

## 4.4 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

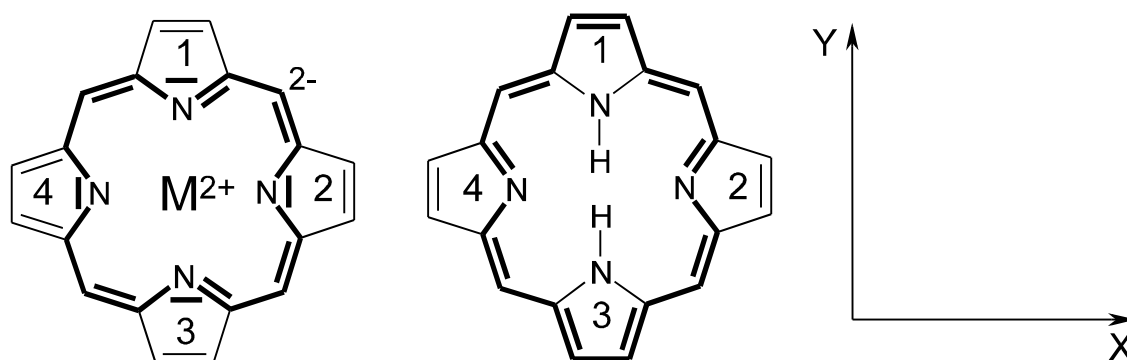
### 4.4.1 Vier-Orbital-Modell nach Gouterman

Hückel-MO-Rechnungen liefern für ein  $D_{4h}$ -symmetrisches Metalloporphyrin jeweils zwei energiegleiche HOMO- und zwei LUMO-Orbitale. Aufbauend auf diesem Hückel-Modell wurde von GOUTERMAN das vergleichsweise anschauliche Vier-Orbital-Modell entwickelt, das qualitativ die Aufspaltung und die Intensitätsverteilung der Q- und B-Banden von Porphyrinen und Hydroporphyrinen erklärt.<sup>1, 2</sup>

#### 4.4.1.1 Porphyrine

Da es ein Ziel dieser Arbeit war, die Elektronentransfereigenschaften von kovalent verknüpften Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinonen mit den analogen Porphyrin-Chinonen zu vergleichen, muß an dieser Stelle zunächst das Porphyrinspektrum diskutiert werden.

Das GOUTERMAN-Modell beschreibt ein Metalloporphyrin als ein cyclisch konjugiertes 16 Zentren-System mit 18  $\pi$ -Elektronen, während sich in freien Porphyrinbasen ein 18-Zentren-System mit 18  $\pi$ -Elektronen formulieren läßt.<sup>3, 4</sup>



**Abbildung 4-45:** Modell des cyclischen Polyens, angewandt auf ein Metalloporphyrin und auf die freie Base

Nach diesem Modell besitzen in einem Metalloporphyrin die höchsten gefüllten Orbitale  $b_1$  und  $b_2$  die Symmetrie  $a_{2u}$  beziehungsweise  $a_{1u}$  mit jeweils vier Knoten. Die niedrigsten

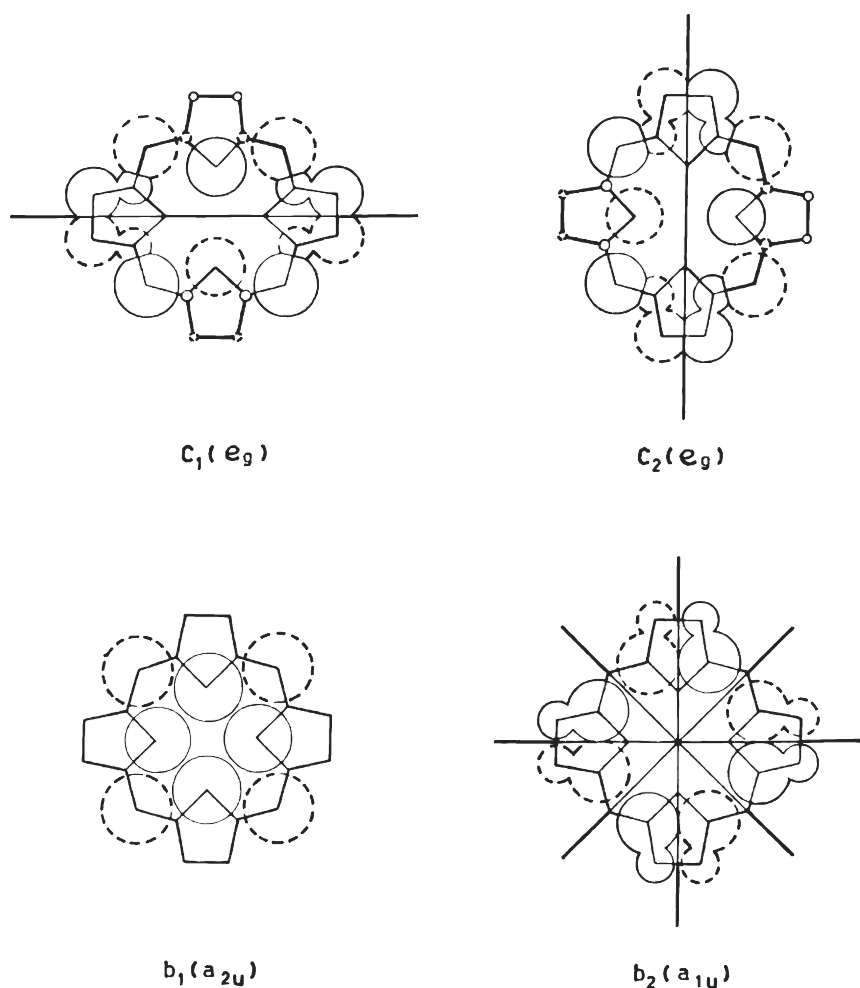
<sup>1</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).

<sup>2</sup> M. Gouterman, "The Porphyrins", Bd. 3, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

<sup>3</sup> W. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **22**, 320 (1954); W. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **22**, 1820 (1954).

<sup>4</sup> M. K. Czyrański, T. M. Krygowski, M. Wisorowski, M. J. R. van Eikema Hommes, P. v. Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **110**, 187 (1998).

unbesetzten Orbitale  $c_1$  und  $c_2$  haben im Metalloporphyrin jeweils die Symmetrie  $e_g$  und besitzen jeweils fünf Knoten.



**Abbildung 4-46:** MO-Berechnung von HOMO ( $b_1, b_2$ ) und LUMO ( $c_1, c_2$ ) im Porphin (Abbildung aus Ref. 1)

Die Spektren der als Referenzverbindungen eingesetzten Tetraphenylverbindungen **TPP** und **ZnTPP** lassen sich mit Hilfe des von GOUTERMAN abgeleiteten Vier-Orbital-Schemas interpretieren. Im Spektrum erkennt man neben den jeweiligen (0-0)-Übergängen aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand weitere Banden, die aus Übergängen (0-1), (0-2) oder höhere in zusätzlich schwingungsangeregte Zustände resultieren (**Abbildung 4-47**).

<sup>1</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spektrosc.* **6**, 138 (1961).

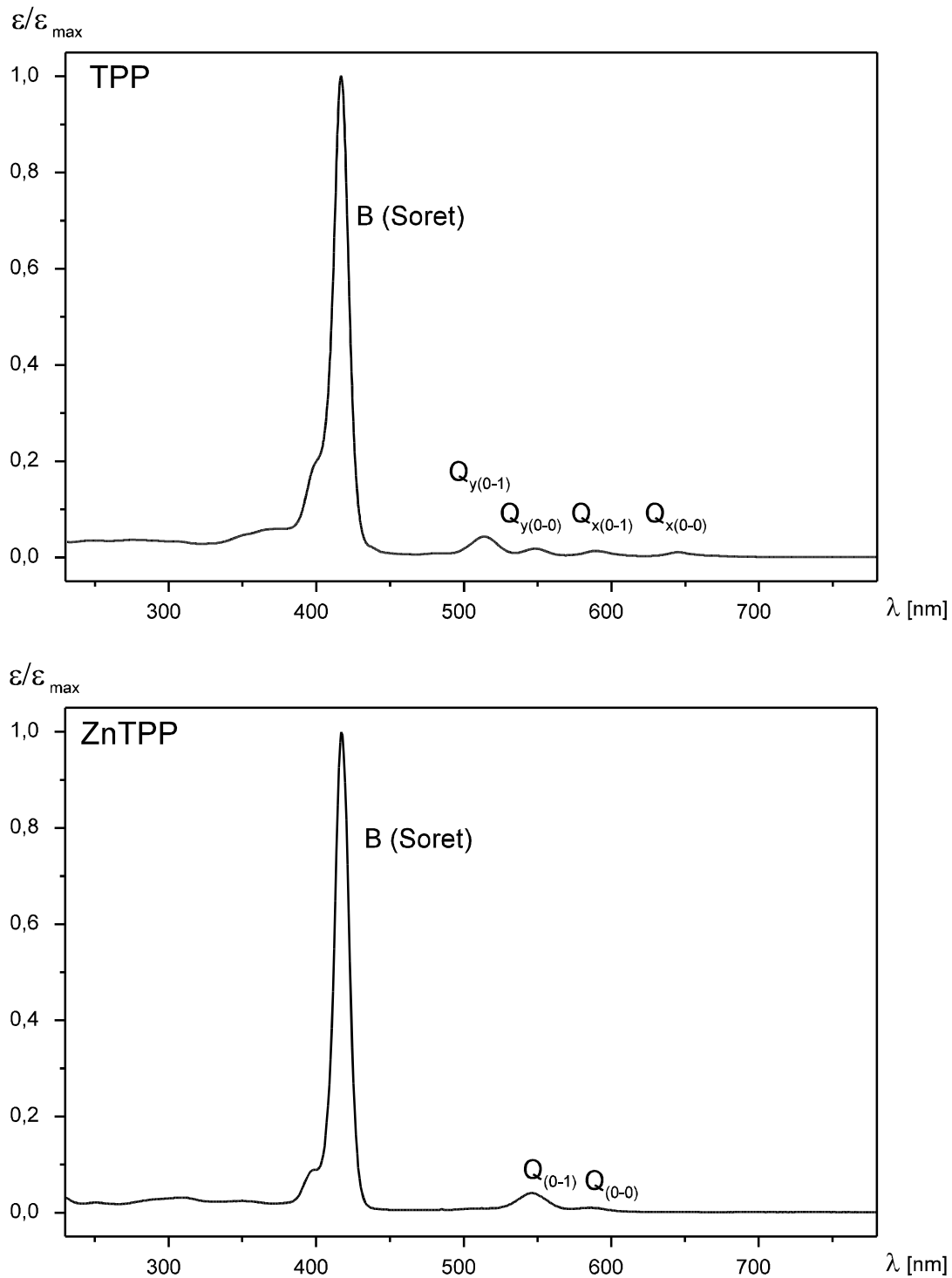
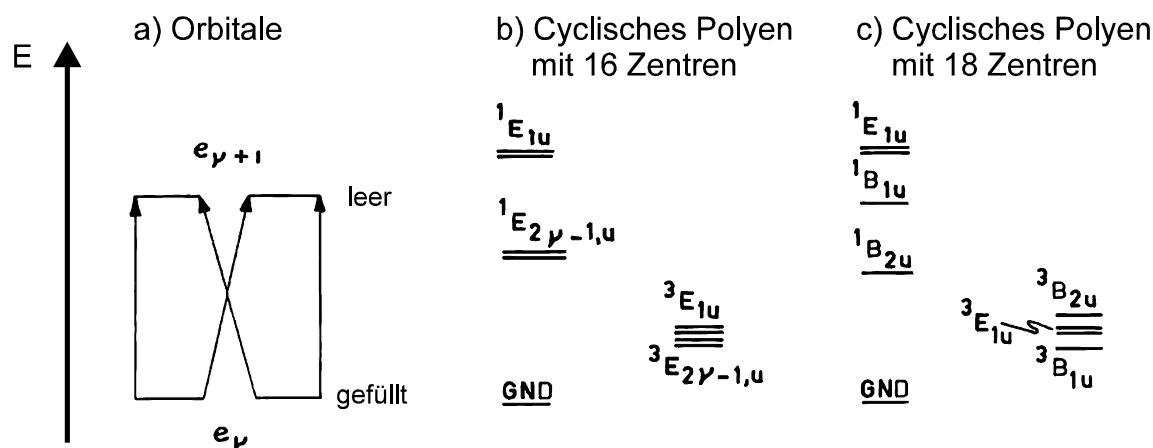


Abbildung 4-47: UV-VIS-Spektren von **TPP** und **ZnTPP** in Dichlormethan mit Zuordnung der Banden

MO-Rechnungen am Modell des cyclischen Polyens ergeben sowohl für 16 als auch für 18 Zentren, daß die Übergänge aus dem  $b_1$ -Zustand ( $b_1 \rightarrow c_1$  und  $b_1 \rightarrow c_2$ ) den energetisch höherliegenden B-Banden des Porphyrins zuzuordnen sind, die Übergänge aus dem Orbital  $b_2$  ( $b_2 \rightarrow c_1$  und  $b_2 \rightarrow c_2$ ) dagegen den längerwelligen Q-Banden. Dieser Unterschied beim Übergang in den angeregten Zustand läßt sich durch die unterschiedliche Symmetrie der nach

dem Übergang einfach besetzten Orbitale  $b_1$  beziehungsweise  $b_2$  und der daraus resultierenden unterschiedlich starken elektronischen Wechselwirkung mit einem nun einfach besetzten Orbital  $c_1$  oder  $c_2$  erklären.



**Abbildung 4-48:** a) MO-Berechnung der Energie von HOMO und LUMO des Porphyrins im Grundzustand; b) Energie der angeregten Singulett- und Triplettzustände für ein 16-gliedriges  $\pi$ -System (Metalloporphyrin); c) für ein 18-gliedriges  $\pi$ -System (Freie Base); (GND = Grundzustand; Abbildung aus Ref. 1)

Die Intensitäten der Q-Banden liegen hierbei weit unter denen der B-Banden. Dies läßt sich damit begründen, daß die Übergänge im Metalloporphyrin zufälligerweise in entarteten Paaren erfolgen, die Banden  $Q_x$  und  $Q_y$  sowie  $B_x$  und  $B_y$  also jeweils energiegleich sind. Der gleichzeitige Übergang von  $b_1$  nach  $c_1$  und  $c_2$  ist hierbei erlaubt, während der gleichzeitige Übergang von  $b_2$  nach  $c_1$  und  $c_2$  aus Symmetriegründen verboten ist.

In Störungsrechnungen läßt sich die Bandenintensität für den Übergang in die Zustände  $Q_x$  und  $Q_y$  in Abhängigkeit von der Energielücke  $\Delta$  zwischen den erlaubten B-Banden und den verbotenen Q-Banden sowie aus den Orbitalenergien  $E$  errechnen:

$$\lambda_x = \left[ \{E(c_2) - E(b_1)\} - \{E(c_1) - E(b_2)\} \right] / 2\Delta_i \quad \text{Gl. 4-24}$$

$$\lambda_y = \left[ \{E(c_1) - E(b_1)\} - \{E(c_2) - E(b_2)\} \right] / 2\Delta_i \quad \text{Gl. 4-25}$$

<sup>1</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spektros.* **6**, 138 (1961).

$$Q_x = Q_x^0 + \lambda_x \cdot B_x^0; \quad Q_y = Q_y^0 + \lambda_y \cdot B_y^0 \quad \text{Gl. 4-26}$$

Wenn die Bildung der Zustände  $Q_x$  und  $Q_y$  bei Entartung von  $b_1$  und  $b_2$  sowie  $c_1$  und  $c_2$  verboten ist ( $Q_x^0$  und  $Q_y^0 = 0$ ), werden die Intensitäten der  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Banden bei Aufhebung der Entartung proportional zu  $\lambda_x^2$  beziehungsweise zu  $\lambda_y^2$ . Generell gilt, je größer die Differenz der Orbitalenergien von  $b_1$  und  $b_2$ , desto intensiver wird der Q-Übergang.

Der Einfluß eines zentralen Metallatoms auf das optische Spektrum des Porphyrins resultiert aus der Konjugation seiner p-Orbitals mit den  $\pi$ -Orbitalen des Ringes. Lediglich das  $b_1$ -Orbital mit  $a_{2u}$ -Symmetrie wird vom Metall beeinflusst, da es an dieser Stelle Elektronendichte besitzt. Je elektropositiver das Metallatom ist, desto höher liegt also die Energie des Orbitals  $b_1$ . Dies hat zur Folge, daß sich die Banden der Übergänge aus dem Orbital  $b_1$  mit steigender Elektropositivität des Metallatoms bathochrom verschieben und gleichzeitig intensivieren.

Das Modell eines cyclischen Polyens erklärt auch die Aufspaltung der Q-Banden in den freien Porphyrinbasen. **Abbildung 4-45** zeigt, daß die zwei gegenüberstehenden N-H-Atome parallel zur Y-Achse ein 18-gliedriges Ringsystem stabilisieren.

Orbital  $c_1$  besitzt Elektronendichte an den Stickstoffatomen N-1 und N-3,  $c_2$  dagegen nur an N-2 und N-4. Da N-2 und N-4 die Protonen tragen, erniedrigt sich die Energie von  $c_2$  relativ zu  $c_1$ . Die Übergänge sind bezüglich der X- und der Y-Achse zueinander nicht mehr äquivalent. Die Orbitalenergie von  $b_1$  liegt in unsubstituiertem Porphin etwas niedriger als die Energie von  $b_2$ . Sowohl der  $Q_x$ - als auch der  $Q_y$ -Übergang werden bei Verlust der Entartung von  $b_1$  und  $b_2$  erlaubt.

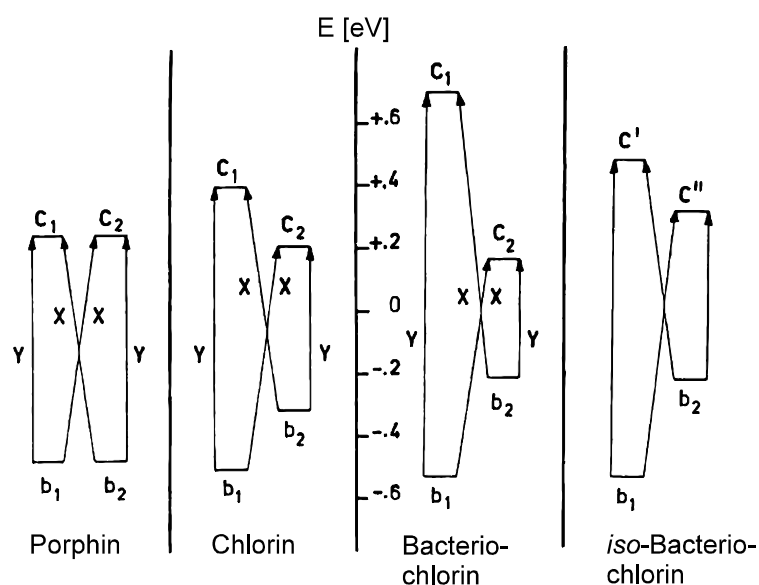
MO-Rechnungen ergeben für dieses Ringsystem eine deutliche Aufspaltung der Banden  $Q_x$  und  $Q_y$ . Wenn die H-H-Achse in X-Richtung liegt, dann ist die  $Q_x$ -Bande die energetisch niedrigere. Die Bandenintensität ist für  $Q_y$  deutlich größer als für  $Q_x$ . Damit entspricht das Spektrum der freien Base dem Phyllo-Typ.

Bei Einführung von +I-Substituenten an Positionen, an denen  $b_2$  eine hohe und  $b_1$  eine geringe Elektronendichte besitzt (z. B. in Octaethylporphyrin), erhöht sich die Energiedifferenz zwischen  $b_1$  und  $b_2$ . Hierdurch steigt die Intensität der  $Q_x$ -Banden, so daß das Spektrum der freien Base nun dem Etio-Typ entspricht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zu Substituenteneffekten an *meso*-Positionen siehe: M. Meot-Ner, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5107 (1975).

#### 4.4.1.2 Chlorine und Bacteriochlorine

Reduziert man ein Porphyrin am Ring 4 zum Chlorin, so nehmen die reduzierten Positionen nicht mehr an der Konjugation teil. Die Orbitale  $b_1$  und  $c_2$  haben an diesen Positionen geringe Elektronendichte, während  $b_2$  und  $c_1$  dort größere Elektronendichte besitzen. Die Reduktion verringert nun den Aufenthaltsraum der Elektronen der beiden letztgenannten Orbitale und erhöht somit deren Energie. Dies gilt in noch stärkerem Maße für eine weitere Reduktion am gegenüberliegenden Ring 2 zum Bacteriochlorin:



**Abbildung 4-49:** Aufhebung der Entartung von HOMO und LUMO des Porphyrins bei Reduktion zum Chlorin und zu den Tetrahydroporphyrinen (Abbildung aus Ref. 1)

Die beiden X-polarisierten Übergänge sind im Metallochlorin fast energiegelich. Daraus folgt wie beim Porphyrin eine Kombination von intensiven  $B_x$ - und schwachen  $Q_x$ -Banden. Allerdings spalten sich die Y-Banden  $Q_y$  und  $B_y$  viel weiter auf als das entsprechende X-polarisierte Bandenpaar, so daß die Intensität der  $Q_y$ -Bande stark zunimmt.

In den freien Basen der Chlorine und Bacteriochlorine liegt die H-H-Achse parallel zur reduzierten Bindung und zur Y-Achse. Diese Störung des cyclischen Polyens erniedrigt die Energie von  $Q_y$  und erhöht die Energie von  $Q_x$ . Die verstärkte Aufspaltung der  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Banden ist auch im direkten Vergleich zwischen den Absorptionsspektren von **TPC** und **ZnTPC** zu erkennen (**Abbildung 4-50**).

<sup>1</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spektros.* **6**, 138 (1961).

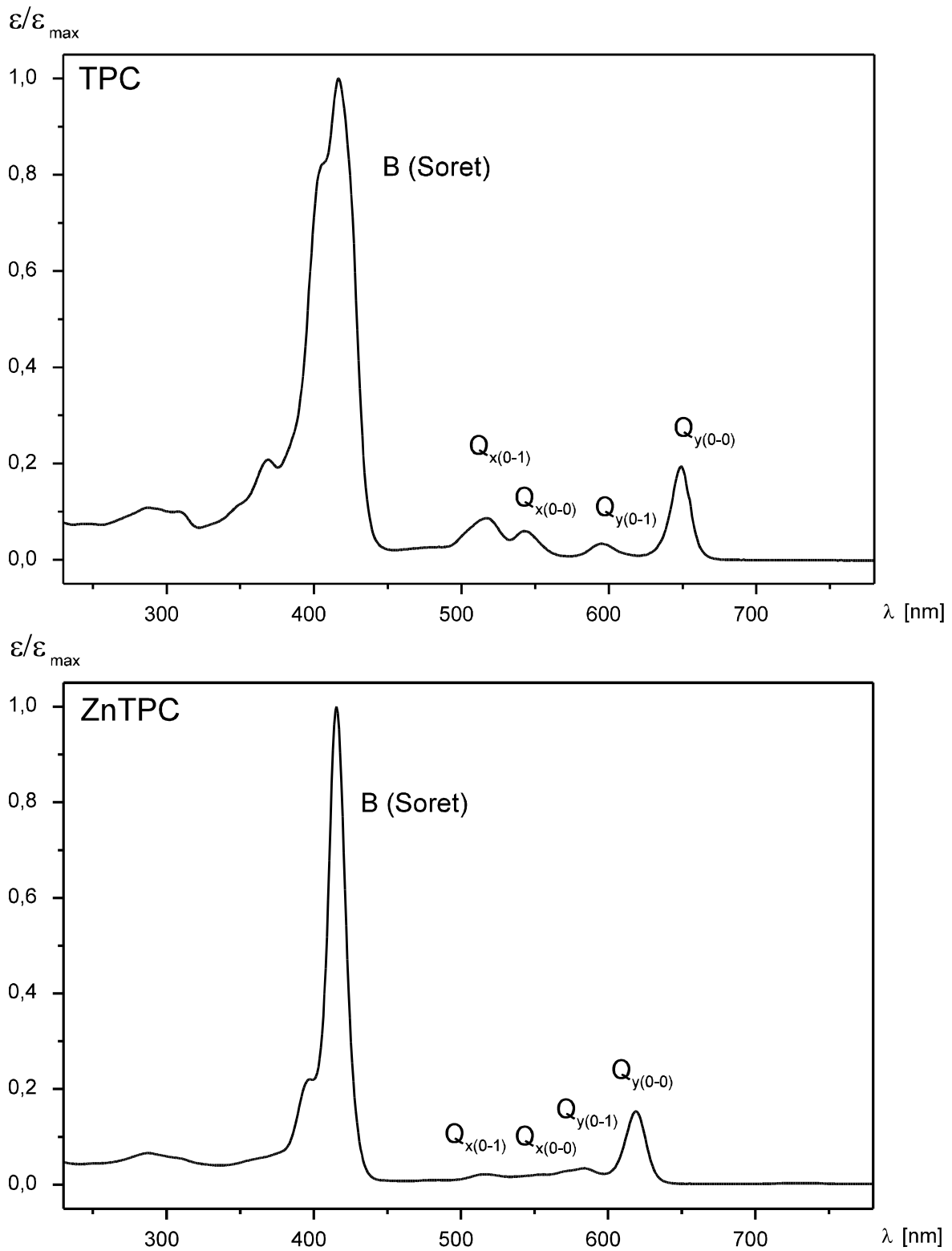
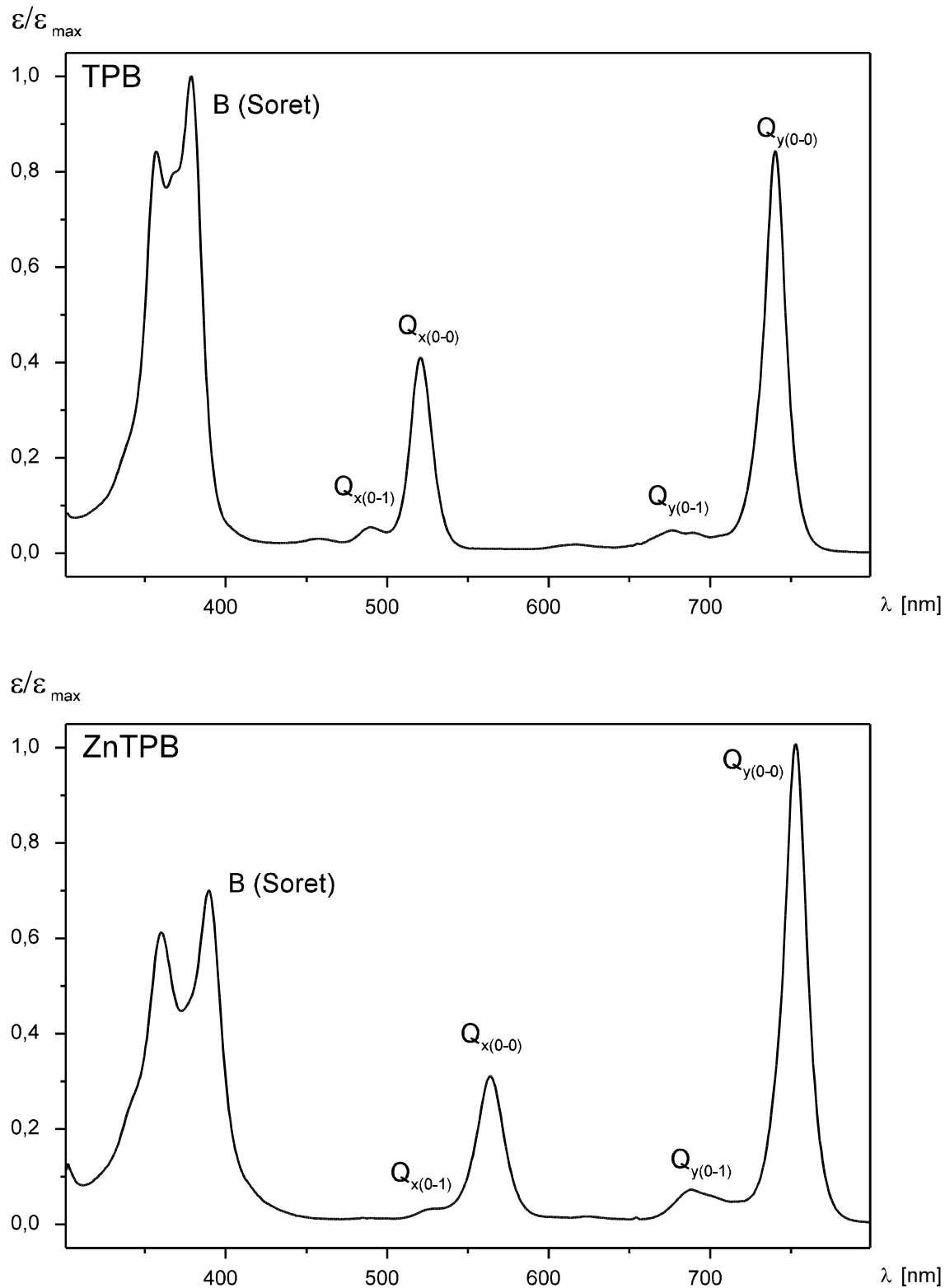


Abbildung 4-50: UV-VIS-Spektren von TPC und ZnTPC in Dichlormethan mit Zuordnung der Banden

Die stärkere energetische Aufspaltung von  $b_1$  und  $b_2$  sowie  $c_1$  und  $c_2$  in Bacteriochlorinen führt dazu, daß die Intensitäten der Banden  $Q_x$  und  $Q_y$  in derselben Größenordnung liegen wie die Intensität der B-Banden. **Abbildung 4-51** zeigt die UV-VIS-Spektren von **TPB** und **ZnTPB** mit Zuordnung der Banden.



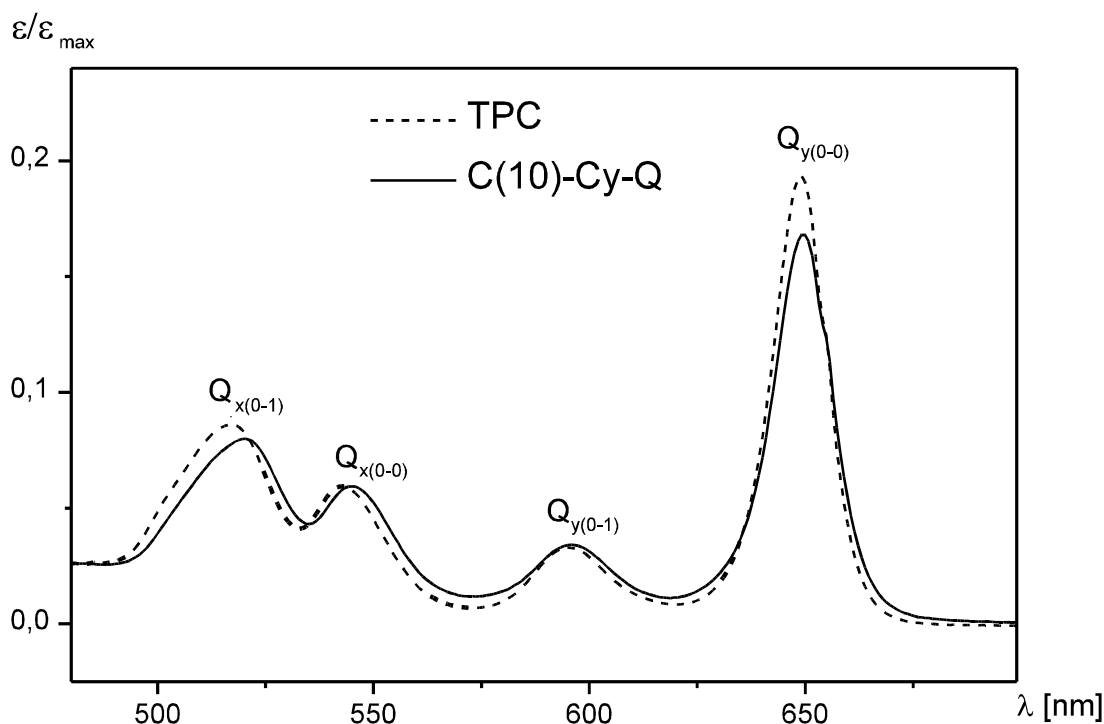
**Abbildung 4-51:** UV-VIS-Spektren von **TPB** und **ZnTPB** in Pyridin mit Zuordnung der Banden



#### 4.4.2 UV-VIS-Spektren der synthetisierten Diaden

Für die Diaden sind einige signifikante Unterschiede zu den symmetrischen Tetraphenylverbindungen zu erwarten. Zunächst enthalten die Diaden den *p*-Benzochinon-Akzeptor, dessen Absorptionsbande sich bei etwa 250 nm bemerkbar macht. Zusätzlich verringert sich die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen  $b_1$  und  $b_2$  des Donors nach Substitution eines Phenylrings durch eine Alkylbrücke an einer *meso*-Position, da das Orbital  $b_1$  an den *meso*-Positionen im Gegensatz zu  $b_2$  Elektronendichte besitzt. Bei alkylnverknüpften Chlorin-Chinonen ist daher eine Rotverschiebung der  $Q_x$ -Banden zu erwarten, während die Lage der  $Q_y$ -Banden unbeeinflusst bleiben sollte.

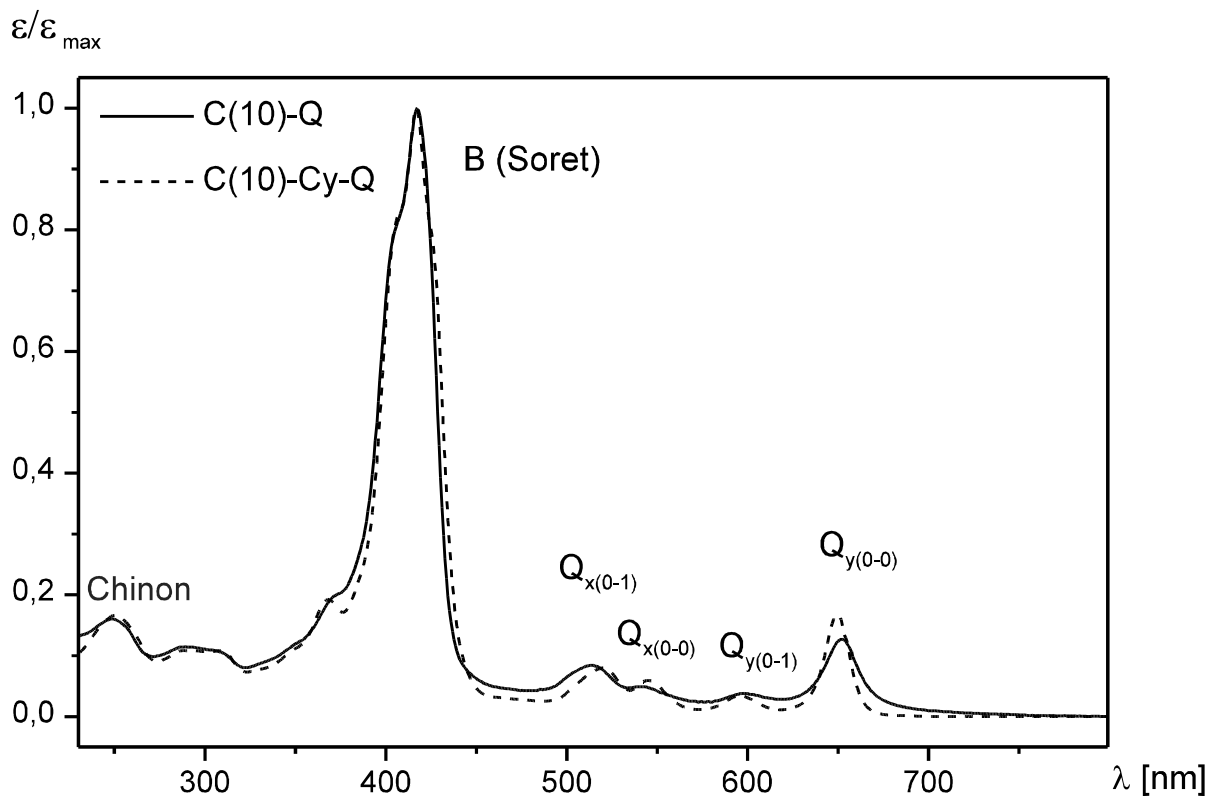
Die butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden lassen eine entsprechende Tendenz zur Rotverschiebung der  $Q_x$ -Banden bis zu 4 nm erkennen. In **Abbildung 4-52** sind als Beispiel die  $Q$ -Banden von **TPC** und der cyclohexylenverknüpften Diade **C(10)-Cy-Q** abgebildet.



**Abbildung 4-52:** Bathochrome Verschiebung der  $Q_x$ -Banden des Chlorins durch eine Cyclohexylenbrücke an *meso*-Position

Sowohl die  $Q$ -Banden als auch die  $B$ -Banden der direkt mit dem *p*-Benzochinon verknüpften Chlorine und Bacteriochlorine sind durch die elektronische Kopplung von Donor- und Akzeptor- $\pi$ -System verbreitert. Dieser Effekt ist in noch stärkerem Maße bei direkt verknüpften

Porphyrin-Chinonen zu beobachten.<sup>1,2</sup> **Abbildung 4-53** zeigt das UV-VIS-Spektrum des direkt verknüpften Chlorin-Chinons **C(10)-Q** im direkten Vergleich zum Spektrum des *trans*-cyclohexylenverknüpften **C(10)-Cy-Q**.



**Abbildung 4-53:** Verbreiterung der Absorptionsbanden in direkt verknüpften Chlorin-Chinonen

Speziell bei den Zink-Chlorinen gestaltet sich die Zuordnung des  $Q_{x(0-0)}$ -Übergangs als schwierig, weil die entsprechende Bande als Schulter wenige Nanometer unterhalb der Bande des  $Q_y$ -Übergangs liegt. Da im Fall der Zink(II)-Chlorin-Chinone der Übergang  $Q_{x(0-0)}$  nicht zweifelsfrei durch UV/Vis-Spektroskopie zugeordnet werden konnte, wurde dieser Übergang in der Tabelle nicht berücksichtigt. Eine Hilfe für die Zuordnung der VIS-Banden (**Tabelle 4-15**) stellen Arbeiten von KEEGAN et al. sowie von REBEIZ und BELANGER dar.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 609; A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1982**, 707.

<sup>2</sup> S. Aguirre Vidal, Dissertation, FU Berlin (1998); M. Speck, Dissertation, FU Berlin (1998).

<sup>3</sup> J. D. Keegan, A. M. Stolzenberg, Y.-C. Lu, R. E. Linder, G. Barth, A. Moscovitz, E. Bunneberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4317 (1982).

<sup>4</sup> C. A. Rebeiz, F. C. Belanger, *Spectrochim. Acta* **40A**, 793 (1984).

	$Q_{y(0-0)}$	$Q_{y(0-1)}$	$Q_{x(0-0)}$	$Q_{x(0-1)}$	B (Soret)	Chinon
<b>Chlorin-Chinone</b>						
<b>C(5)-Q</b>	650	597	540	513	414	248
<b>ZnC(5)-Q</b>	618	580	b)	512	414	249
<b>C(10)-Q</b>	652	599	541	515	418	248
<b>ZnC(10)-Q</b>	620	584	b)	517	417	250
<b>C(5)-Bu-Q</b>	651	597	547	520	418	250
<b>ZnC(5)-Bu-Q</b>	621	587	b)	518	417	251
<b>C(10)-Bu-Q</b>	650	597	546	522	418	250
<b>ZnC(10)-Bu-Q</b>	619	584	b)	517	417	250
<b>C(5)-Cy-Q</b>	653	599	548	522	418	251
<b>ZnC(5)-Cy-Q</b>	622	587	b)	519	418	251
<b>C(10)-Cy-Q</b>	651	597	547	522	419	251
<b>ZnC(10)-Cy-Q</b>	620	584	b)	517	417	250
<b>Bacteriochlorin-Chinone</b>						
<b>B-Q</b>	739	680	516	488	376	247
<b>B-Cy-Q</b>	741	678	524	493	377	249
<b>Donoren ohne Akzeptor</b>						
<b>TPC</b>	650	597	544	519	418	-
<b>ZnTPC</b>	620	585	573 (sh) c)	518	417	-
<b>TPB</b>	740	677	519	489	377	-
<b>B-DMP</b>	739	676	519	489	376	-
<b>ZnTPB<sup>a)</sup></b>	754	690	566	529	391	-

**Tabelle 4-15:** Lage und Zuordnung der Absorptionsbanden der synthetisierten Diaden in Dichlormethan;

a) in Pyridin; b) nicht eindeutig bestimmbar; c) Literaturwert aus Ref. 1 (alle Angaben in nm)

<sup>1</sup> C. A. Rebeiz, F. C. Belanger, *Spectrochim. Acta* **40A**, 793 (1984).