

Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

III. Die Chlorine

J. V. KNOP und H. STICHTENOTH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 27 a, 639—644 [1972]; eingegangen am 14. Dezember 1971)

Quantum Chemical and Spectroscopic Studies on Porphyrins. III. The Chlorins

Zur Deutung der Elektronenanregungsspektren von Chlorin, Ni-Chlorin e_6 , des Chlorin-Dianions und Chlorin-Dikations wurden Pariser-Parr-Pople-Berechnungen mit Berücksichtigung von 90 ein-fach angeregten Konfigurationen durchgeführt.

Neben neuen Gesichtspunkten zur Zuordnung der Elektronenübergänge im Absorptionsspektrum konnten auch experimentelle Voraussagen hinsichtlich der Ladungsverteilung im Molekülgerüst bestätigt werden.

In Fortführung unserer Untersuchungen am Porphin¹ und den Porphin-Ionen² berichten wir in dieser Folge über die Korrelation berechneter spektroskopischer Daten mit experimentellen Absorptionsspektren des Octaäthylchlorins (Abb. 1 a), Ni-Chlorins e_6 (Abb. 1 b) und der divalenten Ionen des Chlorins (Abb. 4 a, 4 b). Obwohl zu diesem Problem in den letzten Jahren bereits einige Arbeiten von GOUTERMANN^{3, 4} erschienen sind, ergab sich die Notwendigkeit erneuter Untersuchungen auf Grund einiger eigener experimenteller Befunde, die neue Aspekte bezüglich der Zuordnung der Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums erbrachten.

Wie in den vorangehenden Arbeiten^{1, 2} wurde zur quantenchemischen Berechnung der π -Elektronenspektren und π -Elektronenstruktur das Pariser-Parr-Pople-Verfahren mit der Mataga-Näherung verwendet. Der Formalismus dieser Methode ist schon mehrfach beschrieben worden und ist in neuerer Zeit von KLESSINGER⁵ ausführlich dargestellt wor-

den. Die zur Pariser-Parr-Pople-Berechnung verwendeten semiempirischen π -Elektronenparameter sind mit jenen, die in den vorangehenden Arbeiten zusammengestellt worden sind, identisch.

Elektronenspektren des Chlorins und Ni-Chlorins e_6

Während Substitutionen am Porphin-Gerüst, welche die Konjugation nicht unterbrechen, nur einen geringen Einfluß auf die Lage und Intensität der Absorptionsbanden haben, werden die Absorptionsspektren bei Hydrierung eines Pyrrolringes (also beim Übergang vom Porphin zum Chlorin) (Abb. 1 a) entscheidend geändert. Die Bande I im Absorptionsspektrum des Octaäthylchlorins (Abb. 2) liegt bei $15\ 500\text{ cm}^{-1}$, ist also im Vergleich zum Octaäthylporphin¹ um 730 cm^{-1} rotverschoben. Seine Intensität hat wesentlich zugenommen, der relative Anteil der Elektronenschwingungsbanden ist jedoch wesentlich kleiner als beim Octaäthylporphin. Die Wellenzahlen der Schwingungen stimmen mit jenen des Octaäthylporphins noch gut überein. Die Maxima bei $19\ 220$ und $20\ 200\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Banden III und IV. Sie sind im Vergleich zum Octaäthylporphin blauverschoben, die Bande III um 380 cm^{-1} , die Bande IV um 350 cm^{-1} , also um etwa gleiche Beträge. Ihr Abstand ist mit 980 cm^{-1} gleich dem im Octaäthylporphin. Ihr Intensitätsverhältnis entspricht jedoch eher dem unsubstituierten Porphin, denn die Bande IV ist wesentlich intensiver als Bande III.

Die Soret-Bande ist ungespalten, gegenüber jener des Porphins verbreitet und hat nur eine Schulter an der kurzweligen Flanke. Das Intensitätsverhäl-

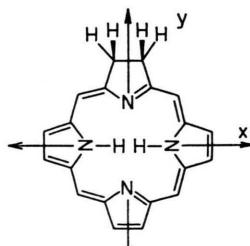


Abb. 1 a. Chlorin.

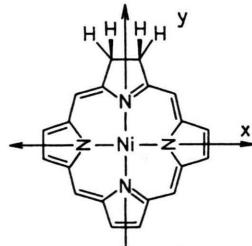


Abb. 1 b. Ni-Chlorin.

Reprint requests to Dr. J. KNOP, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Fa. Henkel, Gebäude Z 10.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nis der Soret-Bande zur Bande I beträgt wegen des Intensitätsanstieges der Bande I beim Octaäthylchlorin nur ungefähr 5, bei den Porphyrinen dagegen 50.

Die Wellenzahl, Oszillatorenstärke und Polarisation der theoretisch berechneten Elektronenübergänge des Octaäthylchlorins sind in Tab. 1 und in Abb. 2 zusammen mit den Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsgrad-Spektren dargestellt. Der langwelligste Teil des theoretischen Spektrums vom Octaäthylchlorin besteht aus zwei Elektronenübergängen bei $14\ 674\text{ cm}^{-1}$ und $16\ 893\text{ cm}^{-1}$. Nach den gruppentheoretischen Auswahlregeln innerhalb der Punktgruppe C_{2v} entsprechen ihnen die erlaubten elektrischen Dipolübergänge $A_1 \rightarrow A_1$ und $A_1 \rightarrow B_1$ mit der Polarisation in x - bzw. in y -Richtung. Die theoretisch gefundene Aufspaltung der Banden I und III, denen diese zwei Elektronenübergänge zugeordnet werden, ist mit 2219 cm^{-1} in mäßiger Übereinstimmung mit der experimentellen Aufspaltung von 3700 cm^{-1} .

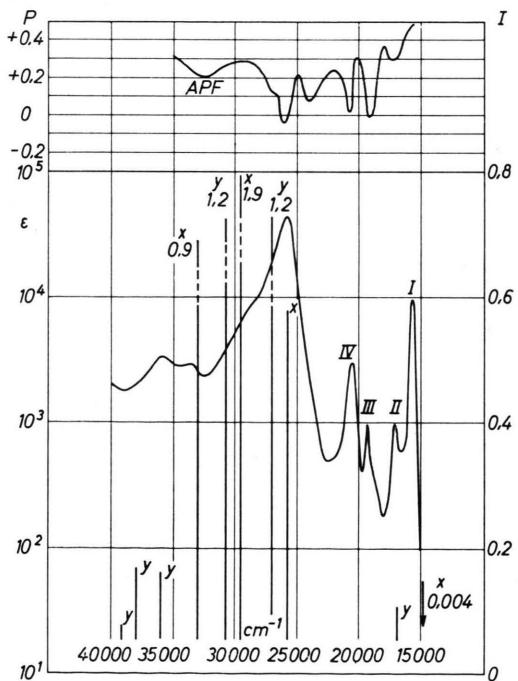


Abb. 2. Absorptionsspektrum und APF-Spektrum des Octaäthylchlorins. Aufnahme der Spektren in Abb. 2, 3 und 5. UV, Äther/Aalkohol, Raumtemperatur; APF, Äther/Aalkohol, 77 °K. APF = Polarisationsgrad der Fluoreszenz, gemessen in einer bestimmten Bande des Fluoreszenzspektrums in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge. Bei den erfolgten Messungen wurde immer der 0-0-Übergang der Fluoreszenz verwendet. Die eingezeichneten Linien geben in den Abb. 2, 3 und 5 die Lage der berechneten $\pi - \pi^*$ -Elektronenübergänge wieder.

Die Interpretation des nächsten Elektronenüberganges bei $25\ 746\ \text{cm}^{-1}$ bereitet einige Schwierigkeiten, so wie schon im Falle des Octaäethylporphins¹, da man ihn auch in diesem Falle widerspruchlos entweder der Bande IV oder der langwelligeren Schulter der Soret-Bande zuordnen kann. Diese Bande kann jedoch auch beim Chlorin auf Grund ihres positiven Polarisationsgrades von 0,32 kaum als ein durch nichttotalsymmetrische Schwingung bedingter Elektronenschwingungsübergang der Bande III erklärt werden. Der Elektronenübergang bei $25\ 746\ \text{cm}^{-1}$ wird daher der Bande IV zugesprochen. Diese Annahme verstärkt noch ein Vergleich der Lage und Intensität der Bande IV des Octaäethylchlorins und des Octaäethylporphins¹. Sowohl im Absorptionsspektrum als auch im theoretischen Spektrum ist die Bande IV des Octaäethylchlorins hypsochrom gegenüber derselben Bande des Octaäethylporphins verschoben (experim. $300\ \text{cm}^{-1}$, theor. $1300\ \text{cm}^{-1}$).

Ferner konnte auch der Intensitätsanstieg dieser Bande des Octaäthylchlorins gegenüber jener des Octaäthylporphins theoretisch bestätigt werden ($F_{\text{Chlorin}} = 0,59$; $F_{\text{Porphin}} = 0,15$).

Die Anzahl der erlaubten Elektronenübergänge in der Soret-Bande hat sich auf Grund der geringeren Symmetrie des π -Elektronensystems (C_{2v}) im Vergleich zum Porphin (D_{2h}) wesentlich vergrößert; sie besteht nun aus 5 Elektronenübergängen alternierender Polarisation. Wie das AFP-Spektrum und die Polarisationsfolge der 3 langwelligsten Absorptionsbanden (x, y, x) widerspruchsfrei in Übereinstimmung mit dem theoretischen Spektrum ist, so wird auch die Polarisationsfolge der Elektronenübergänge der Soret-Bande und der kurzwelligsten Absorptionsbanden bei $33\,500\text{ cm}^{-1}$ und bei $36\,000\text{ cm}^{-1}$ richtig wiedergegeben.

Die zu große Aufspaltung der langwelligsten Absorptionsbande und der Soret-Bande im theoretischen Elektronenanregungsspektrum, die bereits beim Porphin¹ festgestellt wurde, ist auch beim Chlorin und allen anderen Verbindungen dieser Klasse erhalten geblieben.

Anders als die Porphine zeigen die Chlorine bei der Substitution der zentralen Wasserstoffatome durch ein Metallatom keine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums, da sich anders als bei den Porphinen die Symmetrie des Moleküls nicht ändert.

Da uns Ni-Chlorin nicht zur Verfügung stand, verwendeten wir zur Messung des Absorptionspektrums das Ni-Chlorin e_6 , welches sich vom Ni-Chlorin durch Substituenten wie Methyl-, Vinyl-, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ -Gruppen in den γ -pyrrolischen Stellungen unterscheidet⁶.

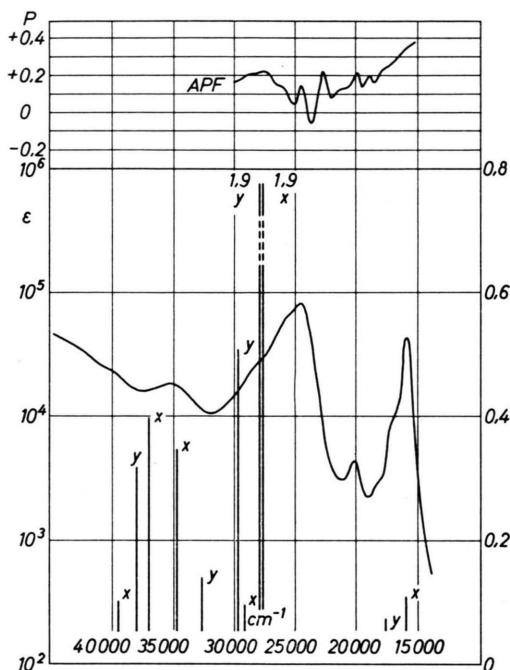


Abb. 3. Absorptionsspektrum und APF-Spektrum des Ni-Chlorins e_6 .

Im Falle des Ni-Chlorins e_6 (Abb. 1 b) ist die allgemeine Struktur des Chlorin-Spektrums (Abb. 3) erhalten geblieben. Man findet hauptsächlich eine Verbreiterung aller Absorptionsbanden, eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um 250 cm^{-1} (theoret. 1710 cm^{-1}) und einen bathochrome Verschiebung der Soret-Bande um 1900 cm^{-1} . Bemerkenswert ist ferner, daß die Bande IV, die im Octaäthylchlorin sehr intensiv ist, nun fast völlig verschwunden und auch im AFP-Spektrum nicht mehr aufzulösen ist. Überraschend ist, daß auch im theoretischen Spektrum (Tab. 1) dieser Elektronenübergang fehlt. Die Polarisationsfolge der langwelligsten Banden (x, y) und der Soret-Bande (x, y, x, y) im AFP-Spektrum ist in Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Spektrum.

Wie schon bei den Porphyrinen festgestellt wurde, zeigen auch die Metall-Chlorine eine nur geringe Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der chemischen Natur des zentralen Metallatoms. Quantitative Messungen⁷ zeigen, daß bei wachsender Elektronegativität des Zentralatoms die Absorptionsspektren geringfügig hypsochrom verschoben werden, und daß das Verhältnis des Extinktionskoeffizienten der Soret- zu der langwelligsten Absorptionsbande abnimmt. Beide Erscheinungen lassen sich mit der Verarmung der Ladungsdichte an der Peripherie des Moleküls und der Anreicherung im Zentrum verstehen.

Tab. 1. Die experimentellen und theoretisch berechneten Elektronenanregungsspektren.

Octaäthylchlorin				Ni-Chlorin e_6			
Exper. Energie	Theorie Energie	Oszill.	Pol.	Exper. Energie	Theorie Energie	Oszill.	Pol.
15.500	14.674	0,004	<i>x</i>	15.750	15.844	0,112	<i>x</i>
19.220	16.893	0,019	<i>y</i>	20.050	17.646	0,069	<i>y</i>
20.200	25.746	0,593	<i>x</i>	24.450	27.668	1,923	<i>x</i>
	26.883	1,246	<i>y</i>		27.882	1,892	<i>y</i>
	27.870	0,006	<i>x</i>	26.000 (Sch)	29.316	0,093	<i>x</i>
	28.129	0,009	<i>y</i>		29.719	0,465	<i>y</i>
	29.560	1,808	<i>x</i>		32.744	0,138	<i>y</i>
25.800	30.447	0,993	<i>y</i>		34.304	0,026	<i>x</i>
29.000 (Sch)	32.963	0,929	<i>x</i>	34.500	34.706	0,355	<i>x</i>
	35.646	0,194	<i>y</i>		37.067	0,396	<i>x</i>
33.500	37.577	0,026	<i>y</i>		37.068	0,029	<i>y</i>
	37.912	0,199	<i>x</i>	40.000 (Sch)	37.707	0,325	<i>y</i>
36.000	39.021	0,058	<i>y</i>		39.638	0,146	<i>x</i>
	40.977	0,024	<i>y</i>		40.152	0,002	<i>y</i>
	42.423	0,005	<i>y</i>		41.813	0,003	<i>y</i>
	45.977	0,010	<i>x</i>		43.884	0,019	<i>x</i>
	46.173	0,201	<i>y</i>		44.405	0,030	<i>x</i>
	47.453	0,053	<i>x</i>				

Elektronenspektren des Chlorin-Dikations und Chlorin-Dianions

Die vollständige Protonierung des Chlorins, die zum Chlorin-Dikation (Abb. 4 a) führt, hat ähnliche Folgen für das Absorptionsspektrum (Abb. 5, Tab. 2) wie die Substitution eines Metallatoms mit dem Unterschied, daß beim Chlorin-Dikation alle Absorptionsbanden schmäler geworden und wesentlich besser aufgelöst sind. So findet man beim Chlorin-Dikation im Vergleich zum Chlorin eine Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande um 650 cm^{-1} (theoret. 903 cm^{-1}). Die Lage des zweit-

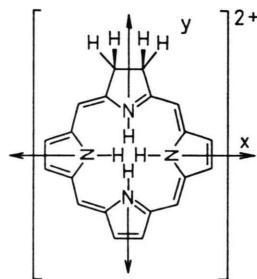


Abb. 4 a. Chlorin-Dikation.

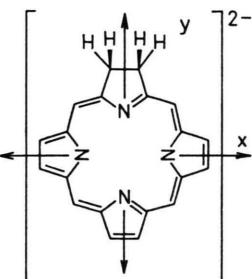


Abb. 4 b. Chlorin-Dianion.

ten Elektronenüberganges bei 19200 cm^{-1} ist jedoch unverändert geblieben. Die Soret-Bande ist nun deutlich aufgespalten und die Aufspaltung beträgt 750 cm^{-1} (theor. 411 cm^{-1}). Wie beim Ni-Chlorin e_6 , fehlt auch beim Chlorin-Dikation ein im Octaethylchlorin vorhandener dritter Elektronenübergang im langwelligsten Spektralbereich bei 20200 cm^{-1} . Somit besteht auch das Absorptionsspektrum des Chlorin-Dikations im langwelligsten Spektralbereich – in Übereinstimmung mit dem theoretischen Elektronenanregungsspektrum und dem APF-Spektrum – aus nur zwei Elektronenübergängen. Die Polarisationsfolge der zwei langwelligsten Elektronenübergänge (x, y) und der Soret-Bande (y, x), welche im Vergleich zum Ni-Chlorin e_6 umgekehrt ist, sind in völliger Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Polarisationen (Tab. 2).

Im Falle des Chlorin-Dianions konnte wegen der fehlenden apparativen Möglichkeiten kein Vergleich zwischen den theoretischen und den experimentellen Absorptionsspektren durchgeführt werden. Die wesentlichen Merkmale des Spektrums des Chlorin-Dianions (Tab. 2) im Vergleich mit dem Chlorin ist eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Elektronenüberganges um 313 cm^{-1} und auf

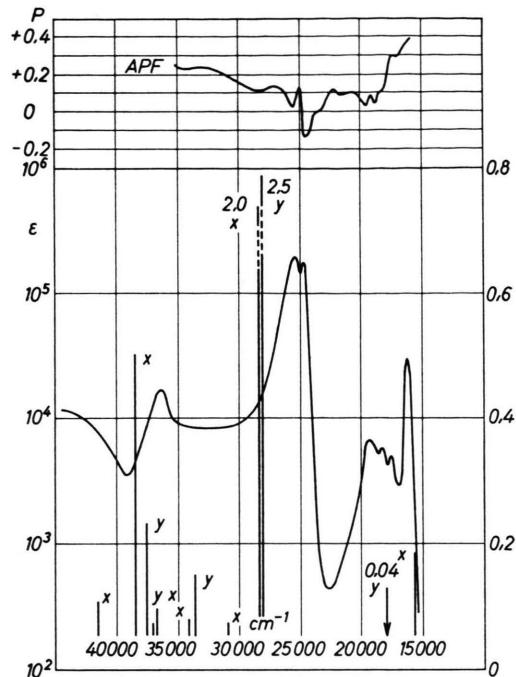


Abb. 5. Absorptionsspektrum und AFP-Spektrum des Octaethylchlorin-Dikations.

Grund der stark gestörten Äquivalenz der N-Atome eine Vergrößerung der Anzahl erlaubter Elektronenübergänge, sowohl im sichtbaren (drei bis vier) als auch im ultravioletten Spektralbereich. Somit zeigt das Absorptionsspektrum des Chlorin-Dianions, wie auch schon im Falle des Porphins beobachtet wurde², große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Chlorins, während das Spektrum des Chlorin-Dikations ähnlicher jenem des Metall-Chlorins ist.

Die π -Elektronenstruktur

Durch die periphere Hydrierung eines Pyrrolringes im Porphin, welche zum Durchbruch des äußeren Konjugationsringes und zur Verminderung der elektronenziehenden Wirkung der drei noch übriggebliebenen Pyrrolringe führt, ergeben sich beim Chlorin im Vergleich zum Porphin mannigfaltige Änderungen der Elektronenstruktur. Die Ladungs-dichten und Bindungsordnungen der untersuchten Chlorinderivate sind in den Tab. 3 und 4, nach der in Abb. 6 eingezeichneten Numerierung der Atome, zusammengestellt.

Wie von WOODWARD⁸ auf experimenteller Basis vorausgesagt wurde, soll beim Chlorin eine Elek-

Tab. 2. Das experimentelle und die theoretisch berechneten Elektronenanregungsspektren.

Octaäthylchlorin-Dikation				Octaäthylchlorin-Dianion			
Exper. Energie	Theorie Energie	Oszill.	Pol.	Theorie Energie	Energie	Oszill.	Pol.
16.150	15.577	0,184	x	14.351	0,196	y	
19.200	18.053	0,040	y	15.040	0,026	x	
24.750	27.912	2,457	y	23.415	0,003	x	
25.500	28.323	2,008	x	24.562	0,546	x	
	31.176	0,072	x	25.339	0,025	y	
	31.239	0,024	y	29.533	1,003	y	
36.400	33.523	0,146	y	29.556	0,006	x	
	34.135	0,086	x	30.513	2,025	x	
	36.732	0,096	x	30.846	0,845	y	
	37.191	0,071	y	33.623	0,128	y	
	37.544	0,235	y	34.245	0,235	x	
	38.361	0,512	x	37.155	0,015	y	
45.100	41.413	0,105	x	37.798	0,049	x	
	43.215	0,054	x	39.760	0,105	y	
	43.335	0,003	y	41.278	0,462	y	
				43.294	0,100	y	
				43.727	0,038	x	
				43.828	0,209	y	
				43.907	0,123	x	

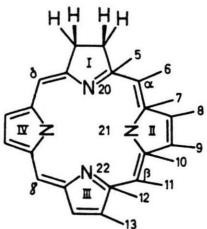


Abb. 6. Chlorin-Numerierung der Atome.

tronenverarmung der β - und γ -Methinbrückenatome und eine Anhebung der Elektronendichten an den α - und δ -Positionen stattfinden. Diese Ladungsverschiebung zwischen den Methinbrückenatomen konnte auch durch die SCF-Berechnungen voll bestätigt werden.

Tab. 3. Die π -Elektronenladungsdichten.

Atom	Chlorin	Metall-chlorin	Chlorin-Dikation	Chlorin-Dianion
5	0,920	0,912	0,878	1,069
6	1,067	1,075	1,076	1,068
7	1,030	0,915	0,879	1,075
8	1,049	1,052	1,051	1,057
9	1,013	0,997	0,983	1,051
10	1,087	0,998	0,977	1,100
11	0,924	0,917	0,914	0,930
12	0,989	0,991	0,962	1,123
13	1,040	1,030	1,021	1,062
20	1,258	1,531	1,606	1,207
21	1,595	1,576	1,645	1,263
22	1,310	1,539	1,616	1,196

Vergleich zu Porphin¹ stieg die Ladungsdichte α - und δ -Brückenatomen von 0,961 auf 1,067, Ladungsdichte der β - und γ -Positionen fiel davon 0,961 auf 0,924 Ladungseinheiten. Bei Metall-Chlorin, Chlorin-Dikation und Chlorin- n sind die Verhältnisse recht ähnlich.

Die Elektronenverarmung der vier zentralen N-Atome hat sich wegen der verringerten elektronenziehenden Wirkung der drei restlichen Pyrrolringe im Vergleich zum Porphin noch weiter vergrößert und beträgt nun 0,25 Ladungseinheiten gegenüber 0,14 beim Porphin¹.

Diese Ladungsverschiebung zur Peripherie des Chlorin-Moleküls verursacht auch eine bathochrome Verschiebung der Bande I im Absorptionsspektrum des Chlorins (Abb. 2) um 700 cm^{-1} .

Tab. 4. Die π -Elektronenbindungsordnungs.

Bindung	Chlorin	Metall-Chlorin	Chlorin-Dikation	Chlorin-Dianion
5—6	0,672	0,746	0,757	0,706
6—7	0,564	0,512	0,514	0,507
7—8	0,537	0,516	0,532	0,458
8—9	0,751	0,770	0,759	0,811
9—10	0,526	0,493	0,505	0,442
10—11	0,628	0,649	0,654	0,631
11—12	0,565	0,538	0,537	0,543
12—13	0,448	0,544	0,564	0,467
13—14	0,811	0,739	0,721	0,799
5—20	0,614	0,514	0,482	0,595
7—21	0,497	0,542	0,507	0,634
10—21	0,428	0,443	0,413	0,527
12—22	0,583	0,509	0,477	0,591

Das Metall-Chlorin wie auch das Chlorin-Dikation besitzen jedoch im Gegensatz zu Chlorin eine Anreicherung der Ladungsdichte an den N-Atomen um 0,22 bzw. um 0,512 Ladungseinheiten. Die stärkste Änderung zeigt das Chlorin-Dianion wiederum mit einer Verarmung der N-Atome um 1,07 Ladungseinheiten. Auch diese Ladungsverschiebungen schlagen sich in den hypsochromen bzw. bathochromen Verschiebungen der Absorptionsspektren nieder und stehen in Übereinstimmung mit den theoretischen Elektronenanregungsspektren.

Die Triplett-Anregungsenergien

Die Lage der vier niedrigsten berechneten Triplett-Anregungszustände ist in Tab. 5 zusammengestellt.

¹ J. V. KNOP u. A. KNOP, Z. Naturforsch. **25 a**, 1720 [1970].

² J. V. KNOP u. A. KNOP, Z. Naturforsch. **25 a**, 1726 [1970].

³ M. GOUTERMANN, G. WAGNIERE u. L. C. SNYDER, J. Mol. Spectr. **11**, 108 [1963].

⁴ C. WEISS, H. KOBAYASHI u. M. GOUTERMANN, J. Mol. Spectr. **16**, 415 [1965].

Tab. 5. Triplett-Anregungsenergien [cm^{-1}].

Chlorin	Metall-Chlorin	Chlorin-Dikation	Chlorin-Dianion
5.615	8.385	8.162	2.319
10.071	9.129	9.371	6.385
13.503	14.413	13.785	15.264
14.446	18.838	15.628	15.846

Da über die Triplett-Zustände der Chlorine kein experimentelles Material vorliegt, können die Ergebnisse mit dem Experiment nicht verglichen werden.

Herrn Prof. Dr. H.-H. PERKAMPUS danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Düsseldorf. Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

⁵ M. KLESSINGER, Fortschritte der Chemischen Forschung, Bd. 9, Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 419 ff.

⁶ H. H. INHOFFEN, J. W. BOCHLER u. P. JÄGER, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe **XXVI**, 284 [1968].

⁷ J. H. FUHRHOP, Biophys. Biochim. Acta, im Druck.

⁸ R. B. WOODWARD, Ind. Chim. Belge **11**, 1293 [1962].