

Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

II. Die Ionen des Porphins

J. V. KNOP * und A. KNOP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 25 a, 1726—1728 [1970]; eingegangen am 29. Januar 1970)

Im Anschluß an die Deutung der Elektronenanregungsspektren der freien Base Porphin und des Zn-Porphins wurden auch SCF-CI-Berechnungen der mono- und divalenten Ionen des Porphins, unter Berücksichtigung aller 143 einfach angeregten Konfigurationen, durchgeführt.

Soweit experimentelles Material vorhanden war, konnte eine befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen erzielt werden.

Die Abhängigkeit der Porphyrin-Spektren vom p_{H} -Wert des Lösungsmittels ist wesentlich stärker als die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von anderen Faktoren. Da eine Protonierung oder De-protonierung der zentralen N-Atome im Porphingerüst charakteristische Änderungen der Elektronenstruktur und Elektronenspektren verursacht, soll in diesem Abschnitt über Untersuchungen an Porphin-Ionen berichtet werden. Auf Grund der verschiedenen Wirkung seiner N-Atome ist das Porphin eine amphoter Verbindung¹. So sind alle 4 N-Atome basische Zentren und können als Protonen-Acceptoren wirken. Die Imino-Gruppen (NH) können unter bestimmten Bedingungen als Protonen-Donatoren wirken und sind somit saure Zentren.

Grundsätzlich sind 6 ionische Formen des Porphins möglich, und zwar können die Reaktionen mit starken Basen zu den mono-, di- und tetravalenten Anionen, die Reaktionen mit starken Säuren dagegen zu den mono- und divalenten Kationen führen.

In dieser Arbeit beschränken wir uns jedoch auf die Untersuchungen der mono- und divalenten Ionen des Porphins.

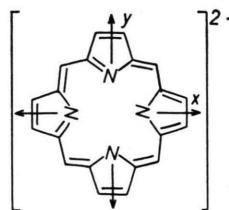


Abb. 1 a. Porphin-Dianion.

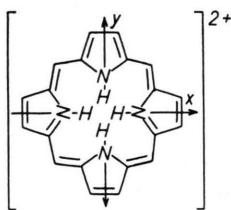


Abb. 1 b. Porphin-Dikation.

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

¹ J. N. PHILLIPS, Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) **10**, 35 [1965].

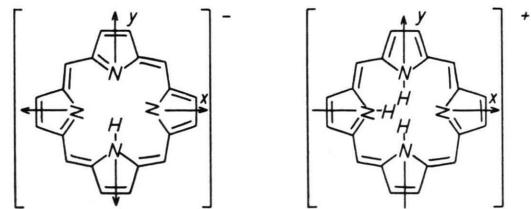


Abb. 1 c. Porphin-Monoanion. Abb. 1 d. Porphin-Monokation.

Über monovalente Ionen des Porphins ist bisher in der Literatur nur in Ausnahmefällen berichtet worden^{2, 3}. Solche Porphin-Strukturen, in denen die Äquivalenz der Pyrrolringe stark gestört ist, sind nämlich unstabil (im Monokation sind 3 N-Atome sp^3 -hybridisiert und 1 N-Atom sp^2 -hybridisiert, im Monoanion umgekehrt). Monovalente Ionen haben daher Lebensdauern, die um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die Lebensdauern der zweifach geladenen Ionen; aus diesem Grunde werden sie nur als kurzlebige Zwischenprodukte gefunden, die sich sehr schnell in divalente Ionen verwandeln.

Das Absorptionsspektrum des Porphin-Dikations (Abb. 2), welches uns meßtechnisch zugänglich war, zeigt gegenüber dem Absorptionsspektrum der freien Base Porphin⁴ eine Reihe von markanten Änderungen, die für die Porphyrine charakteristisch sind.

So geht das Vierbandensystem im langwelligen Spektralbereich des Absorptionsspektrums in ein zweibandiges im sauren Medium über und wird kurzwellig verschoben. Die Bandbreite der Soret-Bande ist wesentlich verringert, ihre Lage bleibt jedoch unverändert.

² A. N. SIDOROV, Russian Chem. Rev. **2**, 152 [1966].

³ J. E. FALK, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam 1964.

⁴ J. V. KNOP et al., Z. Naturforsch. **25 a**, 1720 [1970]; voranstehende Arbeit.



Die Fluoreszenzpolarisationsgradmessungen am Porphin-Dikation (Abb. 2) zeigen nämlich, daß das divalente Porphin-Dikation ähnlich wie das Metalloporfin die Symmetrie der Punktgruppe D_{4h} besitzt (freie Base Porphin D_{2h}). Der Ladungsüberschuß verteilt sich demnach in divalenten Ionen gleichmäßig über das Porphin-Gerüst, so daß alle 4 N-Atome und sämtliche C=N-Bindungen äquivalent werden. Einen weiteren Hinweis bezüglich der Ladungsverschiebung in divalenten Ionen erhielt man aus der Lage und Bandbreite von N-H-Valenzschwingungen vom Tetraphenylporphin⁵. Die Infrarotspektren zeigten, daß die N-H-Valenzschwingungen ionischen Charakter haben; der Ladungsüberschuß samelt sich in der Nähe der N-H-Bindungen an und ist gleichmäßig zwischen ihnen verteilt.

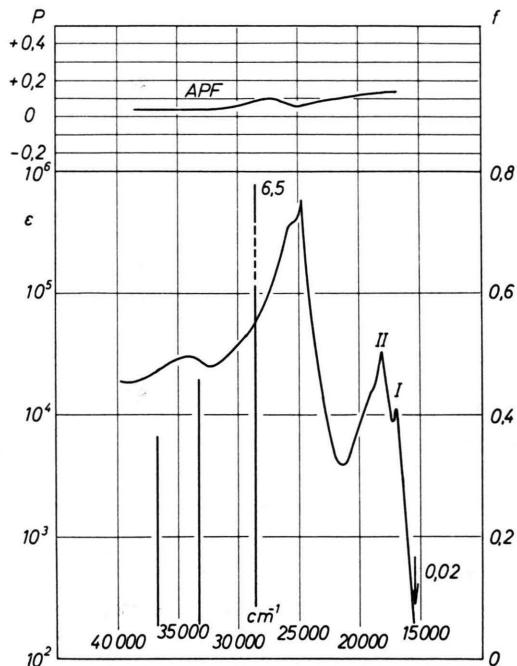


Abb. 2. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des Octaethylporphyrin-Dikations. — APF = Polarisationsgrad der Fluoreszenz, gemessen in einer bestimmten Bande des Fluoreszenzspektrums in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge. Bei den erfolgten Messungen wurde immer der 0-0-Übergang der Fluoreszenz verwendet.

Die gegenüber der freien Base Porphin im Porphin-Dikation geänderte Hybridisierung der N-Atome wurde in der theoretischen Berechnung durch

das Angleichen ihrer Ionisationspotentiale des Valenz-Zustandes berücksichtigt. Es wurden Ionisationspotentiale verwendet, die zwischen dem ersten und zweiten Ionisationspotential der Stickstoffatome liegen⁶, und zwar für das Dikation -21,17 eV und für das Dianion -16,02 eV.

Die Wellenzahl und Intensität der berechneten Elektronenübergänge des Dianions und Dikations wurden in Tab. 1 zusammengestellt. Mit dem Experiment konnte nur das theoretische Spektrum des Dikations (Abb. 2) verglichen werden; zur Messung des Absorptionsspektrums des Dianions fehlten die apparativen Möglichkeiten.

Porphin-Dikation		Porphin-Dianion		
Exper.	Theorie	Theorie		
Energie	Energie	Oszill.	Energie	Oszill.
17 000	15 625	0,02	13 891	0,30
24 800	28 542	6,51	25 789	0,38
34 000	33 375	0,46	29 655	2,31
	36 565	0,37	32 418	2,87
	47 279	0,03	40 973	0,25
			43 268	0,34

Tab. 1. Das experimentelle und die theoretisch berechneten Elektronenanregungsspektren des Porphin-Dikations und Porphin-Dianions.

Die Absorptionsspektren der beiden Ionen (siehe Anm.³, Abb. 2) sind sich recht ähnlich und haben wegen der D_{4h} -Symmetrie eine sehr schmale Soret-Bande und nur zwei Absorptionsbanden im langwelligsten Teil des Spektrums.

Das theoretisch berechnete Elektronenanregungsspektrum des Porphin-Dikations ist in Abb. 2 eingezeichnet und gibt sowohl die schmaleren Bandbreiten als auch die Wellenzahlen, Intensitäten und die ebene Polarisation der Absorptionsbanden zufriedenstellend wieder.

Diese theoretisch berechneten Ionenspektren zeigen aber noch folgende Eigentümlichkeit: Die Intensitäts- und Energieverteilung im Spektrum des Dikations zeigt auffallende Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des Metall-Porphins; dagegen ist das Dianion-Spektrum jenem der freien Base Porphin ähnlich. Beim Dianion ist nämlich die Existenz eines Elektronenüberganges bei $25\text{789}\text{ cm}^{-1}$ bemerkenswert, der zwar im Spektrum der freien Base Porphin zu finden ist, nicht aber beim Dikation und den Metall-Porphyrinen.

⁵ A. N. SIDOROV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **161**, 128 [1965]; **152**, 919 [1963].

⁶ H. MORITA u. S. NAGAKURA, Theor. Chim. Acta **11**, 279 [1968].

Aus der vollständigen Protonierung und Deprotonierung der zentralen N-Atome in der freien Base Porphin folgt nicht nur eine Symmetrieerhöhung des Porphins von der Punktgruppe D_{2h} zu D_{4h} , sondern auch eine Änderung der elektronenziehenden Wirkung der N-Atome, die zu erheblichen Ladungsverschiebungen im Gerüst führt. Daher ist auch eine Diskussion der nach SCF-CI-Methode berechneten Ladungsverteilung von Interesse. Die berechneten Ladungsdichten und Bindungsordnungen des Porphin-Dianions, des Porphin-Dikations und des Metallo-Porphins sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Numerierung der Atome ist in Abb. 1 a angegeben.

Atom	Ladungsdichte			Bindungsordnung			
	Zn-Porphin	Dianion	Dikation	Bindung	Zn-Porphin	Dianion	Dikation
6	1,02	1,05	1,01	5—6	0,77	0,81	0,76
7	0,96	1,09	0,93	6—7	0,50	0,45	0,52
8	0,97	0,97	0,97	7—8	0,60	0,59	0,60
22	1,58	1,26	1,65	7—22	0,49	0,58	0,46

Tab. 2. Ladungsdichten und Bindungsordnungen des Zn-Porphins, Porphin-Dianions und des Porphin-Dikations im Grundzustand.

Wie aus der Tabelle einzusehen ist, treten erhebliche Ladungsverschiebungen auf, und zwar ist die π -Elektronenladungsdichte beim Porphin-Dikation gegenüber Metallo-Porphin an der Peripherie verringert und im Zentrum erheblich vergrößert worden. Das Dianion zeigt dagegen ein umgekehrtes Verhalten. Überraschend ist, daß an den Methinbrücken-Atomen keine Ladungsverschiebungen stattgefunden haben; die Bindungsordnungen der Methinbrücken haben sich ebenfalls nicht verändert. Die Wirkung der vollständigen Protonierung und Deprotonierung bleibt also ausschließlich auf die Pyrrolringe beschränkt. Die berechneten Ladungsdichten konnten somit mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen in Übereinstimmung gebracht werden. Auch die Bindungsordnungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Ladungsdichten. Die Methinbrücken aller drei Derivate sind gleich stark, geändert haben sich nur die Bindungsordnungen der Pyrrolringe. Das Dianion zeigt eine verstärkte, das Dikation eine geschwächte pyrrolähnliche Struktur. Ebenfalls mit der veränderten Ladungsverteilung in Übereinstimmung steht die bei den Porphyrinen experimentell aufgestellte Beziehung³, daß mit einer Ladungsanreicherung an der Peripherie eine batho-

chrome (Dianion), einer Verarmung eine hypsochrome (Dikation) Verschiebung des Absorptionspektrums verbunden ist. Dies steht ebenfalls in Einklang mit den theoretisch berechneten Elektronspektren.

Energie	Porphin-Monokation		Porphin-Monoanion		
	Oszill.	Pol.	Energie	Oszill.	Pol.
14 717	0,003	y	13 871	0,134	x
16 106	0,068	x	16 767	0,058	y
25 216	0,342	y	24 631	0,008	x
26 778	1,602	x	26 244	0,010	x
28 029	0,015	y	26 652	0,387	y
29 485	2,760	y	27 678	0,611	x
30 785	1,482	x	28 824	1,542	y
31 564	0,255	y	30 531	0,966	x
33 674	0,114	x	30 901	0,013	y
35 060	0,096	y	32 191	1,077	x
35 787	0,172	y	32 570	0,883	y
36 383	0,013	x	35 226	0,047	y
41 339	0,071	y	38 082	0,222	y
43 527	0,070	y	38 443	0,032	x
44 078	0,008	y	41 429	0,111	y
46 435	0,022	y	41 909	0,120	x
46 631	0,083	x	43 408	0,105	y
			43 682	0,015	y
			44 720	0,124	x
			45 449	0,027	x
			46 748	0,044	x

Tab. 3. Theoretisch berechnete Absorptionspektren.

Die monovalenten Porphin-Ionen zeigen auf Grund ihrer geringen Symmetrie (C_{2v}) keine solche Vereinfachung des Absorptionsspektrums (Tab. 3) wie es bei den divalenten Ionen der Fall war. Die Zahl der Elektronenübergänge hat sich besonders beim Monoanion im Bereich höherer Energien wesentlich vergrößert. Der langwelligste Teil des Spektrums vom Monoanion und Monokation besteht, wie beim Porphin, aus 3 Elektronenübergängen. Die Aufspaltung der Elektronenübergänge I und III hat sich kaum verändert, während die Aufspaltung der Übergänge I und II, welche beim Porphin 2585 cm^{-1} beträgt, beim Monokation auf 1488 cm^{-1} und beim Monoanion auf 2986 cm^{-1} zugenommen hat. Die Struktur der Soret-Bande ist erhalten geblieben; nur ihr langwelligster Teil ist in beiden Fällen schmäler geworden.

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.