of $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ was calculated.

Based on the results of EPR/ENDOR experiments on cation and anion radicals of tetraphenyl-(bacterio)chlorins and diads, LCAO- p_z -coefficients of the HOMO and the LUMO in chlorins and bacteriochlorins were calculated by semiempirical RHF-INDO-SP methods. The maximum value of $c^2(\text{LUMO})/c^2(\text{HOMO})$ is located on the *meso*-positions 10 and 15 in chlorins and on the four *meso*-positions in bacteriochlorins, leading to the assumption that these are the best linking positions for the electron acceptor to obtain a high efficient charge separation.

This prediction was confirmed only in part by optical measurements. Time-resolved fluorescence spectroscopy in dichloromethane and toluene on cyclohexylene-linked diads showed a strong dependency of the singlet electron transfer rate k_{ET} on the free enthalpy of electron transfer ΔG_{ET} , while the electronic matrix element V_{DA} seems to have only little influence on k_{ET} . A MARCUS curve could be drawn from the $\lg k_{\text{ET}}$ values in dichloromethane ($5 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) despite the different types of donors, showing a maximum at $-\Delta G_{\text{ET}} = 1.01 \text{ eV}$. It is assumed that the electron transfer takes place through the solvent rather than through the bridge.

Recombination from the charge-separated singlet state of cyclohexylene-linked chlorin-quinones in toluene is much slower than the charge separation. The recombination rate k_{RC} for the free base of the diad containing the linkage position at chlorin-C-5 is about two times higher than for the diad linked via chlorin-C-10. These rates clearly depend on the electronic matrix element, while the corresponding Zn(II)-complexes did not show such a significant difference in their recombination rates.

6.3 AUSBLICK

In dieser Arbeit wurden die Bedingungen für eine reproduzierbare Synthese von *meso*-substituierten Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinonen und deren Isomerentrennung beschrieben. Damit steht der Weg für weitere Variationen der Diaden mit Chlorin- oder Bacteriochlorin-Donor offen.

Der Einfluß des elektronischen Matrixelements V_{DA} auf die Elektronentransferrate war aus den Meßergebnissen in dieser Arbeit nicht klar ersichtlich, vermutlich weil der Elektronentransfer hauptsächlich durch das Lösungsmittel anstatt durch die Brücke verläuft. Ein verstärkter Elektronentransfer durch Superaustausch über die Brücke sollte mit Arylbrücken möglich sein. Bei einer Verlängerung der starren Brücke, beispielsweise durch Naphtalin- oder Anthracenbrücken, sollte sich das elektronische Matrixelement und damit auch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers verringern, was die Genauigkeit der Ergebnisse aus zeitaufgelösten Messungen erhöht.

Durch Einsatz von Octaalkylchlorin anstatt Triphenylchlorin als Donor ist eine zusätzliche Absenkung der Freien Elektronentransferenthalpie um etwa 100 mV ist zu erwarten. Ein Octaalkylchlorin-Donor hätte den zusätzlichen Vorteil einer höheren Stabilität bei einer chromatographischen Aufarbeitung unter aeroben Bedingungen. Durch die hohe HOMO-Elektronendichte an den *meso*-Positionen 5 und 20 wäre eine selektive Verknüpfung mit einer Brücke oder einem Akzeptor durch elektrophile Substitution möglich, was die Aufarbeitung des Produkts zusätzlich erleichtern sollte.

In zukünftigen Triaden und Tetraden bietet die Verknüpfung von Chlorinen mit Bacteriochlorinen die Möglichkeit, beide Pigmente separat anzuregen, da Bacteriochlorine in der Chlorin-Soret-Region um 420 nm praktisch keine Absorption besitzen, dafür aber eine starke Bande bei 750 nm aufweisen. Damit ließe sich der Elektronentransfer durch Superaustausch erheblich genauer studieren, als es zum Beispiel an Triaden mit zwei Porphyrinen der Fall ist.

In einer Tetrade aus zwei Hydroporphyrinen und zwei Chinonen sollte die Abfolge der Pigmente für einen schnellen und effizienten Ladungstransfer so gewählt werden, daß die Anregungsenergien in Richtung des Elektronentransfers abnehmen. Zwischen dem LUMO des primären Donors und der Brücke sollte eine möglichst große elektronische Kopplung vorliegen. Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn der primäre Donor, ein Chlorin, direkt oder

über eine Vinylbrücke¹ mit einem Bacteriochlorin verknüpft wird, gefolgt von den beiden Chinonen Q_A und Q_B.

Umgekehrt sollten ansteigende Anregungsenergien entlang des Elektronentransportweges den Elektronentransfer verlangsamen, was die spektroskopische Beobachtung erleichtert. In diesem Fall übernimmt das Bacteriochlorin die Rolle des primären Donors und das Chlorin die Rolle der Brücke.

Zwei große Hindernisse bei der solartechnischen Anwendung von Chlorinen sind, ebenso wie bei Porphyrinen, ihre schmalen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und ihre Zersetzung durch Singulett-Sauerstoff nach Lichtanregung. Verantwortlich für diese Zersetzung ist hauptsächlich ein *Intersystem Crossing* mit Triplett-Zuständen des primären Donors. Ein mit dem primären Donor verknüpftes Carotinoid sollte einen breiteren Wellenlängenbereich für den Elektronentransfer nutzbar machen und außerdem die Bildung eines Donor-Tripletts verhindern.

¹ M. O. Senge, W. W. Kalisch, K. Ruhlandt-Senge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2149.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der FU Berlin unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Harry Kurreck angefertigt. Sie wurde teilweise durch Mittel des Sonderforschungsbereiches 337 "Energie- und Ladungstransfer in molekularen Aggregaten" und über die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Normalverfahren gefördert.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Harry Kurreck, der mir dieses aktuelle Thema überlassen hat und dessen permanentes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, die wissenschaftliche Beratung und die Vermittlung von Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dank seines Engagements für interdisziplinäre Forschungsvorhaben konnten die Untersuchungen an meinen Verbindungen in insgesamt fünf verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt werden.

Ich danke den Mitgliedern der AG Kurreck für das gute Arbeitsklima und die wissenschaftliche Unterstützung. Besonderen Dank schulde ich meinem ehemaligen Kollegen Dr. Jörg von Gersdorff, bei dem ich das Handwerk der Porphyrinsynthese und des computergestützten Molecular Modelling erlernt habe. Wichtige Hinweise zur Synthese der cyclohexylenverknüpften Porphyrin-Vorstufen habe ich von Dr. Henrik Dieks, Dr. Dominique Niethammer, Dr. Helga Szelinski und Dr. Arno Wiehe erhalten. Herrn Wiehe möchte ich außerdem für die Überlassung einer Vorstufe zu einer Triade mit Porphyrin-Donor danken, die nicht in dieser Arbeit erwähnt ist. Meinen unmittelbaren Laborkollegen Dr. Marcus Speck und Dr. Santiago Aguirre danke ich für die Beratung bei diversen Softwareproblemen, die im Laufe meiner Arbeit auftraten.

Frau Elisabeth Franzus stellte mir eine ausgezeichnete HPLC-Anlage zur Verfügung, ohne die dieses Forschungsvorhaben auf halbem Wege stecken geblieben wäre, und unterstützte mich tatkräftig beim Umbau eben dieser Anlage zur Trennung unter Schutzgasbedingungen.

Eine wertvolle Hilfe bei meiner Laborarbeit stellte die Mitarbeit von Frau Katrin Kreyß und Frau Jenny Kögler im Rahmen ihrer Ausbildung dar, die sich beide durch Engagement und schnelle Auffassungsgabe auszeichneten.

Herr Sven Becker hat als Student im Rahmen seines organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums gewissenhaft am Nachziehen der direkt verknüpften Diaden inklusive der aufwendigen Isomerentrennung mitgewirkt, wofür ich ihm ebenfalls danken möchte.

Herrn Dr. Dominique Niethammer und Frau Dr. Peizhu Tian bin ich für die vielen EPR/ENDOR-Untersuchungen dankbar, die in scheinbar unermüdlicher Arbeit zu einer Unzahl von Meßergebnissen geführt haben. Beide genannten Mitarbeiter waren in wissenschaftlichen Fragen zur magnetischen Resonanzspektroskopie stets geduldige Ansprechpartner und trugen wesentlich zu meinem Verständnis der Ergebnisse aus den EPR/ENDOR-Untersuchungen bei.

Dr. Chris Kay und Dr. Gordon Elger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Klaus Möbius haben die zeitaufgelösten EPR-Messungen an den Triplett-Zuständen meiner Verbindungen ausgesprochen schnell und gründlich durchgeführt. Ihre Messungen verschafften mir relativ früh die Gewißheit, daß ich meine Zielverbindungen nicht nur zum Nachweis ihrer Herstellbarkeit synthetisiert habe, sondern daß an ihnen auch brauchbare Ergebnisse gewonnen werden können. Beiden genannten Personen danke ich für die wissenschaftliche Beratung bei der Präsentation einiger Ergebnisse ihrer Untersuchungen in dieser Arbeit.

Den theoretischen Unterbau in bezug auf die Elektronentransfereigenschaften von Chlorin-Chinonen lieferte Frau Priv.-Doz. Dr. Martina Huber, die zusammen mit Herrn Matthias Wittenberg (AG Möbius) auch die rechnerische Bestimmung der MO-Koeffizienten in den Zielverbindungen aus den EPR/ENDOR-Daten durchführte.

Die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerhard Koßmehl überließen mir trotz eigener, dringender Messungen ihren Cyclovoltammetrie-Meßplatz, den ich dank der Einarbeitung durch Dr. Peter Welzel zur Bestimmung der Redoxpotentiale nutzen konnte.

Die zeitaufgelösten optischen Messungen durch Dr. Olaf Korth, Jörg Zimmermann und Till von Feilitzsch aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Beate Röder, die durch diverse Modifikationen am Meßplatz ermöglicht wurden, erbrachten wertvolle Informationen zum Singulett-Elektronentransfer, insbesondere in Dichlormethan.

Herr Dr. Andreas Schäfer ermöglichte durch NOE- und Entkopplungsexperimente die vollständige Zuordnung aller $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Zielverbindungen sowie einer in dieser Arbeit nicht erwähnten Triade mit Porphyrin-Donor.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Burkhard Kirste danke ich für die hervorragende Infrastruktur des ChemNet, die mir nicht nur die Kommunikation und den Datenaustausch wesentlich erleichtert, sondern auch so manche Literaturrecherche im Internet ermöglicht hat.

Abschließend möchte ich meiner Familie für die materielle Unterstützung während meiner Arbeit danken.

TABELLARISCHER LEBENS LAUF

Name: Johann Heinrich Mößler
geboren: 4. September 1966 in Wien (Österreich)
Eltern: Heinrich Mößler und Elisabeth Mößler, geb. Bauernfeind

Schulen:

1972 - 1976 St. Ursula-Grundschule in Berlin
1976 - 1984 Gymnasium Steglitz in Berlin; Abschluß mit Abitur im Dezember 1984

Studium:

4/1985 Beginn des Studiums an der FU Berlin, Fachrichtung Chemie (Diplom)
10/1988 Abschluß der Diplom-Vorprüfungen
2/1993 Abschluß der Diplom-Hauptprüfungen und der Diplomarbeit
(Thema: "Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Eu-(III) in Q-Lauge an Zementkomponenten als Beitrag zur Endlagerung radioaktiven Abfalls")
seit 7/1993 Promotion am Fachbereich Chemie der FU Berlin

Bisherige Tätigkeiten:

5/1985 - 12/1989 Büroaushilfskraft in einem Steuerberatungsbetrieb
seit 1/1990 EDV-Beauftragter in einem Steuerberatungsbetrieb
5/1992 - 11/1992 Forschungsstipendium der Europäischen Gemeinschaft zur Mitarbeit am CEC-Teilprojekt "Impact of Additives and Waste Stream Constituents on the Immobilization Potential of Cementitious Materials"
7/1993 - 4/1995 Freiberufliche Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Sonderforschungsbereich 337, Teilprojekt B9
5/1995 - 9/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am FB Chemie der FU Berlin als Assistent mit Lehrtätigkeit im Praktikum "Chemie für Mediziner" (5/1995 - 2/1996) und im Praktikum "Chemie für Naturwissenschaftler" (3/1996 - 9/1998)