

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 THEORIE DES ELEKTRONENTRANSFERS

In biomimetischen Diaden, die ein Porphyrin beziehungsweise ein Hydroporphyrin als Donor (D) enthalten, wird der Donor durch Licht in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 angeregt, wobei ein Elektron aus dem HOMO des Donors in das LUMO übergeht.¹ Dieses Elektron kann nun durch Elektronentransfer (ET) mit einer Rate k_{ET} , die von der Molekülstruktur, der Freien Elektronentransfer-Enthalpie ΔG_{ET} , der Umgebungstemperatur und der Polarität des Lösungsmittels abhängen kann, in das LUMO des Akzeptors (A) übertragen werden. Nach intramolekularem ET ergibt sich ein ladungstrennter Zustand mit einem Donor-Kation und einem Akzeptor-Anion. Die Rekombination erfolgt aus dem LUMO des Akzeptors in das einfach besetzte HOMO des Donors mit der Rate k_{RC} .

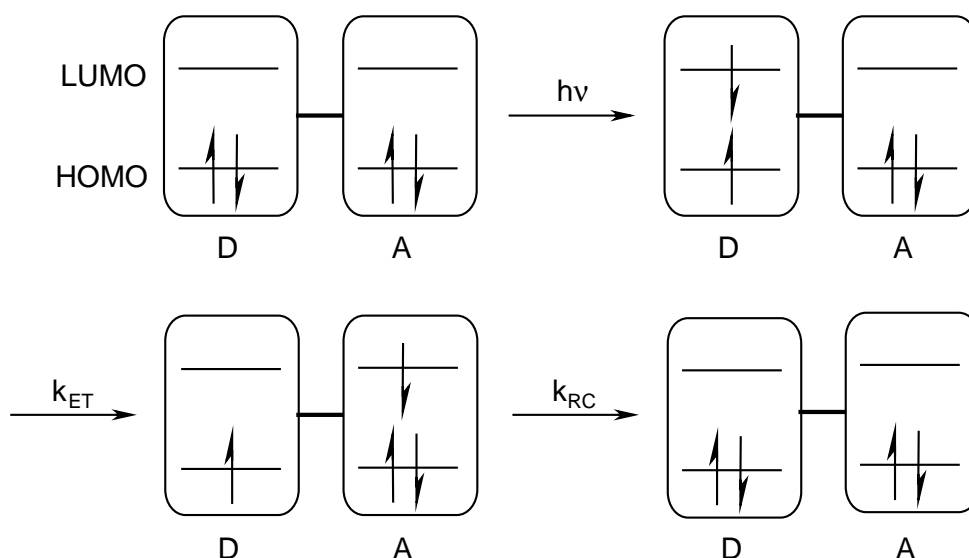


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des photoangeregten ET aus dem Singulett-Zustand des Donors

Die Effizienz der Ladungstrennung η ist definiert als das Verhältnis der Raten von Ladungstrennung und Rekombination.

$$\eta = \frac{k_{ET}}{k_{RC}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

¹ HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*; LUMO = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Die theoretischen Grundlagen des photoangeregten ET in biomimetischen Modellverbindungen sind in zahlreichen Übersichtsartikeln dargestellt.¹ Die Theorie des ET basiert auf Arbeiten von MARCUS,² der 1992 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.³

Der thermodynamische Ansatz zur Berechnung von ET-Raten nach MARCUS besteht in der Bestimmung der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des ET. Zur Beschreibung kann man die elektronische Energie der Diade vor und nach dem ET gegen die Reaktionskoordinate q auftragen (**Abbildung 2-2**). Die elektronischen Zustände der Diade D^*-A und $D^{+\bullet}-A^{-\bullet}$ werden näherungsweise als Parabeln dargestellt.

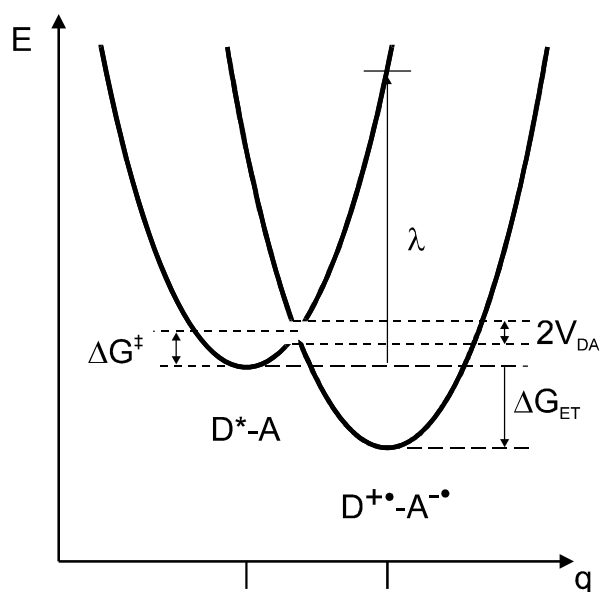


Abbildung 2-2: Schnitt durch die Energiehyperfläche einer ET-Reaktion entlang der Reaktionskoordinate

Ein ET ist nur am gemeinsamen Schnittpunkt der Parabeln möglich. Die Freie Aktivierungsenthalpie des Elektronentransfers ΔG^\ddagger , aus der sich nach EYRING die ET-Rate k_{ET} ableiten lässt, ergibt sich aus $(\Delta G_{ET} + \lambda)^2 / (4\lambda)$.

$$k_{ET} = \kappa \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad \text{Gl. 2-2}$$

¹ zum Beispiel: G. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **156**, 21 (1990); M. Wasielewski, *Chem. Rev.* **92**, 435 (1992); M. Huber, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **107**, 929 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 849 (1995).

² R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956); R. A. Marcus, *ibid.*, 979; R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965); R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).

³ R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **105**, 1161 (1993).

2.1.1 Diabatischer Elektronentransfer

Im diabatischen Fall hängt die ET-Rate k_{ET} vom elektronischen Matrixelement V_{DA} und dem Franck-Condon-Faktor F_{FC} am Schnittpunkt ab.¹ Die Abhängigkeit der ET-Rate von diesen beiden Faktoren wird durch die FERMI-Regel ausgedrückt.²

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\eta} V_{DA}^2 F_{FC} \quad \text{Gl. 2-3}$$

V_{DA} beschreibt die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs zwischen den Zuständen D^*-A und $D^{+\bullet}-A^{\bullet}$ und kann näherungsweise als proportional zum Überlappungsintegral der beteiligten Orbitale betrachtet werden.³ Für den diabatischen Fall ist eine exponentielle k_{ET} -Abhängigkeit vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor zu erwarten.⁴ F_{FC} stellt das Überlappungsintegral der quadrierten, mit dem jeweiligen BOLTZMANN-Anteil gewichteten Gerüstschwingungs-Wellenfunktionen am Schnittpunkt der Parabeln dar.

Die quantenmechanische Ableitung von k_{ET} nach ULSTRUP und JORTNER liefert für hohe Temperaturen, bei denen die Schwingungszustände als Kontinuum aufzufassen sind, einen Ausdruck für den Vorfaktor κ in der MARCUS-Gleichung:⁵

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\eta} V_{DA}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad \text{Gl. 2-4}$$

$$\kappa = \frac{2\pi}{\eta} V_{DA}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \quad \text{Gl. 2-5}$$

Der Parameter λ in der MARCUS-Gleichung ist die Reorganisationsenergie, die das Gesamtsystem aufbringen muß, um vom Edukt- in den Produktzustand zu gelangen. Er setzt sich aus

¹ Der Begriff "diabatisch" wird in englischsprachigen Veröffentlichungen mit "nonadiabatic" umschrieben.

² In englischsprachigen Veröffentlichungen wird diese Formel auch "Fermi's golden rule" genannt.

³ R. Silby, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* **42**, 733 (1965); R. Silby, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* **43**, 2925 (1965).

⁴ K. Otah, G. L. Closs, K. Morokuma, N. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1319 (1986).

⁵ J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **63**, 4358 (1973).

der inneren und der äußeren Reorganisationsenergie (λ_{in} und λ_{out}) zusammen. λ_{in} hängt von der Konformationsänderung der Diade nach dem ET ab, während sich λ_{out} auf die Reorganisation der Solvathülle bezieht.

Die innere Reorganisationsenergie λ_{in} kann als Summe aller benötigten Energien zur Änderung von Bindungslängen und -winkel während des ET aufgefaßt werden.

$$\lambda_{in} = \sum_j \left(\frac{f_i(D-A)_j \cdot f_i(D^{+\bullet} - A^{-\bullet})_j}{f_i(D-A)_j + f_i(D^{+\bullet} - A^{-\bullet})_j} \right) \cdot (\Delta q_i)^2 \quad \text{Gl. 2-6}$$

In **Gl. 2-6** bezeichnet f_i die Kraftkonstante der Gerüstschwingung i im vibronischen Zustand j der Diade und Δq_i die Änderung der Bindungslängen vor und nach dem ET. λ_{in} kann aus den Kraftkonstanten und Bindungslängen der beteiligten Zustände (Grundzustand, angeregter Zustand, ladungstrennter Zustand) nach kristallographischen Daten oder theoretischen Modellen (Kraftfeldrechnungen, LCAO-SCF) berechnet werden.¹ Das Ergebnis wird allerdings mit steigender Anzahl der beteiligten Bindungen immer unsicherer.

λ_{out} läßt sich aus den Radien von Donor r_D und Akzeptor r_A , dem Abstand r_{DA} , der optischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{opt} (Quadrat des Brechungsindex) und der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{st} des Lösungsmittels errechnen, wenn man das Lösungsmittel als ein dielektrisches Kontinuum aufgefaßt:

$$\lambda_{out} = \frac{(\Delta e)^2}{4 \pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{2r_{DA}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{st}} \right) \quad \text{Gl. 2-7}$$

Δe steht für die Ladungsänderung des Donors und des Akzeptors. r_D und r_A bezeichnen die Radien von Donor und Akzeptor, während sich r_{DA} auf die Distanz zwischen Donor und Akzeptor im Moment des ET bezieht.²

In kovalent verknüpften Porphyrin-Chinonen mit starrer Brücke wird der λ_{in} -Wert als klein gegenüber λ_{out} angesehen.¹

¹ B. Brunshwig, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7568 (1978).

² Es ist allgemein üblich, auch den intramolekularen ET in einer Diade auf diese Weise zu beschreiben, wobei für r_D und r_A oft dieselben Werte eingesetzt werden wie für einen isolierten Donor beziehungsweise Akzeptor.

Bei einem exergonischen ET ($\Delta G_{\text{ET}} < 0$) führt die in **Gl. 2-2** enthaltene exponentielle Beziehung zwischen k_{ET} und dem Ausdruck $(\Delta G_{\text{ET}} + \lambda)^2$ zu einer maximalen ET-Rate bei $-\Delta G_{\text{ET}} = \lambda$. Trägt man $\ln k_{\text{ET}}$ gegen $-\Delta G_{\text{ET}}$ auf, so ergibt sich eine Parabel mit dem Maximum $\ln \kappa$ bei $-\Delta G_{\text{ET}} = \lambda$ (**Abbildung 2-3**). Eine wesentliche Aussage der MARCUS-Theorie ist das Auftreten einer "invertierten Region" bei $-\Delta G_{\text{ET}} > \lambda$. In dieser Region sollte die ET-Rate mit steigender Exergonizität wieder abnehmen.

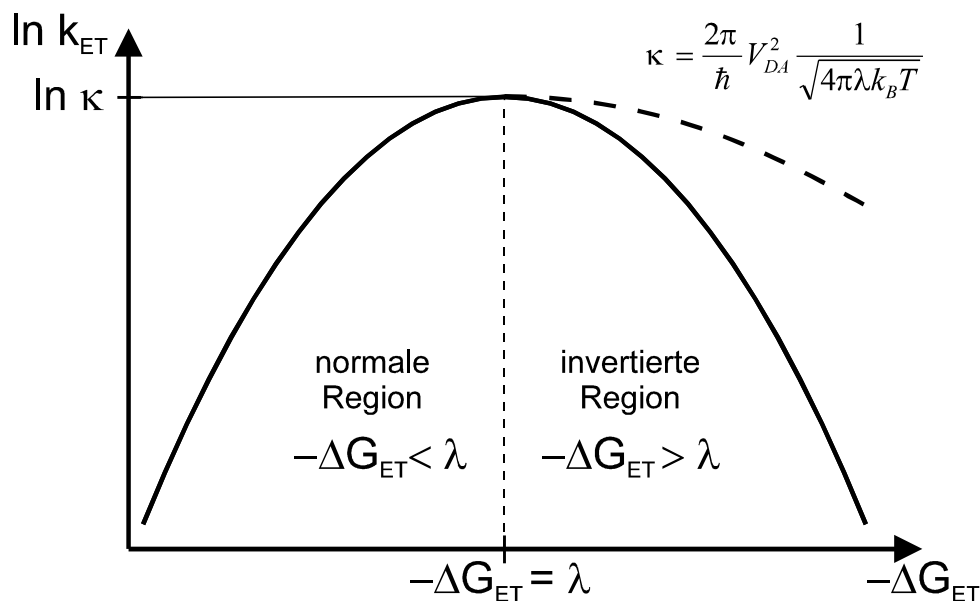


Abbildung 2-3: Marcus-Kurve mit normaler und invertierter Region

Erst etwa 20 Jahre nach der Vorhersage dieser invertierten Region konnte ihre Existenz in starren Donor-Akzeptor-Systemen nachgewiesen werden.² Auch bei einigen Porphyrin-Chinonen mit hohen $-\Delta G_{\text{ET}}$ -Werten läßt sich diese invertierte Region nachweisen, allerdings liegen bei diesen Systemen die ET-Raten zum Teil deutlich über den nach **Gl. 2-2** zu erwartenden Werten (**Abbildung 2-3**, gestrichelte Linie).^{3, 4}

¹ Für ein Porphyrin-Chinon mit starrer Brücke und einem Donor-Akzeptor-Abstand von 14 Å wurde ein λ_{in} -Wert von ≤ 0.2 eV und ein λ_{out} -Wert von $1.8 \cdot (1/\epsilon_{\text{opt}} - 1/\epsilon_{\text{st}})$ eV abgeschätzt; siehe: J. A. Schmidt, J.-Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1027 (1989).

² G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **90**, 3673 (1986).

³ M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5562 (1985).

⁴ H. Szelinski, Dissertation, FU Berlin (1997).

Die erhöhte ET-Rate in der invertierten Region der MARCUS-Kurve lässt sich durch Tunnel-effekte erklären, die zum ET beitragen. Die Tunnelbarriere ist in der invertierten Region der MARCUS-Kurve kleiner als in der normalen Region (**Abbildung 2-4**).

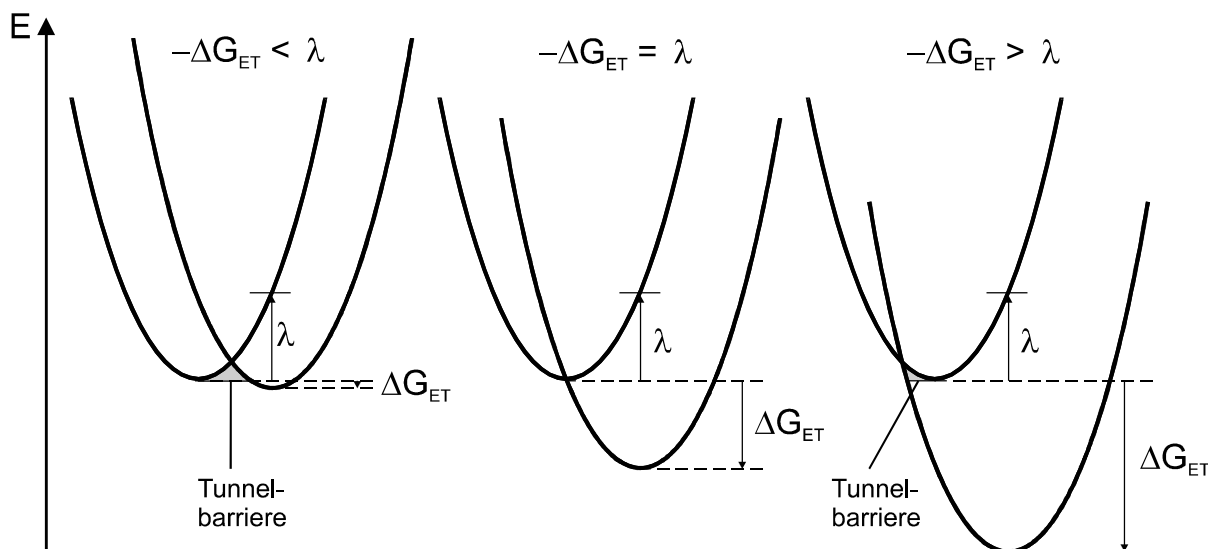


Abbildung 2-4: ΔG_{ET} -Änderung vom normalen zum invertierten Bereich der Marcus-Kurve und Tunnelbarrieren

Der ET kann nicht nur direkt zwischen Donor und Akzeptor, sondern auch indirekt, zum Beispiel durch eine Brücke (B) oder durch das Lösungsmittel verlaufen. Der ET über ein Medium wird durch einen Superaustausch-Mechanismus beschrieben, wobei entweder ein Elektronen- oder Lochtransfer stattfinden kann.¹ Dieses Modell lässt sich auch auf Porphyrin-Chinone mit starrer Brücke anwenden.²

Das elektronische Matrixelement V_{DA} setzt sich in diesem Fall zusammen aus dem Matrixelement V_{DA}^0 , das die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor beschreibt, und den Matrixelementen V_{DB} und V_{BA} , die von den Wechselwirkungen zwischen Donor und Brücke beziehungsweise zwischen Brücke und Akzeptor abhängen.³

$$V_{DA} = V_{DA}^0 + \frac{V_{DB} \cdot V_{BA}}{\Delta E_{DB}} \quad \text{Gl. 2-8}$$

¹ R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 471 (1988); R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 13 (1988).

² M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek, *Tetrahedron* **45**, 4785 (1989).

³ S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4043 (1983).

Bei kovalent verknüpften Brücken hängt V_{DB} von der Zustandsdichte des Donor-Orbitals an der Verknüpfungsstelle und von der relativen Orientierung zwischen Donor, Brücke und Akzeptor ab. Die optimale Verknüpfungsposition für einen diabatischen ET in kovalent verknüpften Diaden zeichnet sich durch eine hohe Dichte des Donor-Orbitals bei der Ladungstrennung (in **Abbildung 2-1** das LUMO des Donors) und durch eine niedrige Elektronendichte des Akzeptor-Orbitals bei der Ladungsrekombination (in **Abbildung 2-1** das HOMO des Donors) aus.¹

2.1.2 Adiabatischer Elektronentransfer

Die Proportionalität zwischen k_{ET} und V_{DA}^2 nach der FERMI-Regel gilt nur unter der Voraussetzung, daß die elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor schwach und die Geschwindigkeit des ET klein gegen die Kernbewegungen entlang der Reaktionskoordinate ist. In Diaden mit einer großen elektronischen Kopplung von Donor und Akzeptor führt jedes Erreichen der Übergangsregion zum ET. In diesem Fall wird die Schwingungsfrequenz ω_C der langsamsten Kernbewegung entlang der Reaktionskoordinate zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Geschwindigkeit des adiabatischen ET wird unabhängig von V_{DA} .

$$k_{ET} = \omega_C \sqrt{\frac{\lambda}{16\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad \text{Gl. 2-9}$$

Der Unterschied zwischen diabatischem und adiabatischem ET läßt sich durch einen "Adiabasieparameter" g ausdrücken, der den Quotienten aus V_{DA}^2 und der Frequenz der langsamsten Kernbewegung ω_C enthält.²

$$g = \frac{2\pi}{\eta} \frac{V_{DA}^2}{\omega_C \lambda} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Auch in Diaden mit geringer elektronischer Kopplung zwischen Donor und Akzeptor kann der ET adiabatisch verlaufen, wenn durch Absenkung der Temperatur die Kernbewegung entlang der Reaktionskoordinate soweit verlangsamt wird, daß sie zum

¹ M. Huber, Dissertation, FU Berlin (1989).

² H. Heitele, *Angew. Chem.* **105**, 378 (1993); H. Heitele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1111 (1993).

geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird, oder wenn die Geschwindigkeit der Lösungsmittelrelaxation klein gegenüber k_{ET} wird.¹

Kühlt man beispielsweise Lösungen von kovalent verknüpften Porphyrin-Chinonen ab, so wird der ET aus dem Singulettzustand derart verlangsamt, daß die Bildung des Donor-Tripletts in Konkurrenz zum Singulett-ET treten kann. An verschiedenen cyclohexylen-verknüpften Diaden und Triaden mit Porphyrin-Donor und Chinon-Akzeptor kann bei tiefen Temperaturen in einer Lösungsmittel-Glasmatrix neben dem Singulett- auch der Triplet-ET nachgewiesen werden.²

¹ Zum Einfluß der Lösungsmittelviskosität auf den Elektronentransfer siehe auch: M. J. Weaver, *Chem. Rev.* **92**, 463 (1992).

² F. Lenzian, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **103**, 1536 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1461 (1991); H. Kurreck, H. Dieks, J. von Gersdorff, J. Sobek, P. Tian, M. Ebersole, K. Möbius, F. Willig, K. Schwarzenburg, H. Levanon, K. Hasharoni, in: "*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*", 159 ff; Zhao Wu Tian (Hrsg.), Academic Publishers, Peking (1993); J. Schlüpmann, F. Lenzian, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1993**, 2853; G. Elger, H. Mößler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius, *Nukleonika* **42**, 296 (1997); G. Elger, H. Kurreck, A. Wiehe, E. Johnen, M. Fuhs, T. Prisner, J. Vrieze, *Acta Chem. Scand.* **51**, 593 (1997); H. Kurreck, G. Elger, J. von Gersdorff, A. Wiehe, K. Möbius, *Appl. Magn. Res.* **14**, 203 (1998).

2.1.3 Freie Elektronentransferenthalpie

2.1.3.1 Rehm-Weller-Gleichung

Die Freie Enthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET} ist näherungsweise für starre, nicht elektronisch gekoppelte Diaden mit punktförmigem Donor und Akzeptor durch die REHM-WELLER-Gleichung beschreibbar. ΔG_{ET} hängt demnach vom ersten Oxidationspotential des Donors $E_{ox}(D/D^+)$, dem ersten Reduktionspotential des Akzeptors $E_{red}(A/A^-)$, dem energetischen Abstand zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Donors $E(S_0 \rightarrow S_1)$, dem Mittelpunktsabstand zwischen Donor und Akzeptor r_{DA} , den Ladungen von Edukten und Produkten sowie der statischen relativen Dielektrizitätskonstante (DEK) des Lösungsmittels ϵ_{st} ab.^{1,2}

$$\Delta G_{ET} = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-) - \frac{(Z_{D^+}Z_{A^-} - Z_D Z_A) \cdot e_0^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{st} r_{DA}} - E(S_0 \rightarrow S_1) \quad \text{Gl. 2-11}$$

Bei neutralen Diaden, in denen nach Lichtanregung ein intramolekularer Transfer eines einzelnen Elektrons stattfindet, vereinfacht sich **Gl. 2-11** zu:

$$\Delta G_{ET} = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-) - \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{st} r_{DA}} - E(S_0 \rightarrow S_1) \quad \text{Gl. 2-12}$$

Die Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor werden nach diesem Modell nicht vom Ladungszustand des Reaktionspartners beeinflusst. **Abbildung 2-5** beschreibt die Terme der REHM-WELLER-Gleichung in einem Energiediagramm.

¹ D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges.* **73**, 834 (1969).

² Der Coulomb-Term in (**Gl. 2-11**) liefert die Energiewerte in J ($1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). In der Literatur wird der Faktor $(4\pi \epsilon_0 \epsilon_{st})$ meist zu ϵ zusammengefaßt.

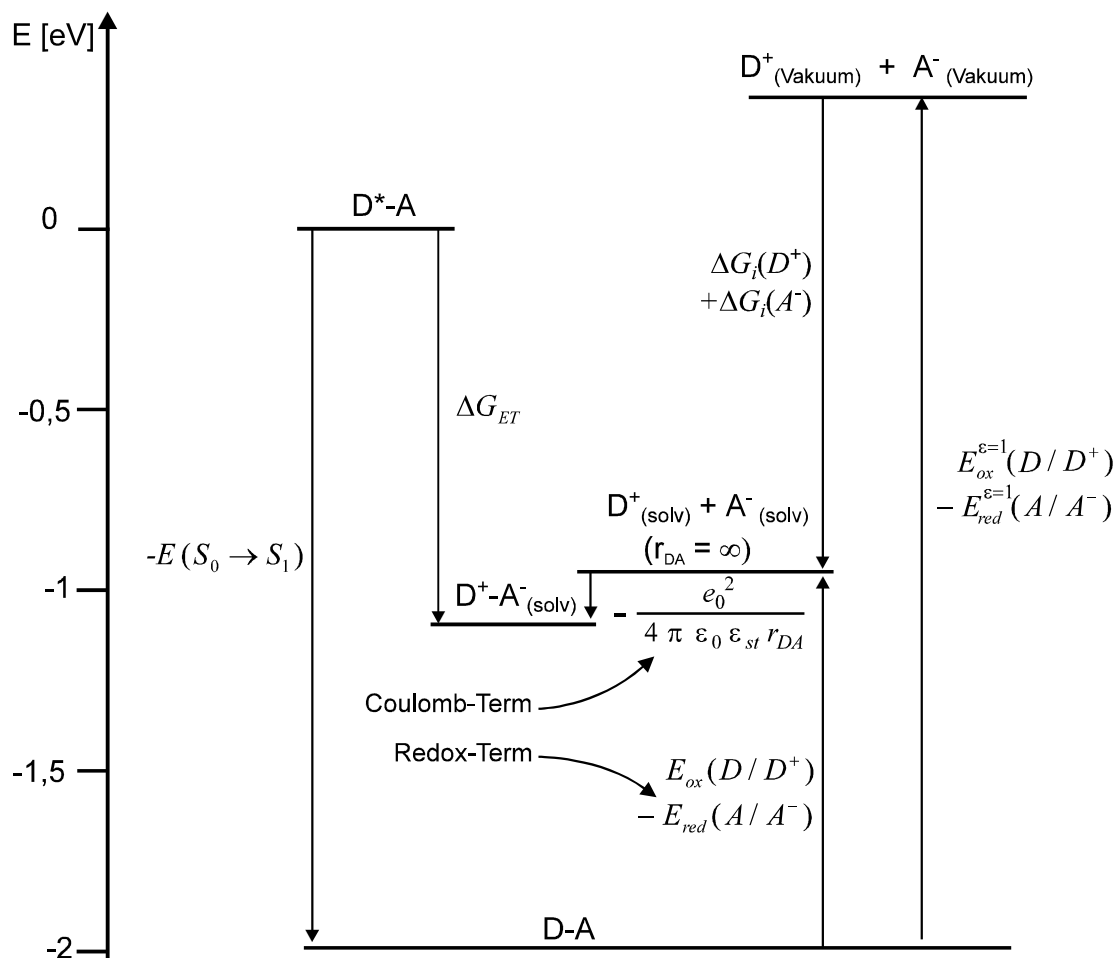


Abbildung 2-5: Energiediagramm zur Rehm-Weller-Gleichung für neutrale Donor-Akzeptor-Diaden in Lösung. Der Nullpunkt wird durch den angeregten Donor- S_1 -Zustand definiert. ΔG_i bezeichnet die Solvatationsenergie des Kations beziehungsweise des Anions.

Der Term $(S_0 \rightarrow S_1)$ ist durch optische Spektroskopie zugänglich. Er ergibt sich aus den Schnittpunkten der energetisch niedrigsten Absorptionsbande und der energetisch höchsten Fluoreszenzbande. Der Redoxterm $E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-)$ läßt sich durch Polarographie oder Cyclovoltammetrie bestimmen. Der Term $-e_0^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}r_{DA})$, auch als COULOMB-, Stabilisierungs- oder Korrekturterm bezeichnet, leitet sich aus der Hauptgleichung der Elektrostatik $F = (q_1 q_2)/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ ab, die die Arbeit der Ladungstrennung beschreibt. Eine hohe relative Dielektrizitätskonstante ϵ_{st} verringert die Arbeit der vollständigen Ladungstrennung durch Abschirmung des Donor-Kations und des Akzeptor-Anions. Die Verwendung der statischen DEK geschieht näherungsweise unter der Annahme, daß ET-Prozesse langsam gegenüber Reorganisationsprozessen des Lösungsmittels ablaufen (diabatischer ET).

Der Abstand r_{DA} zwischen den Zentren von Donor und Akzeptor ist am genauesten durch Röntgenstrukturanalysen zu ermitteln; erfahrungsgemäß liefern jedoch auch Kraftfeldrechnungen (MM^+) den Abstand r_{DA} in guter Näherung, wenn zwischen Donor und Akzeptor eine starre Brücke vorliegt. Die Bestimmung des COULOMB-Terms für Diaden mit flexibler Brücke ist dagegen problematisch, da r_{DA} variieren kann.

2.1.3.2 Abhängigkeit des ΔG_{ET} -Werts von der Polarität des Lösungsmittels

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die ET-Eigenschaften der Diaden sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol untersucht werden. Während es für Redoxpotentiale von Porphyrinen oder Porphyrin-Chinonen in Dichlormethan umfangreiche Literaturwerte gibt, finden sich in der Literatur in reinem Toluol keine entsprechenden Meßwerte, wofür die schlechte Löslichkeit vieler Porphyrine und der meisten Leitsalze in diesem Lösungsmittel verantwortlich ist. ΔG_{ET} muß in diesem Fall anhand der Referenzwerte in Dichlormethan abgeschätzt werden.

Bei einer Änderung der Lösungsmittelpolarität verändert sich sowohl der COULOMB-Term $-e_0^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}r_{DA})$ als auch die Solvatationsenergie ΔG_i , die im Redoxterm der REHM-WELLER-Gleichung enthalten ist (siehe **Abbildung 2-5**).

Der COULOMB-Term $-e_0^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}r_{DA})$ wird in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan oft als vernachlässigbar angesehen,¹ muß jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol ($\epsilon_{ST} = 2.37$) berücksichtigt werden. Für *trans*-cyclohexylenverknüpfte Porphyrin-Chinone mit einem Abstand $r_{DA} = 10.8 \text{ \AA}$ beträgt der COULOMB-Term in Dichlormethan -0.146 eV , in Toluol dagegen -0.563 eV .

Die Änderung der Solvatationsenergie ΔG_i bei der Oxidation oder der Reduktion eines neutralen Moleküls zu einem geladenen Ion läßt sich näherungsweise durch die BORN-Gleichung beschreiben, wenn man ein sphärisches Ion in einem isotropen Dielektrikum zugrunde legt.²

$$\Delta G_i = -\frac{1}{2} \frac{z^2 \cdot e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \text{Gl. 2-13}$$

¹ M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5043 (1984); J. S. Lindsey, J. K. Delany, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3610 (1988); H. A. Staab, G. Voigt, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **125**, 2303 (1992).

² Energie in J (1 eV = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J).

In **Gl. 2-13** bezeichnet r den effektiven Ionenradius, ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante und ϵ die relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.¹ ΔG_i kann für ein einfach geladenes Ion maximal den Wert $(z^2 e_0^2)/(8 \pi \epsilon_0 r)$ annehmen.

Die Anwendbarkeit des BORN-Modells auf ladungstrennte Diaden wird allerdings in mehreren Arbeiten angezweifelt. In einer Arbeit von SCHMIDT et al. kommen die Autoren nach Untersuchungen an einem Porphyrin-Chinon in verschiedenen Lösungsmitteln zu dem Schluß, daß die Abschätzung der Solvatationsenergie nach BORN zu fehlerhaften ΔG_{ET} -Werten führt, wobei der Fehler mit steigender DEK kleiner wird.² Basierend auf Überlegungen von SUPPAN wird zusätzlich ein lösungsmittelunabhängiger Korrekturterm eingeführt, der die ionischen Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor beschreibt.³

Eine weitere Schwäche des BORN-Modells betrifft Diaden mit geringen D-A-Abständen. WELLER weist darauf hin, daß der ladungstrennte Zustand in diesem Fall als ein dipolarer Exciplex in einem Dielektrikum betrachtet werden muß, da sich in sowohl Donor als auch Akzeptor in derselben Solvathülle befinden.^{4,5} Die Solvatationsenergie eines solchen Komplexes wird geringer ausfallen als die Summe der einzelnen Solvatationsenergien von Donor-Kation und Akzeptor-Anion.

Wegen der eingeschränkten Übertragbarkeit des BORN-Modells ist nach **Gl. 2-13** ohne zusätzliche Messungen nur eine Abschätzung der Obergrenze der Solvatationsenergie ΔG_i möglich. Nimmt man für cyclohexylenverknüpfte Porphyrin-Chinone einen effektiven Radius von 5.0 Å an,⁶ so beträgt ΔG_i bei isolierter Oxidation des Donors oder Reduktion des

¹ In diesem Fall kann man ϵ mit der stationären DEK ϵ_{st} gleichsetzen.

² J. A. Schmidt, J.-Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1027 (1989).

³ Die Brücke wird hier als ein Dielektrikum zwischen Donor und Akzeptor aufgefaßt; siehe: P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 509 (1986).

⁴ Die Solvatation eines dipolaren Exciplexes beruht nach dem Kirkwood-Onsager-Modell auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen proportional zu μ^2/ρ^3 . ρ bezeichnet den Äquivalentradius; das Dipolmoment μ beträgt näherungsweise $q \cdot r_{DA}$; siehe: A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **133**, 93 (1982).

⁵ Die Bestimmung der Solvatationsenergie eines Exciplexes kann Messung der Rotverschiebung des Emissionsmaximums erfolgen; siehe: H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* **47**, 1182 (1967).

⁶ In der Arbeit von Schmidt et al. wird für das dort untersuchte Porphyrin-Chinon, das eine etwas größere Ausdehnung als die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Diaden mit Cyclohexylenbrücke besitzt, ein mittlerer Radius von 5.2 Å angenommen.

Akzeptors in Dichlormethan ($\epsilon_{st} = 9.14$) jeweils - 1.28 eV und in Toluol ($\epsilon_{st} = 2.37$) jeweils - 0.83 eV. Ein Wechsel von Dichlormethan zu Toluol würde den Redoxterm $E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-)$ nach dem BORN-Modell um + 0.90 eV erhöhen.

Zusammenfassend gilt, daß sich nach dem BORN-Modell der Redox-Term $E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-)$ und der COULOMB-Term $- e_0^2/(4 \pi \epsilon_0 \epsilon_{st} r_{DA})$ beim Wechsel von Dichlormethan zu Toluol gegenläufig auf ΔG_{ET} auswirken. Bei einem angenommenen effektiven Ionenradius von 5.0 Å für ein *trans*-cyclohexylenverbrücktes Porphyrin-Chinon beträgt $\Delta G_{ET}(\text{Toluol}) - \Delta G_{ET}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ maximal $(0.90 - 0.563 + 0.146)$ eV $\cong + 0.48$ eV. Die nach dem BORN-Modell berechnete Verschiebung von ΔG_{ET} ist als theoretische Obergrenze anzusehen. Mit sinkender Differenz von ϵ_{ST}^{-1} und wachsendem Ionenradius verringert sich die Differenz der ΔG_{ET} -Werte.

2.2 BIOMIMETISCHE ELEKTRONENTRANSFER-VERBINDUNGEN

2.2.1 Biomimetische Elektronentransfer-Verbindungen mit Porphyrin-Donor¹

Der einfachste Möglichkeit zur Synthese von Porphyrin-Chinon-Diaden ist die direkte Verknüpfung von Donor und Akzeptor. Ein von CHAN et al. synthetisiertes, direkt verknüpftes Porphyrin-*p*-Benzochinon (**Abbildung 2-6 a**), zeigt wegen der starken elektronischen Kopplung der π -Systeme von Donor und Akzeptor eine extrem schnelle Ladungstrennung und Rekombination im Sub-Pikosekunden-Bereich.^{2,3}

Eine von CORNIER et al. veröffentlichte Diade mit Anthrachinon-Akzeptor (**Abbildung 2-6 b**) läßt eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels erkennen.⁴ In polaren Lösungsmitteln wird ein schneller ET im ps-Bereich beobachtet, während in Toluol oder Benzol praktisch kein ET nachzuweisen ist. Diese extreme Abhängigkeit des ET vom Lösungsmittel läßt auf einen adiabatischen ET schließen.

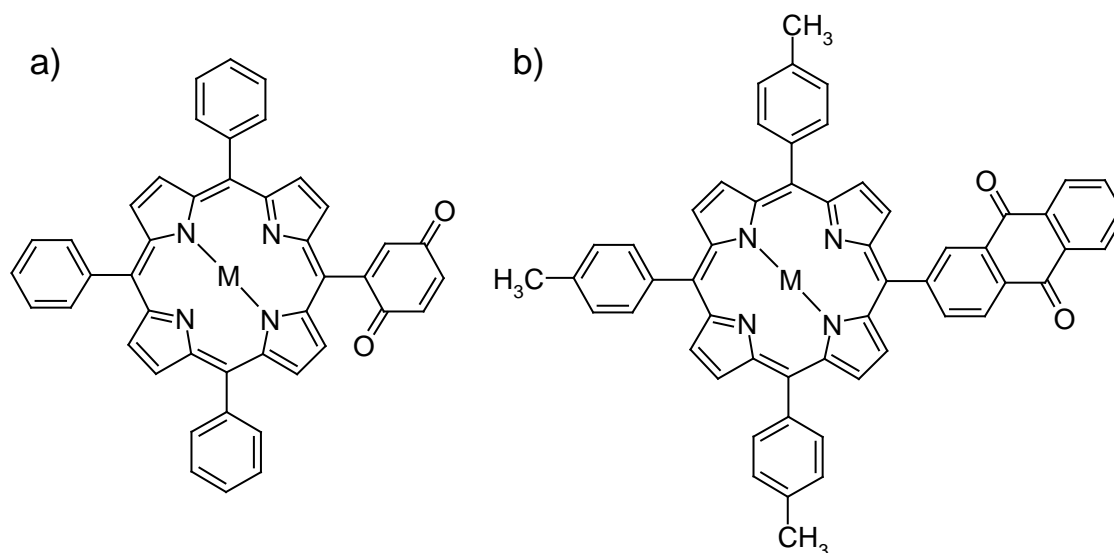


Abbildung 2-6: Beispiele für direkt verknüpfte Diaden: a) Chan et al., b) Cornier et al.

¹ Die folgenden Referenzen stellen eine kleine Auswahl der zahlreichen Übersichtsartikel zu Porphyrin-Chinonen dar: D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **159**, 104 (1991); M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **92**, 435 (1992); D. Gust, T. A. Moore, in: "The Photosynthetic Reaction Center", Bd. 2, Kap. 14, J. Deisenhofer, J. R. Norris (Hrsg.), Academic Press, San Diego (1993); M. R. Wasielewski, *ibid.*, Bd. 2, Kap. 15; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **107**, 929 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 849 (1995).

² A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 707

³ K. Wynne, S. LeCours, C. Galli, M. J. Therien, R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3749 (1995).

⁴ R. A. Cornier, M. P. Posey, W. L. Bell, H. N. Fonda, J. S. Connolly, *Tetrahedron* **45**, 4831 (1989).

Ein diabatischer ET ist dagegen in Verbindungen mit geringer elektronischer Kopplung zu erwarten. Solche Systeme erfordern eine möglichst starre Brücke zwischen Donor und Akzeptor.

Eine aus synthetischer Sicht vergleichsweise leicht zugängliche, starre Brücke ist der Phenylring. Dementsprechend finden sich in der Literatur relativ viele Beispiele für phenylverbrückte Diaden und Triaden.

Ein Beispiel ist das in der Arbeit von SCHMIDT et al. untersuchte Porphyrin-Chinon mit *p*-(N-Methylen)benzoesäureamid-Brücke (**Abbildung 2-7**).¹ Die an diesem System gemessenen ET-Raten in verschiedenen Lösungsmitteln lassen allerdings bei niedriger Dielektrizitätskonstante nicht die nach der MARCUS-Theorie erwartete Korrelation zwischen k_{ET} und den für die verschiedenen Lösungsmittel abgeschätzten ΔG_{ET} -Werten erkennen (siehe auch **Abschnitt 2.1.3.2**).

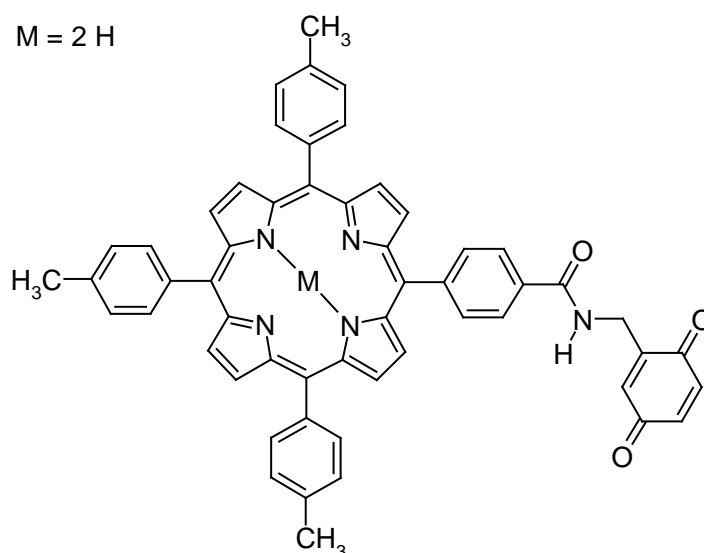


Abbildung 2-7: Diade mit starrer Phenylbrücke (Schmidt et al.)

Bei den von RODRIGUEZ et al. beschriebenen Triaden aus zwei Porphyrin-Donoren mit Phenylbrücke und einem *p*-Benzochinon-Akzeptor läßt sich erste Oxidationspotential des

¹ J. A. Schmidt, J.-Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85**, 1027 (1989).

jeweiligen Porphyrins durch selektiven Einbau von Zn(II) in den zum Chinon proximalen oder den distalen Porphyrinring um etwa 0.2 V absenken.¹

An den proximal metallierten Triaden (**Abbildung 2-8 a**) zeigt sich zwischen dem Zn(II)-Porphyrin und dem Chinon nach Belichtung eine schnelle Ladungstrennung mit anschließender Rekombination innerhalb von 15 ps, gefolgt von einer langsameren Desaktivierung des angeregten Singulett-Zustands der distalen freien Porphyrinbase über 55 - 75 ps. Diese Beobachtung wird von den Autoren als ein Superaustausch über das proximale Metalloporphyrin interpretiert. Bei Anregung der distal metallierten Triaden (**Abbildung 2-8 b**) ist nur der ET von der freien Base zum Chinon und die schnelle Rekombination unterhalb von 15 ps zu erkennen.

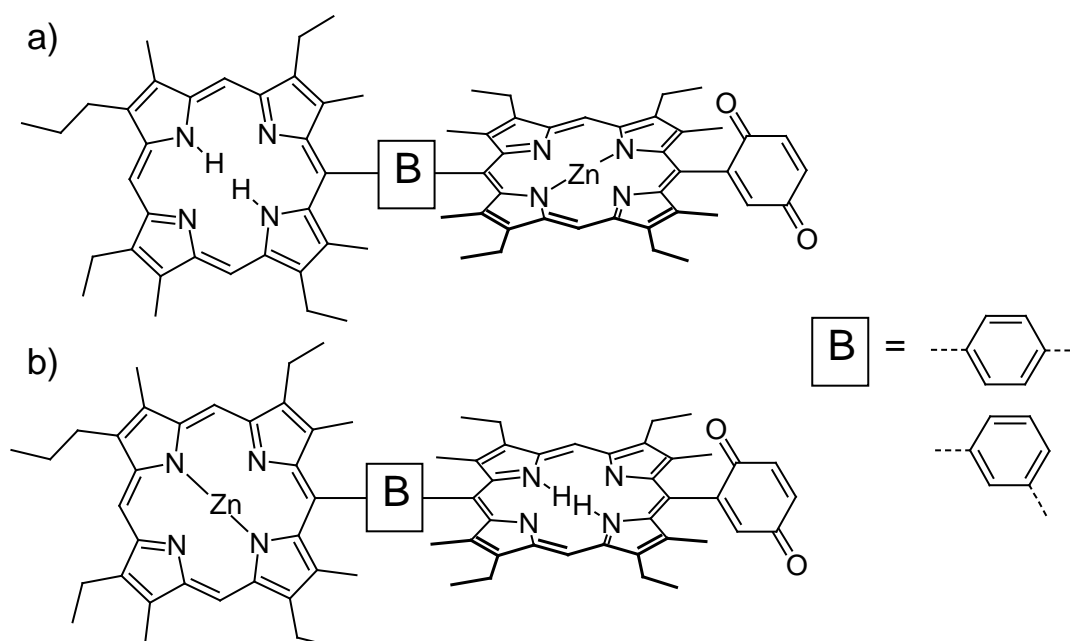


Abbildung 2-8: Triaden mit zwei selektiv metallierten Porphyrinen und einem *p*-Benzochinon (Sessler et al.)

Eine nichtkovalente, aber dennoch starre Verknüpfung zwischen Donor und Akzeptor lässt sich über eine WATSON-CRICK-Basenpaarung realisieren.² Bei der in **Abbildung 2-9** gezeigten Diade von HARRIMANN et al. kann man, bedingt durch den großen Abstand

¹ J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holten, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1652 (1991).

² A. Harrimann, Y. Kubo, J. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 388 (1992).

zwischen Donor und Akzeptor, nur noch eine schwache Fluoreszenzlöschung des Donors feststellen.

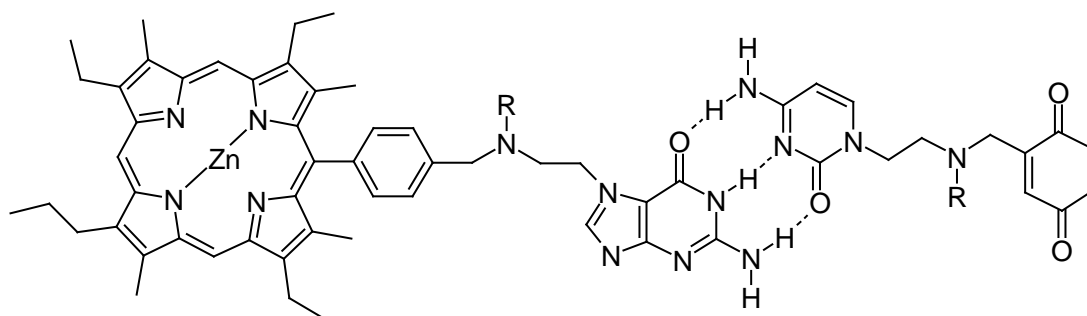


Abbildung 2-9: Starre Verknüpfung von Donor und Akzeptor über eine Watson-Crick-Basenpaarung (Harrimann et al.)¹

Eine starre Alkylbrücke läßt gegenüber einer Arylbrücke eine geringere ET-Rate erwarten, da wegen der energetisch höher liegenden antibindenden Orbitale ein geringerer Superaustausch durch die Brücke stattfinden sollte. So ist bei einigen Diaden und Triaden, die von Mitgliedern der Arbeitsgruppe KURRECK synthetisiert wurden, das Porphyrin über eine starre Cyclohexylenbrücke *cis*- oder *trans*-ständig mit einem Chinon verknüpft (**Abbildung 2-10**).¹ Durch unterschiedliche Substituenten sowohl am Donor als auch am Akzeptor läßt sich das erste Oxidationspotential des Porphyrins in einem Bereich von 0.4 V und das erste Reduktionspotential des chinoiden Akzeptors in einem Bereich von fast 1 V variieren, so daß sich die Abhängigkeit der ET-Rate von ΔG_{ET} in ein- und demselben Lösungsmittel untersuchen läßt.

Während die ET-Raten in Dichlormethan kaum Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Verknüpfung erkennen lassen, variieren sie bei Änderung der Redoxpotentiale zwischen 10^9 und 10^{11} s^{-1} . Diejenigen Porphyrin-Chinone, deren ΔG_{ET} -Wert in der invertierten MARCUS-Region liegen, zeigen einen schnelleren inreamolekularen Elektronentransfer, als nach der klassischen MARCUS-Theorie zu erwarten wäre.

¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897; H. Kurreck, S. Aguirre, S. N. Batchelor, H. Dieks, J. von 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, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 91 (1995); J. Sobek, Dissertation, FU Berlin (1995); H. Szelinski, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *Tetrahedron* **52**, 8497 (1997); A. Wiehe, M. O. Senge, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1951.

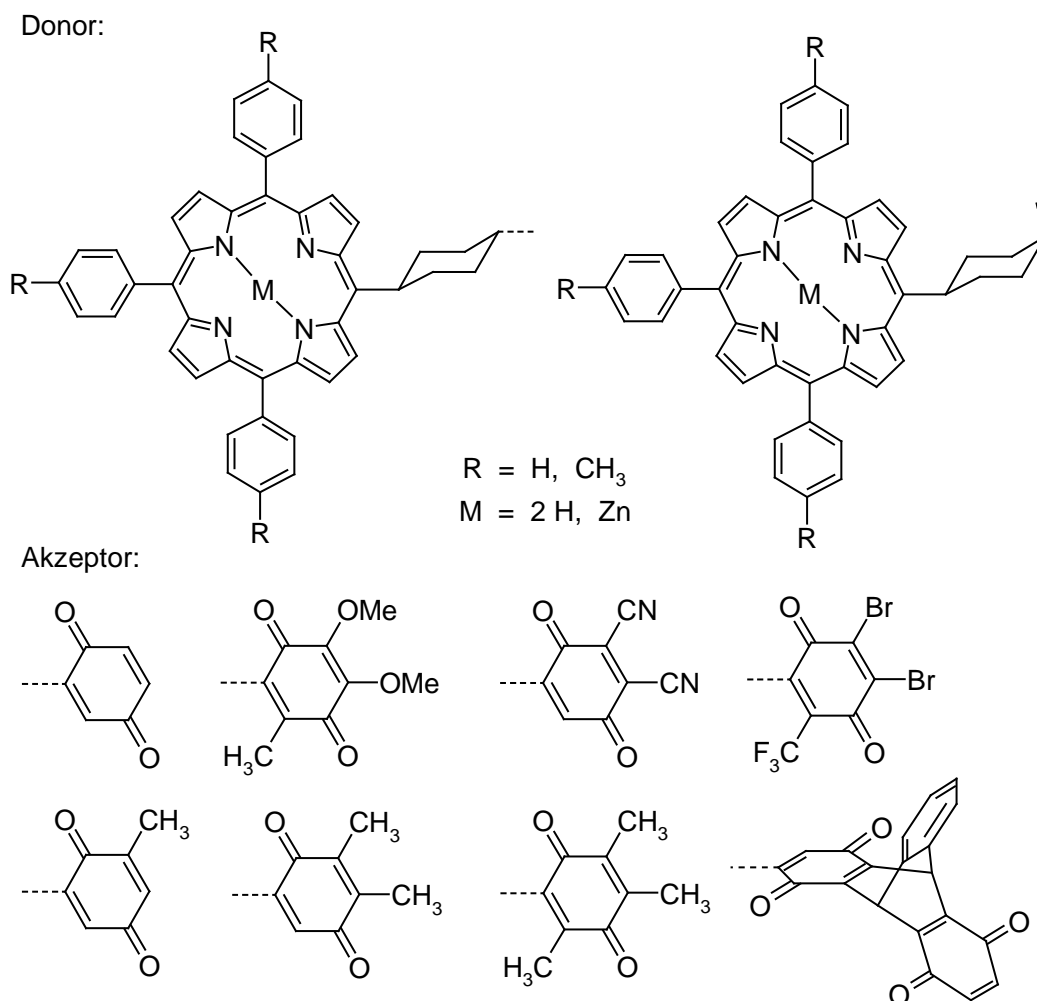


Abbildung 2-10: Kovalent verknüpfte Porphyrin-Chinone mit einer starren Cyclohexylenbrücke (Kurreck et al.)

Mehrere Beispiele für supramolekulare Reaktionen an Porphyrin-Chinonen nach dem Elektronentransfer wurden von Mitgliedern der Arbeitsgruppe KURRECK veröffentlicht. In einem von SUN synthetisierten Porphyrin-Chinon ist der Akzeptor in einen 18-Krone-6-Ether eingebunden.¹ Nach photoinduziertem ET läßt sich die Komplexierung von Natrium-Ionen beobachten (**Abbildung 2-11 a**). Diaden mit Porphyrin-Donor und *o*-Chinon als Akzeptor, die erstmalig von SPECK synthetisiert werden konnten, sind in der Lage, nach dem photoinduzierten ET Alkalimetall- und Ammoniumkationen zu komplexieren (**Abbildung 2-11 b**).²

¹ L. Sun, J. von Gersdorff, J. Sobek, H. Kurreck, *Tetrahedron* **51**, 3535 (1995).

² M. Speck, Dissertation, FU Berlin (1998).

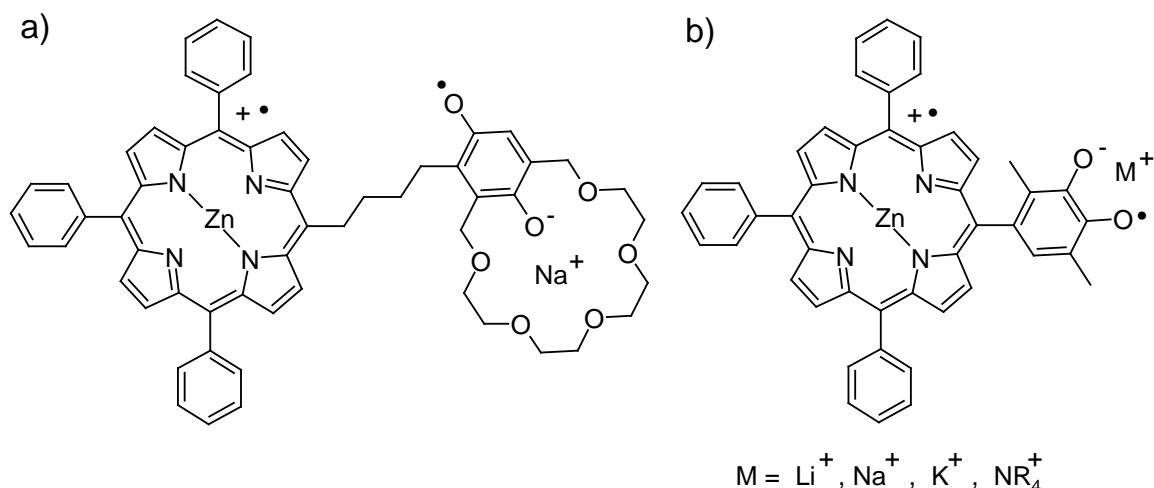


Abbildung 2-11: Komplexierung von Metall-Kationen durch ein Chinon-Anionradikal nach lichtinduziertem ET in Porphyrin-Chinon-Diaden von Sun (a) und Speck (b)

Durch Verknüpfung von Carotinoiden mit Porphyrinen lässt sich der für den ET nutzbare Wellenlängenbereich deutlich erweitern, da nach Lichtanregung des Carotinoids ein Energietransfer zum Porphyrin möglich ist. In **Abbildung 2-12** sind Literaturbeispiele von GUST et al. für verschiedene Triaden¹ und Tetraden² mit einem Porphyrin-Carotinoid als primärem Donor von dargestellt. Auch eine Pentade mit einem Carotinoid, zwei Porphyrin-Donoren und zwei Chinon-Akzeptoren konnte synthetisiert werden.³

Nach Lichtanregung des Porphyrins und ET zum Akzeptor erhält das Porphyrin vom Carotin ein Elektron. Es entsteht ein ladungstrennter Zustand Car⁺-D-A[•], der deutlich langlebiger ist als der ladungstrennte Zustand Car-D⁺-A[•]. Bei den hier vorgestellten Verbindungen

¹ D. Gust, P. Mathis, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, W. R. Lehmann, T. A. Moore, R. V. Bensasson, E. J. Land, C. Chachaty, *Photochem. Photobiol.* **37**, 46 (1983); T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* **307**, 630 (1984).

² D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Harding, L. R. Makings, P. A. Liddell, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, R. V. Bensasson, M. Rougée, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 321 (1988); D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, L. R. Makings, G. S. Seely, X. C. Ma, T. T. Trier, F. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7567 (1988); D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. Seely, P. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S.-J. Lee, F. Gao, *Tetrahedron* **45**, 4867 (1989).

³ D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science* **248**, 199 (1990).

wurden für den ladungstrennten Zustand $\text{Car}^{+\bullet}\text{-D-A}^{\bullet-}$ Quantenausbeuten zwischen 4 % und 30 % erreicht.

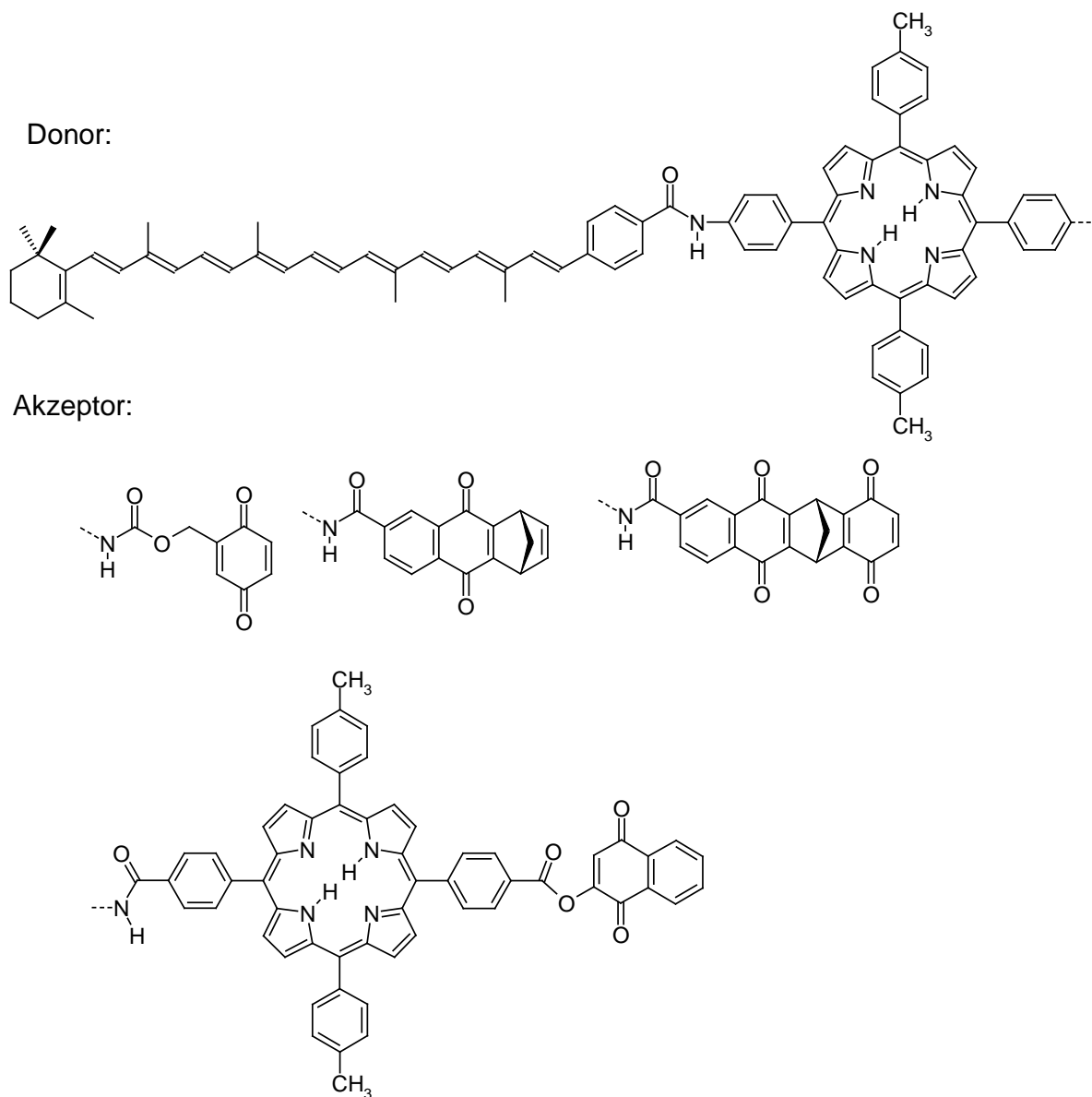


Abbildung 2-12: Beispiele für Triaden und Tetraden mit Carotinoid-Porphyrin-Donor (Gust et al.)

Eine Triade mit einem hydrophilen Akzeptor und einem lipophilen Carotinoid-Porphyrin-Donor kann sich in einer Lipidmembran längs der Lipidmoleküle ausrichten.¹ In Liposom-Vesikeln richtet sich der Carotinoid-Abschnitt dieser Triade zur Membran-Innenseite aus, während sich der Chinon-Abschnitt zur wässrigen Umgebung orientiert (**Abbildung 2-13**).

¹ T. A. Moore, D. Gust, A. L. Moore, R. V. Bensasson, P. Seta, E. Bienvenue, in: "Supramolecular Photochemistry" (Hrsg.: V. Balzani) *NATO ASI Ser. Ser. C*, **214**, 283 (1987).

Nach photoinduzierter Ladungstrennung kann an der Außenseite der Membran eine Reduktion von Substraten durch das Anionradikal von Q_A stattfinden, während an der Innenseite eine Oxidation durch das Carotinoid-Kationradikal möglich ist.

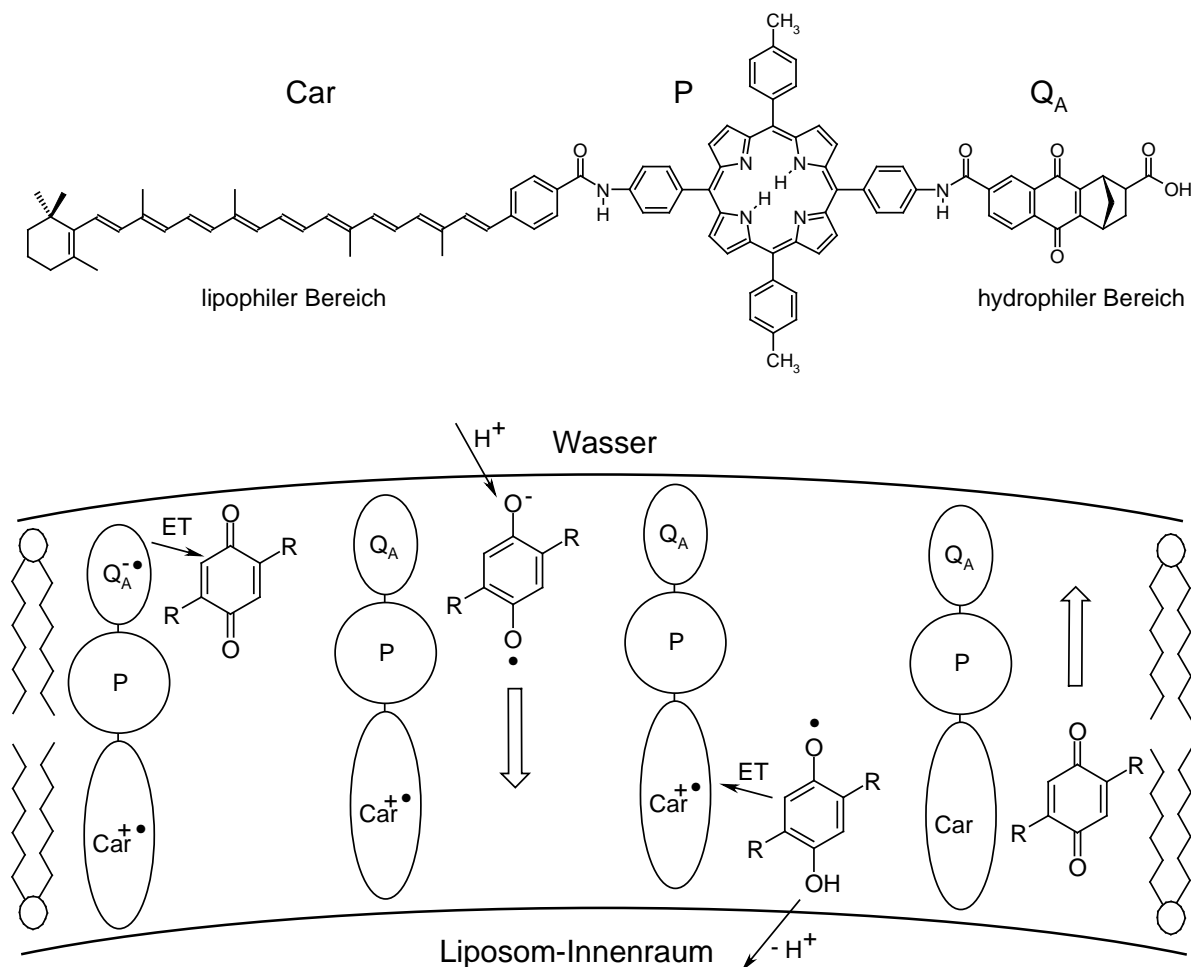


Abbildung 2-13: Lichtinduzierter Protonentransport in den Liposom-Innenraum durch ein Redoxsystem aus einer Carotinoid-Porphyrin-Chinon-Triade und einem beweglichen Chinon (Gust et al.)

Diese räumliche Trennung von Oxidations- und Reduktionsbereich lässt sich ausnutzen, um einen Protonengradienten quer zur Membran zu erzeugen.¹ Ein lipidlösliches Chinon, das in dieser Membran frei beweglich ist, wird nach der photoinduzierten Bildung des ladungsseparierten Zustands $Car^{+\bullet}-P-Q_A^{-\bullet}$ an der Außenseite der Membran zum Anionradikal reduziert. Anschließend übernimmt es ein Proton aus der wässrigen Umgebung und diffundiert als neutrales Semichinon zur Innenseite der Membran. Dort gibt es das Proton an den

¹ G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Huang, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **385**, 239 (1997).

Liposom-Innenraum ab und wird anschließend vom Carotinoid-Kationradikal wieder zum neutralen Chinon oxidiert.

Durch Kopplung dieses Redoxsystems mit ATP-Synthase kann der entstandene Protonengradient zur ATP-Bildung aus ADP genutzt werden.¹ Dieser Vorgang läßt sich bereits als künstliche Photosynthese auffassen.

2.2.2 Biomimetische Modellverbindungen mit Chlorin-Donor

Die aus Pflanzen oder Algen zugänglichen Chlorophyll-Derivate sind aufgrund der sterischen Abschirmung an den β -Pyrrol-Positionen reaktionsträger als *meso*-substituierte Chlorine. Über ihre reaktiven Vinyl- und Propionsäuregruppen lassen sie sich vergleichsweise einfach mit einem Brückenbaustein oder einem Akzeptor verknüpfen.

Eine mit den in **Abbildung 2-12** gezeigten Verbindungen vergleichbare Triade mit einem Pyropheophorbid a als Donor, einem Naphthochinon als Akzeptor sowie einer carotinoider Seitenkette wurde von LIDDELL et al. veröffentlicht. (**Abbildung 2-14**).²

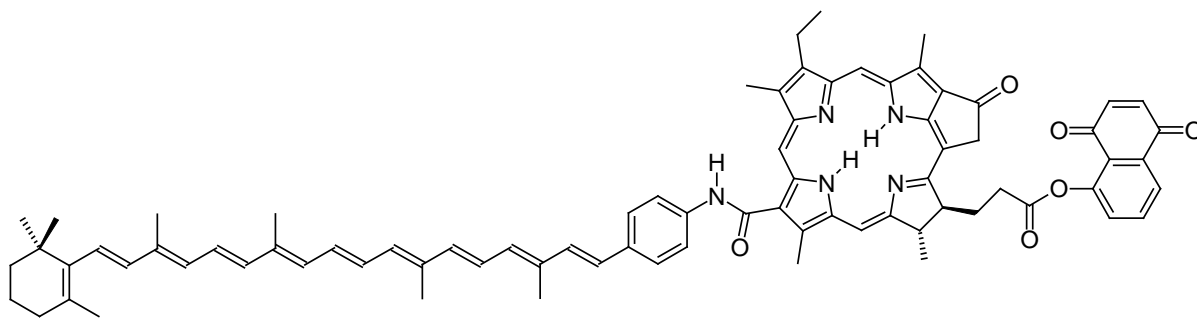


Abbildung 2-14: Carotinoid-Pyropheophorbid-Naphthochinon-Triade (Liddell et al.)

In Arbeiten von WASIELEWSKI et al. werden Diaden und Triaden mit einem Chlorophyllid als primärem Donor vorgestellt (**Abbildung 2-15**).³ Die als Akzeptor eingesetzten Triptycen-

¹ G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **392**, 479 (1998).

² P. A. Liddell, D. Barrett, L. R. Makings, P. J. Pessiki, D. Gust, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5350 (1986).

³ M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, W. A. Svec, in: "*Supramolecular Photochemistry*", S. 225, V. Balzani (Hrsg.), D. Reidel (1988); M. R. Wasielewski, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38**, 127 (1995).

chinone sind in den hier gezeigten Beispielen entweder über eine β -Pyrrol-Position mit dem primären Donor oder über eine *meso*-Position mit einer Porphyrinbrücke verbunden. Anders als bei den meisten veröffentlichten Chlorin-Chinonen sind für diese Verbindungen auch Literaturdaten aus optischen und EPR-spektroskopischen Untersuchungen verfügbar.

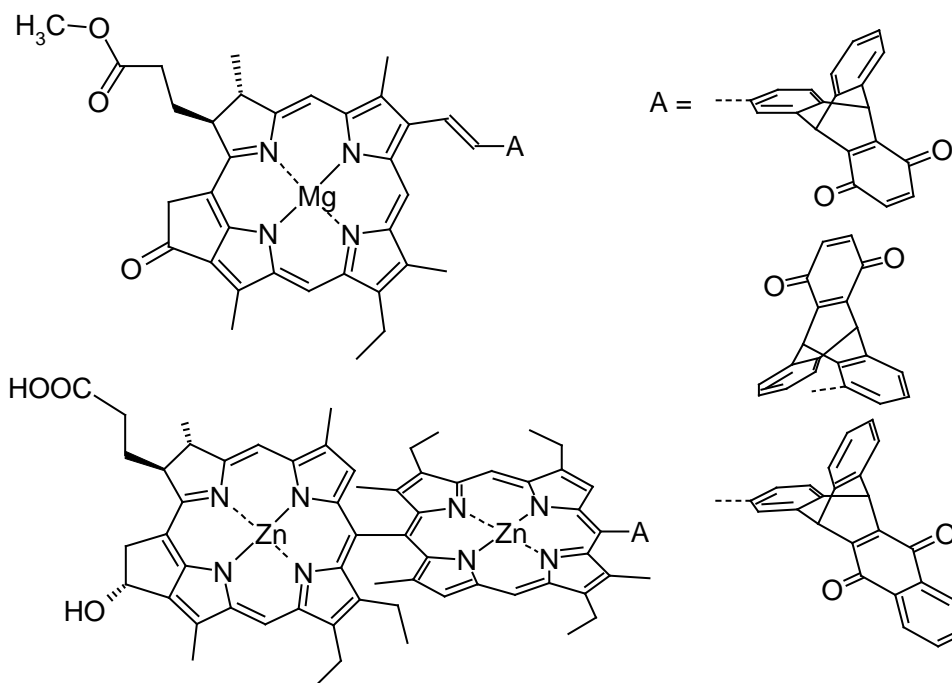


Abbildung 2-15: Diaden und Triaden mit einem Chlorophyllid-Donor und einem Triptycenchinon-Akzeptor (Wasielewski et al.)

Die erste Erwähnung einer erfolgreichen Synthese von Diaden mit einem *meso*-substituierten Chlorin als Donor und einem Chinon als Akzeptor aus einem entsprechenden Porphyrin-Chinon findet sich in einer Arbeit von LINDSEY et al. (**Abbildung 2-16**).¹ Hierbei wird Pyrrol mit einem Benzaldehyd-Derivat kondensiert, das in Position 2 eine flexible Brücke enthält. Durch Verknüpfung von *p*-Benzochinon mit allen vier Brückenenden entsteht ein cofaciales Porphyrin-Chinon. Nach Hydrierung des Porphyrins und selektiver Oxidation des Chinons erhält man zwei Chlorin-Chinone, die sich in der Orientierung des Chinons zu den Chlorin-N-H-Bindungen unterscheiden.²

¹ J. S. Lindsey, J. K. Delany, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3610 (1988).

² Die Autoren weisen allerdings darauf hin, daß man wegen der flexiblen Brücken nicht von einer parallelen beziehungsweise senkrechten Orientierung dieser beiden Achsen ausgehen kann.

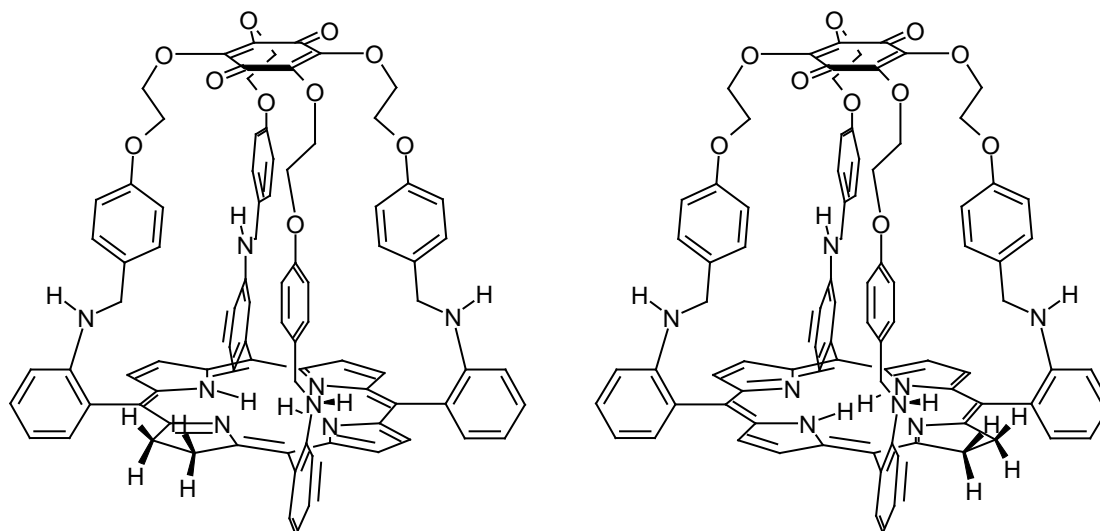


Abbildung 2-16: Cofacial angeordnete Chlorin-Chinone mit flexiblen Brücken (Lindsey et al.)

In einer Arbeit von ABEL und MONTFORTS wird ein funktionalisiertes Pyrrol über die β -Positionen mit einem geschützten Napthohydrochinon-Cyclopentadien-Addukt verknüpft.¹ Durch Kondensation dieses Monopyrrols mit einem Tricyclus, der bereits einen reduzierten Pyrrolring enthält, entsteht das vergleichsweise oxidationsunempfindliche Chloringerüst. Nach Abspalten der Schutzgruppen und Oxidation des Hydrochinons durch Luftsauerstoff liegt ein anneliertes Chlorin mit einer starren Brücke und einem Naphthochinon-Akzeptor vor.

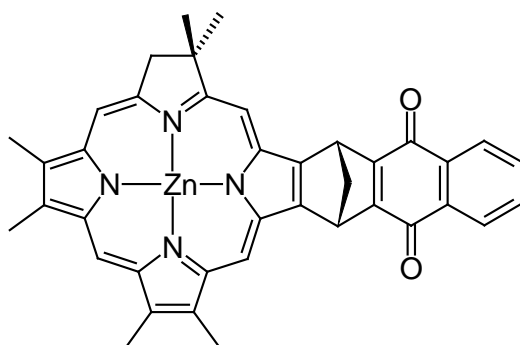


Abbildung 2-17: Chlorin-Chinon-Diade mit Verknüpfung des Akzeptors über zwei β -Pyrrol-Positionen (Abel und Montforts)

¹ Y. Abel, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **38**, 1745 (1997).

2.3 LITERATUR ZUM ALLGEMEINEN TEIL

- Y. Abel, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **38**, 1745 (1997).
- H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* **47**, 1182 (1967).
- B. Brunshwig, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7568 (1978).
- A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 707.
- G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **90**, 3673 (1986).
- R. A. Cornier, M. P. Posey, W. L. Bell, H. N. Fonda, J. S. Connolly, *Tetrahedron* **45**, 4831 (1989).
- G. Elger, H. Mößler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius, *Nukleonika* **42**, 296 (1997).
- G. Elger, H. Kurreck, A. Wiehe, E. Johnen, M. Fuhs, T. Prisner, J. Vrieze, *Acta Chem. Scand.* **51**, 593 (1997).
- J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.
- D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **159**, 104 (1991).
- D. Gust, T. A. Moore, in: "*The Photosynthetic Reaction Center*", Bd. 2, Kap. 14, J. Deisenhofer, J. R. Norris (Hrsg.), Academic Press, San Diego (1993).
- D. Gust, P. Mathis, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, W. R. Lehmann, T. A. Moore, R. V. Bensasson, E. J. Land, C. Chachaty, *Photochem. Photobiol.* **37**, 46 (1983).
- D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Harding, L. R. Makings, P. A. Liddell, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, R. V. Bensasson, M. Rougée, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 321 (1988).
- D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, L. R. Makings, G. S. Seely, X. C. Ma, T. T. Trier, F. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7567 (1988).
- D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. Seely, P. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S.-J. Lee, F. Gao, *Tetrahedron* **45**, 4867 (1989).
- D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science* **248**, 199 (1990).
- M. Huber, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **107**, 929-947 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 849 (1995).
- A. Harrimann, Y. Kubo, J. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 388 (1992).
- H. Heitele, *Angew. Chem.* **105**, 378 (1993); H. Heitele, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32**, 1111 (1993).

- M. Huber, Dissertation, FU Berlin (1989).
- G. J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **156**, 21 (1990).
- H. Kurreck, H. Dieks, J. von Gersdorff, J. Sobek, P. Tian, M. Ebersole, K. Möbius, F. Willig, K. Schwarzenburg, H. Levanon, K. Hasharoni, in: "*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*", 159 ff.; Zhao Wu Tian (Hrsg.), Academic Publishers, Peking (1993).
- H. Kurreck, G. Elger, J. von Gersdorff, A. Wiehe, K. Möbius, *Appl. Magn. Res.* **14**, 203 (1998).
- H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **107**, 929 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 849 (1995).
- H. Kurreck, S. Aguirre, S. N. Batchelor, H. Dieks, J. von 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, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 91 (1995).
- S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4043 (1983).
- F. Lenzian, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **103**, 1536 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1461 (1991).
- P. A. Liddell, D. Barrett, L. R. Makings, P. J. Pessiki, D. Gust, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5350-5352 (1986).
- J. S. Lindsey, J. K. Delany, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3610 (1988).
- J. S. Lindsey, J. K. Delany, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3610-3621 (1988).
- R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **105**, 1161 (1993).
- R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 471 (1988).
- R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 13 (1988).
- R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 979 (1956).
- R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965).
- R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).
- T. A. Moore, D. Gust, A. L. Moore, R. V. Bensasson, P. Seta, E. Bienvenue, in: "*Supramolecular Photochemistry*" (Hrsg.: V. Balzani) *NATO ASI Ser. Ser. C*, **214**, 283 (1987).

- T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* **307**, 630 (1984).
- K. Otah, G. L. Closs, K. Morokuma, N. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1319 (1986).
- D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges.* **73**, 834 (1969).
- J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holten, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1652 (1991).
- J. Schlüpmann, F. Lenzian, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1993**, 2853.
- J. A. Schmidt, J.-Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1027-1041 (1989).
- R. Silby, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* **42**, 733 (1965).
- R. Silby, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* **43**, 2925 (1965).
- J. Sobek, Dissertation, FU Berlin (1995).
- M. Speck, Dissertation, FU Berlin (1998).
- H. A. Staab, G. Voigt, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **125**, 2303 (1992).
- G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Huang, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **385**, 239 (1997).
- G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **392**, 479 (1998).
- L. Sun, J. von Gersdorff, J. Sobek, H. Kurreck, *Tetrahedron* **51**, 3535 (1995).
- P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 509 (1986).
- H. Szelinski, Dissertation, FU Berlin (1997).
- H. Szelinski, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *Tetrahedron* **52**, 8497 (1997).
- J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **63**, 4358 (1973).
- M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **92**, 435 (1992).
- M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, W. A. Svec, in: "*Supramolecular Photochemistry*", S. 225, V. Balzani (Hrsg.), D. Reidel (1988).
- M. R. Wasielewski, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38**, 127 (1995).
- M. R. Wasielewski, in: "*The Photosynthetic Reaction Center*", Bd. 2, Kap. 15, J. Deisenhofer, J. R. Norris (Hrsg.), Academic Press, San Diego (1993).
- M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek, *Tetrahedron* **45**, 4785 (1989).

- M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5043 (1984).
- M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5562 (1985).
- M. J. Weaver, *Chem. Rev.* **92**, 463 (1992).
- A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **133**, 93 (1982).
- A. Wiehe, M. O. Senge, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1951.
- K. Wynne, S. LeCours, C. Galli, M. J. Therien, R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3749 (1995).