

Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

V. Das Xanthoporphinogen

J. V. Knop, A. Knop und H. Stichtenoth

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **32a**, 879–881 [1977]; eingegangen am 14. Mai 1977)

Quantum Chemical and Spectroscopical Studies on Porphyrins
V. The Xanthoporphinogen

In order to interpret the electronic spectrum of xanthoporphinogene CNDO/S-calculations were carried out under consideration of 1360 single excited configurations.

Die theoretische Berechnung der Elektronenanregungsspektren von Porphin^{1,2}, Chlorin³ und Bacteriochlorin⁴ nach der π -Elektronen-Näherung von Pariser, Parr und Pople ergab eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren.

An dieser Stelle soll über Ergebnisse berichtet werden, die für das Xanthoporphinogen (Abb. 1) nach der CNDO/S-Methode von Del Bene und Jaffe⁵ errechnet wurden. Auf eine Beschreibung dieses Verfahrens soll hier verzichtet werden, zumal auch die gewählten, semiempirischen Parameter denen in der Literatur⁶ entsprechen.

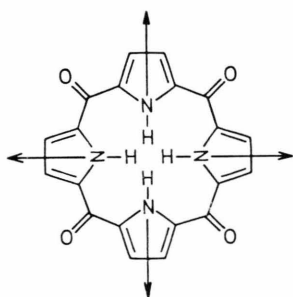


Abb. 1. Das Xanthoporphinogen.

Zur Berechnung des theoretischen Spektrums wurden die aus dem SCF-Verfahren resultierenden, einfach angeregten Konfigurationen einer Konfigurationswechselwirkung unterzogen, wobei die Anregungszustände für jede irreduzible Darstellung getrennt berechnet wurden.

Die Anzahl der in die Berechnung eingehenden Konfigurationen betrug je irreduzible Darstellung

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Knop, Rechenzentrum der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, Gebäude 2541, D-4000 Düsseldorf.

170. Das zur Verfügung stehende Programm gestattete eine Zerlegung der Konfiguration in die irreduziblen Darstellungen maximal bis zur Symmetriegruppe D_{2h} , so daß die insgesamt 1360 energie-niedrigsten angeregten Konfigurationen in die Berechnung des theoretischen Spektrums einbezogen werden konnten. Die Durchführung einer Modellberechnung nahm an einer CDC Cyber 76 ca. 200 Minuten Rechenzeit in Anspruch.

Elektronenanregungsspektrum des Xanthoporphinogens

Das Octaäthylxanthoporphinogen zeigt im langwelligen Teil des Spektrums (Abb. 2) eine charakteristische Absorptionsbande mit einem Maximum bei $29\,000\text{ cm}^{-1}$ ($E = 4,7 \cdot 10^4$) sowie eine ausgeprägte Schulter bei $24\,500\text{ cm}^{-1}$. Das Fehlen einer Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich beweist, daß die makrozyklische Konjugation des Porphingerüsts im Xanthoporphinogen fast völlig aufgehoben ist. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Untersuchungen der Infrarot- und Kernresonanzspektren⁷ des Xanthoporphinogens.

Das theoretische mit der CNDO/S berechnete Elektronenanregungsspektrum ist in Tab. 1 eingetragen und in Abb. 1 als Strichspektrum mit eingezeichnet. Die zu den Darstellungen B_{3u} und B_{2u} gehörenden, berechneten Übergänge besitzen jeweils paarweise dieselbe Energie.

Dies folgt daraus, daß, obwohl das Xanthoporphinogen die Symmetrie D_{4h} besitzt, die Zerlegung entsprechend den Darstellungen der Symmetriegruppe D_{2h} vorgenommen werden mußte. Die Übergänge der Symmetrie B_{3u} und B_{2u} entsprechen somit



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.

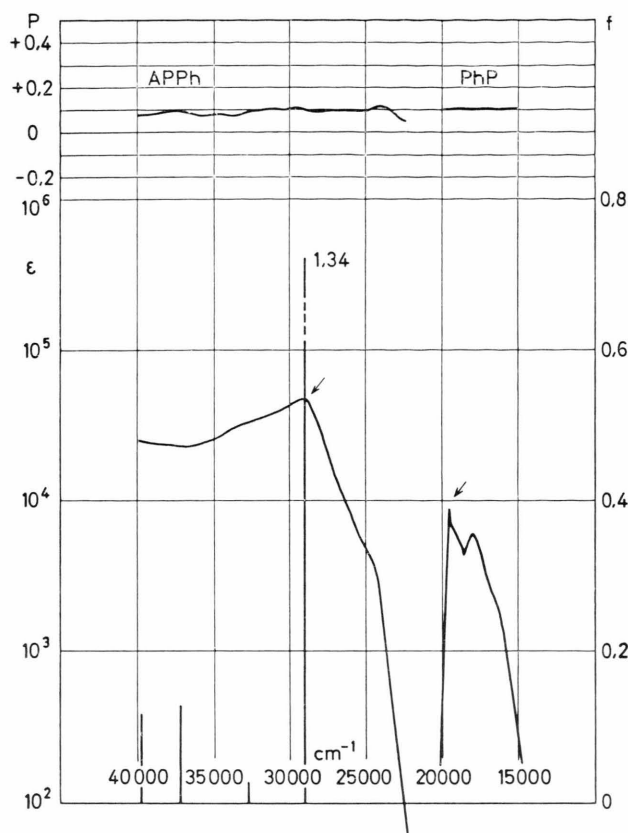


Abb. 2. Abb. 3a) Elektronenanregungsspektrum und Phosphoreszenz-Spektrum des Xanthoporphinogens. UV-Spektrum: Äther/Alkohol (50 : 50), Raumtemperatur; Phosphoreszenz, PhP, AppR-Spektrum: Äther/Alkohol (50 : 50), 77 K. Die eingezeichneten Linien geben die Lage und Oszillatorenstärke der berechneten Elektronenübergänge wieder. PhP = Polarisationsgrad der Phosphoreszenz ($\nu_{\text{Abs.}} = 29\,000\text{ cm}^{-1}$). APPh = Absorptions-Polarisationsspektrum bezogen auf die Phosphoreszenz ($\nu_{\text{Ph}} = 19\,500\text{ cm}^{-1}$).

Übergängen in einem doppelt entarteten Anregungszustand der Symmetrie E_u .

Auch im theoretischen Spektrum befinden sich keine erlaubten Übergänge unterhalb des Übergangs bei $29\,146\text{ cm}^{-1}$, ebenso ist die Oszillatorenstärke des Überganges bei $32\,832\text{ cm}^{-1}$ gegenüber derjenigen des Porphins deutlich erniedrigt¹, somit gibt die theoretische Berechnung nach dem CNDO/S-Verfahren die Struktur des gemessenen Spektrums zufriedenstellend wieder. Aus dem APPh-Spektrum ergibt sich in Übereinstimmung mit der Berechnung ebenfalls, daß alle beobachteten Übergänge in der Molekülebene liegen.

Eine Berechnung der Elektronenanregungsspektren nach der Pariser-Parr-Pople-Methode ergibt als

langwelligsten Übergang eine Bande bei $32\,364\text{ cm}^{-1}$ ⁸. Dieser Wert liegt wesentlich zu hoch, da, wie bereits oben gesagt, die makrozyklische Konjugation des Porphinringes im Xanthoporphinogen aufgehoben ist und somit eine Berechnung ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des σ -Gerüsts zwangsläufig ungenaue Ergebnisse liefern muß.

Tab. 1. Experimentelles und mit der CNDO/S-Methode berechnetes Elektronenanregungsspektrum des Xanthoporphinogens.

Experiment	CNDO/S-Berechnung		
Energie [cm ⁻¹]	Energie [cm ⁻¹]	Irred. Darstellung *	Oszillatorenstärke
24 500 (Schulter)	20 282	A _u	—
	21 477	B _{3g} , B _{2g}	—
	21 693	B _{1g}	—
	22 779	B _{1u}	—
	29 000	B _{3u} , B _{2u}	1,34
33 800	32 792	B _{1g}	—
	32 832	B _{3u} , B _{2u}	0,03
	34 527	B _{1g}	—
	34 848	A _g	—
	34 904	A _g	—
	37 074	B _{1g}	—
	37 227	B _{3u} , B _{2u}	0,13
	38 673	A _u	—
	39 554	A _g	—
	39 906	B _{3u} , B _{2u}	0,12
	40 443	B _{3g} , B _{2g}	—
	40 469	A _g	—
	41 733	B _{1g}	—
	43 243	B _{1u}	—

* Die Klassifizierung der Anregungszustände erfolgte nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{2h}.

Triplet-Anregungsenergien des Xanthoporphinogens

Die Energien der niedrigsten, mit der CNDO/S-Methode berechneten Triplet-Anregungszustände sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Wegen fehlender experimenteller Ergebnisse konnte ein Vergleich mit dem Experiment nicht durchgeführt werden.

Energie [cm ⁻¹]	Irreduz. Darstellung	Tab. 2. Triplet-Anregungsenergien (CNDO/S-Berechnung).
11 491	B _{1g}	
11 493	B _{2u} , B _{3u}	
11 499	B _{1g}	
23 329	A _u	
25 838	B _{3g} , B _{2g}	
26 849	A _g	

Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

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 J. V. Knop u. H. Stichtenoth, Z. Naturforsch. **27 a**, 639 [1972].

⁴ J. V. Knop u. L. Knop, Z. Naturforsch. **27 a**, 1663 [1972].

⁵ J. Del Bene u. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **48**, 1807 [1968]; **48**, 1050 [1968]; **49**, 1221 [1968].

⁶ R. L. Ellis, G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffe, Theoret. Chem. Acta **26**, 131 [1972].

⁷ S. H. Fuhrhop, Dissertation Braunschweig 1966.

⁸ J. V. Knop, Dissertation Düsseldorf 1969.