

- [14] Elektronentransferrate  $k = 1/\tau_s \cdot (\Phi_s/\Phi_s - 1)$ . Fluoreszierende Verunreinigungen (z. B. Reste von **4**) von  $\leq 1\%$  in **5** können zur Zeit noch nicht ausgeschlossen werden. Die tatsächliche Transferrate könnte deshalb deutlich größer sein als  $2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .
- [15] Die Freie Enthalpie des Elektronentransfers  $\Delta G^0$  ist gegeben durch  $\Delta G^0 = E_{ox} - E_{red} - e^2/d\epsilon - \Delta E_{00}$ . In diesem Fall ist das Oxidationspotential des Donors (Acenaphthen)  $E_{ox} \approx 1.35 \text{ V}$  [16], das Reduktionspotential des Acceptors  $E_{red} \approx -1.70 \text{ V}$  [3], die Anregungsenergie des Acceptors  $\Delta E_{00} = 3.85 \text{ eV}$  (aus dem Absorptionsspektrum) sowie für die Coulomb-Energie des entstehenden Ionenpaares der Ionenabstand  $d = 6 \text{ \AA}$  und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (Methanol)  $\epsilon = 32$ . Das ergibt  $\Delta G^0 \approx -0.9 \text{ eV}$ .
- [16] A. J. Bard, L. Lund: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. XI, Marcel Dekker, New York 1978.

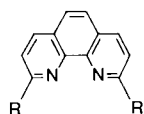
## Effiziente photoinduzierte intramolekulare Energieübertragung in einem gewinkelten Bis(porphyrin)-System\*\*

Von Sylvie Chardon-Noblat, Jean-Pierre Sauvage\* und Paul Mathis

Multifunktionelle Moleküle, die intramolekular Elektronen oder Energie übertragen können, sind sowohl für den Umgang mit und die Übertragung von Signalen auf molekularem Niveau<sup>[1]</sup> als auch für das Verständnis der Funktionsweise von Chromophoren in natürlichen Photosynthesystemen<sup>[2]</sup> von entscheidender Bedeutung. Als Modelle für den ersten Schritt der Photosynthese, die Ladungstrennung, wurden zahlreiche Verbindungen synthetisiert und untersucht, in denen eine Porphyrineinheit mit einem Elektronenacceptor verknüpft ist<sup>[3]</sup>. Eine vielversprechende Erweiterung dieses Schemas wurde in einem Dreiersystem aus Elektronendonator, Porphyrin und Elektronenacceptor gefunden<sup>[4]</sup>. Außer der Ladungsübertragung sind aber auch Energieübertragung und -transport in der Photosynthese von großer Bedeutung.

In kovalent verknüpften, aber dennoch hochflexiblen Bis(porphyrin)-Systemen wurde eine intramolekulare Singulett-Energie-Übertragung bereits beobachtet<sup>[5]</sup>. Kürzlich beschrieben wir ein starres, über eine 1,10-Phenanthrolin-Einheit verknüpftes, gewinkeltes Bis(porphyrin)-System<sup>[6]</sup>, das geometrisch stark dem Reaktionszentrum photosynthetisierender Bakterien ähnelt<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun über eine einfache Synthese des Bis(porphyrin)-Systems **5** und über dessen intramolekulare Energieübertragungseigenschaften.

**1** entsteht aus 4-Lithiotoluol und 1,10-Phenanthrolin in 65% Ausbeute<sup>[6]</sup>. Die Bromierung von **1** mit *N*-Bromsuccinimid (3 Äquivalente) in siedendem Benzol unter Lichteinwirkung ( $\lambda > 320 \text{ nm}$ ; 30 min) lieferte **2**, das nach Filtration, Waschen mit Wasser und Entfernen des Lösungsmittels mit NaOH in siedender Propionsäure behandelt wurde. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung (Silicagel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ ) erhielten wir **3** als gelbe, glasartige Masse in 20% Ausbeute bezogen auf **1**.

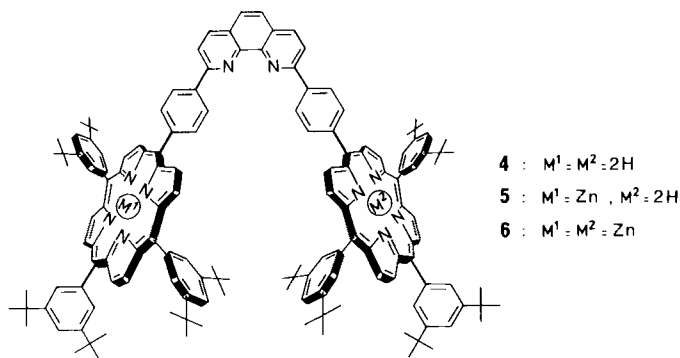


- 1**: R =  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$   
**2**: R =  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHBr}_2$   
**3**: R =  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$

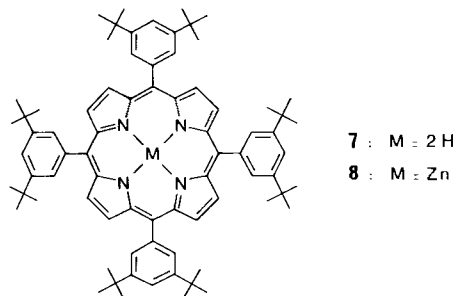
[\*] Prof. Dr. J.-P. Sauvage, S. Chardon-Noblat  
 Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, Institut de Chimie  
 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)  
 Dr. P. Mathis  
 Service Biophysique, C.E.N. de Saclay  
 F-91198 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom C.N.R.S. gefördert.

**3** ließ man 16 h mit Pyrrol und 3,5-Di-*tert*-butyl-benzaldehyd (1:16:15) in siedender Propionsäure reagieren. Nach Aufarbeitung, wiederholter chromatographischer Reinigung (Silicagel; Hexan/Toluol) und Umkristallisation aus Benzol/Ethanol erhielten wir in 2.6% Ausbeute **4** als purpurfarbenen Feststoff. Daneben isolierten wir **7** in 16% Ausbeute.



**4** wurde 1.5 h mit 1.1 Äquivalenten Zinkacetat in siedendem Methanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/3) behandelt. Nach Chromatographie (Aluminiumoxid;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan) erhielten wir die Verbindungen **4**, **5** und **6** in 20, 35 bzw. 20% Ausbeute.



Um festzustellen, ob in **5** eine photoinduzierte intramolekulare Elektronenübertragung abläuft, bestimmten wir die elektrochemischen Eigenschaften sowohl dieser Verbindung als auch von **4**, **6** und den Porphyrinen **7** und **8**, die den Untereinheiten von **5** ähneln (Tabelle 1).

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften der Porphyrinverbindungen **4–8** [a].

Verbindung	$E^\circ$ (Oxidation)			$E^\circ$ (Reduktion)	
	–1e	–2e	–3e	+1e	+2e
<b>4</b>	1.04	1.38		–1.20	
<b>5</b>	0.80	1.01	1.14	–1.20	< –1.5
<b>6</b>	0.82	1.17		< –1.5	
<b>7</b>	1.01			–1.24	
<b>8</b>	0.62	0.91		< –1.5	

[a] Cyclovoltammetrie von  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  (**4–6**) oder  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  Lösungen (**7** und **8**) in entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Pt-Draht; aufeinanderfolgende Redoxpotentiale reversibler Paare in V vs. SCE mit  $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Brücke;  $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  als Hilfselektrolyt; Scan-Geschwindigkeit  $80 \text{ mV s}^{-1}$ .

Die Absorptionsspektren von **4**, **5** und **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  weisen jeweils eine relativ scharfe Soret-Bande auf ( $\lambda = 421.5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  für **5**). Die Spektren entsprechen sehr genau denen von **7**, **7** + **8** (Daten hier nicht angegeben). Dies zeigt, daß die beiden Porphyrineinheiten in **4–6** im Gegensatz zu denen in *Tabushis* gibelartigem System<sup>[8]</sup>

nicht oder nur wenig gekoppelt sind. Über den Zusammenhang zwischen Geometrie und Wechselwirkung der Chromophore von flachen, verdrillten und giebelartigen Bis-(porphyrin)-Systemen wurde kürzlich berichtet<sup>[9, 10]</sup>. In den giebelartigen Molekülen scheint im Gegensatz zu den hier beschriebenen eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu existieren. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die größeren Abstände der Kanten (ca. 9 Å) und Zentren (ca. 13 Å) der beiden Porphyrineinheiten von **5** im Vergleich zu denen der giebelartigen Bis(porphyrin)-Systeme<sup>[8, 9]</sup> zurückzuführen.

Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum ist das Emissionsspektrum des gemischten „Dimers“ **5** nicht als Summe der Spektren der „Monomere“ zu beschreiben (Tabelle 2).

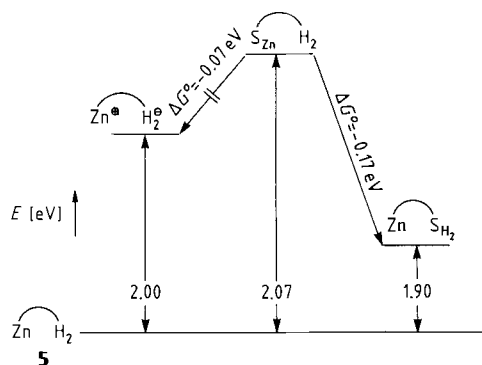
Tabelle 2. Emissionsdaten der Porphyrinverbindungen **4–8** [a].

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (Emission, relative Intensitäten in Klammern) [nm]
<b>4</b>	— 654 (120) 720 (30)
<b>5</b>	— 654 (180) 718 (30)
<b>6</b>	603 (40) 653 (30) —
<b>7</b>	— 654 (100) 718 (30)
<b>8</b>	600(70) 651 (60) —

[a] Emissionsspektren bei Raumtemperatur in entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $2 \times 10^{-6}$  M Lösungen; Anregungswellenlänge 550 nm.

Die Emission aus dem angeregten Singulett-Zustand des Zink-haltigen Porphyrinteils (600 nm) ist in **5** vollständig gelöscht, während die des metallfreien Teils stärker als im „Monomer“ ist: Die Emissionsbande bei 654 nm ist in **5** 1.8mal intensiver als in **7**. Es hat also eine effiziente Energieübertragung zwischen dem Zink-haltigen (Singulett-Energie-Donor) und dem metallfreien Porphyrinteil (Singulett-Energie-Acceptor) stattgefunden. Unabhängig davon, welche Porphyrineinheit man anregt, wird immer der Singulett-Zustand der metallfreien Einheit erhalten. Das Emissionsspektrum eines Gemisches von **7** und **8** entspricht dagegen fast genau der Summe der Teilspektren.

Die effiziente photoinduzierte intramolekulare Energieübertragung in **5** läßt sich mit der energetischen Abfolge der Singulett-Zustände der Einzelkomponenten erklären (Schema 1). Die  $\Delta G^0$ -Werte und die Lagen der Energieniveaus



Schema 1. Energieübertragung in elektronisch angeregtem **5**. Zn = Zn-haltiger Porphyrinteil, H<sub>2</sub> = metallfreier Porphyrinteil, S = angeregter Singulett-Zustand.

wurden aus den elektrochemischen Daten (Tabelle 1) und den Emissionsdaten (Tabelle 2) berechnet. Die Triebkraft für die Elektronenübertragung ist mit 0.07 eV offensichtlich viel geringer als die für die Energieübertragung (0.17 eV).

Nach Anregung von **5**, **7** und **8** ( $10^{-4}$  M in entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur) mit einem 20-ps-Laserpuls bei 530 nm wurde die Transienten-Absorption bei 820 nm (Triplet-Absorption, vgl.<sup>[11]</sup>), mit einer bereits beschriebenen Apparatur<sup>[12]</sup> bestimmt. Gleichzeitig wurden zeitaufgelöst Emissionsspektren gemessen.

In **5** ist die Emission von **8** bei 600 nm vollständig gelöscht, während diejenige von **7** bei 660 nm stärker geworden ist. Die Geschwindigkeiten der Besetzung des Triplet-Zustandes ( $10^8 \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur in entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und der Desaktivierung des Singulett-Zustandes des metallfreien Teils sind etwa gleich. Weiterhin sind die Quantenausbeuten der Emission bei 660 nm und der Besetzung des Triplet-Zustandes (Absorption bei 820 nm) bei **5** etwa doppelt so groß wie bei **7**, was die mit konventioneller Emissionsspektroskopie erhaltenen Daten in Tabelle 2 bestätigt. Für eine licht-induzierte Elektronenübertragung fanden sich keine Hinweise. Diese Befunde sind in Einklang mit der postulierten effizienten Singulett-Energie-Übertragung vom Zink-haltigen auf den metallfreien Porphyrinteil.

Die hier vorgestellte Energieübertragung in einem gewinkelten Bis(porphyrin)-System könnte auch im Reaktionszentrum photosynthetisierender Bakterien ablaufen. Energieübertragung vom speziellen Paar auf das isolierte Bacteriochlorophyll gefolgt von Elektronenübertragung oder die umgekehrte Reihenfolge sind denkbar<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 17. November 1988 [Z 3055]

CAS-Registry-Nummern:

1: 116287-98-0 / 2: 120085-98-5 / 3: 120085-99-6 / 4: 120086-00-2 / 5: 120086-01-3 / 6: 120086-02-4 / 7: 89372-90-7 / 8: 116123-17-2 / Pyrrol: 109-97-7 / 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd: 17610-00-3

- [1] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 281.
- [2] S. F. Fischer, P. O. J. Scherer, *Chem. Phys.* 115 (1987) 151; R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 471; A. Ogrodnik, N. Remy-Richter, M. E. Michel-Beyerle, R. Feick, *ibid.* 135 (1987) 576; M. Bixon, J. Jortner, M. E. Michel-Beyerle, A. Ogrodnik, W. Lersch, *ibid.* 140 (1987) 626; P. O. J. Scherer, S. F. Fischer, *ibid.* 141 (1987) 179; Y. Won, R. A. Friesner, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2208; A. Warshel, S. Creighton, W. W. Parson, *ibid.* 92 (1988) 2696.
- [3] J. L. Sessler, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 678; A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 707; T. F. Ho, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 967; M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5043, sowie die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- [4] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5562; D. Gust, T. A. Moore, L. R. Makings, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *ibid.* 108 (1986) 8028.
- [5] F. P. Schwartz, M. Gouterman, Z. Muljani, D. H. Dolphin, *Bioorg. Chem.* 2 (1972) 1; J. A. Anton, P. A. Loach, R. Govindjee, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 235; R. Selensky, D. Holten, M. W. Windsor, J. B. Paine III, D. Dolphin, M. Gouterman, J. C. Thomas, *Chem. Phys.* 60 (1981) 33; J. C. Mialocq, G. Giannotti, P. Maillard, M. Mometeau, *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984) 87; A. Regev, T. Galili, H. Levanon, A. Harriman, *ibid.* 131 (1986) 140; O. Gonen, H. Levanon, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4132.
- [6] S. Noblat, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5829.
- [7] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385.
- [8] I. Tabushi, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1913.
- [9] J. L. Sessler, M. R. Johnson, T. Y. Lin, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3659.
- [10] A. Osuka, K. Maruyama, *Chem. Lett.* 1987, 825; A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1243.
- [11] R. L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 1837.
- [12] Y. Takahashi, O. Hansson, P. Mathis, K. Satoh, *Biochim. Biophys. Acta* 893 (1987) 49.