

Die berechneten Elektronendichten ρ_c zeigen, daß die P_c im Gang die Dichten ρ_c gut approximieren. Dies ist auch schon analytisch leicht zu sehen, denn es gilt annähernd

$$\rho_c = (2 \eta_c / \pi)^{1/2} P_c.$$

Die Ergebnisse an den Protonen des äquatorialen Methylcyclohexans stehen in Tab. 5.

Auch an den Protonen sind die P_H und die Elektronendichten ρ_H im Gang gleich, doch liefern die ρ_H mit den Werten $\sigma - \sigma_{\text{anisotr.}}$ eine bessere lineare Beziehung als die P_H . Der berechnete Dichteunterschied zwischen axialen und äquatorialen H-Atomen macht die bisherige Hypothese, daß die verschiedenen gemessenen chemischen Verschiebungen an axialen und äquatorialen Protonen allein durch die Anisotropie der fernerer Nachbarschaft bedingt ist, zweifelhaft⁸. Zum Schluß sei noch auf die Empfindlichkeit der berechneten Elektronendichten hingewiesen. Beim Übergang vom Cyclohexan zum äquato-

rialen Methylcyclohexan durch Substitution einer Methylgruppe bei C_4 ändern sich die Elektronendichten und die gemessenen chemischen Verschiebungen an den Protonen bei C_1 wie folgt:

| | | Cyclohexan | äqu. Methylcyclohexan |
|------------|-----|------------|-----------------------|
| P_H | ax) | 2,91913 | 2,91914 |
| | äq) | 2,91177 | 2,91173 |
| σ_H | ax) | 1,20 | 1,16 |
| | äq) | 1,68 | 1,70 |

Dieser eben noch meßbare Effekt ist auch mit Hilfe der berechneten Elektronendichte noch erkennbar.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der Maschine CDC 6600 ausgeführt. Die gesamte Rechenzeit betrug 16 Sekunden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

I. Freie Base Porphin und Metallo-Porphin

J. V. KNOP * und A. KNOP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 25 a, 1720—1725 [1970] ; eingegangen am 29. Januar 1970)

Zur Deutung der Elektronenanregungsspektren der freien Base Porphin und des Zn-Porphins wurden SCF-CI-Berechnungen mit Berücksichtigung aller 143 einfach angeregten Konfigurationen durchgeführt.

Es konnten neue Gesichtspunkte zur Zuordnung der Elektronenübergänge im Absorptionsspektrum gewonnen werden. Ihre Lage, Intensität und Polarisation stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ferner konnten die von Woodward auf experimentellem Wege gemachten, sehr präzisen Voraussetzungen über die Ladungsverteilung im Porphin voll bestätigt werden.

In den ersten Folgen dieser Arbeit werden spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich an einer Reihe von Porphinen, Chlorinen und Bacteriochlorinen durchgeführt, die mit quantenchemischen Berechnungen verglichen und interpretiert werden. Es werden auch Untersuchungen über andere physikalische Eigenschaften durchgeführt, wie Elektronenstruktur in Grund- und angeregten Elektronenzuständen, rela-

tive Reaktivitäten, Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren und Bildung von Donor- und Acceptor-Komplexen.

Um eine möglichst hohe Zuverlässigkeit der quantenchemischen Berechnungen der Elektronenanregungsspektren zu erreichen, wurde dafür das von PARISER, PARR und POPLER modifizierte Self-Consistent-Field-Verfahren¹ mit Konfigurationswechselwirkung verwendet, welches sich bereits wiederholt in

* Derzeitige Anschrift und Sonderdruckanforderungen an Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 Rue du Maroc, Paris 19^e, France.

¹ M. KLESSINGER, Fortschritte der chemischen Forschung 9, 354 [1968].



unseren früheren Untersuchungen bewährt hat²⁻⁴.

In π -Elektronentheorien treten im wesentlichen drei Arten von Parametern auf: Die Einelektronenintegrale α_μ und $\beta_{\mu\nu}$ sowie die Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$, wobei die α_μ mit Hilfe des Goeppert-Mayer-Sklar-Ansatzes auf die Größen W_μ , $\gamma_{\mu\nu}$ und die Durchdringungsintegrale ($\nu:\mu\mu$) zurückgeführt werden. Die letzten werden dabei mit guter Näherung vernachlässigt.

Zur Berechnung der Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ wurde das von NISHIMOTO und MATAGA vorgeschlagene Näherungsverfahren⁵ angewendet, in welchem diese Integrale aus folgendem Ausdruck bestimmt werden:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,397}{\alpha_{\mu\nu} + \tau_{\mu\nu}} [\text{eV}]; \quad \alpha_{\mu\nu} = \frac{28,794}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}.$$

Die Einzentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\mu}$ und $\gamma_{\nu\nu}$ werden aus den Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten des Atoms μ oder ν im jeweiligen Valenzzustand bestimmt.

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten semiempirischen Integrale stützten sich weitgehend auf unsere früheren Untersuchungen²⁻⁴ und sind in Tab. 1 zusammengestellt.

| μ | W_μ | $\beta_{e\mu}$ | $\gamma_{\mu\mu}$ |
|----------------------|---------|----------------|-------------------|
| C | -11,16 | -2,39 | 10,60 |
| N (Pyrrol) | -24,56 | -1,80 | 16,57 |
| N (Pyridin) | -14,12 | -2,75 | 12,34 |
| N (NH ₂) | -28,53 | -2,30 | 16,57 |
| N (C=N) | -28,53 | -3,00 | 16,57 |
| N (Zn-Porphin) | -20,04 | -2,32 | 13,31 |
| C (-CN) | -24,37 | -2,39 | 13,22 |
| O (C=O) | -17,70 | -2,80 | 15,23 |
| O (O-H) | -35,15 | -3,57 | 17,45 |

Tab. 1. Die π -Elektronen-Parameter (in eV).

Das π -Elektronensystem der freien Base Porphin (Abb. 1 a) des Zn-Porphins (Abb. 1 b) besteht aus 26 Elektronen; und zwar tragen die vier N-Atome 6, und die 20 C-Atome 20 Elektronen bei.

Die Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem des Porphinkerns und dem Metallatom ist, wie man aus der nur geringen Abhängigkeit der Porphyrinspektren⁶ von der chemischen Natur des

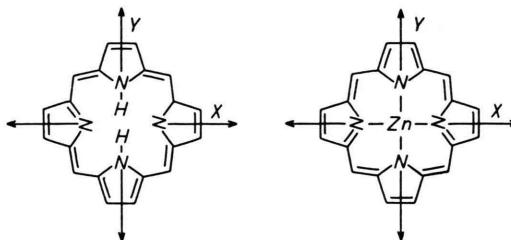


Abb. 1 a. Freie Base Porphin.

Abb. 1 b. Zn-Porphin.

Metallatoms ersehen kann, relativ schwach. In den Berechnungen wurde daher die Wirkung des Metallatoms durch die Angleichung der Konjugation der CN-Bindungen (Tab. 1) berücksichtigt. Die Stickstoffatome sind auf Grund der D_{4h} -Symmetrie äquivalent, tragen jeweils 1,5 π -Elektronen zum System bei und befinden sich in einem Valenzzustand, welcher zwischen den sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Valenzzuständen liegt. In der freien Base Porphin befinden sich dagegen jeweils 2 gegenüberliegende N-Atome im sp^3 - bzw. im sp^2 -hybridisierten Valenzzustand und tragen zwei bzw. ein Elektron zum π -Elektronensystem des Porphins bei.

Die gruppentheoretische Klassifizierung der SCF-Molekülorbitale nach ihren Transformationseigenschaften innerhalb der Punktgruppen D_{2h} und D_{4h} liefert folgende reduzierte Darstellung der SCF-Orbitale

a) *Freie Base Porphin* (Punktgruppe D_{2h})

$$\Gamma_{\text{SCF}} = 5 A_{1u} + 7 B_{1u} + 6 B_{2g} + 6 B_{3g}.$$

b) *Metallo-Porphin* (Punktgruppe D_{4h})

$$\Gamma_{\text{SCF}} = 2 A_{1u} + 4 A_{2u} + 3 B_{1u} + 3 B_{2u} + 12 E_g.$$

Die Berücksichtigung aller einfach angeregten Konfigurationen führt auf Singulett- und Triplett-Konfigurationswechselwirkungsmatrizen mit der Dimension 143; wegen der hohen Symmetrie lassen sich diese jedoch mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln auf quasisdiagonale Gestalt mit Matrizen relativ niedriger Ordnung reduzieren.

a) *Freie Base Porphin*

$$\Gamma_{\text{CI}} = 24 A_{1g} + 37 B_{1g} + 36 B_{2u} + 36 B_{3u}.$$

b) *Metallo-Porphin*

$$\Gamma_{\text{CI}} = 44 A_{1g} + 9 A_{2g} + 8 B_{1g} + 10 B_{2g} + 72 E_u.$$

² H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP u. A. KNOP, Z. Naturforsch. **22a**, 1419 [1967].

³ H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP u. A. KNOP, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **72**, 623 [1968].

⁴ H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP u. A. KNOP, Spectrochim. Acta **25 A**, 1589 [1969].

⁵ K. NISHIMOTO u. N. MATAGA, Z. Phys. Chem. **13**, 140 [1957].

⁶ M. GOUTERMANN, J. Chem. Physics **30**, 1139 [1959].

Die Konfigurationswechselwirkung konnte deshalb unter Berücksichtigung aller einfach angeregter Konfigurationen durchgeführt werden.

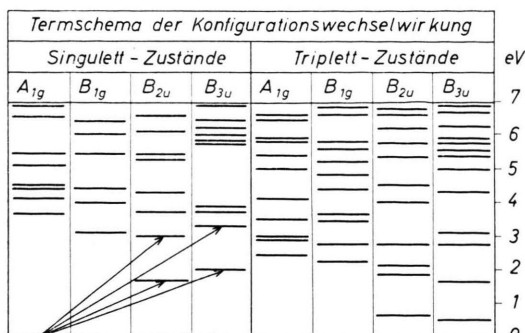


Abb. 2 a. Freie Base Porphin, Energien der angeregten Singulett- und Triplett-Zustände.

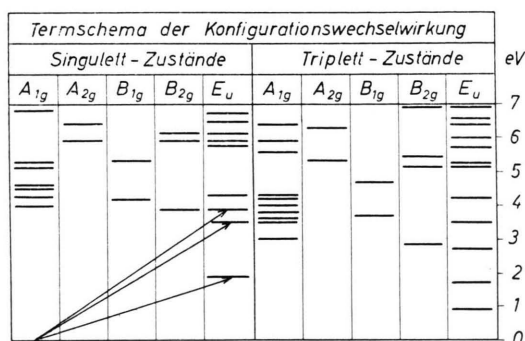


Abb. 2 b. Metallo-Porphin, Energien der angeregten Singulett- und Triplett-Zustände.

Die berechneten Energien der angeregten Singulett- und Triplett-Wellenfunktion der freien Base Porphin und des Metallo-Porphins sind in den Abb. 2 a und 2 b nach den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Punktgruppen geordnet, eingezeichnet.

Das Absorptionsspektrum der Freien Base Porphin (Abb. 3 a) besteht im langwelligen Spektralbereich aus vier Banden bei 16 200, 17 600, 19 000 und 20 200 cm^{-1} . An der Grenze zwischen dem sichtbaren und ultravioletten Gebiet liegt bei 25 000 cm^{-1} mit einer Schulter bei 23 500 cm^{-1} eine außerordentlich intensive Bande, die nach ihrem Entdecker als Soret-Bande bezeichnet wird. Die Soret-Bande ist für alle Porphyrine und Tetrapyrrolmakrocyclen typisch; sie besitzt einen molaren Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von $2,5 \cdot 10^5$, ist also 10- bis 20-mal größer als jener der stärksten Bande

im langwelligsten Spektralbereich. Weitere Absorptionsbanden im Absorptionsspektrum des Porphins liegen zwischen 26 000 und 34 000 cm^{-1} , die jedoch nicht aufgelöst sind. Auf Grund des Anstiegs der Absorption bei 38 000 cm^{-1} ist zwischen 40 000 und 50 000 cm^{-1} ein weiteres Maximum zu erwarten.

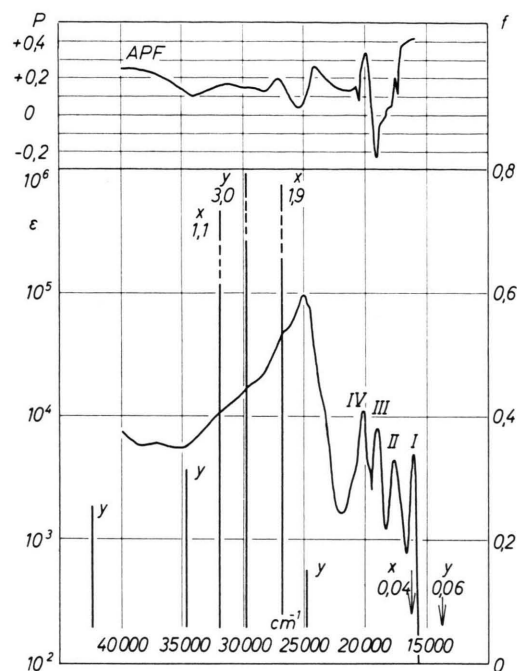


Abb. 3 a. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des Octaäthylporphyrins. Durchführung der Messungen in den Abb. 3 a und 3 b: UV, Äther/Alkohol, Raumtemperatur; APF, Äther/Alkohol 77 °K. Die eingezeichneten Linien in den Abb. 3 a und 3 b geben die Lage der berechneten π -Elektronenübergänge wieder. — APF = Polarisationsgrad der Fluoreszenz, gemessen in einer bestimmten Bande des Fluoreszenzspektrums in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge. Bei den erfolgten Messungen wurde immer der 0-0-Übergang der Fluoreszenz verwendet. — APPh = Das entsprechende Spektrum für die Phosphoreszenz.

Die vier Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich werden nach STERN⁷ mit römischen Ziffern I bis IV, an der langwelligen Seite beginnend, bezeichnet. In der Literatur wurden diese Banden unterschiedlich interpretiert. Autoren der dreißiger Jahre (Zusammenfassung in⁸) deuten sie als Schwingungsübergänge eines einzigen Elektronenüberganges und begründeten diese Hypothese mit den etwa gleichen Abständen der einzelnen Banden, deren Betrag z. Tl. den Schwingungsfrequenzen in den Spek-

⁷ A. STERN u. H. WENDERLEIN, Z. Phys. Chem. A **170**, 337 [1934]; A **174**, 81, 321 [1935]; A **175**, 405 [1936].

⁸ J. V. KNOP, Dissertation, Düsseldorf 1969.

tren der Polyene entspricht. In späteren „freien Elektronen-Gas-Berechnungen“⁹ interpretierte man das Spektrum des Porphins durch die Überlagerung der Spektren zweier tautomerer Strukturen mit der Symmetrie der Punktgruppen C_{2v} und D_{2h} . Im Anschluß auf diese Arbeit erschien eine Reihe von Hückel-Modell-Berechnungen, weitere freie Elektronen-Gas-Berechnungen und auch Pariser-Parr-Pople-Berechnungen (Zusammenfassung in⁸), welche die meisten experimentellen Ergebnisse wiederzugeben vermochten^{9a} und auch zeigen konnten, daß es sich um das Spektrum eines einzigen Moleküls handelt.

Auf Grund neuer experimenteller Befunde (Abb. 3 a) erscheint es jedoch möglich, daß es sich bei den Banden I bis IV um drei Elektronenübergänge handelt. Diese Vermutung läßt sich auch mit den vorliegenden theoretischen Ergebnissen in Einklang bringen.

In neuerer Zeit veröffentlichten CORWIN et al.¹⁰ die Vermutung, wonach die langwelligsten Absorptionsbanden der Porphyrine durch $n-\pi^*$ - oder $l-\pi^*$ -Elektronenübergänge entstehen könnten, d. h. durch Elektronenübergänge, für welche die nichtbindenden Elektronen der Stickstoffatome verantwortlich wären. Die experimentell festgestellte ebene Polarisierung der Fluoreszenzpolarisationsgradspektren der Porphyrine schließt jedoch diese Deutung aus.

Die Existenz von $n-\pi^*$ -Elektronenübergängen im langwelligsten Spektralbereich des Absorptionsspektrums konnte auch von PERIN et al.¹¹ auf Grund einer Schwingungsanalyse nicht bestätigt werden. Man kann somit mit Sicherheit annehmen, daß es im Absorptionsspektrum des Porphins nur $\pi-\pi^*$ -Elektronenübergänge gibt, d. h. Elektronenübergänge zwischen π^* -Elektronenzuständen.

Die Wellenzahl, Oszillatorenstärke und Polarisierung der in dieser Arbeit theoretisch berechneten Elektronenübergänge der freien Base Porphin sind in Tab. 2 und in Abb. 3 a zusammen mit den Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsgradspektren des Octaäthylporphins dargestellt.

Der langwelligste Teil des theoretischen Spektrums, der freien Base Porphin, besteht aus zwei Elektronenübergängen bei 13 760 und 16 345 cm^{-1} . Nach den gruppentheoretischen Auswahlregeln entsprechen ihnen die erlaubten elektrischen Dipolüber-

gänge $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ und $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ mit der Polarisierung in x - bzw. y -Richtung. Diese zwei Elektronenübergänge entsprechen den Banden I und III im Absorptionsspektrum des Porphins. Die theoretische Aufspaltung der Banden I und III steht mit 2585 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Aufspaltung, die 2900 cm^{-1} beträgt. Die Interpretation des nächsten Elektronenüberganges bei 24 431 cm^{-1} bereitet einige Schwierigkeiten, da man ihn widerspruchsfrei der Bande IV oder der langwelligsten Schulter der Soret-Bande zuordnen kann. Auf Grund ihres positiven Polarisationsgrades von +0,33 kann die Bande IV jedoch kaum als durch nichttotalsymmetrische Schwingung bedingter Elektronenschwingungsübergang der Bande III erklärt werden. Der Elektronenübergang bei 24 431 cm^{-1} wird daher der Bande IV zugesprochen. Der langwellige Teil des Porphinspektrums würde somit, im Gegensatz zu früheren Arbeiten, nach dieser Interpretation aus drei Elektronenübergängen bestehen. Die Soret-Bande entspricht den Elektronenübergängen zwischen 26 825 und 32 095 cm^{-1} . Der kurzwelligste Teil des theoretischen Porphin-Spektrums liegt zwischen 42 357 und 45 815 cm^{-1} . Die Wellenzahldifferenz dieser Elektronenübergänge mit der Soret-Bande steht somit in Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Differenz.

Für das Octaäthylporphin wurden ferner im APF-Spektrum für die Banden I und III nahezu die Extremwerte des Polarisationsgrades eines Moleküls mit zweizähliger Drehachse¹² mit 0,4 bzw. -0,23 gefunden (Abb. 3 a). Somit konnte auch die angenommene D_{2h} -Symmetrie des Octaäthylporphins bestätigt werden.

Eine besonders signifikante Änderung des Spektraltyps entsteht, wenn aus der freien Base Porphin ein Metallsalz gebildet wird, oder aber auch bei der Addition oder Entfernung zweier Protonen im sauren oder basischen Medium. Wesentlich dabei ist der Übergang vom (im sichtbaren) Vierbandenspektrum in ein Zweibandenspektrum und eine wesentlich verringerte Halbwertsbreite der Soret-Bande (Abb. 3 b).

Die sichtbaren Banden, welche auch an Intensität gewonnen haben, sind bei 17 530 und 18 750 cm^{-1} , die Soret-Bande bei 24 750 cm^{-1} . Die Absorptions-

⁹ W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **17**, 1218 [1949].

^{9a} M. GOUTERMANN, G. WAGNIERE u. L. C. SNYDER, J. Mol. Spectr. **11**, 108 [1963].

¹⁰ A. H. CORWIN et al., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6577 [1968].

¹¹ M. H. PERRIN, M. GOUTERMANN u. C. L. PERRIN, J. Chem. Phys. **50**, 4137 [1969].

¹² P. P. FEOFILOV, The Physical Basis of the Polarized Emission, Consultants Bureau, New York 1961.

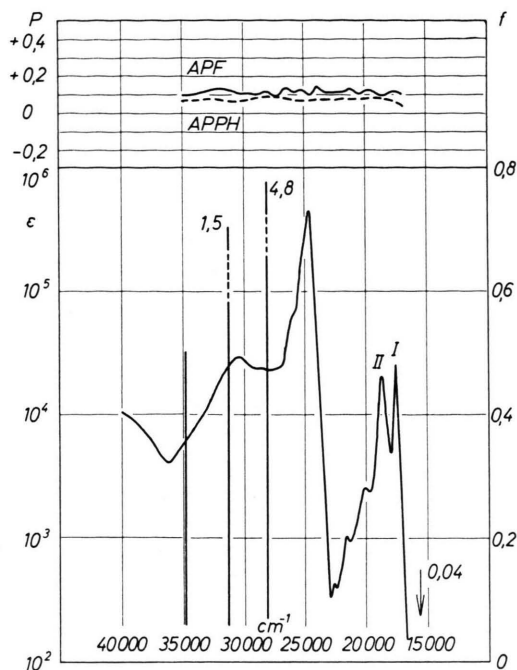


Abb. 3 b. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des Zn-Octaäthylporphins.

bande an der kurzwelligen Seite der Soret-Bande bei $30\,500\text{ cm}^{-1}$ ist jetzt, im Gegensatz zur freien Base, deutlich aufgelöst.

Das APF- und APPH-Spektrum des Zink-Octaäthylporphins (Abb. 3 b) zeigt im gesamten Verlauf einen konstanten Wert des Polarisationsgrades, der etwas unter dem Betrag von $1/7$ liegt. Das gleiche gilt auch für das Porphin Dikation im sauren Medium. Der Verlauf des Polarisationsgrades läßt sich nach ¹² mit der Existenz einer 4-zähligen Drehachse deuten, d. h., das Zn-Octaäthylporphin besitzt, wie schon erwähnt, die Symmetrie der Punktgruppe D_{4h} .

Nach den gruppentheoretischen Auswahlregeln sind im Metallo-Porphin nur die elektrischen Dipolübergänge vom Zustand A_{1g} zu den zweifach entarteten Zuständen der irreduziblen Darstellung E_u erlaubt und besitzen keine bevorzugte Polarisationsrichtung.

Die SCF-CI-Berechnung lieferte in allen Spektralbereichen doppelt entartete Elektronenübergänge, die paarweise senkrecht zueinander polarisiert sind. Der Übergang vom Vierbandenspektrum zum Zweibandenspektrum klärt sich daher zwangsweise auf, und zwar durch den Übergang der Darstellungen B_{2u} und B_{3u} (D_{2h}) in die Darstellung E_u (D_{4h}).

Die Wellenzahlen und Oszillatorenstärken der theoretisch berechneten Elektronenanregungsspektren des Metallo-Porphins sind in Tab. 2 eingetragen und in Abb. 3 b zusammen mit den APF- und APPH-Spektren dargestellt.

| Octaäthylporphin | | | Zn-Octaäthylporphin | | |
|------------------|---------|---------|---------------------|---------|-----------------|
| Exper. | Theorie | | Exper. | Theorie | |
| Energie | Energie | Oszill. | Pol. | Energie | Energie Oszill. |
| 16 200 | 13 760 | 0,06 | y | 17 530 | 15 544 0,04 |
| 19 100 | 16 345 | 0,04 | x | 24 750 | 27 920 4,81 |
| 20 200 | 24 431 | 0,15 | y | 30 500 | 31 279 1,47 |
| 23 500 | 26 825 | 1,86 | x | | 34 875 0,50 |
| 25 000 | 29 929 | 2,95 | y | | 47 235 0,12 |
| 27 000 | 32 095 | 1,05 | x | | 47 792 0,21 |
| 30 000 | 34 836 | 0,31 | y | | |
| 38 000 | 42 357 | 0,25 | y | | |
| | 43 690 | 0,02 | y | | |
| | 45 815 | 0,17 | x | | |

Tab. 2. Die experimentellen und die theoretisch berechneten Elektronenanregungsspektren.

Die angestellten Berechnungen zeigen, daß das SCF-CI-Verfahren sowohl im Falle der freien Base als auch beim Metallo-Porphin in der Lage ist, den Charakter des Spektrums, die Polarisierung und Intensität der einzelnen Elektronenübergänge richtig wiederzugeben. Bestehen bleibt aber der zu große Energieunterschied zwischen der sichtbaren und der Soret-Bande, der bei allen Porphyrinen erhalten bleibt und schon von anderen Autoren ¹³ beobachtet wurde. In dieser Arbeit wurde auch an Hand einer Reihe von verschiedenen Modellrechnungen der Grund für diese zu groß berechnete Aufspaltung gesucht. So lieferte in der Regel eine Veränderung der Resonanz-, Coulomb- oder Wechselwirkungs-Integrale eine Verschiebung des gesamten Spektrums, brachte jedoch keine Änderung im relativen Abstand der sichtbaren und der Soret-Bande.

Die Ladungsverteilung

Die Kenntnis der π -Elektronen-Ladungsverteilung in Grund- und angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen kann zur Deutung des Verlaufs von Photo- und anderen Reaktionen behilflich sein; außerdem kann sie auch interessante Einblicke in die sich bei der Lichtabsorption abspielenden intramolekularen Ladungsverschiebungen gewähren. Des-

¹³ C. WEISS, H. KOBAYASHI u. M. GOUTERMANN, J. Mol. Spectr. **16**, 415 [1965].

halb war es auch von Interesse, diese Ladungsverteilungen zu berechnen und zu diskutieren. Diese sind für den Grundzustand und den ersten Singulett- und Triplett-Zustand in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Die Numerierung der Atome ist aus Abb. 4 a und 4 b zu entnehmen.

| Atom | Ladungsdichte | | | Bindungsordnung | | | |
|------|---------------|----------|-----------|-----------------|--------|----------|-----------|
| | Grund. | 1. Sing. | 1. Tripl. | Bdg. | Grund. | 1. Sing. | 1. Tripl. |
| 6 | 1,02 | 1,03 | 1,04 | 5—6 | 0,77 | 0,75 | 0,76 |
| 7 | 0,96 | 0,94 | 0,97 | 6—7 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 8 | 0,97 | 0,95 | 0,98 | 7—8 | 0,60 | 0,57 | 0,62 |
| 22 | 1,58 | 1,59 | 1,54 | 7—22 | 0,49 | 0,47 | 0,50 |

Tab. 3. Ladungsdichten und Bindungsordnungen des Metallo-Porphins.

| Atom | Ladungsdichte | | | Bindungsordnung | | | |
|------|---------------|----------|-----------|-----------------|--------|----------|-----------|
| | Grund. | 1. Sing. | 1. Tripl. | Bdg. | Grund. | 1. Sing. | 1. Tripl. |
| 6 | 1,02 | 1,03 | 1,04 | 5—6 | 0,75 | 0,75 | 0,70 |
| 7 | 1,06 | 1,06 | 1,07 | 6—7 | 0,53 | 0,52 | 0,53 |
| 8 | 0,96 | 0,92 | 0,97 | 7—8 | 0,61 | 0,60 | 0,60 |
| 9 | 0,96 | 0,98 | 0,97 | 7—22 | 0,45 | 0,43 | 0,42 |
| 10 | 1,03 | 1,03 | 1,02 | 8—9 | 0,58 | 0,54 | 0,52 |
| 22 | 1,61 | 1,60 | 1,53 | 9—10 | 0,42 | 0,44 | 0,47 |
| 23 | 1,32 | 1,35 | 1,33 | 9—23 | 0,58 | 0,58 | 0,58 |
| | | | | 10—11 | 0,82 | 0,79 | 0,57 |

Tab. 4. Ladungsdichten und Bindungsordnungen der freien Base Porphin.

Die Struktur des Grundzustandes und das Problem des Konjugationsweges sind bei der freien Base Porphin und beim Metallo-Porphin schon verschiedentlich diskutiert worden (z. B. ¹⁴). Von besonderem Interesse ist der Beitrag der 6 π -Elektronen von den Stickstoffatomen zum makrocyclischen Konjugationsweg der Porphyrine.

Auf Grund ihrer topologischen Struktur erfolgt bei den Porphinen in den 2- und 5-Stellungen der Pyrrolringe eine Verzweigung der Konjugation. Diese Stellungen sind in den Abb. 4 a und 4 b durch Punkte gekennzeichnet. Diese Tatsache kann man im Zn-Porphin mit der Existenz eines äußeren und eines inneren Konjugationsringes interpretieren (Abb. 4 b).

Ein Vergleich der berechneten Ladungsdichten und Bindungsordnungen (Tab. 3) zeigt, daß beide Teil-Konjugationswege im Zn-Porphin fast gleich stark sind, und zwar ist die innere Konjugation nur geringfügig schwächer als die äußere.

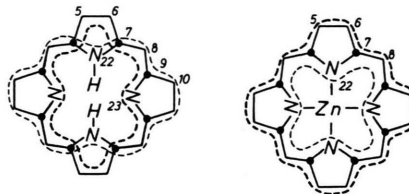


Abb. 4 a. Konjugationswege der freien Base Porphin.

Abb. 4 b. Konjugationswege des Metallo-Porphins.

Bei der freien Base Porphin lassen sich ebenfalls zwei Konjugationswege, die in Abb. 4 a eingezeichnet sind, festlegen. Die SCF-Berechnung ergab, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, daß die Konjugation, welche über die sp^2 -hybridisierten N-Atome geht (Atom 23), wesentlich stärker ist als jene über die sp^3 -hybridisierten N-Atome (Atom 22). Dies steht auch in völliger Übereinstimmung mit dem experimentellen Datenmaterial von WOODWARD ¹⁵.

Wie von Woodward auch ferner vorausgesagt wurde, ergaben auch die Modellberechnungen, auf Grund der starken Elektronenziehenden-Wirkung der vier Pyrrol-Ringe, eine Elektronenverarmung der Methinbrückenatome.

Aus den Tab. 3 und 4 ist ferner auch zu ersehen, daß sich die Ladungsdichten und Bindungsordnungen des 1. Singulett- und 1. Triplett-Zustandes der freien Base Porphin und des Zn-Porphins nicht wesentlich von jenen des Grundzustandes unterscheiden. Zu bemerken ist nur eine Verschiebung der π -Elektronenladungsdichte im 1. Singulett-Zustand von der Peripherie zu den N-Atomen; der 1. Triplett-Zustand zeigt dagegen ein entgegengesetztes Verhalten.

Die Durchführung dieser Untersuchungen wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken. Unser Dank gilt ferner dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. H. INHOFFEN, für die Bereitstellung der Substanzen.

¹⁴ I. CHEN, J. Mol. Spectr. **23**, 144 [1967].

¹⁵ R. B. WOODWARD, Ind. Chim. Belge **11**, 1293 [1962].