

**Photophysik und Photochemie von
Tetraphenylporphyrinkomplexen des Zirconiums und des
Hafniums**

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg**

**vorgelegt von
Andreas Straßer
aus Schierling
2003**

Diese Arbeit wurde angeleitet von Dr. G. Knör

Promotionsgesuch eingereicht am: 03.04.2003

Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2003

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Daub

Prüfungsausschuß: Dr. G. Knör

Prof. Dr. H. Yersin

Prof. Dr. A. Vogler

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1998 bis Januar 2003 am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Regensburg

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Arnd Vogler für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen danken.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. Günther Knör für die interessante Themenstellung verpflichtet. Er prägte durch sein großes Interesse, seine vielseitigen Anregungen und seine unermüdliche Bereitschaft zur Diskussion alle Phasen dieser Arbeit entscheidend.

Herrn Dr. Horst Kunkely danke ich dafür, daß ich mir jederzeit fundierten und ausführlichen Rat bei noch so trivialen experimentellen und theoretischen Problemen holen durfte.

Bei Helmut Schüller möchte ich mich für die Erstellung von Elementaranalysen, bei Wolfgang Söllner für die Messung der Massenspektren und bei Dr. Thomas Burgemeister für die Aufnahme der Kernresonanzspektren bedanken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Aref A. M. Aly für die gute Zusammenarbeit und Herrn Prof. Dr. P. Hoggard für die vielen interessanten Diskussionen während ihrer Aufenthalte am Arbeitskreis.

Ganz besonderen Dank verdient Herr Wolfgang Schober. Ohne ihn wäre die Durchführung gerade der Schlüsselexperimente nicht möglich gewesen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Prof. Dr. B. Dick und Prof. Dr. H. Yersin danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Chemische Eigenschaften und Synthese	4
2.1 Zirconium(IV)- und Hafnium(IV)-Tetraphenylporphyrinkomplexe mit axialen Carboxylatoliganden.....	4
2.2 Zweikerniger Bis(μ -oxo)-Komplex: $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$	8
3. Photophysikalische Eigenschaften	11
3.1 Einführung - Photophysik regulärer Metalloporphyrine	11
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	15
3.2.1 Zirconium(IV)- und Hafnium(IV)-Tetraphenylporphyrin- komplexe mit axialen Carboxylatoliganden	15
3.2.2 Zweikerniger Bis(μ -oxo)-Komplex: $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$	22
4. Photochemische Untersuchungen.....	26
4.1 Ergebnisse	26
4.2 Identifizierung der Photoprodukte.....	30
4.3 Diskussion möglicher Reaktionswege.....	37
5. Experimenteller und meßtechnischer Teil	46
5.1 Materialien.....	46
5.2 Synthese der Metallkomplexe	47
5.3 Spektroskopie	52
5.4 Photochemie	53
5.5 Analytik	54
6. Zusammenfassung	55
7. Literaturverzeichnis.....	58

1. Einleitung und Problemstellung

Die Photochemie von Koordinationsverbindungen hat sich heute, etwa dreißig Jahre nach den ersten zusammenfassenden Überblicken [1, 2], zu einem eigenständigen Forschungsgebiet der Chemie entwickelt. Schon bald offenbarte sich auch ihr vielfältiges Potential für konkrete Anwendungen wie beispielsweise in photokatalytischen Reaktionen [3] oder im Bereich der optischen Informationsspeicherung [4]. In der Medizin dienen photoreaktive Metallkomplexe unter anderem als Sensibilisatoren für die photodynamische Tumortherapie [5]. Ein weiterer möglicher Einsatzbereich von lichtempfindlichen Koordinationsverbindungen liegt auf dem Gebiet der chemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie [6]. Gerade die Nutzung von Solarenergie birgt mit der naßchemischen Solarzelle vielleicht das beste Beispiel für die stürmische Entwicklung dieses noch jungen Arbeitsgebietes. Die Erzeugung elektrischer Energie gründet dabei auf der photochemischen Ladungsübertragung vom Zentralmetall auf einen koordinierten Liganden, einem der grundlegenden Primärschritte der Photochemie von Metallkomplexen [7]. Obwohl dieser Solarzellentyp alleinig auf der Entwicklungsarbeit der Gruppe um Michael Grätzel basiert, werden ihr bereits heute konkrete Chancen am Markt eingeräumt [8].

Vor allem die Photochemie von Übergangsmetallkomplexen ist inzwischen weit entwickelt und wird dank moderner spektroskopischer Methoden auch gut verstanden. Koordinationsverbindungen der Hauptgruppenmetalle wurden dagegen erst in jüngerer Zeit Gegenstand intensiverer Forschung [9]. Ebenfalls wenig Beachtung finden Komplexe der sehr frühen Übergangsmetalle. Die Ursachen hierfür liegen auf der Hand. Aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente besitzen frühe Übergangsmetalle wie Titan, Zirconium oder Hafnium die Valenzorbitale bei sehr hoher Energie. In einfachen Koordinationsverbindungen liegen sie deswegen hauptsächlich in höchstmöglicher Wertigkeitsstufe mit d^0 -Elektronenkonfiguration vor. Die Tendenz zur Vermeidung niedriger Oxidationsstufen sinkt mit zunehmender Gruppennummer und ist hauptsächlich in den höheren Übergangsreihen ausgeprägt. Das Fehlen von Valenzelektronen bedingt eine starke Einschränkung der möglichen photochemischen Reaktionswege. Erreichbar ist eine Photoreduktion des Zentralmetalls prinzipiell durch Besetzung von LMCT-Zuständen (Ligand-zu-Metall Charge Transfer). Diese Übergänge sind jedoch wegen der energetischen Lage der unbesetzten Metallorbitale bei sehr niedriger Wellenlänge zu erwarten. Die metallzentrierte Reduktion

führt dabei häufig zu sehr instabilen Verbindungen. Doch gerade die Instabilität, bzw. in positiverem Sinne die hohe Reaktivität der Komplexe mit frühen Übergangsmetallen in niedriger Valenz bietet Möglichkeiten, die mit anderen Metallzentren vielleicht nicht erreicht werden können. So wird die Photooxidation reduzierter Hauptgruppen-, bzw. späterer Übergangselemente häufig nur in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff erreicht. Stark reduzierende Metallzentren sollten dagegen in der Lage sein Protonen zu entladen. Als Beispiel für die photochemische Bildung von molekularem Wasserstoff durch Photooxidation früher Übergangsmetalle kann die Reaktion eines Tantalclusters dienen [10]. Ein interessanter Gedanke ist auch die Fixierung und Aktivierung von molekularem Stickstoff. So sind einige Komplexe mit frühen Übergangsmetallen in d^2 -Elektronenkonfiguration zur Bindung und Reduktion von Distickstoff in protischer Lösung befähigt [11]. Starke Aktivierung dieses reaktionsträgen Moleküls wird durch Komplexierung an stark reduzierende Metallzentren wie etwa zweiwertiges Zirconium oder Titan erreicht [12]. In diesem Zusammenhang ist es klar, daß die photochemische Reduktion, die primär zu koordinativ ungesättigten Verbindungen führt, gerade hierfür ein vielversprechender Ansatz ist.

Die Auswahl von Porphyrinkomplexen des Zirconiums für die vorliegende Arbeit basiert auf verschiedenen Überlegungen. So sind Porphyrine als universelle Komplexbildner in der Lage verschiedenste Zentralionen häufig in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen zu binden. Zirconium bildet mit Porphyrinen Komplexe mit dem Zentralmetall in den Oxidationsstufen zwei bis vier. Wie für Porphyrinkomplexe mit einem geschlossenschaligen Zentralion erwartet, zeigen Verbindungen mit vierwertigem Zentralmetall Absorptionsspektren eines regulären Metalloporphyrins mit den charakteristischen Elektronenübergängen, die ausschließlich aus dem π -System des Porphyrinliganden resultieren [13]. Durch chemische Reduktion konnten bereits Komplexe mit einem formal dreywertigen Zentralion erhalten werden [14, 15]. Die elektronischen Verhältnisse in diesen Verbindungen werden als Resonanzhybrid zwischen metall- und ringreduzierter Form beschrieben. Bei Raumtemperatur besitzen sie Absorptionsspektren mit für Radikalationen des Porphyrinmakrozyklus typischen spektralen Eigenschaften. Als Komplex mit zweiwertigem Zentralmetall wurde $Zr(OEP)(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ durch Reduktion mit Magnesium dargestellt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von violett nach dunkelgrün [15]. Daneben konnte die glatte Photoreduktion von $Zr(\text{TPP})(\text{Me})_2$ zu einem Zirconium(II)-Komplex beobachtet werden. Auch sie ist mit einer Farbänderung der Reaktionslösung nach grün verbunden [16]. Diese für Metalloporphyrine ungewöhnliche Farbe der Komplexe mit zweiwertigem Zentralmetall deutet vielleicht auf die Ausbildung irregulärer

Hyper-Spektren hin. Abweichende Absorptionsspektren werden dabei durch Beimischung von Übergängen anderen Ursprungs zu den ligandenzentrierten Übergängen erhalten [17].

Porphyrinkomplexe des Zirconiums weisen augenscheinlich für jede bekannte Oxidationsstufe des Zentralmetalls charakteristische absorptionsspektrale Eigenschaften auf. Die Wahl dieser Komplexe für photochemische Untersuchungen mit dem Ziel der Metallreduktion erschien demnach, da sich potentielle Photoprodukte bereits durch ihre Elektronenspektren charakterisieren lassen sollten, gut geeignet.

Die Photoreduktion des Zentralmetalls in Porphyrinkomplexen wird in der überwiegenden Zahl von Fällen durch Oxidation axialer Liganden erreicht. Es ist generell akzeptiert, daß LMCT-angeregte Zustände für solche Prozesse verantwortlich sein können. Die oftmals schwachen Absorptionsbanden entsprechender LMCT-Übergänge axialer Liganden sind häufig unter der intensiven Absorption des Porphyrinmakrozyklus verborgen, so daß dieser Zusammenhang in der Regel nicht diskutiert wird und die Identifizierung des reaktiven angeregten Zustandes unterbleibt. Die Beobachtbarkeit typischer LMCT-Photochemie bei gleichzeitiger Anregung des Tetrapyrrolliganden setzt jedoch hinreichende Lichtstabilität des letzteren voraus. Gerade diese Voraussetzung, obwohl in zahlreichen Fällen beobachtet, ist, wie sich im Verlauf dieser Untersuchungen zeigte, bei den Komplexen des Zirconiums nicht gewährleistet. Vorgestellt wird in dieser Arbeit deswegen nicht die metall-, sondern die glatte ligandenzentrierte Photoreduktion der Komplexe.

Eine bekannte Gegebenheit ist die außergewöhnliche Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Zirconium und des höheren Homologen, des Hafniums. Da das Desaktivierungsverhalten angeregter Porphyrine als Folge des Schweratomeffektes auf die Anwesenheit schwerer Elemente sehr empfindlich reagiert, sollten diese Untersuchungen aus photophysikalischer Interesse auch auf das Hafnium ausgedehnt werden.

2. Chemische Eigenschaften und Synthese

2.1 Zirconium(IV)- und Hafnium(IV)-Tetraphenylporphyrin-komplexe mit axialen Carboxylatoliganden

Die zur Komplexierung des Tetraphenylporphyrins (TPP = 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin) verwendeten Ionen besitzen als frühe Übergangselemente der höheren Übergangsperioden sehr große und hauptsächlich als Folge der Lanthanoid-Kontraktion (die genaue Betrachtung muß außerdem relativistische Effekte berücksichtigen [18]) auch sehr ähnliche Ionenradien. Da der Platz innerhalb der Porphyrinebene auf sehr viel kleinere Ionen beschränkt ist [19], kommen die untersuchten Metalle deutlich außerhalb zu liegen. Verbunden mit dieser out-of-plane Geometrie ist eine *cis*-Anordnung der zum Ladungsausgleich notwendigen axialen Liganden. Die ungünstige Lage des Zentralmetalls gleicht der Makrozyklus durch Verzerrung aus. Charakteristisches Merkmal ist die starke Wölbung des Ringes [20]. Die peripheren Kohlenstoffatome liegen dabei außerhalb der Ebene der Stickstoffatome. Die freien Elektronenpaare der Heteroatome zeigen deshalb, günstig für die Ausbildung einer σ -Donorbindung, etwas in Richtung Zentralmetall. Die Lage außerhalb der Ringebene erlaubt es

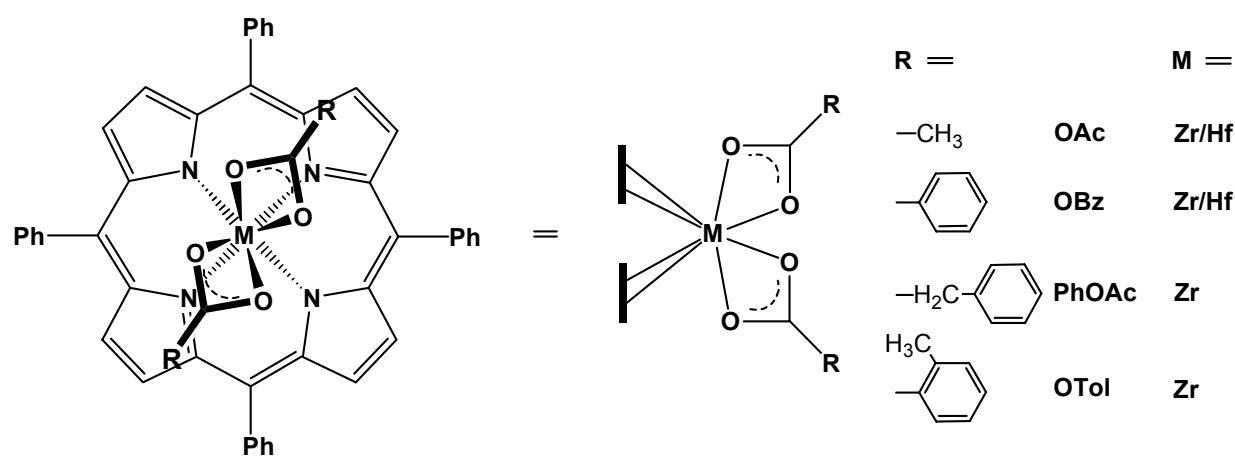


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Strukturen der verwendeten Carboxylate des Tetraphenylporphyrins. Das Zentralmetall liegt außerhalb der Ringebene und ermöglicht die zweizähnige Koordination der axialen Carboxylatoliganden

den Carboxylatoliganden zweizähnig zu koordinieren. Das Zentralmetall kann dadurch eine bevorzugte hohe Koordinationszahl (KZ = 8) realisieren. Die zweizähnige Koordination der Axialliganden konnte für $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ [21] und $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ [22] röntgenografisch bestätigt werden. Die Analyse der Infrarotspektren von TPP-Komplexen (TPP = 5, 10, 15, 20 - Tetra(p-tolyl)porphyrin) des Zirconiums und des Hafniums zeigt auch beim aromatischen Benzoatoliganden chelatisierende Koordination [23]. Sie scheint deswegen generell vorzuliegen und kann die schwierige Substituierbarkeit der Carboxylatoliganden erklären. Diese zeigt sich etwa darin, daß selbst nach mehrstündigem Refluxieren von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ in n-Butanol massenspektroskopisch keine Solvolyseprodukte nachweisbar waren.

Obwohl das Zentralmetall weit außerhalb der Ringebene liegt, ist auch die Porphyrin-Metall-Bindung stabil. Vollständige Entmetallierung der analogen Verbindungen des OEP (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octaethylporphyrin) konnte Buchler erst durch Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure erreichen [24]. Die hohe Säurestabilität eröffnet die Möglichkeit den Metalleinbau in saurem Milieu durchzuführen. Dies konnte von Buchler erstmals durch Schmelzen eines Überschusses des entsprechenden Metallacetylacetonats und freier Porphyrinbase in Phenol [23, 25-27], später auch durch refluxieren einer solchen Mischung im hochsiedenden organischen Lösungsmittel [28] erreicht werden.

Zur Metallierung wurde hier auf die viel schneller durchzuführende Phenol-Schmelze zurückgegriffen. Dazu wurden analog den Originalarbeiten die Acetylacetone im molaren Überschuss zusammen mit der freien Base des Tetraphenylporphyrins in Phenol im offenen Reagenzglas erhitzt. Die sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung von rot nach grün zeigt die Protonierung des Porphyrins zum Dikation $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ an. Nach wenigen Minuten am Siedepunkt wechselt die Farbe zurück nach rot. Das Absorptionsspektrum einer Probe der Reaktionsschmelze in Dichlormethan besitzt zu diesem Zeitpunkt die spektralen Eigenschaften des freien H_2TPPs . Diese Beobachtung lässt sich durch die Bildung eines sehr leicht entmetallierbaren Precursor-Komplexes, der bei Verdünnung mit Dichlormethan vollständig zerfällt, erklären. Erst nach längerer Zeit am Siedepunkt, der Großteil des Phenols ist der Reaktionsmischung dabei bereits entwichen, zeigt das Entstehen eines für reguläre Metalloporphyrine erwarteten normalen Absorptionsspektrums die Bildung stabiler Metallkomplexe an.

Durch einen vollständigen Einbau des Zentralmetalls ins Porphyrin sollte sich die in den Originalarbeiten beschriebene säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes, die

vermutlich hauptsächlich der Abtrennung freier Porphyrinbase dient¹, umgehen lassen. Dieser kann durch weiteres Sieden der inzwischen sehr zähflüssigen Reaktionsmischung erreicht werden. Eine sehr vorsichtige Herangehensweise ist dabei notwendig, um die beobachtete thermische Zersetzung des Metallspenders [23] zu vermeiden. Die Empfindlichkeit des Nachweises freien Porphyrins neben dem Metallkomplex lässt sich auf sehr einfache Weise durch Durchleiten von etwas Chlorwasserstoff durch die entnommene Probe stark erhöhen. Dabei wird das metallfreie Porphyrin vollständig protoniert, der Metallkomplex jedoch noch nicht entmetalliert. Die dominierende Soret-Bande des Protonierungsproduktes $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ ist im Gegensatz zur Soret-Bande des freien Tetraphenylporphyrins und zu der des entstehenden Metallkomplexes, die sie jeweils bei sehr ähnlicher Wellenlänge besitzen, stark bathochrom verschoben und macht die Beobachtung verbleibender freier Base durch einfache Absorptionsmessungen auch noch in Spuren möglich.

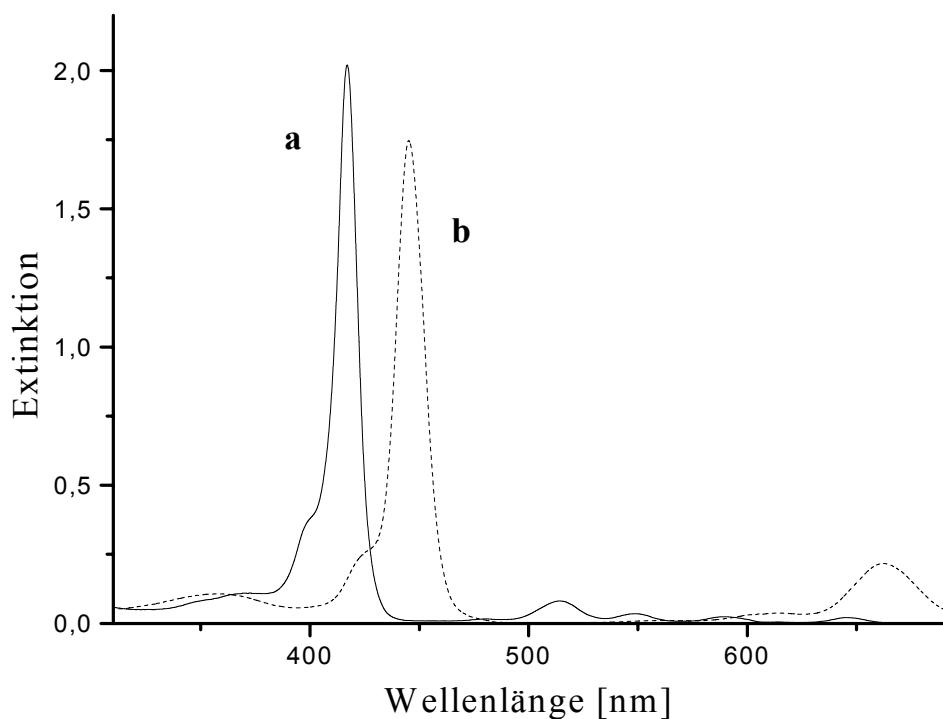


Abb. 2.2: Absorptionsspektren des freien Tetraphenylporphyrins (a) und des an den vier Stickstoffatomen protonierten Dikations $\text{H}_4(\text{TPP})^{2+}$ (b) in Dichlormethan. Die stark bathochrome Verschiebung der Soret-Bande ermöglicht die genaue Verfolgung des Metalleinbaus durch Absorptionsspektroskopie.

¹ Aufgrund hoher Fluoreszenzintensität stören gerade bei Lumineszenzmessungen bereits geringe Mengen an freier Porphyrinbase

Das überschüssige Phenol wurde in den Originalarbeiten im Vakuum entfernt. Alternativ dazu lässt es sich in sehr einfacher Weise mittels Natronlauge aus der erkalteten Schmelze über Nacht herauslösen. Wie ohne Porphyrinbase durchgeführte vergleichende Experimente zeigen, entfernt die Behandlung mit Natronlauge gleichzeitig den größten Teil des im Überschuß eingesetzten Metallspenders. Da die Acetylacetone des Zirconiums und Hafniums in NaOH praktisch unlöslich sind, sich aber nach dem Sieden in Phenol fast vollständig lösen, lässt sich annehmen, daß der Großteil des Metallspenders in der Schmelze einer Solvolysereaktion der allgemeinen Gleichung



unterliegt. Die Solvolyse zu Verbindungen niedriger Koordinationszahl sollte den Einbau des Zentralmetalls ins Porphyrin fördern.

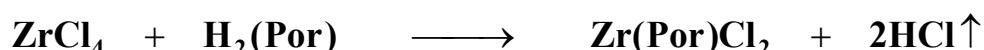
Das Rohprodukt der Metallierung liegt zu diesem Zeitpunkt frei von H₂TPP, Phenol und dem größten Teil des überschüssigen Metallspenders vor, ist aber in Bezug auf axiale Koordination noch uneinheitlich. Zur weiteren Reinigung und axialen Substitution wird das Rohprodukt in konzentrierter Essigsäure aufgenommen, mit großem molaren Überschuß Natriumacetat versetzt und zwei Stunden refluxiert. Durch Zugabe von Wasser zur noch heißen Reaktionslösung kristallisiert man den Acetato-Komplex M(TPP)(OAc)₂. Noch vorhandener Metallspender bleibt dabei in Lösung.

Die Substitution der axialen Acetatliganden kann durch Refluxieren des entsprechenden Acetato-Komplexes und eines Überschusses der freien Säure des gewünschten Liganden in Pyridin erreicht werden.

2.2 Zweikerniger Bis(μ -Oxo)-Komplex: $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$

Die Lage des Zentralmetalls außerhalb der Ringebene sowie das Bestreben des Zirconiums, hohe Koordinationszahlen zu erreichen, ermöglicht die Ausbildung einer Reihe von zweikernigen Komplexen, in denen *cis*-ständig angeordnete Axialliganden zwei Metall-Porphyrin Einheiten verbrücken. Neben Disulfido- und Diselenido-Liganden [29] dient in den meisten Fällen Sauerstoff in Form von μ -Oxo- oder μ -Hydroxo-Liganden als Brücke. Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{Por})(\mu\text{-O})]_2$, $[\text{M}(\text{Por})]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_2$, $\{[\text{M}(\text{Por})]_2(\mu\text{-OH})_3\}^+$, $[\text{M}(\text{Por})(\mu\text{-OH})_2]_2$ und $[\text{M}(\text{Por})]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Cl})_2$ konnten strukturell charakterisiert werden [30-33]. Da die Mehrzahl der oben genannten Verbindungen durch ungewollte Hydrolyse metallorganischer Vorstufen entstanden, scheint die gezielte Umsetzung einer hydrolyseempfindlichen Verbindung mit Wasser die geeignete Synthesestrategie. Als einfach zugängliche Vorstufe kann der Komplex $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ mit leicht hydrolysierbaren axialen Chloroliganden dienen.

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze Dichlorokomplexe zu erhalten. Den von Arnold vorgeschlagenen Weg, Chlоро-Liganden durch Substitution beider Acetato-Liganden des $\text{Zr}(\text{OEP})(\text{OAc})_2$ mittels Siliciumtetrachlorid einzuführen [34], konnte Eberle allerdings nicht bestätigen [35]. Eigenen Voruntersuchungen zufolge scheint auch Refluxieren von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ in Chloroform unter Durchleiten von HCl [36] ungeeignet. Wie FELDDESORPTIONSMASSENSPEKTREN zeigen, kann auf diese Weise nur unvollständige Substitution erreicht werden. Direkten Zugang zu Dichlorokomplexen bietet die Metallierung unter Verwendung von Chloriden als Metallträger, sie kann durch Reaktion von monomeren Etheraddukten des ZrCl_4 mit lithiierten Porphyrinen erreicht werden [37]. Dieser Weg erfordert allerdings die zur Aktivierung von Metallspender und Porphyrin notwendige Synthese äußerst hydrolyseempfindlicher Vorstufen. Durch Synthese nach der Benzonitril-Methode [24] konnte der Metalleinbau direkt aus polymerem ZrCl_4 und sowohl freiem Octaethylporphyrin durch Eberle [35, 38] als auch freiem Tetraphenylporphyrin durch Berezin [39] nach der Reaktionsgleichung

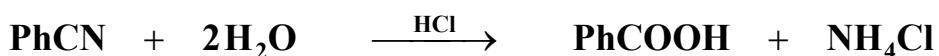


realisiert werden². Die Verwendung von Benzonitril (PhCN) als Lösungsmittel wirkt sich auf die Metallierung aus mehreren Gründen vorteilhaft aus:

- Benzonitril löst freie Porphyrinbase zumindest am Siedepunkt gut
- Seine mild basischen Eigenschaften aktivieren die freie Base für den Metalleinbau
- Es löst wasserfreies polymeres Zirconiumtetrachlorid, wahrscheinlich unter Komplexierung
- Der hohe Siedepunkt von beinahe 200 °C ist hilfreich, um hohe Aktivierungsbarrieren beim Metalleinbau zu überwinden

Die Darstellung des monomeren Etheradduktes des Zirconiumtetrachlorides und die Lithierung des Porphyrins können so umgangen werden. Berezin griff zur Isolierung der Verbindung auf die Säulenchromatographie zurück. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum konnte Eberle dagegen analysenreines Zr(OEP)Cl₂ direkt durch Soxlethextraktion aus dem Rohprodukt der Metallierung isolieren.

Nach der Vorschrift Eberles, mit lediglich über Molekularsieb 4Å getrocknetem, frisch destilliertem Benzonitril konnte allerdings nicht der gewünschte Chloro-Komplex Zr(TPP)Cl₂, sondern nur die durch Benzoat substituierten Verbindungen Zr(TPP)(OBz)₂ und Zr(TPP)(OBz)Cl erhalten werden. Die Herkunft der zur Substitution notwendigen Benzoesäure wird dabei auf die säurekatalysierte Hydrolyse des Benzonitrils



zurückgeführt. Wird die Metallierung im starken Argonstrom durchgeführt, um das sich bei der Metalleinführung entwickelnde Chlorwasserstoffgas schnell zu vertreiben, lässt sich die Zersetzung des Lösungsmittels jedoch nicht unterbinden. Erst bei konsequenter Ausschluß von Wasser durch Trocknung des Benzonitrils über Diphosphorpentoxid und sorgfältiger Vortrocknung aller benutzten Glasgeräte lassen sich keine Hinweise mehr auf die Zersetzung des Lösungsmittels finden. Die Bildung nur sehr schwer substituierbarer und vor allem nicht hydrolysierbarer Benzoato-Komplexe kann so verhindert werden.

² Die Metalleinführung nach ähnlicher Reaktionsgleichung zum Hf(TTP)Cl₂ wurde auch in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, benötigt aber 48 h Reaktionszeit [31]

Die leichte Hydrolysierbarkeit des Komplexes $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ zeigt sich daran, daß das Felddesorptionsmassenspektrum eines nach Eberles Vorschrift erhaltenen Produkts, wenn zum Lösen und Einbringen der Verbindung ins Spektrometer Toluol handelsüblichen Wassergehalts verwendet wird, bereits keinen Molekülpeak des $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ ($m/z: 772$), sondern der hydrolysierten Verbindungen $[\text{Zr}(\text{TPP})(\mu\text{-O})]_2$ ($m/z: 1438$), $[\text{Zr}(\text{TPP})]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_2$ ($m/z: 1456$) und $[\text{Zr}(\text{TPP})]_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_2$ ($m/z: 1492$) aufweist.

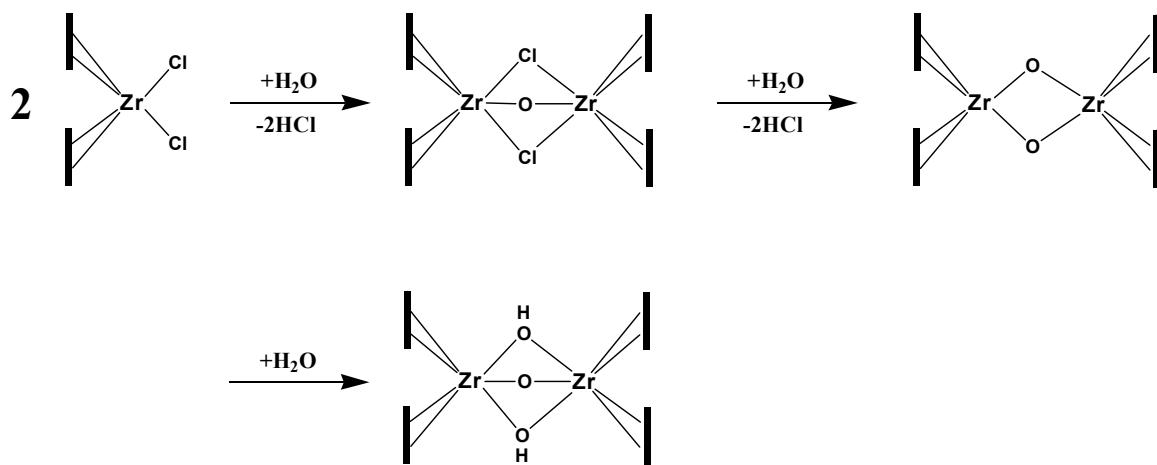


Abb. 2.3: Aus massenspektroskopischen Untersuchungen zugeordneter Verlauf der Hydrolyse und der weiteren Wasseraufnahme des $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$.

Obige Voruntersuchungen zeigen, daß sich Zirconium in Benzonitril leicht ins Tetraphenylporphyrin einbauen läßt und der dabei gebildete Komplex $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ schnell mit Wasser unter Ausbildung verschiedener zweikerniger Verbindungen reagiert.

Um die Isolierung des $\text{Zr}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ zu umgehen, kann die Hydrolyse bereits direkt nach der Metallierung durchgeführt werden. Mehrmaliges Ausschütteln der erkaltenen Reaktionsmischung mit Wasser gewährt die vollständige Hydrolyse des Komplexes und entfernt gleichzeitig den im Überschuß eingesetzten Metallträger ZrCl_4 . Die Isolierung kann sehr einfach durch langsame Kristallisation an Luft erfolgen. Vermutlich aufgrund der hohen Konzentrationen und des nur geringen Wasseraufnahmevermögens des Benzonitrils erhält man nach einigen Tagen alleinig den oxo-verbrückten Komplex $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$. Beschränkt man sich auf eine Ausbeute von fünfzig Prozent der Theorie ist das Produkt, obwohl auch bei sehr großem Überschuß an Metallträger und längerer Reaktionszeit die Metalleinführung unvollständig bleibt, frei von Porphyrinbase H_2TPP .

3. Photophysikalische Eigenschaften

3.1 Einführung - Photophysik regulärer Metalloporphyrine

Die intensive Farbe der freien Porphyrinbasen wird durch charakteristische Elektronenübergänge im zyklisch konjugierten π -System hervorgerufen. Metallkomplexe werden in reguläre, deren Elektronenspektren im wesentlichen auf $\pi\pi^*$ -Übergänge im Porphyrinchromophor zurückgeführt werden können, also kaum Metalleinfluß zeigen, und irreguläre Metalloporphyrine eingeteilt. Bei letzteren ist das π -System des Liganden durch die Komplexierung mit in der Regel offenschaligen Zentralmetallen stark gestört. Die photophysikalischen Eigenschaften der Metalloporphyrine können in einfacher Weise durch das von Gouterman entwickelte Vier-Orbital-Modell [17, 40, 41] qualitativ gut beschrieben werden. Zur Erklärung der langwelligen Übergänge in den normalen Absorptionsspektren, die für reguläre Metalloporphyrine mit geschlossenschaligen Zentralmetallen erwartet werden, beschränkt man sich auf vier Molekülorbitale des Porphyrinchromophors: die beiden höchsten besetzten Orbitale a_{1u} und a_{2u} , die zufälligerweise bei sehr ähnlicher Energie liegen, und die

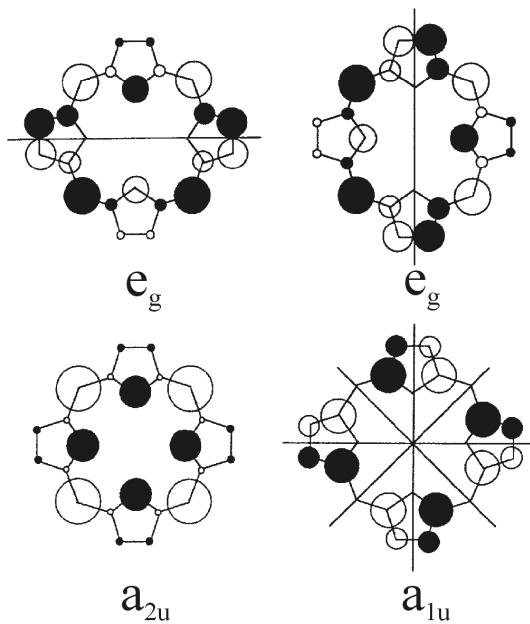


Abb. 3.1: Darstellung der beiden höchsten besetzten Molekülorbitale (a_{1u} , a_{2u}) und der beiden in D_{4h} -Symmetrie des Porphyrinliganden entarteten LUMOs (e_g). Die Größe der Kreise ist den Atomorbitalkoeffizienten proportional, gefüllte Kreise entsprechen negativen Werten [42].

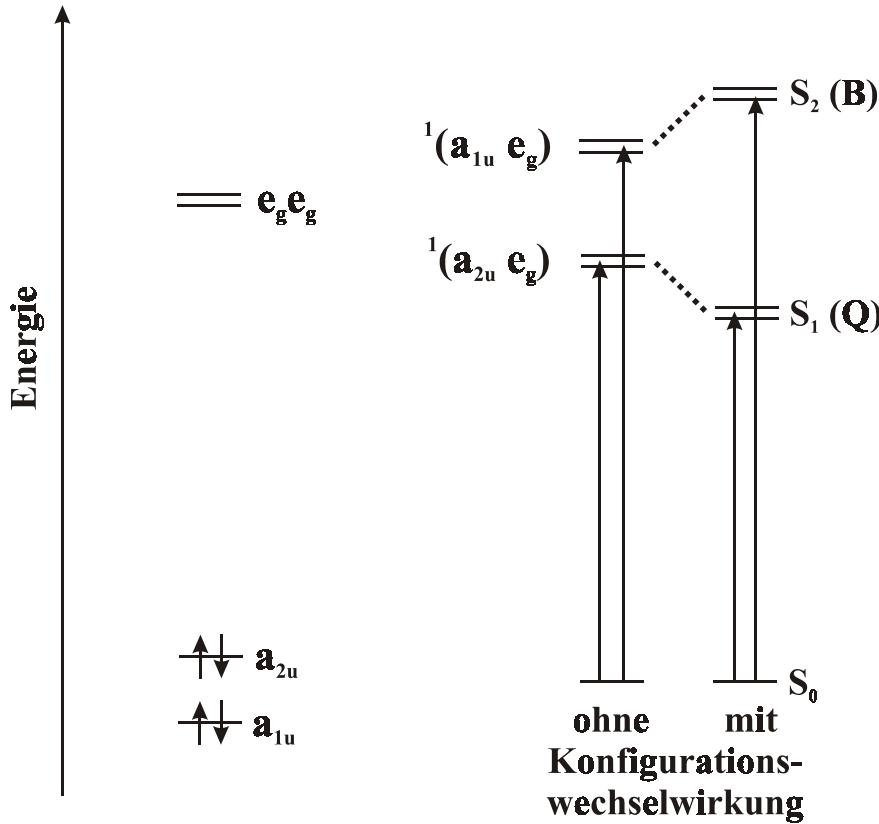


Abb. 3.2: Elektronische Übergänge in regulären Metalloporphyrinen nach dem Vier-Orbital-Modell: auf der linken Seite sind die betrachteten vier Orbitale dargestellt. Konfigurationswechselwirkung zwischen den beiden angeregten Singulettkonfigurationen $^1(a_{1u}e_g)$ und $^1(a_{2u}e_g)$ führt zur Ausbildung der stark erlaubten B-Bande und der nur schwachen Q-Bande (rechts).

Abbildung nach [42]

beiden in D_{4h} -Symmetrie, der Symmetrie des Porphyrinliganden in Metallkomplexen, entarteten LUMOs e_g . Aus den Übergängen $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ und $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ resultieren die beiden angeregten Singulettkonfigurationen $^1(a_{1u}e_g)$ und $^1(a_{2u}e_g)$. Zwischen den beiden resonanten Übergängen herrscht starke elektronische Wechselwirkung. Kopplung in Phase, bei der sich die Dipolmomente der beiden Übergänge addieren, führt zur Ausbildung der sehr stark erlaubten B-Bande (Soret-Bande, S_2) im Bereich von etwa 400 - 430 nm. Die relativ schwache Q-Bande (S_1) im langwelligen Spektralbereich entsteht durch gegenphasige Kopplung. Die beiden Übergangsdipole löschen sich dabei nahezu aus. Je weniger sich die angeregten Konfigurationen $^1(a_{1u}e_g)$ und $^1(a_{2u}e_g)$ energetisch unterscheiden, desto schwächer ist der elektronische Ursprung der Q-Bande $Q(0,0)$ ausgeprägt. Die relative Lage beider Molekülorbitale zueinander und damit die Intensität der Bande in den Absorptionsspektren

kann durch Substitution am Tetrapyrrolring, den Phenylringen des Tetraphenylporphyrins, daneben auch durch verschiedene Zentralmetalle und deren Axialliganden beeinflußt werden [43-45]. Der Einfluß des Zentralmetalls auf die relative energetische Lage der HOMOs erklärt sich aus der Eigenschaft, daß nur das a_{2u} -Orbital Elektronendichte an den zentralen Stickstoffatomen besitzt. Je nach Fähigkeit des Zentralmetalls, dieses Orbital zu stabilisieren, ändert sich die Lage beider Orbitale zueinander. Der Einfluß des Substitutionsmusters am Makrozyklus zeigt sich deutlich an den Absorptionsspektren verschiedener Metalloporphyrine. So erhöhen bei den pyrrolsubstituierten Octaalkylporphyrinen die Alkylsubstituenten die Energie des a_{1u} -Orbitals, da nur dieses dort wesentliche Elektronendichte besitzt. Die resultierende Energielücke zwischen dem höheren a_{1u} - und dem tieferliegenden a_{2u} -Orbital führt dazu, daß die Absorptionsspektren entsprechender Metallkomplexe, etwa die des OEPs, intensive $Q(0,0)$ -Banden aufweisen. Im Tetraphenylporphyrin sind die beiden Molekülorbitale stärker entartet. In den Absorptionsspektren regulärer Metallkomplexe ist die Bande folglich nur schwach ausgeprägt.

Im Gegensatz zur $Q(0,0)$ -Bande tritt die $Q(1,0)$ -Bande ziemlich konstant mit ε -Werten um $20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Sie erhält ihre Intensität durch vibronische Kopplung zwischen den Q-Zuständen und den sehr intensiven B-Zuständen. Gleichen Ursprungs sind auch die weniger intensiven Absorptionsbanden kurzwellig von ihr [46].

Auch nach Elektronenanregung zeigen reguläre Metalloporphyrine Gesetzmäßigkeiten. So erfolgt die Desaktivierung nach Soret-Anregung zum allergrößten Teil strahlungslos in den ersten angeregten Singulettzustand. Daneben tritt bei einigen Verbindungen sehr schwache Lumineszenz in den Grundzustand ($S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz) auf. Weil die strahlungslose Desaktivierung höherer angeregter Zustände außerordentlich schnell verläuft, können strahlende Prozesse in der Regel nicht mit ihr konkurrieren. Lumineszenz aus höheren angeregten Zuständen ist deswegen auf wenige Ausnahmen beschränkt. Für ihr Auftreten in regulären Metalloporphyrinen kann zum einen die aufgrund starker Erlaubtheit des Übergangs (sichtbar an der hohen Intensität der Soret-Bande) hohe radiative Rate in den Grundzustand verantwortlich gemacht werden. Die Innere Konversion in den ersten angeregten Singulettzustand als konkurrierender Desaktivierungspfad, die Besetzung höherer Triplets spielt keine Rolle, erfährt dagegen eine gewisse Hemmung. So sind die beiden Zustände durch eine relativ große Energielücke separiert. Da sich diese angeregten Singulettzustände als Mischungen aus etwa gleichen Anteilen der beiden Singulettkonfigurationen $^1(a_{1u}e_g)$ und $^1(a_{2u}e_g)$ beschreiben lassen, sind die Potentialkurven des S_1 - und des S_2 -Zustandes auch nur

sehr wenig gegeneinander verschoben [47]. Die damit verbundenen niedrigen Franck-Condon-Faktoren führen zu gehemmter Innerer Konversion zwischen S_2 - und S_1 -Zustand. Diese Verschiebung sinkt mit zunehmender Konfigurationswechselwirkung, $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz tritt deswegen vor allem bei Verbindungen mit wenig intensiver $Q(0,0)$ -Absorption auf [47].

Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand lässt sich bei regulären Metalloporphyrinen gut, oftmals mit Quantenausbeuten von einigen Prozent, beobachten. Während die direkte strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes in den Grundzustand bei monomeren regulären Komplexen vieler Porphyrine nur eine untergeordnete Rolle spielt, dient als wichtigster strahlungsloser Desaktivierungsweg Triplettsbesetzung (Intersystem Crossing = ISC). Dieser eigentlich spinverbotene Prozeß lässt sich durch Einführen von schweren Atomen ins Molekül in Form von Substituenten am Ring, axialen Liganden am Metall oder der direkten Variation des Zentralmetalls erheblich begünstigen [48]. Der Schweratomeffekt bewirkt, daß die Separation von Spin und Bahndrehimpuls seine strenge Gültigkeit verliert. Ein formaler Singulettzustand erhält Triplettsanteile, reine Triplettszustände anteilsweise Singulettcharakter. Die Mischung der unterschiedlichen Spinzustände führt zu einer Lockerung der Spinauswahlregel. Die Einführung schwerer Atome ins Molekül ist deswegen mit einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute aufgrund effizienteren Intersystem Crossings $S_1 \rightarrow T_1$ verbunden, und die empfindliche Reaktion auf die Gegenwart schwerer Atome ist eines der charakteristischen Merkmale im Desaktivierungsverhalten angeregter Porphyrinkomplexe. Die Desaktivierung des T_1 -Zustandes in den Grundzustand, sowohl strahlend als auch strahlungslos, ist ebenfalls spinverboten. Obwohl beide Prozesse durch Einführung eines schweren Atoms beschleunigt werden sollten, ist im allgemeinen die Phosphoreszenz begünstigt [49]. In regulären Porphyrinkomplexen wird sie gewöhnlich nur bei tiefen Temperaturen beobachtet.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Zirconium(IV)- und Hafnium(IV)-Tetraphenylporphyrin-komplexe mit axialen Carboxylatliganden

Wie für reguläre Metalloporphyrine mit geschlossenschaligen Zentralmetallen erwartet, besitzen die untersuchten Tetraphenylporphyrinkomplexe des Zirconiums und des Hafniums normale Absorptionsspektren, die auf $\pi\pi^*$ -Elektronenübergänge des Tetrapyrrolliganden zurückgeführt werden können. Im Konzentrationsbereich bis $c = 5 * 10^{-4}$ mol l⁻¹ ist in Toluol das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Aggregate liegen zumindest bei diesen niedrigen Konzentrationen nicht vor. Dominiert werden die sehr ähnlichen Absorptionsspektren durch die intensive Soret-Bande im Bereich von 418 nm mit molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von etwa $5 * 10^5$ 1 mol⁻¹ cm⁻¹ und Halbwertsbreiten von unter zehn Nanometern. Der erste vibronische Oberton tritt als gut aufgelöste Schulter bei etwa 400 nm auf. Im langwelligen Teil der Absorptionsspektren treten die Q(1,0)-Banden bei ungefähr

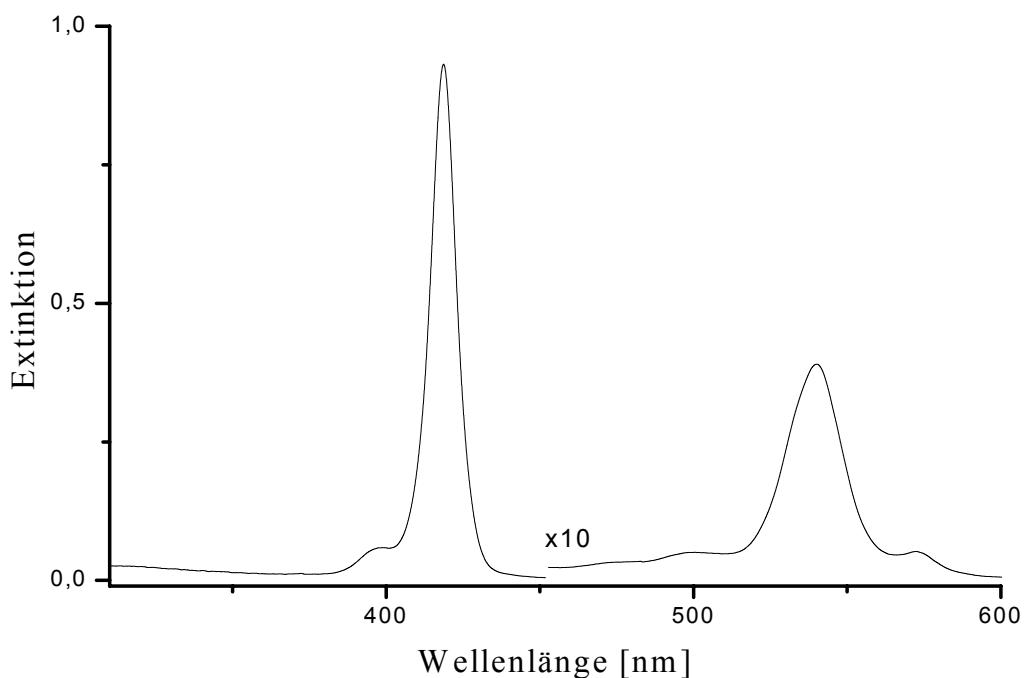


Abb. 3.3: Absorptionsspektrum von Zr(TPP)(OAc)₂ bei Raumtemperatur in Toluol ($c = 1,9 * 10^{-6}$ mol l⁻¹, $d = 1$ cm)

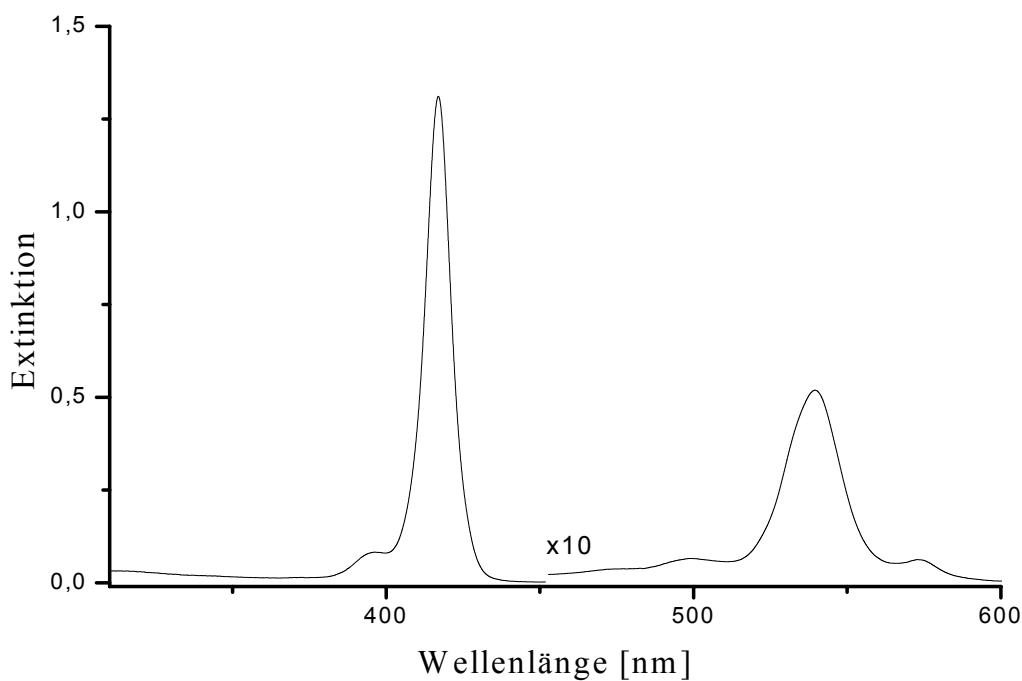


Abb. 3.4: Absorptionsspektrum von $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ bei Raumtemperatur in Toluol
($c = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$)

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\varepsilon * 10^{-3} / 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$				HWB / cm^{-1}
	B (1,0)	B (0,0)	Q (1,0)	Q (0,0)	
$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$	398 ^a (32,2)	418 (493,4)	540 (20,5)	573 (2,5)	540
$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$	399 ^a (28,7 ^b)	418 (449,4 ^b)	540 (18,1 ^b)	573 (2,3 ^b)	550
$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$	400 ^a (28,2 ^b)	418 (450,6 ^b)	539 (17,9 ^b)	573 (2,5 ^b)	530
$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OTol})_2$	399 ^a (28,1)	419 (462,7)	541 (19,2)	573 (2,2)	560
$\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$	396 ^a (35,7)	416 (557,8)	540 (22,0)	573 (2,7)	520
$\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$	396 ^a (36,0)	417 (553,7)	540 (22,2)	573 (2,4)	540

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der absorptionsspektroskopischen Daten [Bandenmaxima, Extinktionskoeffizienten und Halbwertsbreiten (HWB)] der dargestellten Carboxylate in Toluol (a : Schulter, b : unvollständig gelöst)

540 nm mit für reguläre Metalloporphyrine typischen Extinktionskoeffizienten von etwa $20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Der elektronische Ursprung der Q-Banden $Q(0,0)$ bei 573 nm besitzt für alle Verbindungen nur sehr schwache Intensität ($\epsilon < 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das Verhältnis der Intensitäten beider Banden dient als Maß für den Energieunterschied zwischen den beiden angeregten Singulettkonfigurationen $^1(a_{1u}e_g)$ und $^1(a_{2u}e_g)$ [43]. Die beobachteten niedrigen Werte sind typisch für reguläre Metallkomplexe des TPPs und zeigen den hohen Grad der Entartung beider Konfigurationen in den Verbindungen an.

Die untersuchten Komplexe zeigen bei Raumtemperatur $S_1 \rightarrow S_0$ Fluoreszenz mit moderaten Quantenausbeuten. Die Fluoreszenzspektren sind den Q-Banden der Absorptionsspektren spiegelbildlich. Da das ausgedehnte π -System des Porphyrinchromophors bei elektronischer Anregung die Struktur kaum ändert, sind die beiden Spektren gegeneinander nur sehr wenig verschoben. Die Quantenausbeute für den Prozeß beträgt für alle hier untersuchten Zirconiumkomplexe 0,01 ($Z = 40$) und fällt beim Hafnium ($Z = 72$) als Folge höherer ISC-Wahrscheinlichkeit auf 0,001 ab. Ähnliche Auswirkung des durch das Zentralmetall induzierten inneren Schweratomeffekts konnte bei den analogen Verbindungen des OEPs bei

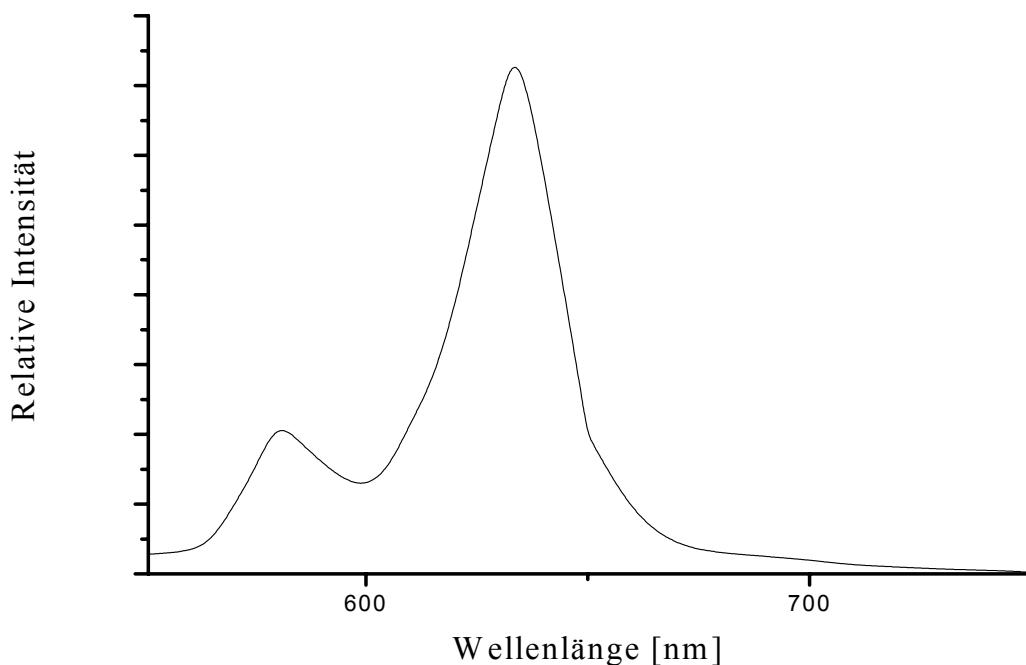


Abb. 3.5: $S_1 \rightarrow S_0$ Fluoreszenz von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ bei Raumtemperatur in Toluol
($c = 2.5 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$)

	$\lambda_{\max} / \text{nm}$				T	$\Phi_{\text{fl}}(\text{B})$	$\Phi_{\text{fl}}(\text{Q})$	Φ_{Ph}
	B (0,0)	Q (0,0)	Q (0,1)					
Zr(TPP)(OAc) ₂	433	581	634	-		$2 * 10^{-4}$	0,01	-
Zr(TPP)(OBz) ₂		580	634				0,01	
Zr(TPP)(PhOAc) ₂		578	633				0,01	
Zr(TPP)(OTol) ₂		582	635				0,01	
Hf(TPP)(OAc) ₂	429	581	633	718		$2 * 10^{-4}$	0,001	$8 * 10^{-5}$
Hf(TPP)(OBz) ₂		582	634				0,001	

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Bandenmaxima und der Quantenausbeuten für die Lumineszenz bei Raumtemperatur in Toluol (- : nicht beobachtbar; leeres Feld : Wert nicht erhoben)

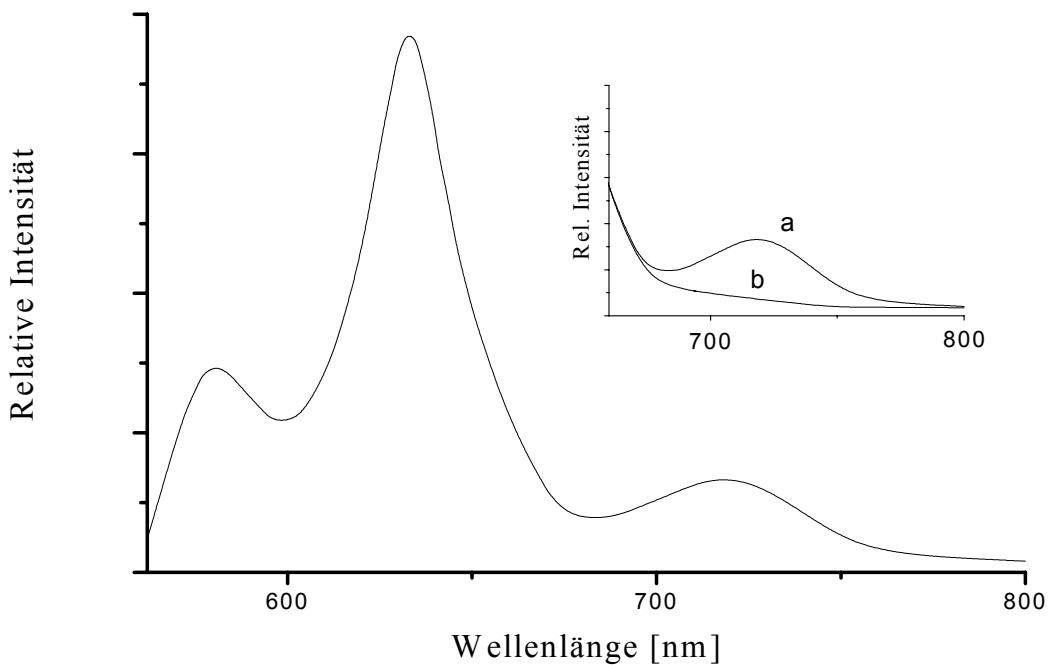


Abb. 3.6: Lumineszenz von Hf(TPP)(OAc)₂ bei S₁-Anregung bei Raumtemperatur in sauerstofffreiem Toluol ($c = 2,1 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$); Einschub: langwelliger Teil des Lumineszenzspektrums a : vor und b : nach Durchleiten von Luft durch die Probelösung

allerdings generell höheren Quantenausbeuten ($\Phi_{\text{fl}}(\text{Zr(OEP)(OAc)}_2) = 0,02$; $\Phi_{\text{fl}}(\text{Hf(OEP)(OAc)}_2) = 0,007$ beobachtet werden [13].

Abweichend vom Lumineszenzspektrum des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ besitzt das Spektrum der Hafniumverbindung bei 720 nm eine weitere Bande, welche nur bei absolutem Luftausschluß beobachtet werden kann. Sie verschwindet nach kurzem Durchleiten von Luft durch die Probelösung vollständig. Da Sauerstoff den T_1 -Zustand regulärer Metalloporphyrine wirkungsvoll löscht, wird die zusätzliche langwellige Lumineszenzbande als Phosphoreszenz $T_1 \rightarrow S_0$ charakterisiert. Im Gegensatz zur Fluoreszenz ist das Auftreten von Phosphoreszenz bei Raumtemperatur eine seltene Beobachtung in der Photophysik der Metalloporphyrine, wird jedoch bei einigen irregulären Komplexen, deren Zentralmetall eine weit aufgefüllte d-Schale besitzt, beobachtet. Die Rückbindung gefüllter Metallorbitale ins LUMO des Porphyrinchromophors führt dabei zu blauverschobenen Absorptionsspektren des hypso-Typs, kann aber auch genügend Schweratomcharakter ins Porphyrin einführen um Phosphoreszenz bei Umgebungstemperatur, oftmals mit hohen Quantenausbeuten, zu beobachten [17]. Raumtemperaturphosphoreszenz wurde jedoch auch in einer Porphyrinsandwichverbindung des geschlossenschaligen Thoriums(IV) gefunden [103] und konnte dann auch für den regulären monomeren Komplex $\text{Th}(\text{TPP})(\text{acac})_2$ bestätigt werden [104]. Infolge höherer Kernladungszahl ($Z = 90$) dominiert in den Spektren des monomeren Thoriumkomplexes bereits deutlich die Phosphoreszenz ($\Phi_{\text{fl}} = 4 * 10^{-4}$, $\Phi_{\text{ph}} = 2 * 10^{-3}$). Wie die Ergebnisse zeigen, läßt sich auch ohne das wirkungsvolle Instrument der Rückbindung das Spinverbot so weit lockern, daß der Triplettzustand bereits bei Raumtemperatur luminesziert.

Der Einfluß des Schweratomeffektes ist auch in den Lumineszenzspektren in 2-Methyl-tetrahydrofuran bei 77 K offensichtlich. Während die Fluoreszenzausbeuten von der Temperaturänderung nicht betroffen sind, läßt sich durch Einfrieren strahlungsloser Konkurrenzprozesse sowohl beim $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ als auch beim Hafniumanalogon starke Phosphoreszenz beobachten. Infolge erhöhter Spin-Bahn-Kopplung steigt die Quantenausbeute des Prozesses von 0,02 auf 0,03.

	$\lambda_{\max} / \text{nm}$				Φ_{fl}	Φ_{ph}
	Q (0,0)	Q (0,1)	T (0,0)	T (0,1)		
Zr TPP (OAc) ₂	586	640	722	807	0,01	$2 * 10^{-2}$
Hf TPP (OAc) ₂	584	636	721	802	0,001	$3 * 10^{-2}$

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Bandenmaxima und der Quantenausbeuten für die Lumineszenz bei 77 K in 2-Me-THF

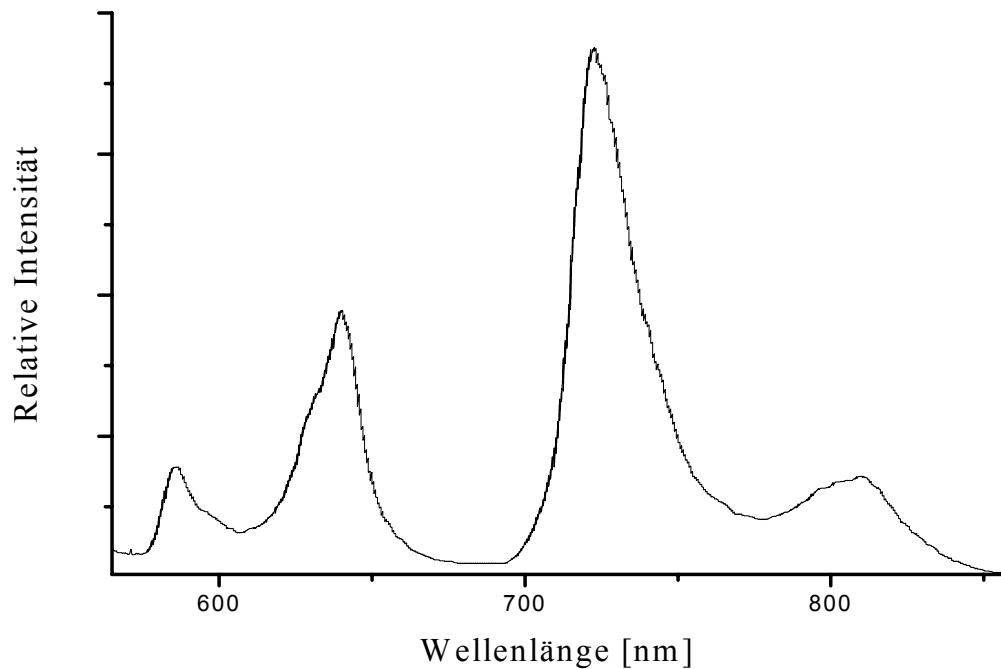


Abb. 3.7: Lumineszenz von Zr(TPP)(OAc)₂ in 2-Me-THF bei 77 K ($c = 1,7 * 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 542 \text{ nm}$).

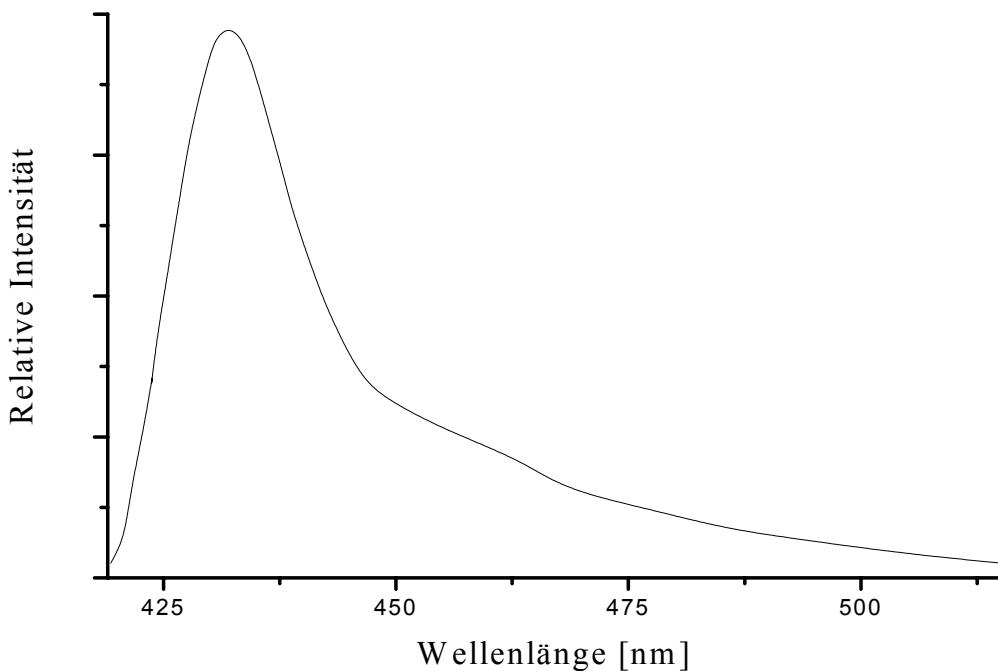


Abb. 3.8: $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des $Zr(TPP)(OAc)_2$ in Toluol ($c = 1,4 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} , $\lambda_{exc} = 330$ nm)

Wie aufgrund schwacher Q(0,0)-Bande zu erwarten, lässt sich als Ausnahme von der Kashap-Regel bei den Verbindungen auch $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz beobachten. Da Intersystem Crossing in höhere Triplettzustände als Desaktivierungspfad des S_2 -Zustandes nicht auftritt [47, 50, 51], hat im Gegensatz zur Fluoreszenz aus den Q-Banden die Kernladungszahl des Zentralmetalls keinen systematischen Einfluß auf die Quantenausbeute des Prozesses. Sowohl bei $Zr(TPP)(OAc)_2$ als auch $Hf(TPP)(OAc)_2$ beträgt sie $2 \cdot 10^{-4}$.

Der Sauerstoffgehalt der Meßlösungen hat auf das Desaktivierungsverhalten der Singulettzustände keinen Einfluß. Die Phosphoreszenz des Hafniumkomplexes löscht Sauerstoff dagegen vollständig. Verzögerte Fluoreszenz, entweder durch thermische Rückbesetzung des S_1 -Zustandes oder aber Besetzung von S_1 oder S_2 als Folge bimolekularer Prozesse spielt bei den gewählten Bedingungen demnach keine Rolle.

3.2.2 Zweikerniger Bis(μ-Oxo)-Komplex: $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$

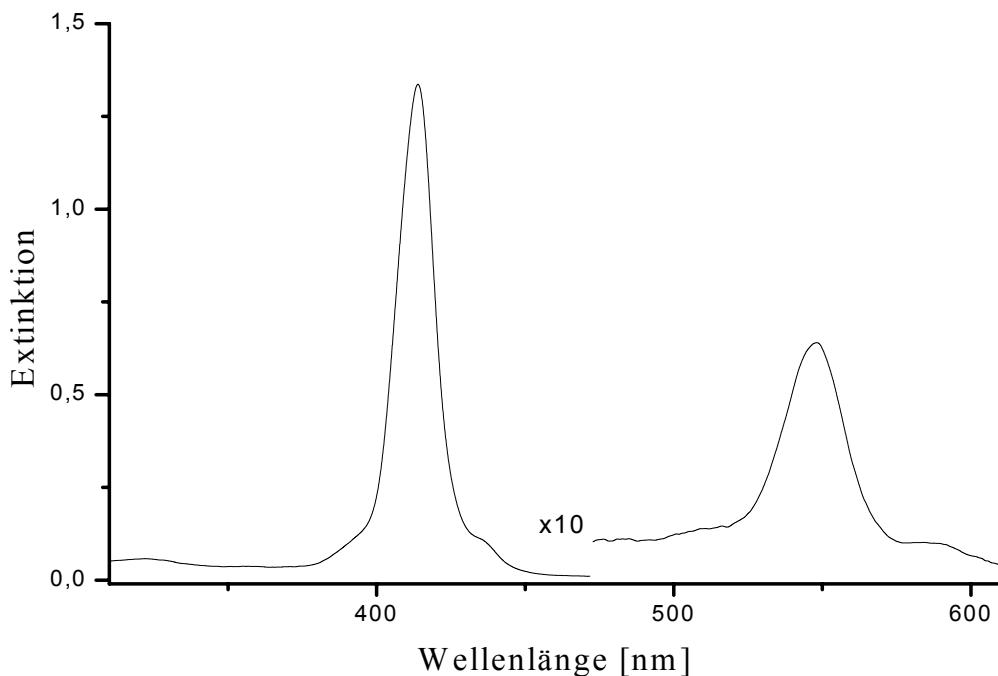


Abb. 3.9: Absorptionsspektrum von $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ in trockenem Toluol
 $(c = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}, d = 1 \text{ cm})$

Das Absorptionsspektrum des zweikernigen Komplexes $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ unterscheidet sich, obwohl die wesentlichen Merkmale eines regulären Metalloporphyrinspektrums wie die stark erlaubte Soret-Bande im kurzweligen Spektralbereich und die quasierlaubten Q-Banden im Langwelligen vorhanden sind, in einigen Punkten vom Spektrum des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$:

- Das Maximum der Soret-Bande bei 414 nm ($\varepsilon = 598000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist um 230 cm^{-1} blauverschoben
- Sie ist mit einer Halbwertsbreite von 880 cm^{-1} deutlich verbreitert
- Sie besitzt eine langwellige Schulter bei 435 nm, die langsam bis zu einer Wellenlänge von etwa 470 nm ausläuft
- Die Q(1,0)-Bande ist um 270 cm^{-1} deutlich rotverschoben ($\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$, $\varepsilon = 27000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

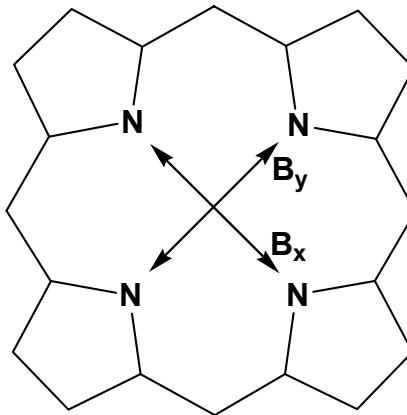


Abb. 3. 10: Orientierung der Übergangsdipole der Soret-Bande nach Gouterman [17]

Ähnliche Auswirkungen auf die spektralen Eigenschaften konnte in anderen oxoverbrückten zweikernigen Porphyrinkomplexen [52-55] beobachtet und auf Exzitonenkopplung zwischen den Porphyrinchromophoren zurückgeführt werden [52].

Für die face-to-face Anordnung der Makrozyklen in den Verbindungen führt Exzitonenkopplung zur Blauverschiebung der Spektren. Die Übergänge im Porphyrinchromophor treten paarweise entartet auf. In idealer D_{4h} -Symmetrie mit parallelen, ekliptischen, nicht gegeneinander verschobenen Chromophoren bleiben die beiden Übergänge entartet und koppeln zu einem erlaubten blauverschobenen und einem verbotenen langwelligen Übergang. Abweichung von idealer D_{4h} -Symmetrie durch Verkippung (C_{2v}) oder Verschiebung (C_{2h}) der beiden Chromophore gegeneinander führt zu unterschiedlicher Kopplung der x- und y-polarisierten Übergänge und zu insgesamt vier Banden. Die verbotenen langwelligen Übergänge erhalten dabei etwas an Intensität [52].

Exzitonenkopplung wirkt sich vor allem auf die intensive Soret-Bande aus. Mit dem für $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ angegebenen Abstand von 5,3 Å zwischen den Kohlenstoffgerüsten der beiden Makrozyklen [32] lässt sich die Aufspaltung für ideale D_{4h} -Symmetrie zu 1800 cm^{-1} abschätzen [52] und sollte zu einer erlaubten Bande bei 389 nm und dem verbotenen Zustand bei 452 nm führen. Daß in der Regel geringere als durch Exzitonenkopplung vorhergesagte Blauverschiebung beobachtet wird lässt sich auf Solvenseffekte zurückführen [56]. Geringere Aufspaltung kann auch durch Abweichung von idealer D_{4h} -Symmetrie entstehen [57, 58]. Bekannt ist die freie Drehbarkeit der beiden axialen Liganden um die vierzählige Achse des Tetrapyrroldringen in monomeren Porphyrinkomplexen des Zirconiums bei

Umgebungstemperatur in Lösung [23, 35]. Aufgrund dieser auch in zweikernigen Komplexen erwarteten Flexibilität wird man die breite, langwellig sehr langsam auslaufende Soret-Bande am Besten als Einhüllende infolge unterschiedlicher Geometrie verschieden aufgespaltener Exzitonenbanden sehen.

Vor allem in den Tetraphenylporphyrinkomplexen sind die Q-Banden nur schwach erlaubte Übergänge und erfahren deswegen nur geringe Aufspaltung. Für den Komplex $[\text{Al}(\text{TPP})]_2\text{O}$ wurde sie zwischen 50 cm^{-1} und 150 cm^{-1} abgeschätzt [53].

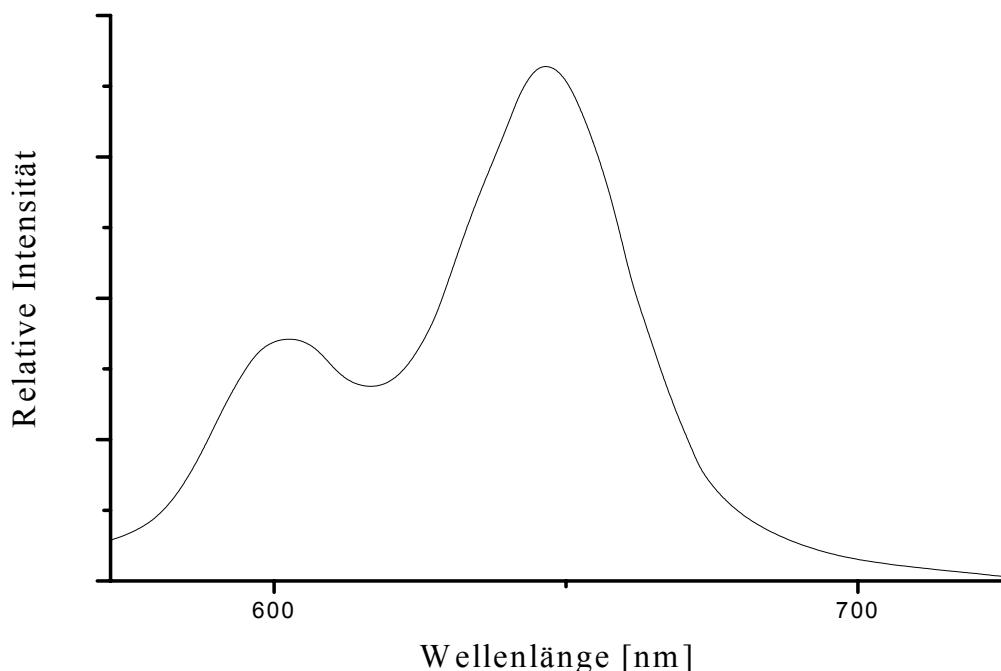


Abb. 3. 11: $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz von $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ bei Raumtemperatur in Toluol ($c = 2.5 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$)

Das Vorhandensein von zwei Chromophoren im Molekül beeinflusst das Desaktivierungsverhalten der angeregten Zustände. Wie auch im dimeren Niobkomplex $[\text{Nb}(\text{TPP})]_2\text{O}_3$ [55] ist im Gegensatz zu den einkernigen Komplexen keine $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz feststellbar. Die $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz ist dagegen mit verminderter Quantenausbeute beobachtbar. Sie sinkt im Vergleich zum monomeren $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ von 0,01 auf 0,004.

Das Fehlen von $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz lässt sich auf die Kopplung in den zweikernigen Komplexen zurückführen. So können die verbotenen langwelligen Übergänge des aufgespalteten S_2 -Zustandes die Energielücke zwischen Soret- und Q-Bereich schließen. Daneben weisen diese aufgrund geringer Intensität eine verminderte Fluoreszenzrate in den Grundzustand auf. Für die konkrete Beobachtbarkeit der generell nur schwachen $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz mag auch Reabsorption am langwellig langsam auslaufenden Bandenfuß eine Rolle spielen.

Für die Schwächung der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz können verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Sind im thermisch äquilibrierten angeregten Zustand ($kT_{298K} = 200 \text{ cm}^{-1}$) sowohl erlaubte als auch verbotene Zustände besetzt, sollten letztere eine verminderte Fluoreszenzrate in den Grundzustand besitzen. Daneben könnten zwei schwere Atome im Molekül das Intersystem-Crossing begünstigen. Als zusätzlicher strahlungsloser Desaktivierungspfad des Singulets wurde die Besetzung eines Charge-Transfer-Zustands zwischen den Makrozyklen vorgeschlagen [56, 59].

4. Photochemische Untersuchungen

4.1 Ergebnisse

Die Komplexe $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ und $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ erwiesen sich in Toluol im gesamten zugänglichen Spektralbereich als weitgehend lichtstabil. Auch eine Reihe weiterer Verbindungen, darunter etwa auch das durch Umsetzung mit Oxalsäure erhaltene Produkt, bleichen bei Belichtung nur langsam aus. Eine sehr schnelle Photoreaktion kann bei $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ beobachtet werden. Bereits die langwellige Bestrahlung in die Q-Banden der Verbindung führt zum Verschwinden der Absorptionsbanden des Eduktes. Neue Banden tauchen bei $\lambda_{\text{max}} = 361, 460$ und 508 nm auf. Eine weitere Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ entsteht, verschwindet aber im weiteren Verlauf der Photolyse fast vollständig.

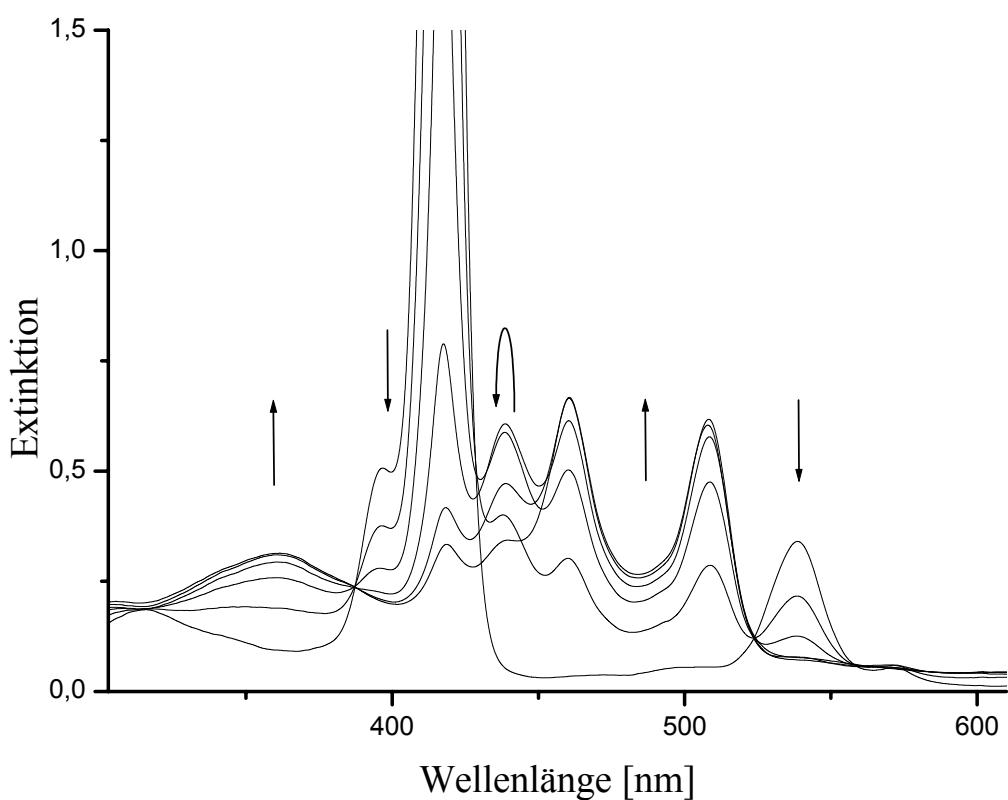


Abb. 4.1: Spektrale Änderungen während der Photolyse von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ in argongesättigtem Toluol ($c = 2 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) mit handelsüblichem Wassergehalt; 0, 1, 3, 5, 7, 9 min Belichtungszeit bei $\lambda_{\text{irr}} > 530 \text{ nm}$ (200 W Hg)

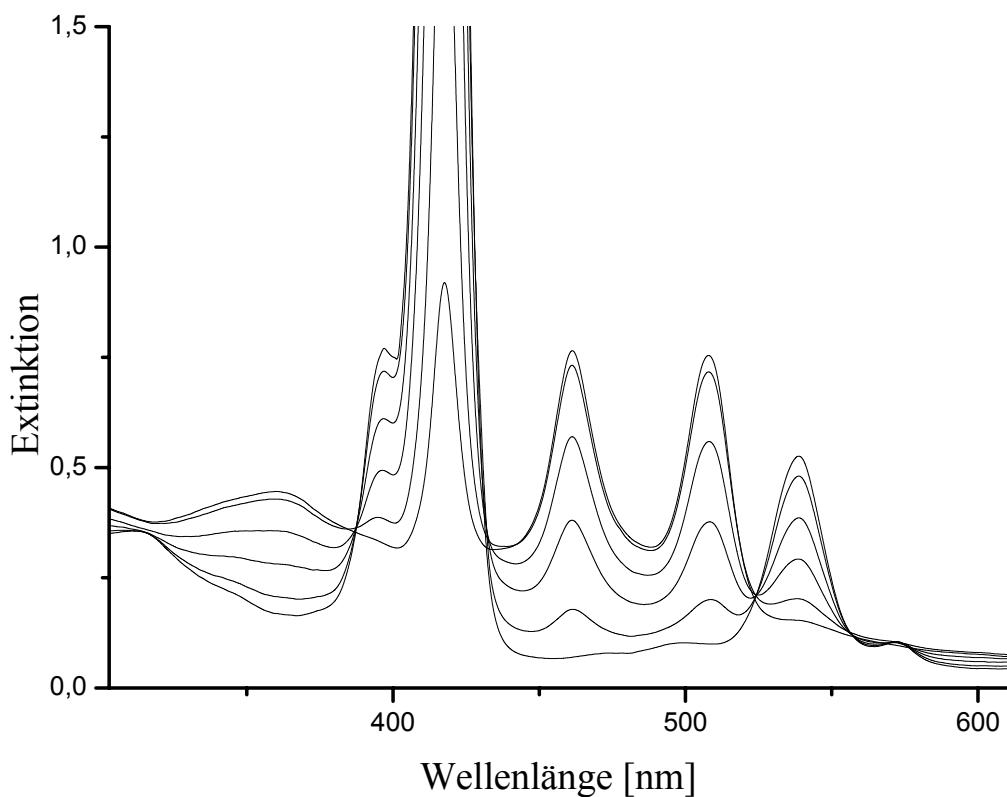


Abb. 4.2: Spektrale Änderungen während der Photolyse von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ in argongesättigtem mit Molekularsieb 4 Å getrocknetem Toluol ($c = 3 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$); 0, 1, 3, 7, 15, 30 min Belichtungszeit bei $\lambda_{\text{irr}} > 530 \text{ nm}$ (200 W Hg)

Trocknung des Lösungsmittels mit Molekularsieb 4 Å führt zu einer etwas saubereren, aber deutlich langsameren Umsetzung. Die spektralen Änderungen während der Photolyse zeigen drei nahezu isosbestische Punkte bei $\lambda_{\text{isosbestisch}} = 387, 432$ und 524 nm . Das Nebenprodukt mit der Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ lässt sich nicht mehr beobachten.

Eine sehr saubere, gut reproduzierbare Photolyse in wassergesättigtem Toluol kann durch Belichtung von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ erreicht werden. Die spektralen Änderungen während der langwelligen Photolyse weisen sehr gut ausgeprägte isosbestische Punkte bei $\lambda_{\text{isosbestisch}} = 307, 323, 386, 432$ und 522 nm auf. Die Absorptionsbanden des Photoproduktes befinden sich bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ ($\varepsilon = 18000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 459 (45000) und 504 (50000) nm. Anzeichen für die Bildung von Nebenprodukten sind in diesem Fall nicht mehr gegeben.

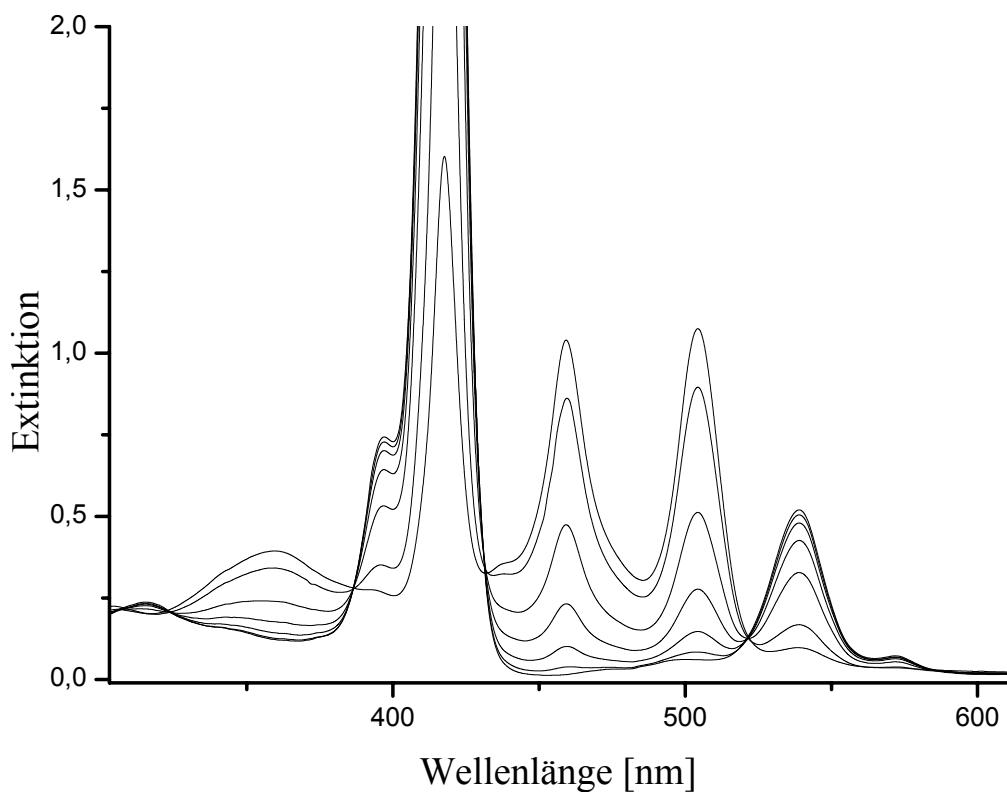


Abb. 4.3: Spektrale Änderungen während der Photolyse von Zr(TPP)(OBz)₂ in sauerstofffreiem und wassergesättigtem Toluol ($c = 3 * 10^{-5}$ mol l⁻¹); 0, 1, 3, 7, 15, 35, 65 min Belichtungszeit bei $\lambda_{\text{irr}} > 530$ nm (200 W Hg)

Eine ähnlich saubere Umsetzung mit vergleichbarer Quantenausbeute lässt sich durch Belichtung von Hf(TPP)(OBz)₂ zu einem Produkt mit Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 357$ nm ($\varepsilon = 19700$ 1 mol⁻¹ cm⁻¹), 457 (54600) und 495 (57600) erreichen.

Die Verwendung von Zr(TPP)(OTol)₂ führt zu keiner verbesserten Photoreaktivität.

Die Reaktion ist in starkem Maße vom Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung abhängig. In wasser- und luftgesättigtem Toluol kann für Zr(TPP)(OBz)₂ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 407 nm anfangs die Quantenausbeute der Reaktion zu $5 * 10^{-5}$ abgeschätzt werden. Im Verlauf der Photolyse beschleunigt sich die Reaktion jedoch deutlich. Wird die Probe durch zwanzigminütiges Durchleiten von Argon vom gelösten Sauerstoff befreit, beträgt die Quantenausbeute sowohl bei 407 nm als auch 540 nm Bestrahlungswellenlänge $8 * 10^{-4}$, zeigt jedoch immer noch "autokatalytisches" Verhalten. Entfernung von Sauerstoff durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren im Ölpumpenvakuum, Auftauen und Zugabe von

sauerstofffreiem Argon bis Normaldruck ergibt Probelösungen für die Quantenausbeuten von $3 * 10^{-3}$ gemessen werden können. Zumindest beim niedrigen Umsatz der Quantenausbeutemessung wird eine Kinetik nullter Ordnung beobachtet. Eine Beschleunigung der Reaktion im Verlauf der Photolyse lässt sich nicht mehr beobachten.

Auswirkung auf die Reaktivität des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ besitzt daneben das verwendete Lösungsmittel. Während für die Reaktion in wassergesättigtem Toluol die Quantenausbeute zu $3 * 10^{-3}$ bestimmt werden kann, sinkt sie in wassergesättigtem Benzol auf $1 * 10^{-3}$. Bei Verwendung von Cyclohexen und Cyclohexan entziehen sich die Proben aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes der genauen Bestimmung der Quantenausbeute. In Cyclohexan ist sie den aromatischen Proben jedoch vergleichbar, die Anwendung von Cyclohexen erhöht die Quantenausbeute der Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ dagegen etwa um eine Zehnerpotenz.

Vollkommen lichtstabile Lösungen können unter sehr trockenen Bedingungen erhalten werden. Durch Probenvorbereitung in einer vollständig geschlossenen Glasapparatur, in der das Lösungsmittel der Probelösung durch mehrfaches Einfrieren, Anlegen eines Hochvakuums und Auftauen vollständig vom gelösten Sauerstoff befreit und durch Kondensieren auf flüssige Natrium/Kalium-Legierung getrocknet wird³, ließen sich Lösungen von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ in Benzol und Cyclohexan ($c = 3 * 10^{-5}$ mol l^{-1}) erhalten, die auch nach zwanzigminütiger Bestrahlung ($\lambda_{\text{irr}} > 530 \text{ nm}$, 200 W Hg) keine Anzeichen von Photoreaktivität irgendeiner Art zeigten. Ungetrocknete Proben reagieren in dieser Zeit vollständig. Eine lichtstabile Lösung von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ in Cyclohexen (25 mg in etwa 70 ml Lösung) konnte durch direkte Destillation des durch mehrstündigem Rückflußsieden über Natrium getrockneten Lösungsmittels auf den Metallkomplex erhalten werden. Nach 150 Minuten Belichtungszeit ($\lambda_{\text{irr}} > 530 \text{ nm}$, 200 W Hg), eine vergleichbare feuchte Probe reagierte auch hier im gleichen Zeitraum vollständig, zeigte sie noch die bordeauxrote Färbung der Ausgangslösung. Absorptionsspektroskopisch ließ sich weder das Photoproduct noch andere Abbauprodukte nachweisen. Die zur Verfolgung des Reaktionsablaufes gezogene Probe reagierte alleinig nach Kontakt zur Atmosphäre und den benutzten Glasgeräten in gewohnt schneller Reaktion.

³ Die genaue Beschreibung der Apparatur und der Verfahrensweise findet sich in [60]

4.2 Identifizierung der Photoprodukte

Da die langwellige Photolyse der Verbindungen ohne jegliche Erwartung beobachtet wurde, war zunächst die Identität des Produkts völlig unklar. Die traditionelle Methode zur Identifizierung von Porphyrinen und den davon abgeleiteten Verbindungen, die Absorptionsspektroskopie, konnte durch einfachen Spektrenvergleich keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Es ist zwar die axiale Koordinationschemie der Zirconium- und Hafniumporphyrine weit entwickelt. Weitgehend fehlt jedoch die absorptionsspektroskopische Charakterisierung von komplexierten Porphyrinderivaten. Die erhaltenen Photoprodukte konnten dennoch als ringreduzierte Verbindungen, als Porphodimethenkomplexe identifiziert werden. Auf die Gründe für diese Zuordnung soll im folgenden eingegangen werden.

So lassen sich mit starken Oxidationsmitteln aus den Photoprodukten Verbindungen, die normale Metalloporphyrinabsorptionsspektren besitzen, zurückerhalten. Oxidation kann mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Benzol und Pyridiniumdichromat in Dichlormethan, nicht aber mit $\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br}_3$ in Dichlormethan erreicht werden. Die Rückoxidation mit diesen starken Oxidationsmitteln ist jedoch vom schnellen Abbau des dabei erhaltenen Porphyrinkomplexes begleitet. Dieser Abbau kann unter milderer Bedingungen durch Oxidation mit Sauerstoff in einer Mischung aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Toluol bei 60°C vermieden werden. Das so umgesetzte Photoprodukt aus der Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ besitzt nach der Reoxidation ein normales Absorptionsspektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm B (0,0)}$ und $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm Q(1,0)}$. Identische Bandenmaxima können für die Komplexe $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ und $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ in dieser Mischung bestimmt werden. Zwar lassen sich aufgrund der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren beider Metallkomplexe und da Ligandensubstitution in der essigsäurehaltigen Mischung nicht ausgeschlossen werden kann, keine Aussagen über die axiale Koordination im Produkt treffen, die Ergebnisse sprechen jedoch dafür, daß sich durch Reoxidation ein vollständig intakter Tetraphenylporphyrin-Makrozyklus regenerieren läßt. Da normale Absorptionsspektren von regulären Metalloporphyrinen beobachtet werden, muß im Photoprodukt eine intakte Metall-Tetrapyrrol-Einheit vorliegen. Entmetallierung kann in konzentrierter Schwefelsäure oder durch Sieden in fluoridhaltiger Essigsäure erreicht werden. Als im Absorptionsspektrum sichtbares Reaktionsprodukt erhält man in beiden Fällen, als weiteren Hinweis auf einen intakten, völlig unsubstituierten Porphyrinring, den zweifach protonierten freien Porphyrinliganden $\text{H}_4(\text{TPP})^{2+}$.

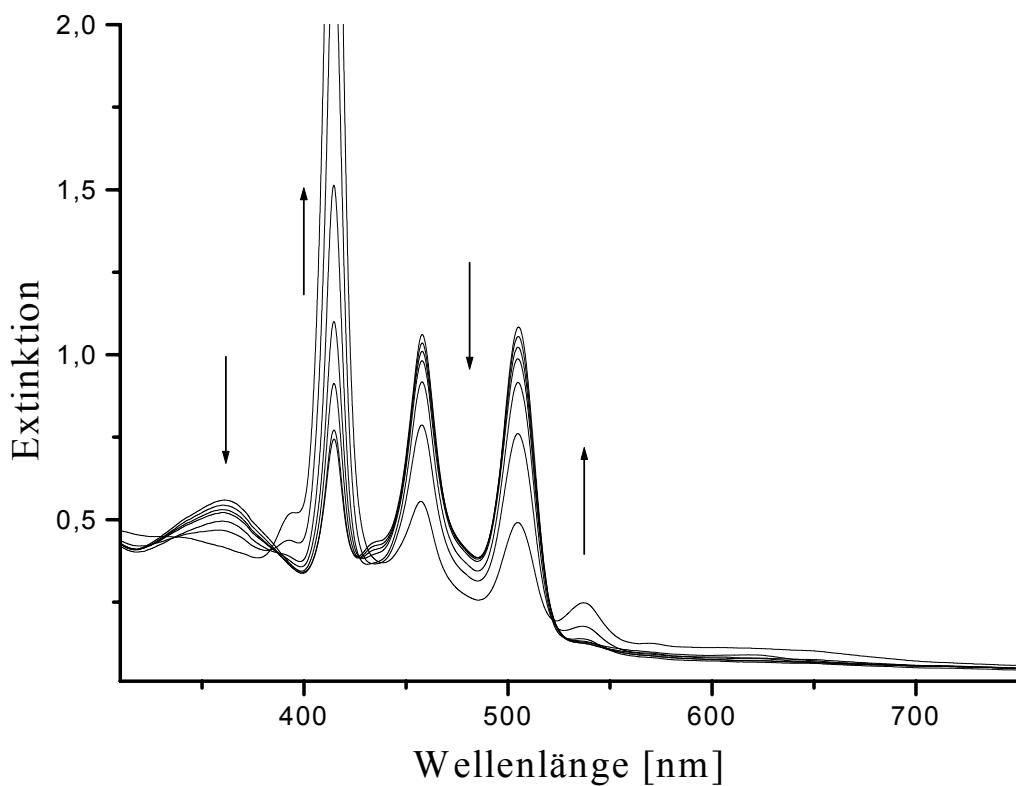


Abb. 4.4: Rückoxidation des Photoprodukts $[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2]$ in Toluol] in sauerstoffhaltiger Lösung: Essigsäure/Essigsäureanhydrid/Toluol 1:1:1 bei 60°C . Spektren nach 0, 2, 6, 15, 30, 55, 110 Minuten Reaktionszeit

Das ^1H -Kernresonanzspektrum des Photoproduktes aus der Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ zeigt eine Reihe komplexer Multipletts. Über einer chemischen Verschiebung von 8 ppm treten dabei keinerlei Signale auf. Solche spektralen Eigenschaften sind mit einem intakten Porphyrinring unvereinbar und diagnostizieren insbesondere einen unterbrochenen Porphyrin-Ringstrom [61]. Obwohl durch Entmetallierung in glatter Reaktion der protonierte freie Ligand $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ erhalten wird, wahrscheinlich aufgrund rascher Oxidation durch den in den Reaktionslösungen vorhandenen Sauerstoff, erfolgt die Reduktion demnach am Tetrapyrrolring.

Ringreduktion von Metalloporphyrinen konnte in einer Reihe von Arbeiten photochemisch erreicht werden [62-66]. Als primäre, stabile Produkte werden dabei zweielektronenreduzierte Komplexe, nämlich

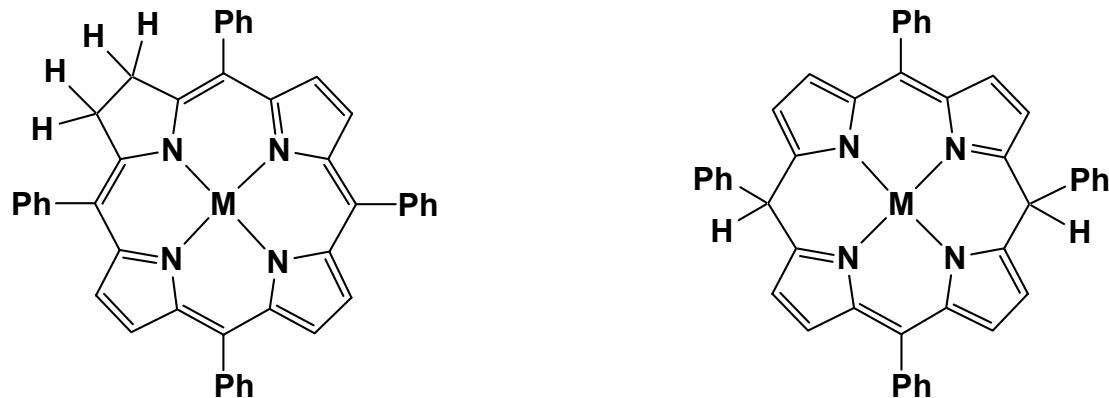


Abb. 4.5: Struktur eines Metallotetraphenylchlorins (links) und eines Metallkomplexes des Tetraphenylporphodimethens (rechts)

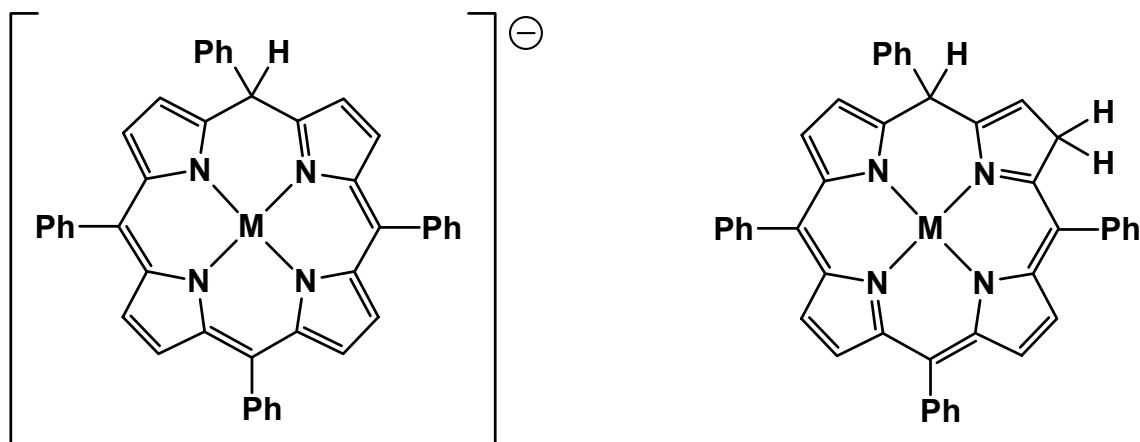


Abb. 4.6: Strukturen von Metallkomplexen des Tetraphenylphlorin-Anions (links) und des von Kalyanasundaram vorgeschlagenen neutralen Phlorinkomplexes [67] (rechts)

Metallkomplexe des Chlorins, Porphodimethens und des nur einfach protonierten Phlorin-Anions, gebildet. Die Existenz eines neutralen Phlorinkomplexes wurde von Kalyanasundaram vorgeschlagen [67]. Metallocchlorine besitzen im sichtbaren Spektralbereich zwei dominierende Banden mit $\lambda_{\max} \approx 400 \text{ nm}$ ($\varepsilon \approx 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max} \approx 660 \text{ nm}$ ($\varepsilon \approx 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [68],

Metallkomplexe des Phlorin-Anions und des neutralen Phlorins zeigen Absorption bis ins Nahe Infrarote [67]. Als mögliche Photoprodukte scheiden diese Verbindungen somit aus.

Porphodimethenkomplexe besitzen sehr vielgestaltige Elektronenspektren mit den intensivsten Übergängen im Bereich zwischen 400 nm und 550 nm, häufig findet sich eine von nur schwacher Absorption begleitete scharfe Bande, daneben lassen sich Spektren mit breiten strukturierten Banden beobachten (Sammlungen von Absorptionsspektren verschiedener Porphodimethenkomplexe finden sich in [69-71]). Die sehr unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der Porphodimethenkomplexe im sichtbaren Spektralbereich lassen sich leicht auf die Struktur des Porphodimethenliganden zurückführen. Dieser ist ein aus zwei Dipyrrineinheiten aufgebautes bichromophores Molekül. Im Vergleich zum starren Porphyrinmakrozyklus besitzt der an gegenüberliegenden Brückenatomen gesättigte Porphodimethenligand deutlich höhere konformative Flexibilität. In einigen Komplexen wird er vollständig planar vorgefunden. Abweichung von der Planarität wird in vielen Fällen durch dachförmige Verknickung entlang der durch die beiden sp^3 -hybridisierten verbrückenden Kohlenstoffatome definierten Achse beobachtet. Sie ist oftmals von wesentlich komplexerer Verzerrung mit von der Planarität abweichenden Dipyrrinchromophoren begleitet [69, 72].

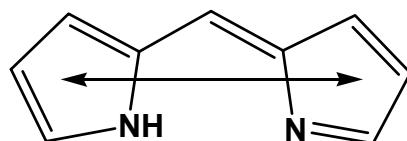


Abb. 4.7: Grundgerüst des freien Dipyrrinchromophors und Orientierung des langwelligsten und intensivsten Überganges entlang der Molekülachse

Die Absorptionsspektren des im Porphodimethen zweifach vorhandenen Dipyrrinchromophors werden durch die intensive Absorption des in Richtung der langen Molekülachse polarisierten $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges bei etwa 440 nm dominiert. Komplexierung führt zu rotverschobenen Absorptionsbanden [73]. In den Spektren der BF_3 -komplexierten BODIPY-Farbstoffe liegt sie als oft sehr scharfe Bande zwischen 480 nm und 550 nm mit Extinktionskoeffizienten von $40000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $100000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [78]. Der Dipyrrinchromophor reagiert sehr empfindlich auf Torsion. Frühen semiempirischen Rechnungen zu Folge lässt sich bei Verdrillung des protonierten Dipyrrins (ähnliche Eigenschaften lassen sich in komplexierter Form erwarten [73]) aus planarer Anordnung eine von Intensitätsminderung begleitete

bathochromie Verschiebung der langwelligen Bande (berechnet wurden 40 nm bei Verdrillung beider Brückenbindungen um dreißig Grad) erwarten [74].

Die bichromophore Natur des Porphodimethens befähigt die beiden Dipyrrinhälften zu gegenseitiger Beeinflussung. Diese kann als Folge von Coulomb- und elektronischer Wechselwirkung zu komplexen photophysikalischen Eigenschaften führen.

Coulomb-Wechselwirkung kann, solange die Überlappung der π -Systeme beider Chromophore vernachlässigbar bleibt, durch Kashas Exzitonen-Modell in Punkt-Dipol-Näherung [75] beschrieben werden. Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei isoenergetischen Übergängen führt zur Aufspaltung der Energie-Niveaux (Davydov-Aufspaltung) des angeregten Zustandes. In einem ganz ähnlichen System, dem Bilirubin, wurde Interchromophorwechselwirkung auf diese Weise beschrieben [76]. Sie wird ebenso für das Aufspalten der intensiven langwelligen Bande in einem homoleptischen Dipyrrinkomplex des Zinks verantwortlich gemacht [73].

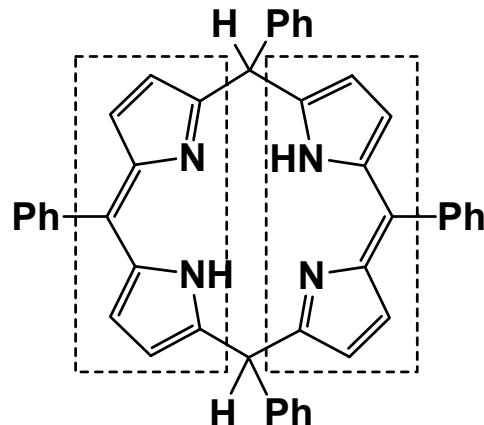


Abb. 4.8: Freier Tetraphenylporphodimethenligand als aus zwei Dipyrrineinheiten aufgebautes bichromophores Molekül

Die im Porphodimethen annähernd parallelen Übergänge sollten zu einem stark erlaubten kurzwelligen und verbotenen langwelligen Zustand koppeln, so daß sich auf diese Weise vielleicht erklären ließe, wieso in den Absorptionsspektren der Porphodimethenkomplexe manchmal eine intensive Bande von nur schwacher langwelliger Absorption begleitet wird. Bei unterschiedlich verdrillten Dipyrrineinheiten verliert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund verminderter Resonanz an Einfluß. Daneben hängt auch die direkte

π -Wechselwirkung von der Stellung beider Chromophore zueinander ab. Während man sie für planare Anordnung als eher gering einschätzen wird, dürfte sie mit zunehmend kofazialer Anordnung der nur durch zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen getrennten Pyrrolringe vor allem bei starker dachförmiger Knickung, bzw. stark verdrillten Dipyrrinchromophoren an Bedeutung gewinnen. Zusätzliche π -Wechselwirkung könnte bereits den Grundzustand aufspalten und somit zu wesentlich komplexeren Bandenmustern führen.

Die Vielgestaltigkeit der Absorptionsspektren der Porphodimethenkomplexe lässt sich somit zum einen dadurch begründen, daß Komplexierung die Geometrie und damit verbunden, die elektronische Struktur des Liganden bestimmt. Daneben können die Spektren durch metallzentrierte Banden oder CT-Übergänge überlagert werden. Beobachtet wurde auch die Konjugation beider Dipyrrinhälften durch das Zentralmetall [72].

Die im Photoprodukt vorhandenen beiden gut aufgelösten scharfen Banden ähnlicher Intensität sind für Metallkomplexe des Porphodimethens untypisch. Ähnliche Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten werden jedoch von Floriani für einen Zirconium(IV)-Komplex des meso-Hexaethylporphodimethens angegeben [THF; λ_{\max} (ϵ): 244 nm (12633 1 mol⁻¹ cm⁻¹), 320 (13153), 462 (46622), 516 (27878)] [77]. Ein Porphodimethenkomplex als Photoprodukt ist demnach denkbar. Da nur Chromophore mit zwei konjugierten Pyrrolringen im beobachteten Wellenbereich absorbieren, etwaige vielleicht auch bisher unbekannte Alternativen mit längerem Konjugationsweg deutlich langwelliger absorbieren sollten [73], muß es sich, als einzig vorstellbares Produkt, das dieser Bedingung genügt, um einen solchen handeln.

Dafür, daß tatsächlich nur ein einziges Produkt vorliegt, spricht die schwach auftretende Fluoreszenz. Sie ist der langwelligen Bande der Absorptionsspektren spiegelbildlich und tritt, wie dies auch in Dipyrrinkomplexen beobachtet wird [78, 79], mit nur geringer stokesscher Verschiebung auf. Eine interessante Beobachtung ist, daß sowohl die Zirconiumverbindung als auch der Komplex mit dem wesentlich schwereren Hafnium als Zentralmetall identische Fluoreszenzquantenausbeuten besitzen. Der erhöhte Schweratomeffekt im Hafniumkomplex besitzt also keinen Einfluß auf das Desaktivierungsverhalten des ersten angeregten Singulettzustandes.

	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Φ_{fl}
Zr	458	517	$1 * 10^{-4}$
Hf	458	507	$1 * 10^{-4}$

Tabelle 4.1: Fluoreszenzspektroskopische Daten der Photoprodukte $[\text{M}(\text{TPP})(\text{OBz})_2]$ in Toluol

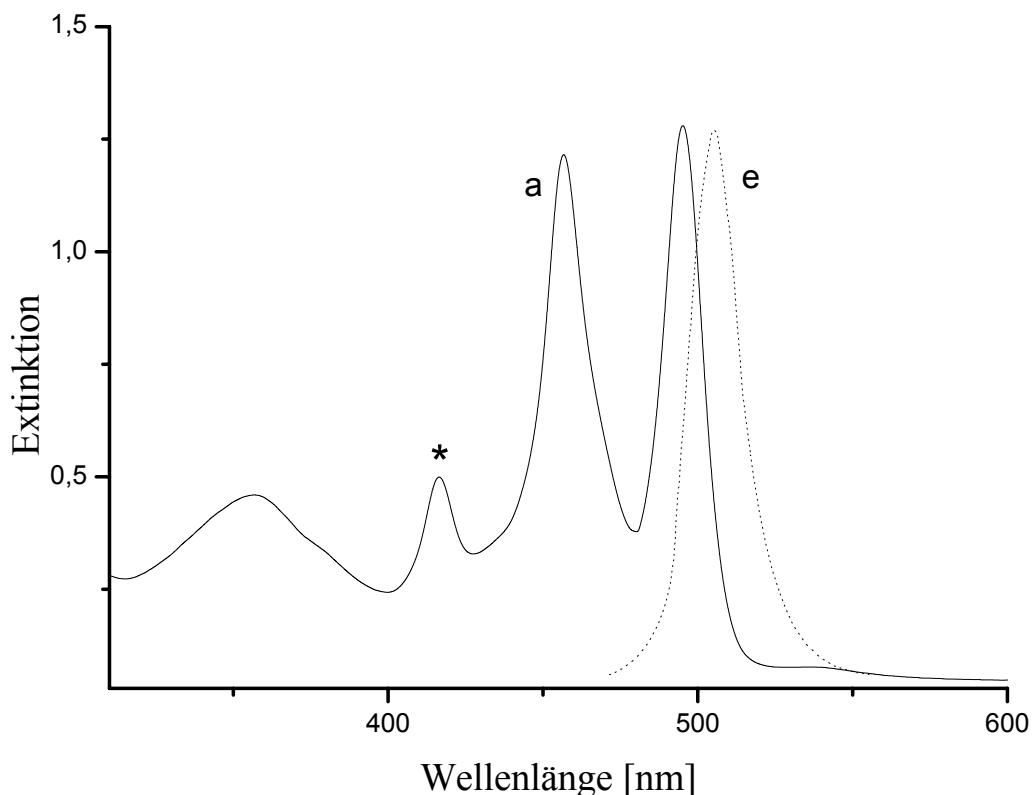
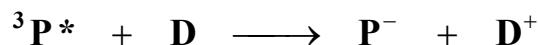


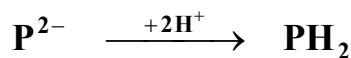
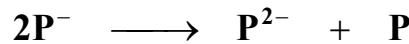
Abb. 4.9: Elektronisches Absorptions- (a, —) und Fluoreszenzspektrum (e,) des Photoproduktes $[\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OBz})_2]$ in Toluol, $\lambda_{\text{exc}} = 458 \text{ nm}$, * : Soret-Bande des Edukts)

4.3 Diskussion möglicher Reaktionswege

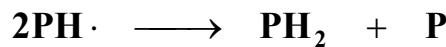
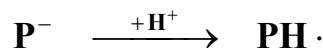
Die Photoreduktion von Porphyrinen und Metalloporphyrinen wird in der Regel durch Zusatz eines Elektronendonators (D) erreicht. Die Übertragung eines Elektrons auf den Makrozyklus erfolgt während des reduktiven Löschprozesses und führt primär zur Bildung des Radikal-anions [66]:



Stabile zweielektronenreduzierte Produkte können durch Disproportionierung zum Dianion und dessen nachfolgende Protonierung



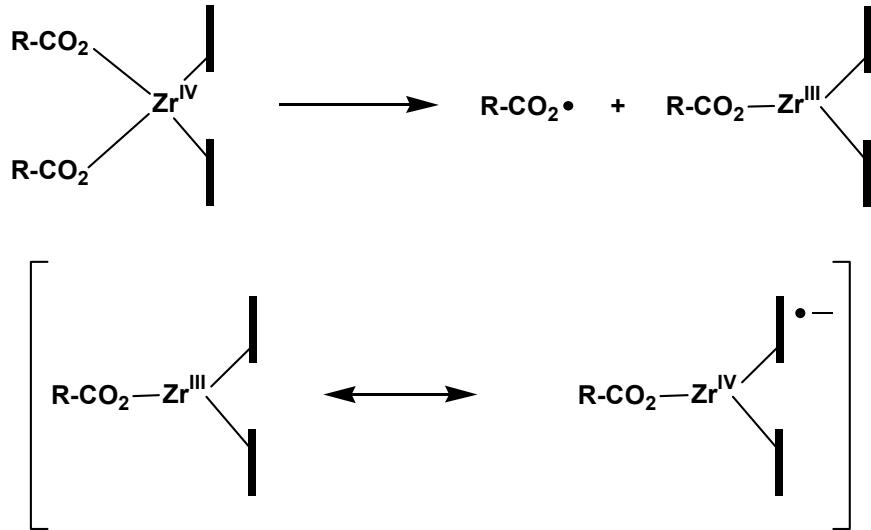
oder durch Protonierung des Radikal-anions und Disproportionierung des entstandenen Neutralradikals \mathbf{PH}^{\cdot} :



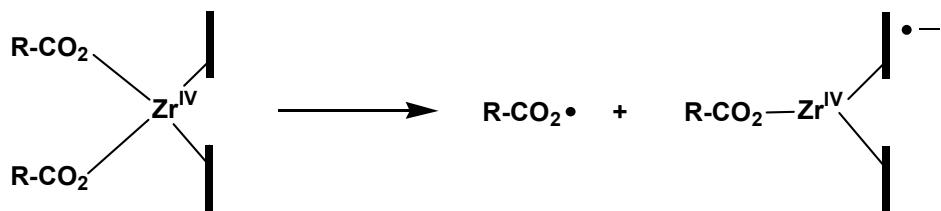
entstehen [66]. Ein denkbarer Weg ist auch die Reaktion zwischen dem Neutralradikal \mathbf{PH}^{\cdot} und dem Anion \mathbf{P}^- .

Da die Photoreduktion des Porphyrins ohne Beisein eines offensichtlichen Löschers beobachtet wird, schien zunächst ein intramolekularer Reaktionsweg am wahrscheinlichsten, um die Beobachtungen erklären zu können. Eine Möglichkeit der intramolekularen Reduktion des Tetrapyrrolliganden ist die Ladungsübertragung vom axialen Carboxylatliganden auf das

Zentralmetall. Vor allem nach Einelektronenreduktion zu Komplexen mit formal dreiwertigem Zentralmetall, deren elektronische Struktur als



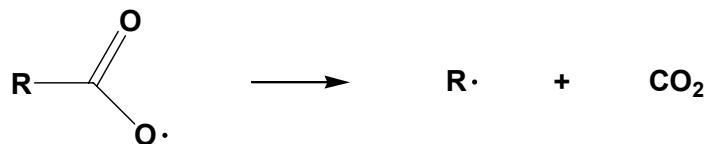
Resonanzhybrid zwischen metall- und ringreduzierter Form beschrieben wird, ist die Bildung reduzierter Porphyrinprodukte durch Protonierung leicht vorstellbar. Möglich wäre auch die direkte Ladungsübertragung vom axialen auf den Tetrapyrroldinganden



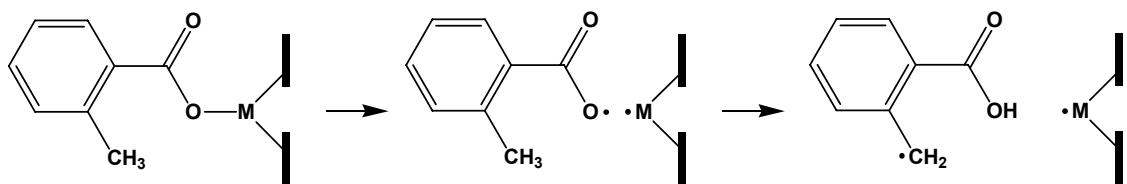
Als Protonenquelle in den verwendeten Kohlenwasserstoffen stünde das Wasser des Lösungsmittels zur Verfügung. Das bei der Protonierung gebildete Hydroxidion könnte als zweiter Axialligand im Produkt dienen.

Die Photooxidation von Carboxylatoliganden ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten und wurde detailliert an Eisen(III)-Porphyrinkomplexen in wässriger Lösung untersucht [80]. Der

Bindungshomolyse zum Eisen(II)-Komplex und einem Carboxylradikal nach LMCT-Anregung folgt in der Regel dessen rasche Decarboxylierung. Da die Fragmentierung des primär



gebildeten Carboxylradikals die Rückübertragung des Elektrons verhindert, ist die Geschwindigkeit der Reaktion von der eingesetzten Carbonsäure abhängig. Sehr schnell konnte sie bei axialer Koordination durch Phenylacetat, es wird durch Fragmentierung das stabilisierte Benzylradikal gebildet, langsamer dagegen beim Acetatokomplex beobachtet werden. Erhöhte Reaktivität wurde auch durch Einsatz von ortho-methylsubstituierten aromatischen Carboxylaten, etwa dem 2-Methyl-benzoat, erreicht. Hier folgt der photochemischen Bindungshomolyse die rasche intramolekulare Abstraktion eines benachbarten benzylständigen H-Atoms



Da die beobachteten Reaktionen in starken Maße vom axialen Liganden beeinflußt werden, schien sich die These eines intramolekularen Primärprozesses zunächst zu bestätigen. Gegen den angenommenen Reaktionsweg spricht jedoch die vollständige Lichtstabilität in sehr trockener Lösung⁴. Da es sich bei den Folgeprozessen der Ladungsübertragung, der Abspaltung von Kohlendioxid und der vermutlich dann auch auftretenden Reaktion des primär gebildeten Carboxylradikals mit den als Lösungsmittel verwendeten und für radikalischen Angriff gut geeigneten Kohlenwasserstoffen um irreversible Reaktionen handelt, sollte sich unter sehr trockenen und auch strikt sauerstofffreien Bedingungen das Zwischenprodukt der Reaktion beobachten lassen. Ist dieses bereits thermisch instabil, bzw. sehr lichtempfindlich, würde man zumindest das Auftreten von Abbauprodukten erwarten.

⁴ Daneben ließ sich die Bildung von Kohlendioxid durch gaschromatographische Analyse gasförmiger Reaktionsprodukte der Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ in Toluol nicht bestätigen

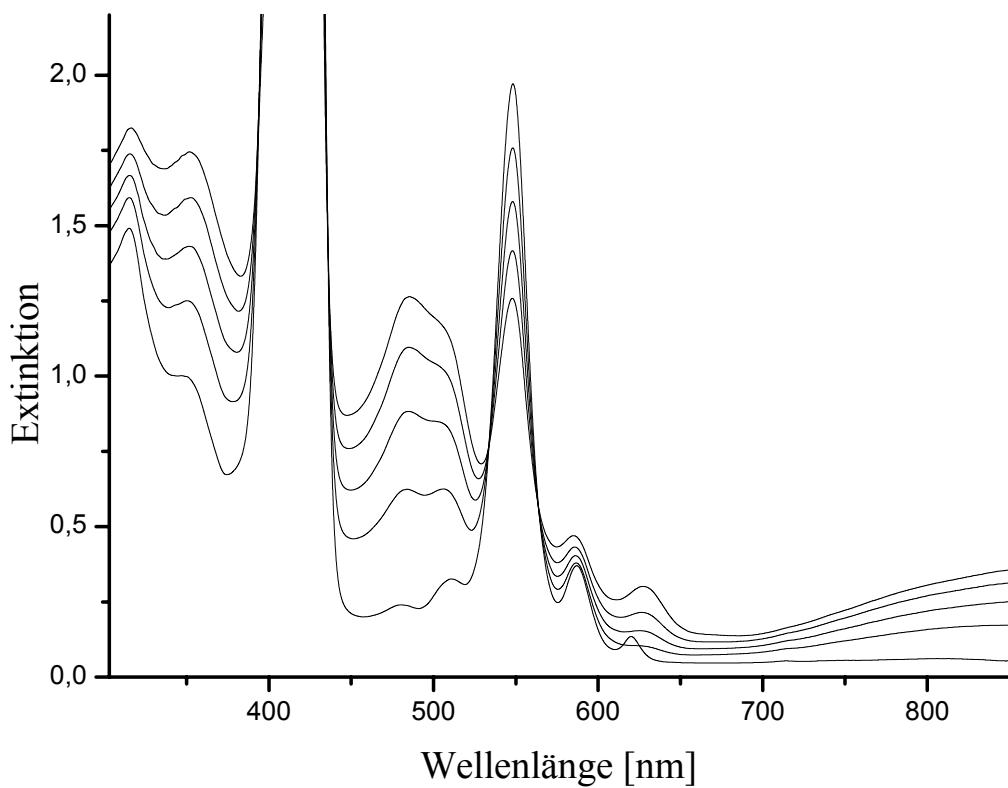
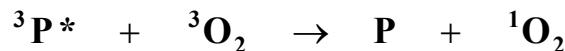


Abb. 4.10: Spektrale Änderungen während der photochemischen Reduktion von Zn(TPP) in sauerstofffreiem Toluol; 0, 15, 30, 60, 90 min Belichtungszeit bei $\lambda_{\text{irr}} > 395$ nm (200 W Hg)

Photoreaktivität konnte dann auch durch Belichten von (Tetraphenylporphyrinato)zink(II) beobachtet werden. Anregung des π -Systems des Porphyrins mit sichtbarem Licht in Toluol liefert eine allerdings sehr langsame, aber glatte Umsetzung ($\lambda_{\text{isosbestisch}} = 394$ nm, 436 nm, 534 nm und 564 nm). Führt man die Reaktion in Cyclohexen durch, ist der Ausgangskomplex ähnlich den Beobachtungen am Zr(TPP)(OBz)₂ bereits nach wenigen Minuten vollständig verbraucht. Nach der Zugabe eines halben Milliliters Dimethylformamid zur photolysierten Lösung entspricht das Absorptionsspektrum des erhaltenen Photoproduktes den in diesem Lösungsmittel aufgenommenen Literaturspektren des Zinkkomplexes des Tetraphenylphlorin-Anions [81-83]. Zusätzliche schwache Absorption bleibt im Bereich von etwa 480 und 627 nm sichtbar und kann der Bildung geringer Mengen an Porphodimethen und peripher reduziertem Chlorin zugeordnet werden. Die Zugabe von Methanol zum Photoprodukt führt zur Zunahme der Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 627$ nm, zur unter diesen Bedingungen erwarteten [81] und bereits während der Photolyse beobachteten Umlagerung zum Tetraphenylchlorinkomplex.

In einer zwischenzeitlich erschienenen Studie zur Photostabilität von Tetraarylporphyrinen konnte neben dem durch Angriff von Sauerstoff hervorgerufenem Ausbleichen der Absorptionsspektren auch Reaktivität in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet werden [84]. Vergleichbar mit den vorliegenden Ergebnissen ist diese Reaktion vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und wird für die freie Base des Tetraphenylporphyrins in Benzol ($\Phi \approx 1,2 * 10^{-5}$) deutlich langsamer als in Toluol ($\Phi = 1,8 * 10^{-4}$) beobachtet. Während für H₂TPP keine identifizierbaren Produkte entstehen, führt die Belichtung einer teilweise fluorierten freien Porphyrinbase bei ähnlicher Lösungsmittelabhängigkeit zur Bildung des Chlorins. Es wird also auch hier die Photoreduktion ohne die Gegenwart eines offensichtlichen Elektronendonors im blanken Lösungsmittel beobachtet. Wie vor allem die ähnliche Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel nahe legt, scheint es sich bei allen Systemen um den selben Prozeß zu handeln. Da er auch für freie Porphyrinbasen beobachtet wird, lassen sich jegliche intramolekularen Elektronentransferprozesse ausschließen. Die Reaktion erfolgt alleinig ligandenzentriert.

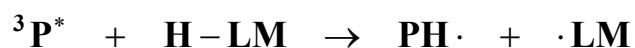
Als reaktiver angeregter Zustand von Photoredoxreaktionen der Porphyrine dient in den allermeisten Fällen der niedrigste Tripletzustand. Diese Zuordnung deckt sich mit der Beobachtung, daß sowohl nach Soret-Anregung als auch bei Anregung des Q-Bereichs identische Quantenausbeuten bestimmt werden: beide relaxieren nahezu vollständig in den T₁-Zustand. Für die Beteiligung des Triplets spricht die starke Verlangsamung der Reaktion in Gegenwart von Luftsauerstoff. Die Lösung des niedrigsten Tripletzustandes durch Sauerstoff unter Bildung von Singulett-Sauerstoff



ist für Porphyrine eine wohlbekannte Reaktion [85]. Die beobachtete "Autokatalyse" in zunächst sauerstoffhaltiger Lösung läßt sich durch ein allmähliches Abreagieren des Sauerstoffs erklären. Obwohl Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Porphyrinen und Metalloporphyrinen in mehreren Fällen beobachtet werden konnte [86], gibt es zumindest für die Reaktion der Benzoate in sauerstoffhaltigem Toluol keine Hinweise auf die Bildung von Nebenprodukten. Als weitere sauerstoffzehrende, verlangsamende Reaktion kann die Rückoxidation reduzierter Zwischenprodukte, daneben vielleicht auch das Auffangen intermediär gebildeter Radikale zu stark oxidierenden Peroxylradikalen, in Frage kommen, so

daß Triplettbesetzung für die Beobachtung einer Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Sauerstoffgehalt der Lösung nicht zwingend notwendig sein muß. Da die Reaktion im Beisein von Sauerstoff jedoch nahezu vollständig zum Erliegen kommt, der Triplettzustand in den allermeisten Fällen als reaktiver angeregter Zustand dient, scheint diese Zuordnung doch gerechtfertigt.

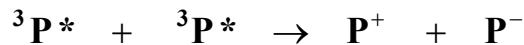
Als möglicher Reaktionsweg, der zur Bildung reduzierter Produkte führen kann, liegt die Abstraktion eines H-Atoms vom Lösungsmittel durch das triplettangeregte Porphyrin nahe. H-Abstraktion könnte in zumindest qualitativem Einklang mit der linearen freien Energie Beziehung die Abhängigkeit der beobachteten Quantenausbeute vom Lösungsmittel erklären. Die Quantenausbeute der Photoreduktion des Zr(TPP)(OBz)₂ steigt, korrelierend mit der Abnahme der Stärke der schwächsten C-H-Bindung, in der Reihe Benzol [D^0_{298K} (H-C₆H₅) = 473 kJ mol⁻¹] - Toluol [D^0_{298K} (H-CH₂C₆H₅) = 376 kJ mol⁻¹] - Cyclohexen [D^0_{298K} (H-Cyclopent-1-en-3-yl) = 344 kJ mol⁻¹]⁵. Die Abstraktion eines H-Atoms vom Lösungsmittel sollte zunächst zu einem neutralen Radikal PH· führen. Die Disproportionierung dieses Neutralradikals könnte die Bildung zweielektronenreduzierter Produkte erklären



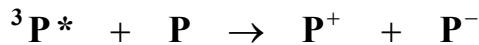
Schwierig zu verstehen ist allerdings, selbst wenn in einem Folgeschritt Protonierung auftritt, warum die Proben bei konsequenter Ausschluß von Wasser absolut lichtstabil werden. Unklar bleibt außerdem, ob das angeregte aromatische π -System zu dieser typischen Radikalreaktion, in der Photochemie der verwandten Phthalocyanine wird sie nur bei Anregung der n π^* -Bande beobachtet [87], überhaupt befähigt ist.

⁵ Die Dissoziationsenergie der allylständigen H-Atome des Cyclohexens konnten nicht aufgefunden werden, sollten aber den Werten für Cyclopenten ähnlich sein. Dissoziationsenergien aus [88]

Eine bekannte Reaktion, die zum Radikal anion führt und somit die Bildung reduzierter Porphyrinprodukte erklären kann, ist die Disproportionierung. Photochemische Disproportionierung von zwei im Triplettzustand angeregten Porphyrinen zum Radikalkation und zum Radikal anion



und teilweise bereits durch Reaktion eines triplattangeregten Porphyrins mit einem Molekül im Grundzustand

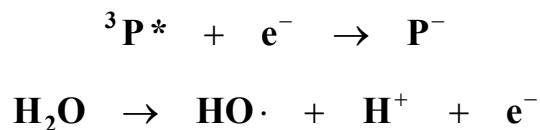


wurde in mehreren Fällen beobachtet [89]. In wasserhaltigen Proben kann Protonierung/Disproportionierung des Radikal anions zur Bildung zweielektronenreduzierter Produkte führen. Ist in Abwesenheit von Protonen die schnelle Synproportionierung der alleinige Folgeprozeß, dies wird zumindest für die Reaktion des Zn(OEP) beobachtet [90], ließe sich auf diese Weise auch die absolute Lichtstabilität in sehr trockener Lösung erklären. Offensichtlicher Schwachpunkt dieses Reaktionsweges zur Erklärung einer von der Bildung jeglicher Nebenprodukte freien Photoreduktion ist das Entstehen des stark absorbierenden und zumindest in Metallkomplexen weitgehend stabilen [91] Porphyrinkations. Vom Radikalkation des Zinktetraphenylporphyrins sind einige chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften bekannt. Es absorbiert im gesamten sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 409$ nm ($\epsilon = 1,9 * 10^5$ 1 mol⁻¹ cm⁻¹, CH₂Cl₂) und breiter Absorption zwischen 500 nm und 700 nm ($\epsilon \approx 1 * 10^4$ 1 mol⁻¹ cm⁻¹, CH₂Cl₂) [92]. Als Perchlorat ist es in festem Zustand über Jahre haltbar [93], reagiert in Lösung jedoch als schwaches Elektrophil. So führt die Reaktion in wasserhaltigem Tetrahydrofuran langsam (vollständig in 48h) zur freien Porphyrinbase H₂TPP (18%), zum ZnTPP (66%) und zu einem Bilitrien (7%) [94]. Die photochemische Disproportionierung des Zn(TPP)ClO₄ zum Porphyrin und zum Dikation wurde beobachtet [95]. Letzteres ist ein starkes Elektrophil und reagiert mit Wasser zum Hydroxyisoporphyrin [96]. Die nebenproduktfreie Reduktion könnte zwar durch schnelle Reaktion des Kations zum Porphyrin möglich sein, ist aber aufgrund dessen Reaktivität nicht zu erwarten. Gegen einen solchen Reaktionsweg spricht auch die beobachtete Solvensabhängigkeit der Reaktion. Zwar wurde in manchen Fällen eine steigende Ausbeute an

freien Radikalen mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beobachtet [89], warum sich die Quantenausbeute der hier untersuchten Reaktionen in den unpolaren Kohlenwasserstoffen so stark ändert, kann ein primärer Photodisproportionierungsschritt allerdings nicht erklären.

Nahe liegt auch die Elektronenübertragung vom Lösungsmittel, beziehungsweise von dessen Verunreinigungen. Scheinbar lichtstabile Proben könnten in Ähnlichkeit zur Photodisproportionierung durch vollständige Rückübertragung des Elektrons entstehen. Gegen das Lösungsmittel als Elektronenquelle spricht jedoch, daß die Reaktion in den unterschiedlichsten Solventien beobachtet werden kann. Neben den bereits genannten Lösungsmitteln ließ sich die Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ etwa auch in Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid mit vergleichbaren Quantenausbeuten ($\Phi > 10^{-4}$) durchführen. Daß solch unterschiedliche Reaktionspartner, vor allem aber das vollständig gesättigte Cyclohexan, als Elektronendonator in Frage kommen, scheint schwer vorstellbar. Ähnliche Überlegungen gelten auch für Lösungsmittelverunreinigungen. Obwohl sich gerade diese Möglichkeit aufgrund der sehr geringen Konzentrationen bzw. Umsätze nicht vollständig ausschließen läßt, scheint es doch unwahrscheinlich, daß in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln, bzw. verschiedenen Verbindungen geeignete reduzierende Verunreinigungen zur Verfügung stehen.

Die geradlinigste Erklärung, warum Wasser zur Beobachtung der Photoreaktion vorhanden sein muß, ist die reduktive Löschung des angeregten Tripletzustandes durch das in den Lösungsmitteln vorhandene Wasser. Obwohl Porphyrinkomplexe als Mehrelektronentransferkatalysatoren vorgeschlagen wurden [97], kommt dafür nur der energetisch ungünstige Einelektronenschritt



in Frage. Eine solche zweifellos endergonische Reaktion sollte bei erfolgtem Elektronentransfer schnelle Rückreaktionen nach sich ziehen. Permanente Produkte könnten jedoch durch einen schnellen Folgeprozeß nach dem primären Elektronentransferschritt erhalten werden und die Reaktion könnte dadurch vorangetrieben werden. In obiger Reaktionsgleichung entsteht als reaktives Produkt, von dem man vor allem schnelle,

irreversible Folgeprozesse erwarten wird, das Hydroxylradikal. Als dem Elektronentransfer folgender Reaktionsschritt könnte die Reaktion mit dem Solvens dienen und somit für die beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit der Photoreduktion verantwortlich sein. In der Tabelle 4.2 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Gasphasenreaktion des Hydroxylradikals mit den verwendeten Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur dargestellt.

	$k_{\text{OH}\cdot} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Benzol	$8,4 * 10^{11}$
Toluol	$3,6 * 10^{12}$
Cyclohexan	$4,5 * 10^{12}$
Cyclohexen	$4,1 * 10^{13}$

Tabelle 4.2: Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktion des Hydroxylradikals mit einigen der verwendeten Lösungsmittel (298 K) [98]

Wie sich den Daten entnehmen lässt, zeigt sich gute Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Hydroxylradikals mit und der beobachteten Quantenausbeute in dem jeweiligen Lösungsmittel. Dieser Folgeprozeß als Konkurrenzreaktion zu Rückreaktionen könnte demnach die Solvensabhängigkeit der Quantenausbeute der Photoreduktion verursachen.

Die reduktive Lösung des elektronisch angeregten Porphyrins durch das in den Lösungsmitteln vorhandene Wasser kann also alle experimentellen Beobachtungen erklären. Dies lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Wasser ist in allen photoreaktiven Systemen als gemeinsamer Elektronendonator vorhanden.
- Die reduktive Lösung des angeregten Porphyrins durch Wasser ist die direkteste Begründung, warum Wasser zur Beobachtung der Photoreduktion der Komplexe vorhanden sein muß, warum sehr trockene Proben nicht reagieren
- Die Reaktion des dabei gebildeten Hydroxylradikals mit dem Solvens als schneller, irreversibler Folgeschritt des Löschprozesses kann den beobachteten Einfluß des Lösungsmittels auf die Quantenausbeute der Reaktionen erklären

5. Experimenteller und meßtechnischer Teil

5.1 Materialien

Als Ausgangschemikalien zur Synthese dienten handelsübliche Präparate, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Zur Darstellung der Metallkomplexe wurde

Zr(acac)₄ (99 %, Strem Chemicals),
Hf(acac)₄ (min. 96 %, Strem Chemicals),
ZrCl₄ (99,6 % Zr, Strem Chemicals),
H₂TPP (min. 97 %, Strem Chemicals)
Phenol (p. a., Merck)
Pyridin (puriss., Fluka)
Essigsäure (p.a., Merck)
Natriumacetat (wasserfrei, p. a., Merck)
Benzoësäure (zur Synthese, Merck)
2-Methyl-benzoësäure (zur Synthese, Merck)
Phenylsäure (zur Synthese, Merck)
Benzonitril (zur Synthese, Merck)

verwendet.

Außerdem wurden eingesetzt:

Zn TPP) (Strem Chemicals)
Pb(OAc)₄ (95 %, Strem Chemicals)
Cyclohexen (zur Synthese, Merck)
Tetrabutylammoniumtribromid (purum, Fluka)
Pyridiniumdichromat (98 %, EGA Chemie)
Essigsäureanhydrid (p.a., Merck)

Ansonsten fanden Lösungsmittel zur Spektroskopie (Merck "Uvasol", Aldrich "Gold Label") Verwendung.

5.2 Synthese der Metallkomplexe

Carboxylato-Komplexe

Metalleinbau in der Phenolschmelze:

Im offenen Reagenzglas werden 500 mg (0,8 mmol) H₂TPP und 2,28 g (4,6 mmol) Zr(acac)₄ [bzw. 200 mg (0,3 mmol) H₂TPP und 500 mg (0,9 mmol) Hf(acac)₄] in 2,5 g Phenol zum Sieden erhitzt. Ist der größte Teil des Lösungsmittels entwichen, die Reaktionsmischung wird dabei sehr zähflüssig, hält man solange, aber nur noch vorsichtig am Sieden, bis sich absorptionsspektroskopisch keine freie Porphyrinbase mehr nachweisen lässt (etwa 30 min). Nach dem Erkalten löst man unter dauerndem Rühren noch vorhandenes Phenol und den allergrößten Teil des überschüssigen Metallspenders über Nacht in Natronlauge (2 mol l⁻¹). Waschen des übriggebliebenen Niederschlags mit Wasser ergibt das Rohprodukt der Metalleinführung als rotes Pulver.

Substitution der axialen Liganden und Isolierung:

Zr(TPP)(OAc)₂, Hf(TPP)(OAc)₂

200 mg des Rohprodukts aus dem Metallierungsschritt werden in 40 ml konzentrierter Essigsäure aufgenommen, die Lösung filtriert und 1 g Natriumacetat zugegeben. Nach zwei Stunden am Rückfluß kristallisiert man aus heißer Lösung mit Wasser den Acetato-Komplex als violettes kristallines Pulver.

Zr(TPP)(OAc)₂·0,3 HOAc: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 821 (M⁺, 100 %), 411 (M²⁺, < 10 %); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 9,00 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,38 (4 H, br, o-Phenyl), δ 8,12 (4 H, br, o-Phenyl), δ 7,80 (12 H, br, m-Phenyl, p-Phenyl), δ 0,74 (7 H, br, CH₃)⁶

⁶ Die Verbreiterung des Signals wurde auf den Austausch zwischen koordiniertem Acetat und Essigsäure zurückgeführt [33].

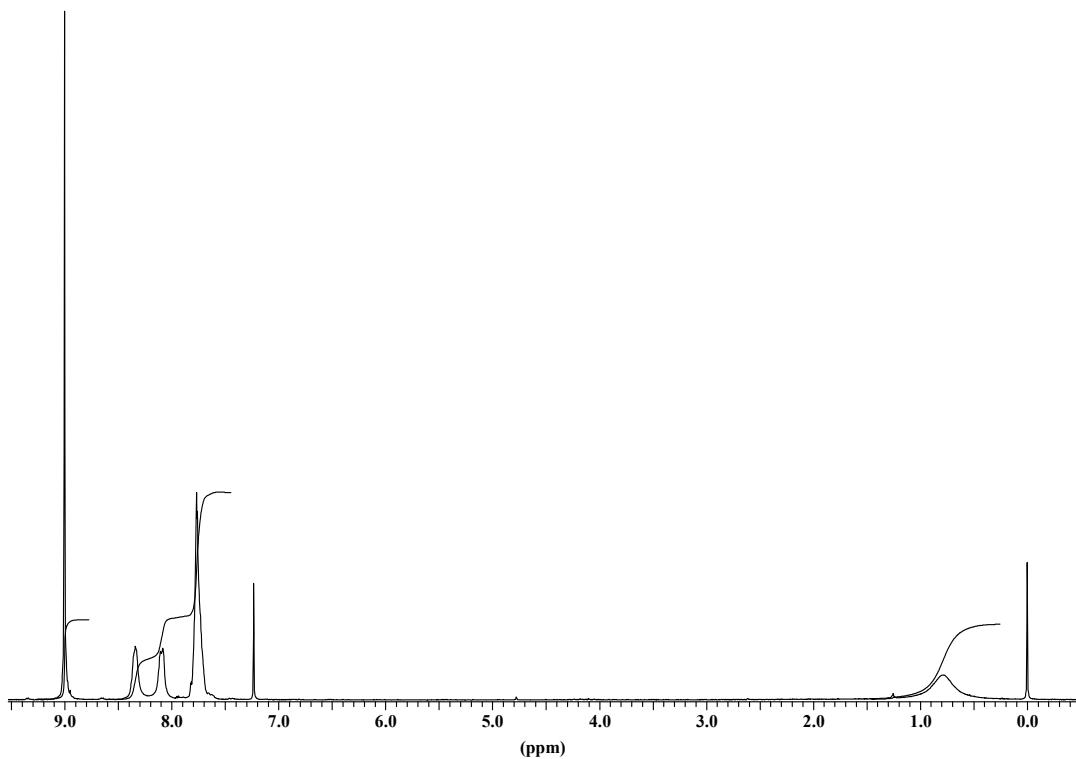


Abb. 5.1: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ (298 K, 250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm] relativ zu TMS)

$\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2 \cdot 0,6 \text{ HOAc}$: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 910 (M^+ , 100 %); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 9,00 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,34 (4 H, br, o-Phenyl), δ 8,10 (4 H, br, o-Phenyl), δ 7,76 (12 H, br, m-Phenyl, p-Phenyl), δ 0,79 (7,8 H, br, CH_3)

$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$, $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$, $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$, $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OTol})_2$

200 mg des entsprechenden Acetatokomplexes werden in 50 ml Pyridin aufgenommen, die Lösung filtriert und 3 g Carbonsäure (Benzoesäure, Phenylsäure, bzw. 2-Methyl-benzoesäure) zugegeben. Nach drei Stunden am Rückfluß kristallisiert man aus heißer Lösung mit Wasser Carboxylato-Komplexe als violette kristalline Pulver.

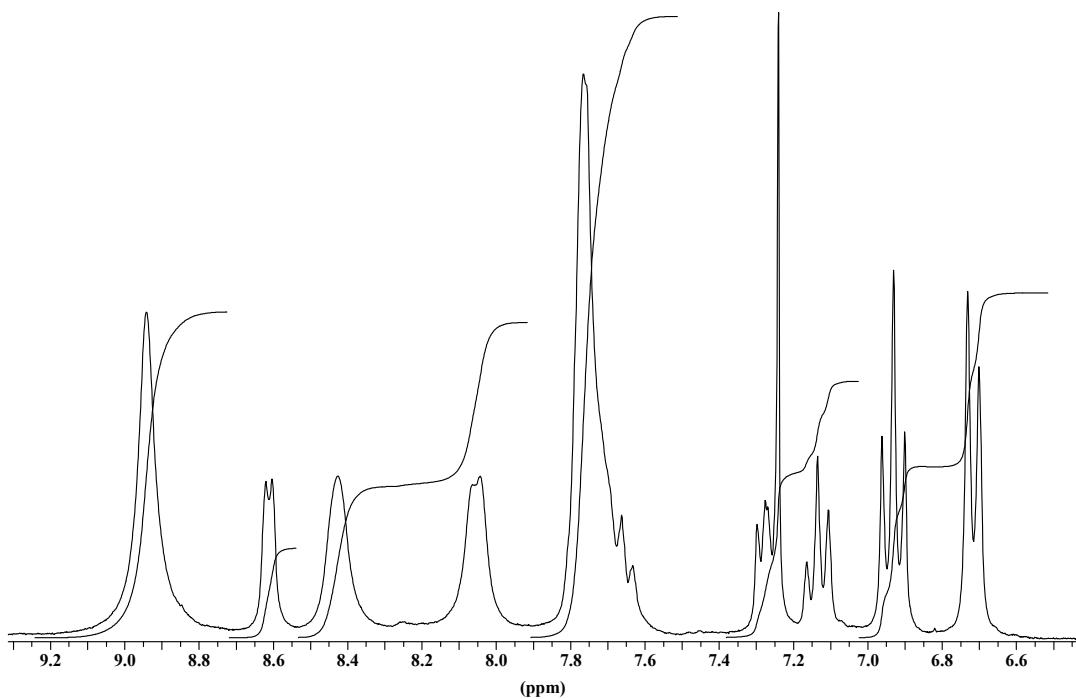


Abb. 5.2: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ (298 K, 250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm] relativ zu TMS)

$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2\cdot\text{Pyridin}$: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 944 (M^+ , 100 %), 411 (M^{2+} , < 10 %); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 8,96 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,45 (4 H, br, o-Phenyl), δ 8,07 (4 H, br, o-Phenyl), δ 7,78 (12 H, br, m-Phenyl, p-Phenyl), δ 8,63 (2 H, d, o-Pyridin), δ 7,68 (1 H, t, p-Pyridin), δ 7,30 (2 H, t, m-Pyridin), δ 7,16 (2 H, d, p-Phenyl_{axial}), δ 6,95 (4 H, t, m-Phenyl_{axial}), δ 6,73 (4 H, d, o-Phenyl_{axial})

$\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OBz})_2\cdot\text{Pyridin}$: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 1034 (M^+ , 100 %); ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 9,00 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,41 (4 H, br, o-Phenyl), δ 8,10 (4 H, br, o-Phenyl), δ 7,80 (12 H, br, m-Phenyl, p-Phenyl), δ 8,57 (2 H, d, o-Pyridin), δ 7,66 (1 H, t, p-Pyridin), δ 7,26 (2 H, t, m-Pyridin), δ 7,16 (2 H, d, p-Phenyl_{axial}), δ 6,95 (4 H, t, m-Phenyl_{axial}), δ 6,63 (4 H, d, o-Phenyl_{axial})

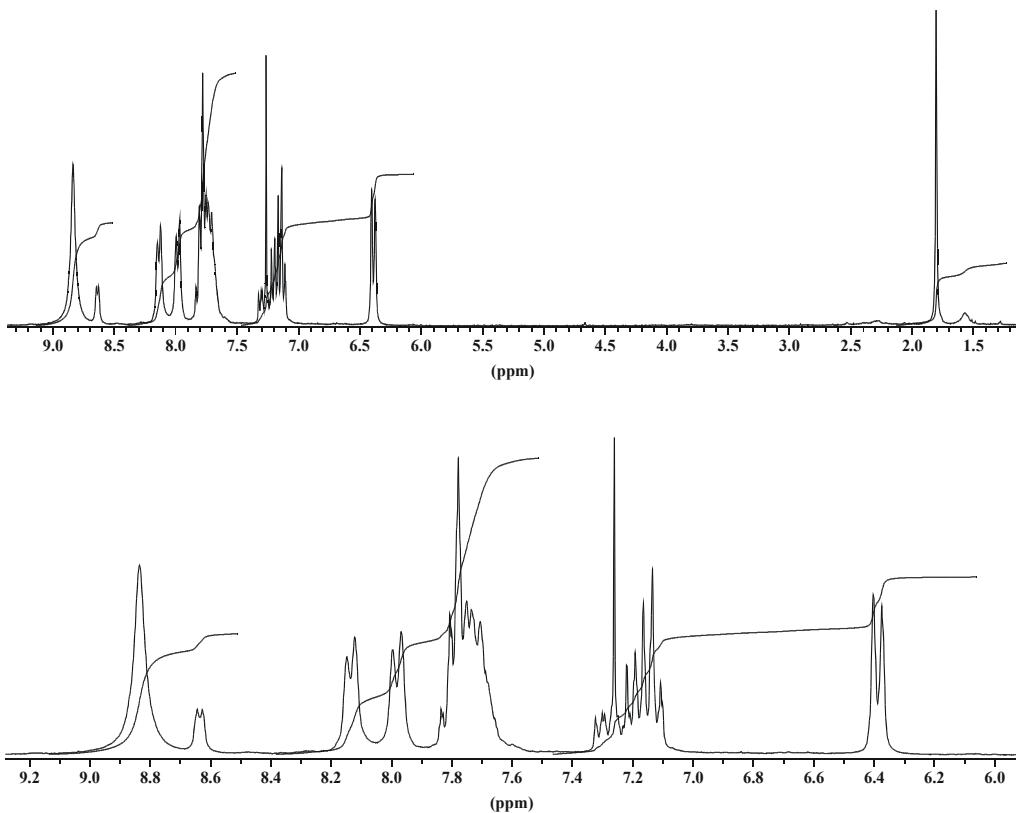


Abb. 5.3: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ (298 K, 250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm] relativ zu TMS)

$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2 \cdot 0,6$ Pyridin: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 972 (M^+ , 100 %); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 8,84 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,64 (1,2 H, d, o-Pyridin), δ 8,14 (4 H, d, o-Phenyl), δ 7,98 (4 H, d, o-Phenyl), δ 7,7 (m, m-Phenyl, p-Phenyl, p-Pyridin), δ 7,2 (m, m-Pyridin, m-Phenyl_{axial}, p-Phenyl_{axial}), δ 6,4 (4 H, d, o-Phenyl_{axial}), δ 1,8 (4 H, s, CH_2),

$\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OTol})_2$: Violettes kristallines Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 972 (M^+ , 100 %); ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9,00 (8 H, s, Pyrrol), δ 8,44 (4 H, br, o-Phenyl), δ 8,02 (4 H, br, o-Phenyl), δ 7,80 (8 H, br, m-Phenyl), δ 7,74 (4 H, br, p-Phenyl), δ 6,97 (2 H, t, p-Phenyl_{axial}), δ 6,70 (4 H, q, m-Phenyl_{axial}), δ 6,43 (2 H, d, o-Phenyl_{axial}), δ 1,55 (6 H, s, CH_3)

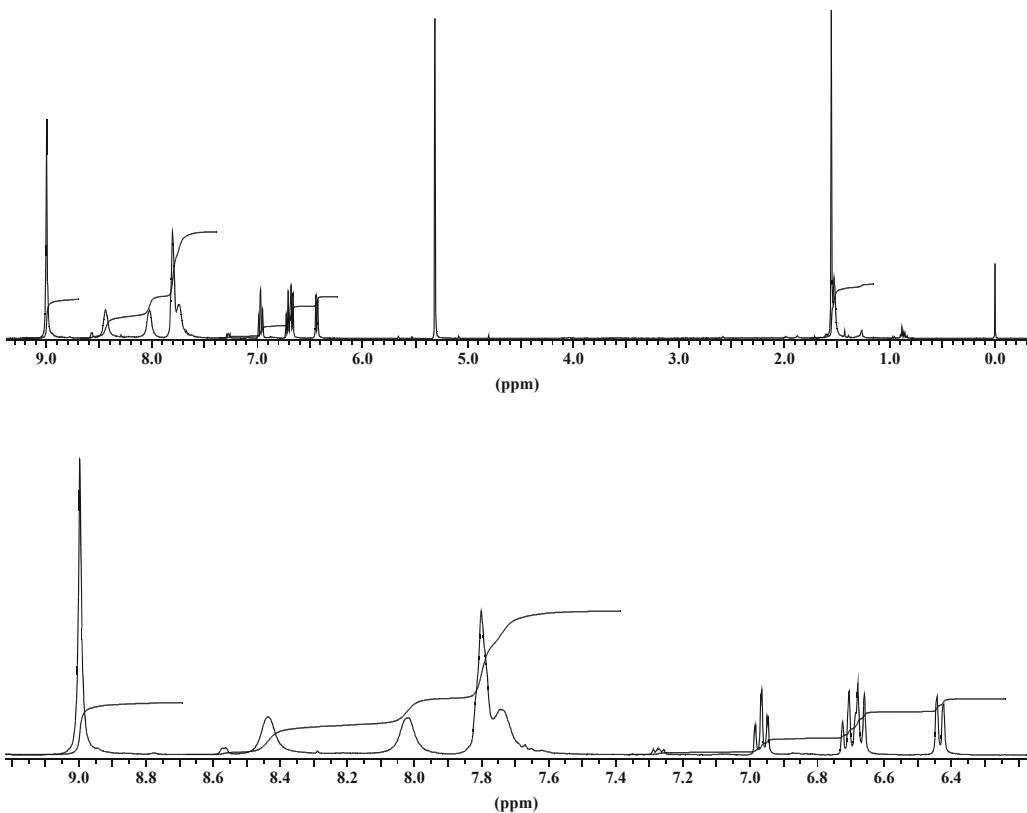


Abb. 5.4: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OTol})_2$ (298 K, 400 MHz, CD_2Cl_2 , δ [ppm] relativ zu TMS)

$[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$

200 ml über Diphosphorpentoxid aufbewahrtes Benzonitril werden im Vakuum in einen trockenen Rundkolben destilliert. Unter Argonstrom gibt man 500 mg H_2TPP (0,08 mmol) und 800 mg ZrCl_4 (3,4 mmol) zu und siedet unter Rückfluß bis sich im Abgas kein Chlorwasserstoff mehr nachweisen lässt (7-8 h). Die erkaltete Reaktionsmischung wird mehrmals gründlich mit Wasser ausgeschüttelt. Langsames Kristallisieren an Luft liefert bei Begrenzung der Ausbeute auf maximal 50 % $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ frei von Porphyrinbase H_2TPP .

$[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$: Rotes Pulver; FD-MS (Toluol): m/z 1438 (M^+ , 100 %); 719 (M^{2+} , 10 %), 1456 ($\text{M}^+ [\text{Zr}(\text{TPP})]_2\text{O}(\text{OH})_2$, < 8 %)

5.3 Spektroskopie

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit einem Kontron Uvikon 932 Zweistrahl-spektralphotometer in 1 cm Quarzküvetten.

Lumineszenzmessungen wurden an einem Hitachi 850 Fluoreszenzspektrometer, das mit einem Hamamatsu 928 Photomultiplier bestückt war, durchgeführt. Die Proben für Raumtemperaturmessungen wurden in einer dafür entwickelten Küvette durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren im Ölpumpenvakuum, Auftauen und Zugabe von sauerstofffreiem Argon bis Normaldruck von gelöstem Sauerstoff befreit. Die Aufnahme der Spektren bei 77 K erfolgte in sauerstoffhaltiger Umgebung in Quarzröhren. Die Wellenlängenabhängigkeit der Effizienz von Monochromator und Detektor wurde korrigiert. Alle Beobachtungen wurden durch Anregungsspektren bestätigt. Die Elektronenspektren des zweikernigen Komplexes $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ wurden in sauerstofffreiem, über Natrium getrocknetem Toluol aufgenommen.

Die Bestimmung absoluter Lumineszenzquantenausbeuten des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ erfolgte durch optisch verdünnte Messung [99] gegen Chininsulfat [99] ($\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz), Rhodamin 6G [100] und $\text{Zn}(\text{TPP})$ [101] ($\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz), die der restlichen Porphyrinkomplexe gegen die oben genannte Verbindung. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Zirconiumphotoproduktes wurde optisch verdünnt gegen Uranin [102] bestimmt, das Verhältnis für beide Metalle optisch dicht [99] gegeneinander abgeschätzt.

^1H -NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem 250 MHz Bruker AC 250 und einem 400 MHz Bruker ARX 400 Kernresonanzspektrometer mit Tetramethylsilan als internem Standard durchgeführt. FD-Massenspektren wurden an einem Finnigan Mat 95 erhalten.

5.4 Photochemie

Als Lichtquelle diente eine Osram HBO 200W/2. Kurzwellige Stahlung wurde durch geeignete Kantenfilter (Schott) ausgeblendet. Zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeuten fand eine 1000 W Hanovia Xe/Hg 977 B-1 Lampe mit einem Schoeffel GM 250-1 Monochromator Anwendung. Die Konzentrationsverhältnisse und die Einstellungen am Monochromator wurden so gewählt, daß trotz der scharfen Absorptionsbanden der Metalloporphyrine vollständige Absorption des Anregungslichtes gewährleistet war. Der Stoffumsatz war wegen den eingesetzten sehr stark absorbierenden Lösungen auf etwa 2% begrenzt. Mit Hilfe eines dreilinsigen Quarzkondensors wurde ein paralleler Strahlengang gewährleistet. Die eingestrahlte Lichtdichte (mW cm^{-2}) wurde mit einem pyroelektrischen Radiometer ermittelt, der mit einem RkP-345-Detektor (Laser Precision Corp.) versehen und mit Hilfe von Aktinometersubstanzen kalibriert war. Die Umrechnung der Lichtdichte in Strahlungsintensität erfolgte nach

$$I = \frac{E \cdot q \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot N_L}$$

mit I = Strahlungsintensität [Einstein s^{-1}]

E = Lichtdichte [mW cm^{-2}]

q = Bestrahlte Fläche ($2,13 \text{ cm}^2$ für die verwendete Probenhalterung)

λ = Bestrahlungswellenlänge [nm]

$h = 6,626 \cdot 10^{-31} \text{ mW s}^2$

$c = 2,998 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$

$N_L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Die photochemische Quantenausbeute errechnet sich aus der Strahlungsintensität zu

$$\phi = \frac{\Delta n}{I \cdot \Delta t}$$

mit Δn = Stoffmenge des gebildeten Photoprodukts [mol]

Δt = Belichtungsdauer [s].

5.5 Analytik

Zur Detektion von Kohlendioxid wurde ein Perkin Elmer 8500 Gaschromatograph mit gepackter Trennsäule (MS 5Å, 60-80 mesh, Länge 2 m, Durchmesser 1/8 ") und Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Die Testlösungen wurden in gasdicht verschlossenen Gefäßen für die Dampfraumanalytik photolysiert.

6. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit waren die photophysikalische Charakterisierung von und photochemische Untersuchungen an Tetraphenylporphyrinkomplexen des Zirconiums und des Hafniums.

Zur Synthese von Tetraphenylporphyrinkomplexen beider Metalle mit axialen Carboxylatliganden konnte auf die Vorarbeiten Buchlers zurückgegriffen werden. Die Einführung des Zentralmetalls ins Porphyrin wurde analog den Originalarbeiten in einer Phenolschmelze durchgeführt. Die Aufarbeitung und Isolierung der Komplexe konnte dagegen wesentlich vereinfacht werden. Daneben wurde der zweikernige Komplex $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$ durch Metallierung nach der Benzonitrilmethode dargestellt und photophysikalisch charakterisiert.

Die verwendeten Zentralmetalle besitzen in vierwertiger Form keine Valenzelektronen und haben kaum oxidierende Eigenschaften. Als Konsequenz daraus existieren keine langwelligen metallzentrierten oder CT-Übergänge. Man beobachtet deswegen ausschließlich energetisch niedrige Zustände, die aus den charakteristischen ligandenzentrierten Übergängen im Porphyrinmakrozyklus resultieren. Die Absorptionsspektren aller Verbindungen mit axialen Carboxylatliganden besitzen deswegen die typischen spektralen Eigenschaften normaler Absorptionsspektren regulärer Porphyrinkomplexe. Aufgrund der unterschiedlichen Kernladungszahl des Zirconiums ($Z = 40$) und des Hafniums ($Z = 72$) zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede im Desaktivierungsverhalten entsprechender Verbindungen. Der höhere Schweratomeffekt in den Hafniumkomplexen bewirkt eine starke Lösung der Intraligandenfluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$). Die Quantenausbeute dieses Prozesses sinkt von 0,01 für die Zirconiumverbindungen bei den Hafniumkomplexen auf 0,001. Bei konsequenter Ausschluß von Sauerstoff zeigt sich im Lumineszenzspektrum des $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ bereits bei Raumtemperatur eine weitere langwellige Bande ($\phi = 8 * 10^{-5}$). Diese konnte, da sie durch Zugabe von Luftsauerstoff vollständig gelöscht wird, als Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$) charakterisiert werden. Diese nach bestem Wissen erste Beobachtung von Raumtemperaturphosphoreszenz bei regulären diamagnetischen Porphyrinkomplexen ließ sich dann auch am Komplex $\text{Th}(\text{TPP})(\text{acac})_2$ beobachten [104]. Daß sie aufgrund höherer Kernladungszahl ($Z = 92$) hier bereits mit einer Quantenausbeute von $2 * 10^{-3}$ auftritt, bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung.

Sowohl $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ als auch $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ fluoreszieren aus dem zweiten angeregten Singulettzustand ($\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz) mit einer allerdings niedrigen Quantenausbeute von $2 * 10^{-4}$. Interessanterweise luminesziert die Hafniumverbindung bei Raumtemperatur also aus allen drei langwelligen nach Anregung besetzten Zuständen.

Bei Temperaturerniedrigung auf 77 K zeigen beide Verbindungen zusätzlich zur Fluoreszenz gut beobachtbare Phosphoreszenz.

Vom monomeren Komplex $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ abweichende photophysikalische Eigenschaften besitzt der zweikernige Komplex $[\text{Zr}(\text{TPP})\text{O}]_2$. Dieses abweichende Verhalten lässt sich hauptsächlich auf Exzitonenkopplung zwischen den beiden im Molekül vorhandenen Porphyrinchromophoren zurückführen und beinhaltet insbesondere eine verbreiterte und blauverschobene Soret-Bande, das Fehlen von $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz und nur wenig intensive $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Fluoreszenz.

Völlig überraschende Ergebnisse und, obwohl Porphyrine und Metalloporphyrine im Hinblick auf ihre photochemischen Eigenschaften als mit am gründlichsten untersuchte Systeme betrachtet werden können, ohne jeglichen Hinweis in der Literatur brachten die photochemischen Untersuchungen an den Komplexen. Während sich die Acetatokomplexe $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ und $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OAc})_2$ als nahezu vollständig lichtstabil erwiesen, zeigte die Verbindung $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{PhOAc})_2$ bereits bei langwelliger Anregung des π -Systems des Porphyrinliganden entgegen allen bisherigen Beobachtungen an regulären Metalloporphyrinen - gerade die nahezu grenzenlose Lichtstabilität in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner wird häufig als eine der herausragenden photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse hervorgehoben - eine schnelle Photoreaktion. Gänzlich frei von Nebenprodukten ließ sich diese Reaktion durch Verwendung von $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ und $\text{Hf}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ erhalten.

Das gebildete Photoprodukt konnte als Porphodimethenkomplex, also ein zweielektronenreduziertes Porphyrinprodukt, identifiziert werden. Beim Porphodimethenliganden handelt es sich um ein aus zwei Dipyrrin-Einheiten aufgebautes und konformativ relativ flexibles Molekül. Die damit verbundenen komplexen photophysikalischen Eigenschaften wurden kurz diskutiert.

Die beobachtete Photoreaktion wurde im Detail untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Quantenausbeute für den Prozeß durch eine Reihe von Faktoren empfindlich beeinflußt werden kann. Neben dem Einfluß der axialen Liganden auf die Photoreaktivität der Verbindungen

führte die Anwesenheit von Sauerstoff in den Probelösungen zu starker Verlangsamung der Reaktion. Auswirkungen auf die Reaktivität zeigte auch das Lösungsmittel. Eine Zunahme der Effizienz der Reaktion des $\text{Zr}(\text{TPP})(\text{OBz})_2$ konnte in der Reihe Benzol ($\phi_{\text{Rkt}} = 1 * 10^{-3}$) - Toluol ($\phi_{\text{Rkt}} = 3 * 10^{-3}$) - Cyclohexen beobachtet werden. Durch die Verwendung von Cyclohexen konnte eine sprunghafte Beschleunigung etwa um den Faktor zehn erreicht werden. Die Quantenausbeute liegt hier somit bereits im unteren Prozentbereich. Durch sorgfältige Trocknung der Lösungsmittel über Natrium, bzw. flüssiger Natrium/Kalium-Legierung ließen sich vollständig lichtstabile Proben erhalten.

Die glatte Photoreduktion zu zweielektronenreduzierten Verbindungen bei ähnlicher Lösungsmittelabhängigkeit konnte dann auch für $\text{Zn}(\text{TPP})$ beobachtet werden. In einer Studie zur Photostabilität von Porphyrinen wurde sie zwischenzeitlich auch für eine partiell fluorierte Porphyrinbase publiziert.

Die zunächst in Betracht gezogene intramolekulare Ladungsübertragung auf den Porphyrinliganden unter Beteiligung axialer Liganden ließ sich nicht bestätigen, vielmehr kann nur ein vollständig ligandenzentrierter Prozeß in Frage kommen. Mehrere Reaktionswege wurden hierzu ausführlich diskutiert. Während einige denkbare Möglichkeiten, wie etwa die Abstraktion eines H-Atoms vom Solvens, die Elektronenübertragung vom Lösungsmittel oder die durch Photodisproportionierung eingeleitete Reduktion des Tetrapyrrolrings die experimentellen Befunde nicht erklären können, ist die reduktive Löschung des Porphyrinchromophors durch das in den Lösungsmitteln enthaltene Wasser als photochemischer Primärschritt mit allen Beobachtungen vollständig vereinbar. Dieser Reaktionsweg ist die geradlinigste Erklärung, warum Wasser zur Beobachtung der Reaktion vorhanden sein muß, warum sehr trockene Proben nicht reagieren. Es ist als gemeinsamer Elektronendonator in allen Lösungsmitteln vorhanden. Die Reaktion des dabei gebildeten Hydroxylradikals mit dem Solvens als schneller, dem Elektronentransfer folgender Konkurrenzprozeß zu Rückreaktionen kann die gefundene Lösungsmittelabhängigkeit der Photoreduktion verursachen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, New York, 1970
- [2] A. W. Adamson, P. D. Fleischauer (Hrsg.), Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley, New York, 1975
- [3] H. Hennig, D. Rehorek, Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen, Teubner, Stuttgart, 1988
H. Hennig, Coord. Chem. Rev. 182, 1999, 101-123
J.-M. Lehn, R. Ziessel, J. Organomet. Chem. 382, 1990, 157-173
W. Leitner, Angew. Chem. 107, 1995, 2391-2405
- [4] J. Seto, S. Tamura, N. Asai, N. Kishii, Y. Kijima, N. Matsuzawa, Pure Appl. Chem. 68, 1996, 1429-1434
K. Tokumaru, J. Porphyrins Phthalocyanines 5, 2001, 77-86
- [5] A. Hirth, U. Michelsen, D. Wöhrle, Chem. unserer Zeit 33, 1999, 84-94
- [6] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Coord. Chem. Rev. 77, 1998, 347-414
- [7] A. Vogler, H. Kunkely, Coord. Chem. Rev. 177, 1998, 81-96
- [8] ForschungsVerbund Sonnenenergie (Hrsg.), Sonne - Die Energie des 21. Jahrhunderts; Strategien zur Kostensenkung von Solarzellen, Berlin, 2000
- [9] A. Vogler, A. Paukner, H. Kunkely, Coord. Chem. Rev. 97, 1990, 285-297
A. Vogler, H. Nikol, Pure Appl. Chem. 64, 1992, 1311-1317
K. Oldenburg, A. Vogler, Z. Naturforsch. B48, 1993, 1519-1523
K. Oldenburg, A. Vogler, I. Midkó, O. Horváth, Inorg. Chim. Acta 248, 1996, 107-110
K. Oldenburg, A. Vogler, O. Horváth, Inorg. Chim. Acta 257, 1997, 149-151
H. Kunkely, A. Vogler, Z. Naturforsch. B53, 1998, 1180-1182
- [10] A. Vogler, H. Kunkely, Inorg. Chem. 23, 1984, 1360-1363
- [11] A. E. Shilov, Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions. N₂ Fixation in Solution, Activation and Oxidation of Alkanes, Chemical Models of Photosynthesis, CRC Press, Boca Raton, 1997
- [12] F. Tuczek, N. Lehnert, Angew. Chem 110, 1998, 2780-2782
- [13] M. Gouterman, L. K. Hanson, G-E. Khalil, J. W. Buchler, K. Rohbock, D. Dolphin, J. Am. Chem. Soc. 97, 1974, 3142-3149
- [14] H. Brand, J. Arnold, Angew. Chem. 106, 1994, 119-121

- [15] H.-J. Kim, S. Jung, Y.-M. Jeon, D. Whang, K. Kim, *Chem. Commun.*, 1997, 2201-2202
- [16] K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Chem. Lett.*, 1992, 1173-1176
- [17] M. Gouterman in: D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1978, Bd. III, 1-165
- [18] T. Klapötke, I. Tarnieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, 1994, 74
- [19] H. Brand, J. Arnold, *Coord. Chem. Rev.* 140, 1995, 137-168
- [20] W. R. Scheidt in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000, Bd. 3, 49-112
- [21] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Acta Cryst.*, C51, 1995, 195-196
- [22] J. L. Huhmann, N. P. Rath, J. Y. Corey, *Acta Cryst.*, C52, 1996, 2486-2488
- [23] H. Stoppa, Dissertation, RWTH Aachen, 1976
- [24] J. W. Buchler in: K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975, 157-232
- [25] J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* 745, 1971, 135-151
- [26] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1972, 1073
- [27] J. W. Buchler, M. Folz, H. Habets, J. van Kaam, K. Rohbock, *Chem. Ber.* 109, 1976, 1477-1485
- [28] J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 1177-1188
- [29] S. Ryu, D. Whang, H.-J. Kim, K. Kim, M. Yoshida, K. Hashimoto, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 36, 1997, 4607-4609
- [30] H.-J. Kim, D. Whang, Y. Do, K. Kim, *Chem. Lett.* 1993 807-810
S. Ryu, J. Kim, H. Yeo, K. Kim, *Inorg. Chim. Acta* 228, 1995, 233-236
J. P. Collman, R. Boulatov, G. B. Jameson, V. Narang, *Inorg. Chem.* 41, 2002, 416-420
- [31] D. Afzal, R. Baughman, A. James, M. Westermeyer, *Supramol. Chem.* 6, 1996, 395-399
- [32] J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young Jr., L. K. Woo, *Inorg. Chem.* 39, 2000, 2344-2351
- [33] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, C. F. Campana, *J. Organomet. Chem.* 513, 1996, 17-26

- [34] H. Brand, J. Arnold, *Organometallics* 12, 1993, 3655-3665
- [35] M. Eberle, *Dissertation*, TH Darmstadt, 1996
- [36] K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Tetrahedron Lett.* 33, 1992, 1077-1080
- [37] H. Brand, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, 2266-2267
H.-J. Kim, D. Whang, K. Kim, Y. Do, *Inorg. Chem.* 32, 1993, 360-362
J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young Jr., L. K. Woo, *Inorg. Chem.* 38, 1999, 3814-3824
- [38] J. W. Buchler, M. Eberle, *Chem. Ber.* 128, 1995, 1131-1133
- [39] B. D. Berezin, T. N. Lomova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 26, 1981, 203-207
- [40] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6, 1961, 138-163
- [41] M. Gouterman, G. H. Wagnière, *J. Mol. Spectrosc.* 11, 1963, 108-127
- [42] R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* 30, 1991, 1259-1264
- [43] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* 19, 1980, 386-391
- [44] R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* 30, 1991, 1259-1264 und dort zitierte Literatur
- [45] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 82, 1985, 1779-1787
- [46] Y. J. Aronowitz, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 64, 1977, 267
- [47] H. Kobayashi, Y. Kaizu, *ACS Symp. Ser.* 321, 1986 (Porphyrins: Excited States and Dynamics), 105-117
- [48] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, 1992, 402-409
- [49] H. G. O. Becker (Hrsg.), *Einführung in die Photochemie*, Thieme, Stuttgart, New York, 1983
- [50] G. G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, *J. Chem. Phys.* 108, 1998, 385-388
- [51] N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 4001-4004
- [52] M. Gouterman, D. Holten, E. Lieberman, *Chem. Phys.* 25, 1977, 139-153
- [53] A. Hariman, A. D. Osborne, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79, 1983, 765-772

- [54] Y. Kaizu, N. Misu, K. Tsuji, Y. Kaneko, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1985, 103-108
- [55] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, J. Chem. Phys. 82, 1985, 1779-1787
- [56] T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, P. Maillard, M. Momenteau, J.-M. Lopez-Castillo, J.-P. Jay-Gerin, J. Phys. Chem. 96, 1992, 1073-1082
- [57] J. M. Ribó, J. M. Bofill, J. Crusats, R. Rubires, Chem. Eur. J., 7, 2001, 2733-2737
- [58] R. Rubires, J.-A. Farrera, J. M. Ribó, Chem. Eur. J., 7, 2001, 436-446
- [59] T. H. Tran-Thi, A. Dormond, R. Guilard, J. Phys. Chem. 96, 1992, 3139-3145
- [60] W. Schober, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1995
- [61] C. J. Medforth in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego, 2000, Bd. 5, 1-80
- [62] J. Sima, Struct. Bonding 84, 1995, 135-193
- [63] F. R. Hopf, D. G. Whitten in: K. M. Smith (Hrsg.), Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1975, 667-695
- [64] H. Scheer in: D. Dolphin (Hrsg.), The Porphyrins, Academic Press, New York, 1978, Bd. 2, 1-37
- [65] F. R. Hopf, D. G. Whitten in: D. Dolphin (Hrsg.), The Porphyrins, Academic Press, New York, 1978, Bd. 2, 161-190
- [66] K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes, Academic Press, London, 1992, 462-473
- [67] K. Kalyanasundaram, J. Photochem. Photobiol. A42, 1988, 87-109
- [68] K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes, Academic Press, London, 1992, 428-430
- [69] N. Re, L. Bonomo, C. Da Silva, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, Chem. Eur. J. 7, 2001, 2536-2546
- [70] J. W. Buchler, L. Puppe, Liebigs Ann. Chem., 1974, 1046-1062
- [71] C. Da Silva, L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, Chem. Eur. J. 6, 2000, 4518-4531
- [72] M. W. Renner, J. W. Buchler, J. Phys. Chem. 99, 1995, 8045-8049 und dort zitierte Literatur

- [73] H. Falk, The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments, Springer, Wien, New York, 1989
- [74] H. Falk, O. Hofer, Monatsh. Chem. 106, 1975, 115-120
- [75] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. 11, 1965, 371-392
M. Kasha, Radiat. Res. 20, 1963, 55-71 und dort zitierte Literatur
- [76] R. V. Person, B. R. Peterson, D. A. Lightner, J. Am. Chem. Soc. 116, 1994, 42-59
- [77] J-M. Benech, L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, Angew. Chem. 1999, 111, 2107- 2109
- [78] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, Pure. Appl. Chem. 68, 1996, 1373-1380
- [79] H. Falk, F. Neufingerl, Monatsh. Chem. 110, 1979, 987-1001
- [80] P. Hanson, J. R. L. Smith, V. A. Osborne, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 2653-2658
B. C. Gilbert, G. R. Hodges, J. R. L. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, J. Mol. Catal. A: Chem., 1997, 117, 249-257
B. C. Gilbert, G. R. Hodges, J. R. L. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1996, 519-524
B. C. Gilbert, J. R. L. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1996, 511-518
B. C. Gilbert, J. R. L. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1993, 2033-2037
- [81] G. L. Gloss, L. E. Gloss, J. Am. Chem. Soc., 85, 1963, 818-819
- [82] J. G. Lanese, G. S. Wilson, J. Electrochem. Soc., 119, 1972, 1039-1043
- [83] G. Balducci, G. Chottard, C. Geutin, D. Lexa, J-M. Savéant, Inorg. Chem., 33, 1994, 1972-1978
- [84] J. A. S. Cavaleiro, H. Görner, P. S. S. Lacerda, J. G. MacDonald, G. Mark, M. G. P. M. S. Neves, R. S. Nohr, H. P. Schuchmann, C. v. Sonntag, A. C. Tomé, J. Photochem. Photobiol. A 144, 2001, 131-140
- [85] K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes, Academic Press, London, 1992, 473-478
- [86] K. M. Smith, S. B. Brown, R. F. Troxler, J.-J. Lai, Photochem. Photobiol., 36, 1982, 147
J. A. S. Cavaleiro, M. J. E. Hewlins, A. H. Jackson, G. P. M. S. Neves, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 142
J. A. S. Cavaleiro, G. P. M. S. Neves, M. J. E. Hewlins, A. H. Jackson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1990, 1937
A. M. S. Silva, G. P. M. S. Neves, R. R. L. Martins, J. A. S. Cavaleiro, T. Boschi, P. Tagliatesta, J. Porphyrins Phthalocyan. 2, 1998, 45

- [87] G. Ferraudi, J. Granifo, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1206-1210 und dort zitierte Literatur
T. M. McCleskey, C. J. Burns, W. Tumas, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5924-5925
- [88] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2000-2001, Boca Rato
- [89] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, 1992, 413-415 und dort zitierte Literatur
- [90] S. G. Ballard, D. C. Mauzerall, *J. Chem. Phys.* 72, 1980, 933-947
- [91] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. Le Mest, *New J. Chem.* 1998, 823-830
- [92] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1970, 3451-3459
- [93] D. Dolphin, Z. Muljiani, K. Rousseau, D. C. Borg, J. Fajer, R. H. Felton, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 206, 1973, 177-198
- [94] H. J. Shine, A. G. Padilla, S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 44, 1979, 4069-4075
- [95] W. Potter, R. N. Young, G. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1980, 2471-2473
- [96] D. Dolphin, R. H. Felton, D. C. Borg, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1970, 740
- [97] G. Knör, *Coord. Chem. Rev.* 171, 1998, 61-70
- [98] G. A. Bakken, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 39, 1999, 1064-1075 und dort zitierte Literatur
- [99] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* 75, 1971, 991-1024
- [100] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 76, 1980, 1978-1985
- [101] D. J. Quimby, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1975, 5111-5117
- [102] C. A. Heller, R. A. Henry, B. A. McLaughlin, D. A. Bliss, *J. Chem. Eng. Data* 19, 1974, 214-219
- [103] O. Bilsel, J. Rodriguez, S. N. Milam, P. A. Gorlin, G. S. Girolami, K. S. Suslick, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, 6528-6538
- [104] G. Knör, A. Strasser, *Inorg. Chem. Commun.* 5, 2002, 993-995

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbst, und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Regensburg im April 2003

Andreas Straßer