

# Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

## IV. Die Bacteriochlorine

J. V. KNOP und L. KNOP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 27 a, 1663—1665 [1972]; eingegangen am 16. August 1972)

*Quantum Chemical and Spectroscopical Studies on Porphyrins  
IV. The Bacteriochlorins*

The Pariser-Parr-Pople  $\pi$ -electron method, with the inclusion of all single excited configurations, has been used to predict the electronic transitions of bacteriochlorins.

In enger struktureller Beziehung zu Porphin<sup>1</sup> und Chlorin<sup>2</sup> steht das Bacteriochlorin (3,4,7,8-Tetrahydroporphin), welches schon früh<sup>3</sup> als Grundkörper des Bacteriochlorophylls erkannt wurde — des Photoaktivators in der bakteriellen Photosynthese der Schwefelbakterien<sup>4</sup>. In Bacteriochlorinen (Abb. 1) sind gegenüber Chlorinen zwei weitere C-Atome eines Pyrrolringes hydriert, die transversal zu den in Chlorin schon gesättigten C-Atomen liegen<sup>5</sup>.

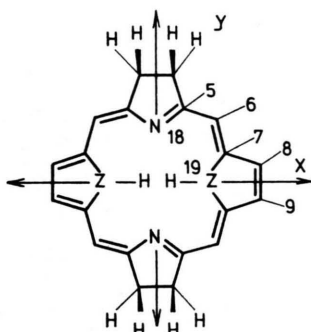


Abb. 1. Bacteriochlorin.

In dieser Folge soll — in Fortführung unserer früheren Untersuchungen am Porphin<sup>1</sup> und Chlorin<sup>2</sup> — über Korrelationen berechneter spektroskopischer Daten und experimenteller Absorptionsspektren des Bacteriochlorins und des Metall-Komplexes des Bacteriochlorins berichtet werden. Zur Berechnung der  $\pi$ -Elektronen-Spektren und -Struktur wurde wie in den vorangegangenen Arbeiten<sup>1,2</sup> das Pariser-Parr-Pople-Verfahren<sup>6</sup>, mit unverändertem  $\pi$ -Elektronen-Parameter-Satz, verwendet. Bei der Konfigurationswechselwirkung wurden alle 99 einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. V. KNOP, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Bonner Straße 10.

## Die Elektronenanregungsspektren

Während schon die Hydrierung eines Pyrrolringes im Porphin<sup>1</sup> eine Rotverschiebung und einen Intensitätsanstieg der längstwelligen Absorptionsbande verursacht hat<sup>2</sup>, wird diese Tendenz beim Übergang zu Bacteriochlorin und seinen Derivaten noch deutlicher. Die Bande I liegt beim Octaäthylbacteriochlorin (Abb. 2) mit  $13\,980\text{ cm}^{-1}$  schon im nahen Ultrarot; die bathochrome Verschiebung im Vergleich mit dem Porphin beträgt  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Bande III und IV bei  $20\,420$  und  $21\,630\text{ cm}^{-1}$  sind dagegen um  $1710$  bzw.  $1780\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben; ihr Abstand ist mit  $1210\text{ cm}^{-1}$  etwa gleich geblieben. Auch die Soret-Bande ist stark blauverschoben sie ist deutlich aufgespalten und zeigt zwei Maxima bei  $26\,850$  und  $28\,900\text{ cm}^{-1}$ .

Nach den gruppentheoretischen Auswahlregeln entsprechen den theoretisch berechneten Elektronenübergängen, innerhalb der Punktgruppe  $D_{2h}$ , die erlaubten elektrischen Dipolübergänge  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$  und  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  mit der Polarisation in  $x$ - bzw. in  $y$ -Richtung. Die ersten zwei Elektronenübergänge des Bacteriochlorins bei  $14\,443$  und  $16\,576\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 1) mit der Polarisation in  $x$ - bzw. in  $y$ -Richtung entsprechen, im Einklang mit dem Fluoreszenzpolarisationsgradspektrum<sup>7</sup> (APF) in Abb. 2, den Banden I und III im Absorptionsspektrum. Die theoretische Aufspaltung von  $2133\text{ cm}^{-1}$  dieser Übergänge ist jedoch in mäßiger Übereinstimmung mit der experimentellen Aufspaltung ( $7740\text{ cm}^{-1}$ ), wogegen ihre gegenüber Chlorin<sup>2</sup> stark erhöhten Oszillatorenstärken von  $0,17$  und  $0,21$  in schöner Weise mit dem Experiment übereinstimmen.

Die Bande II im Absorptionsspektrum läßt sich auf Grund ihres im Vergleich zur Bande I nur ge-



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 Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.

Tab. 1. Experimentelles und theoretische Elektronenanregungsspektren.

Bacteriochlorin				Metall-Bacteriochlorin		
Exper.	Theorie			Theorie		
Energie	Energie	Oszill.	Pol.	Energie	Oszill.	Pol.
13.980	14.443	0,174	<i>x</i>	14.036	0,566	<i>x</i>
20.420	16.576	0,214	<i>y</i>	16.609	0,178	<i>y</i>
21.630	27.869	0,087	<i>y</i>	31.613	2,351	<i>y</i>
26.850	30.801	3,539	<i>x</i>	32.607	2,781	<i>x</i>
28.900	31.382	2,109	<i>y</i>	41.570	0,030	<i>x</i>
	40.619	0,242	<i>x</i>	44.801	0,449	<i>x</i>
	45.602	0,139	<i>y</i>	47.317	0,024	<i>y</i>
	46.229	0,039	<i>x</i>			

ringförmig negativeren Polarisationsgrades als ein Elektronenschwingungsübergang der Bande I zuzuordnen. Die Zuordnung des nächsten Elektronen-

überganges bei  $27\,869\text{ cm}^{-1}$  ist, wie schon auch im Falle des Porphins<sup>1</sup> und Chlorins<sup>2</sup>, mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da man ihn entweder der Bande IV oder der langwelligen Schulter der Soret-Bande zuordnen kann. Ein Vergleich der berechneten Polarisationsfolgen mit dem APF-Spektrum gibt jedoch der zweiten Deutung den Vorrang.

Der Soret-Bande entsprechen die nächsten berechneten Elektronenübergänge bei  $30\,801$  und  $31\,382\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Aufspaltung von  $581\text{ cm}^{-1}$  ist viel geringer als die experimentell bestimmte Aufspaltung ( $2050\text{ cm}^{-1}$ ), die Polarisationsfolge (*x*, *y*) ist nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Substitution eines Metallatoms im Zentrum des Bacteriochlorins, die zum Metall-Komplex des Bacteriochlorins führt, hat, wie schon im Falle des Chlorins<sup>2</sup>, nur geringe Auswirkungen auf das theoretische Elektronenanregungsspektrum in Tabelle 1. Die wesentlichen Unterscheidungskpunkte des Spektrums des Metall-Bacteriochlorins gegenüber jenem des Bacteriochlorins sind – neben dem Verschwinden des Elektronenüberganges bei  $27\,869\text{ cm}^{-1}$  – eine hypsochrome Verschiebung der Soret-Bande um etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  und eine bathochrome Verschiebung des langstwelligen Überganges um  $407\text{ cm}^{-1}$ .

Die charakteristischen spektroskopischen Kennzeichen der Bacteriochlorine – eine aufgespaltene Soret-Bande und eine sehr intensive Absorptionsbande im nahen Ultrarot – werden bei beiden Verbindungen durch die Berechnungen gut wiedergegeben.

### Die Triplett-Anregungsenergien

Die Energie der vier niedrigsten berechneten Triplett-Anregungszustände ist in Tab. 2 zusammengestellt. Ein Vergleich mit dem Experiment konnte wegen fehlender experimenteller Ergebnisse nicht durchgeführt werden.

Tab. 2. Triplett-Anregungsenergien [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Bacteriochlorin	Metall-Bacteriochlorin
3.967	4.689
6.311	7.619
15.842	17.056
19.379	22.251

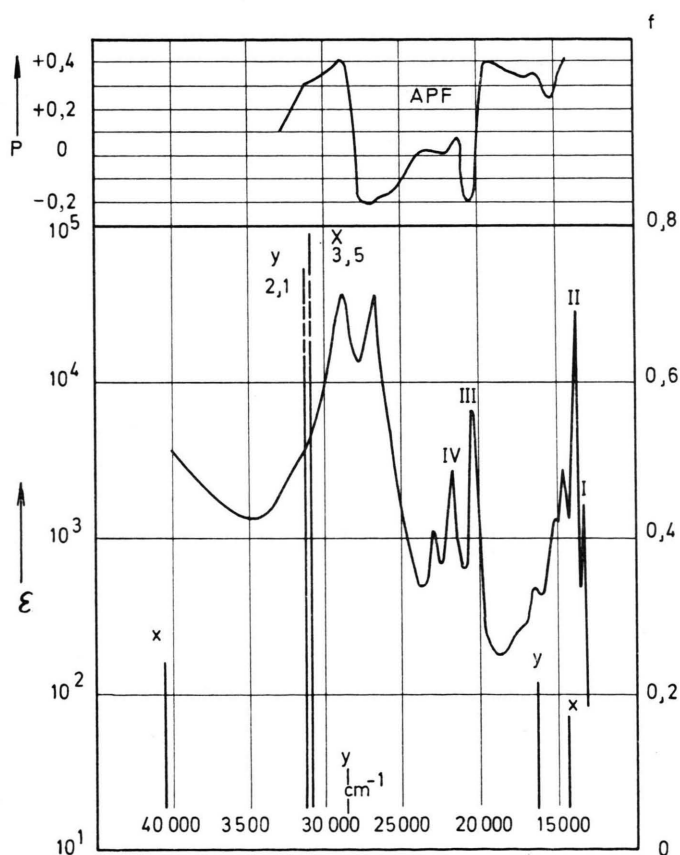


Abb. 2. Absorptionsspektren und APF-Spektrum des Octaäthylbacteriochlorins. Aufnahme des Spektrums. UV, Äther/Alkohol, Raumtemperatur; APF, Äther/Alkohol,  $77^\circ\text{K}$ . APF = Polarisationsgrad der Fluoreszenz, gemessen in einer Bande des Fluoreszenzspektrums in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge. Bei der erfolgten Messung wurde der 0–0-Übergang der Fluoreszenz verwendet. Die eingezeichneten Linien geben die Lage der berechneten  $\pi-\pi^*$ -Elektronenübergänge wieder.

Tab. 3. Ladungsdichten und Bindungsordnungen des Bacteriochlorins und Metall-Bacteriochlorins.

Atom	Ladungsdichte		Bindung	Bindungsordnung	
	Bact.-Chlorin	Metall-Bact.-Chlorin		Bact.-Chlorin	Metall-Bact.-Chlorin
5	0,949	0,944	5-6	0,66	0,71
6	1,030	1,024	6-7	0,57	0,55
7	1,063	0,959	7-8	0,55	0,53
8	1,040	1,033	8-9	0,74	0,75
18	1,232	1,491	5-18	0,62	0,54
19	1,602	1,590	7-19	0,46	0,49

### Die Ladungsverteilung

Durch die weitere Hydrierung des Chlorins zum Bacteriochlorin hat sich die elektronenziehende Wir-

kung der Pyrrolringe vermindert; als Folge haben sich die Ladungsdichten der Methin-Brückenatome erhöht, sie liegen etwa zwischen denen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen im Chlorin (Tabelle 3).

Die vier Stickstoffatome sind weiter an Elektronen verarmt und die Ladungsverschiebung zur Peripherie hat zugenommen, was sich auch in einer weiteren bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande des sichtbaren Spektrums äußert.

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 unterstützt.

- <sup>1</sup> J. V. KNOP u. A. KNOP, Z. Naturforsch. **25 a**, 1720 [1970].
- <sup>2</sup> J. V. KNOP u. H. STICHTENOTH, Z. Naturforsch. **27 a**, 639 [1972].
- <sup>3</sup> E. RABINOWITCH, Rev. Modern Phys. **16**, 226 [1944].
- <sup>4</sup> H. H. INHOFFEN, Die Naturwissensch. **55**, 457 [1968].

- <sup>5</sup> H. H. INHOFFEN, J. W. BUCHLER u. R. THOMAS, Tetrahedr. Letters **14**, 1141 [1969].
- <sup>6</sup> M. KLESSINGER, Fortschritte der Chemisechn Forschung, Bd. 9, Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 419 ff.
- <sup>7</sup> P. P. FEOFILOV, The Physical Basis of Polarised Emission, Consultants Bureau, New York 1961.

## Application of the PMO-Method to the Chemistry of Cyclopropane and Cyclobutane

MUTHANA SHANSHAL \*

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1665—1671 [1972]; received 13 July 1972)

The chemistry of cyclopropane and cyclobutane may be treated in terms of a 2nd order PMO method similar to the treatment of even conjugated systems. Applied to several reactions of both molecules, the PMO method yields results in agreement with the available experimental and SCF-MO results. The present treatment removes the ambiguity about the conjugative and nonconjugative reactivities of both molecules. It constitutes another contribution toward a noncomputative theoretical chemistry.

The chemistry of conjugated molecules may be discussed in terms of a perturbation theory utilizing Hückel molecular orbitals as basis functions<sup>1</sup>. Dewar formulated this method, the Perturbation Molecular Orbital Method (PMO), and applied it for the study of a variety of substitution and addition reactions as well as for the prediction of relative stabilities of conjugated systems. This treatment was highly successful in deriving the general

Dewar-Evans rule of pericyclic reaction<sup>2</sup>, providing relative thermodynamic stabilities of possible transition states. Of particular interest is the work of DAUGHERTY<sup>3</sup> which showed that for certain photochemical reactions the concept of conservation of orbital symmetry<sup>4</sup> does not hold, whereas the PMO treatment does maintain its validity. The same author carried out recently a PMO treatment for mass-spectral reactions indicating its applicability

Reprint requests to Dr. M. SHANSHAL, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart, Relenbergstraße 32.

\* Present address: Department of Chemistry, University of Bagdad, Bagdad, Irak.