

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 6.1 ZUSAMMENFASSUNG

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 6.2 SUMMARY

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

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

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

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

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

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

### 6.3 AUSBLICK

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

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

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

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

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

über eine Vinylbrücke<sup>1</sup> mit einem Bacteriochlorin verknüpft wird, gefolgt von den beiden Chinonen Q<sub>A</sub> und Q<sub>B</sub>.

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

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

---

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