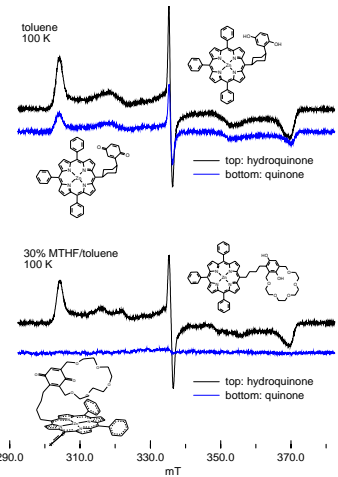
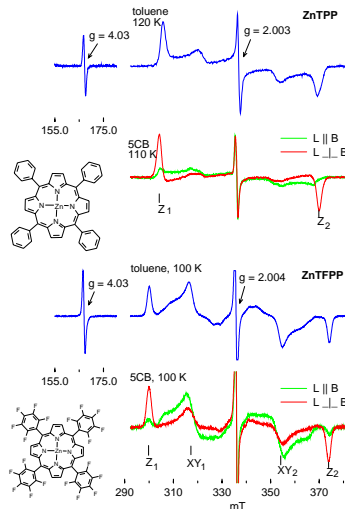


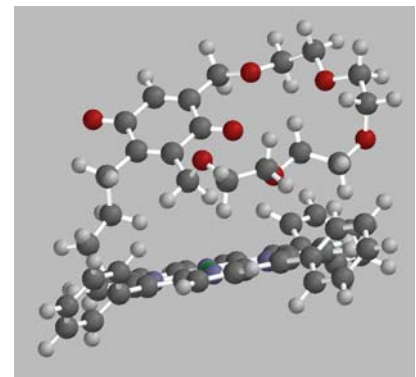
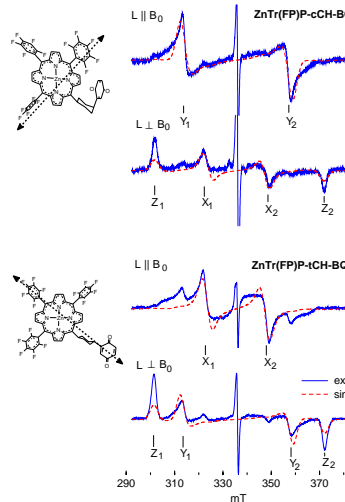
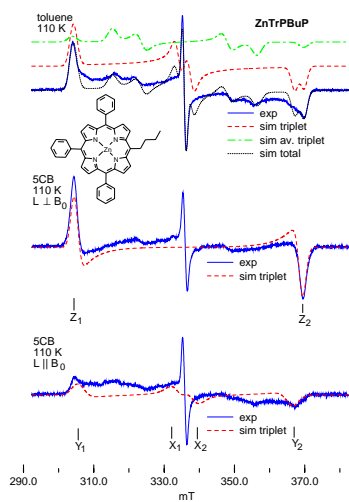
Einführung

Der wesentliche erste Schritt in der Lichtreaktion der pflanzlichen und der bakteriellen Photosynthese besteht in einer Elektronenübertragung vom "special pair", das aus zwei (Bacterio-)Chlorophyllmolekülen besteht, auf ein Chinon, das als Akzeptor fungiert. Als Modellverbindungen für das natürliche System werden Porphyrin-Chinone herangezogen. Die bei der Photoanregung zunächst gebildeten Singulett-Anregungszustände der Chlorophylle bzw. Porphyrine können in Triplett-Anregungszustände übergehen (intersystem crossing). Während im ungestörten nativen photosynthetischen Reaktionszentrum der Elektronentransfer unmittelbar aus dem Singulett-Anregungszustand erfolgt, lassen sich Triplett-Zustände in modifizierten Reaktionszentren (Vorreduktion des Chinons) oder in Modellverbindungen nachweisen.

Die Methode der Wahl zum Nachweis der paramagnetischen Triplettzustände ist die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR-Spektroskopie). Aus den Meßgrößen, den sogenannten Nullfeldaufspaltungsparametern D und E , lassen sich interessante Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung ziehen. Verwendet man als Lösungsmittel Flüssigkristalle (gefrorene nematische Phasen), so erhält man orientierungsabhängige Spektren, die Aussagen über die bevorzugte Ausrichtung der Gastmoleküle zulassen. Bei einigen Porphyrin-Chinonen wurde eine "Löschung" des Triplett-Zustands beobachtet, die durch einen schnellen Elektronentransfer durch den Raum bewirkt wird, sofern eine Rückfaltung des Chinons über das Porphyrin erfolgt.



Ergebnisse und Diskussion



Schlussfolgerungen

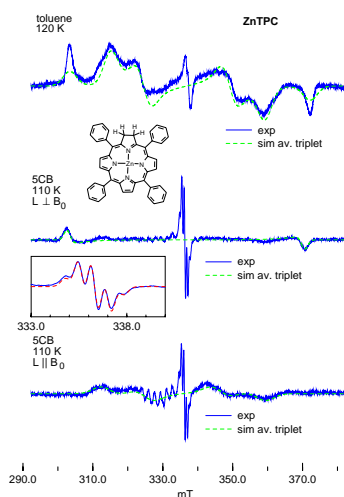
- Photoangeregte Triplets von Zink-Porphyrinen zeigen in isotropen und anisotropen Gläsern im allgemeinen eine Überlagerung der EPR-Spektren von rhombischen (Jahn-Teller) Triplettzuständen ($D = 31.7 \dots 33.0$ mT, $E = 9.5 \dots 10.1$ mT) und dynamisch gemittelten Triplets (D unverändert, $E = 0 \dots 2.8$ mT). Dynamische Mittelung, die intramolekular über die beiden Orbitalkomponenten des nahezu entarteten Triplettzustands oder intermolekular im Falle von Aggregation erfolgen kann, wird durch eine Linienverbreiterung der x, y Komponenten angezeigt. Im Falle des Chlorins ZnTPC wurde nur das dynamisch gemittelte Triplett beobachtet ($D = 33.9$ mT, $E = 4.3$ mT).

- Die Verwendung nematischer Gläser erlaubt eine Unterscheidung zwischen den ZFS-Komponenten in der Ebene (x, y ; Direktor parallel zum statischen externen Feld) und der dazu senkrechten (z) Komponente (Direktor senkrecht zum Feld). In den Spektrensimulationen wurden konstante Linienbreiten vorausgesetzt. Die Simulationen beziehen sich auf einen relativ hohen Ordnungsgrad (exponentieller Parameter $g = -10$ entsprechend den Ordnungsparametern $P_z = O_{zz} = -0.425$). Es ist bemerkenswert, daß im Falle des Porphyrin-Chinons ZnTr(FP)P-cCH-BQ ("cis") eine ausgeprägte Ausrichtung entlang der y Achse beobachtet wird, $O_y = 0.5$, während bei ZnTr(FP)P-tCH-BQ ("trans") eine Ausrichtung entlang der x Achse bevorzugt wird. Abweichungen in den Intensitäten können auf restliche Spinpolarisation zurückgeführt werden.

- In kovalent verknüpften Porphyrin-Chinonen werden im wesentlichen die gleichen Triplett-EPR-Muster beobachtet wie in den konstituierenden Triplett-Porphyrinen bzw. den entsprechenden Porphyrin-Hydrochinonen. Jedoch reduziert der Singulett-Elektronentransfer vom Porphyrin zum Chinon die Signalintensitäten und kann einen Nachweis des Triplett-Spektrums sogar verhindern. So wurde im Falle der butylen-verknüpften Kronenverbindung (ZnTrFP-Bu-CrownQ) kein Triplett-Signal beobachtet, was wir auf eine Rückfaltung zurückführen.

Danksagung

Die meisten Verbindungen wurden von Dr. Jörg von Gersdorff, Hans Mößler, Hans Newman und Dr. Licheng Sun dargestellt, denen dafür gedankt sei. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB-Projekt 337 und Normalverfahren), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung für finanzielle Unterstützung.



Sowohl ZnTPP ($D = 32$ mT) als auch die fluorierte Verbindung ZnTFPP ($D = 37$ mT) weisen tetragonale Symmetrie auf, zumindest im dynamischen Mittel. Die y Signale sind jedoch schwächer als erwartet, infolge rhombischer Verzerrung (Jahn-Teller Effekt). In flüssigkristalliner Lösung werden entweder die xy (Direktor $L \parallel B$) oder die z Signale ($L \perp B$) verstärkt.

In den *cis* oder *trans* cyclohexylen-verknüpften Porphyrin-Chinonen (ZnTr(FP)P-cCH-BQ und ZnTr(FP)P-tCH-BQ) ist die tetragonale Symmetrie aufgehoben, was sowohl die Molekülform als auch die Orbitale LUMO und NLUMO beeinflusst, die in den symmetrischen Porphyrinen entartet sind, aber nicht in den Porphyrin-Chinonen. Experimentell werden getrennte x und y Signale beobachtet. Obwohl die EPR-Spektren der photoangeregten Triplets der *cis* und der *trans* Verbindung in Toluol sehr ähnlich sind, wird ein gegensätzliches Verhalten in flüssigkristalliner Lösung beobachtet. So sind im Falle der *cis* Verbindung die y Signale verstärkt, wenn $L \parallel B$, und die x Signale, wenn $L \perp B$. Bei der *trans* Verbindung ist es umgekehrt. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man eine bevorzugte Ausrichtung entlang der jeweiligen "langen" Molekülachse annimmt, siehe die gestrichelten Pfeile in den Formeln.