

4.2 EPR/ENDOR-SPEKTROSKOPIE

4.2.1 Grundlagen der EPR-Spektroskopie an Radikalen¹

4.2.1.1 Elektron-Zeeman-Aufspaltung

Ein neutraler, diamagnetischer Aromat läßt sich chemisch oder elektrochemisch durch Oxidation in das entsprechende Kationradikal und durch Reduktion in das Anionradikal überführen. Das aus dem Spin ($S = 1/2$) des ungepaarten Elektrons resultierende magnetische Moment μ_S ergibt sich aus

$$\mu_S = -g \cdot \beta \cdot S \quad \text{Gl. 4-2}$$

Hierbei bezeichnet β das BOHRSCHE Magneton ($e \cdot \hbar / 2m_e = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$) und g den sogenannten LANDÉ-Faktor oder g -Faktor. Der g -Faktor eines freien Elektrons beträgt 2.00232; in organischen Radikalen, in denen das ungepaarte Elektron zusätzlich ein Bahnmoment besitzt, weicht der g -Faktor nur geringfügig von diesem Wert ab, solange keine benachbarten Schweratome eine verstärkte Spin-Bahn-Kopplung bewirken. In isotropen Systemen ist der g -Faktor unabhängig von der Orientierung der Probe zum Magnetfeld, so daß er eine Kenngröße für das zu untersuchende Radikal in Lösung darstellt.

In einer isotropen Probe sind die Elektronenspins statistisch verteilt, daher sind auch die magnetischen Momente ungerichtet. Die ungepaarten Elektronen in dieser Probe besitzen im Mittel die Energie E_0 . Legt man an eine solche Probe ein äußeres, homogenes Magnetfeld B_0 an, so nehmen die Elektronenspins in der Probe eine parallele ($M_S = +1/2$) oder eine antiparallele ($M_S = -1/2$) Richtung zum äußeren Magnetfeld an. Es kommt also zu einer ZEEMAN-Aufspaltung der Elektronenenergien mit $\Delta E = g \cdot \beta \cdot B_0$ und zur Ausbildung der beiden ZEEMAN-Niveaus $W_\alpha = 1/2 g \cdot \beta \cdot B_0$ und $W_\beta = -1/2 g \cdot \beta \cdot B_0$. Diese ZEEMAN-Aufspaltung ist proportional zum äußeren Magnetfeld B_0 .

Die Energiedifferenz zwischen W_α und W_β führt bei einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Probe zu einem Besetzungsunterschied gemäß der BOLTZMANN-Verteilung:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{g \cdot \beta \cdot B_0}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 4-3}$$

¹ J. E. Wertz, J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance", Chapman and Hall (1986).

k_B bezeichnet die BOLTZMANN-Konstante ($1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) und T die absolute Temperatur in Kelvin. Man erkennt, daß der Besetzungsunterschied mit der Magnetfeldstärke zunimmt. Der Übergang zwischen beiden Niveaus läßt sich durch Einstrahlen von elektromagnetischen Wellen im Mikrowellenbereich (für $B_0 \approx 0.1 - 3 \text{ T}$) erreichen. Nach Einstrahlen der Resonanzfrequenz ν_{EPR} auf die Probe beobachtet man eine Absorption, die proportional dem Besetzungsunterschied ist.¹

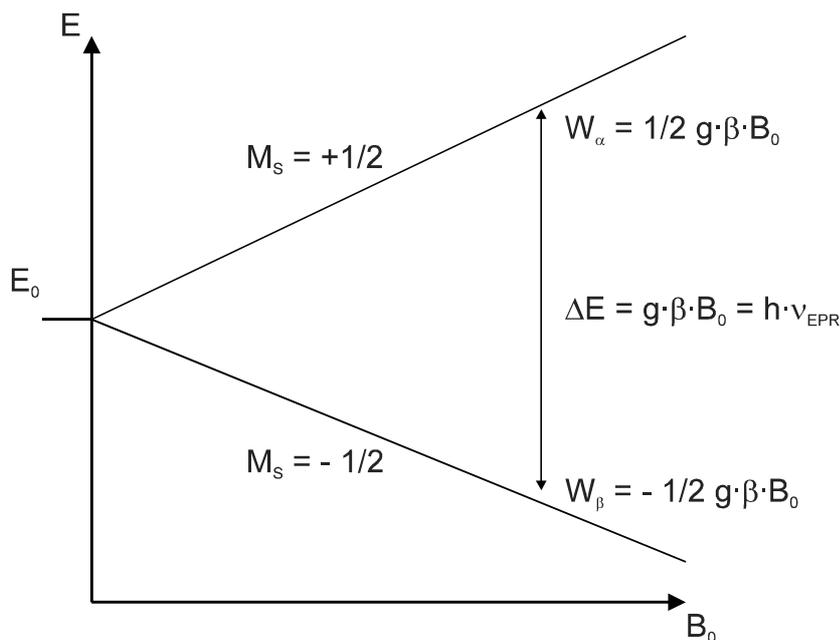


Abbildung 4-17: Zeeman-Aufspaltung der Energie eines ungepaarten Elektrons in einem Magnetfeld B_0

4.2.1.2 Hyperfeinwechselwirkung von Radikalen mit benachbarten Protonen

Die meisten organischen Radikale enthalten neben dem C-Gerüst auch Protonen, die sich aufgrund ihres Kernspins ($1/2$) ebenfalls im angelegten äußeren Magnetfeld ausrichten. Je nach der Orientierung des Kernspins ($M_I = +1/2$ oder $M_I = -1/2$) erzeugt ein einzelner Kern I ein zusätzliches, schwächeres Magnetfeld B_I , das entweder parallel oder entgegengesetzt zum äußeren Magnetfeld orientiert ist.

Das nun auf das ungepaarte Elektron wirkende effektive Magnetfeld B_{eff} setzt sich zusammen aus dem äußeren Magnetfeld B_0 und dem lokalen Magnetfeld B_I , das durch den benachbarten

¹ Diese Aussage gilt allerdings nur, solange die eingestrahlte Mikrowellenleistung nicht zu einer Sättigung führt.

Kern I induziert wird. Da der Kern zwei entgegengesetzte Orientierungsmöglichkeiten besitzt, gilt für das effektive Magnetfeld:

$$B_{eff} = B_0 \pm B_I \quad \text{Gl. 4-4}$$

Die magnetische Kern-Elektron-Wechselwirkung gliedert sich in zwei Kategorien, erstens eine anisotrope dipolare Wechselwirkung und zweitens eine isotrope FERMI-Kontaktwechselwirkung (Hyperfeinwechselwirkung).

Die anisotrope Wechselwirkung ist abhängig von der Orientierung der Kern- und Elektronen-Dipolmomente zum äußeren Magnetfeld. Diese Wechselwirkung wird in Lösung durch die Brownsche Molekülbewegung weitgehend ausgemittelt.

Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung $E_{iso,r}$ hingegen ist eine Funktion der Elektronenspindichte am Kernort $|\Psi_r|^2$ und der magnetischen Momente des Elektronenspins μ_S und des Kernspins μ_I , also unabhängig von der Richtung des Moleküls zum Magnetfeld:¹

$$E_{iso,r} = \frac{8}{3} \pi \cdot \mu_S \cdot \mu_I \cdot |\Psi_r|^2 \quad \text{Gl. 4-5}$$

Die beiden ZEEMAN-Niveaus spalten abhängig von μ_I auf, so daß sich pro koppelndem Proton die Anzahl der Niveaus verdoppelt. Die Energieaufspaltung der Elektronen-ZEEMAN-Niveaus durch ein einzelnes Proton wird als Hyperfein-Kopplungskonstante (HFC) a_{iso} bezeichnet. Da Elektronen- und Kernspin miteinander gekoppelt sind, werden die Niveaus mit gleichsinnigen Spins $|+ +\rangle$ und $|- -\rangle$ zusätzlich um $a_{iso}/4$ angehoben und Niveaus mit gegensinnigen Spins $|+ \ominus\rangle$ und $|- +\rangle$ um $a/4$ abgesenkt.

Der Übergang zwischen diesen Niveaus ist für den Fall $\Delta M_S = \pm 1$ und $\Delta M_I = 0$ erlaubt, für $\Delta M_S = \pm 1$ und $\Delta M_I = \pm 1$ dagegen verboten.

Im EPR-Experiment erhält man nun zwei Resonanzfrequenzen ν_1 und ν_2 , die äquidistant ober- und unterhalb der Resonanzfrequenz ν_e liegen (siehe **Abbildung 4-18**). Die Differenz beider Resonanzfrequenzen entspricht der Kopplungskonstante a_{iso} .

$$a_{iso} = \frac{8}{3} \pi \cdot g \cdot \beta \cdot g_n \cdot \beta_n \cdot \rho \quad \text{Gl. 4-6}$$

¹ E. Fermi, *Z. Phys.* **60**, 320 (1930).

g_n bezeichnet den Kern-g-Faktor, β_n das magnetische Moment des Protons und ρ die Spindichte des ungepaarten Elektrons am Proton ($= |\Psi_r|^2$).

Da die EPR-Spektren meist in Field-Modulation-Technik aufgenommen werden, ist das erhaltene Absorptionssignal ebenfalls moduliert. Die Amplitude dieser Modulation ist proportional zur Steigung des Absorptionssignals, so daß man aus der Auftragung der Modulationsamplitude gegen die Meßfrequenz die erste Ableitung des EPR-Signals erhält.¹

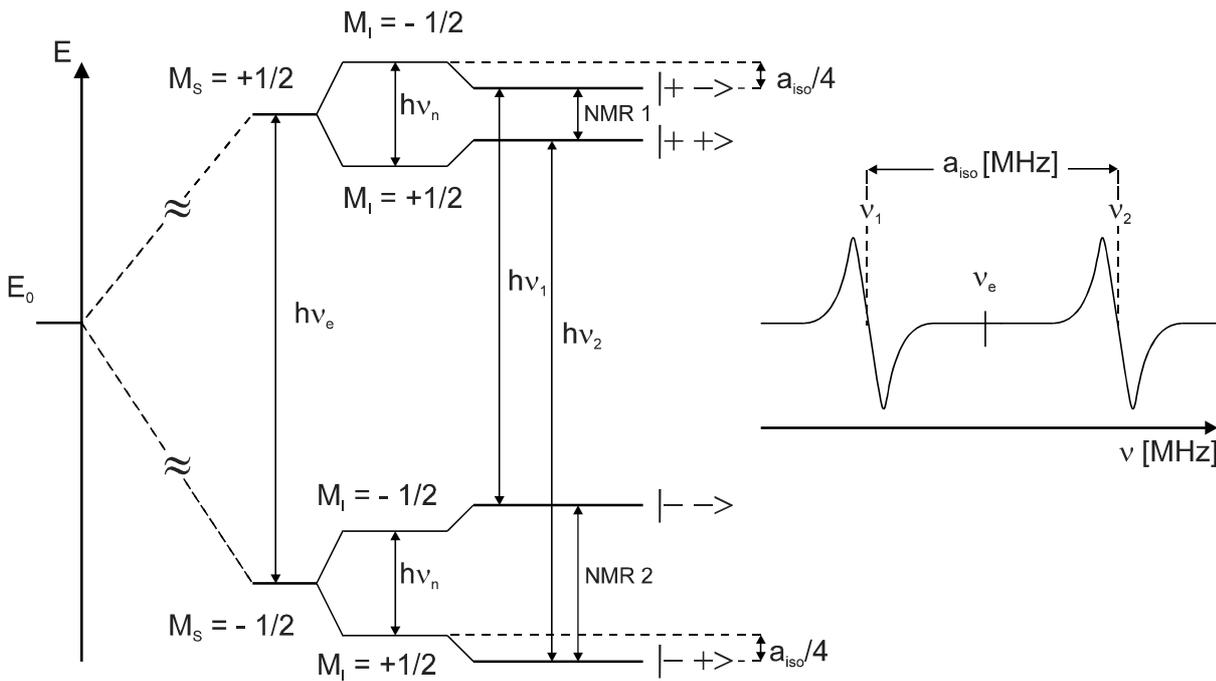


Abbildung 4-18: Kern-Zeeman-Aufspaltung des EPR-Signals durch ein koppelndes Proton und das aus den erlaubten Übergängen resultierende EPR-Spektrum (1. Ableitung)

4.2.1.3 Strukturabhängigkeit der Kopplungskonstanten in π -Radikalen

Durch Hyperfeinwechselwirkungen mit dem Elektronenspin mit Kernspins erhält man Informationen über die Spindichteverteilung im C-Gerüst. Betrachtet man die Kopplungskonstanten bei Kationradikalen, so lassen sich aus der ermittelten Spindichteverteilung Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung im HOMO ziehen, bei Anionradikalen dagegen auf die Elektronendichteverteilung des LUMO.

¹ Es ist üblich, die resultierenden Elektron- und Kern-Zeeman-Terme sowie die Übergangsenergien in Frequenzeinheiten anzugeben: $\nu_e = \frac{g \cdot \beta \cdot B_0}{h}$; $\nu_n = \frac{g_n \cdot \beta_n \cdot B_0}{h}$

Die direkt am Aromaten gebundenen Protonen befinden sich in der Knotenebene des π -Systems ($|\Psi_{\pi}|^2 = 0$). Die Kopplung zwischen dem Proton und dem ungepaarten Elektron kommt hier durch Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen der C-H- σ -Bindung und dem π -System zustande. Die Bindungselektronen werden unter dem Einfluß des ungepaarten Elektrons polarisiert, wobei die Polarisation der Bindungselektronen am H-Atom umgekehrt zu der am C-Atom ist. Die Spins der σ -Bindung und des π -Radikals können in Singulett- oder Triplett-Anordnung zueinander stehen.

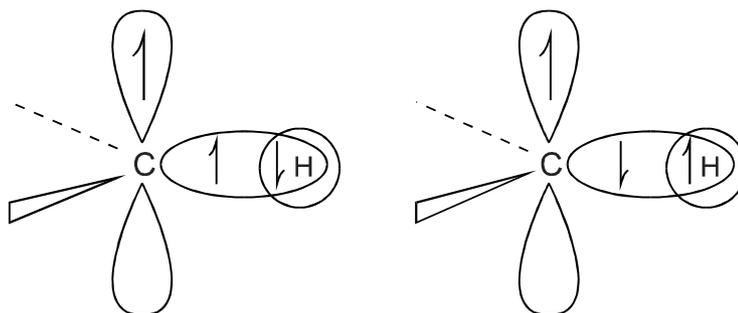


Abbildung 4-19: Singulett- und Triplett-Anordnung der Elektronenspins in einem aromatischen C-H-Fragment

Im energieärmeren Triplett-Zustand, der sich bevorzugt bildet, wird über die σ -Bindung Spindichte auf das Proton übertragen. Da $|\Psi_{\pi}|^2$ nun nicht mehr Null ist, führt die FERMI-Kontaktwechselwirkung zu einer Kopplung a_{α}^H .

Die Kopplung a_{α}^H mit direkt am Aromaten gebundenen α -Protonen wird näherungsweise durch die MCCONNELL-Gleichung beschrieben.

$$a_{\alpha}^H = Q_{CH}^H \cdot \rho_C^{\pi} \quad \text{Gl. 4-7}$$

ρ_C^{π} ist die Spindichte des π -Systems am aromatischen C-Atom und Q_{CH}^H der sogenannte Spin-Polarisations-Parameter, eine von der Hybridisierung und von der Ladung des Radikals abhängige Größe. Q_{CH}^H wird semiempirisch aus der gemessenen Kopplung a^H und der berechneten π -Spindichte ρ_C^{π} ermittelt.

Die Kopplung des π -Systems mit β -Protonen weist eine Abhängigkeit vom durch das p_z -Orbital und der C-C-H-Gruppe gebildeten Diederwinkel θ auf, die durch die HELLER-MCCONNELL-Beziehung beschrieben wird.¹

¹ H. C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960).

$$a_{\beta}^H = (B_1 + B_2 \cos^2 \theta) \cdot \rho_C^{\pi} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Der Term B_1 wird oft mit der Größe der Spinpolarisation gleichgesetzt, während der Term $B_2 \cos^2 \theta$ proportional zur Hyperkonjugations-Wechselwirkung über die beiden Bindungen ist. Da der Term B_1 meist deutlich kleiner als der Term $B_2 \cos^2 \theta$ ist, wird er näherungsweise vernachlässigt. B_2 ist experimentell für Protonen mit bekanntem Diederwinkel θ bestimmbar; beispielsweise führt eine frei rotierende Methylgruppe zu einem gemittelten Diederwinkel von 45° , so daß in diesem Fall gilt:

$$a_{\beta}^H = \frac{1}{2} B_2 \cdot \rho_C^{\pi} \quad \text{Gl. 4-9}$$

Über dieses Bezugssystem lassen sich die Diederwinkel beliebiger CH-Gruppen aus der gemessenen Kopplungskonstante bestimmen:

$$\cos^2 \theta = \frac{a_{\beta}^H}{2 a_{CH_3}^H} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Steht dieses Bezugssystem nicht zur Verfügung, müssen B_2 und ρ_C^{π} rechnerisch ermittelt werden, beispielsweise durch HMO-Rechnungen.

4.2.2 Grundlagen der ENDOR-Spektroskopie an Radikalen¹

Da in delokalisierten π -Radikalen meist mehrere inäquivalente Protonen mit dem ungepaarten Elektron koppeln, wird das EPR-Spektrum durch die Überlagerung der einzelnen Linien schnell unübersichtlich und unaufgelöst, so daß keine präzisen Kopplungskonstanten ermittelt werden können. Bei der ENDOR-Spektroskopie (ENDOR = *Electron Nuclear Double Resonance*) werden die Nachteile einer multiplikativ mit der Anzahl inäquivalenter Kerne anwachsenden Linienzahl vermieden, da die Linienzahl lediglich additiv mit der Anzahl auftretender Kopplungskonstanten ansteigt.

Bei einem ENDOR-Experiment wird durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz ν_e mit hoher Leistung eine Sättigung der EPR-Niveaus erzwungen. Die Intensität der EPR-Resonanzlinien

¹ H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, "Electron Nuclear Double Resonance in Solution", VCH, New York (1988).

sinkt um ν_e , da die Besetzungsunterschiede zwischen den Niveaus W_β und W_α abnehmen. Durch das auf der NMR-Zeitskala schnelle Umklappen der Elektronenspins wird die Kopplung der Elektronen- und Kernspinübergänge aufgehoben; die Relaxation des Spinsystems durch die Übergänge mit $\Delta M_I = \pm 1$ wird erlaubt.

Diese Übergänge zwischen den Niveaus $|+ \rightarrow$ und $|+ +\rangle$ beziehungsweise zwischen $|- +\rangle$ und $|- \rightarrow$ können nun durch Einstrahlen der entsprechenden NMR-Frequenz ν_{NMR} induziert werden, so daß dem Spinsystem ein zusätzlicher Relaxationsweg eröffnet wird. Hierdurch wird die Sättigung der Elektron-ZEEMAN-Niveaus teilweise kompensiert und die EPR-Resonanzlinie gewinnt wieder an Intensität. Entsprechend dem in **Abbildung 4-18** gezeigten Schema gilt für eine isotrope Probe:

$$\nu_{NMR} = \left| \nu_n \pm \frac{a_{iso}}{2} \right| \quad \text{Gl. 4-11}$$

Die Differenz $\nu_{ENDOR(1)} - \nu_{ENDOR(2)}$ entspricht der Kopplungskonstante a_{iso} . Mehrere äquivalente Kerne ergeben also nur zwei symmetrisch um ν_n angeordnete Linien in einem Abstand von a_{iso} . Bei ausgedehnten π -Systemen mit mehreren inäquivalenten Protonen überlagern sich die ENDOR-Signale außerdem durch die gegenüber dem EPR-Experiment stark verminderte Linienzahl weitaus weniger.

4.2.3 EPR/ENDOR-Untersuchungen an Chlorin-Chinonen

Für die EPR/ENDOR-Untersuchungen am Donor-Abschnitt der synthetisierten Diaden wurden die Kation- und Anionradikale chemisch erzeugt. ENDOR-Spektren wurden von den Kationen der direkt verknüpften Diaden **ZnC(5)-Q**, **ZnC(10)-Q** und **B-Q**, der cyclohexylenverknüpften Diaden **ZnC(5)-Cy-Q** und **ZnC(10)-Cy-Q** sowie der Tetraphenylverbindungen **ZnTPC**, **TPB** und **ZnTPB** aufgenommen. Das Anionradikal eines Chlorin-Donors wurde anhand der Modellverbindung **ZnTPC** untersucht.

Die EPR-Spektren der Anionradikale des Chinon-Akzeptors der Diaden ließen sich sowohl chemisch durch Reduktion als auch photochemisch nach Lichtanregung des Donors und Elektronentransfer zum Akzeptor erhalten. Die Anionradikale des Chinon-Akzeptors sämtlicher Zink(II)-Chlorin-Chinone und Bacteriochlorin-Chinone wurden untersucht.

4.2.3.1 Kationradikale der Donor-Modellverbindungen und Diaden¹

Das EPR-Spektrum eines Chlorin-Kations stellt sich durch die große Kopplungskonstante mit den aliphatischen β -Protonen an den Positionen 2 und 3 üblicherweise als verbreitertes Quintett dar. Für einen Bacteriochlorin-Donor ergibt sich durch die acht β -Protonen an den Positionen 2, 3, 12 und 13 ein Nonett. Die EPR-Spektren der Kationradikale vieler Chlorine und Bacteriochlorine, darunter auch der in diesem Abschnitte besprochenen *meso*-Tetraphenylverbindungen sowie nativer Donormoleküle, finden sich vor allem in Arbeiten von FAJER et al.^{2,3,4}

Das Hyperfein-Aufspaltungsmuster des **ZnTPC^{+•}**-Signals weist ein Quintett auf, das den vier β -Protonen an den reduzierten Positionen 2 und 3 zugeordnet werden kann. Für **ZnTPC** beträgt $a_{\text{iso}}(2,3)$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur 17.38 MHz. Die große Kopplung kommt durch den kleineren Diederwinkel zwischen den p_z -Orbitalen der am π -System beteiligten C-Atome und der C-H-Bindungen an den Positionen 2 und 3 zustande.

Die α -Protonen an den nicht reduzierten Positionen 7, 8, 12, 13, 17 und 18 ergeben kleinere Kopplungen zwischen 0 und 3.5 MHz, da die C-H-Bindungen praktisch in der Ebene des π -Systems liegen und die FERMI-Kontaktwechselwirkung daher bei diesen Protonen geringer ist als bei den weiter entfernten Protonen an den Positionen 2 und 3. Die *ortho*- und *meta*-Phenyl-Protonen koppeln nur in geringem Maße mit dem ungepaarten Elektron des Kationradikals (0.1 - 0.3 MHz).

Die EPR-Spektren der Bacteriochlorine **TPB** und **ZnTPB** zeigen ebenfalls eine große Kopplung mit den acht aliphatischen β -Protonen H-2, 3, 12, 13 von ungefähr 22 MHz, die zu einer Aufspaltung in ein Nonett führt. Eine weitere, kleinere Kopplung von ungefähr 3.5 MHz läßt sich den vier aromatischen Bacteriochlorin-Protonen H-7, 8, 17, 18 zuordnen.

¹ Die EPR/ENDOR-Untersuchungen am Donor-Kationradikal erfolgten durch Dominique Niethammer (AG Kurreck) und Ravi Kumar Mudrassagam (AG Kurreck).

² J. Fajer, M. S. Davis, "The Porphyrins", Bd 4, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press (1978).

³ J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, D. Dolphin, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **71**, 994 (1974).

⁴ J. Fajer, M. S. Davies, D. C. Brunne, L. D. Spaulding, D. C. Borg, A. Forman, *Brookhaven Symp. Biol.* **28**, 74 (1976).

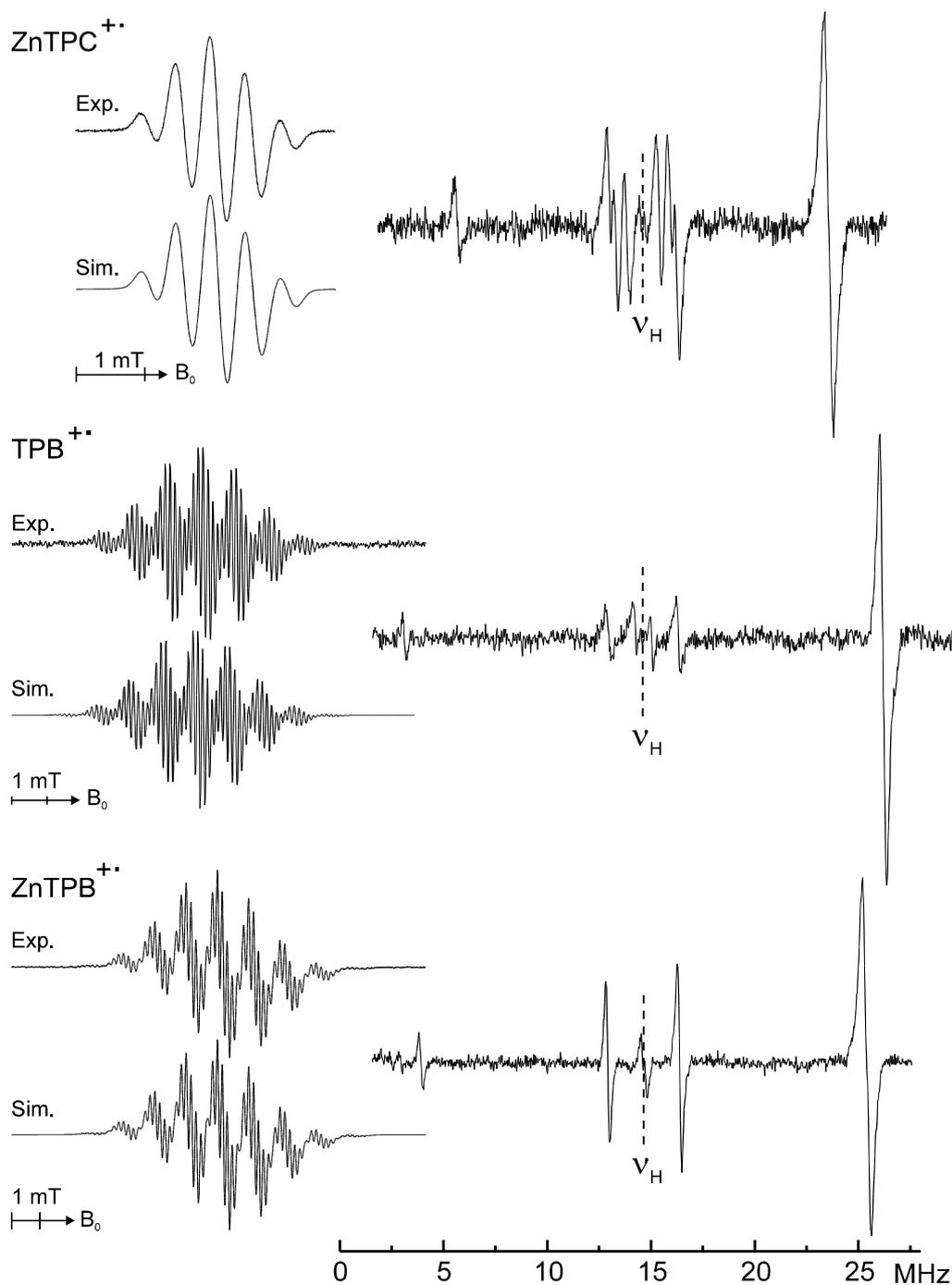


Abbildung 4-20: EPR- und ENDOR-Spektren der Kationradikale von **ZnTPC**, **TPB** und **ZnTPB** in CH_2Cl_2 (EPR bei 220 - 230 K, ENDOR bei 240 - 270 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT; Zuordnung in **Tabelle 4-5**)

Die ^{14}N -Kopplungen der Modellverbindungen **ZnTPC** und **TPB** konnten bei den ENDOR-Untersuchungen nicht bestimmt werden. Die Simulation der EPR-Spektren ergibt hier durchweg kleine Kopplungskonstanten zwischen 1 und 2.5 MHz, was auf eine niedrige Spindichte an den vier Stickstoffatomen schließen lässt. Die Meßwerte sind in **Tabelle 4-5** zusammengefaßt.

		ZnTPC	TPB	ZnTPB
Kern		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]		
N-H	ENDOR	-	0.78	-
	EPR	-	0.79	-
H-2, 3	ENDOR	17.90	23.05	21.42
	EPR	18.16	22.43	21.07
H-7, 18	ENDOR	3.28	3.42	3.47
	EPR	2.74	3.10	3.36
H-8, 17	ENDOR	1.58	3.42	3.47
	EPR	1.35	3.10	3.36
H-12, 13	ENDOR	2.63	23.05	21.42
	EPR	2.67	22.43	21.07
Phenyl-H- <i>ortho,-meta</i>	ENDOR	0.29	a)	0.19
	EPR	0.29, 0.26	0.20, 0.17	0.07, 0.08
		$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ [MHz]		
N-21	ENDOR	a)	a)	3.78
	EPR	1.00	3.38	3.51
N-22, 24	ENDOR	a)	a)	2.72
	EPR	1.17	3.19	2.91
N-23	ENDOR	a)	a)	3.78
	EPR	2.44	3.38	3.51

Tabelle 4-5: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Kationradikale von **ZnTPC**, **TPB** und **ZnTPB** aus ENDOR- und EPR-Messungen in CH_2Cl_2 (EPR bei 220 - 230 K, ENDOR bei 240 - 270 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT); a) nicht erkennbar

Die Hyperfein-Kopplungskonstanten der Kationradikale von **ZnC(5)-Q** und **ZnC(10)-Q** werden durch die unterschiedliche Verknüpfungsposition des Chinon-Akzeptors beeinflusst. Bei **ZnC(5)-Q** ergeben sich für die vier aliphatischen Chlorin- β -Protonen H-2,2' und H-3,3' insgesamt vier verschiedene Kopplungen, während sich bei dem über die Position 10 verknüpften Isomer **ZnC(10)-Q** nur zwei Kopplungskonstanten zeigen. Diese vier verschiedenen Kopplungen bei **ZnC(5)-Q** deuten auf eine Wechselwirkung mit dem zum Chlorin *ortho*-ständigen Sauerstoffatom O-1 des Chinons hin.

Im ENDOR-Spektrum des Kationradikals von **ZnC(5)-Q** tritt zusätzlich eine weitere Kopplung von 1.10 MHz auf, die sich dem *ortho*-ständigen Chinon-H-3 zuordnen läßt. Quantenmechanische Berechnungen (RHF-INDO-SP) ergeben einen Torsionswinkel zwischen Chlorin- und Chinon-Ebene von etwa 75° .

Interessanterweise zeigt sich diese Kopplung mit Chinon-H-3 bei dem über die *meso*-Position 10 verknüpften **ZnC(10)-Q** nicht, obwohl der für diese Verbindung berechnete Torsionswinkel von 85° das Auftreten einer Kopplung mit diesem Proton begünstigen sollte. Diese Beobachtung läßt sich durch eine erhöhte Spindichte des π -Kations an der *meso*-Position 5 erklären. Für das Chlorin-HOMO ist also an Position 5 eine höhere Dichte zu erwarten als an Position 10.

NMR-Experimente an der entsprechenden freien Base **C(5)-Q** zeigen, daß das zum Chlorin *ortho*-ständige Chinon-H-3 sowohl mit einem Chlorin-Proton H-3 als auch mit dem gegenüberliegenden Chlorin-H-7 bei Raumtemperatur einen meßbaren NOE von 8 % beziehungsweise 7 % aufweist (siehe **Abschnitt 4.1.4.2**) und damit beiden Chlorin-Protonen im zeitlichen Mittel nahekommt. Demnach führt der Chinonring bei Raumtemperatur eine Torsionsbewegung zwischen zwei Winkeln ober- und unterhalb von 90° zur Chlorinebene aus, ohne sich durch diese Ebene zu drehen.

Die ^{14}N -Kopplungen der Diaden lassen sich in den ENDOR-Spektren nicht beobachten, machen sich aber in den EPR-Spektren durch Linienverbreiterung bemerkbar.

Abbildung 4-21 zeigt die ENDOR-Spektren der beiden direkt verknüpften Diaden **ZnC(5)-Q** und **ZnC(10)-Q** im Vergleich. Die Meßwerte für die ^1H - und ^{14}N -Kopplungskonstanten direkt verknüpfter Diaden sind in **Tabelle 4-6** zusammengefaßt.

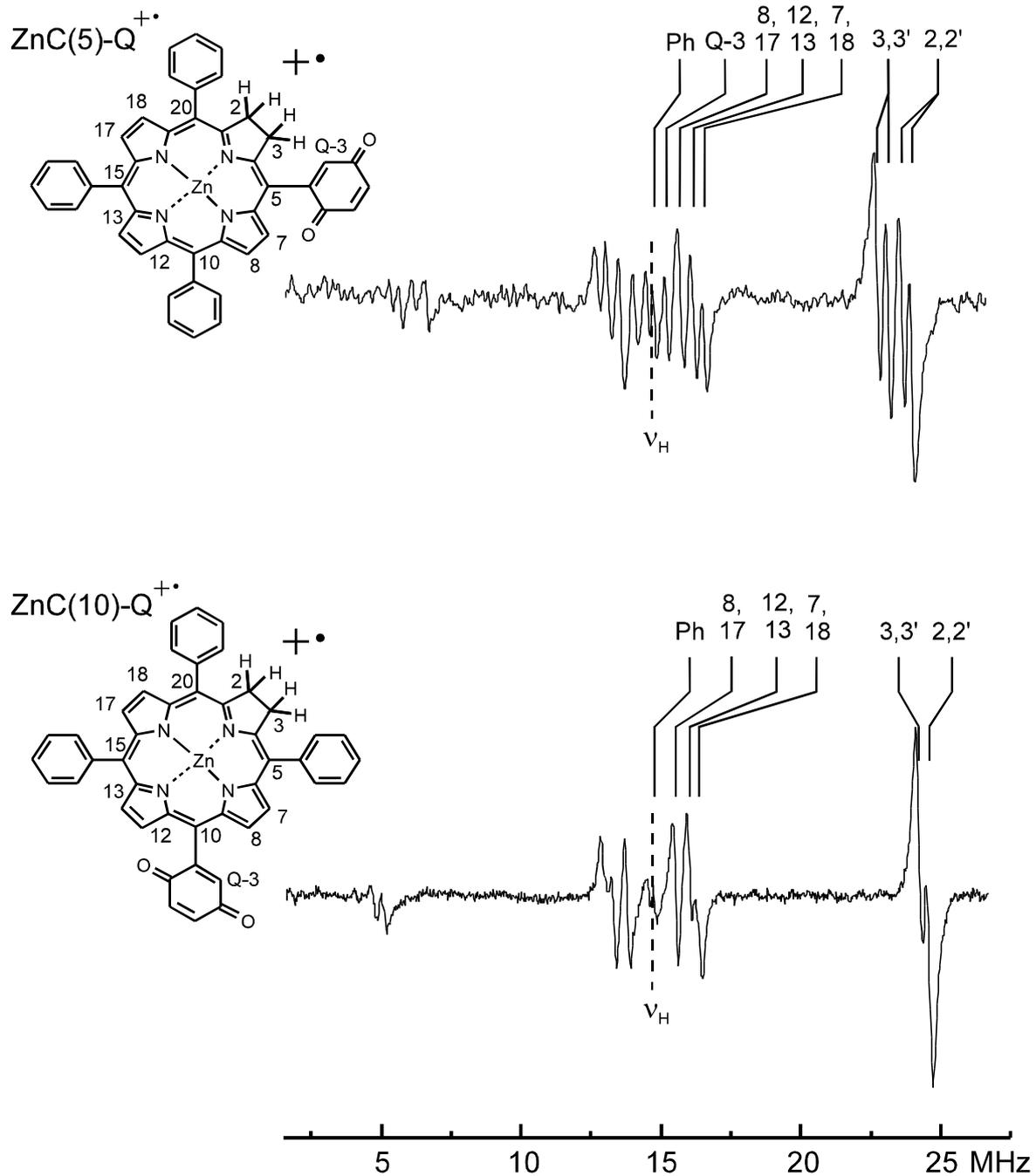


Abbildung 4-21: ENDOR-Spektren der Kationradikale von ZnC(5)-Q und ZnC(10)-Q (in CH_2Cl_2 bei 220 K; Q = Chinon; Ph = Phenyl-*ortho*, -*meta*)

		ZnC(5)-Q	ZnC(10)-Q	B-Q
Kern		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]		
H-2, 2'	ENDOR	17.89, 18.57	19.71	22.80, 22.04
	EPR	17.61, 18.56	19.45	23.16, 22.49
H-3, 3'	ENDOR	16.04, 16.92	19.17	21.96, 21.08
	EPR	16.08, 17.18	18.69	21.70, 21.66
H-7, 18	ENDOR	3.10	-3.43	3.67
	EPR	-2.37	-3.20	3.49
H-8, 17	ENDOR	2.15	-1.72	3.08
	EPR	-1.82	-1.75	3.18
H-12, 13	ENDOR	2.85	-2.74	23.46
	EPR	-2.33	-2.88	22.50
Phenyl-H- ortho, -meta	ENDOR	0.23	0.20	0.12
	EPR	0.22, -0.22	0.21, -0.19	0.04, -0.04
Chinonyl- H-3	ENDOR	1.10	a)	0.84
	EPR	1.07		0.57
		$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ [MHz]		
N-21	ENDOR	a)	a)	a)
	EPR	-2.40	-1.62	3.41
N-22	ENDOR	a)	a)	a)
	EPR	-2.39	-1.83	3.08
N-23	ENDOR	a)	a)	a)
	EPR	-3.68	-1.98	3.41
N-24	ENDOR	a)	a)	a)
	EPR	-3.05	-1.35	3.08

Tabelle 4-6: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Diaden-Kationradikale aus ENDOR- und EPR-Messungen in CH_2Cl_2 (EPR bei 220 - 230 K, ENDOR bei 240 - 270 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT); a) nicht erkennbar

Die EPR- und ENDOR-Spektren der butylen- und cyclohexylenverknüpften Zn(II)-Chlorin-Chinone zeigen keine so signifikanten Unterschiede zwischen den Verknüpfungspositionen 5 und 10. Auch die Phenyl-Kopplungen sind hier nicht erkennbar (**Tabelle 4-7**).

		ZnC(5)-Bu-Q	ZnC(10)-Bu-Q	ZnC(5)-Cy-Q	ZnC(10)-Cy-Q
Kern		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]			
H-2, 2'	ENDOR	b)	b)	16.50	16.35
	EPR	14.51	14.10	15.53	16.14
H-3, 3'	ENDOR	b)	b)	15.75	15.80
	EPR	14.51	14.10	15.31	15.50
H-7, 18	ENDOR	b)	b)	3.08	-3.30
	EPR	a)	a)	-2.59	-2.87
H-8, 17	ENDOR	b)	b)	1.30	-1.43
	EPR	a)	a)	-1.28	-1.66
H-12, 13	ENDOR	b)	b)	2.55	-2.58
	EPR	a)	a)	-2.21	-2.06
Alkyl- β -H	ENDOR	b)	b)	0.40	0.48
	EPR	a)	a)	-	
		$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ [MHz]			
N-21	ENDOR	b)	b)	a)	a)
	EPR	a)	a)	-1.59	-2.05
N-22	ENDOR	b)	b)	a)	a)
	EPR	a)	a)	-1.33	-1.47
N-23	ENDOR	b)	b)	a)	a)
	EPR	a)	a)	-1.87	-2.06
N-24	ENDOR	b)	b)	a)	a)
	EPR	a)	a)	-0.87	-1.15

Tabelle 4-7: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Diaden-Kationradikale aus ENDOR- und EPR-Messungen in CH_2Cl_2 ; a) nicht erkennbar; b) nicht bestimmt (EPR bei 220 - 230 K, ENDOR bei 240 - 270 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT)

4.2.3.2 Anionradikal der Donor-Modellverbindung ZnTPC¹

Das Anionradikal eines Chlorins liefert kein so differenziertes Spektrum wie das entsprechende Kationradikal.² Ein signifikantes Quintett durch die vier aliphatischen β -Protonen H-2 und H-3 tritt nicht auf, statt dessen beobachtet man hier meist ein verbreitertes Singulett, das eine Folge mehrerer ähnlicher Kopplungskonstanten ist. Das EPR-Spektrum von **ZnTPC[•]** zeigt eine Überlagerung zweier größerer und einer kleineren Kopplung.

Die ENDOR-Spektroskopie liefert für die aromatischen α -Protonen H-7, 18 einen Betrag der Kopplungskonstante $|a_{\text{iso}}|$ von 4.7 MHz, für die Protonen H-8, 17 von 5.7 MHz und für H-12, 13 von 0.38 MHz.³ Für die aliphatischen β -Protonen und die Phenylprotonen ist, anders als bei dem Kationradikal, keine Kopplung erkennbar, was für eine geringe Spindichte des Anionradikals an diesen Positionen spricht.

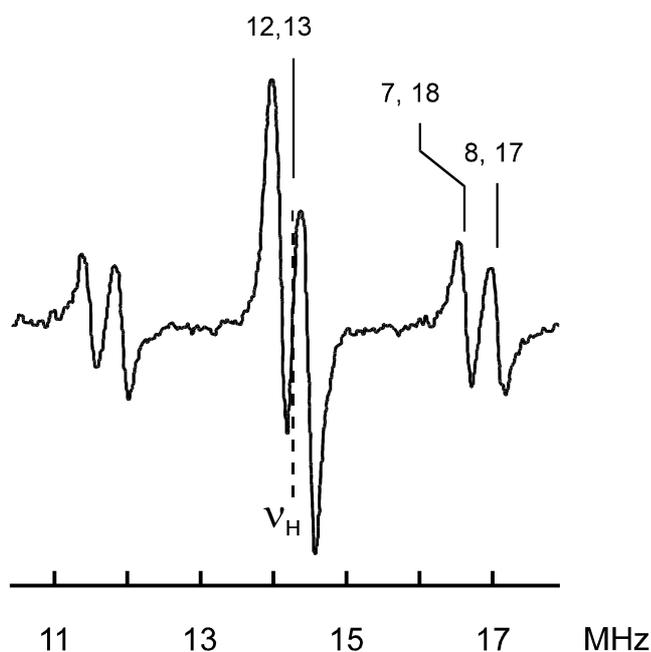


Abbildung 4-22: Protonen-ENDOR-Spektrum des Anionradikals von **ZnTPC** (in THF bei Raumtemperatur; Abbildung aus Ref. 3)

Für die ¹⁴N-Kopplungen ergeben sich, anders als beim Kationradikal, relativ große Werte, die auf eine hohe Spindichte an den Stickstoffatomen schließen lassen. Es treten zwei große

¹ Die EPR/ENDOR-Untersuchungen am Anionradikal von **ZnTPC** erfolgten durch Michael Fuhs (AG Möbius).

² R. H. Felton, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1113 (1966).

³ M. Fuhs, H. Mößler, M. Huber, *Magn. Res. Chem.* **35**, 566 (1997).

Kopplungen auf, die sich den Atomen N-21 und N-23 zuordnen lassen, sowie zwei kleinere Kopplungen für die beiden parallel zur reduzierten Bindung ausgerichteten Stickstoffatome N-22 und N-24.

ZnTPC^{•-}	
Kern	$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]
H-2, 3	a)
H-7, 18	-4.70
H-8, 17	-5.70
H-12, 13	± 0.38
$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ [MHz]	
N-21	+7.30
N-22, 24	-2.15
N-23	+5.32

Tabelle 4-8: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} des Anionradikals von **ZnTPC**; a) nicht erkennbar (in THF bei 140 K)

Die Größe der Kopplungen des Semichinon-Anionradikals mit den α -Protonen nimmt bei direkt verknüpften Diaden in der Reihenfolge $a_{\text{iso}}(\text{H-3}) > a_{\text{iso}}(\text{H-5}) > a_{\text{iso}}(\text{H-6})$ ab. Hier macht sich der Einfluß des ausgedehnten Chlorin- π -Systems an der Verknüpfungsposition 2 bemerkbar. Die Meßwerte für die direkt verknüpften Diaden sind in **Tabelle 4-9** zusammengefaßt.

Kern		ZnC(5)-Q	ZnC(10)-Q	B-Q
		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]		
Chinonyl-H-3	ENDOR	-6.69	-6.89	-7.05
	ber.	-4.74	-5.04	-5.20
Chinonyl-H-5	ENDOR	-6.54	-6.31	-6.33
	ber.	-4.17	-4.57	-4.27
Chinonyl-H-6	ENDOR	-6.32	-6.10	-6.01
	ber.	-3.44	-4.06	-3.37
Chlorin-γ,δ-H	ENDOR	0.41, 0.14	a)	0.38
	ber.	1.14, 0.13	-	0.51

Tabelle 4-9: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Semichinon-Anionradikale direkt verknüpfter Diaden aus ENDOR-Messungen (in Isopropanol/DME bei 290 K) sowie berechnete Kopplungskonstanten (RHF-INDO/SP); a) nicht erkennbar

Die Semichinon-Anionradikale lassen sich sowohl chemisch durch Reduktion des Akzeptors als photochemisch durch Lichtanregung des Donors mit anschließendem Elektronentransfer zum Akzeptor erzeugen.¹ Nach Lichtanregung und Elektronentransfer entsteht gleichzeitig das Kationradikal des Donors, dessen Signal jedoch meist durch Lösungsmittelleffekte (Elektronenübertragung vom Ethanol) gequenchet wird. Abgesehen von der Überlagerung durch das schwache Donor-Signal unterscheiden sich die EPR-Spektren der durch Belichtung des Donors erzeugten Semichinon-Anionradikale nicht von den Spektren der chemisch erzeugten Radikale.

In den direkt verknüpften Diaden **ZnC(5)-Q** und **ZnC(10)-Q** läßt sich bereits ohne Belichtung das EPR-Signal des Semichinon-Anionradikals erkennen. Bei längerer Belichtung

¹ P. Tian, Dissertation, FU Berlin (1997).

erhöht sich die Intensität dieses EPR-Signals deutlich. Nach der Belichtung erhält man das in seiner Intensität und Form unveränderte Dunkelsignal. Offensichtlich findet also bei diesen beiden Diaden bereits ohne Lichtanregung ein Elektronentransfer vom Chlorin zum Chinon statt. (siehe **Abbildung 4-24**).

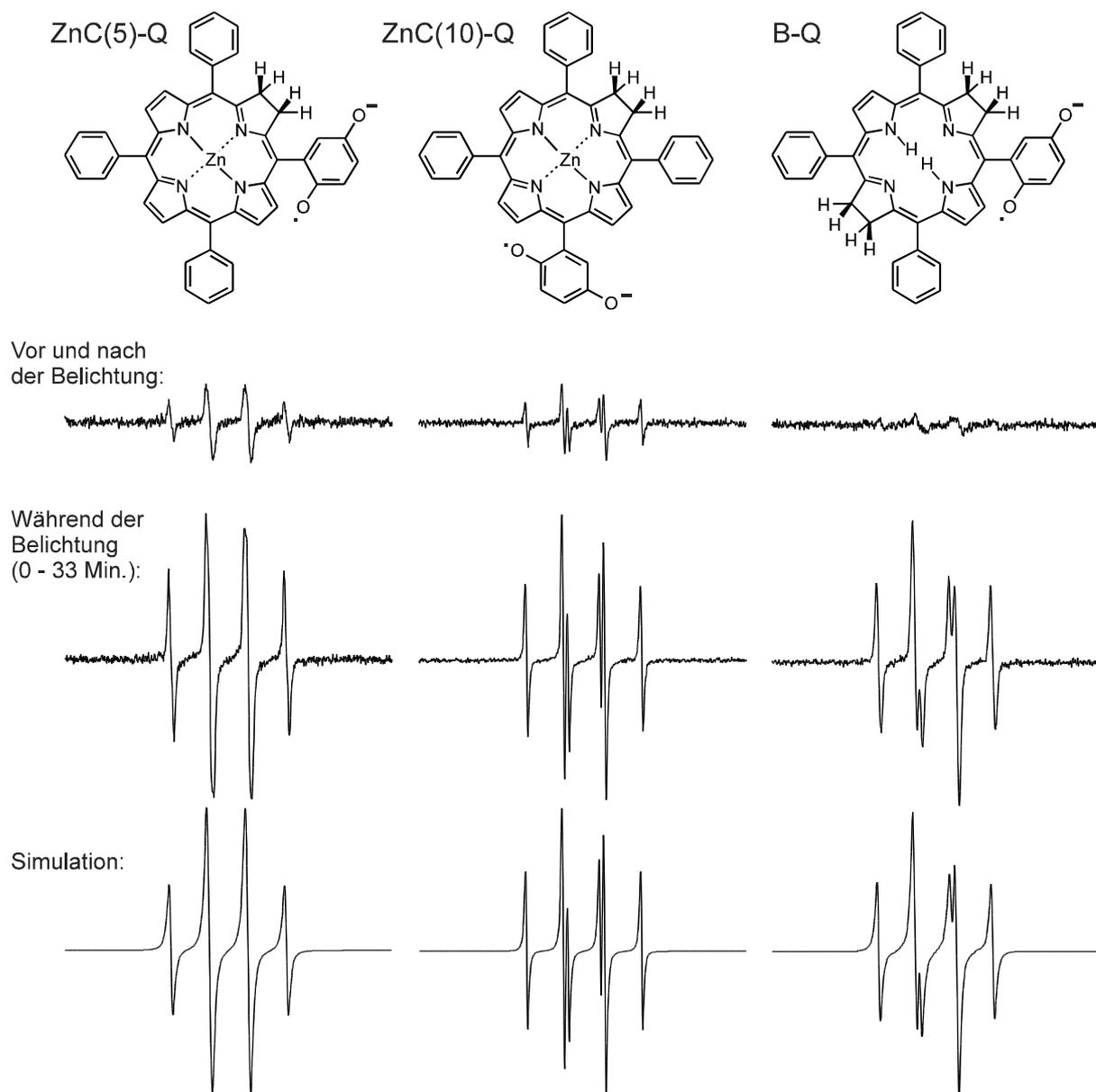


Abbildung 4-24: EPR-Spektren der photochemisch erzeugten Semichinon-Anionadikale der Diaden **ZnC(5)-Q**, **ZnC(10)-Q** und **B-Q** sowie die Dunkelsignale der Diaden (in Ethanol bei 285 K; Simulation mit EPRFT)

Die EPR-Spektren und die ermittelten Kopplungskonstanten der Semichinon-Anionradikale butylen- und cyclohexylenverknüpfter Chlorin-Chinone unterscheiden sich kaum von den Meßwerten für die analogen Porphyrin-Chinone oder alkylsubstituierten 1,4-Benzochinone.

Die Größe der Kopplungskonstanten des Semichinon-Anionradikals mit den α -Protonen nimmt, bedingt durch die Verknüpfung mit der Alkylbrücke an Position 2, in der Reihenfolge $a_{\text{iso}}(\text{H-3}) < a_{\text{iso}}(\text{H-5}) < a_{\text{iso}}(\text{H-6})$ zu.

Bei butylenverknüpften Diaden zeigt sich eine deutliche Kopplung des Semichinon-Anionradikals mit den β -Protonen Butyl-H-4 von jeweils etwa 4.5 MHz. Die an einer Cyclohexylenbrücke äquatorial gebundenen Chinone lassen neben den drei großen Kopplungen mit den α -Protonen auch eine Kopplung mit dem axialen β -Proton Cyclohexyl-H_a-4 (ca. 3.4 MHz) sowie zwei kleinere Kopplungen mit den γ - und δ -Protonen (ca. 0.4 MHz) erkennen.

Anders als bei den direkt verknüpften Diaden läßt sich bei den butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden nach längerer Belichtungszeit in Ethanol partiell eine Reduktion zum entsprechenden Chlorin- beziehungsweise Bacteriochlorin-Hydrochinon nachweisen. Die Bildung von Hydrochinon wurde bereits bei früheren Messungen an Porphyrin-Chinonen in protischen Lösungsmitteln beobachtet und verläuft nach folgendem Mechanismus:

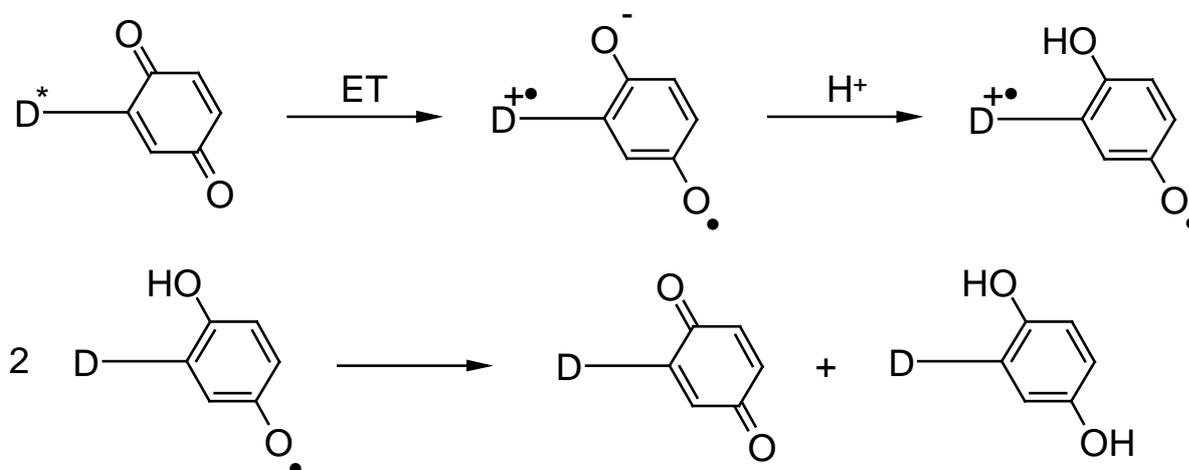


Abbildung 4-25: Bildung von Hydrochinon in protischen Lösungsmitteln nach Elektronentransfer

Das aus der Disproportionierung der Semichinon-Zwischenstufe entstehende Chlorin-Hydrochinon führt zu einer verstärkten Überlagerung des Akzeptor-Signals mit dem Signal des Donor-Kations.

Abbildung 4-26 zeigt die EPR-Spektren der Semichinon-Anionradikale der butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden bei Belichtung. Die Meßwerte sind in **Tabelle 4-10** und **Tabelle 4-11** zusammengefaßt.

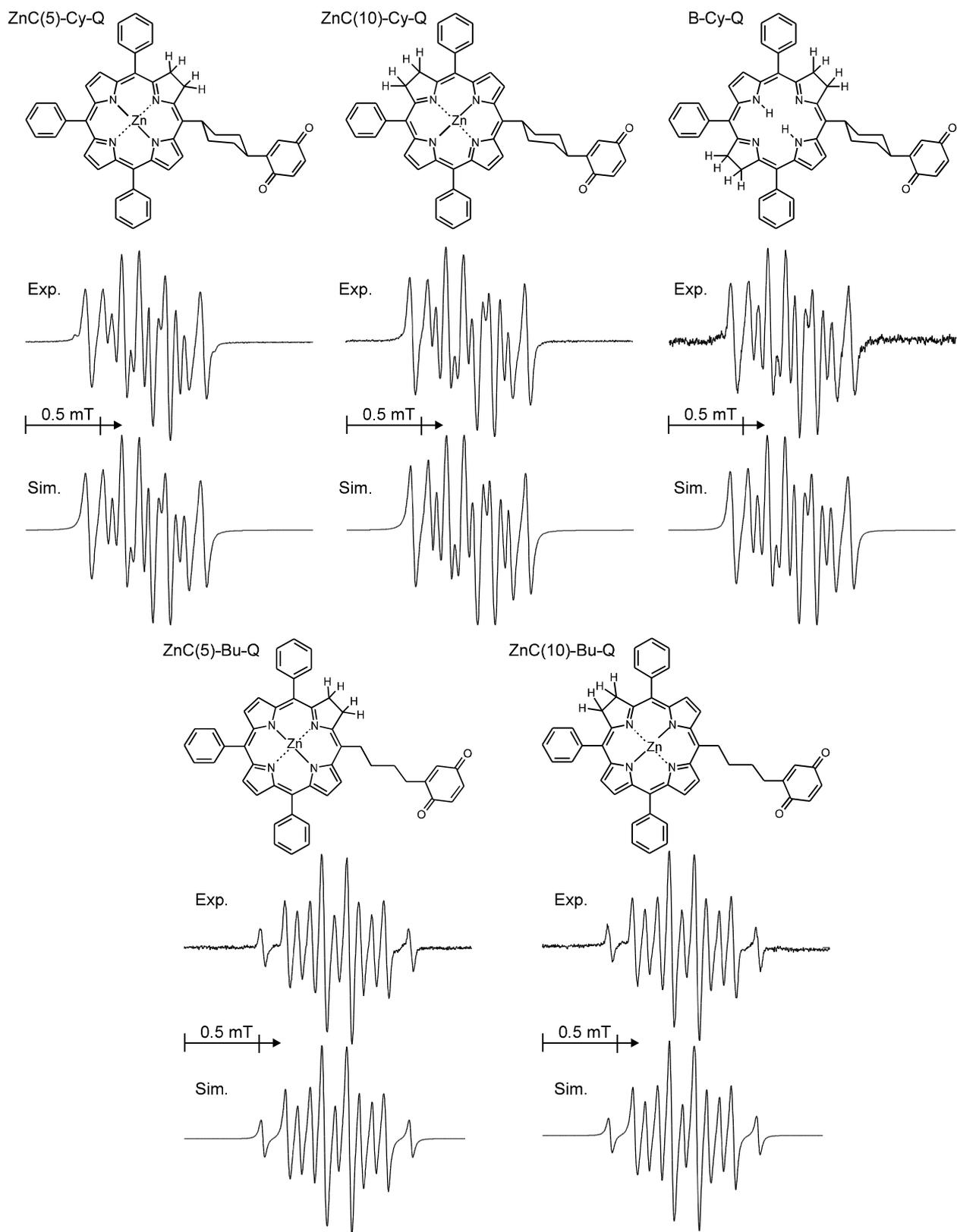


Abbildung 4-26: EPR-Spektren photochemisch erzeugter Semichinon-Anionadikale der alkyilverknüpften Diaden **ZnC(5)-Cy-Q**, **ZnC(10)-Cy-Q**, **B-Cy-Q**, **ZnC(5)-Bu-Q** und **ZnC(10)-Bu-Q** (in Ethanol bei 285 K; Simulation mit EPRFT)

		ZnC(5)-Cy-Q	ZnC(10)-Cy-Q	B-Cy-Q ^{a)}
Kern		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]		
Chinonyl-H-3	ENDOR	-5.09	-5.14	^{c)}
	EPR	-5.05	-5.01	-5.16
Chinonyl-H-5	ENDOR	-6.89	-6.97	^{c)}
	EPR	-6.97	-6.84	-7.03
Chinonyl-H-6	ENDOR	-7.13	-7.06	^{c)}
	EPR	-7.05	-7.29	-7.32
Alkyl- β -H	ENDOR	+3.34	+3.33	^{c)}
	EPR	+3.39	+3.45	+3.46
Alkyl- γ,δ -H ^{b)}	ENDOR	± 0.38	± 0.38	^{c)}
	EPR	± 0.36	± 0.36	± 0.38

Tabelle 4-10: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Semichinon-Anionradikale cyclohexylenverknüpfte Diaden aus ENDOR- und EPR-Messungen (in Isopropanol/DME bei 290 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT); a) Lichtanregung (in Ethanol bei 285 K); b) Zuordnung unsicher; c) nicht bestimmt

		ZnC(5)-Bu-Q	ZnC(10)-Bu-Q
Kern		$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$ [MHz]	
Chinonyl-H-3	EPR	4.95	4.95
Chinonyl-H-5	EPR	6.77	6.79
Chinonyl-H-6	EPR	7.11	7.14
Alkyl- β -H	EPR	4.55	4.56

Tabelle 4-11: Hyperfein-Kopplungskonstanten a_{iso} der Semichinon-Anionradikale butylenverknüpfte Diaden aus EPR-Messungen (in Isopropanol/DME bei 290 K; Simulation der EPR-Spektren mit EPRFT)

4.2.4 Bestimmung der optimalen Verknüpfungsposition des Donors

Die Ergebnisse der EPR-Messungen an den Anion- und Kationradikalen des Donors lassen sich zur Bestimmung der Elektronendichte von HOMO und LUMO des Donors heranziehen, da bei der Reduktion das LUMO des Donors zusätzliches Elektron erhält, während bei der Oxidation das HOMO ein Elektron abgibt.

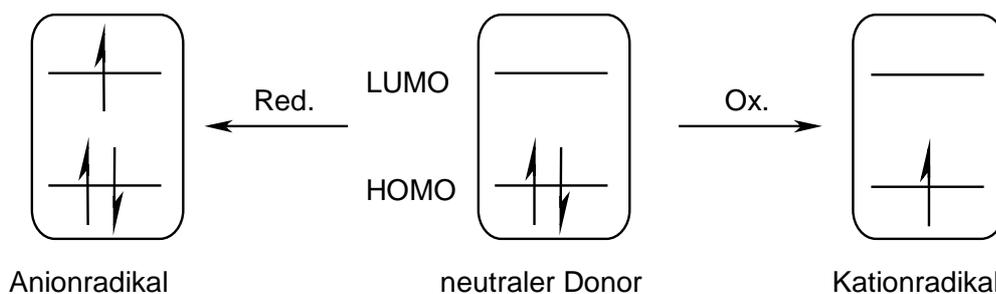


Abbildung 4-27: Besetzung von HOMO und LUMO eines Chlorin-Donors nach Reduktion und Oxidation

An den Modellverbindungen **TPC**, **ZnTPC**, **TPB** und **ZnTPB** wurden unter Berücksichtigung der ermittelten Kopplungskonstanten die LCAO(p_z)-Koeffizienten der einfach besetzten HOMO's nach der RHF-INDO/SP-Methode berechnet.¹

Position	TPC		ZnTPC		TPB		ZnTPB	
	Kation	Anion	Kation	Anion	Kation	Anion	Kation	Anion
2, 3	0.034	0.003	0.030	0.004	0.034	0.003	0.027	0.005
5, 20	0.140	0.241	0.110	0.196	0.140	0.241	0.083	0.244
7, 18	0.194	0.203	0.182	0.205	0.194	0.203	0.203	0.239
8, 17	0.130	0.236	0.145	0.232	0.194	0.203	0.203	0.239
10, 15	0.006	0.318	0.044	0.286	0.140	0.241	0.083	0.244
12, 13	0.179	0.065	0.177	0.097	0.034	0.003	0.027	0.005

Tabelle 4-12: Beträge der LCAO-(p_z)-Koeffizienten des höchsten einfach besetzten Orbitals in den Kation- und Anionradikalen von **TPC**, **ZnTPC**, **TPB** und **ZnTPB** (RHF-INDO/SP); die niedrigsten Koeffizienten im Kation-HOMO beziehungsweise die höchsten Koeffizienten im Anion-HOMO sind fett gedruckt.

¹ Die Berechnungen, die sich auf das jeweiligen Kation- beziehungsweise Anionradikal beziehen, wurden von M. Huber und M. Wittenberg (AG Möbius) durchgeführt.

Das Verhältnis der Quadrate von LUMO- und HOMO-Koeffizienten $c^2(\text{LUMO})/c^2(\text{HOMO})$ an den jeweiligen Verknüpfungspositionen im Donor wurde von HUBER als das wesentliche Kriterium für die Bildung eines ladungstrennten Zustands formuliert.^{1,2} Die günstigsten Bedingungen für einen schnellen Elektronenhintransfer sind also bei einer Verknüpfung des Akzeptors an einer Position gegeben, an der das LUMO des Donors einen hohen Koeffizienten besitzt. Ein besonders langlebiger ladungstrennter Zustand wird dagegen durch die Verknüpfung an einer Position mit einem geringen HOMO-Koeffizienten des Donors begünstigt.

Unter diesen Vorgaben ist es möglich, die jeweils optimale Verknüpfungsposition am Donor anhand der errechneten Koeffizienten anzugeben. In den Chlorinen sind demnach die *meso*-Positionen 10 und 15 als optimale Verknüpfungsstellen anzusehen, während in den Bacteriochlorinen die vier *meso*-Positionen 5, 10, 15 und 20 gegenüber den β -Pyrrol-Positionen bevorzugt sind (siehe **Abbildung 4-28**). Dies unterstreicht die besondere Bedeutung von *meso*-verknüpften Hydroporphyrin-Diaden als Photosynthese-Modellverbindungen.

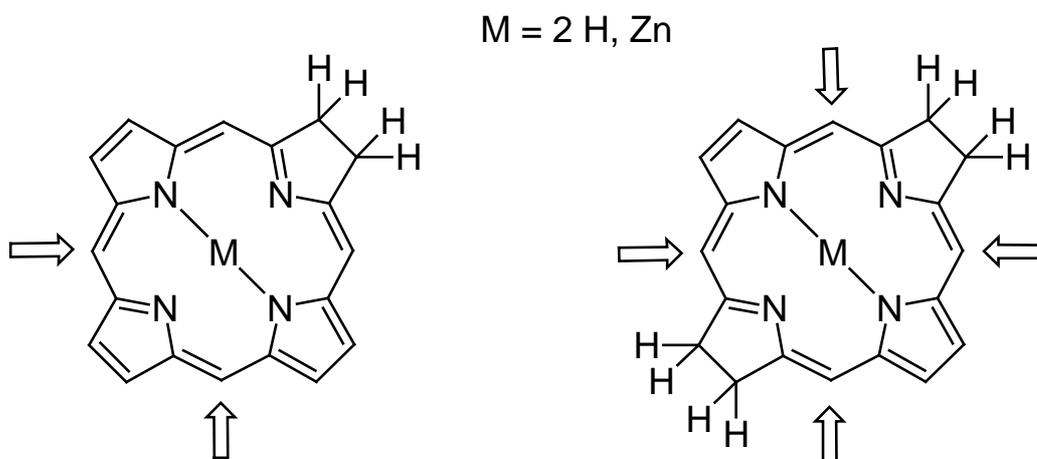


Abbildung 4-28: Optimale Verknüpfungspositionen eines Akzeptors am Chlorin- und am Bacteriochlorin-Donor

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

² Siehe auch: Allgemeiner Teil, **Abschnitt 2.1**.

4.2.5 Grundlagen der Triplett-EPR-Spektroskopie

4.2.5.1 Zeeman-Aufspaltung von Triplett-Zuständen

In Porphyrinen und Chlorinen liegt nach Lichtanregung zunächst der erste angeregte Singulettzustand S_1 vor. Durch *Intersystem Crossing* (ISC) entsteht der energetisch günstigere Triplettzustand T_1 , der bei ausreichend langer Lebensdauer, zum Beispiel beim Fehlen eines Akzeptors, spektroskopisch untersucht werden kann.^{1,2}

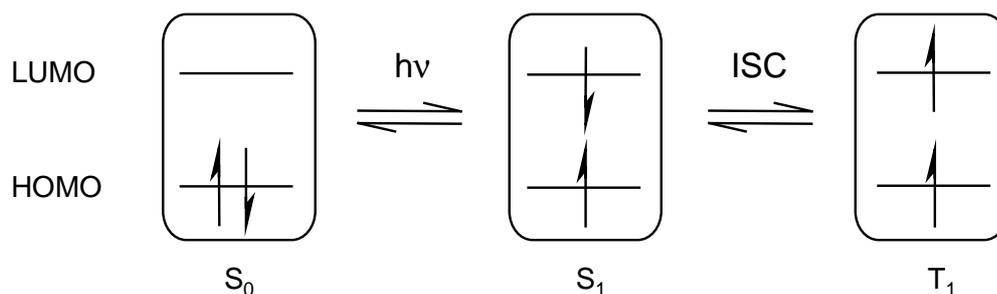


Abbildung 4-29: Bildung eines Triplettzustands nach Belichtung

Bei dem Triplettzustand handelt es sich um ein Mehrspinsystem mit $S = 1$, das in einem äußeren Magnetfeld B_0 eine ZEEMAN-Aufspaltung in $(2S + 1)$ Zustände erfährt: $|T_x\rangle$ mit der Energie X, $|T_y\rangle$ mit der Energie Y und $|T_z\rangle$ mit der Energie Z. Diese drei Niveaus lassen sich den verschiedenen Orientierungen des Gesamtspins im Raum zuordnen.

In EPR-Experimenten an glasartigen oder kristallinen Proben kann man bezüglich der Spinorientierung der Niveaus drei Hauptachsen x, y und z definieren. Die Bezeichnung der Achsen ist so gewählt, daß beim Anlegen eines äußeren Magnetfeld B_0 parallel zu einer der Hauptachsen x, y oder z das entsprechende ZEEMAN-Niveau unverändert bleibt, während die beiden anderen Niveaus energetisch in entgegengesetzte Richtungen divergieren. Die Gesamtenergie der drei Spinzustände $X + Y + Z$ ist gleich Null.

In einem bezüglich aller drei Hauptachsen symmetrischen Molekül sind die drei Spinzustände $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$ ohne äußeres Magnetfeld entartet. Nach Anlegen eines Magnetfeldes B_0 parallel zu einer der drei Hauptachsen erhält man im EPR-Experiment für ein solches Molekül eine einzelne Linie, da die nach der Auswahlregel $\Delta M_s = \pm 1$ erlaubten Übergänge

¹ J. H. van der Waals, G. van Dorp, T. J. Schaafsma, in "The Porphyrins", Bd. 4, Kap. 5, D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press (1979).

² E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964).

energiegleich sind. Bei niedrigem Feld läßt sich allerdings zusätzlich ein verbotener Übergang bei der doppelten Resonanzfrequenz mit $\Delta M_s = \pm 2$ beobachten (Halbfeldübergang), der oft als Kriterium für das Auftreten von Triplettzuständen angesehen wird.

4.2.5.2 Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Nullfeldaufspaltung

Bei niedrigerer Symmetrie, beispielsweise bei der freien Base eines Porphyrins (C_{2v}), kann die Entartung der drei Spinzustände bereits ohne äußeres Magnetfeld aufgrund der hauptsächlich dipolaren Wechselwirkungen der beiden ungepaarten Elektronen aufgehoben sein. Dieses Phänomen bezeichnet man als Nullfeldaufspaltung (**ZFS = Zero Field Splitting**). Ein ungepaartes Elektron wird zusätzlich vom internen Magnetfeld des zweiten ungepaarten Elektrons B_i beeinflusst, das entweder parallel oder entgegengesetzt zum äußeren Magnetfeld B_0 wirkt:

$$B_i = \frac{\mu_e}{|r^3|} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{Gl. 4-12}$$

Im einfachen Modell punktförmiger Ladungen (Biradikale mit lokalisierten Elektronen) stellt r den Abstand der beiden ungepaarten Elektronen dar; θ bezeichnet den Winkel zwischen der Richtung des äußeren Magnetfeldes B_0 und dem Vektor zwischen den beiden Elektronen. Bei delokalisierten Elektronen, beispielsweise bei aromatischen Systemen, ist diese Formel nur anwendbar, wenn die beiden Molekülorbitale mit den ungepaarten Elektronen ausreichend weit voneinander getrennt sind. Dies ist zum Beispiel im ladungstrennten Triplett-Zustand von alkyilverbrückten Chlorin-Chinonen der Fall.

Die Spinzustände im Nullfeld werden anhand ihrer Energiebeträge gemäß den Bedingungen $|X| \leq |Y| \leq |Z|$ sowie $X + Y + Z = 0$ gekennzeichnet.

Die Nullfeldaufspaltung läßt sich durch die beiden Parameter D und E wiedergeben:

$$D = \frac{1}{2} (X + Y) - Z = -\frac{3}{2} Z; \quad E = \frac{1}{2} (Y - X) \quad \text{Gl. 4-13}$$

D und E hängen vom Abstand der beiden ungepaarten Elektronen und von der Symmetrie des Moleküls ab. Eine sphärische oder kubische Symmetrie führt zu einer kompletten Entartung der Zustände $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$; sowohl D als auch E haben in diesem Fall den Wert Null. Bei Verbindungen mit D_{4h} -Symmetrie, zum Beispiel unsubstituierten Metalloporphyrinen, unterscheidet sich das Molekül in z -Richtung von den Richtungen x und y ; der Betrag von D

nimmt zu, während E weiterhin Null bleibt. Im orthorhombischen Fall, beispielsweise bei einer D_{2h} -Symmetrie, werden auch die x- und die y-Achse unterscheidbar; der Parameter E bekommt einen von Null verschiedenen Betrag. Dies ist beispielsweise in Chlorinen oder in den freien Basen der Porphyrine der Fall.

Der Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Nullfeldaufspaltung der Niveaus $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$ sowie die Parameter D und E ist in **Abbildung 4-30** dargestellt.

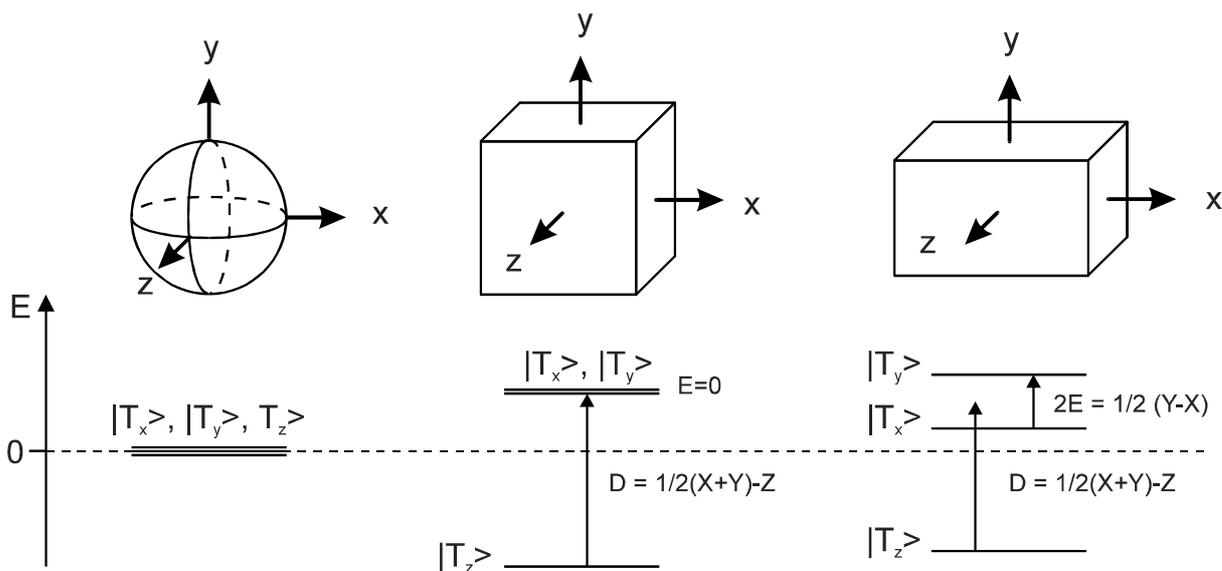


Abbildung 4-30: Symmetrieabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung sowie der Parameter D und E

Es ist üblich, die Meßgrößen D und E in der Einheit der Magnetfeldstärke [mT] als D' und E' anzugeben:

$$D' = \frac{D}{g \cdot \beta}; \quad E' = \frac{E}{g \cdot \beta} \quad \text{Gl. 4-14}$$

Die Ermittlung der Parameter D' und E' geschieht meist durch Auswertung der 1. Ableitung des EPR-Signals. Die Aufspaltung der ZEEMAN-Niveaus eines orthorhombischen Moleküls ($E \neq 0$) in einem Magnetfeld B_0 entlang der drei magnetischen Hauptachsen sowie das in Glasmatrix erhaltene Triplett-EPR-Spektrum sind in **Abbildung 4-31** dargestellt.

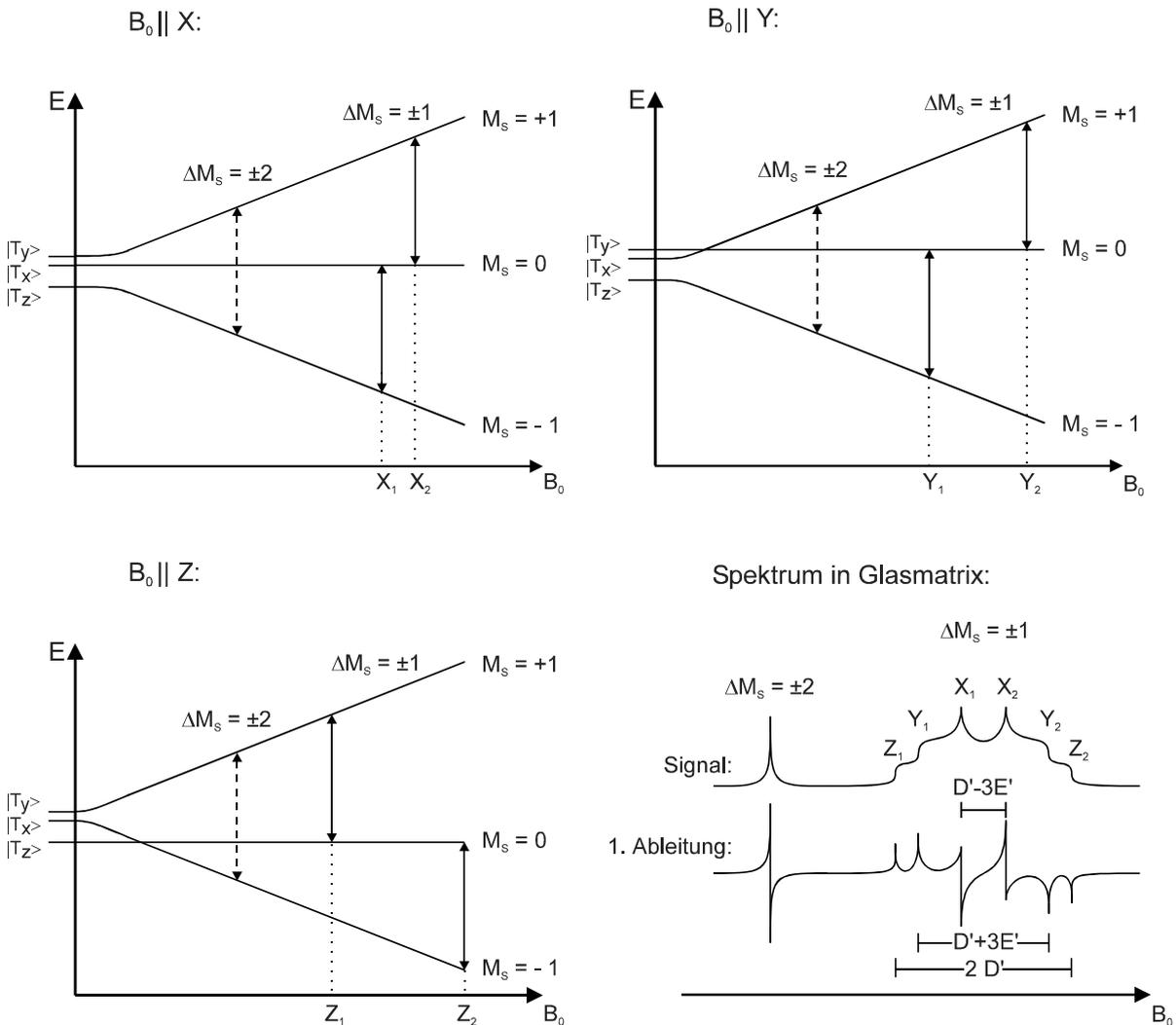


Abbildung 4-31: Aufspaltung der Triplett-Zeeman-Niveaus am Beispiel eines orthorhombischen Moleküls sowie das in Glasmatrix erhaltene Triplett-EPR-Spektrum

4.2.5.3 Ermittlung des Elektronenabstands aus dem Parameter D

Der aus Triplett-EPR-Spektren ermittelte Parameter D ermöglicht näherungsweise die Ermittlung des mittleren Abstands der Elektronenwellenfunktionen der beiden ungepaarten Elektronen. Das dipolare Modell läßt sich beispielsweise auf ladungstrennte Triplett-Zustände alkyilverbrückter Diaden anwenden. Nimmt man an, daß der Vektor zwischen den beiden Elektronen parallel zur magnetischen Hauptachse z liegt, so gilt im vereinfachten dipolaren Modell mit punktförmigen Ladungen:

$$D = -\frac{3\mu_0^2}{8\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Betrachtet man Triplettzustände von ausgedehnten aromatischen Systemen, in denen keine räumliche Trennung der ungepaarten Elektronen stattfindet, dann ist dieses Modell nicht mehr gültig. Statt dessen ist ein Modell vorzuziehen, bei dem sich beide ungepaarten Elektronen auf einer Kreisbahn mit dem Durchmesser r gegenüberstehen.¹ Die x-y-Ebene, auf der die Kreisbahn liegt, ist durch das C-Gerüst des Aromaten vorgegeben, während die Achse der Kreisbahn parallel zur z-Achse steht. In diesem Fall gilt:

$$D = + \frac{3\mu_0^2}{16\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \quad \text{Gl. 4-16}$$

Dieses Modell ist auf Donor-Verbindungen ohne Akzeptor, beispielsweise Zink(II)-Tetra-phenylchlorin, oder auf den photoangeregten Triplett-Zustand des Donors in Diaden anwendbar.

4.2.6 Stationäre Triplett-EPR-Spektroskopie an den Modellverbindungen

4.2.6.1 Triplett-EPR-Messungen am Chlorin-Donor in Ethanol-Glasmatrix

Bei der Donor-Modellverbindung **ZnTPC** läßt sich der Triplett-Zustand nach Photoanregung und ISC nachweisen. Da in **ZnTPC** nur noch eine C_{2v} -Symmetrie vorliegt, ist bereits bei dieser symmetrisch substituierten Verbindung eine Nullfeldaufspaltung des Triplett-Zustands in die drei Niveaus $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$ zu erwarten. In den Diaden kann nach erst nach Blockade des Akzeptors durch Reduktion zum Hydrochinon der photoangeregte Triplettzustand des Donors nachgewiesen werden, da sonst nach Photoanregung der Elektronentransfer zum Donor stattfindet.

Eine asymmetrische Substitution, wie sie bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diaden gegeben ist, sollte zu einer Vergrößerung des E' -Werts führen. **Abbildung 4-32** zeigt, daß dies in den Hydrochinonen der cyclohexylenverknüpften Diaden **ZnC(5)-Cy-Q** und **ZnC(10)-Cy-Q** tatsächlich der Fall ist. Der Parameter D' , der nur vom Durchmesser des delokalisierten π -Systems abhängt, läßt sich dagegen erwartungsgemäß kaum durch die unterschiedlichen Verknüpfungspositionen der Brücke beeinflussen.

¹ B. Kirste, Dissertation, FU Berlin (1977).

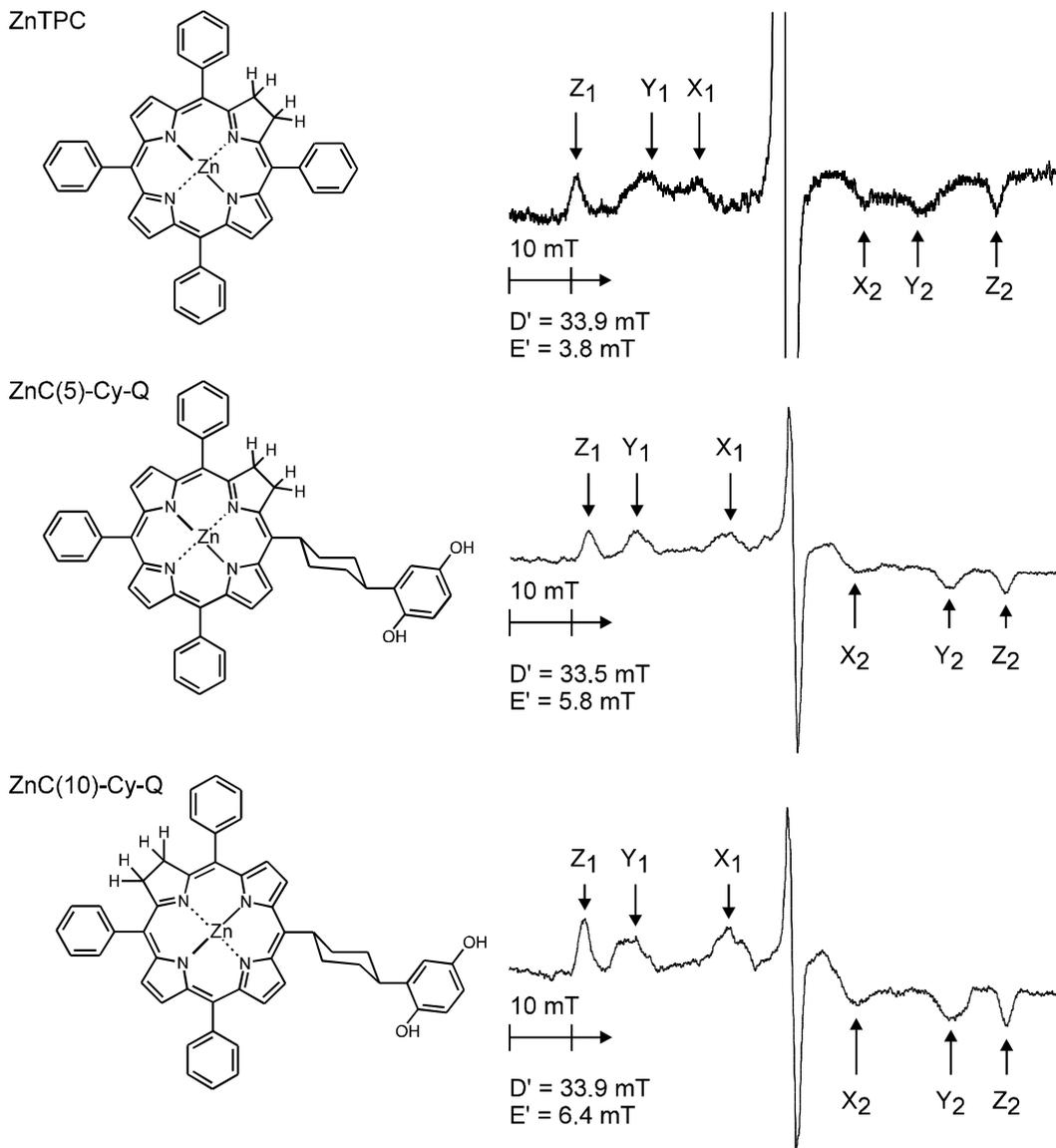


Abbildung 4-32: Photoangeregte Triplet-EPR-Spektren von **ZnTPC**, **ZnC(5)-Cy-HQ** und **ZnC(10)-Cy-HQ** (in Ethanol, $c = 10^{-3} \text{ M}$; $T = 95 \text{ K}$)

4.2.6.2 Triplet-EPR-Spektroskopie in Flüssigkristallen

Flüssigkristalline Systeme sind gekennzeichnet durch eine Nahorientierung ihrer Moleküle bei gleichzeitiger makroskopischer Beweglichkeit. In der nematischen Phase von Flüssigkristallen besteht in Mikrodomänen eine parallele Anordnung der Moleküle entlang ihrer Längsachsen.

Nach Anlegen eines starken, äußeren Magnetfeldes kann sich eine makroskopische Orientierung der Längsachsen dieser Moleküle parallel zur Feldrichtung einstellen. Beim Einfrieren der ausgerichteten flüssigkristallinen Phase bleibt die Orientierung der Moleküle erhalten.

Diese Eigenschaft kann ausgenutzt werden, um im Flüssigkristall gelöste Gastmoleküle, beispielsweise Diaden, ebenfalls makroskopisch auszurichten. Nach Ausrichtung im Magnetfeld und Einfrieren der Probe liegt eine bevorzugte Orientierung der Gastmoleküle vor (**Abbildung 4-33**).

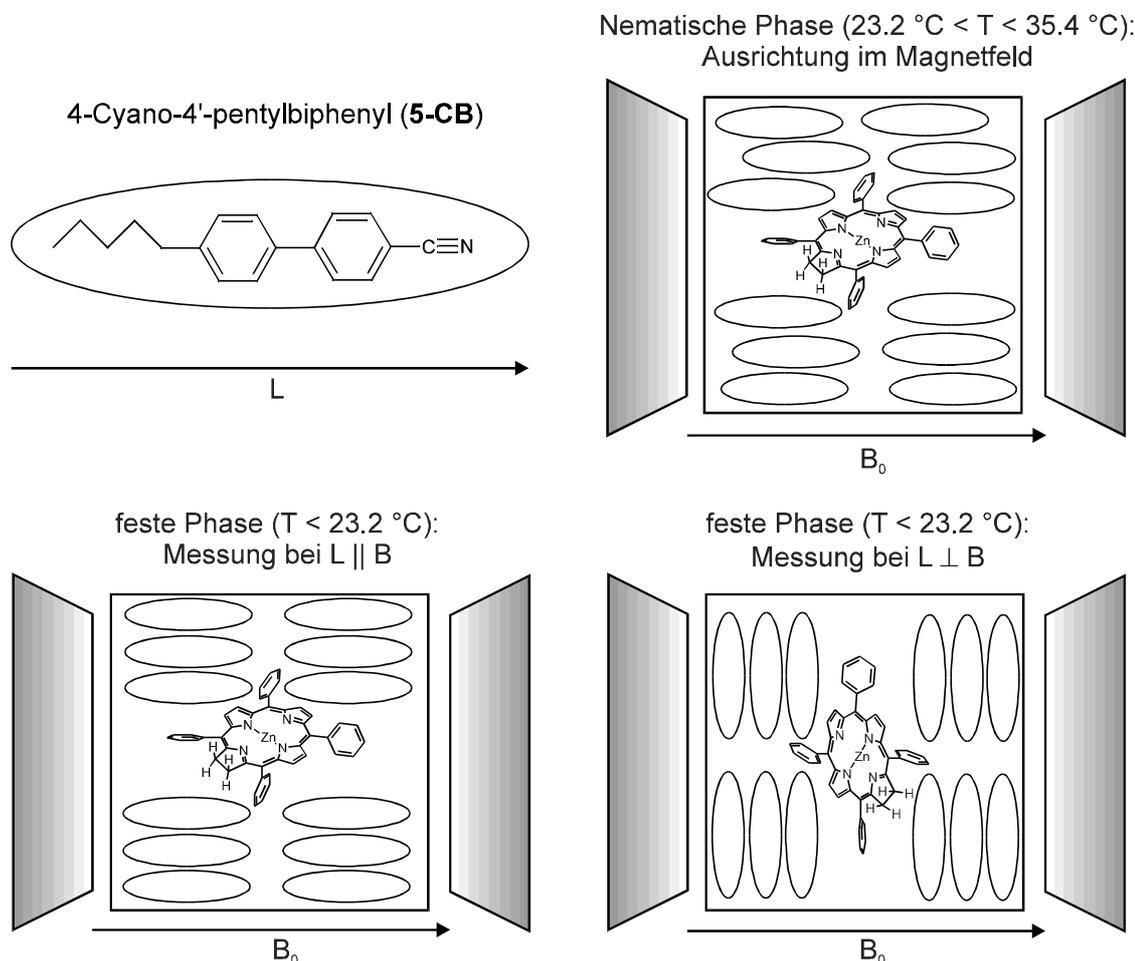


Abbildung 4-33: Ausrichtung einer flüssigkristallinen Probe im Magnetfeld (die Ausrichtung des Gastmoleküls ist aus Gründen der Anschaulichkeit parallel zur Matrix dargestellt)

Da die Ausrichtung der einzelnen Spinkomponenten zum äußeren Magnetfeld nicht mehr isotrop ist, erhält man ein winkelabhängiges Triplett-EPR-Spektrum, das je nach Orientierung der Probe ein erhöhtes Signal der Z- oder der X/Y-Komponente zeigt, während sich die Signalintensität der anderen Komponenten verringert. Durch die selektive Erhöhung der Signalintensität einzelner Spinkomponenten werden die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen gegenüber einer Messung an einer isotropen Probe gesteigert. Unter der Annahme einer definierten Anordnung der Diade in der Flüssigkristall-Matrix lassen sich

außerdem die einzelnen Spinkomponenten bestimmten Raumrichtungen im Molekül zuordnen.¹

EPR-spektroskopische Untersuchungen der photoangeregten Triplet-Zustände von Porphyrinen und Chlorophyllderivaten in flüssigkristallinen Systemen wurden erstmalig von LEVANON et al. veröffentlicht.^{2,3} Hierbei zeigte sich eine Orientierung der Gastmoleküle, die zu winkelabhängigen Triplet-EPR-Spektren führt.

In der Arbeitsgruppe KURRECK wurden umfangreiche Untersuchungen an Porphyrinen und Porphyrin-Chinonen als Photosynthese-Modellverbindungen in anisotropen Systemen (Flüssigkristallen und inversen Micellen) durchgeführt, die die Orientierbarkeit dieser Modellverbindungen und die daraus resultierenden Vorteile für die Interpretation der Triplet-Spektren belegen.¹

Die Orientierung der Gastmoleküle hängt hierbei von der Art der Substituenten am Porphyrinring ab. Während sich **ZnTPP** so orientiert, daß die Verbindungslinie zweier gegenüberliegenden Stickstoffatome parallel zur Längsachse des Flüssigkristalls steht, orientieren sich cyclohexylenverknüpfte Porphyrin-Chinone bevorzugt mit ihrer längsten Achse in Richtung der Matrix.

An den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diaden mit reduziertem Akzeptor wurden Messungen in den flüssigkristallinen Verbindungen 5CB und E7 durchgeführt. Hierbei ließ sich nachweisen, daß die Ausrichtung des Flüssigkristalls ebenfalls zu einer Orientierung der Chlorin-Chinon-Diaden führt. Bei einer parallel zum Magnetfeld ausgerichteten Matrix zeigen die Z-Komponenten eine erheblich höhere Intensität als bei senkrechter Ausrichtung oder in isotropen Systemen, während die X- und Y-Komponenten in senkrechter Orientierung an Intensität gewinnen. Dieses Verhalten läßt auf bevorzugt parallele Orientierung der Chlorinebene zum Flüssigkristall schließen.

Abbildung 4-34 zeigt am Beispiel der Donor-Modellverbindung **ZnTPC** und der reduzierten Diade **ZnC(10)-HQ** den Einfluß der Ausrichtung des Gastmoleküls auf die Triplet-EPR-

¹ Während der Ausrichtung in der nematischen Phase werden die Ausrichtung der Gastmoleküle sowohl vom Magnetfeld als auch von den sterischen Wechselwirkungen mit der Matrix beeinflusst, so daß die bevorzugte Orientierung nicht zwangsläufig parallel zur Ausrichtung der Matrix sein muß.

² V. Grebel, H. Levanon, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 218 (1980).

³ O. Gonen, H. Levanon, *J. Phys. Chem* **88**, 4223 (1984).

Spektren. Die Spektren wurden nach Orientierung der nematischen Phase im Magnetfeld und Einfrieren der Probe sowohl mit paralleler ($L \parallel B$) als auch mit senkrechter ($L \perp B$) Orientierung der flüssigkristallinen Matrix zum Magnetfeld B_0 aufgenommen.

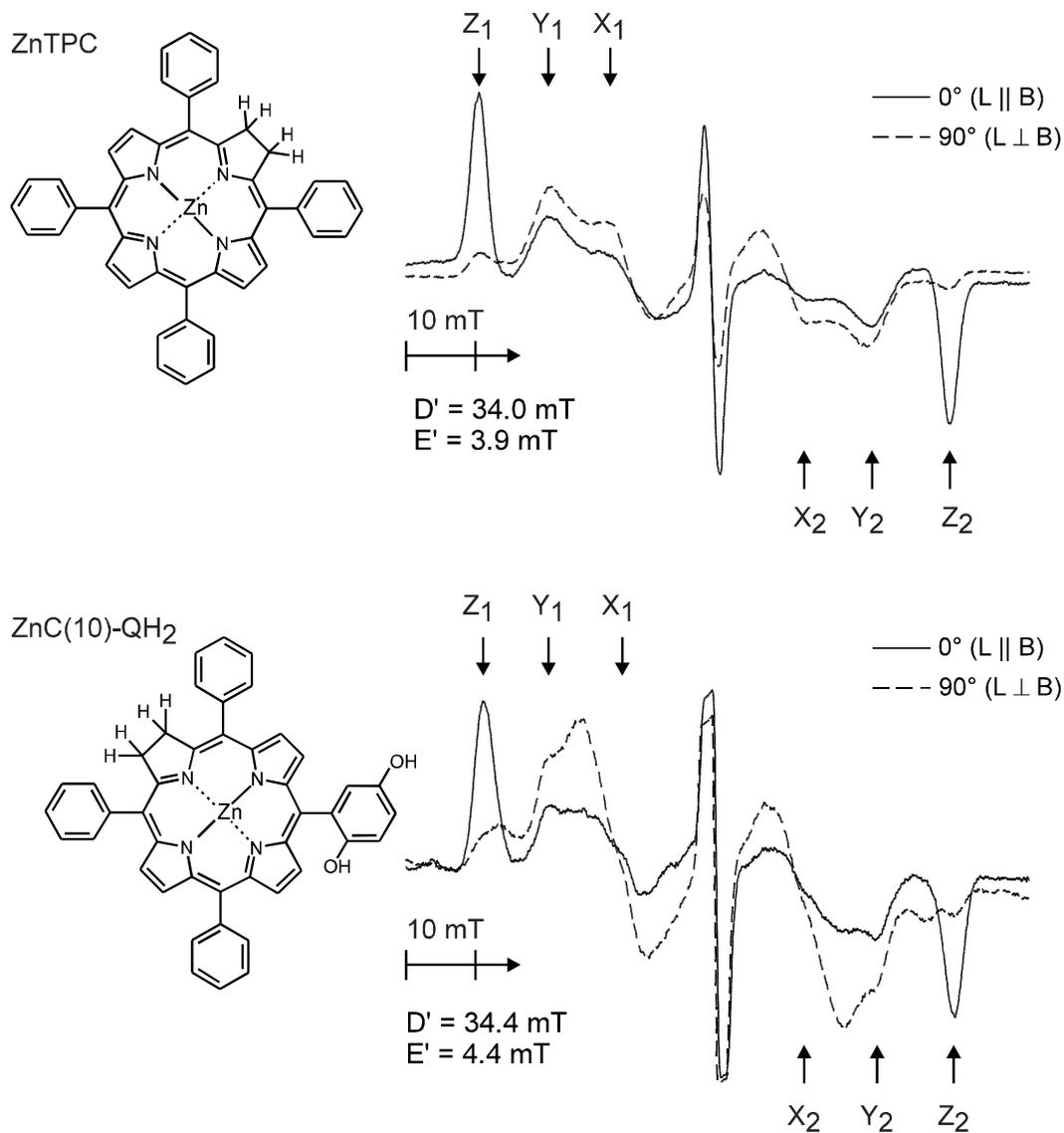


Abbildung 4-34: Photoangeregte Triplett-EPR-Spektren von **ZnTPC** und **ZnC(10)-HQ** nach Orientierung der nematischen Phase im Magnetfeld und Einfrieren der Probe (in 5CB; $c = 10^{-3}$ M; $T = 110$ K; Kantenfilter ≥ 395 nm)

¹ H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **107**, 929 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 849 (1995) sowie die dort zitierten Referenzen; P. Tian, Dissertation, FU Berlin (1997).

4.2.7 Zeitaufgelöste Triplett-EPR-Spektroskopie¹

4.2.7.1 Spinpolarisation des Triplettzustands der Donor-Modellverbindungen

Als Spinpolarisation des Triplett-Zustands bezeichnet man eine von der BOLTZMANN-Verteilung abweichende Besetzung der Triplett-Niveaus nach Photoanregung. Für die Spinpolarisation lassen sich in Porphyrin-Derivaten zwei Ursachen formulieren: Erstens ist ein selektives *Intersystem Crossing* (ISC) aus dem photoangeregten Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand möglich; zweitens kann die Spin-Gitter-Relaxation aus den verschiedenen Triplett-Niveaus in den Grundzustand unterschiedlich schnell ablaufen.²

Die selektive Besetzung nach Photoanregung zeigt sich besonders deutlich bei zeitaufgelösten Triplett-EPR-Messungen an **ZnTPP**. Bei dieser Verbindung wird zunächst praktisch nur das Niveau $|T_z\rangle$ gebildet; die übrigen Niveaus $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ bilden sich anschließend durch **ISC**. Auch bei Chlorinen ist eine bevorzugte Besetzung von $|T_z\rangle$ zu beobachten.

Nach **Abbildung 4-31** erscheinen in einem Triplett-EPR-Spektrum die Signale aller Übergänge bei BOLTZMANN-Verteilung in Absorption (A). Die Spinpolarisation durch ein selektives ISC verändert das Aussehen eines Triplett-Spektrums jedoch deutlich. In zeitaufgelösten Triplett-EPR-Messungen an Porphyrinderivaten und Chlorophyllen treten jedoch unmittelbar nach Bildung des Triplettzustands abweichende Polarisationsmuster mit verschiedenen Übergängen in Emission (E) auf, die auf eine ungleichmäßige Besetzung der Triplett-Niveaus schließen lassen.

Die Triplett-EPR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Donor-Modellverbindungen **TPP**, **TPC** und **TPB** sowie ihrer Zinkkomplexe wurden in Toluol-Glasmatrix aufgenommen.³ Nach Laserpuls-Anregung und Ausbildung des Triplettzustands zeigen die Spektren von **TPP** und **TPC** eine (EAEAEA)-Form, während bei **TPB** eine (EEAEAA)-Form erkennbar ist (siehe **Abbildung 4-35**).^{4,5}

¹ Die zeitaufgelösten Triplett-EPR-Untersuchungen wurden von C. W. M. Kay (AG Möbius), G. Elger (AG Möbius) und E. Johnen (AG Möbius) durchgeführt.

² H. Levanon, J. R. Norris, *Chem. Rev.* **78**, 185 (1978).

³ Toluol zeigt ebenfalls eine Tendenz zur Orientierung im Magnetfeld (siehe nachfolgende Referenzen: C. W. M. Kay et al.); auf die Präsentation der Meßergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

⁴ C. W. M. Kay, M. Di Valentin, K. Möbius, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 111 (1994).

⁵ C. W. M. Kay, M. Di Valentin, K. Möbius, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2563.

Analoge Polarisationsmuster treten auch bei den natürlichen Vorbildern Phäophytin (EAEAEA) beziehungsweise Bacteriophäophytin (EEAEAA) auf.¹ Dies deutet darauf hin, daß die anfängliche Spinpolarisation weitgehend unabhängig von der Substitution des Makrozyklus an den peripheren Positionen ist.

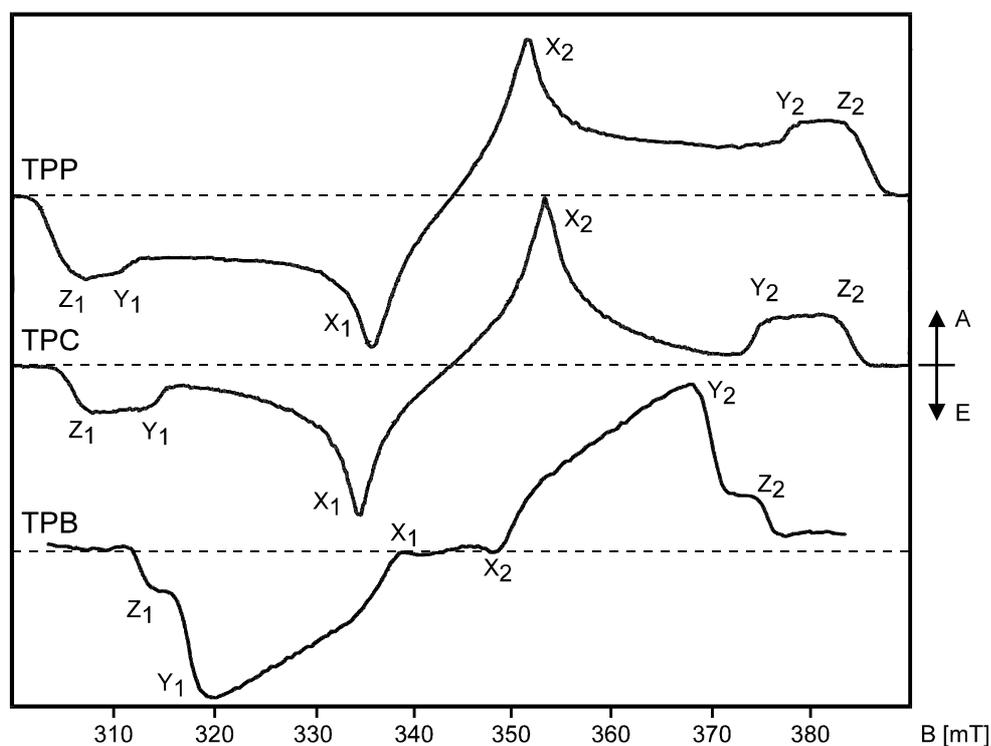


Abbildung 4-35: Spinpolarisierte Triplet-Spektren von **TPP**, **TPC** und **TPB** unmittelbar nach photoinduzierter Bildung des Triplet-Zustands in Toluol-Glasmatrix ($c = 10^{-3}$ M, $T = 115$ K, Integrationszeit 0 - 1 μ s)

Im weiteren Verlauf findet die Spin-Gitter-Relaxation der einzelnen Triplet-Niveaus in den Grundzustand statt. Hierbei zeigt sich ein starker Einfluß der Molekülsymmetrie auf das Relaxationsverhalten der untersuchten Porphyrinderivate. Beispielsweise verläuft die Relaxation bei **ZnTPP** und **ZnTPB** aus den Niveaus $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ deutlich schneller als aus dem Niveau $|T_z\rangle$. Diese Beobachtung wird mit zusätzlichen Deformationsschwingungen aufgrund eines Jahn-Teller-Effektes bei Auftreten von mehreren entarteten Triplet-Zuständen in Molekülen mit hoher Symmetrie erklärt. Für Porphyrinderivate mit hoher Symmetrie ist also bei zeitaufgelösten Triplet-EPR-Messungen eine schnelle Relaxation von $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$

¹ M. C. Thurnauer, *Rev. Chem. Intern.* **3**, 197 (1979).

zu erwarten, während bei Porphyrinderivaten mit niedrigerer Symmetrie (**H₂TPP**, **ZnTPC**) eine isotrope Relaxation stattfinden sollte.

Diese Annahme bestätigt sich beim Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Triplett-Spektren von **ZnTPC** und einem symmetrisch substituierten Porphyrin, Zink(II)-5,10,15,20-tetratolylporphyrin (**ZnTTP**). Man erkennt bei dem C_{2v} -symmetrischen **ZnTPC** ein synchrones Relaxieren der jeweiligen Triplett-Niveaus, während im D_{4h} -symmetrischen **ZnTTP** $|T_y\rangle$ deutlich schneller abklingt als $|T_z\rangle$ (siehe **Abbildung 4-36**).

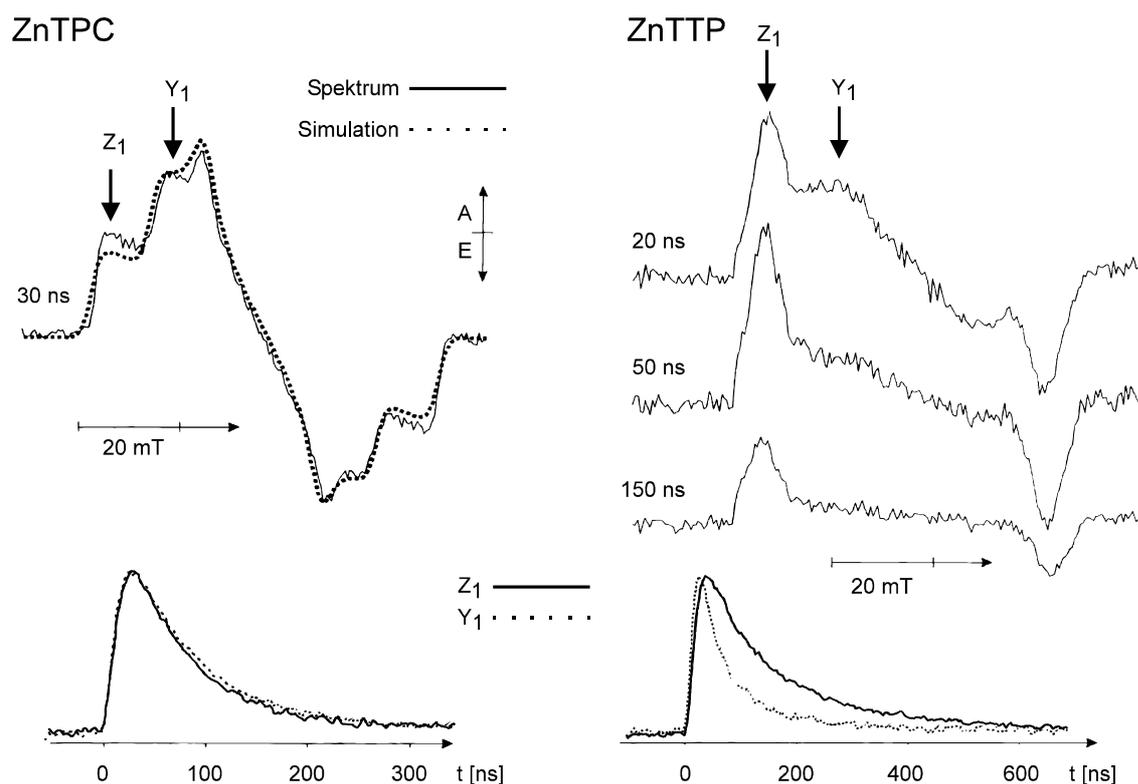


Abbildung 4-36: Relaxation der Triplett-Niveaus von Porphyrinderivaten mit niedriger (C_{2v}) und hoher (D_{4h}) Symmetrie am Beispiel **ZnTPC** und Zink(II)-5,10,15,20-tetratolylporphyrin **ZnTTP** (in Ethanol bei 150 K; Abbildung aus Ref. 1)

¹ G. Elger, Dissertation, FU Berlin (1998).

4.2.7.2 Triplett-Elektronentransfer in gefrorener Lösung

Bei Raumtemperatur findet in einem photoangeregten Chlorin-Chinon in Lösung ein schneller Singulett-Elektronentransfer statt. Die Bildung des Triplett-Zustands des Donors durch ISC verläuft dagegen um mehrere Größenordnungen langsamer, so daß an Diaden mit intaktem Akzeptor keine Triplett-Spektroskopie möglich ist. Der Singulett-Elektronentransfer hängt jedoch stark von der Viskosität des umgebenden Lösungsmittels ab. In gefrorener Lösung läßt er sich so weit verlangsamen, daß die Bildung eines Triplett-Zustands $^T[D^*]-A$ in Konkurrenz zum Singulett-Elektronentransfer treten kann. Das spinpolarisierte Triplett-EPR-Signal des Donors ist nun in zeitaufgelösten Messungen detektierbar.

Aus dem Triplett-Zustand kann ebenfalls ein Elektronentransfer zum Chinon-Akzeptor stattfinden (siehe **Abbildung 4-37**). Da dieser Elektronentransfer schnell im Vergleich zur Relaxation der Triplett-Zustände ist, erhält man für den ladungstrennten Triplett-Zustand $^T[D^{+\bullet}-A^-]$ ebenfalls ein spinpolarisiertes EPR-Signal.

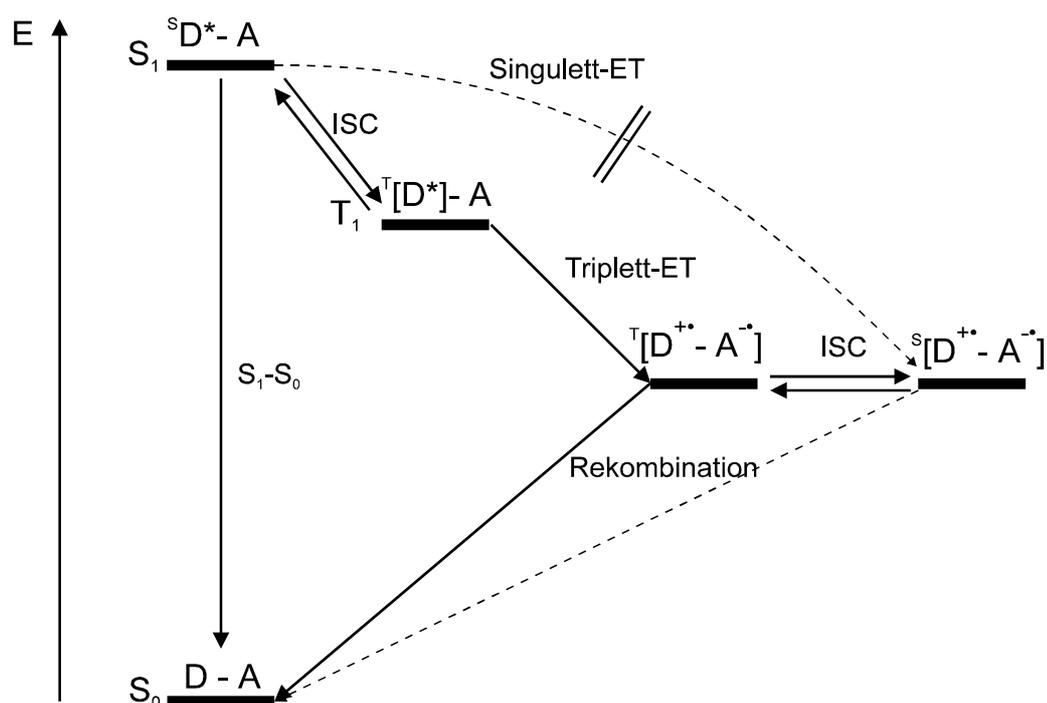


Abbildung 4-37: ET-Schema für den photoinduzierten Elektronentransfer aus dem Triplett-Zustand des Donors bei tiefen Temperaturen

In Ethanol-Glasmatrix wurden zeitaufgelöste Triplet-EPR-Messungen im X-Band an der cyclohexylenverknüpften Diade **ZnC(10)-Cy-Q** nach Photoanregung durchgeführt.¹ Bei diesen Messungen ist nach 500 ns zunächst das typische Triplet-Spektrum eines Zink(II)-Chlorins zu erkennen (AAAEEE-Polarisationsmuster), das eine Breite von etwa 70 mT ($|D'| \cong 35$ mT) aufweist und vom deutlich schmaleren Signal (ca. 5 mT) des ladungstrennten Zustands überlagert ist. Nach etwa 1 μ s ist das Signal des Donors weitgehend abgeklungen, während nun das Signal des Radikalpaares überwiegt.

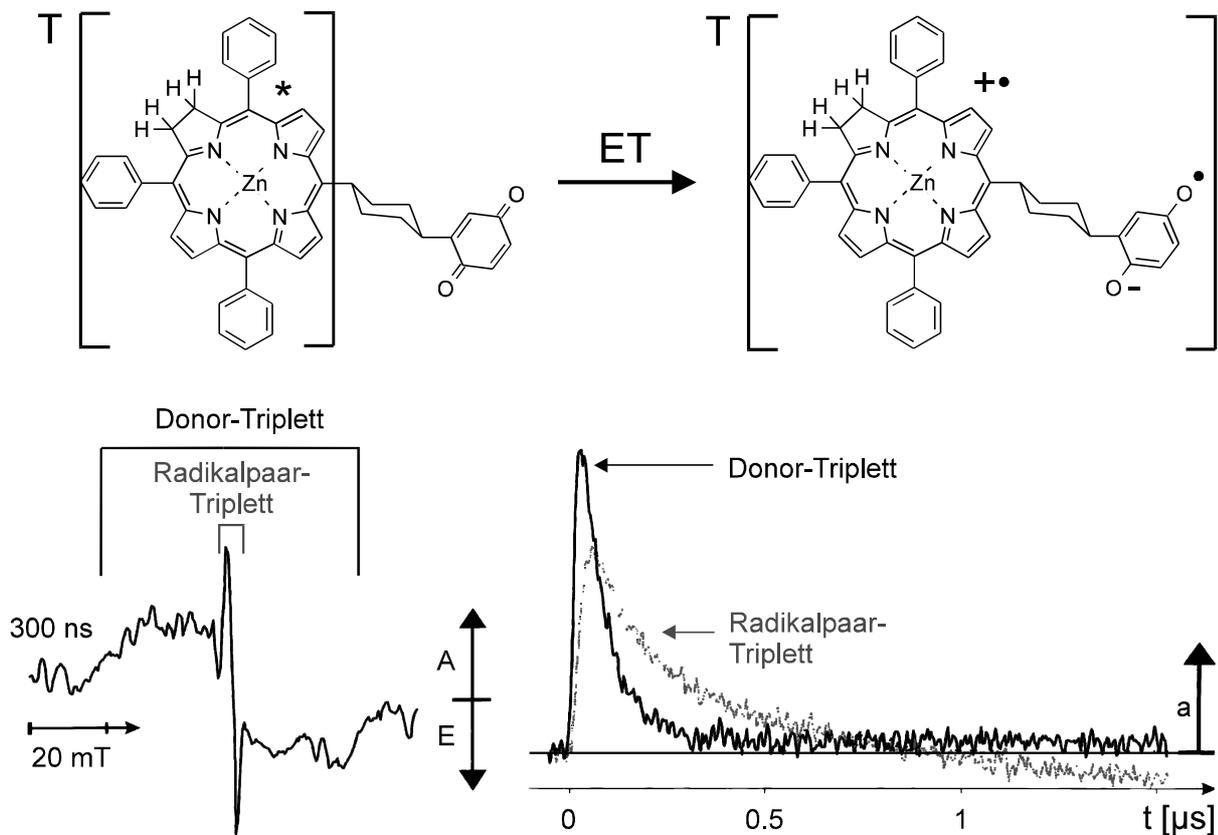


Abbildung 4-38: Zeitlicher Verlauf der photoinduzierten Bildung des ladungstrennten Triplet-Zustands von **ZnC(10)-Cy-Q** (Ethanol-Glasmatrix, 130 K; Abbildung aus Ref. 1)

Das EPR-Signal des ladungstrennten Triplet-Zustands weist zunächst ebenfalls ein (AAAEEE)-Polarisationsmuster auf. Im weiteren Verlauf geht diese Anfangspolarisation allerdings in vollständige Emission über. Dieses emissive Signal des Radikalpaares klingt nun innerhalb der folgenden 10 μ s wieder vollständig ab.

¹ G. Elger, H. Mößler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius, *Nukleonika* **42**, 296 (1997).

In einer früheren Arbeit wurden Untersuchungen am ladungstrennten Triplett-Zustand der durch VON GERSDORFF synthetisierten analogen Zink(II)-Porphyrin-Chinon-Diade **ZnP-Cy-Q** durchgeführt.² **Abbildung 4-39** zeigt den zeitlichen Verlauf der spinpolarisierten Triplett-Radikalpaar-Signale von **ZnC(10)-Cy-Q** und **ZnP-Cy-Q** im direkten Vergleich.

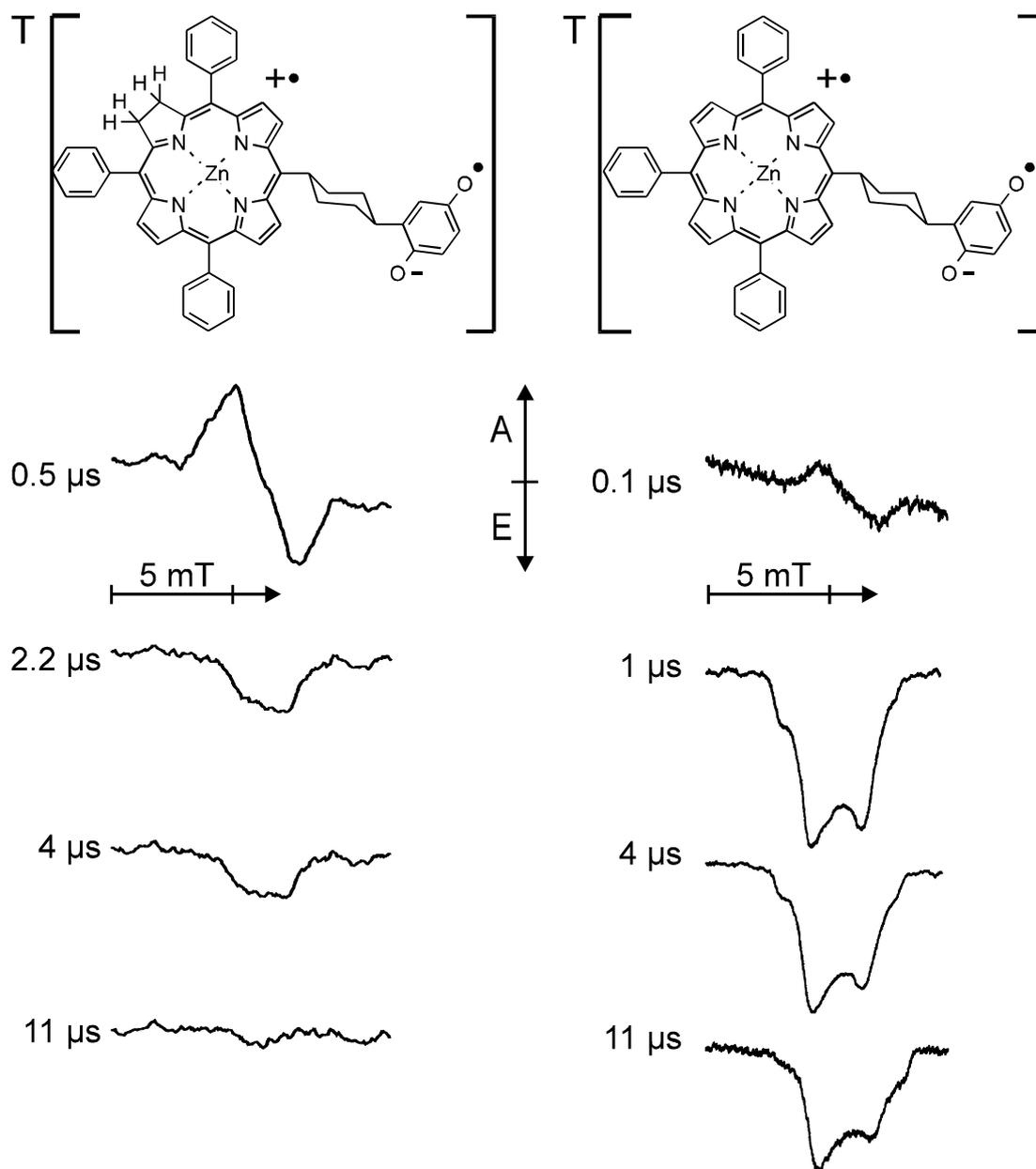


Abbildung 4-39: Spinpolarisierte Triplett-Spektren der Radikalpaare von **ZnC(10)-Cy-Q** und **ZnP-Cy-Q** im direkten Vergleich (in Ethanol-Glasmatrix, 130 K)

¹ G. Elger, Dissertation, FU Berlin (1998).

² J. Schlüpmann, F. Lenzian, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1993**, 2853.

Der aus dem Signal bei 500 ns durch Simulation ermittelte $|D^{\bullet}|$ -Wert von 2.65 mT stimmt nach dem dipolaren Modell gut mit dem Abstand r_{DA} aus Kraftfeldrechnungen überein. Dies bedeutet, daß im ladungstrennten Triplett-Zustand der Diade **ZnC(10)-Cy-Q** derselbe Donor-Akzeptor-Abstand von etwa 10.2 Å besteht wie bei **ZnP-Cy-Q**. Aus dem zeitlichen Signalverlauf und dem Verhältnis der Signalamplituden von Donor und Radikalpaar wird für **ZnC(10)-Cy-Q** eine Triplett-Elektronentransferrate k_{ET} von $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

Es ist auffällig, daß der spinpolarisierte ladungstrennte Triplett-Zustand im Chlorin-Chinon deutlich schneller relaxiert als im entsprechenden Porphyrin-Chinon; bereits nach 10 µs ist kein Signal mehr nachweisbar, während das entsprechende Porphyrin-Derivat dafür etwa 20 µs benötigt. Quantenmechanische Berechnungen am Donor-Triplett und dem ladungstrennten Zustand mit dem Ziel einer abschließenden theoretischen Interpretation der Messungen werden zur Zeit in der AG MÖBIUS von M. WITTENBERG im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt.¹

¹ M. Wittenberg, Private Mitteilung, FU Berlin.