

4 SPEKTROSKOPISCHER TEIL

Der spektroskopische Teil umfaßt NMR-spektroskopische Messungen am ^1H -Kern der Zielverbindungen, EPR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen an Radikalen und Triplets, Cyclovoltammetrie sowie optische Messungen. Die übrigen Meßwerte zur Struktursicherung befinden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit bei den jeweiligen Synthesevorschriften.

4.1 NMR-SPEKTROSKOPIE

4.1.1 Protonen-NMR-Signale des *p*-Benzochinon-Akzeptors

Die chemische Äquivalenz der Protonen des 1,4-Benzochinon-Akzeptors ist durch die kovalente Verknüpfung zur Alkylbrücke beziehungsweise zum Chlorin-Donor aufgehoben. Zwischen H-5 und H-6 tritt bei allen Diaden eine vicinale Kopplung mit $^3\text{J} \approx 9 \text{ Hz}$ auf. Zusätzlich beobachtet man eine *meta*-Kopplung zwischen H-3 und H-5 mit $^4\text{J} \approx 2 \text{ Hz}$ (siehe **Abbildung 4-1**). Falls R eine Alkylkette darstellt und sich an dessen α -C-Atom Protonen befinden, ist das Signal von H-3 durch eine zusätzliche Kopplung ^4J von 0.5 - 1 Hz verbreitert.

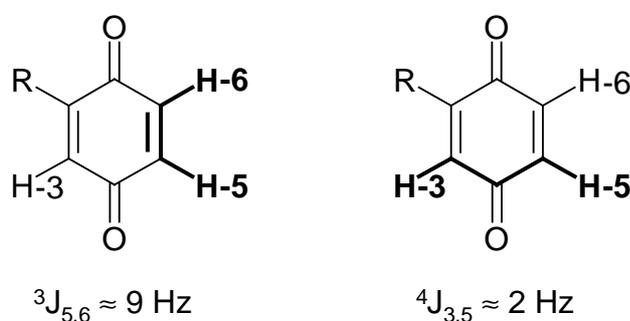


Abbildung 4-1: ^1H -NMR-Kopplungen in einem einfach substituierten Chinon

Die chemische Verschiebung der einzelnen Protonen wird vom jeweiligen Substituenten an Position 2 beeinflusst. **Abbildung 4-2** zeigt die Chinon-Teilspektren von cyclohexylen-, butylen- und direkt verknüpften Diaden am Beispiel der jeweiligen über die Chlorin-Position 10 verknüpften Chlorin-Chinone.

In den direkt verknüpften Diaden (**Abbildung 4-2 a**) bewirkt der -I-Effekt des aromatischen Chlorinrings eine Tieffeldverschiebung aller Chinon-H-Signale. Der Ringstrom des Chlorins wirkt entschirmend auf das vicinale Proton H-3, so daß dessen Signal eine zusätzliche Tieffeldverschiebung um ca. 0.3 ppm gegenüber H-5 und H-6 erfährt. Die drei Protonen bilden

bei 250 MHz ein ABX-Spinsystem mit H-5 und H-6 als AB-Komponente ($J_{5,6} \approx \Delta\nu_{5,6}$) und H-3 als X-Komponente ($J_{3,5} < \Delta\nu_{3,5}$).

Im Fall der butylenverknüpften Diaden (**Abbildung 4-2 b**) unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen aller drei Protonen bereits in einem 250 MHz-Spektrum klar voneinander. Alle ^1H -Signale erfahren eine Hochfeldverschiebung gegenüber unsubstituiertem 1,4-Benzochinon. Im resultierenden ABX-Spinsystem bilden ebenfalls H-5 und H-6 die AB-Komponente und H-3 die X-Komponente.

In den cyclohexylenverknüpften Diaden (**Abbildung 4-1 c**) liegt das H-3-Signal zwischen den Signalen von H-5 und H-6. Die drei Protonen bilden bei 250 MHz ein ABC-Spinsystem.

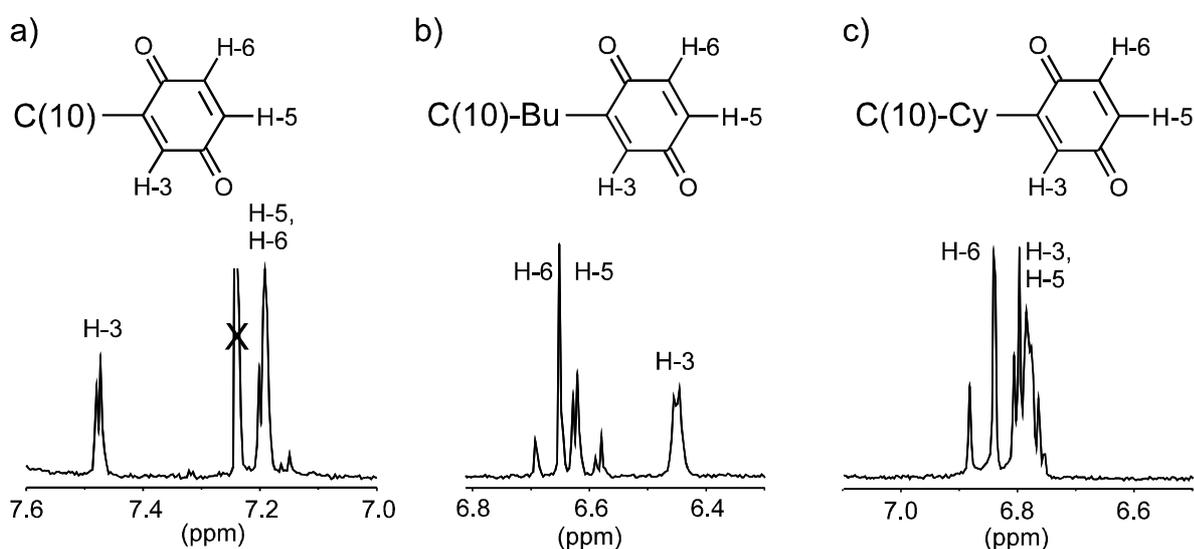


Abbildung 4-2: ^1H -NMR-Teilspektren des *para*-Benzochinon-Akzeptors mit a) direkter, b) Butylen- und c) 1,4-*trans*-Cyclohexylen-Verknüpfung über die *meso*-Position 10 zum Chlorin (bei 250 MHz; in CDCl_3)

4.1.2 Protonen-NMR-Signale der Butylenbrücke

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Diaden mit flexiblen Butylenbrücken besitzen lediglich an den Positionen 1 (Donor) und 4 (Akzeptor) sterisch anspruchsvolle Substituenten. Ein fixierter Abstand durch eine *all-trans*-Konformation, der für die theoretische Interpretation der gemessenen Elektronentransfereigenschaften vorteilhaft wäre, ist also bei einer flexiblen Brücke nicht garantiert.

Aus den vicinalen Kopplungsmustern der Butylen-Protonen kann man nun Informationen zur Flexibilität der Butylenkette erhalten. Die vicinalen ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten 3J zeigen eine starke Abhängigkeit vom Diederwinkel. Nach der Karplus-Beziehung (**Abbildung 4-3**) ist für $^3J_{\text{gauche}}$ ein Wert von 3 - 5 Hz zu erwarten, für $^3J_{\text{anti}}$ dagegen von 10 - 15 Hz.

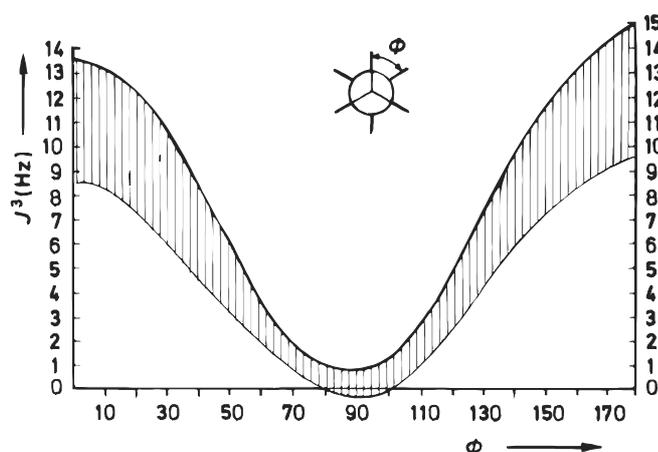


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der vicinalen ^1H - ^1H -Kopplungen vom Diederwinkel (Abbildung aus Ref. 1)

Bei einer gehinderten Rotation um eine C-C-Einfachbindung sind definierte Konformationsminima zu erwarten, in denen die vicinalen H-Atome entweder in *gauche*- oder in *anti*-Stellung zueinander stehen können (siehe **Abbildung 4-4**).

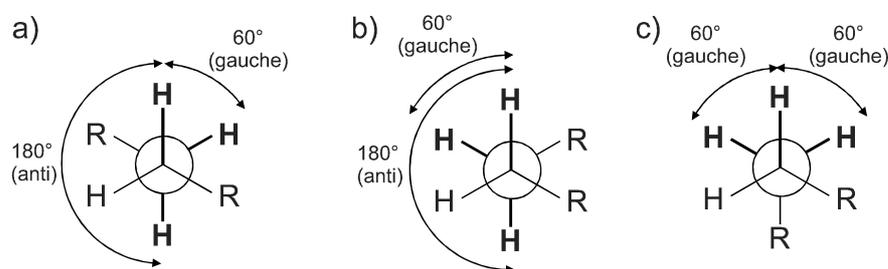


Abbildung 4-4: Relative Stellung vicinaler H-Atome in einer Alkylkette bei energiegleichen Rotameren

¹ M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", Thieme (1984).

Bei einer gehinderten Rotation ist die magnetische Äquivalenz der geminalen Protonen aufgehoben. Die Signale der vicinalen Nachbarn zeigen in diesem Fall ein Dublett von Dubletts mit ${}^3J_{\text{gauche}}$ von 10 - 15 Hz und ${}^3J_{\text{anti}}$ von 3 - 5 Hz.¹ Das gleichzeitige Auftreten von *gauche*- und *anti*-Kopplungen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Butylenbrücke würde also auf eine gehinderte Rotation schließen lassen.

Falls jedoch eine freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung vorliegt, erhält man eine mittlere Kopplung J , die sich aus dem Molenbruch der beteiligten Rotamere ergibt:

$${}^3J = x_{\text{gauche}} \cdot {}^3J_{\text{gauche}} + x_{\text{anti}} \cdot {}^3J_{\text{anti}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Bei energiegleichen Rotameren betragen die Molenbrüche x_{gauche} 2/3 und x_{anti} 1/3, womit sich eine mittlere vicinale Kopplung von etwa 7 Hz ergibt. Da zwei geminale Protonen in diesem Fall zueinander magnetisch äquivalent sind, zeigen die Signale der vicinalen Nachbarn eine Triplettaufspaltung.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diaden lassen tatsächlich keine Rückschlüsse auf eine bevorzugte Anordnung der Butylen-C-Atome zu. Die Signale von H-1 und H-4 zeigen eine Triplettaufspaltung, während H-2 und H-3 jeweils ein Quintett ergeben. Die ermittelten Kopplungskonstanten von 7.5 bis 8 Hz entsprechen einer mittleren theoretischen Kopplung 3J .

Beide Befunde sprechen für eine freie Drehbarkeit um alle C-C-Bindungen der Butylenbrücke. Offenbar ist keine Konformation bei Raumtemperatur bevorzugt. **Abbildung 4-5** zeigt die Signale der Butylen-Protonen am Beispiel des Chlorin-Chinons **C(10)-Bu-Q** sowie den Vergleich zwischen den theoretischen und tatsächlichen Signalmultiplizitäten.

Die Auswirkungen einer freien Drehbarkeit innerhalb der Butylenkette auf den Abstand zwischen Donor und Akzeptor sind in **Abbildung 4-6** am Beispiel einer Drehung um die Bindung zwischen Butyl-C-1 und Butyl-C-2 dargestellt. Neben der gestreckten Konformation treten auch zwei zurückgefaltete Rotamere mit cofacialer Anordnung von Donor und Akzeptor auf. MM^+ -Kraftfeldrechnungen ergeben Donor-Akzeptor-Abstände von 11 Å für die gestreckte und 8 Å für die cofacialen Konformationen.

¹ Eine Kopplung zwischen den geminalen Protonen ist nur dann zu beobachten, wenn diese Protonen auch chemisch nicht äquivalent, also diastereotop sind.

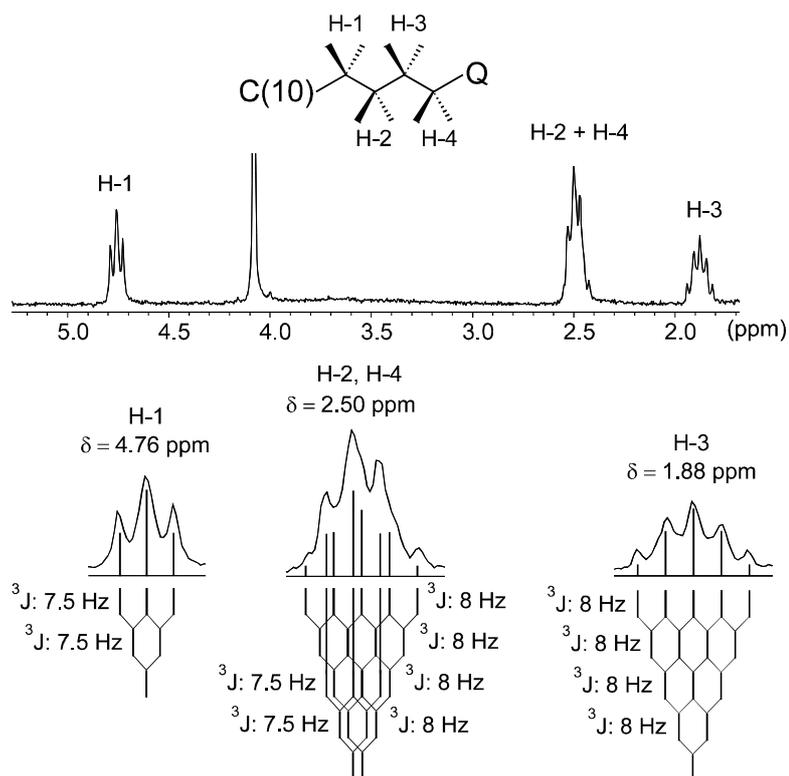


Abbildung 4-5: Teilspektrum und Kopplungsmuster der Butylenbrücke am Beispiel der Diade **C(10)-Bu-Q** (bei 250 MHz in CDCl_3 ; das Signal bei 4.1 ppm stammt von den Chlorin-Protonen H-2 und H-3.)

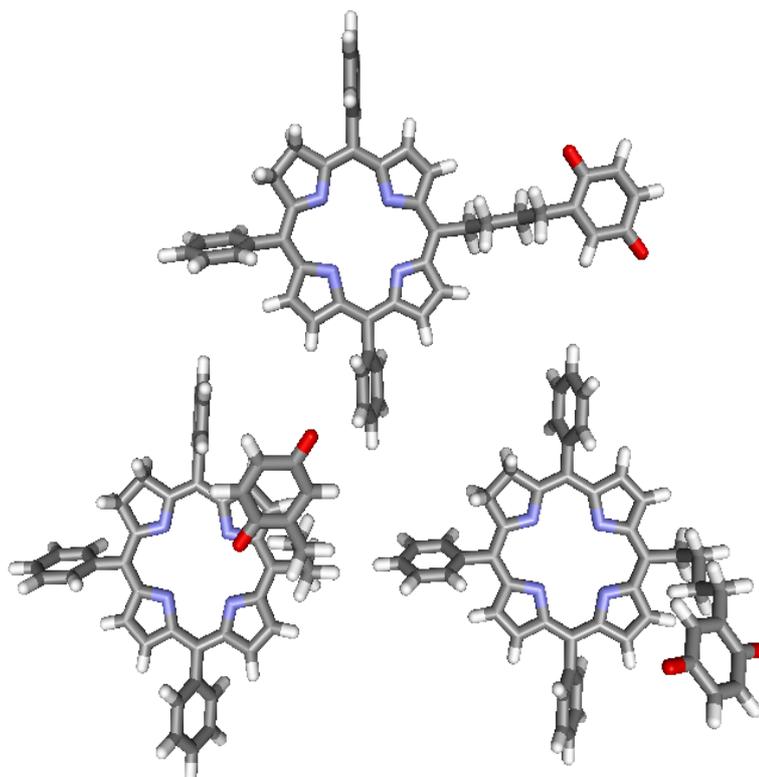


Abbildung 4-6: Simulierte Rotation um die Achse Butyl-C1-C2 in der Diade **C(10)-Bu-Q** (MM^+ -Kraftfeldrechnung, Hyperchem 3.0, Hypercube Inc.)

4.1.3 Protonen-NMR-Signale der Cyclohexylenbrücke

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten *trans*-1,4-cyclohexylenverbrückten Diaden soll der Donor-Akzeptor-Abstand durch eine starre Sesselkonformation der Brücke fixiert werden. Die vicinalen Kopplungskonstanten der Cyclohexylen-Protonen wurden hierbei zur Überprüfung der Starrheit der Brücke herangezogen.

Die H-Atome eines Cyclohexanrings stehen in der energetisch günstigen Sesselkonformation entweder axial (a) oder äquatorial (e) zur Ringebene. Benachbarte axiale H-Atome stehen in *trans*-(a,a)-Stellung zueinander und bilden bei unsubstituiertem Cyclohexan einen Torsionswinkel von 170° , während die *cis*-(a,e)-Stellung zu einem Torsionswinkel von 55° und die *trans*-(e,e)-Stellung zu einem Torsionswinkel von 60° führen (**Abbildung 4-7**).¹ Beim Umklappen der Sesselform werden aus den vormals axialen H-Atomen äquatoriale und umgekehrt. Daher sind in einem unsubstituiertem Cyclohexan alle Protonen bei Raumtemperatur chemisch äquivalent und können NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden.

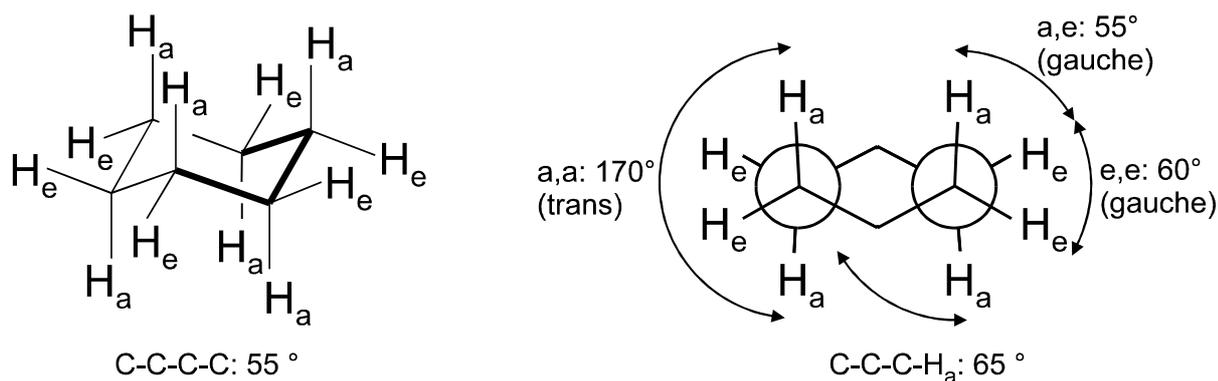


Abbildung 4-7: Räumliche Darstellung und Newman-Projektion eines unsubstituierten Cyclohexanringes mit Torsionswinkeln

Substituiert man ein H-Atom durch einen Rest R, so ist die Äquivalenz aller Protonen an C-1 bis C-6 aufgehoben (siehe **Abbildung 4-8 a**). Geminale H-Atome am selben C-Atom werden durch die Monosubstitution zueinander diastereotop, da sie entweder in *cis*- oder in *trans*-Konfiguration zu den Substituenten stehen. Dem Cyclohexanring bleibt als einziges Sym-

¹ Im Cyclohexan liegt nicht der exakte tetraedrische Bindungswinkel von 109.25° vor, wie er für ein sp^3 -hybridisiertes C-Gerüst ohne jegliche Baeyer-Spannung zu erwarten ist. Die Bindungswinkel zwischen drei benachbarten C-Atomen weiten sich gegenüber dem für die sp^3 -Hybridisierung zu erwartenden Wert wegen des größeren Raumbedarfs der Kohlenstoff-Atome um etwa 2.2° auf; siehe: G. Mann, *Z. Chem.* **30**, 1 (1990).

metrieelement eine Spiegelebene zwischen R, C-1 und H-1 (σ -Symmetrie). Aufgrund dieser Spiegelsymmetrie sind die Positionen 2 und 6 sowie 3 und 5 jeweils äquivalent. Dasselbe gilt für eine 1,4-Disubstitution mit zwei achiralen Substituenten R und R' an den Positionen 1 und 4. In **Abbildung 4-8 b** ist als Beispiel ein 1-(e),4-(e)-disubstituierter Cyclohexanring dargestellt.

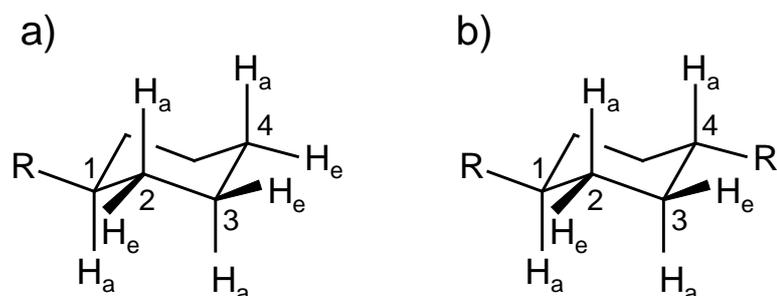


Abbildung 4-8: Inäquivalente H-Atome am Cyclohexan bei Monosubstitution und 1,4-*trans*-Disubstitution mit achiralen Substituenten R und R'

Da das Umlappen des Cyclohexanringes über eine verdeckte Anordnung in der Wannenform verläuft, erhöht sich die Energiebarriere mit steigendem Raumbedarf der Substituenten. Bei großen Substituenten in 1,4-diäquatorialer Position ist somit eine Fixierung der Konformation zu erwarten. In diesem Fall mißt man für die Signale axialer und äquatorialer geminaler Protonen unterschiedliche chemische Verschiebungen, da sie verschieden stark durch die Cyclohexylenbrücke abgeschirmt werden.

Aufgrund der Karplus-Beziehung besitzen nun zwei vicinale H-Atome in *anti*-Stellung (a,a) Kopplungskonstanten zwischen 9 und 14 Hz, während aus einer *gauche*-Stellung (a,e und e,e) Kopplungskonstanten zwischen 2 und 5 Hz resultieren. Zwischen den geminalen Protonen tritt eine Kopplung 2J von etwa 12 Hz auf.¹

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten cyclohexylenverknüpften Chlorin-Chinone zeigen tatsächlich die beschriebenen Merkmale eines starren Ringystems mit großen Kopplungskonstanten für H_a/H_a (*anti*-Stellung) sowie kleinen Kopplungskonstanten für H_a/H_e bzw. H_e/H_e (*gauche*-Stellung). Die Zuordnung der Signale und die ermittelten Multiplizitäten sind am Beispiel der Diade **C-Cy-Q 10** in **Abbildung 4-9** dargestellt.

¹ Das Vorzeichen einer geminalen Kopplung ist im allgemeinen negativ, da an der vermittelnden Fermi-Kontakt-Wechselwirkung nur zwei Bindungselektronenpaare beteiligt sind.

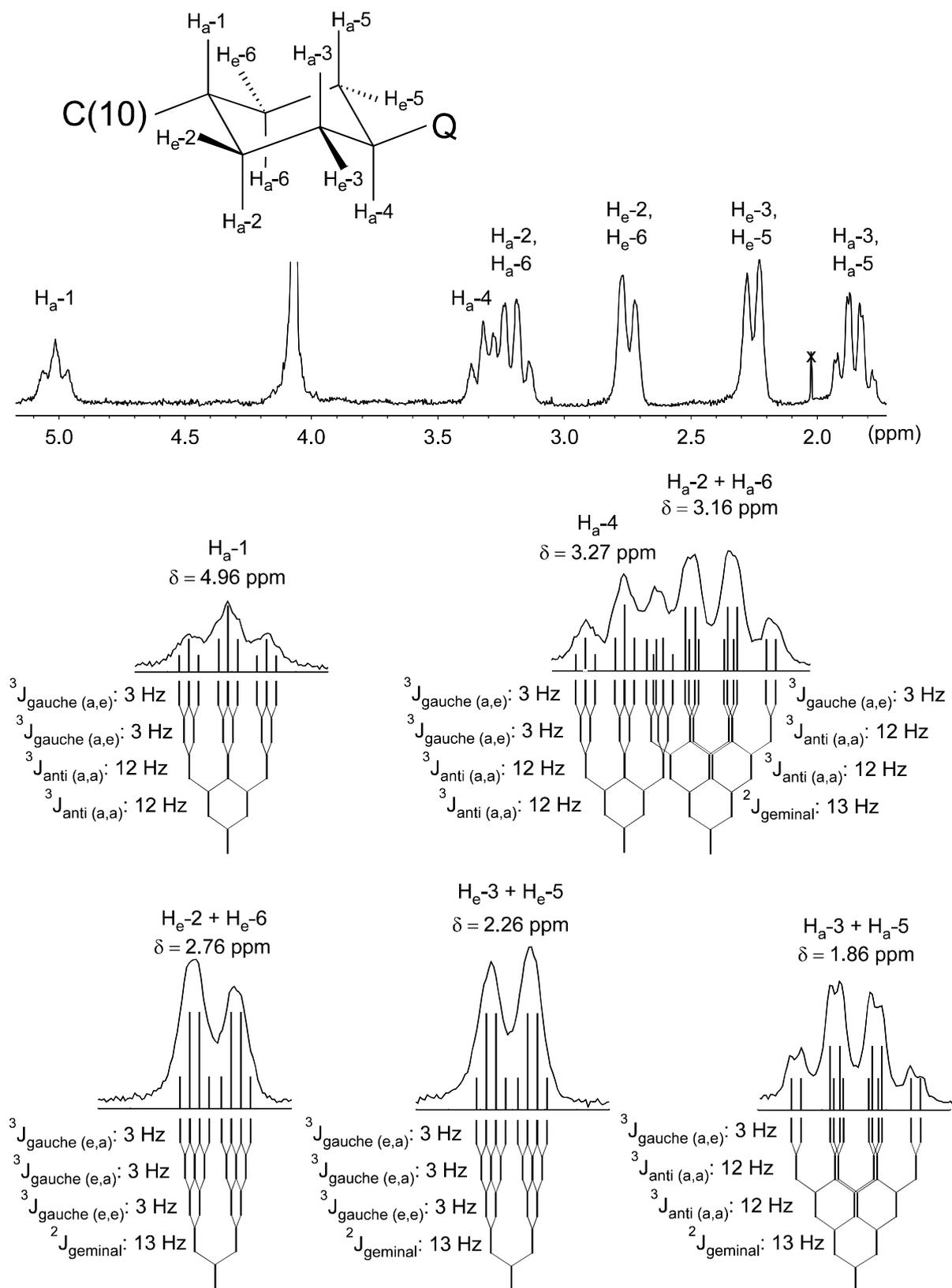


Abbildung 4-9: $^1\text{H-NMR}$ -Signale der 1-(e),4-(e)-substituierten Cyclohexylenbrücke in der Diade **C-Cy-Q 10** (bei 250 MHz in CDCl_3 ; das Signal bei 4.1 ppm stammt von den Chlorin-Protonen H-2 und H-3)

4.1.4 Protonen-NMR-Signale des Donors

4.1.4.1 Tetraphenylsubstituierte Donor-Modellverbindungen

Die ^1H -Spektren von Porphyrinen, Chlorinen und Bacteriochlorinen werden durch den Ringstromeffekt des zyklischen $18\text{-}\pi$ -Elektronensystems dominiert, der sich allerdings bei Hydroporphyrinen schwächer auswirkt als bei einem Porphyrin.¹ Die Unterschiede in den NMR-Spektren von Porphyrinen und Hydroporphyrinen werden nachfolgend anhand der tetraphenylsubstituierten Donor-Modellverbindungen **TPP**, **TPC** und **TPB** erläutert.

Bei der freien Porphyrinbase **TPP** weisen die Signale der innenliegenden N-H-Protonen eine Hochfeldverschiebung mit $\delta = -2.77$ ppm auf, bei **TPC** und **TPB** in den Bereich um $\delta = -1.4$ ppm. Die Signale der Protonen an den olefinischen β -Pyrrol-Positionen zeigen eine starke Tieffeldverschiebung mit δ -Werten zwischen 7.8 und 8.9 ppm.

Bei Chlorinen sind die vicinalen Protonen H-7 und H-8 bzw. H-17 und H-18 zueinander weder chemisch noch magnetisch äquivalent.² Daher bilden sie jeweils ein AX-Spinsystem mit einer Kopplungskonstante 3J von 4.5 Hz. An den *meso*-Positionen 5 und 20 ist die Elektronendichte erhöht, was sich in einer verstärkten Abschirmung von Protonen oder Substituenten an diesen beiden Positionen bemerkbar macht. An dem reduzierten Pyrrolinring verläuft das delokalisierte π -System über das Stickstoffatom. Das Signal der vier Protonen der reduzierten Doppelbindung (H-2, 3) liegt bei 4.16 ppm.

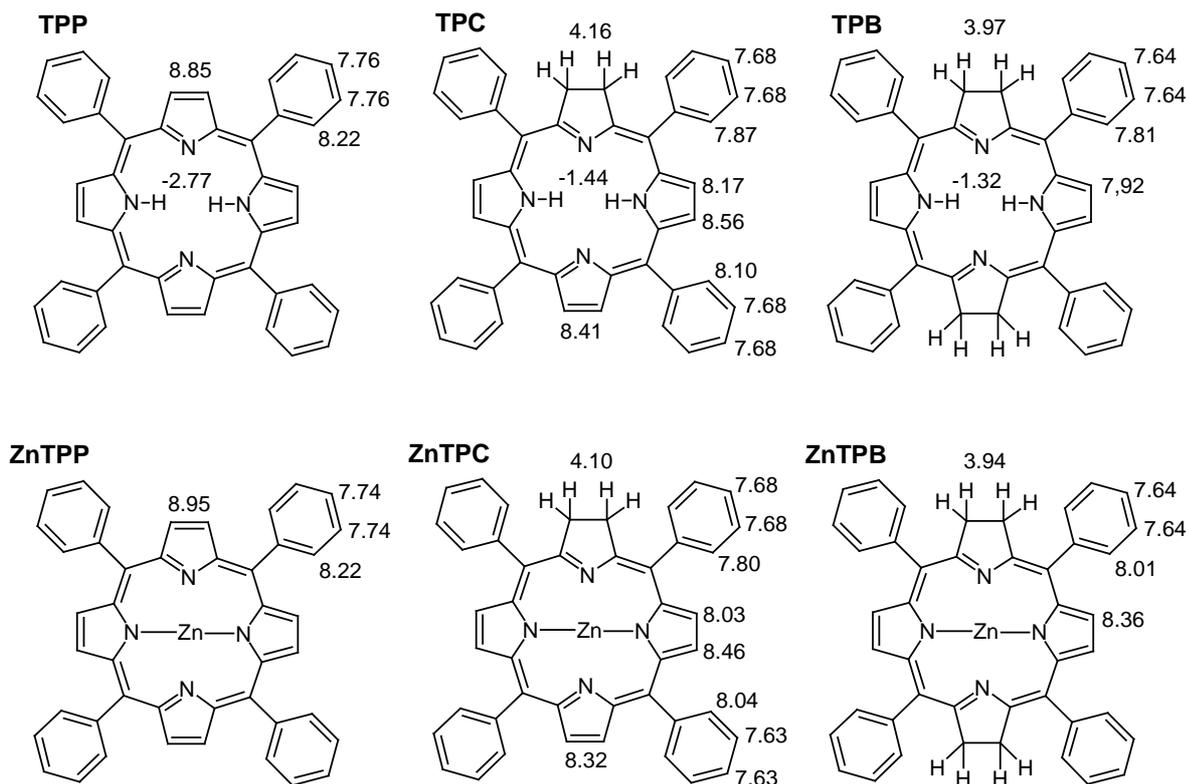
Das ^1H -NMR-Spektrum von **TPB** ist etwas einfacher aufgebaut als das Spektrum von **TPC**, da **TPB** eine D_{2h} -Symmetrie besitzt.³ Die innenliegenden Protonen bilden ein verbreitertes Singulett bei -1.32 ppm, sind also durch den Ringstromeffekt hochfeldverschoben.

Die *meta*- und *para*-Phenyl-Protonen ergeben wie bei **TPC** ein unaufgelöstes Multiplett bei 7.64 ppm, während die *ortho*-Phenyl-Protonen aufgrund der Äquivalenz aller vier *meso*-Positionen nur ein einziges Multiplett bei 7.81 ppm liefern.

¹ H. Scheer, H. H. Inoffen, in "The Porphyrins", Bd. 2, Kap. 2; D. Dolphin (Hrsg.); Academic Press, New York (1978).

² Das ^1H -NMR-Spektrum von **TPC** wurde erstmalig von Harel und Manassen vollständig zugeordnet; siehe: Y. Harel, J. Manassen, *Org. Magn. Res.* **15**, 1 (1981).

³ Die Zuordnung der Signale von **TPB** erfolgte erstmalig durch Whitlock et al.; siehe: H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, K. B. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7485 (1969).



	TPP	TPC	TPB	ZnTPP	ZnTPC	ZnTPB
N-H	-2.77	-1.44	-1.32	-	-	-
2, 3	8.85	4.16	3.97	8.95	4.10	3.94
7, 18	8.85	8.17	7,92	8.95	8.03	8.36
8, 17	8.85	8.56	7,92	8.95	8.46	8.36
12, 13	8.85	8.41	3.97	8.95	8.32	3.94
5-, 20-Ph.-o	8.22	7.87	7.81	8.22	7.80	8.01
10-, 15-Ph.-o	8.22	8.10	7.81	8.22	8.04	8.01
Ph.-m, p	7.76	7.68	7.64	7.74	7.63	7.64

Tabelle 4-1: Chemische Verschiebungen der Protonen in den tetraphenylsubstituierten Modellverbindungen für den Donor (alle Angaben in ppm, gemessen in CDCl_3 , außer: **ZnTPB** in Pyridin- D_5)

In **TPB** lassen die vier olefinischen Protonen H-7, H-8, H-17 und H-18 ein Dublett bei 7.92 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz erkennen, die eine wertvolle Hilfe für die Zuordnung der Signale asymmetrisch substituierter Bacteriochlorine darstellt. Der Ursprung dieser Kopplung von 2 Hz läßt sich durch Zink-Einbau, H/D-Austausch und ^1H - ^1H -Entkopplungsexperimente den innenliegenden N-H-Protonen zuordnen, da die Kopplung in allen Fällen verschwindet (siehe **Abbildung 4-10**). Die innenliegenden Protonen sind also bei

Bacteriochlorinen im Gegensatz zu Porphyrinen und Chlorinen bei Raumtemperatur unbeweglich genug, um eine Kopplung über vier Bindungen mit den olefinischen Chlorinprotonen zu ermöglichen.

Die Beweglichkeit der N-H-Protonen wurde in einer Arbeit von SCHLABACH et al. untersucht. Bei $\text{TPB-}^{15}\text{N}_4$ findet bis zu einer Temperatur von 140 °C keine N-H-Tautomerie statt, was durch das Auftreten von nicht-aromatischen Zwischenstufen sowie zusätzlich durch die Bildung von Zwitterionen bei einer tautomeren Umlagerung erklärt wird.¹ Auch die verringerte Reaktivität von **TPB** beim Einbau von Metallionen in den Makrozyklus deutet auf eine erhöhte Stabilität der N-H-Bindung in Bacteriochlorinen hin.^{2,3}

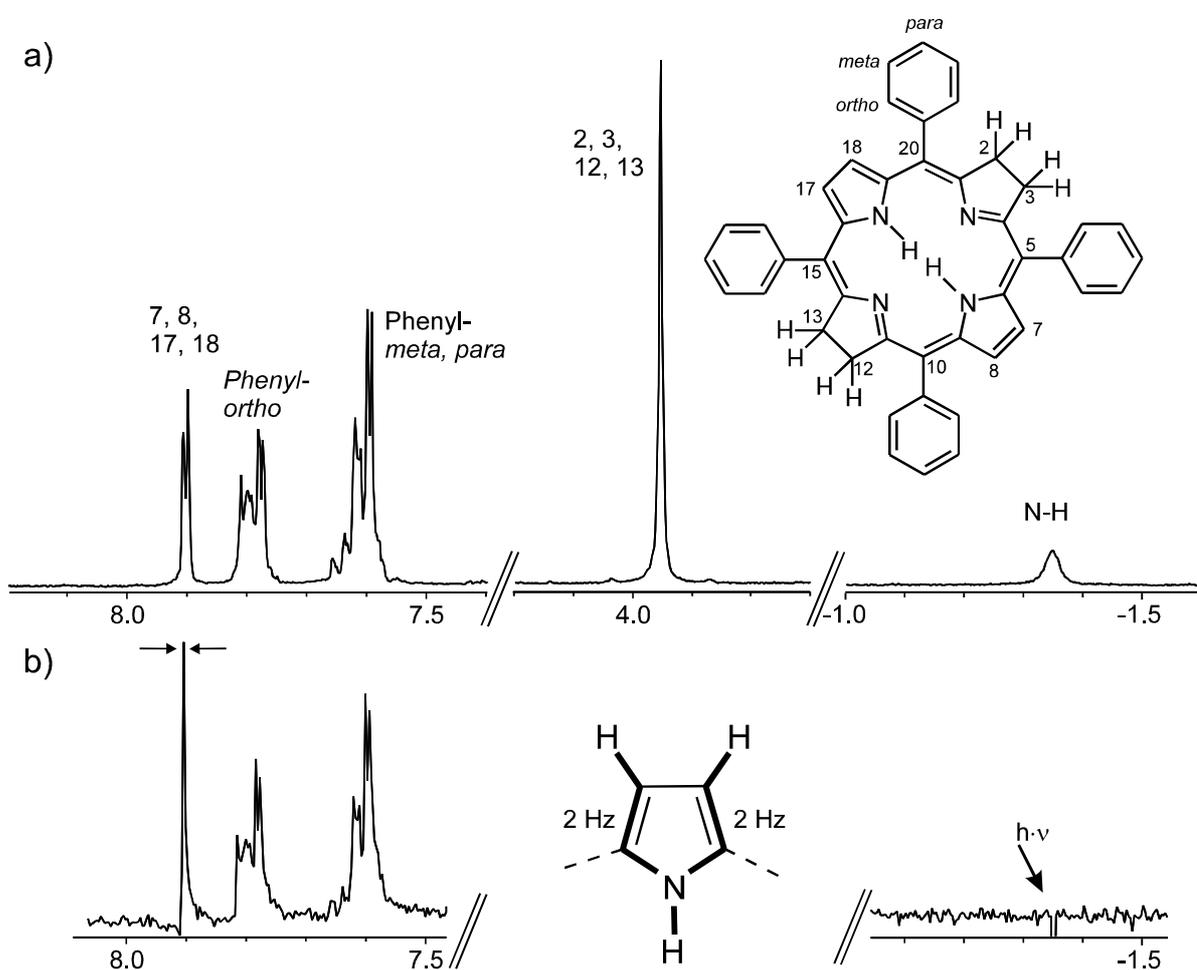


Abbildung 4-10: a) ^1H -NMR-Spektrum von **TPB**; b) ^1H - ^1H Entkopplungsexperiment (bei 250 MHz in CDCl_3)

¹ M. Schlabach, H. Rumpel, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **101**, 84 (1989).

² H. W. Whitlock und M. Y. Oester, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5738 (1973).

³ K. M. Barkigia, M. Miura, M. A. Thompson und J. Fajer, *Inorg. Chem.* **30**, 2233 (1991).

4.1.4.2 Protonen-NMR-Signale des Donors in Chlorin-Chinonen

In den ^1H -NMR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chlorin-Chinon-Diaden ist gegenüber Tetraphenylchlorin die Phenylgruppe an Position 5 oder Position 10 durch eine Alkylbrücke oder ein Chinon ersetzt. Der Austausch einer abschirmenden Phenylgruppe führt zur Tieffeldverschiebung der Signale der benachbarten Protonen am Chlorinring. Die N-H-Signale der asymmetrisch substituierten Diaden mit Chlorin- und Bacteriochlorin-Donor sind im Gegensatz zu **TPC** und **TPB** sowie zu den entsprechenden asymmetrischen Porphyrin-Vorstufen aufgespalten. Dieses Phänomen wird auch bei Chlorophyllderivaten beobachtet und deutet auf eine Hemmung des Protonenaustausches zwischen den gegenüberliegenden Stickstoffatomen hin.^{1, 2}

Für die Zuordnung der aromatischen ^1H -NMR-Signale des Chlorin-Donors in alkyilverbrückten Verbindungen wurden zusätzlich ^1H - ^1H -Entkopplungsexperimente durchgeführt. **Abbildung 4-11** und **Abbildung 4-12** zeigen am Beispiel der cyclohexylenverknüpften Diaden **C(5)-Cy-Q** beziehungsweise **C(10)-Cy-Q** die entsprechenden ^1H - ^1H -Entkopplungsexperimente (a - c) und die Zuordnung der Signale (d).

Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal für alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chlorin-Chinon-Isomere ist die Signalaufspaltung der aliphatischen Protonen H-2 und H-3. Bei den über die Position 10 verknüpften Chlorinen ergeben diese Protonen ein Singulett (**Abbildung 4-12 d**), während man bei den über die Position 5 direkt verknüpften Diaden **C(5)-Q** und **ZnC(5)-Q** ein Multiplett beziehungsweise im Fall der alkyilverbrückten Diaden zwei Triplettts erkennt (**Abbildung 4-11 d**).

¹ C. B. Storm und Y. Telku, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1745 (1972).

² Dieser signifikante Unterschied zwischen Porphyrinen und Chlorinen war auch Gegenstand von temperaturabhängigen ^1H -NMR-Untersuchungen an ^{15}N -markierten Hydroporphyrinen durch Schlabach et al. Hierbei ergab sich für **TPC**- $^{15}\text{N}_4$ eine gegenüber **TPP** um ca. 20 kJ/mol erhöhte Aktivierungsenergie der Tautomerisierung, die durch das Auftreten von nicht-aromatischen Zwischenstufen erklärt wird; siehe: M. Schlabach, H. Rumpel und H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **101**, 84 (1989).

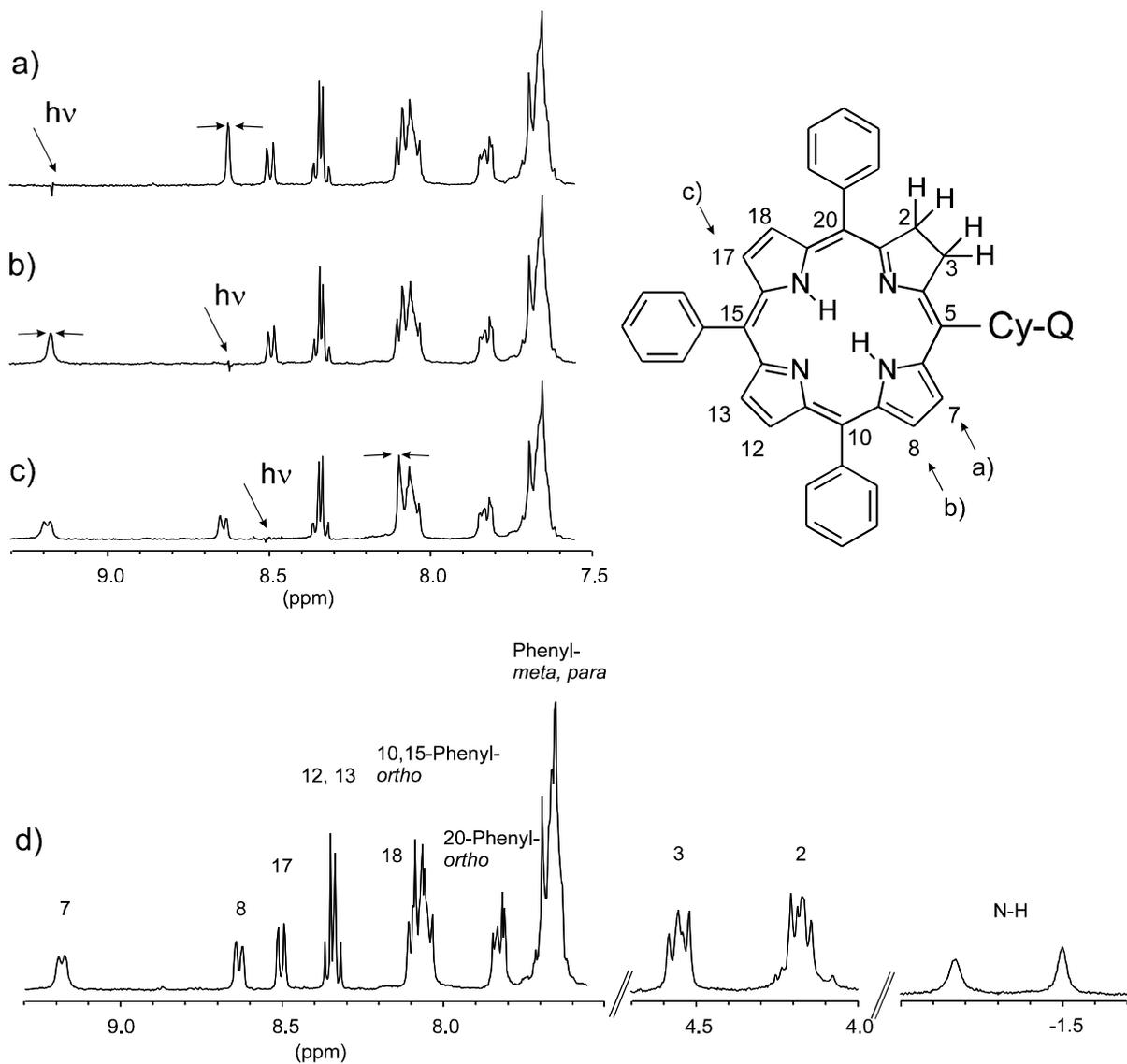


Abbildung 4-11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chlorin-Donors in $\text{C}(5)\text{-Cy-Q}$: a) - c) $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Entkopplungs-experimente; d) Zuordnung der Signale (bei 250 MHz in CDCl_3)

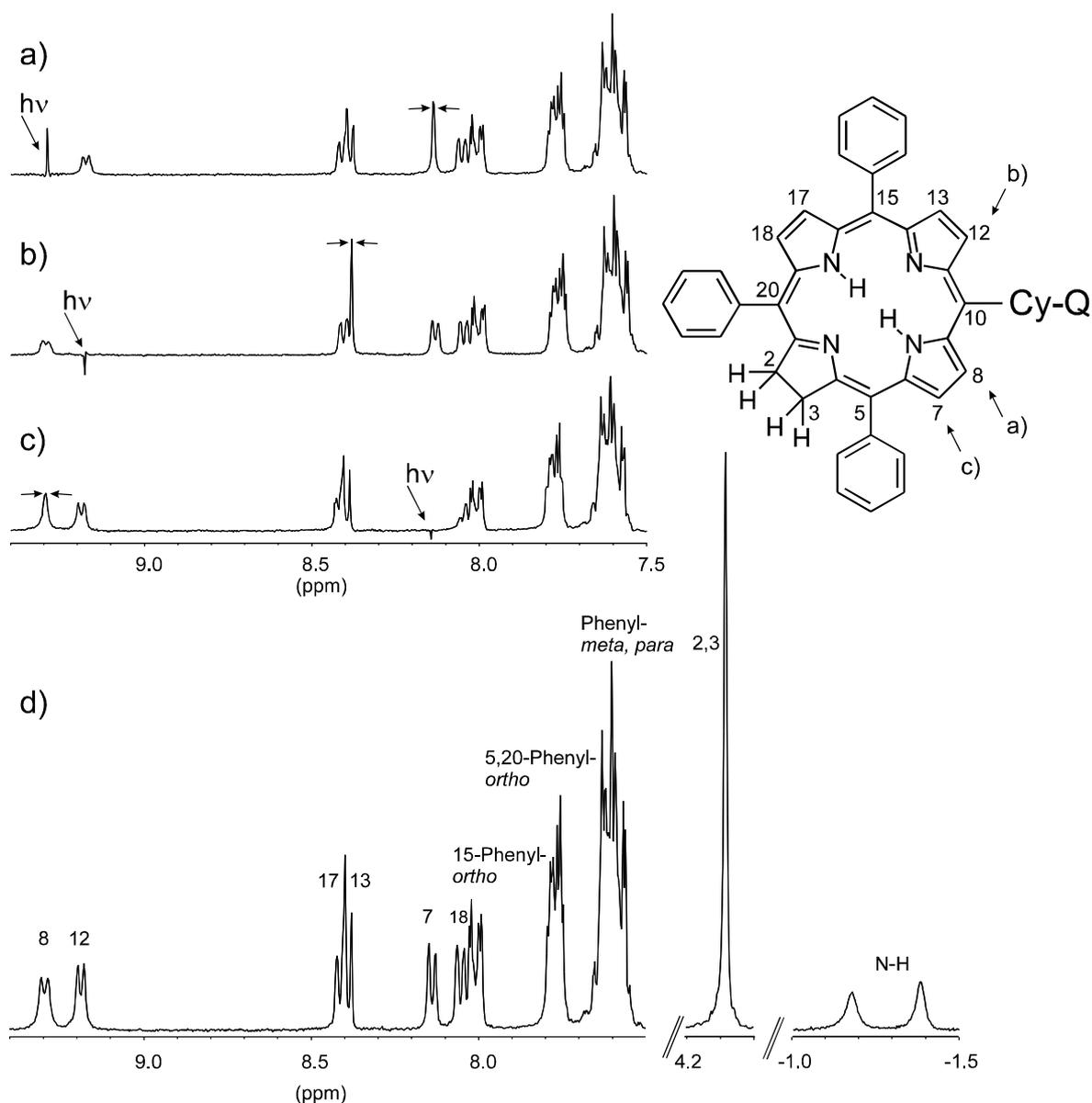


Abbildung 4-12: ^1H -NMR-Spektrum des Chlorin-Donors in **C(10)-Cy-Q**: a) - c) ^1H - ^1H -Entkopplungs-experimente; d) Zuordnung der Signale (bei 250 MHz; in CDCl_3)

Für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale in den direkt verknüpften Diaden wurde unter anderem der *Kern-OVERHAUSER-Effekt* (= *Nuclear OVERHAUSER Effect*, NOE) zwischen den Protonen des Chlorinringes und Chinon-H-3 in Dichlormethan- D_2 bestimmt.

Das Zustandekommen des NOE soll an dieser Stelle kurz erläutert werden. In einem NOE-Experiment wird zunächst der NMR-Übergang von Kern A gesättigt ($\alpha \rightarrow \beta$), wodurch die Besetzung der Energieniveaus des Kerns A nicht mehr der BOLTZMANN-Verteilung entspricht (**Abbildung 4-13**). Die durch die Nachbarschaft des Kerns X ausgelöste Dipol-Dipol-Relaxation verläuft strahlungslos über einen Nullquantenübergang ($\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$) mit der Rate W_0 und einen Zweiquantenübergang ($\beta\beta \rightarrow \alpha\alpha$) mit der Rate W_2 , wobei der Übergang

($\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$) zu einer Erniedrigung und der Übergang ($\beta\beta \rightarrow \alpha\alpha$) zu einer Erhöhung der NMR-Signalintensität von Kern X führt. Bei Molekülen mit einer kurzen Korrelationszeit τ_c ist erfahrungsgemäß W_2 höher als W_0 , so daß die Überbesetzung des Zustands $\beta\alpha$ länger andauert als die Überbesetzung von $\beta\beta$.¹ Solange das Spinsystem nicht vollständig relaxiert ist, erhält man bei einer nachfolgenden NMR-Messung eine höhere Intensität des Signals von Kern X.

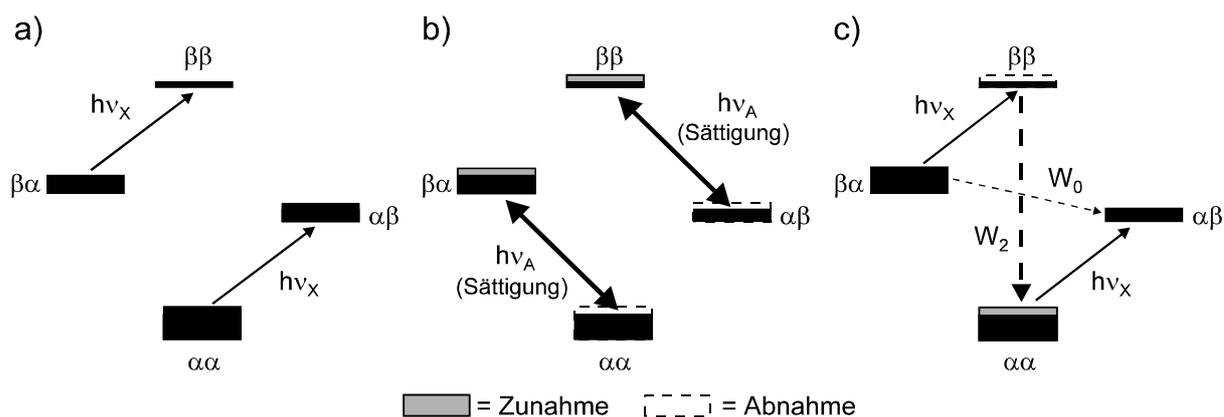


Abbildung 4-13: Entstehung des *Kern-Overhauser-Effekts* (NOE) zwischen räumlich benachbarten Kernen A und X: a) Normale NMR-Messung an Kern X bei Boltzmann-Verteilung, b) Sättigung des Spinübergangs von Kern A, c) NMR-Messung an Kern X bei Nicht-Boltzmann-Verteilung der Spinzustände

Die durch die verschiedenen Relaxationsraten bedingte Erhöhung der Linienintensität von Kern X beträgt maximal $\eta_{\text{NOE}} = \gamma_A/2\gamma_X$, was im homonuklearen Fall + 50 % entspricht. Die Stärke des NOE ist definiert als der Quotient aus dem Intensitätszuwachs des Signals von Kern X und der durch die Sättigung hervorgerufenen Intensitätsabnahme des Signals von Kern A. Da der NOE durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kernen A und X zustandekommt, ist seine Stärke proportional r^{-6} . Einen nennenswerten NOE über 1 % beobachtet man im allgemeinen erst bei Kernabständen von unter 3 Å.

¹ Der NOE ist außerdem von der Magnetfeldstärke und über die Korrelationszeit τ_c auch von der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels abhängig. Die Stärke des NOE alleine läßt keine quantitativen Aussagen über den Abstand zwischen den Kernen A und X zu, sondern weist lediglich auf eine räumliche Nähe der beiden Kerne hin. Eine Umorientierung des Moleküls kann in einem magnetischen Feld einen Kernspinübergang auslösen. Die Korrelationszeit τ_c entspricht ungefähr der Zeit zwischen zwei Umorientierungen durch Rotation, Schwingungen oder Translation. Sie ist abhängig von der Molekülgröße und der Lösungsmittelviskosität.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der direkt verknüpften Diade **C(5)-Q** sind die Signale der beiden dem Chinon benachbarten aliphatischen Protonen H-3 bei etwa 4 ppm aufgrund der anisotropen Abschirmung durch die rotationsgehinderte Chinongruppe mit einem Betrag von 0.3 ppm gegeneinander verschoben.

Strahlt man bei einem NOE-Experiment an der direkt verknüpften Diade **C(5)-Q** auf das tieffeldverschobene Signal bei 4.36 ppm ein, so erhält man am Chinon-Proton H-3 einen NOE von + 8 %, was auf eine *syn*-Stellung des entsprechenden Protons zu Chinon-H-3 schließen läßt. Bei Einstrahlung auf das hochfeldverschobene Signal bei 4.1 ppm ist dagegen kein **NOE** an Chinon-H-3 zu beobachten, so daß dieses Signal dem *anti*-ständigen Proton zuzuordnen ist. Bei Einstrahlung auf das Signal von Chlorin-H-7 zeigt sich ein **NOE** von + 7 % am Chinon-Proton H-3 (siehe **Abbildung 4-14 a**), wodurch die Zuordnung gesichert erscheint.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **C(10)-Q** lassen sich die dem Chinon benachbarten Protonen Chlorin-H-8 und Chlorin-H-12 durch Einstrahlung auf die Signale bei 8.70 und 8.52 ppm aufgrund eines NOE von + 6 % beziehungsweise +4 % am Chinon-Proton H-3 identifizieren (siehe **Abbildung 4-14 b**).

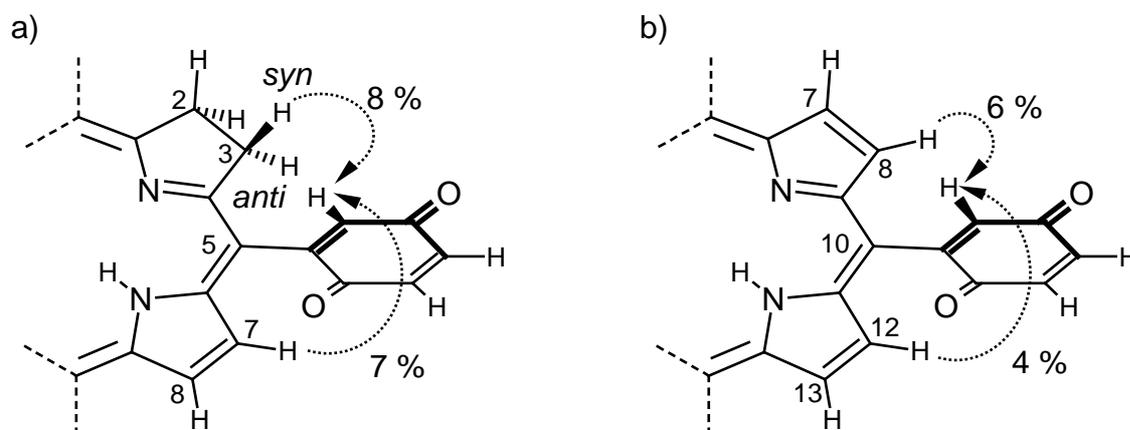


Abbildung 4-14: NOE am $^1\text{H-NMR}$ -Signal von Chinon-H-3 bei Einstrahlung auf die benachbarten Chlorin-Protonen; a) H-3 an **C(5)-Q**; b) H-12 an **C(10)-Q**

Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Chlorin-Donors ist für die freien Basen in **Tabelle 4-2** und für die Zink(II)-Komplexe in **Tabelle 4-3** zusammengefaßt.

	C(5)-Q	C(10)-Q	C(5)-Bu-Q	C(10)-Bu-Q	C(5)-Cy-Q	C(10)-Cy-Q
N-H	-1.30	-1.63	-1.68, -1.53	-1.38, -1.34	-1.73, -1.50	-1.39, -1.18
2	4.20	4.15	4.22	4.08	4.18	4.08
3	4.10, 4.36	4.15	4.49	4.08	4.55	4.08
7	8.37	8.25	8.89	8.20	9.19	8.20
8	8.62	8.70	8.69	9.13	8.64	9.35
12	8.36	8.52	8.37	9.04	8.35	9.25
13	8.36	8.47	8.37	8.46	8.35	8.45
17	8.53	8.56	8.51	8.48	8.51	8.47
18	8.14	8.18	8.13	8.10	8.10	8.12
5-Ph.- <i>o</i>	-	7.85	-	7.84	-	7.84
10-Ph.- <i>o</i>	8.06	-	8.08	-	8.08	-
15-Ph.- <i>o</i>	8.06	8.07	8.08	8.08	8.08	8.07
20-Ph.- <i>o</i>	7.85	7.85	7.85	7.84	7.83	7.84
Ph.- <i>m, p</i>	7.68	7.66	7.66	7.66	7.67	7.68

Tabelle 4-2: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Donors in den freien Basen der Chlorin-Chinone (Angaben in δ bei 250 MHz in CDCl_3)

	ZnC(5)-Q	ZnC(10)-Q	ZnC(5)-Bu-Q	ZnC(10)-Bu-Q	ZnC(5)-Cy-Q	ZnC(10)-Cy-Q
2	4.20	4.10	4.16	4.03	4.15	4.03
3	4.10, 4.33	4.10	4.37	4.03	4.51	4.03
7	8.19	8.11	8.72	8.07	9.01	8.08
8	8.50	8.59	8.59	9.09	8.57	9.34
12	8.27	8.47	8.29	8.95	8.27	9.20
13	8.27	8.38	8.29	8.36	8.27	8.38
17	8.41	8.47	8.42	8.38	8.41	8.38
18	7.99	8.03	8.01	7.95	8.00	7.99
5-Ph.- <i>o</i>	-	7.79	-	7.78	-	7.78
10-Ph.- <i>o</i>	7.99	-	8.01	-	8.00	-
15-Ph.- <i>o</i>	7.99	8.01	8.01	8.01	8.00	8.05
20-Ph.- <i>o</i>	7.76	7.79	7.80	7.78	7.78	7.78
Ph.- <i>m, p</i>	7.63	7.63	7.63	7.62	7.64	7.63

Tabelle 4-3: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Donors in den Zn(II)-Komplexen der Chlorin-Chinone (Angaben in δ bei 250 MHz in CDCl_3)

4.1.4.3 Protonen-NMR-Signale des Donors in Bacteriochlorin-Chinonen

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Diaden mit Bacteriochlorin-Donor sind an Position 5 direkt (**B-Q**) beziehungsweise über eine 1,4-*trans*-Cyclohexylenbrücke (**B-Cy-Q**) mit dem Chinon-Akzeptor verknüpft. Durch den Austausch der Phenylgruppe an Position 5 ist die D_{2h} -Symmetrie des Bacteriochlorin-Makrozyklus aufgehoben.

Die Auswirkungen der Substitution des Phenylrings durch den Chinon-Akzeptor auf die chemischen Verschiebungen der Bacteriochlorin-Protonen sind dieselben wie in Kapitel 4.1.4.2 beim Chlorin-Donor beschrieben. Man beobachtet auch hier eine Aufspaltung der Signale von H-3-*syn* und H-3-*anti*, während in den alkylverknüpften Diaden beide H-3 zusammenfallen. An den olefinischen Protonen 7, 8, 17 und 18 tritt eine vicinale Kopplung 3J von 4.5 Hz auf, die von der bereits erwähnten 4J -Kopplung mit den inneren N-H-Protonen von 2 Hz überlagert wird.

In **Abbildung 4-15** ist die Zuordnung der 1H -NMR-Signale des direkt verknüpften Bacteriochlorin-Chinons zu sehen. Man erkennt, daß die Protonen an den reduzierten Doppelbindungen des Bacteriochlorins insgesamt vier Signale ergeben.

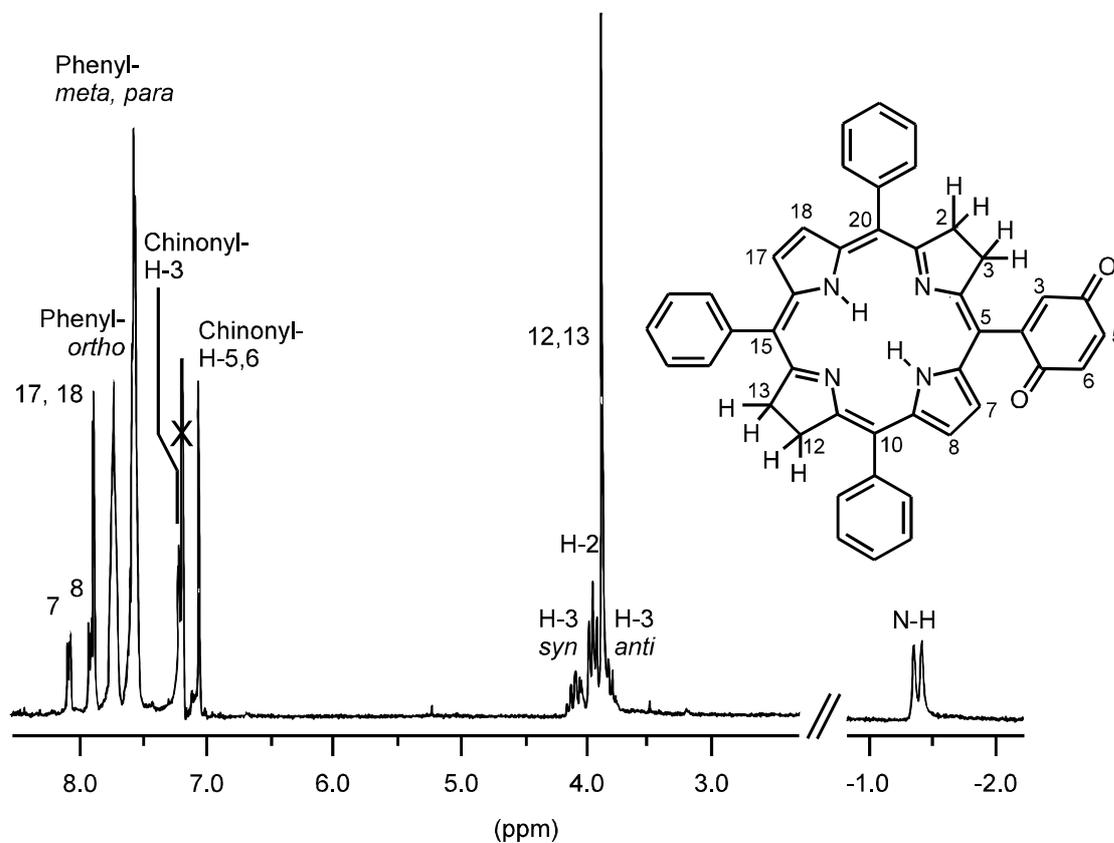


Abbildung 4-15: Zuordnung der 1H -NMR-Signale des direkt verknüpften Bacteriochlorin-Chinons **B-Q** (bei 250 MHz in $CDCl_3$)

Abbildung 4-16 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des cyclohexylenverknüpften Bacteriochlorin-Chinons **B-Cy-Q**. Die Bacteriochlorin-Protonen H-17, H-18 und N-H ergeben bei 500 MHz Meßfrequenz ein gut aufgelöstes ABX-System mit Kopplungen von 4.5 und 2 Hz.

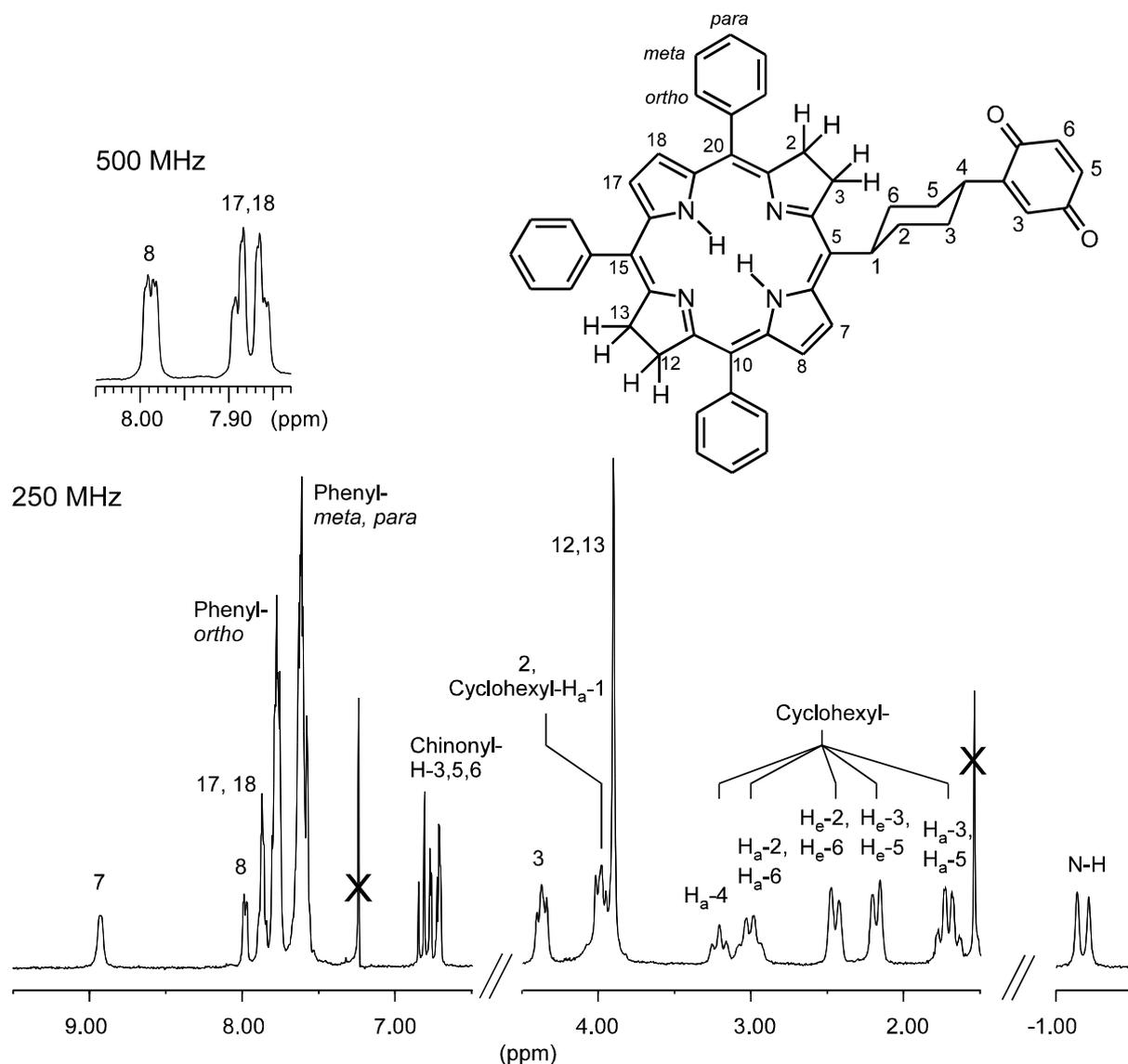


Abbildung 4-16: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des cyclohexylenverknüpften Bacteriochlorin-Chinons **B-Cy-Q** (bei 250 und 500 MHz in CDCl_3)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Bacteriochlorin-Donors in den Diaden **B-Q** und **B-Cy-Q** sind in **Tabelle 4-4** zusammengefaßt. Da die Positionen 12 und 13 sich nicht sichtbar unterscheiden, werden sie in der Tabelle als ein Signal behandelt.

	B-Q	B-Cy-Q
N-H	-1.44, -1.39	-1.21, -1.14
2	4.00	3.98
3	3.96, 4.10	4.37
7	8.08	8.93
8	7.90	7.98
12, 13	3.98	3.90
17	7.85	7.89
18	7.85	7.86
Ph.- <i>o</i>	7.75	7.78
Ph.- <i>m, p</i>	7.58	7.61

Tabelle 4-4: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Donors in den Bacteriochlorin-Chinonen (bei 250 MHz in CDCl_3)