

# Modellreaktionen für die Photosynthese – photoinduzierter Ladungs- und Energietransfer zwischen verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten

Harry Kurreck\* und Martina Huber

*Professor Fabian Gerson gewidmet*

Die Photosynthese gehört zu den faszinierenden Feldern aktueller interdisziplinärer Forschung. Es ist wohl ein Wunder, wie die Natur es im Verlauf der Evolution vollbringen konnte, die im Primärabschritt der Photosynthese in den Reaktionszentren aus dem photoangeregten Singulettzustand des (Bakterio)Chlorophylldonors heraus erfolgende Ladungstrennung mit einer Quantenausbeute von

100 % zu bewerkstelligen, obwohl der einfache Rücktransfer des angeregten Elektrons in den Grundzustand so favorisiert wäre. An biomimetischen, d. h. der Natur nachempfundenen, aus Porphyrinen und Chinonen aufgebauten Modellverbindungen können die Faktoren studiert werden, die die hohe Effizienz der Ladungstrennung bewirken. In diesem Bericht sollen jüngste Untersu-

chungen an Porphyrinchinonen zum Elektronentransfer im Vordergrund stehen, wobei die Interpretationen der Ergebnisse durchaus nicht in allen Fällen abgeschlossen und häufig sogar noch Gegenstand kontroverser Diskussion sind.

**Stichworte:** Chinone · Elektronentransfer · Energietransfer · Photosynthese · Porphyrinoide

## 1. Einleitung

Das Leben auf der Erde ist vor über drei Milliarden Jahren entstanden, wobei die Entwicklung photosynthetisierender Organismen (Bakterien) ein wesentlicher Schritt war<sup>[1, 2]</sup>. Die erst eine Milliarde Jahre später einsetzende Entwicklung der beiden pflanzlichen Photosysteme I und II ermöglichte es, einen großen Teil der Biosphäre – auf einen einfachen Nenner gebracht – durch die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit dem „schwachen“, aber im Überfluß vorhandenen Reduktionsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  unter Sauerstoffproduktion zu synthetisieren und zu unterhalten. Doch auch heute noch werden wichtige Erkenntnisse durch das Studium photosynthetisierender Bakterien gewonnen, die nur ein Photosystem enthalten und nicht zur Wasserspaltung fähig sind, sondern  $\text{H}_2\text{S}$  oder anorganische Säuren als Reduktionsmittel verwenden.

Aus der Sicht der Chemie kann man das Wechselspiel zwischen Tier und Pflanze in der belebten Natur durch den Krebs- und den Calvin-Cyclus beschreiben. Diese insgesamt endogenen, wichtigsten Prozesse der Biosphäre werden durch die Strahlungsenergie der buchstäblich lebenspendenden Sonne angetrieben.

Die im Verlauf der Evolution optimierte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie zu verstehen, ist nicht nur für die Grundlagenforschung eine faszinierende Aufgabe; auch bei

der Entwicklung effizienter artifizieller Photosynthesesysteme zur Konversion und Speicherung der Sonnenenergie und in der Herbizidforschung<sup>[3]</sup> ist die Kenntnis der in der natürlichen Photosynthese ablaufenden Prozesse von fundamentaler Bedeutung.

Da an der Photosynthese eine große Zahl gekoppelter Redoxsysteme beteiligt ist, spielt die relative Lage der entsprechenden Redoxpotentiale eine zentrale Rolle. Bedenkt man, daß Grund- und angeregte Zustände („Anregungszustände“) von Molekülen, die Teil eines Redoxsystems sind, drastisch unterschiedliche Redoxpotentiale haben können, läßt sich die Bedeutung des Sonnenlichts für die Photosynthese auch so verstehen, daß der primäre Donor zunächst durch Licht in einen für den Elektronentransfer (ET) günstigen elektronischen Anregungszustand gebracht werden muß. Für diese Wechselwirkung mit Licht sind die Abkömmlinge von Porphyrin (Chlorophylle, Bakteriochlorophylle) mit großen  $\pi$ -Elektronensystemen besonders geeignet, erstens, weil ihr molarer Extinktionskoeffizient<sup>[4]</sup> hoch ist, zweitens, weil der Absorptionsbereich breit ist, wodurch unter Berücksichtigung weiterer photosynthetisch bedeutsamer Pigmente (Antennensysteme) insgesamt etwa 50 % der Wellenlängen der auf die Erde einfallenden Strahlung photosynthetisch genutzt werden können. Vom chemischen Standpunkt ist es außerdem wichtig, daß durch Nutzung des zwischen UV- und IR-Strahlung liegenden Frequenzbereichs Bindungsspaltungen, die durch UV-Licht ausgelöst werden könnten, vermieden werden,

[\*] Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. M. Huber  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8384248

[\*] Nach neueren IUPAC-Empfehlungen sollte man molarer Absorptionskoeffizient verwenden.

während das IR-Licht allein zu energiearm und damit photochemisch nicht besonders aktiv wäre.

In den photosynthetischen Reaktionszentren (RCs) wird durch Auswahl und Orientierung der beteiligten Pigmente für einen „Downhill“-ET gesorgt, in dem das aus der Anregung durch Licht resultierende ungepaarte Elektron vom Donor, dem Spezialpaar, „special pair“ (einem Dimer aus Bakteriochlorophyll (BChl)-Molekülen, siehe Abb. 1), stufenweise über den intermedären Bakteriophäophytin(BPh)-Acceptor zum primären und sekundären Chinonacceptor transferiert wird. Im ersten Ladungstrennungsschritt wird das Elektron aus dem Singulett-Photoanregungszustand des Spezialpaars schnell (ca. 3 ps) über eine große Entfernung (17 Å) auf das Phäophytin übertragen. Wie das zusätzlich vorhandene BChl-Molekül („extra-Bakteriochlorophyll“) an diesem Transfer beteiligt ist, d. h. ob eine kurzebige Zwischenstufe ( $(\text{BChl})_2^+ \text{BChl}^-$ ) existiert oder ob es im Sinne des Superaustauschmechanismus (engl. superexchange)<sup>[4]</sup> beiträgt, wird noch kontrovers diskutiert<sup>[5]</sup>. Nach einer neueren Untersuchung ist das extra-Bakteriochlorophyll tatsächlich am ET im Sinne einer echten Zwischenstufe, also als transientes Radikal anion beteiligt<sup>[6]</sup>: Bei der Subpikosekunden-Absorptionsspektroskopie der RCs von *Rhodobacter sphaeroides* mit polarisiertem Licht konnte das extra-Bakteriochlorophyll-Radikal anion mit einer 0.9 ps-Kinetik nachgewiesen werden; es zeigte ferner einen ausgeprägten, den Erwartungen entsprechenden Dichroismus. Der stufenweise ET über das extra-Bakteriochlorophyll scheint danach gesichert.

Chinone sind als Acceptoren prädestiniert, weil sie „passende“ Redoxpotentiale haben, stufenweise zu stabilen Reduktionsprodukten (Semichinon, Hydrochinon) umgesetzt werden können, Wasserstoffbrücken bilden und leicht protoniert/deprotoniert werden können und weil sie schließlich als relativ kleine, bewegliche Moleküle in der Hydrochinonform zum Chinon-Pool wandern und von dort in der Chinonform wieder an die Bindungsstelle zurückkehren können („Shuttle-Prozeß“).

Die heutige Forschung zum Primärschritt der Photosynthese lässt sich in zwei Bereiche einteilen: Züchtung, Isolierung und

möglichst Kristallisation natürlicher pflanzlicher oder bakterieller Photosynthesessysteme wie der Reaktionszentren auf der einen und Aufbau von biomimetischen Modellverbindungen auf der anderen Seite. Modellverbindungen haben den Vorteil, daß sich spezifische Eigenschaften der äußerst komplexen ET-Reaktion durch gezielten Aufbau von Donor, Brücke und Acceptor einstellen und separat studieren lassen. Neue Erkenntnisse über die ET-Mechanismen sollten dann die Synthese weiterer Modellverbindungen stimulieren, in denen der ladungsgtrennte Zustand durch schnelle Hinreaktion mit hoher Effizienz erzeugt wird und eine lange Lebensdauer hat, d. h. die Rückreaktion in den Grundzustand langsam ist.

Im Mittelpunkt dieses Berichts stehen den natürlichen Pigmenten des Reaktionszentrums ähnliche Modellverbindungen: Neben kovalent verknüpften Porphyrindimeren und -oligomeren, die das Spezialpaar des Reaktionszentrums und die Lichtsammelfunktion der Antennen simulieren, werden vorwiegend aus Porphyrinen und Chinonen aufgebaute Moleküle beschrieben, die sich für ET-Untersuchungen als besonders attraktiv erwiesen haben. In Abbildung 1 ist eine idealisierte Modellverbindung, eine „Tetrade“, im Vergleich mit der aus Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>[7–9]</sup> erhaltenen Anordnung der Pigmente in einem bakteriellen Reaktionszentrum wiedergegeben<sup>[10]</sup>.

Zur spektroskopischen Identifizierung und Charakterisierung der Systeme wurden statische und zeitaufgelöste magnetische Resonanz- und optische Methoden herangezogen, wobei die zeitaufgelöste Spektroskopie für die Untersuchung von ET-Prozessen unerlässlich ist. In Fortführung mehrerer einschlägiger Übersichtsartikel<sup>[11–14]</sup> werden in diesem Bericht anhand ausgewählter Beispiele die aktuellen Fragestellungen und Trends dieses Forschungsgebietes aufgezeigt. Für ein besseres Verständnis werden zunächst einige allgemeingültige Grundlagen zur Theorie der ET-Reaktion in phänomenologischer Form vorgestellt. Dabei soll der Marcus-Theorie<sup>[15–22]</sup> besonderes Gewicht zu kommen, deren Bedeutung durch die Verleihung des Nobel-Preises an R. A. Marcus im Jahre 1992 Ausdruck verliehen wurde<sup>[23]</sup>.

**Harry Kurreck**, geboren 1932 in Halle/Saale, promovierte 1962 an der Freien Universität (FU) Berlin. Er habilitierte sich 1970 mit einem Thema über Triplettgrund- und -anregungszustände im Cyclopentadienylsystem. Seit 1970 ist er Professor am Institut für Organische Chemie der FU Berlin. Schwerpunkte seiner Forschung sind EPR/ENDOR-Untersuchungen paramagnetischer organischer und bioorganischer Systeme. In den letzten Jahren hat er sich insbesondere der Synthese von Modellverbindungen für die Photosynthese mit dem Ziel zugewandt, unter Verwendung stationärer und zeitaufgelöster optischer und magnetischer Meßmethoden einen Beitrag zum besseren Verständnis der Energie- und Elektronentransferprozesse im Primärschritt der Photosynthese zu leisten.



H. Kurreck



M. Huber

**Martina Huber**, geboren 1961 in Heidelberg, hat in Berlin studiert und 1989 mit einer Arbeit über den Elektronentransfer in biomimetischen Modellverbindungen promoviert. In der anschließenden zweijährigen Postdoktoranden-Zeit bei Prof. G. Feher (University of California San Diego, USA) hat sie Untersuchungen zur elektronischen Struktur des primären Elektronendonors photosynthetisierender Bakterien durchgeführt. Außerdem war sie an der Röntgenstrukturanalyse von modifizierten Reaktionszentren beteiligt. Seit 1991 arbeitet sie an der Freien Universität Berlin an ihrer Habilitation mit einer Arbeit über magnetische Resonanzspektroskopie an Einkristallen photosynthetischer Reaktionszentren.

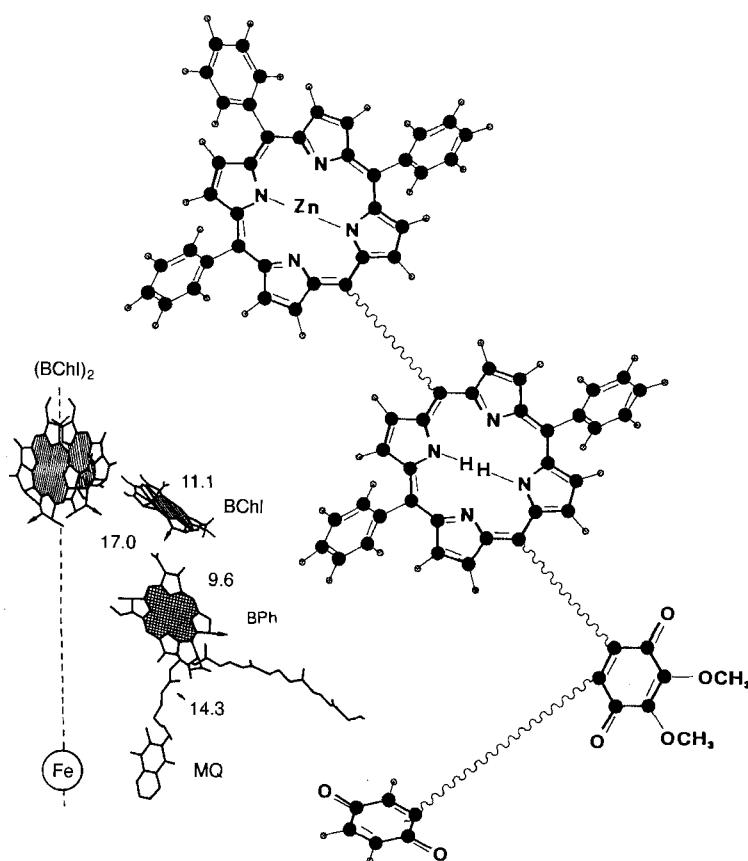


Abb. 1. Idealisierte Modell-Tetrale, bestehend aus einem Zn-haltigen und einem Zn-freien Porphyrring, einem Ubichinon(0)-Abkömmling und einem Chinon. Die Redoxpotentiale der redoxaktiven Einzelkomponenten gewährleisten eine Downhill-Kaskade für den ET. Links ist zum Vergleich die Anordnung der Pigmente in einem natürlichen Reaktionszentrum (nur der photosynthetisch aktive L- oder A-Zweig ist gezeigt, *Rhodopsseudomonas viridis*) abgebildet, vgl. hierzu Lit. [8]; MQ: Menachinon. Die Zahlen geben die Mittelpunktsabstände zwischen den Pigmenten in Å wieder.

## 2. Theorie des Elektronentransfers

Im folgenden soll ein kurzer Abriss der zum Verständnis der experimentellen Beobachtungen erforderlichen theoretischen Beschreibung der Geschwindigkeit von ET-Prozessen gegeben werden (zu Darstellungen der theoretischen Grundlagen und fortgeschrittenen Näherungsverfahren siehe Lit. [19, 24–28]). Zunächst soll der Fall des diabatischen<sup>[29]</sup> ET, der durch eine schwache elektronische Kopplung von Donor und Acceptor gekennzeichnet ist, behandelt werden, um die relevanten Parameter einzuführen. Die Grenzen der diabatischen Näherung und die Formulierung des adiabatischen ET werden anschließend diskutiert.

Für den diabatischen ET gilt Fermis Goldene Regel, die die Wahrscheinlichkeit strahlungloser Übergänge beschreibt<sup>[30]</sup> [Gl. (a)].  $V_{DA}$  ist darin das elektronische Matrixelement und  $F_{FC}$

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{DA}^2 F_{FC} \quad (a)$$

der Franck-Condon-Faktor (genauer, das mit der Boltzmann-Verteilung gewichtete Überlappungsintegral der Quadrate der Schwingungswellenfunktionen).

### Franck-Condon-Faktor $F_{FC}$

Marcus hat auf der Grundlage einer klassischen Näherung einen Ausdruck angegeben, der nach der heutigen quantenmechanischen Interpretation mit einem Teil des Franck-Condon-Terms zu identifizieren ist<sup>[15–18]</sup>. In der Marcus-Näherung werden die elektronischen Zustände des Systems aus Donor und Acceptor vor (D-A) und nach dem ET ( $D^+ - A^-$ ) als Parabeln dargestellt (Abb. 2, D-A entspricht  $s^*P-S-Q$ ,  $D^+ - A^-$  entspricht  $P^+ - S-Q^-$ )<sup>[31]</sup>. Durch zwei Parameter, die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^{0I*}$  und die Reorganisationsenergie  $\lambda$ , ist die Lage der Parabeln zueinander vollständig beschrieben. Da Übergänge zwischen den beiden Zuständen nur am Kreuzungspunkt der Parabeln erlaubt sind, kann die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  (siehe Abb. 2) aus

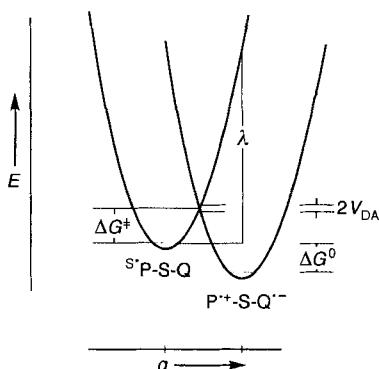


Abb. 2. Darstellung der Energieniveaus für ET-Reaktionen im Rahmen der Marcus-Näherung. Aufgetragen ist die potentielle Energie von  $s^*P-S-Q$  (Porphyrin P im Singulettanregungszustand, Chinon Q im Grundzustand) und  $P^+ - S-Q^-$  (Zustand nach dem ET von P auf Q) als Funktion der Kernkoordinate (Darstellung nach J. Schlüpmann, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1992).

$\Delta G^0$  und  $\lambda$  berechnet werden. Daraus wird die von Marcus angegebene Formel (b) für ET-Geschwindigkeitskonstanten plausibel.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\kappa$  eine Proportionalitätskonstante. Die exponentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{ET}$  von  $\Delta G^*$  entspricht dem Ansatz von Eyring; auf die Interpretation von  $\kappa$  wird bei Gleichung (c) eingegangen.

$$k_{ET} = \kappa e^{-\frac{(\Delta G^* + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (b)$$

Aus Gleichung (b) lässt sich, unter Beachtung der Tatsache, daß für exergone Reaktionen  $\Delta G^0 < 0$  gilt, ableiten, daß die ET-Geschwindigkeit mit wachsender Exergonie steigt, bei  $-\Delta G^0 = \lambda$  ein Maximum erreicht und bei starker negativem  $\Delta G^0$  wieder kleiner wird („energy gap law“, „inverted region“, im folgenden als invertierte Region bezeichnet). Die experimentelle Verifizierung dieser Vorhersage der Marcus-Theorie gelang erst ca. zwanzig Jahre, nachdem sie formuliert worden war<sup>[32]</sup>.

[\*] Für  $G$  wird inzwischen die Bezeichnung Gibbs-Energie vorgeschlagen.

(siehe auch Lit. [22]). Inzwischen konnte die invertierte Region auch bei ET-Studien an Porphyrinchinon-Modellverbindungen nachgewiesen werden<sup>[33, 34]</sup>.

Interessanterweise führt die quantenmechanische Ableitung der Geschwindigkeitskonstanten von ET-Reaktionen auf einen Ausdruck [Gl. (c)], der dem der Marcus-Theorie sehr ähnlich ist<sup>[35]</sup> (siehe z.B. Lit. [36]). Damit ist  $\kappa$  in Gleichung (b) als aus dem Vorfaktor des Franck-Condon-Terms [vorletzter Term in Gl. (c)] und  $V_{DA}$ , dem elektronischen Matrixelement, zusammengesetzt zu interpretieren.

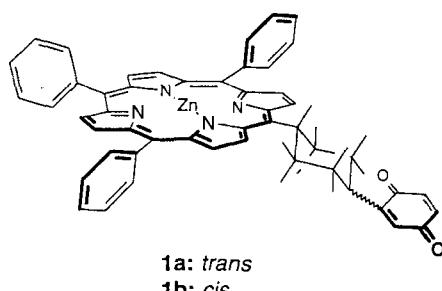
$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{DA}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (c)$$

#### Elektronisches Matrixelement $V_{DA}$

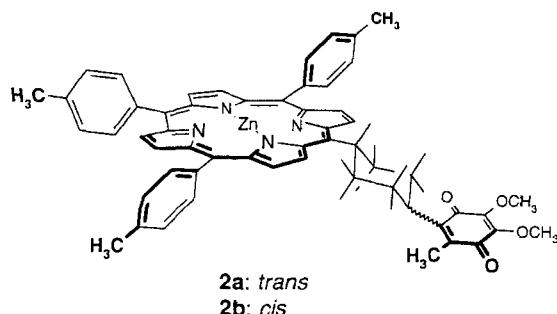
Das elektronische Matrixelement beschreibt die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs zwischen den Energiehyperflächen von Edukten und Produkten (Abb. 2). Eine häufig verwendete Näherung ist Gleichung (d)<sup>[37, 38]</sup>, in der  $S_{DA}$  das

$$V_{DA} = K S_{DA} \quad (d)$$

Überlappungsintegral der Wellenfunktionen (im allgemeinen Molekülorbitale) und  $K$  ein (im allgemeinen systemabhängiger) Proportionalitätsfaktor ist. Im einfachsten Fall wird  $S_{DA}$  aus der Überlappung zwischen dem Molekülorbital des Donors, in dem sich das Elektron vor dem Transfer befindet, und dem Molekülorbital des Acceptors, in das es transferiert wird, berechnet. Ein solcher Ansatz wurde auch auf eine Porphyrinchinon-Modellverbindung angewendet (1a)<sup>[39, 40]</sup>. Das exponentielle Abklingen der Wellenfunktion mit wachsendem Kernabstand lässt ein exponentielles Abnehmen der Geschwindigkeitskonstante mit dem Abstand zwischen D und A erwarten.  $V_{DA}$  hängt jedoch auch von der relativen Orientierung von D und A ab<sup>[39, 41]</sup>. Die Verbindungsklasse 1a,b mit Cyclohexandiylbrücke und unterschiedlichen Aczeptoren, wie in 2a,b, wurde intensiv mit spektroskopischen Methoden untersucht (siehe Abschnitt 4).



1a: *trans*  
1b: *cis*



2a: *trans*  
2b: *cis*

Das „Medium“ zwischen D und A kann ebenfalls zur Größe von  $V_{DA}$  beitragen. In Modellverbindungen sind hier besonders die Brücke und eventuell auch Lösungsmittelmoleküle von Bedeutung. Als mögliche Mediatoren im ET-Prozeß im bakteriellen Reaktionszentrum wurden beispielsweise aromatische Aminosäurereste des Proteins und, speziell für den ersten ET-Schritt, das extra-Bakteriochlorophyll (BChl, Abb. 1), das zwischen dem primären Elektronendonator (BChl)<sub>2</sub> und BPh liegt, diskutiert (vgl. Abschnitt 1). Eine Möglichkeit, die Beteiligung des Mediums am ET-Prozeß zu beschreiben, ist der Superaustauschmechanismus. Hierbei handelt es sich um die Beteiligung von MOs des Mediums, die den ET erleichtern, wobei der Zustand, in dem sich das Elektron oder das Elektronenloch auf der Brücke befindet, nicht als Zwischenzustand (im Sinne eines kinetischen Intermediats) aufzufassen ist. Quantenmechanisch wird diese Beteiligung durch einen störungstheoretischen Ansatz der Form (e) beschrieben<sup>[28]</sup>. Hier ist  $V_{DA}^0$  das elektronische Matrixelement, das der direkten Wechselwirkung von D und A entspricht, und  $V_{DS}$  und  $V_{SA}$  sind die Matrixelemente zwischen dem Orbital des Donors (D) bzw. des Acceptors (A) und den Brückenorbitalen (S).  $\Delta E_{DS}$  ist die Differenz zwischen den Energien der am ET beteiligten Orbitale von D und S. Der Einfluß

$$V_{DA} = V_{DA}^0 + (V_{DS} V_{SA}) / \Delta E_{DS} \quad (e)$$

der Brückenorbitale auf  $V_{DA}$  hängt somit sowohl von ihrer elektronischen Wechselwirkung ab, d.h. insbesondere davon, ob ihre Orientierung zu den relevanten Orbitalen von D und A günstig ist, als auch davon, ob sie energetisch nahe am D-Orbital liegen. Hier müssen in jedem Fall die Möglichkeiten sowohl des Elektronen- als auch des Lochtransfers diskutiert, also die Brücken-LUMOs und -HOMOs berücksichtigt werden. Mehrere quantenmechanische Verfahren wurden zur Berechnung von  $V_{DA}$  über diesen Mechanismus eingesetzt<sup>[42, 43]</sup>. In Abschnitt 4.1 wird ein möglicher Superaustauschmechanismus an einer Porphyrinchinon-Modellverbindung diskutiert<sup>[44]</sup>.

#### Diabatischer und adiabatischer Elektronentransfer

Die Verwendung von Gleichung (a) setzt voraus, daß das elektronische Matrixelement klein ist (schwache elektronische Wechselwirkung, d.h. beispielsweise großer Abstand zwischen D und A, eine Bedingung, die in biologisch relevanten ET-Prozessen häufig erfüllt ist) oder daß die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs klein gegen die Geschwindigkeit der Kernbewegung ist. Diese Bedingung kann auf zweierlei Arten durchbrochen werden. 1) Bei starker elektronischer Wechselwirkung ist die Aufspaltung der Energieniveaus so groß, daß das System bei jedem Erreichen der Übergangsregion zum Produktzustand reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dann nicht von  $V_{DA}$  ab und ist damit nicht durch Gleichung (a) beschreibbar. 2) Wenn die Bewegung entlang einer Reaktionskoordinate (anschaulich z.B. eine Kernbewegung, die für den ET benötigt wird, oder die Lösungsmittelrelaxation) langsam gegen die Elektronenbewegung wird, kann sie die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses bestimmen. Näheres hierzu ist z.B. Lit. [21] und insbesondere Lit. [45] zu entnehmen.

Für die Quantifizierung des Einflusses der Kernbewegung wird ein Adiabasieparameter  $g$  definiert<sup>[46, 47]</sup> [Gl. (f)], wobei

$\omega_c$  die Schwingungsfrequenz ist, die die langsamste Kernbewegung charakterisiert<sup>[48]</sup>. Für  $g \ll 1$  ist die Reaktion als diabatisch, für  $g \gg 1$  als adiabatisch anzusehen. Als Formel für den adiabatischen ET sei hier der von Heitele<sup>[21]</sup> angegebene Ausdruck zitiert [Gl. (g)]. Hier tritt als neuer Parameter nur  $\tau_L$  auf, wobei  $\tau_L = 1/\omega_c$  gilt<sup>[48]</sup>. Außerdem ist die Geschwindigkeits-

$$g = 2\pi V_{DA}^2 / \omega_c \hbar \lambda \quad (f)$$

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_L} \sqrt{\frac{\lambda}{16\pi k_B T}} e^{-(\Delta G^\circ + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T} \quad (g)$$

konstante unabhängig von  $V_{DA}$ . Bixon und Jortner haben jedoch die Frage diskutiert, warum diese Näherung nicht für Reaktionen in der invertierten Region und bei  $\Delta G^\circ = 0$  gelten sollte<sup>[49]</sup>.

Ein konkreter Fall, in dem ein solcher Übergang angenommen wird, ist die Verlangsamung der ET-Geschwindigkeit von Porphyrinchinon-Modellverbindungen in Alkoholen beim Abkühlen der Lösungen (siehe Abschnitt 4.3)<sup>[50, 51]</sup>. Hier wird das Auftreten des Porphyrin-Triplettzustandes und die Beobachtung von Triplett-Produkten des ET bei tiefen Temperaturen auf eine Verlangsamung des – bei Raumtemperatur dominierenden – ET aus dem Singulettanregungszustand zurückgeführt. Als Grund für diese Verlangsamung wird ein Übergang vom diabatischen ET bei Raumtemperatur zum – durch die Verlangsamung der Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des Glaspunktes des Alkohols verursachten – adiabatischen ET postuliert. Für  $\omega_c$  in Gleichung (f) ist daher die longitudinale dielektrische Relaxationszeit  $\tau_L$  des Lösungsmittels bei gegebener Temperatur einzusetzen. Wie in Lit. [21] ausführlich dargestellt wurde, kann diese Relaxationszeit mit der experimentell besser bestimmbaren Debeyschen Relaxationszeit des Lösungsmittels ( $\tau_D$ ) korreliert werden (siehe aber auch Lit. [45]).

Um das – auch in praktischer Hinsicht wichtige – Wechselspiel der einzelnen Parameter in ihrer Wirkung auf  $k_{ET}$  zu demonstrieren, seien nachstehend einige Zusammenhänge zwischen der Größe von  $k_{ET}$  und relevanten Parametern beschrieben.

#### Temperaturabhängigkeit der ET-Geschwindigkeitskonstanten

Der Exponentialterm in den Gleichungen (b), (c) und (g) zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit von ET-Reaktionen in erster Näherung der Arrhenius-Gleichung folgen sollte. Abweichungen können aber z.B. durch eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\circ$  verursacht werden. Eine besondere Situation ergibt sich für den Fall  $-\Delta G^\circ = \lambda$ , für den  $\Delta G^\circ = 0$  gilt (Abb. 2) und die ET-Geschwindigkeitskonstante in Hinblick auf den Exponentialterm temperaturunabhängig ist. Die durch den Vorfaktor in Gleichung (c) gegebene Proportionalität von  $k_{ET}$  zu  $1/\sqrt{T}$  würde in diesem Fall zu einem leichten Anwachsen der Geschwindigkeit bei tieferen Temperaturen führen<sup>[52]</sup>. Für ET-Reaktionen, in denen  $\Delta G^\circ \neq 0$  ist, sollte die  $1/\sqrt{T}$ -Abhängigkeit der Geschwindigkeit im Vergleich zu ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit weniger ins Gewicht fallen.

Neben diesen explizit in den Gleichungen enthaltenen Temperaturabhängigkeiten sind jedoch noch implizite Faktoren zu berücksichtigen, in denen die Temperatur einen der anderen in den Gleichungen (c) und (g) enthaltenen Faktoren beeinflußt. So

kann eine Temperaturänderung die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  über die Änderung der *statischen* Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels verändern, indem der ladungsgtrennte Zustand bei unterschiedlichen Temperaturen verschieden gut solvatisiert wird. Temperaturabhängige Konformationsänderungen der D-A-Verbindung könnten eine Modulation von  $V_{DA}$  bewirken und darüber  $k_{ET}$  beeinflussen. Natürlich ist auch der oben beschriebene Übergang vom diabatischen zum adiabatischen ET eine Folge der Temperaturänderung, die in diesem Fall einen so drastischen Einfluß hat, daß die ET-Geschwindigkeit je nach der Temperatur von sehr unterschiedlichen Molekül- und/oder Umgebungseigenschaften [vgl. Gl. (c) und (g)] bestimmt wird. Weitere Einflüsse der Temperatur auf die Lösungsmittelrelaxation werden in Lit. [45, 53] diskutiert. Es ist zu erwarten, daß sich die hier skizzierten Möglichkeiten bei unterschiedlichen Modellverbindungen und Meßbedingungen verschieden stark auswirken. Eine quantitative Analyse der Temperaturabhängigkeit setzt somit eine Auseinandersetzung mit allen in Betracht kommenden Faktoren voraus.

#### Abstandsabhängigkeit der ET-Geschwindigkeit

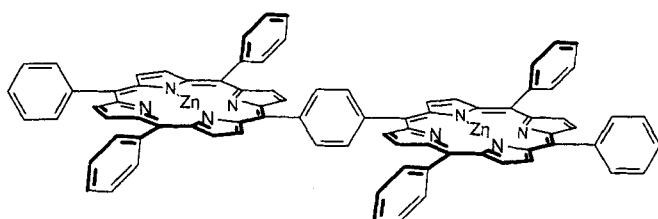
Der weitaus größte Einfluß des Abstands auf  $k_{ET}$  ergibt sich aus der exponentiellen Abstandsabhängigkeit von  $V_{DA}$ . Ferner geht der Abstand in  $\lambda$  und  $\Delta G^\circ$  ein<sup>[54]</sup>. Eine Modifizierung der Abstandsabhängigkeit kann über die für den Superaustauschmechanismus beschriebenen Wechselwirkungen erfolgen.

#### Einfluß des Lösungsmittels

Über die Wege, auf denen das Lösungsmittel auf  $k_{ET}$  Einfluß nehmen kann, wurde bereits detailliert berichtet<sup>[21, 45, 53]</sup>. Als ein Beispiel wurde oben der Einfluß der dielektrischen Relaxationszeit  $\tau_L$  auf  $k_{ET}$  behandelt. Die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beeinflußt  $\Delta G^\circ$  – insbesondere über die Solvation des ladungsgtrennten Zustandes  $D^+ \cdot A^-$ . Schließlich geht die hochfrequente Dielektrizitätskonstante (ausgedrückt durch den Brechungsindex  $n$ ) in die Reorganisationsenergie (genauer in die äußere Reorganisationsenergie  $\lambda_0$ ) ein<sup>[23]</sup>.

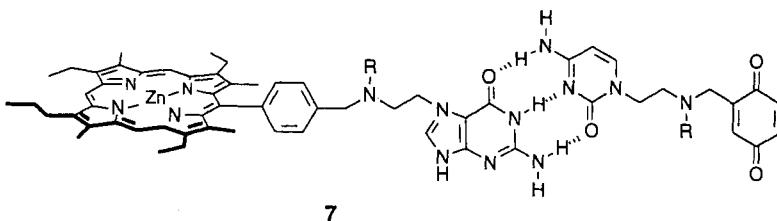
### 3. Modellverbindungen: Synthesen und Strukturen

Der Aufbau des Porphyrin- und insbesondere des Porphyrinchinon-Systems gehört zu den schwierigeren Aufgaben der Organischen Synthesechemie. Die Synthese der Modellverbindungen Porphyrin-Brücke-Chinon (P-S-Q) kann nach einem Baukastenprinzip (beispielsweise retrosynthetisch über P-S-Q  $\Rightarrow$  S-Q  $\Rightarrow$  Q oder P-S-Q  $\Rightarrow$  P-S  $\Rightarrow$  S) erfolgen, wobei ersterer Variante meist der Vorzug gegeben wird. Man kann unterscheiden zwischen gezielten Synthesen, bei denen meist alkylierte Porphyrine stufenweise über Dipyrrromethane und *a,c*-Biladien-derivate aufgebaut werden<sup>[55, 56]</sup>, und der „Eintopfreaktion“, bei der für den Aufbau symmetrischer, *meso*-arylierter Porphyrine ein entsprechend substituierter Aldehyd mit Pyrrol, für den unsymmetrischer Porphyrine (z.B. „Hybridporphyrine“<sup>[57]</sup>) unterschiedliche Aldehyde mit Pyrrol umgesetzt werden, was zu einem oft schwierig zu trennenden Produktgemisch führt. Niedrige Ausbeuten von wenigen Prozent sind die Folge. Verwendet man Bisaldehyde, so gelangt man zu Porphyrindimeren wie 3.

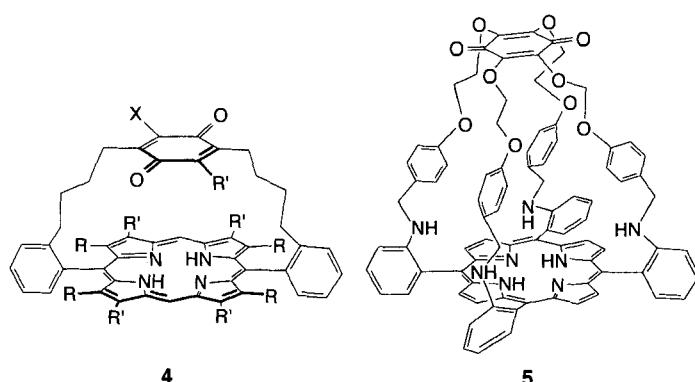


3

Tragen die Aldehyde die Chinonkomponente oder deren (geschützte) Vorläufer, so werden P-S-Qs (oder deren Vorläufer) gebildet<sup>[58, 59]</sup>. Besonders aufwendig werden die Synthesen, wenn die Moleküle die für ET-Untersuchungen wünschenswerte Starrheit mit definierter Geometrie (Abstand, relative Orientierung von Donor und Acceptor) aufweisen sollen, die überwiegend durch starke sterische Hindernisse erzwungen wird. Ein schönes Beispiel hierfür sind Porphyrinchinon-Cyclophane<sup>[60–63]</sup> wie **4** (mit unterschiedlichen Substituenten und Substitutionsmustern)<sup>[64, 65]</sup> und **5**<sup>[66, 67]</sup>, in denen die Strukturparameter durch die Wahl der Brücke gezielt



7



4

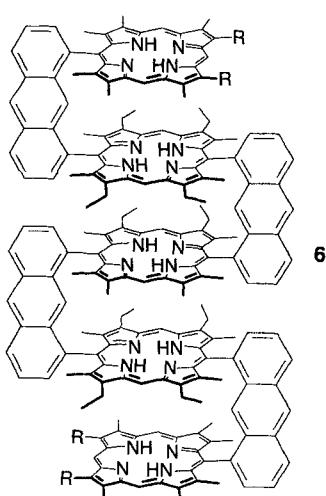
5

variiert werden konnten. In jüngster Zeit wurde über die Synthese vertikal gestapelter Porphyrin-Chinon-Chinon- und Porphyrin-Porphyrin-Chinon-Cyclophane berichtet, die als starre Systeme für das Studium des sequentiellen ET geeignet sind<sup>[68]</sup>.

Um den in der natürlichen Photosynthese stufenweise ablaufenden ET zu simulieren, wurden, wie erwähnt, Modellsysteme

mit drei und mehr kovalent verknüpften, redoxaktiven Komponenten aufgebaut<sup>[11–14, 69]</sup>. So wurden – den Porphyrinophanen strukturverwandte – vertikal gestapelte Porphyrine wie **6** (mit R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) synthetisiert, in denen die Porphyrinkomponenten *syn-peri*-ständig über Anthracenbrücken verknüpft sind<sup>[70]</sup>.

Neuerdings werden zum Aufbau definierter Modellstrukturen neue, vielversprechende Wege beschrit-



6

ten, wie sie bereits für die enantioselektive Komplexierung oder beim Aufbau synthetischer Rezeptoren unter Ausnutzen der molekularen Erkennung beispielsweise von Rebek et al. eingeschlagen wurden<sup>[71, 72]</sup>. Die kovalente Verknüpfung wird bei diesem Konzept durch eine nichtkovalente wie H-Brücken ersetzt<sup>[73–75]</sup>. Beispielsweise werden zunächst Nucleobasen wie Guanin und Cytosin kovalent mit Porphyrinen verbunden; durch Selbstorganisation infolge Watson-Crick-Basenpaarung bilden sich definierte Porphyrindimere oder P-S-Qs wie **7** mit

stabilen Wasserstoffbrücken analog denen, die die Bindung zwischen den komplementären Nucleinsäuresträngen von DNA und RNA gewährleisten. Nach einem ähnlichen Konzept werden Dimere von Modellverbindungen durch Selbstorganisation von Porphyrinen mit peripheren, unterschiedlich geladenen Substituenten konstruiert. Diese Dimere werden durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten<sup>[76, 77]</sup>. In die Richtung, Modellverbindungen auch ohne kovalente Verknüpfung definiert zu modifizieren, zielt auch die Verwendung von Kronenetherresten am Chinonacceptor<sup>[78]</sup>. Durch die Beladung der Krone mit unterschiedlichen Gegenionen lässt sich die Acceptorstärke variieren. Um den Einfluss des extra-Bakteriochlorophylls (vgl. Abb. 1) auf den ET zwischen dem Spezialpaar und dem Phäophytinmolekül an einem Modell studieren zu können, wurde ein Rotaxan mit einem kronenetherartigen Phenanthrolin-Makrocyclus zwischen zwei mit unterschiedlichen Metall-Ionen komplexierten Porphyrin-Einheiten synthetisiert<sup>[79]</sup>.

Trotz dieser beeindruckenden präparativen Erfolge beim Aufbau komplexer Modellverbindungen bleibt die Aufgabe hochaktuell, die (scheinbar einfacher synthetisierbaren) Diaden gezielt zu modifizieren. Die von solchen Systemen erhaltenen spektroskopischen Daten lassen sich meist leichter und eindeutiger interpretieren und sind daher besonders zur Erweiterung der Kenntnisse zum Mechanismus von ET-Reaktionen geeignet.

#### 4. Spektroskopische Untersuchungen

Durch Wechselwirkung mit Licht geeigneter Frequenz wird ein Elektron aus dem HOMO des (Porphyrin-)Donors in ein antibindendes MO angeregt. Das weitere Schicksal des Elektrons bis zur Rückkehr in den Grundzustand wird außer von der Konkurrenz zwischen „Internal Conversion“ (IC), Fluoreszenz und durch Spin-Bahn-Kopplung induziertem „Intersystem Crossing“ (ISC) im eigentlichen Chromophor auch von Energie- und Ladungstransferprozessen unter Einbeziehung des (Chinon)-Acceptors bestimmt (Abb. 3)<sup>[180]</sup>. Die Wichtigkeit der Zerfallskanäle hängt von den Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse ab. Mit spektroskopischen Methoden können die beteiligten Donoren und Aczeptoren im Grund- und Anregungszustand, ihr jeweiliger Spinzustand, ihre Spindynamik und die Lebensdauer

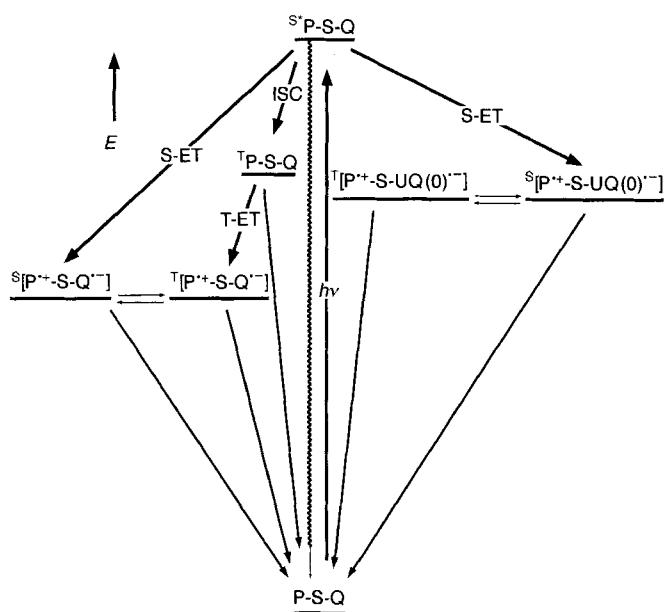


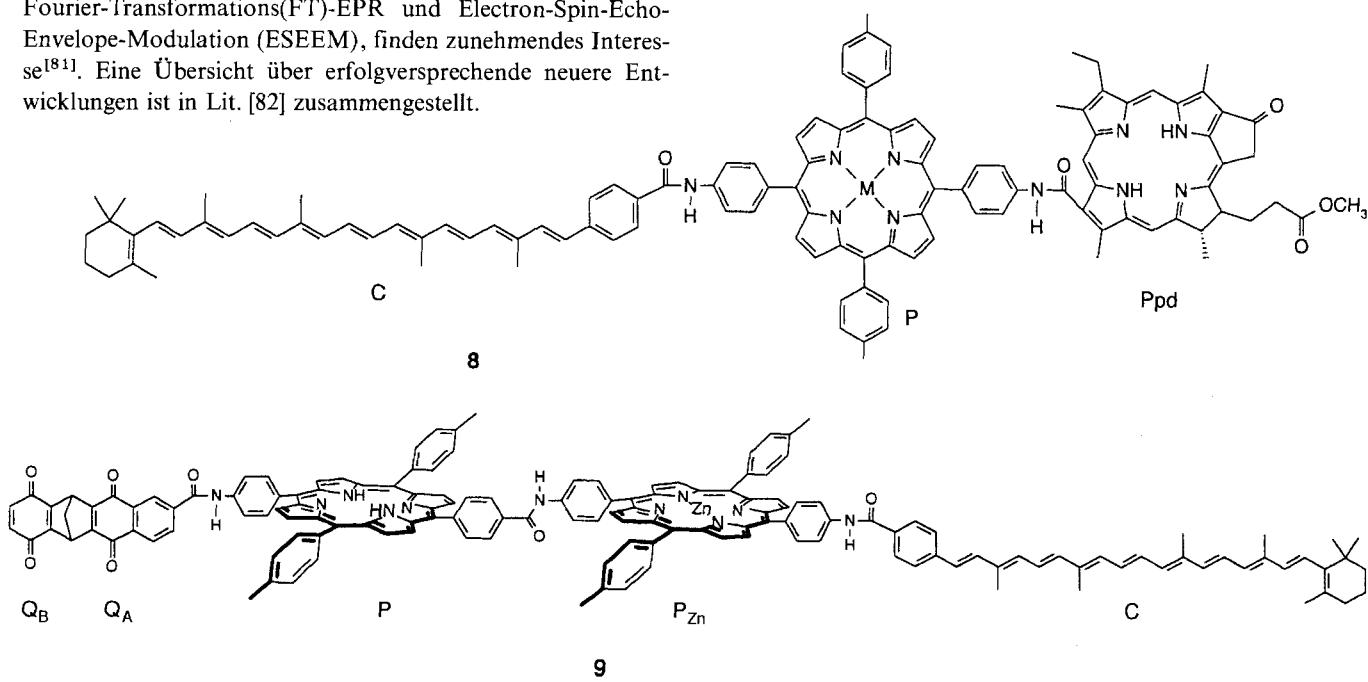
Abb. 3. Energieniveau- und Reaktionsschema für die Photoanregung der Cyclohexandiyl-verknüpften Porphyrinchinone **1** (P-S-Q) und **2** (P-S-UQ(0), also mit dem Ubichinon-Grundkörper (die Null kennzeichnet das vollständige Fehlen der Oligoisopren-Seitenkette) als Acceptor). Es bedeuten  ${}^S\text{P-S-Q}$  und  ${}^S\text{P-S-UQ(0)}$  den ersten Singulettanregungszustand des Porphyrindonors,  ${}^T\text{P-S-Q}$  den Triplettzustand des Porphyrindonors (die Singulett- und Triplettzustände des ladungsseparierten Diradikals sind entsprechend indiziert), S-ET und T-ET den Singulett- bzw. Triplettelektronentransfer, ISC das selektive Spin/Bahn-Intersystem-Crossing (der Triplett-ET-Pfad auf der rechten Seite ist nicht eingezeichnet). Die Schlangenlinie symbolisiert den Fluoreszenzverlust des Singulettanregungszustandes. Zur Lage der relativen Energieniveaus vgl. Lit. [50, 51, 123]. Für den rechten Teil des Schemas ist als Grundzustand P-S-UQ(0) und als Anregungszustand  ${}^S\text{P-S-UQ(0)}$  einzusetzen.

der Transienten studiert werden. Erwähnt seien optische Methoden, wie Fluoreszenzspektroskopie, Transientenabsorptionsspektroskopie und Resonanz-Raman-Spektroskopie, sowie magnetische Resonanzspektroskopien, wie EPR-Spektroskopie und deren Erweiterungen zu Electron-Nuclear-Double-Resonance(ENDOR)- und Electron-Nuclear-Nuclear-Triple-Resonance(TRIPLE)-Spektroskopie. Gepulste EPR-Methoden, z.B. Fourier-Transformations(FT)-EPR und Electron-Spin-Echo-Envelope-Modulation (ESEEM), finden zunehmendes Interesse<sup>[8][1]</sup>. Eine Übersicht über erfolgversprechende neuere Entwicklungen ist in Lit. [82] zusammengestellt.

## 4.1. Optische Spektroskopie

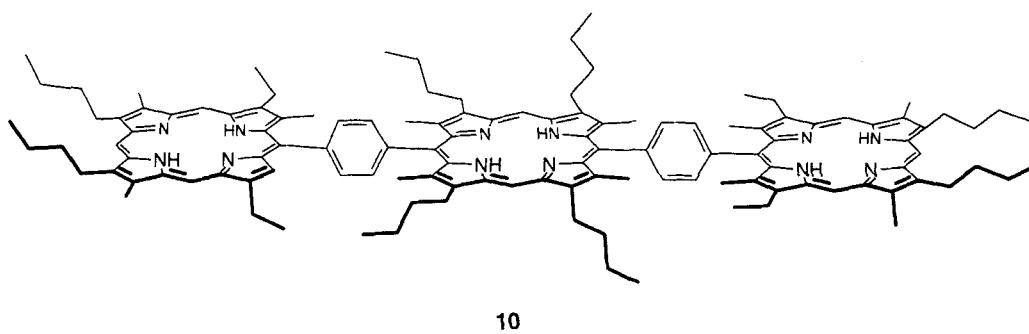
Als – auch biologisch – äußerst photoaktive Makrocyclen mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen zeigen Porphyrine intensive Absorptionen im sichtbaren und im UV-Spektrum, wobei die Soret-Bande eine molare Extinktion von ca. 100 000 aufweist. Für das Verständnis der optischen Eigenschaften der Porphyrine hat sich besonders das von Gouterman eingeführte Vier-Orbitale-Modell bewährt<sup>[83]</sup>. Porphyrine und Metalloporphyrine haben relativ langlebige Anregungszustände, weshalb sie für Folgereaktionen – etwa einen ET – besonders geeignet sind. Darüber hinaus zeigen Porphyrine ein sehr effektives ISC, was sie zu Reaktionen aus dem Tripletzustand befähigt<sup>[84]</sup>. Es sei erwähnt, daß die für die Photosynthese relevanten Pigmente die partiell hydrierten Porphyrine, also die Chlorine und Bakteriochlorine sind, die nicht wie die Porphyrine eine rote, sondern eine grüne Farbe zeigen. Ursächlich dafür ist die Destabilisierung des  $\pi$ -Elektronensystems in den Chlorinen, wodurch ein HOMO energetisch angehoben wird, während die energetische Lage eines der LUMOs nahezu unverändert bleibt<sup>[85 – 87]</sup>.

Die Leistungsfähigkeit optischer Methoden soll zunächst am Beispiel kovalent verbundener Porphyrine und anschließend an mit Chinonen verknüpften Porphyrinen (P-S-Qs) demonstriert werden<sup>[88]</sup>. Es werden Untersuchungen diskutiert, die sich mit der möglichen Beteiligung der Brücke an den ET-Prozessen, z.B. im Sinne des Superaustauschmechanismus, befassen (vgl. Abschnitte 1 und 2). Diese Frage ist im Zusammenhang mit dem primären ET-Schritt in den bakteriellen Reaktionszentren von Interesse, für den die Beteiligung des extra-Bakteriochlorophylls diskutiert wird (siehe Abschnitt 2). Danach soll am Beispiel der Triade **8** der Triplettenergetransfer, eine mögliche Funktion des in photosynthetischen Reaktionszentren auftretenden extra-Bakteriochlorophylls im inaktiven Pigmentzweig, aufgezeigt werden. Schließlich soll der mehrstufige Energie- und Elektronentransfer für die komplexe Pentade **9**, bestehend aus einem Carotin (C), zwei Porphyrinen (P und P<sub>Zn</sub>) und zwei Chinonen (Q<sub>A</sub> und Q<sub>B</sub>), beschrieben werden.



## Kovalent verknüpfte Porphyrine

In photosynthetisch wirkenden Organismen wird Lichtenergie zunächst von einem Netz aus Pigmenten (unter anderem (Bakterio)Chlorophyllen) absorbiert (Lichtsammel- oder Antennenkomplexe). Die Lichtenergie wird dann in schnellen und gerichteten *Energietransferprozessen* an das Reaktionszentrum weitergeleitet, in dem die in Abschnitt 2 diskutierten *Elektronentransferprozesse* ablaufen. Für die Untersuchung der Energie- transferprozesse wurden Porphyrine unterschiedlich kovalent verknüpft, wobei so komplexe Systeme wie **6** synthetisiert werden konnten<sup>[70]</sup>. Sessler et al. haben über optische Untersuchungen an dem Porphyrintrimmer **10** berichtet<sup>[89]</sup>. Das Absorp-



tionsspektrum von **10** zeigt gegenüber dem des entsprechenden Monomers eine Verbreiterung der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, was auf eine excitonische Wechselwirkung der Porphyrin-Einheiten hinweist. Die Fluoreszenzquantenausbeute und die Lebensdauer des Singulettanregungszustandes sind deutlich geringer als beim Monomer. Der dafür ursächliche strahlungslose Löschprozeß resultiert nicht aus einem verstärkten ISC zum Tripletztzustand (was ebenfalls eine Fluoreszenzlösung zur Folge hätte, vgl. in diesem Zusammenhang Abb. 3), sondern aus einer größeren IC-Geschwindigkeit. Auch die Tripletzlebensdauer ist deutlich verringert. Offensichtlich begünstigt die excitonische Kopplung die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse, die Anregungs- und Grundzustände koppeln. Durch die Verknüpfung von **10** mit Chinonacceptoren konnte darüber hinaus das Wechselspiel von Energie- und Elektronentransfer (Energietransfer innerhalb des Trimers, ET zum Chinon) untersucht werden<sup>[89]</sup>. Die photophysikalischen Eigenschaften von sandwichartig über ein Lanthanoid-Ion verknüpften Porphyrindimeren wurden mit sehr schneller Spektroskopie – auf der Femtosekundenzeitskala – studiert<sup>[90]</sup>. Auch in diesen Systemen treten schnelle, strahlungslose Desaktivierungsprozesse auf. Interessant ist hier ferner eine Änderung der Kinetik in Abhängigkeit von der Wellenlänge, die auf Schwingungsrelaxation im Pikosekundenbereich zurückgeführt wird.

## Porphyrinchinone

Durch Photoanregung in den  $S_1$ -Zustand wird die Porphyrin-Einheit zu einem starken Reduktionsmittel, das beispielsweise ein angeknüpftes Chinon (Verbindungen **1** und **2**) zum Semichinon zu reduzieren vermag (vgl. das Energieniveauschema in Abb. 3). Schon mit bloßem Auge lässt sich erkennen, daß Lösungen dieser Verbindungen bei Raumtemperatur im Gegensatz

etwa zu Tetraphenylporphyrinatozink (ZnTPP) oder zu den hydrochinoiden Formen von **1** und **2** nicht fluoreszieren. Durch intramolekularen Singulett-ET vom Porphyrin- zum Chinonrest wird also ein weiterer Zerfallskanal für den  $S_1$ -Anregungszustand des ersten gebildet, was die  $S_1$ -Lebensdauer effektiv verringert<sup>[40, 91]</sup>.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Ladungstrennung können durch Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. Dazu werden Fluoreszenzabklingkurven mit zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung<sup>[92]</sup> oder mit einer Synchroscan-Streak-Kamera<sup>[93]</sup> aufgenommen<sup>[40]</sup>. Bei **1** nimmt die Fluoreszenz über ein Mehrfaches der Lebensdauer monoexponentiell ab. In Abbildung 4 sind die Fluoreszenzabklingkurven der metallfreien P-S-Qs **1a** und **2a** sowie der entsprechenden hydrochinoiden Derivate dargestellt. Man sieht deutlich den Unterschied zwischen Verbindungen mit hydrochinoidem und chinoidem Rest; außerdem erkennt man den schnelleren Zerfall des Anregungszustandes von **1a**, was der kleineren Triebkraft (d.h. dem weniger negativen  $\Delta G^0$ ) bei **2a** entspricht (vgl. Abb. 3).

Das ca. 200–300 mV stärker negative Reduktionspotential (ermittelt durch Cyclovoltammetrie<sup>[94]</sup>) macht das substituierte Chinon zu einem schlechteren Oxidationsmittel, als es das unsubstituierte ist. Der Einbau von Zink in die Porphyrinderivate

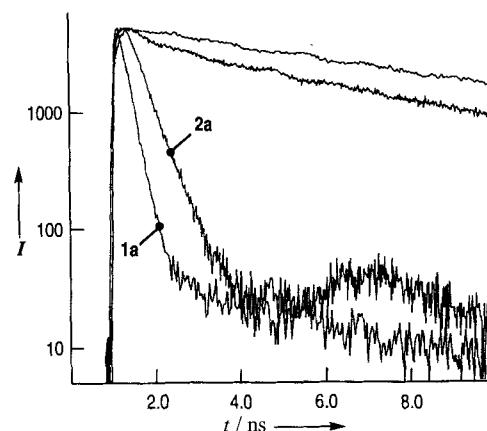


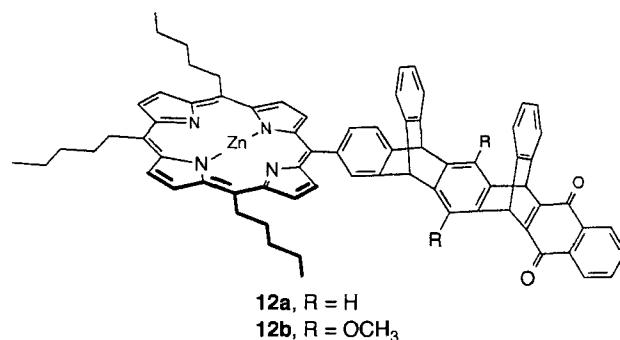
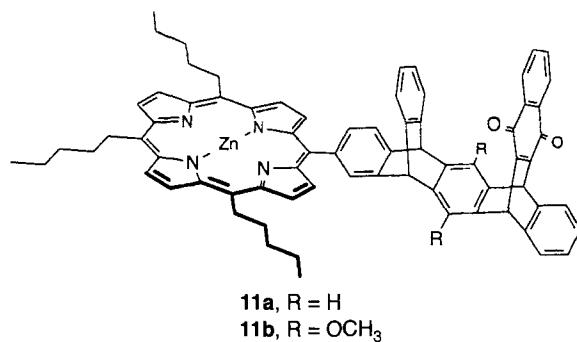
Abb. 4. Logarithmische Darstellung der Fluoreszenzabklingkurven für die Zn-freien P-S-Qs **1a** und **2a** (untere Kurven) und ihre hydrochinoiden Formen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 295 K (oberste Spur: Hydrochinon von **1a**). Man beachte den schnellen Fluoreszenzzerfall bei **1a**. Die Simulationen ergeben Lebensdauern der Anregungszustände von 225 ps für **1a** und 360 ps für **2a** (Ordinate: Fluoreszenzintensität  $I$  in willkürlichen Einheiten; Abszisse: Zeit  $t$  nach dem Laserpuls) [91].

bewirkt eine drastische Verkürzung der Lebensdauer des Singulettanregungszustandes des Porphyrins, was auf eine Vergrößerung der ET-Geschwindigkeit zurückgeführt wird. Diese Beschleunigung war zu erwarten, da die ET-Reaktion im Metallporphyrin stärker exergon ist als die im metallfreien P-S-Q und in der nach Marcus so bezeichneten „normalen Region“ liegen sollte<sup>[40]</sup>.

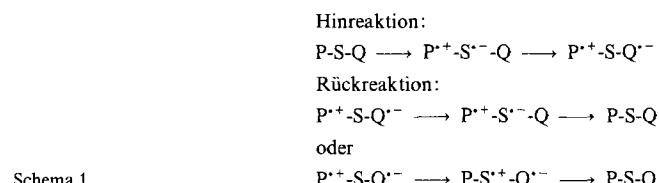
In einer systematischen Untersuchung eines P-S-Q-Diadensystems, die in eindrucksvoller Weise den Wert von Modellstudien dokumentiert, wurde die Abhängigkeit der ET-Geschwindigkeit von der Exergonie  $\Delta G^0$  für Ladungstrennung und -rekombination durch Variation des Lösungsmittels und der Substituenten des Chinonteils (und damit der Redoxpotentiale) studiert, um so die normale oder die invertierte Region der Marcus-Kurve (siehe Abschnitt 2) abzutasten<sup>[95]</sup>. Nach dieser Untersuchung verhalten sich die ET-Geschwindigkeiten für Ladungstrennung und -rekombination bei Änderungen der Temperatur oder der Lösungsmittelpolarität deutlich unterschiedlich. Bei den analysierten Systemen sollten die Hinreaktionen eher in der normalen, die Rückreaktionen (Ladungsrekombinationen) eher in der invertierten Region der Marcus-Kurve ablaufen. Erwartungsgemäß verringert sich  $k_{ET}$  für die Ladungsrekombination mit wachsender Exergonie. Allerdings entspricht die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in diesem Bereich nicht den Vorstellungen der Marcus-Theorie. Tatsächlich ist die Temperaturabhängigkeit bei der Rekombination im untersuchten Bereich zwischen 295 und 193 K deutlich schwächer als bei der Ladungstrennung, die in der normalen Region liegt. Zur Deutung wird angenommen, daß Ladungstrennung und Ladungsrekombination nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. In diesem Zusammenhang sind möglicherweise die bereits erwähnten Ergebnisse von Bixon und Jortner<sup>[49]</sup> (siehe Abschnitt 2) von Interesse.

Staab et al. haben das Fluoreszenzverhalten von Porphyrin-chinon-Cyclophanen des Typs 4 in Abhängigkeit von dem durch Substituenten variierten Reduktionspotential des Acceptor-Teils und der Lösungsmittelpolarität studiert<sup>[96]</sup>. Enthält der Chinon-Teil Methylsubstituenten, so tritt in unpolaren Lösungsmitteln keine Fluoreszenzlösung und damit kein ET auf. Offensichtlich ist der ET zum energetisch hoch liegenden, ladungsgtrennten Zustand zu langsam, um innerhalb der Lebensdauer des Singulettanregungszustandes mit dem normalen Fluoreszenzzerfall des Porphyrinchromophors konkurrieren zu können. Dagegen wird der ladungsgtrennte Zustand in polaren Lösungsmitteln stabilisiert, und man beobachtet einen mit der normalen Fluoreszenz konkurrenzfähigen ET. Mit Chlorsubstituenten wird der Chinon-Teil ein stärkerer Elektronenacceptor, und die erhöhte Triebkraft  $\Delta G^0$  für den ET macht sich in einer effektiven Fluoreszenzlösung bemerkbar.

Bei der Untersuchung der ET-Reaktion von einem Donor über eine Brücke zu einem Acceptor stellt sich die Frage, ob das ungepaarte Elektron durch den Raum oder durch die Bindungen der Brücke transferiert wird. Besonders bei schwacher elektronischer Kopplung kann der Beitrag von Molekülen, die zwischen Donor und Acceptor liegen, von großer Bedeutung sein. Die  $\pi$ -Elektronensysteme von Donor und Acceptor müssen durchaus nicht über die Brücke konjugiert sein; auch aliphatische Brücken können beispielsweise im Sinne des Superaustauschmechanismus zu  $k_{ET}$  beitragen (siehe Abschnitt 2). Wasielewski et al. haben den Einfluß der energetischen Lage der Brückenorbitale durch Vergleich der Verbindungen **11a**, **12a** (unsubstituierte Brücke) mit **11b**, **12b** (elektronenliefernde Methoxy-substituenten in der Brücke) mit Hilfe von Absorptions-, Fluoreszenz- und Transientenabsorptionsspektroskopie studiert<sup>[44]</sup>. Erfolgt der ET unter Beteiligung der Brücke, können



die für den Superaustausch repräsentativen Konfigurationen für die Hin- und die Rückreaktion gemäß Schema 1 skizziert werden.



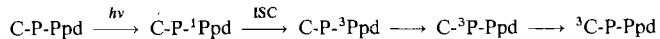
Bei der Hinreaktion kann Superaustausch über die Beteiligung der LUMOs der Brücke beitragen. Da sich die Reduktionspotentiale der Brücke durch die Methoxysubstituenten nicht wesentlich ändern, sind für **11a/12a** und **11b/12b** selbst dann ähnliche ET-Geschwindigkeiten zu erwarten, wenn Superaustausch eine Rolle spielt. Von den beiden für die Rückreaktion in Frage kommenden Konfigurationen sollte die zweite aus energetischen Gründen bevorzugt zum Superaustausch beitragen. Das Oxidationspotential der Brücke wird durch die Substitution so verschoben, daß der Beitrag zum Superaustausch bei **11b/12b** größer als bei **11a/12a** sein sollte. Das Experiment ergab tatsächlich, daß die Hinreaktion durch den Substituenten kaum, die Rückreaktion dagegen merkbar beeinflußt wird. Die Rekombination aus dem ladungsgtrennten Zustand ist bei **11b/12b** um den Faktor drei bis vier schneller als bei **11a/12a**. Dieser Einfluß der Substituenten weist auf eine Beteiligung der Brücke an der ET-Reaktion hin<sup>[97]</sup>.

Ein Superaustauschbeitrag zur ET-Geschwindigkeit wird auch in einer Untersuchung von Triaden aus einem metallfreien Porphyrin, einem Zn-Porphyrin und einem Chinon mit der Transientenabsorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich diskutiert; der Chinon-Teil ist bei diesen Verbindungen

direkt über eine kovalente Bindung in der *meso*-Position mit einem Porphyrinrest verknüpft<sup>[98]</sup>. Aus dem Vergleich der Kinetiken wird eine Beteiligung des (mittleren) Zn-Porphyrins am ET im Sinne des Superaustausches für sehr wahrscheinlich gehalten. Ferner wird die Rolle vibronischer Relaxationen diskutiert, die ebenfalls zeitabhängige spektrale Verschiebungen auf der Pikosekunden- und Subpikosekunden-Zeitskala hervorrufen können.

Johnson et al.<sup>[99]</sup> und Wasielewski et al.<sup>[100]</sup> haben Triaden untersucht, in denen ein Chlorophylldonor kovalent über eine Porphyrinbrücke mit Chinonacceptoren verknüpft ist und der Abstand zwischen Porphyrin- und Chinonrest größer ist als in der vorstehend beschriebenen Verbindung<sup>[98]</sup> mit direkter Verknüpfung der redoxaktiven Komponenten. Durch Vergleich der optischen Eigenschaften der beiden monometallierten mit denen der doppelt und der nicht metallierten Derivate konnte gezeigt werden, daß bei der Ladungstrennung ein Charge-Transfer-Zustand zwischen Porphyrin- und Chinonrest anzunehmen ist, in dem die Porphyrinbrücke oxidiert und der Chinonrest reduziert ist. Anschließend relaxiert das System in einen ladungsgtrennten Zustand mit oxidiertem Chlorophyll- und reduziertem Chinonrest. Bei 77 K ist die Rekombination in den Grundzustand so langsam, daß Lebensdauern in der Größenordnung von Millisekunden für den ladungsgtrennten Zustand ermittelt wurden. Ein Superaustauschmechanismus, in dem das Porphyrin-LUMO eine Rolle spielt, scheint dagegen mit den kinetischen Daten nicht vereinbar zu sein. Insofern unterscheidet sich der Mechanismus bei dieser Modellverbindung von dem für den ersten Ladungstransferschritt in der bakteriellen Photosynthese (vom Bakteriochlorophylldimer zum Bakteriophäophytin) postulierten Superaustauschmechanismus unter Beteiligung des extra-Bakteriochlorophylls<sup>[101]</sup>.

Zur Funktion des extra-Bakteriochlorophylls sei eine weitere Untersuchung diskutiert. Im Primärschritt der Photosynthese erfolgt die lichtinduzierte Ladungstrennung durch Singulett-ET; Triplettzustände treten daher nur als Nebenprodukte auf, etwa wenn bei zu intensiver Lichteinstrahlung ein Rück-ET aus ladungsgtrennten Transienten eintritt. Triplettzustände des Chlorophylls sind als effektive Singuletsauerstoff-Bildner sehr gefährlich; in der Natur werden sie daher durch die Carotinoide gelöscht. In bakteriellen Reaktionszentren ist die Carotin-Einheit allerdings für diese Funktion recht weit vom Bakteriochlorophylldimer, dem Spezialpaar, entfernt, weshalb diskutiert wird, daß das der Carotin-Einheit nähere extra-Bakteriochlorophyll auf dem inaktiven Pigmentzweig als Triplett-Relay für diese Löschfunktion dienen könnte. Gust et al. haben die Triade 8, bestehend aus einem Carotinoid (C), einem Porphyrin (P) und einem Pyrophäophorbid (Ppd), auf diese Triplett-Transferreaktion mit optischer Spektroskopie untersucht und folgende Ergebnisse erhalten<sup>[102]</sup>: Der Ppd-Singulettzustand kann durch direkte Anregung oder durch Energietransfer von dem benachbarten, angeregten Porphyrin erhalten werden; er geht unter ISC in den Triplettzustand über. In sauerstofffreier Lösung zerfällt dieser Triplettzustand durch Triplett-Energietransfer über den Triplettzustand des Porphyrins zum Triplett-Carotin (Schema 2). In sauerstoffhaltiger Lösung konkurriert dieser durch den Carotin-Rest bewirkte Löschprozeß mit der Bildung von Singuletsauerstoff; mithin übt das Carotin tatsächlich bis zu einem gewissen Grade eine Schutzfunktion aus.



Schema 2.

Enthält die Triade anstelle der zentralen Porphyrin-Einheit ein Zink-Porphyrin, ist der Triplett-Energietransfer wenig effektiv, weil bei letzterem der Triplettzustand energetisch zu hoch liegt. In diesem System tritt kein Schutz vor photochemischen Reaktionen durch das Porphyrin-Triplett-Relay auf. Das Triplett-Relay stellt seine Funktion auch bei Temperaturerniedrigung ein, was, wie auch bei den nativen Systemen, auf den endergonen ersten Tripletttransferschritt zurückzuführen ist.

Am Beispiel der Pentade 9 sollen nun die aus photoangeregten Zuständen heraus ablaufenden Energietransfer- und ET-Prozesse beschrieben werden (Abb. 5)<sup>[11, 103]</sup>. Die Messungen

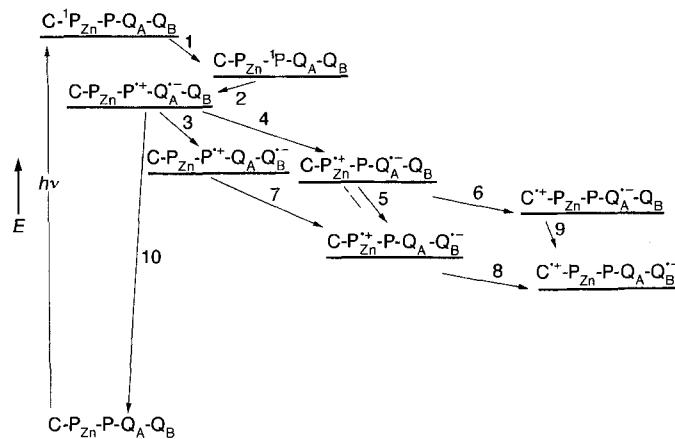


Abb. 5. Zustandsdiagramm für die Pentade 9 ( $\text{C-P}_{\text{Zn}}\text{-P-Q}_A\text{-Q}_B$ ). Die Abbildung zeigt die verschiedenen Energie- und Elektronentransferschritte und die dabei entstehenden Transienten; siehe auch Text [11, 103].

schließen stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenzmethoden (Einzelphotonenzählung) sowie Transientenabsorptionsspektroskopie ein. Durch Anregung mit Laserlicht bei 590 nm können beide Porphyrinreste in die ersten Singulettanregungszustände  $S_1$  angeregt werden. Da der Zn-haltige Porphyrinrest keine starke Fluoreszenz zeigt, ist anzunehmen, daß  $^1\text{P}_{\text{Zn}}$  die Energie zur freien Base P unter Bildung von  $^1\text{P}$  transferiert (Schritt 1, Abb. 5). Durch Anregung bei 650 nm kann  $^1\text{P}$  auch direkt erzeugt werden. Da die Emission von  $^1\text{P}$  wesentlich intensitätsschwächer ist als die des entsprechenden P-Monomers, findet offenbar eine Fluoreszenzlösung durch ET zum benachbarten Chinonrest  $\text{Q}_A$  statt (Schritt 2, Abb. 5). Durch die beiden konkurrierenden ET-Schritte 3 und 4 werden die ladungsgtrennten Zustände  $\text{P}^+/\text{Q}_B^-$  bzw.  $\text{P}_{\text{Zn}}^+/\text{Q}_A^-$  erzeugt. In weiteren ET-Schritten entsteht schließlich der ladungsgtrennte Zustand  $\text{C}^+-\text{P}_{\text{Zn}}\text{-P-Q}_A\text{-Q}_B^-$ , der wegen der stufenweisen Trennung der Ladungen und der damit verbundenen Vergrößerung ihres Abstands die relativ lange Lebensdauer von ca. 200  $\mu\text{s}$  hat, was sich durch Transientenabsorptionsspektroskopie auf der Nanosekundenzeitskala zeigen ließ. Es sei noch erwähnt, daß die Lebensdauer des ladungsgtrennten Endzustandes in derjenigen Pentade, in der beide Porphyrinreste metallfrei sind, sogar

340  $\mu$ s beträgt; allerdings ist die Quantenausbeute hier wegen konkurrierender Rückreaktionen in den Grundzustand vergleichsweise gering.

#### 4.2. (Stationäre) EPR- und ENDOR-Untersuchungen

Es wurde bereits gezeigt, daß die elektronische Wechselwirkung und damit auch die Kenntnis der wesentlichen Wellenfunktionen für das Verständnis der ET-Eigenschaften von Bedeutung sind. Da beim Transfer eines Elektrons ein (Porphyrin-)Radikalkation und ein (Semichinon-)Radikalanion gebildet werden, ist die genaue Bestimmung der Spindichteverteilung in diesen radikalischen Fragmenten angezeigt. Darüber hinaus liefern die Spindichtekarten wegen der Strukturabhängigkeit der Spindichte (relative räumliche Orientierung, Verdrillungswinkel) zusätzliche Informationen über Vorzugskonformationen der P-S-Qs. Wegen der Größe der  $\pi$ -Elektronensysteme und damit der großen Zahl an zur Hyperfeinwechselwirkung beitragenden magnetischen Kernen ist es besonders vorteilhaft, die ENDOR-Spektroskopie mit ihrer gegenüber der EPR-Spektroskopie besseren Auflösung einzusetzen<sup>[104–106]</sup>. Sind mehrere radikalische Spezies, und seien es unterschiedliche Konformere, in der Lösung vorhanden, so eignet sich zur Registrierung der Spektren der individuellen Spezies besonders die Variante ENDOR-induzierte EPR-Spektroskopie (EIE)<sup>[105, 106]</sup>. In Abbildung 6 ist diese

Differenzierung zweier Konformere (EIE-Spektren I und II) für das Semichinon-Radikalanion von **2b** dargestellt. Man beachte, daß sich die Orientierungen der Chinonkomponente in den beiden Konformeren relativ zur Cyclohexandiylbrücke um 180° unterscheiden<sup>[59, 91]</sup>.

Das Spezialpaar in bakteriellen Reaktionszentren besteht, wie bereits erwähnt, aus einem Bakteriochlorophylldimer, in dessen radikalischer Form das ungepaarte Elektron über beide Bakteriochlorophyll-Einheiten delokalisiert ist, denn EPR- und insbesondere ENDOR-Untersuchungen haben ergeben, daß die  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinkopplungskonstanten gegenüber denen des entsprechenden Monomers reduziert sind<sup>[107–110]</sup>. Das Spezialpaar sollte sich durch kovalent verbrückte Porphyrindimere modellieren lassen, die daher bereits in großer Zahl synthetisiert worden sind (vgl. Abschnitt 4.1)<sup>[111–113]</sup>. Bei der EPR- und ENDOR-Untersuchung radikalischer Abkömmlinge des Porphyrindimers **3** und modifizierter Verbindungen mit *meta*-Phenylen- oder Diphenylmethanobrücke zeigte sich durch Vergleich der gemessenen Hyperfeinkopplungskonstanten mit denjenigen des Radikalkations von ZnTPP<sup>[114, 115]</sup>, daß das ungepaarte Elektron in ersten Verbindungen weitgehend über beide Porphyrin-Einheiten delokalisiert, in der Verbindung mit der Methanobrücke jedoch auf einer lokalisiert ist. Die Methanobrücke wirkt also als Isolator zwischen den beiden  $\pi$ -Elektronensystemen. Nur die beiden ersten Verbindungen mit der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über *beide* Porphyrin-Einheiten spiegeln somit die Verhältnisse wider, wie sie für das Spezialpaar im bakteriellen Reaktionszentrum mit der  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung und der damit verbundenen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons vorliegen.

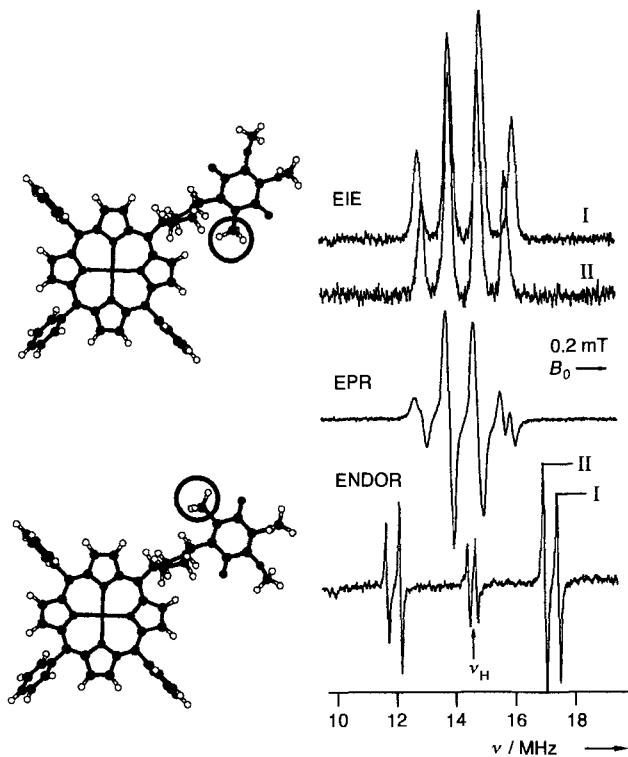


Abb. 6. EPR- (Mitte, 290 K), ENDOR- (unten, 290 K) und EIE-Spektren (oben, 270 K) des chemisch erzeugten Semichinon-Radikalanions von **2b**, dessen aus Alchemy-III- und MNDO-Rechnungen erhaltenen wahrscheinlichsten Konformationen ebenfalls abgebildet sind (die Kreise verdeutlichen die unterschiedliche Stellung der zur Brücke nachbarständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe). Man beachte, daß insbesondere die EIE-Spektren zwei Spezies mit unterschiedlichen *g*-Faktoren anzeigen. Die römischen Ziffern im ENDOR-Spektrum kennzeichnen die Feidpositionierung für die Aufnahme der EIE-Spektren I bzw. II (in den Alchemy-Formeln fehlen die *p*- $\text{CH}_3$ -Gruppen an den Phenylringen des Porphyrinteils) [59, 91].

#### 4.3. Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen in isotropen Flüssigkeiten

Für den Nachweis und die Untersuchung paramagnetischer transienter Spezies ist die zeitaufgelöste EPR-Spektroskopie, sei es die Continuous-Wave(cw)- oder die Fourier-Transformations(FT)-Methode, die Technik der Wahl. Gegenüber der optischen Spektroskopie, wie der zeitaufgelösten Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie, haben EPR-Methoden zwar den Nachteil der schlechteren Zeitauflösung und der komplizierteren Datenanalyse (z.B. sind bei optischen Methoden die Signalintensitäten direkt proportional zur Zahl der Moleküle im beobachteten Zustand), doch kurzlebige Intermediate lassen sich genauer und häufig eindeutig anhand ihrer magnetischen Eigenschaften identifizieren. Bei ET-Prozessen können sowohl durch spinselektives ISC als auch durch Radikalpaarmechanismen paramagnetische Spezies entstehen, deren Spinsysteme kurz nach ihrer Bildung nicht im thermischen Boltzmann-Gleichgewicht stehen. Durch schnelle Spektroskopie lassen sich dann Elektronenspinpolarisations(ESP)-Effekte erkennen, die durch verstärkte Absorption oder durch Emission in den EPR-Spektren in Erscheinung treten<sup>[116]</sup>. Die Polarisationsmuster der EPR-Spektren liefern häufig detaillierte Informationen über die Spindynamik der betrachteten Systeme. Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen an nativen Reaktionszentren von Bakterien und auch von Pflanzen (Photosystem I) haben wichtige Beiträge

zum Verständnis der lichtgetriebenen Primärprozesse in der Photosynthese geliefert<sup>[117–121]</sup>.

An zwei ausgewählten Modellverbindungen, den Cyclohexandiyl-verknüpften P-S-Qs **1** und **2** sollen nun die in Abbildung 3 skizzierten, durch Lichtanregung des Porphyrinchromophors induzierten Prozesse beschrieben werden. Nach photochemischer Anregung des Porphyrin-Singulettgrundzustandes  $S_0$  in den ersten Singulettanregungszustand  $S_1$  (etwaige zusätzlich besetzte höhere Singulettanregungszustände desaktivieren in weniger als 12 ps ebenfalls nach  $S_1$ ) erfolgt Desaktivierung in den Grundzustand durch IC, durch Fluoreszenz oder über den durch ISC erreichten Triplettzustand  $T_1$  ( $^3\text{P-S-Q}$ , Abb. 3). Mit dem Chinonacceptor eröffnet sich durch ET ein weiterer Zerfallskanal, wobei Singulett-ET aus  $S_1$  oder Triplett-ET aus dem über ISC erreichten Triplettzustand  $T_1$  des Porphyrinteils möglich ist. Durch den ET wird das entsprechende transiente Diradikal  $^3[\text{P}^+ \cdot \text{S-Q}^-]$  im Singulett- bzw. Triplettzustand gebildet; grundsätzlich können diese beiden Spinzustände im Sinne des Radikalpaarmechanismus kohärent mischen oder auch durch ISC ineinander übergehen. Die Desaktivierung unter Rück-ET erfolgt aus Diradikalen mit Singulettcharakter.

In isotropen flüssigen Lösungen zeigen **1** und **2** bei Raumtemperatur schnellen ET im Pikosekundenbereich aus dem optisch angeregten  $S_1$ -Zustand des Porphyrinteils zum Chinonteil<sup>[40, 91]</sup> (siehe hierzu auch die Diskussion der optischen Messungen zum ET bei **1** und **2** im Abschnitt 4.1). Bei tiefer Temperatur in Alkoholen (z.B. Ethanol, 150 K) treten jedoch EPR-Signale auf, die dem Triplettzustand des Porphyrinteils ( $^3\text{P-S-Q}$ ) und dem des Radikalpaares ( $^3[\text{P}^+ \cdot \text{S-Q}^-]$ ) zugeordnet werden können (Abb. 7). Der Nachweis von  $^3\text{P-S-Q}$  impliziert, daß der bei Raumtemperatur dominierende Singulett-ET (S-ET in Abb. 3) so weit verlangsamt sein muß, daß das ISC zum Porphyrin-Triplettzustand dominiert. Die Verkleinerung von  $k_{\text{ET}}$  wird mit dem Übergang in den Grenzfall des lösungsmittelkontrollierten, adiabatischen ET erklärt, vgl. Abschnitt 2<sup>[50, 51, 122, 123]</sup>. Eine Abschätzung von  $k_{\text{ET}}$  unter Verwendung der Relaxationszeit von Ethanol ergibt einen Wert, der größtenteils mit dem aus dem Experiment erhaltenen übereinstimmt. Angesichts der mit einer quantitativen Analyse des Einflusses der Lösungsmittelrelaxation auf die ET-Geschwindigkeit<sup>[21]</sup> verbundenen Problematik kann dieser Grad an Übereinstimmung als zufriedenstellend angesehen werden<sup>[124]</sup>. (Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nach neueren theoretischen und experimentellen Untersuchungen wesentlich differenziertere Verhältnisse für die Lösungsmittelbeweglichkeit und deren Einfluß auf ET-Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen, siehe z.B. Lit. [45, 53].)

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten EPR-Untersuchungen sind bereits ausführlich beschrieben worden<sup>[50, 122]</sup>. Nachstehend seien die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt. Beide Verbindungen, **1a** und **1b**, zeigen etwa 0.3  $\mu\text{s}$  nach dem Laserpuls EPR-Spektren, die sich über ca. 60 mT erstrecken und die im wesentlichen aus drei Signalgruppen mit unterschiedlicher zeitlicher Intensitätsentwicklung bestehen (Abb. 7)<sup>[50, 91]</sup>. Während die Intensität der äußeren Signalgruppen mit der Zeit abnimmt, steigt die der inneren an. Das Polarisationsmuster der äußeren Gruppen ist, beginnend bei tiefem Feld, (aa ee) (a = Absorption, e = Emission), das der mittleren Gruppe ändert sich mit der Zeit von (aa ee) zu vollständiger Emission (ee ee). Die äußeren Signale

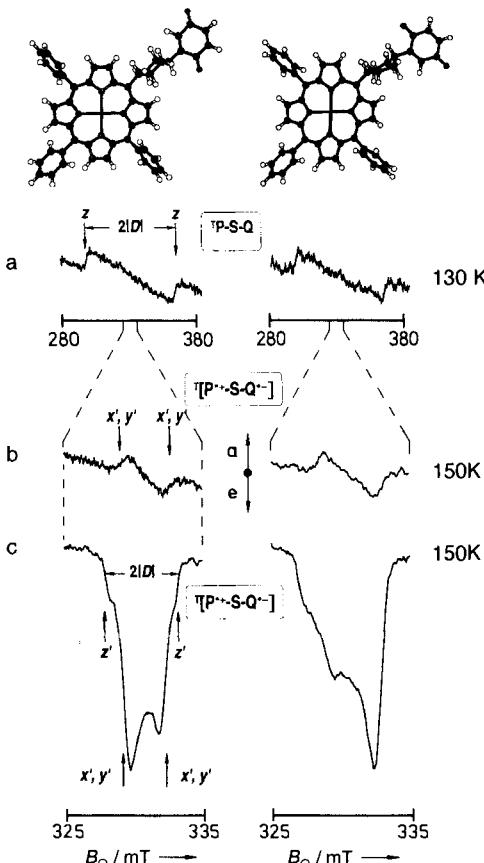


Abb. 7. Spinpolarisierte Transienten-EPR-Spektren der P-S-Qs **1a** (links) und **1b** (rechts) nach Anregung des Porphyrinteils mit gepulstem Laserlicht (10 ns, 584 nm, 8 mJ, Pulsfrequenz 20 Hz). a) Spektrum von  $^3\text{P-S-Q}$ , Verzögerungszeit bei **1a** 0.2  $\mu\text{s}$  (Polarisationsmuster (aaa eee), direkter Nachweis), bei **1b** 0.4  $\mu\text{s}$  (Integrationszeit 0.5  $\mu\text{s}$ ); b) frühes Spektrum von  $^3[\text{P}^+ \cdot \text{S-Q}^-]$ ; Verzögerungszeit 0.5  $\mu\text{s}$ , Integrationszeit 0.5  $\mu\text{s}$ , (aa ee); c) spätes Spektrum von  $^3[\text{P}^+ \cdot \text{S-Q}^-]$ ; Verzögerungszeit 5  $\mu\text{s}$ , Integrationszeit 0.5  $\mu\text{s}$ . Interpretation siehe Text. Die Strukturen wurden durch MNDO- und Alchemy-III-Rechnungen erhalten. Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$ : a) 32.6 (**1a**), 32.8 (**1b**); b, c) 2.65 (**1a**), 3.75 mT (**1b**) [50, 91].

in Abbildung 7a stimmen gut mit den Erwartungen für ein Porphyrin im Triplettzustand überein; sie stellen die typischen  $z$ -Abrißkanten des EPR-Pulverspektrums dar ( $xyz$ : moleküleigenes Koordinatensystem, Hauptachse  $z$  senkrecht zur Porphyrinebene). Genaugenommen sind diese Abrißkanten die (zufällig) zusammenfallenden  $z$ - und  $y$ -Komponenten, während sich die  $x$ -Linien, die sich in der Spektrenmitte ebenfalls überlagern, wegen ihrer entgegengesetzten Phase auslöschen (vgl. auch Lit. [50]).

Die bereits nach einer Verzögerungszeit von 0.5  $\mu\text{s}$  nachweisbare mittlere Signalgruppe läßt sich (nach stärkerer Spreizung, Abb. 7b) ebenfalls einer Tripletspezies zuordnen, und zwar dem Diradikal  $^3[\text{P}^+ \cdot \text{S-Q}^-]$ . Aus den Nullfeldaufspaltungsparametern  $D$  von 3.75 und 2.65 mT für die *cis*- bzw. *trans*-Verbindung erhält man unter Verwendung des Punktdipolmodells<sup>[125]</sup> Elektronenabstände von 8.8 bzw. 10.7 Å. Das Punktdipolmodell ist hier anwendbar, da der Abstand zwischen den ungepaarten Elektronen im Diradikal groß ist im Vergleich zur Ausdehnung der  $\pi$ -Elektronensysteme von Porphyrin- und Chinonpartie. Mit dem Programm Alchemy III ergeben sich die in Abbildung 7 dargestellten Vorzugskonformationen der P-S-Qs **1a** und **1b**. Der aus der Nullfeldaufspaltung des Diradikals erhaltene Abstand entspricht dem Mittelpunktsabstand zwischen Porphyrin- und Chinonpartie, wobei vereinfachend angenommen

wird, daß deren Spindichten in den jeweiligen Schwerpunkten lokalisiert sind. Erwartungsgemäß ergibt sich für das *cis*- $^3[\text{P}^+ - \text{S}-\text{Q}^-]$  (rechts in Abb. 7) ein kürzerer Abstand als für die *trans*-Verbindung.

Neben diesem Nachweis der Triplett-ET und der direkten Identifizierung der transienten Tripletspezies sind die bereits erwähnten Polarisationsmuster von besonderem Interesse, geben sie doch Auskunft über die Spindynamik des ET (Abb. 8).

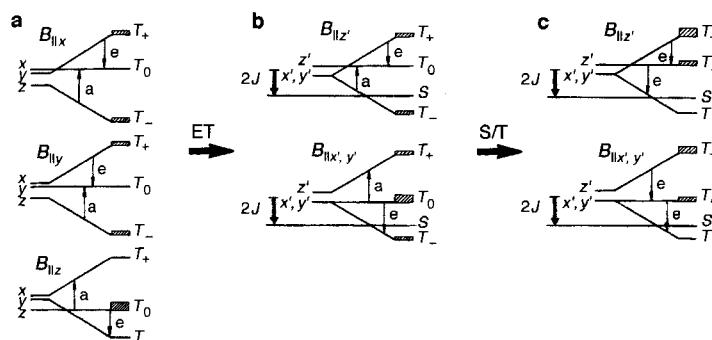


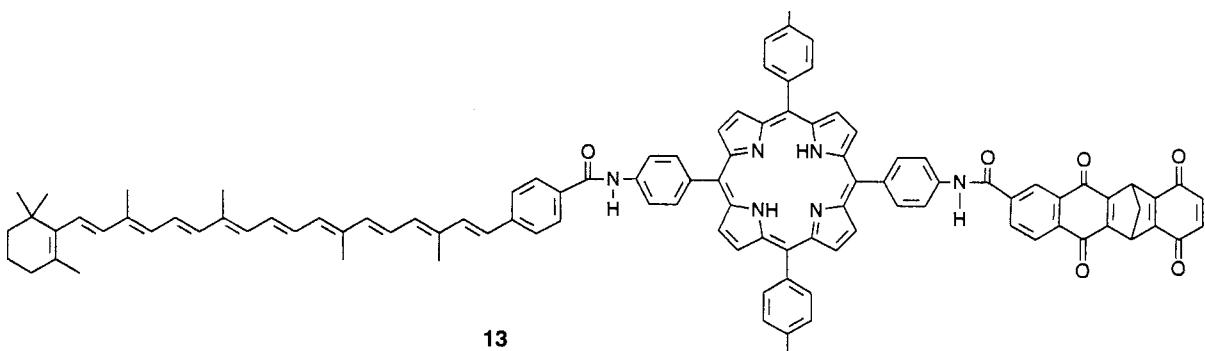
Abb. 8. Zeeman-Energieniveaus und Überschuß-Spinpopulationen für die drei kanonischen Orientierungen (B-Feld jeweils parallel zu einer der drei Hauptachsen  $x, y, z$  des Nullfeldaufspaltungstensors) der Triplettzustände  $^3\text{P}-\text{S}-\text{Q}$  ( $D > 0, E = 0$ ) und  $^3[\text{P}^+ - \text{S}-\text{Q}^-]$  (Hauptachsen:  $x', y', z'$ ;  $D < 0, E = 0$ ). a) Hochfeldpopulation von  $^3\text{P}-\text{S}-\text{Q}$  als Folge von spincselsektivem ISC [126, 127]; b) Anfangspopulation des Radikalpaars  $^3[\text{P}^+ - \text{S}-\text{Q}^-]$ ,  $J$  = Austauschwechselwirkung; c) durch unterschiedlich schnelle Rekombination zum Grundzustand P-S-Q entstehende spätere Population (siehe Text) [50].

Das für das Zn-haltige P-S-Q **1** erhaltene Polarisationsmuster (aa ee) (eigentlich (aaa eee)) des Signals, das dem Porphyrin-Triplettzustand zugeordnet wird, entspricht Literaturwerten für

Die zeitliche Entwicklung des Polarisationsmusters im EPR-Spektrum des Radikalpaars, die nach einigen Mikrosekunden aus den Spektren mit (aa ee)-Polarisationsmuster reine Emissionsspektren werden läßt, kann mit S/T-Mischung erklärt werden. Die Zumischung von Singulettcharakter zum  $T_+$ - und  $T_-$ -Niveau bewirkt deren schnellere Entleerung durch Rekombination in den Grundzustand; es entstehen Spektren in reiner Emission. Die Verhältnisse sind also besonders kompliziert, weil gleichzeitig mit dem Abbau der durch den ET entstandenen Polarisierung (Boltzmann-Relaxation) eine neue Elektronenspinpolarisation durch S/T-Mischung aufgebaut wird. In Abbildung 7b und c ist dieser zeitliche Wechsel der Signalphase für beide P-S-Qs deutlich zu sehen; in beiden Verbindungen gehen Tieffeld- $z'$ - und  $-x', y'$ -Übergang von Absorption in Emission über<sup>[50]</sup>.

Die Spindynamik in den P-S-Qs hängt in empfindlicher Weise von strukturellen Änderungen des molekularen Systems ab, was an folgendem Beispiel gezeigt werden soll: Die bereits hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften diskutierten Verbindungen **2**, in denen lediglich das Chinonfragment von **1** durch den Ubichinon-Grundkörper ersetzt wurde, zeigen ein völlig anderes EPR-Polarisationsmuster des entsprechenden ladungsgetrennten Zustandes  $^3[\text{P}^+ - \text{S}-\text{UQ}(0)\cdot^-]$  als **1**: Anstelle des frühen Polarisationsmusters (aa ee) wird überraschenderweise (ee aa) erhalten<sup>[129]</sup>. Diese Unterschiede in der Spindynamik könnten unter anderem durch die zu erwartende langsamere Ladungsrekombination aus  $^3[\text{P}^+ - \text{S}-\text{UQ}(0)\cdot^-]$  hervorgerufen werden, denn für **2** sollte das  $\Delta G^0$  dieser Reaktion stärker negativ sein als für **1**, so daß sie weiter in der invertierten Region liegen sollte.

Zeitaufgelöste FT- und cw-EPR-Experimente wurden auch an einer aus einem Carotin-, einem Porphyrin- und zwei Chinonresten bestehenden Tetraden, **13**, durchgeführt<sup>[130]</sup>. Photo-



ZnTPP<sup>[126, 127]</sup>. Es läßt sich unter der Annahme eines anisotropen ISC verstehen, bei dem ausschließlich das  $T_z$ -Niveau besetzt wird. In der Hochfeldnäherung ist dann  $T_0$  für  $B \parallel x$  und  $B \parallel y$  bezüglich des Strahlungsanteils „leer“, während es für  $B \parallel z$  überbesetzt ist.

Das nach einer Verzögerungszeit von ca. 1  $\mu\text{s}$  auftretende Polarisationsmuster (aa ee) des Diradikals läßt sich unter folgenden Annahmen deuten: 1) Die Spinpolarisation im Porphyrin-Teil wird beim Triplett-ET auf das Diradikal übertragen. 2) Die  $z'$ -Hauptachse ist gegenüber der  $z$ -Achse um etwa 90° gekippt und verläuft durch die Zentren von Porphyrin- und Chinon-Teil, wodurch  $T_0$  für  $B \parallel z'$  leer, für  $B \parallel x', y'$  überbesetzt ist. 3)  $D$  des Diradikals hat das entgegengesetzte Vorzeichen zu dem des Triplettporphyrins<sup>[128]</sup>.

chemisch entsteht über mehrere ET-Schritte ein langlebiger ladungsgetrennter Zustand (ca. 1 ms), in dem die Ladungen an den Enden der Tetraden, also auf dem Carotin- und dem äußeren Chinonrest lokalisiert sind. Die transienten Radikalspezies können daher sehr genau charakterisiert werden. Die Analyse der spinpolarisierten EPR-Spektren ergab den Singulett-ET aus dem angeregten Porphyrin-Singulettzustand als wahrscheinlichen Vorgang.

Von den in Abschnitt 4.1 erwähnten Chlorophyll-Porphyrin-Chinon-Triaden<sup>[98]</sup> mit Lebensdauern des ladungsgetrennten Zustandes im Millisekundenbereich konnten zeitaufgelöste EPR-Spektren mit einem Spinpolarisationsmuster erhalten werden, das demjenigen nativer Photosysteme ähnelt.

#### 4.4. EPR-Untersuchungen in anisotropen Flüssigkeiten

Die Primärprozesse in den natürlichen photosynthetischen Reaktionszentren finden bekanntlich in membrangebundenen Proteinkomplexen statt, wobei das Protein nicht nur zur räumlichen Fixierung der redoxaktiven Pigmente dient, sondern auch Einfluß auf die Unidirektonalität des ET haben könnte und zur hohen Effizienz der Ladungstrennung beitragen dürfte. Den Gesamtvergang kann man als lichtgetriebenen, cyclischen Elektronenfluß beschreiben, dessen Nettoeffekt die Erzeugung eines Protonengradienten über die Membran ist<sup>[8, 9, 131]</sup>, vgl. auch die „chemiosmotische Hypothese“<sup>[132]</sup>. Jedes Modellieren des Photosynthesegeschehens mit den hier diskutierten P-S-Qs in isotropen Medien kann daher dem tatsächlichen Geschehen nur bedingt Rechnung tragen. Es war naheliegend, die photosynthetische Membran durch mikroheterogene Systeme wie Micellen, Vesikeln, Lipidmembranen oder durch Flüssigkristalle zu modellieren. Wenn auch nicht davon ausgegangen werden kann, daß die in der Photosynthese relevanten anisotropen Wechselwirkungen durch derartige Medien direkt reproduziert werden können, lassen solche Untersuchungen doch grundsätzliche Erkenntnisse über das Verhalten der redoxaktiven Komponenten in anisotroper Umgebung erwarten.

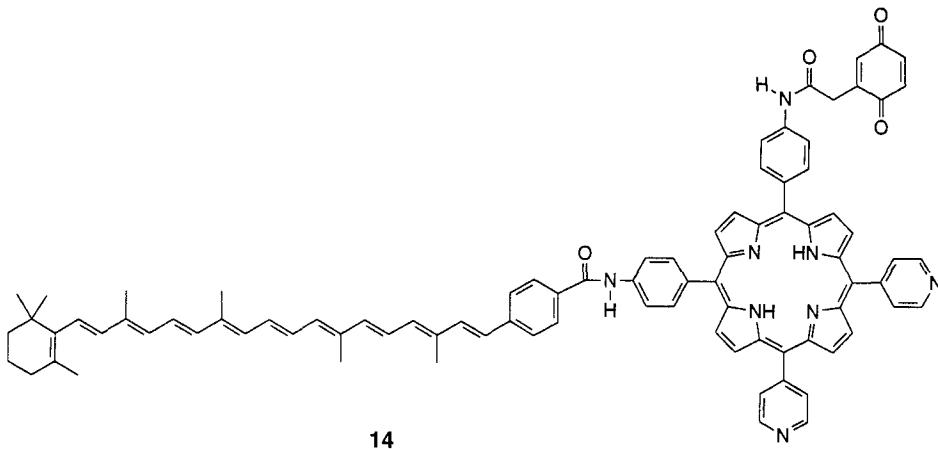
Moore et al. haben die amphiphile Triade **14** mit dem hydrophilen Pyridylporphyrin- und dem hydrophoben Carotinteil unter anderem in Liposomen (aus Phosphatidylcholin), also in geschlossene, flüssigkeitsgefüllte Vesikeln, eingebaut und durch

feinverschiebungen in nematischen oder smektischen Phasen auf den Ordnungsgrad und auf die Orientierung der Gastmoleküle im anisotropen Medium geschlossen werden<sup>[134]</sup>.

Mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie wurde der in flüssigkristalliner Matrix photochemisch über ISC erzeugte Triplettzustand von ZnTPP untersucht<sup>[126, 135, 136]</sup>. Wegen der Ausrichtung der nematischen Wirtmoleküle in einem äußeren Magnetfeld nehmen auch die ZnTPP-Gastmoleküle eine Vorzugsorientierung ein. In der nematischen Phase ist das Porphyrinmolekül bevorzugt so orientiert, daß die Verbindungsstrecke zwischen zwei gegenüberliegenden Pyrrolstickstoffatomen parallel zur Feldachse steht. Friert man eine solche Lösung ein, wird die Reorientierung der nematischen Moleküle beim Drehen des Probenröhrchens im Magnetfeld verhindert, und die Winkelabhängigkeit der Triplettspktren kann studiert werden. Durch Einbau mesogener Seitenarme in das ZnTPP-Grundsystem läßt sich eine andere Orientierung erzwingen, da nunmehr die mesogenen Substituenten die Vorzugsorientierung diktieren<sup>[137]</sup>.

Kürzlich wurde der lichtinduzierte intramolekulare ET an den P-S-Q **1a** und **1b** in Flüssigkristallen mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie untersucht<sup>[138]</sup>, wobei die transienten paramagnetischen Spezies über einen weiten Temperaturbereich (210–320 K) nachgewiesen werden konnten (in isotroper (Ethanol-)Lösung ist dieser Bereich auf 30 K (130–160 K) begrenzt). Während die EPR-Spektren des ladungsgtrennten Zustandes in isotroper Lösung, wie bereits erwähnt, zunächst ein (aa ee)-Polarisationsmuster zeigen (Abb. 7<sup>[50]</sup>), wird im Flüssigkristall das Muster (ee aa) erhalten. Die eindeutige Interpretation dieser

Ergebnisse ist gegenwärtig noch Gegenstand intensiver Diskussion. So wird beispielsweise postuliert, daß der voluminöse Porphyrindonor genau wie ZnTPP orientiert ist und damit auch die Orientierung des P-S-Q diktieren. Unter dieser Voraussetzung bildet die dipolare Achse des Diradikals mit der Feldachse einen Winkel, da die Brücke in *meso*-Position mit dem Porphyrinrest verknüpft ist. Diese Geometrie beeinflußt aber das Polarisationsmuster in entscheidender Weise. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Polarisation wird mit Triplett- und Singulett-ET-Prozessen erklärt.



Fluoreszenzlöschversuche mit Ascorbinsäure/Cytochrom c nachgewiesen, daß die Triade tatsächlich die Membran des Liposoms durchspannt<sup>[133]</sup>. Das durch lichtinduzierte Ladungstrennung gebildete Carotinoid-Radikalkation oxidiert Cytochrom c (II) zu Cytochrom c (III), welches dann die Ascorbinsäure zu oxidiieren vermag.

#### Flüssigkristalline Lösungen

In Flüssigkristallen als Wirtmedien können die redoxaktiven Einzelkomponenten der P-S-Qs als Gastmoleküle EPR-spektroskopisch untersucht werden. So wurden Chinone chemisch zu Semichinonen reduziert, und mit Hilfe statischer EPR- und ENDOR-Spektroskopie konnte aus den anisotropen Hyper-

#### Micellen und inverse Micellen

Zur Modellierung der photosynthetischen Membran bei photochemischen Studien zum ET haben sich micellare Aggregate bewährt<sup>[139, 140]</sup>. So wurden Mischungen aus Porphyrinen oder Chlorophyllen und Chinonen bestrahlt und die Wechselwirkung der gebildeten Ionen mit der Phasengrenze geladener Micellen mit optischen Methoden<sup>[141]</sup> und magnetischen Resonanzmethoden<sup>[142–145]</sup> untersucht und beispielsweise mit dem Verhalten solcher Mischungen in isotropen Lösungsmitteln verglichen<sup>[146]</sup>. Dabei zeigte sich, daß das Semichinon-Radikal anion bei negativ geladenen Micellen durch Coulomb-Wechselwirkung destabilisiert wird.

siert und aus der Micelle herausgestoßen wird. Bemerkenswerterweise wurde bei Micellen mit kationischen Kopfgruppen, wohl bedingt durch die Coulomb-Anziehung zwischen diesen und dem negativen Semichinon-Radikalanion, ein beschleunigter Rück-ET in den Grundzustand beobachtet<sup>[144]</sup>.

Kürzlich wurde über erste orientierende Versuche zum lichtinduzierten ET an P-S-Qs in inversen Micellen<sup>[147]</sup> berichtet<sup>[148, 149]</sup>. Beim Bestrahlen der Lösung von **1a** in inversen Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Micellen (pH ≈ 7) mit hoher Lichtintensität können im cw-EPR-Experiment Signale von radikalischen Spezies beobachtet werden (siehe unten). Die hier beobachteten Radikale müssen eine deutlich längere Lebensdauer haben als die in Abschnitt 4.3 beschriebenen, mit der zeitaufgelösten EPR-Spektroskopie nachgewiesenen<sup>[150]</sup>. Auch fehlen die im Abschnitt 4.3 beschriebenen Merkmale der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Im einzelnen wurden folgende Beobachtungen gemacht: Kurz nach dem Einschalten der Lichtquelle erhält man das Dublett-EPR-Spektrum der Semichinon-Einheit (Abb. 9a), das sich durch Vergleich mit dem Spektrum des entsprechenden chemisch erzeugten Radikals identifizieren ließ. Die EPR-Signale verschwinden beim Ausschalten des Lichts und treten bei dessen Wiedereinschalten erneut auf<sup>[151]</sup>. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß in einem schnellen cyclischen ET-Prozeß (spinpolarisierte) Radikalionen gebildet werden. Nach längerer Bestrahlung gehen diese EPR-Signale in Emission über. Interessanterweise findet man – unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen – entspre-

chende EPR-Spektren sofort nach dem Einschalten des Lichts in vollständiger Emission, wenn anstelle des Chinonderivats **1a** dessen Hydrochinonderivat eingesetzt wird (Abb. 9b)<sup>[152]</sup>. Außerdem entdeckt man ein weiteres Signal in Emission, das dem Porphyrinradikal zugeordnet werden kann. Das abgebildete Spektrum stellt also eine Überlagerung der Spektren beider Spezies dar. Während der lichtinduzierte Prozeß im Chinonsystem **1a** sicherlich mit einem ET vom Porphyrin- zum Chinonrest beginnt (in einer photochemischen Nebenreaktion bildet sich zum Teil das Porphyrinhydrochinonderivat), müssen im Hydrochinonsystem, das nicht als Elektronenacceptor wirken kann, andere Prozesse vorgelagert sein. So ist ein ET vom Hydrochinon- zum Porphyrinrest unter Bildung des Porphyrin-Radikal-anions denkbar.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Bestrahlung des in Abbildung 9 oben rechts abgebildeten P-S-Q in neutralen, inversen TX-100-Micellen ein auch im Dunkeln stabiles Radikal gebildet wird (Abb. 9c), dessen EPR-Spektrum in Absorption erscheint<sup>[153]</sup>. Unter Bestrahlung kehrt sich die Phase dieses Absorptionssignals in Emission um (Abb. 9d), wobei sich auch noch die Signalintensität (vermutlich durch Spinpolarisation) erhöht. Offensichtlich laufen in diesen Versuchen kurz nach dem photochemisch induzierten ET ausgeprägte ESP-Prozesse ab, deren spätere spinpolarisierten Produkte für den Nachweis bei stationärer Bestrahlung lange genug beständig sind. Es sei in diesem Zusammenhang spekuliert, ob der neben dem Triplet- und dem Radikalpaarmechanismus diskutierte Radikal-Triplet-Paarmechanismus<sup>[154, 155]</sup> im vorliegenden Fall eine Rolle spielt. Jedenfalls treten im Zuge dieses Mechanismus Emissionspektren von Dublettradikalen auf, deren Spinpolarisation durch Wechselwirkung mit Tripletzuständen erzeugt worden sein könnte (vgl. auch Lit. [156]).

In diesem Zusammenhang sei ein hochinteressantes Experiment erwähnt, bei dem in einem bakteriellen Reaktionszentrum das primäre Chinon zum Semichinon vorreduziert wurde, was im Dunkeln zu einem EPR-Dublettsignal führte<sup>[157, 158]</sup>. Nach Photoanregung des Bakteriochlorophylldimers findet der Singulett-ET dann nur bis zum Bakteriophäophytin statt, und wegen der längeren Lebensdauer dieses Zustandes tritt eine effektive Radikalpaarwechselwirkung zwischen dem Radikalpaar des Bakteriochlorophylldimers und dem Bakteriophäophytin-Radikalanion ein. Die dabei auftretende Spinpolarisation wird auf das Semichinon-Dublettradikal übertragen, wodurch dessen Signal vollständig in Emission übergeht. Die Unterschiede zwischen den für das Auftreten spinpolarisierter Zustände relevanten Wechselwirkungen im Reaktionszentrum (räumlich fixierte Reaktionspartner) und in (micellaren) Lösungen wurden bereits diskutiert<sup>[118, 119]</sup>.

Der Bericht sei mit einem nachgerade dem Reich der Kuriositäten entstammenden Experiment zum ET zwischen Porphyrinen und Chinonen abgeschlossen: Zerkleinert man eine Mischung aus Kristallen eines Donors (ZnTPP) und eines Acceptors (unterschiedlich substituierte Chinone) in einem Achatmörser, so erhält man intensive, typische EPR-Pulverspektren eines Tripletgrundzustandes (Abb. 10), für dessen Bildung die Autoren einen mechanochemisch induzierten Elektronentransfer unter Bildung des stabilen und langlebigen Diradikals ZnTPP-Radikalkation/Semichinon-Radikalanion annehmen<sup>[159, 160]</sup>. Der Tripletzustand wurde sowohl durch EPR-Hochfeld/Tieftempe-

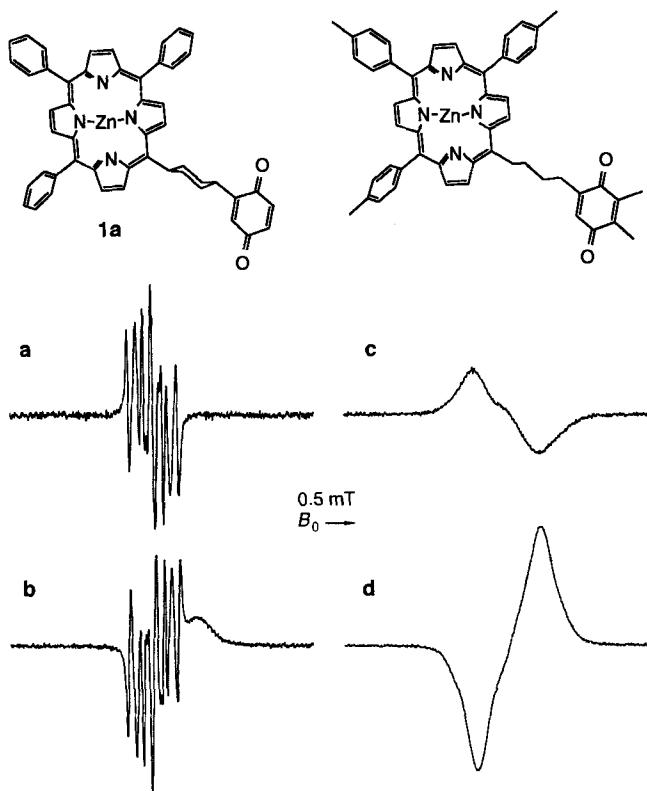


Abb. 9. EPR-Spektren von photochemisch in situ (im Resonator) in inversen Micellen als Lösungsmittel erzeugten P-S-Q-Radikalionen (die Strukturen wurden mit Alchemy III berechnet). Ausgangskonzentration  $5 \times 10^{-4}$  M; Lichtquelle 1000 W-Hg-Xe-Lampe (Oriel), 395 nm-Steilkantenfilter a) 1a, b) hydrochinone Form von 1a in inversen CTAB-Micellen. c) EPR-Dunkelspektrum des oben rechts abgebildeten P-S-Q in inversen TX-100-Micellen nach Bestrahlung und Ausschalten der Lichtquelle. d) Emissionspektrum während der Bestrahlung [152].

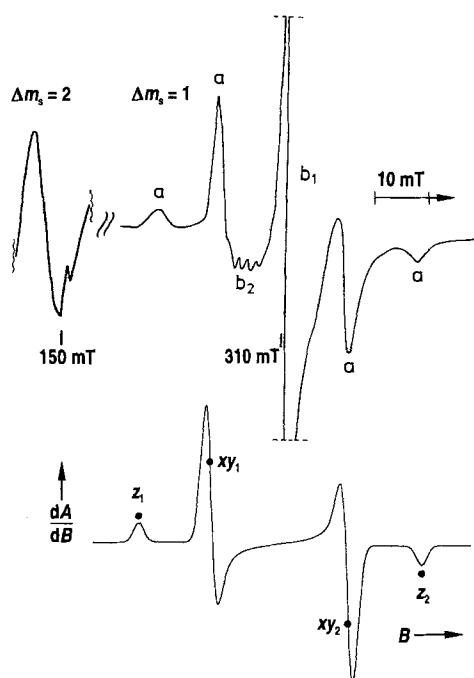


Abb. 10. Festkörper-EPR-Tripletspektrum (oben, X-Band, 3 cm) des in einer Mischung aus ZnTPP und 3,5-Di-tert-butyl- $\alpha$ -chinon mechanoochemisch erzeugten Diradikals (siehe Text). Die Signale a sind die ( $\Delta m_s = 1$ )-z- bzw. -xy-Komponenten des Triplettmolekülspektrums, die Signale b gehören zu Dublettradikal-Verunreinigungen. Das (aufgespaltene) Signal bei 150 mT entspricht dem  $\Delta m_s = 2$ - „Halbfeldübergang“ [159]. Zum Vergleich ist die erste Ableitung des  $\Delta m_s = 1$ -Hochfeldteils eines idealisierten EPR-Tripletspektrums abgebildet (unten).

ratur-Polarisationsexperimente (2 mm, F-Band; 4.2 K) als auch durch den Nachweis des Halbfeldübergangs (siehe Abb. 10) eindeutig identifiziert.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die optischen und magnetischen Eigenschaften der Photoanregungszustände kovalent verknüpfter Porphyrine und Porphyrinchinone lassen sich durch gezielte Strukturvariationen in weiten Bereichen modifizieren. Diese biomimetischen Modellsysteme sind für die experimentelle Überprüfung von ET-Theorien und zum Studium der im Primärschritt der Photosynthese ablaufenden photophysikalischen Prozesse geeignet. Es bleibt jedoch einschränkend festzuhalten, daß es zum Beispiel bei der Untersuchung der die ET-Prozesse bestimmenden Spindynamik mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie bisher nur in wenigen Fällen gelungen ist, das im nativen System auftretende Polarisationsmuster<sup>[118]</sup> in einer artifiziellen Porphyrinchinon-Kaskade zu reproduzieren<sup>[98, 119, 161]</sup>. Die Synthese weiterer maßgeschneiderter P-S-Qs zur Bearbeitung neuer Fragestellungen unter Einschluß nichtkovalent verknüpfter redoxaktiver Systeme und anisotroper Medien (Micellen, Vesikelmembranen) stellt eine Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker dar. Künftige Arbeiten werden immer an die Untersuchungen der natürlichen Photosynthese gekoppelt sein, zu deren Verständnis die Modellverbindungen wertvolle Beiträge liefern können. Erwähnt seien nur die Fragen

– nach der Ursache der Unidirektionalität (warum ist nur ein Zweig des Reaktionszentrums photosynthetisch aktiv?)<sup>[162]</sup>,

- ob der Superaustauschmechanismus wesentlich zum ET bei trägt oder ob andere Mechanismen überwiegen,
- wie die komplexen Redox- und Protonierungs/Deprotonierungsschritte bei beiden Chinonacceptoren ablaufen,
- nach der Rolle der Aminosäuren der Proteine, in die die Pigmente eingebettet sind (bestimmen sie die Unidirektionalität?), und schließlich
- nach der Rolle, die der sehr spezifische Einbau des Proteins in die Membran für die frühen Photosyntheseprozesse spielt.

Wie allgemein für Modellreaktionen charakteristisch, lassen sich auch mit den hier vorgestellten P-S-Qs keinesfalls alle aktuellen Fragen studieren. Sicherlich sind die P-S-Qs trotz des präparativen Aufwandes bei ihrer Synthese wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft zu den nativen Pigmenten attraktiv, jedoch soll nicht unerwähnt bleiben, daß vielfach wesentliche Erkenntnisse zum Energie- und Ladungstransfer durch die Untersuchung weniger komplexer, nicht biomimetischer Moleküle gewonnen wurden.

Sofern die Vorstellung korrekt ist, daß das extra-(Bakterio)-Chlorophyll in dem (den) ersten Ladungstrennungsschritt(en) der nativen Photosynthese – sei es als Mediator, sei es als kinetisches Intermediat – die schnelle Ladungstrennung erleichtert, die Rückreaktion in den Grundzustand verhindert und so an der hohen Effizienz der lichtinduzierten Ladungstrennung wesentlich beteiligt ist, bleibt der erfolgreiche Aufbau einer entsprechenden biomimetischen Modellverbindung für den Primärschritt der Photosynthese eine sowohl konzeptionell als auch präparativ nur schwer zu bewältigende Herausforderung<sup>[163]</sup>.

## Addendum

Die in Abschnitt 3 erwähnte Modellverbindung mit einem Kronenetherchinon als Acceptor<sup>[78]</sup> und einer flexiblen Butan-diyldbrücke zum Porphyrin wurde kürzlich mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie in der nematischen Phase eines Flüssigkristalls untersucht<sup>[164]</sup>. Dabei wurde nach kurzer Bestrahlung mit Laserlicht das durch ET gebildete transiente Diradikal im Triplettzustand mit gestreckter Struktur nachgewiesen; aus dem nach längerer Bestrahlung veränderten EPR-Spektrum wurde auf eine (photoinduzierte) Rückfaltung des Chinons über die Porphyrinebene geschlossen. In isotropen, mäßig polaren Lösungsmitteln läßt sich mit der NMR-Spektroskopie eine solche Rückfaltung auch am Grundzustandsmolekül feststellen, sofern der Zn-Komplex vorliegt<sup>[78]</sup>.

Wie nicht anders zu erwarten, haben die faszinierenden, redoxaktiven Fullerene auch in die Familie der Modellverbindungen Einzug gehalten. So wurden „buckyballs“ kovalent mit Porphyrinen<sup>[165]</sup> und mit Chinonen<sup>[166]</sup> verknüpft. Diese Systeme dürften für Untersuchungen mit zeitaufgelöster Spektroskopie sehr attraktiv sein.

*Unser Dank gilt den in den Zitaten genannten und auch den nichtgenannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die sich in der Mehrzahl mit der mühsamen Synthese der Modellverbindungen beschäftigt haben. Wir danken den Freunden und Kollegen aus der Physik (Arbeitsgruppe Möbius) für ständige, geduldige Diskussionen der in gemeinsamer Arbeit erhaltenen Ergebnisse. Zu nennen sind insbesondere Prof. Dr. K. Möbius, Dr. M. Plato, Dr. F. Lendzian und Dr. J. Schlüpmann. M. H. dankt Prof. G. Feher für*

die sehr lehrreiche und fruchtbare Postdoktorandenzeit in seiner Arbeitsgruppe und Prof. J. Fajer für faszinierende Diskussionen während seines Berlin-Aufenthaltes. Die Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Normalverfahren und SFB 337 „Energie- und Ladungstransfer in molekularen Aggregaten“) unterstützt.

Eingegangen am 21. März 1994,  
Addendum am 6. März 1995 [A 55]

- [1] R. K. Clayton, *Photosynthesis: Physical Mechanisms and Chemical Patterns*, IUPAB Biophysics Series, Cambridge University Press, London, 1980, S. 31 ff., zit. Lit.
- [2] H. J. van Gorhom in *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Amesz), Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 343 ff.
- [3] W. Draber, J. F. Kluth, K. Tietjen, A. Trebst, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1621.
- [4] Im Verlaufe der Diskussion, ob der ET durch die Bindungen der Brücke („through bond“) oder durch den Raum („through space“) erfolgt, wurde das Superaustauschmodell entwickelt. Danach erfolgt der ET vom Donor zum Acceptor, ohne daß das Elektron in einem mehrstufigen Sprungprozeß zunächst auf die Brücke übertragen wird. Das Zuminchen von Orbitalen der Brücke vergrößert die elektronische Wechselwirkung über „virtuelle“ Zustände, siehe auch Text; vgl. beispielsweise V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York, 1991, S. 94 ff.
- [5] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlík, *Isr. J. Chem.* 1992, 32, 418, 497.
- [6] T. Arlt, S. Schmidt, W. Kaiser, C. Lauterwasser, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993, 90, 11757.
- [7] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 1984, 385; W. Zinth, M. Sander, J. Dobler, W. Kaiser, H. Michel, in *Antennas and Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: M. E. Michel-Beyerle) (Springer Ser. Chem. Phys. 1985, 42), S. 971.
- [8] Nobel-Aufsatz: R. Huber, *Angew. Chem.* 1989, 101, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 848.
- [9] Nobel-Aufsatz: J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 1989, 101, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 829; *EMBO J.* 1989, 8, 2149.
- [10] Die Begriffe Diade (z.B. Verbindungen 1, 2, 3), Triade, Tetraede und Pentade kennzeichnen die Zahl der eingebauten redoxaktiven Komponenten.
- [11] D. Gust, T. A. Moore, *Adv. Photochem.* 1991, 16, 1, zit. Lit.
- [12] D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* 1991, 159, 103, zit. Lit.
- [13] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* 1992, 92, 435, zit. Lit.
- [14] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlík, *Isr. J. Chem.* 1992, 32, 363, zit. Lit.; *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol. I, II (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, New York, 1993.
- [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 966, 979.
- [16] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* 1960, 29, 21.
- [17] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 679.
- [18] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 891.
- [19] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 1985, 811, 265.
- [20] R. A. Marcus, *Isr. J. Chem.* 1988, 28, 205.
- [21] H. Heitele, *Angew. Chem.* 1993, 105, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 359, zit. Lit.
- [22] G. Grampp, *Angew. Chem.* 1993, 105, 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 691.
- [23] Nobel-Aufsatz: R. A. Marcus, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1111.
- [24] J. R. Bolton, M. D. Archer in *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems* (Hrsg.: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon) (Adv. Chem. Ser. 1991, 228), S. 7f.
- [25] D. De Vault, *Quantum Mechanical Tunneling in Biological Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [26] M. D. Newton, N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1984, 35, 437.
- [27] M. D. Newton, *Chem. Rev.* 1991, 91, 767.
- [28] S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4043, zit. Lit.
- [29] Besonders im angelsächsischen Sprachgebrauch hat sich die Bezeichnung „non-adiabatic“ für diesen Grenzfall durchgesetzt. Da wir die darin enthalte-ne doppelte Verneinung jedoch für unschön halten, verwenden wir die Bezeichnung diabatisch anstelle von nichtadiabatisch.
- [30] Siehe beispielsweise P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 1984, S. 198 ff.
- [31] Eigentlich handelt es sich dabei um Schnitte durch die mehrdimensionalen Energiehyperflächen der Edukte und Produkte, wobei diese Schnitte als Trajektorien entlang der für die Reaktion wesentlichen Kernkoordinate zu verstehen sind. Die Darstellung der Potentiale als Parabeln ist der Beschreibung von Schwingungen mit dem Modell des harmonischen Oszillators analog, wobei beide elektronischen Zustände mit der gleichen (gemittelten) Kraftkonstante beschrieben werden. Der Vorteil dieser Beschreibung liegt unter anderem darin, daß die durch die Theorie vorhergesagten ET-Geschwindigkeiten nur von wenigen, größtenteils unabhängig voneinander experimentell bestimmmbaren Parametern abhängen und somit die Theorie experimentell überprüfbar bleibt.
- [32] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 3673.
- [33] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5562.
- [34] Es ist erstaunlich, daß in Lit. [33] für alle verwendeten Lösungsmittel die gleiche Reorganisationsenergie  $\lambda$  ermittelt wurde (in dem Diagramm, in dem die Geschwindigkeitskonstanten der Modellverbindungen gegen  $-\Delta G^0$  aufgetragen sind, liegen auch Meßwerte in unterschiedlichen Lösungsmitteln auf derselben Kurve), obwohl die Größe von  $\lambda$ , die die Lage des Maximums der Kurve bestimmt, eigentlich stark von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängen sollte (siehe z.B. die zitierten Arbeiten von Marcus und Lit. [21, 95]).
- [35] Angegeben ist die für den Grenzfall hoher Temperatur geltende semiklassische Näherung, in der die Schwingungszustände als Kontinuum aufzufassen sind. Anhand dieser Formulierung sind die Parallelen zur Marcus-Formel am besten nachvollziehbar.
- [36] J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 4358.
- [37] R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 733.
- [38] R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 2925.
- [39] M. Huber, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1989.
- [40] J. von Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius, H. Kurreck, R. Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig, *Angew. Chem.* 1990, 102, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 670.
- [41] R. J. Cave, S. J. Klippenstein, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 3089.
- [42] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 134, 273.
- [43] K. D. Jordan, M. Paddon-Row, *Chem. Rev.* 1992, 92, 395.
- [44] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek, *Tetrahedron* 1989, 45, 4785.
- [45] P. F. Barbara, G. C. Walker, T. P. Smith, *Science* 1992, 256, 975, zit. Lit.
- [46] J. N. Onuchic, D. A. Beratan, J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 3707.
- [47] I. Rips, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 2090.
- [48] In der Formulierung von Rips und Jortner [47] wird  $\tau_{\text{L}}$  anstelle von  $\omega_{\text{c}}$  eingeführt ( $\tau_{\text{L}} = 1/\omega_{\text{c}}$ ). Außerdem unterscheiden sich die Adiabasieparameter um den Faktor 2, was aber im Rahmen der hier interessierenden qualitativen Diskussion irrelevant ist.
- [49] M. Bixon, J. Jortner, *Chem. Phys.* 1993, 176, 467.
- [50] F. Lendzian, J. Schlipmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1461.
- [51] F. Lendzian, B. von Maltzan, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 180, 191.
- [52] Bei tiefen Temperaturen werden allerdings quantenmechanische Tunnelprozesse und die Quantelung von Schwingungszuständen zunehmend wichtig, so daß die für  $k_{\text{ET}}$  angegebene Näherung [Gl. (c)] zugunsten einer expliziten Berechnung des Franck-Condon-Terms aufgegeben werden muß.
- [53] X. Song, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 7768, zit. Lit.
- [54] N. Sutin in *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems* (Hrsg.: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon) (Adv. Chem. Ser. 1991, 228), S. 25f.
- [55] Vgl. wesentliche Beispiele zur Synthese in der Serie *The Porphyrins*, Vol. I–VII (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978–1979, zit. Lit.
- [56] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975, zit. Lit.
- [57] J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueretaz, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 827.
- [58] J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* 1993, 897.
- [59] H. Dieks, J. Sobek, P. Tian, H. Kurreck, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 5951.
- [60] J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 1984, 96, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 623.
- [61] J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6055.
- [62] H. A. Staab, T. Carell, A. Döhlung, *Chem. Ber.* 1994, 127, 223.
- [63] H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann, *Chem. Ber.* 1994, 127, 231.
- [64] H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2275.
- [65] C. Krieger, M. Dernbach, G. Voit, T. Carell, H. A. Staab, *Chem. Ber.* 1993, 126, 811.
- [66] J. S. Lindsey, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3610.
- [67] J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 957.
- [68] H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1463; H. A. Staab, T. Carell, *ibid.* 1994, 106, 1534 bzw. 1994, 33, 1466.

- [69] S.-C. Hung, S. Lin, A. N. Macpherson, J. M. DeGraziano, P. K. Kerrigan, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *77*, 207.
- [70] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054.
- [71] M. Famulok, K.-S. Jeong, G. Deslongchamps, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. 1991*, *103*, 880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 858.
- [72] G. Deslongchamps, A. Galan, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. 1992*, *104*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 61.
- [73] A. Harriman, D. Magda, J. L. Sessler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1530.
- [74] A. Harriman, Y. Kubo, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 388.
- [75] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10418.
- [76] M. Huggerat, H. Levanon, E. Ojadi, L. Biczok, H. Linschitz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 400.
- [77] U. Hofstra, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 555.
- [78] L. Sun, J. von Gersdorff, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *Angew. Chem. 1994*, *106*, 2396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2318; L. Sun, J. von Gersdorff, J. Sobek, H. Kurreck, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3535.
- [79] J.-C. Chambron, S. Chardon-Noblat, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2343.
- [80] Bei der Darstellung von Zustandsdiagrammen wie in Abbildung 3 wird die Energielage der einzelnen Zustände sowohl aus optischen Daten (Absorptionsspektren) als auch aus elektrochemischen Daten (Redoxpotentiale) bestimmt. Setzt man den optisch bestimmten Energieabstand  $S_0 - S_1$  gleich der Summe aus Oxidations- und Reduktionspotential, so erhält man einen scheinbaren gemeinsamen Nullpunkt.
- [81] L. Kevan in *Photoinduced Electron Transfer, Teil B* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 329 f.
- [82] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 469.
- [83] M. Gouterman in *The Porphyrins, Vol. III* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1 f.
- [84] Tatsächlich wurde zunächst angenommen, daß die Ladungstrennung in der natürlichen Photosynthese über Triplettzustände verläuft: R. E. Blankenship, A. McGuire, K. Sauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 4943; A. R. McIntosh, J. R. Bolton, *Nature (London)* **1976**, *263*, 443.
- [85] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, D. Dolphin, L. Vegh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 994; *ibid.* **1981**, *78*, 2652.
- [86] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 449.
- [87] Damit wird auch die lange – sei es von John Donne, einem Dichter, sei es von Sir Walther Raleigh – gestellte, eher poetische Frage „*Why is blood red and grass green?*“ beantwortet. Die Antwort ist enttäuschend, weil völlig unpoetisch: weil das HOMO im Chlorin höher liegt.
- [88] Auf Details der Instrumentierung und der experimentellen Bedingungen soll hier verzichtet werden; es sei auf die zitierte Literatur verwiesen.
- [89] J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4618.
- [90] O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holton, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3508.
- [91] H. Kurreck, H. Dieks, J. von Gersdorff, J. Sobek, P. Tian, M. Ebersole, K. Möbius, F. Willig, K. Schwarzbürg, H. Levanon, K. Hasharoni in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Hrsg.: Zhao Wu Tian), International Academic Publishers, Peking, **1993**, S. 159f.
- [92] T. Murao, I. Yamazaki, K. Yoshihara, *Appl. Opt.* **1982**, *21*, 2297.
- [93] R. Eichberger, F. Willig, W. Stork, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *175*, 19.
- [94] J. Sobek, H. Kurreck, unveröffentlicht.
- [95] T. Asahi, M. Ohkohchi, R. Matsusaka, N. Mataga, R. P. Zhang, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5665.
- [96] H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2303; H. Heitele, F. Pöllinger, K. Kremer, M. E. Michel-Beyerle, M. Futscher, G. Foit, J. Weiser, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 270; F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, H. A. Staab, *ibid.* **1992**, *198*, 645.
- [97] Es sei dazu angemerkt, daß in diesem Experiment unter dem Aspekt einer effektiven Ladungstrennung mit der Beschleunigung der Rückreaktion eigentlich die falsche Richtung eingeschlagen wurde; die in Wirklichkeit gewünschte Verlängerung der Lebensdauer des ladungsgtrennten Zustandes sollte durch Elektronenacceptoren in der Brücke zu erreichen sein.
- [98] J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holton, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1652.
- [99] D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, D. W. Minsek, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5692.
- [100] M. R. Wasielewski, G. L. Gaines III, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10442.
- [101] M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7279.
- [102] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. A. Krasnovsky, Jr., P. A. Liddell, D. Nicodem, J. M. DeGraziano, P. Kerrigan, L. R. Makings, P. J. Pessiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5684.
- [103] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science* **1990**, *248*, 199.
- [104] K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* **1982**, *87*, 171.
- [105] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 173.
- [106] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution (Methods Stereochem. Anal.)* **1988**.
- [107] J. R. Norris, R. A. Uphaus, H. L. Crespi, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 625.
- [108] W. Lubitz, F. Lendzian, M. Plato, K. Möbius, E. Tränkle in *Antennas and Reaction Centres of Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: M. E. Michel-Beyerle) (*Springer Ser. Chem. Phys.* **1985**, *42*), S. 164.
- [109] F. Lendzian, W. Lubitz, H. Scheer, A. J. Hoff, M. Plato, E. Tränkle, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 377.
- [110] F. Lendzian, M. Huber, R. A. Isaacson, B. Endeward, M. Plato, B. Böning, K. Möbius, W. Lubitz, G. Feher, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1183*, 139.
- [111] D. Dolphin, J. Hiom, J. B. Paine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *76*, 417.
- [112] M. Huber, T. Galili, K. Möbius, H. Levanon, *Isr. J. Chem.* **1989**, *29*, 65.
- [113] M. Huber, H. Kurreck, B. von Maltzan, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1087.
- [114] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [115] J. Fajer, M. S. Davis in *The Porphyrins, Vol. IV* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1971.
- [116] Siehe beispielsweise: *Chemically Induced Magnetic Polarization* (Hrsg.: L. T. Muus, P. W. Atkins, K. A. McLachlan, J. B. Pedersen) (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1977**, *34*).
- [117] a) *Proceedings of the International Workshop of Disordered Systems*, EMARDIS-1991 (Hrsg.: N. D. Yordanov), World Scientific, London, **1991**; b) A. J. Hoff in Lit. [117a], S. 192f.
- [118] P. J. Hore in *Advanced EPR, Applications in Biology and Biochemistry* (Hrsg.: A. J. Hoff), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 12.
- [119] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 387.
- [120] G. Füchsle, R. Bittl, A. van der Est, W. Lubitz, D. Stehlik, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1142*, 23.
- [121] A. van der Est, R. Bittl, E. C. Abresch, W. Lubitz, D. Stehlik, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 561.
- [122] Detaillierte Analyse der Spindynamik dieses Systems: J. Schlüpmann, F. Lendzian, M. Plato, K. Möbius, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2853.
- [123] H. Kurreck, J. von Gersdorff, B. Kirste, F. Lendzian, J. Schlüpmann, K. Möbius, F. Willig, R. Kietzmann in Lit. [117a], S. 158f.
- [124] Bedenkt man die Vielzahl anderer, ebenfalls temperaturabhängiger Parameter (Abschnitt 2), so ist nicht auszuschließen, daß auch andere Faktoren zur Verringerung der ET-Geschwindigkeit bei tieferen Temperaturen beitragen, beispielsweise über Änderungen von  $\Delta G^\circ$  und  $\lambda$ , durch unterschiedliche Solvatation oder durch Veränderungen der Konformation des P-S-Q-Systems.
- [125] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
- [126] H. Levanon, *Rev. Chem. Intermed.* **1987**, *8*, 287.
- [127] J. H. van der Waals, W. G. van Dorp, T. J. Schaafsma in *The Porphyrins, Vol. IV* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, S. 257f.
- [128] Die Nullfeldaufspaltung  $D$  im Porphyrin-Triplettzustand ist positiv [127], während sie im Diradikal negativ ist (die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann hier klassisch berechnet werden, da der Elektronenabstand hinreichend groß ist).
- [129] G. Elger, J. Schlüpmann, K. Möbius, H. Dieks, H. Kurreck, unveröffentlicht.
- [130] K. Hasharoni, H. Levanon, J. Tang, M. K. Bowman, J. R. Norris, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6477.
- [131] M. Y. Okamura, G. Feher, N. Nelson in *Photosynthesis: Energy Conversion by Plants and Bacteria* (Hrsg.: Govindjee), Academic Press, New York, **1982**, S. 195f.
- [132] Nobel-Aufsatz: P. Mitchell, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 718.
- [133] T. A. Moore, D. Gust, A. L. Moore, R. V. Bensasson, P. Seta, E. Bienvielle in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani) (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1987**, *214*), S. 283f.
- [134] B. Kirste, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 166.
- [135] O. Gonen, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1637.
- [136] A. Regev, T. Galili, H. Levanon, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7907.
- [137] S. Michaeli, M. Huggerat, H. Levanon, M. Bernitz, A. Natt, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3612.
- [138] K. Hasharoni, H. Levanon, J. von Gersdorff, H. Kurreck, K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2916.
- [139] N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 675.
- [140] M. Grätzel, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2369.
- [141] C. Wolff, M. Grätzel, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 542.
- [142] J. Schlüpmann, K. M. Salikhov, M. Plato, P. Jaegermann, F. Lendzian, K. Möbius, *Appl. Magn. Reson.* **1991**, *2*, 117.

- [143] P. R. Levstein, H. van Willigen, M. Ebersole, F. W. Pijpers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 123.
- [144] P. R. Levstein, H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 415.
- [145] P. Jaegermann, K. Möbius, P. Tian, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 355.
- [146] H. van Willigen, M. Vuolle, K. P. Dinse, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2441.
- [147] Im Gegensatz zu normalen Micellen, bei denen sich das Wasser außen befindet, und der Micellenkern hydrophob ist, ist in inversen Micellen der Kohlenwasserstoff außen, und der Kern („water pool“) besteht aus Wassertropfchen. Inverse Micellen sind wegen der im Vergleich zu normalen Micellen geringen dielektrischen Verluste besonders für EPR- und ENDOR-Untersuchungen geeignet: N. Bretz, I. Mastalsky, M. Elsner, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 345; D. Niethammer, B. Kirste, H. Kurreck, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *3191*; B. Kirste, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *Appl. Magn. Reson.* **1992**, *3*, 1.
- [148] H. Kurreck, P. Tian, H. Dieks, J. von Gersdorff, H. Newman, H. Schubert, T. Stabingis, A. Wiehe, J. Sobek, *Appl. Magn. Reson.* **1994**, *6*, 17.
- [149] H. Kurreck, S. Aguirre, H. Dieks, J. Gätschmann, J. von Gersdorff, H. Newman, H. Schubert, M. Speck, T. Stabingis, J. Sobek, P. Tian, A. Wiehe, *Radiat. Phys. Chem.* **1995**, im Druck.
- [150] Die minimale Lebensdauer eines lichtinduzierten paramagnetischen Zustandes muß einige Millisekunden betragen, damit eine ausreichend große stationäre Lebensdauer für ein cw-EPR-Experiment gewährleistet ist. Bei den hier beobachteten spinpolarisierten Radikalen kann die Signalintensität bei gegebener stationärer Radikalkonzentration größer sein; diese Empfindlichkeitssteigerung ließe auch den Nachweis paramagnetischer Zustände mit kürzeren Lebensdauern zu. In jedem Falle wäre aber die apparativ bedingte (d. h. durch die Nachweiselektronik gegebene) Zeitkonstante von ca. 200  $\mu$ s als untere Grenze für die Lebensdauer anzusetzen, vgl. A. R. McIntosh, J. R. Bolton, *J. Magn. Reson.* **1978**, *32*, 167. In der zeitaufgelösten cw-EPR-Spektroskopie liegt die Zeitauflösung dagegen in der Größenordnung von 100 ns.
- [151] Wie für ein Porphyrin-System nicht anders zu erwarten, verschwinden die EPR-Signale bei längerer Bestrahlung, da nichtreversible photoinduzierte Veränderungen auftreten oder Teil des zu den radikalischen Produkten führenden Prozesses sind. Die Stabilität der P-S-Qs gegenüber der Einwirkung von Licht beträgt – in Abhängigkeit von der Art der Brücke zwischen Porphyrin- und Chinoneil – einige Minuten bis einige Stunden.
- [152] C. W. M. Kay, H. Kurreck, S. N. Batchelor, P. Tian, J. Schlüpmann, K. Möbius, *Appl. Magn. Reson.*, eingereicht.
- [153] Bei der Bestrahlung von Mischungen aus ZnTPP und halogenierten Chinonen in Dipalmitoylphosphatidylcholin-Vesikeln wurden EPR-Spektren erhalten, die ähnlich strukturiert sind, wie das Spektrum in Abbildung 9c. Diese EPR-Spektren wurden als Überlagerung der Spektren von ZnTPP-Radikalkationen und Semichinon-Radikalanionen interpretiert: M.-P. Lanot, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5280.
- [154] C. Blättler, F. Jent, H. Paul, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 375; C. Blättler, H. Paul, *Res. Chem. Intermed.* **1991**, *16*, 201.
- [155] G.-H. Goudsmit, H. Paul, A. I. Shushin, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13243.
- [156] N. J. Turro, I. V. Khudyakov, D. W. Dwyer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10530.
- [157] P. Gast, A. J. Hoff, *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, *548*, 520.
- [158] A. J. Hoff in Lit. [117a], S. 192f.
- [159] S. D. Chemerisov, O. Ya. Grinberg, D. S. Tipikin, Ya. S. Lebedev, H. Kurreck, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 353.
- [160] Vgl. in diesem Zusammenhang H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1409.
- [161] A. Angerhofer, M. R. Wasielewski, G. L. Gaines III, M. P. O'Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *172*, 17, zit. Lit.
- [162] Kürzlich wurde über eine dielektrische Asymmetrie beider ET-Zweige in bakteriellen Reaktionszentren berichtet, auf die aus Messungen des Stark-Effekts (d. h. der Abhängigkeit der Absorptionsspektren der Chromophore vom elektrischen Feld) geschlossen wurde. Es wurde diskutiert, ob diese Eigenschaft auch für die asymmetrische Funktion des Reaktionszentrums mitverantwortlich sein kann: M. A. Steffen, K. Lao, S. G. Boxer, *Science* **1994**, *264*, 810.
- [163] J. R. Norris in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Hrsg.: E. Pelizzetti, M. Schiavello), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 141f.
- [164] S. N. Batchelor, L. Sun, K. Möbius, H. Kurreck, *Magn. Reson. Chem.*, im Druck.
- [165] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. MacPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537.
- [166] M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1929.