

Fulleren-beschleunigte lichtinduzierte Elektronenübertragungen in einer Porphyrin-Pyromellitsäureimid-C₆₀-Triade**

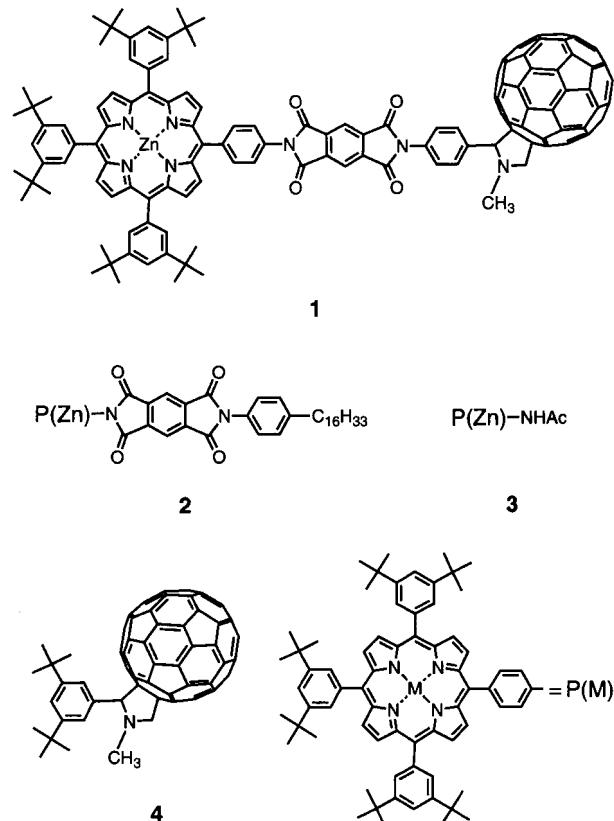
Hiroshi Imahori,* Koji Yamada, Masato Hasegawa, Seiji Taniguchi, Tadashi Okada* und Yoshiteru Sakata*

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

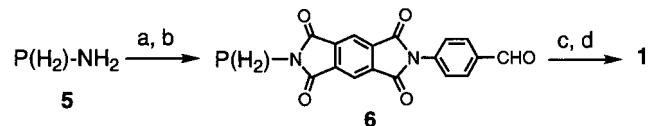
Das Fullerene C₆₀ ist nicht nur hinsichtlich Supraleitung, biologischer Aktivität und Ferromagnetismus interessant,^[1] sondern hat sich bei photophysikalischen und photochemischen Vorgängen auch als guter Elektronenacceptor und Photosensibilisator erwiesen.^[2,3] Sowohl wir^[3,4] als auch andere^[5-7] haben gezeigt, daß C₆₀ in Verbindungen aus Elektronendonoren und Fullerenen die lichtinduzierte Ladungstrennung (charge separation, CS) beschleunigen und die Ladungsrekombination (charge recombination, CR) verzögern kann. Diese Eigenschaften machen C₆₀ zu einer vielversprechenden Komponente für die Entwicklung molekulärer Systeme im Hinblick auf Möglichkeiten zur Nutzung der Sonnenenergie. Bei der Photosynthese beruht die Umwandlung von Licht in chemische Energie auf dem Prinzip der lichtinduzierten Ladungstrennung mit einer sich unmittelbar anschließenden schnellen Kaskade von Elektronenübergängen zwischen in geeigneter Weise angeordneten Pigmentmolekülen im Reaktionszentrum.^[8] Zwar hat es zahlreiche Versuche gegeben, mit künstlichen molekularen Systemen den gerichteten Elektronentransport durch die Membran nachzu vollziehen. Es ist aber immer noch schwierig, einen langlebigen CS-Zustand in hoher Quantenausbeute zu erhalten, ohne daß ein großer Teil der absorbierten Lichtenergie verlorenginge.^[9]

Wir beschreiben hier die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften der aus einem Porphyrin (P), Pyromellitsäureimid (Im) und C₆₀ bestehenden Triade **1** (P-Im-C₆₀). Bei dieser besteht ein Energiegefälle in der Reihe P*-Im-C₆₀ > P⁺-Im⁻-C₆₀ > P⁺-Im-C₆₀. Dementsprechend dürfte in **1** ein stufenweiser Elektronentransfer (ET) möglich sein, der den ersten Elektronentransferschritten im photosynthetischen Reaktionszentrum ähnelt. Darüber hinaus ist wegen der besonderen ET-Eigenschaften von C₆₀ zu erwarten, daß der Zustand mit getrennten Ladungen in hoher Ausbeute entsteht und eine erhöhte Lebensdauer aufweist,^[3,4] so daß ein beträchtlicher Teil der Anregungsenergie gespeichert wird. Die charakteristische starke Absorptionsbande des Imid-Radikalanions und die konformative Starrheit von **1** sollten die Untersuchung der ET-Dynamik erleichtern.^[10]

Zur Synthese von **1** (Schema 1) wurde das Aminoporphyrin **5** und ein O-geschützter p-Aminobenzaldehyd mit Pyro-



mellitsäuredianhydrid in DMF kondensiert und anschließend die Formylgruppe unter Bildung des Pyromellitsäureimid-substituierten Porphyrins **6** in 19 % Ausbeute entschützt. Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von **6** und N-Methylglycin an C₆₀ in Toluol und anschließende Umsetzung mit Zinkacetat wurde **1** in 33 % Ausbeute erhalten.^[11] Zu Vergleichszwecken wurden auch die C₆₀-freie Dyade **2** und die nur einen Chromophor enthaltenden Verbindungen **3** und **4** synthetisiert. Ihre Strukturen wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie durch MALDI-TOF-MS aufgeklärt (MALDI-TOF-MS = matrixassistierte Laserdesorptions-/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie).



Schema 1. Synthese von **1**. a) Pyromellitsäuredianhydrid, 4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)anilin, DMF, 14 h Rückfluß; b) CF₃COOH, H₂SO₄, CHCl₃, Raumtemperatur, 14 h; c) C₆₀, N-Methylglycin, Toluol, 6 h Rückfluß; d) Zn(OAc)₂, CHCl₃, 30 min Rückfluß.

Die Absorptionsspektren von **1** in Dioxan und THF resultieren im wesentlichen aus einer linearen Überlagerung der Absorptionsspektren von **2** und **4**; sie liefern kein Indiz für starke Wechselwirkungen zwischen diesen Chromophoren. Die Absorptionsbande der C₆₀-Einheit ist viel schwächer und breiter als die des Porphyrins, die Imideinheit absorbiert bei 250–300 nm. Die Redoxpotentiale von **1** (in CH₂Cl₂ mit 0.1 M nBu₄NPF₆ als Leitelektrolyt relativ zum Ferrocen/Ferrocenium-Potential: –1.50, –1.21, –1.13, +0.31, +0.67 V) ent-

[*] Dr. H. Imahori, Prof. Y. Sakata, K. Yamada
Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University
Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567 (Japan)
Telefax: Int. + 6/879-8479
E-mail: imahori@sanken.osaka-u.ac.jp,
sakata@sanken.osaka-u.ac.jp

Prof. T. Okada, M. Hasegawa, S. Taniguchi
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science and
Research Center for Materials Science at Extreme Conditions
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Telefax: Int. + 6/850-6244
E-mail: okada@chem.es.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grants-in-Aid Nr. 07213220, 07454166 (Y. S.), 05NP0301 (T. O.) und 08740495 (H. I.)).

sprechen denen von **2** (-1.22 , $+0.31$, $+0.67$ V) und **4** (-1.54 , -1.15 V).

Im Unterschied zur Fluoreszenz von **3** wird die von **1** und **2** nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande unter gleichen Konzentrationsbedingungen (0.06 (**1**) bzw. 0.08 (**2**) in Dioxan) weitgehend gelöscht. Da hier der Porphyrinrest selektiv angeregt wird, belegen diese Ergebnisse die rasche Depopulation von dessen angeregtem Singulett-Zustand durch die Imidgruppe.

Vor der Besprechung der Photodynamik von **1** soll zunächst die von **2**, einem einfachen Modell, beschrieben werden. Im Spektrum von **2** treten bei einer Verzögerung von 20 ps nach der Anregung mit einem 590-nm-Puls Banden bei 650 und 720 nm auf, die sich dem Zinkporphyrin-Radikalkation ($\text{ZnP}^{\cdot+}$)^[4] bzw. dem Imid-Radikal-anion ($\text{Im}^{\cdot-}$) zuordnen lassen. Die Intensität der Absorption bei 456 nm, die den von den Zuständen ${}^1\text{ZnP}^*$ und $\text{ZnP}^{\cdot+}$ der Porphyrin-Einheit ausgehenden $S_n \leftarrow S_1$ -Übergängen zuzuordnen ist, klingt exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 180 ps ab (Abb. 1).

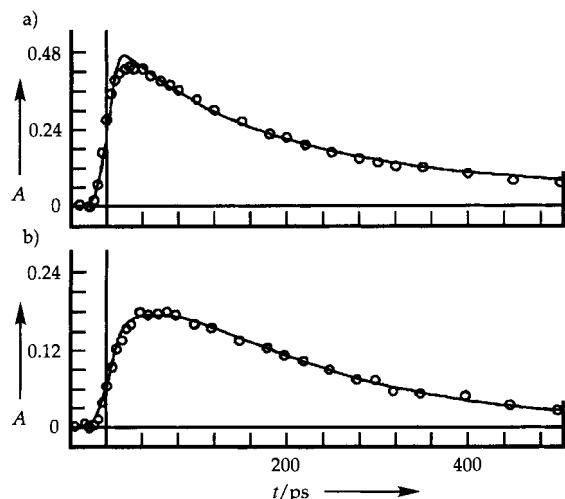


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Extinktionen A von **2** in Dioxan bei 456 (a) und 720 nm (b) nach Anregung mit einem 590-nm-Puls. Die Zeitkonstante für die exponentielle Abnahme der Intensität beträgt in beiden Fällen 180 ps; bei b) steigt die Intensität der Absorption zunächst mit einer Zeitkonstanten von 60 ps an.

Die Messung der Fluoreszenz-Lebensdauer von **2** wurde mit einer Einzelphotonen-Zählvorrichtung durchgeführt, deren Zeitauflösung im ps-Bereich lag; hierbei erfolgte die Anregung bei 400 und die Messung bei 650 nm, der Wellenlänge also, bei der die Fluoreszenz allein durch die Porphyrin-Einheit verursacht wird. Die Abklingkurve bei 650 nm entspricht im wesentlichen einer einheitlichen exponentiellen Abnahme mit einer Zeitkonstanten von 160 ps; diese stimmt gut mit der exponentiellen Abnahme der Extinktion bei 456 nm überein. Dagegen nimmt die Extinktion bei 720 nm mit einer Zeitkonstanten von 60 ps zunächst zu und dann mit einer Zeitkonstanten von 180 ps wieder ab. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Ladungskombination in einem unpolaren Lösungsmittel wie Dioxan schneller ist als die Ladungstrennung. Die Lebensdauer des Zwitterions beträgt ca. 60 ps ($=\tau_1$), wie auch bereits berichtet wurde.^[4,10] In Abbildung 2 sind die Absorptionsspektren von **1** in Dioxan zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung dargestellt. Sofort nach der Anregung von **1** mit einem Puls der Wel-

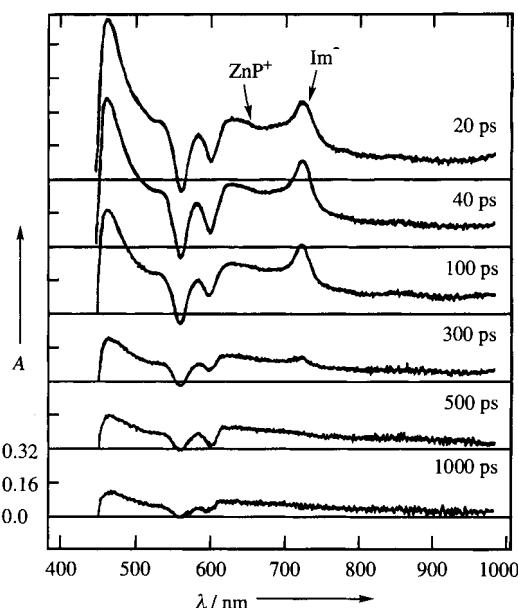
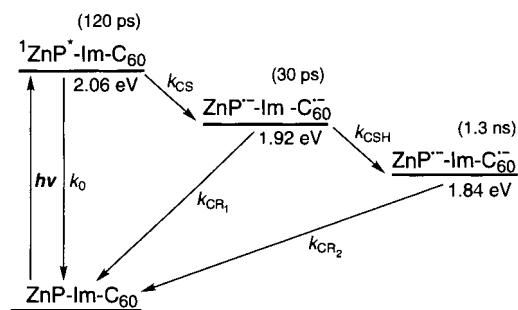


Abb. 2. Absorptionsspektren von **1** in Dioxan zu unterschiedlichen Zeiten (Auflösung im ps-Bereich) nach Anregung mit einem 590-nm-Puls. Die Zeitspanne zwischen Anregung und Messung ist jeweils rechts angegeben. A = Extinktion.

lenlänge 590 nm, bei der die Porphyrin- und die C_{60} -Einheit im Verhältnis 14:1 absorbieren, beobachtet man die Verringerung der durch das Porphyrin im Grundzustand hervorgerufenen Absorption (Q-Banden) bei 560 und 600 nm, eine intensive Absorption mit einem Maximum bei etwa 470 nm sowie charakteristische, der $\text{ZnP}^{\cdot+}$ - und der $\text{Im}^{\cdot-}$ -Einheit zuzuordnende Banden bei 650 bzw. 720 nm. Die Banden bei 460, 650 und 720 nm weisen ein zweiphasiges Abklingenverhalten mit Zeitkonstanten von 120 ps und 1.3 ns auf; die Intensitäten der Banden bei 650 und 720 nm nehmen zunächst mit einer Zeitkonstanten von 30 ps exponentiell zu. Die Intensität der $\text{Im}^{\cdot-}$ -Bande nimmt allerdings viel schneller ab (120 ps) als die der breiten $\text{ZnP}^{\cdot+}$ -Absorptionsbande, die dadurch zeitweise überlagerungsfrei zu sehen ist und schließlich mit einer Zeitkonstanten von 1.3 ns an Intensität abnimmt. Diese Resultate belegen klar, daß zunächst $\text{ZnP}^{\cdot+}\text{-Im}^{\cdot-}\text{-C}_{60}$ entsteht und dieses durch eine Ladungsverschiebung (charge-shift, CSH) in $\text{ZnP}^{\cdot+}\text{-Im-C}_{60}^{\cdot-}$ übergeht.^[12] Das photodynamische Verhalten von **1** in Dioxan wurde in Schema 2 zusammenfassend dargestellt.^[13] Das Abklingen der Fluoreszenz bei 650 nm läßt sich im wesentlichen als einheitliche exponentielle Abnahme mit einer Zeitkonstanten von 100 ps



Schema 2. Reaktions- und Energieschema für die Bestrahlung von **1** in Dioxan.^[13] Die Lebensdauer des jeweiligen Zustandes ist in Klammern angegeben. $k_0 = 5.0 \times 10^8$, $k_{\text{CS}} = 7.8 \times 10^8$, $k_{\text{CR}_1} = 1.7 \times 10^{10}$, $k_{\text{CSH}} = 1.6 \times 10^{10}$ und $k_{\text{CR}_2} = 7.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

beschreiben; diese ist in Einklang mit der von 120 ps für die Abnahme der Extinktion bei 460, 650 und 720 nm. Wie sich hieraus ergibt, ist – ähnlich wie bei **2** – die Geschwindigkeitskonstante k_{CRI} der Ladungsrekombination in **1** größer als die der Ladungstrennung (k_{CS}), und die Lebensdauer von $\text{ZnP}^{+-}\text{-Im}^{--}\text{-C}_{60}$ dürfte bei 30 ps (= τ_2) liegen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{CSH} der Ladungsverschiebung wurde anhand Gleichung (a) zu $1.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

$$k_{\text{CSH}} = (k_{\text{CSH}} + k_{\text{CRI}}) - k_{\text{CRI}} = 1/\tau_2 - 1/\tau_1 \quad (\text{a})$$

Trotz des geringen Unterschiedes (0.08 V) zwischen den Elektronen-Acceptorstärken der Imid- und der C_{60} -Einheit konkurriert die Ladungsverschiebung erfolgreich mit der Ladungsrekombination ($k_{\text{CRI}} = 1.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), so daß $\text{ZnP}^{+-}\text{-Im}\text{-C}_{60}^-$ mit einer Gesamtquantenausbeute von 0.46 entsteht.^[10] Bemerkenswerterweise ist die Lebensdauer des Porphyrin-S_i-Zustandes bei **1** um etwa 30 % kürzer als bei **2**. Der Grund hierfür könnte sein, daß die C_{60} -Einheit einen durch die Imid-Einheit vermittelten beschleunigenden Einfluß auf den ET über den Spacer ausübt^[3,4,6] oder daß neben dem zweistufigen ET ein direkter ET durch den Raum von der ${}^1\text{ZnP}^*$ - zur C_{60} -Einheit stattfindet. In polareren Lösungsmitteln wie THF führt die Anregung von **1** zur Bildung von $\text{ZnP}^{+-}\text{-Im}^{--}\text{-C}_{60}$ innerhalb von 20 ps, aber die Geschwindigkeit der Ladungsrekombination ist viel höher als die der Ladungstrennung, was die Bildung von $\text{ZnP}^{+-}\text{-Im}\text{-C}_{60}^-$ erheblich erschwert.^[10,13]

In der fullerenhaltigen Triade **1** konnte eine Sequenz aus Elektronenübertragungen realisiert werden, die den Elektronenübergängen im Photosynthese-Reaktionszentrum ähnelt und bei der ein recht langlebiger Zustand mit getrennten Ladungen in recht hoher Quantenausbeute auftritt. C_{60} ist nach den vorliegenden Ergebnissen als Baustein für künstliche Photosynthese-Systeme geeignet. Gegenwärtig arbeiten wir an der Weiterentwicklung dieses Konzeptes im Hinblick auf den Aufbau von Systemen, die die Sonnenenergie nutzen können.^[14]

Experimentelles

1: ${}^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.05$ (d, 2H, $J=5$ Hz), 9.03 (d, 2H, $J=5$ Hz), 9.01 (d, 2H, $J=5$ Hz), 8.97 (d, 2H, $J=5$ Hz), 8.40 (s, 2H), 8.33 (d, 2H, $J=8$ Hz), 8.12 (d, 4H, $J=2$ Hz), 8.04 (d, 2H, $J=2$ Hz), 7.92 (d, 2H, $J=8$ Hz), 7.81 (t, 2H, $J=2$ Hz), 7.76 (t, 1H, $J=2$ Hz), 7.72 (m, 2H), 7.62 (d, 2H, $J=8$ Hz), 4.42 (d, 1H, $J=10$ Hz), 4.25 (s, 1H), 3.63 (d, 1H, $J=10$ Hz), 2.66 (s, 3H), 1.56 (s, 54H); MALDI-TOF-MS: m/z : 2077 [$M+\text{H}^+$]; UV/Vis (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 255, 318, 405, 426, 518, 556, 596$ nm.

Eingegangen am 16. April 1997 [Z 10358]

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Elektronentransfer • Fullerene • Photosynthese • Porphyrinoide

- [1] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [2] C. S. Foote, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 347; N. S. Sariciftci, *Prog. Quantum Electron.* **1995**, 19, 131; A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 767.
- [3] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537.
- [4] H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265; H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. R. Seely, L. Sereno, J. Chessa da Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 62, 1009; H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 199; H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11771; H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 545; Y. Sakata, H. Imahori, H. Tsue, S. Higashida, T. Akiyama, E. Yoshizawa, M.

Aoki, K. Yamada, K. Hagiwara, S. Taniguchi, T. Okada, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1951.

- [5] 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; D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15926; P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1400.
- [6] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4093; J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5032; R. M. Williams, M. Koebberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *ibid.* **1996**, 61, 5055.
- [7] N. S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 510; D. M. Guidi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 974.
- [8] *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, San Diego, 1993.
- [9] J. S. Connolly, J. R. Bolton in *Photoinduced Electron Transfer, Part D* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 303; M. R. Wasielewski in *Photoinduced Electron Transfer, Part A* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 161; M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- [10] M. Ohkohchi, A. Takahashi, N. Mataga, T. Okada, A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12137; A. Osuka, S. Marumo, N. Mataga, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *ibid.* **1996**, 118, 155.
- [11] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
- [12] Die charakteristische Bande von C_{60}^- bei 900–1100 nm lag außerhalb des Meßbereichs des Detektors. T. Kato, T. Kodama, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Yamauchi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 446.
- [13] Die Gibbs-Energien der Ladungsrekombination und -trennung, $-\Delta G_{\text{CR}}$ bzw. $-\Delta G_{\text{CS}}$ sind durch die Gleichungen (b)–(d) gegeben; hierbei ist

$$-\Delta G_{\text{CR}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} + \Delta G_s \quad (\text{b})$$

$$-\Delta G_{\text{CS}} = \Delta E_{0,0} - (-\Delta G_{\text{CR}}) \quad (\text{c})$$

$$\Delta G_s = \epsilon^2 / (4\pi\epsilon_0) [(1/(2R^+) + 1/(2R^-) - 1/R_{\text{CC}})(1/\epsilon_s) - (1/(2R^+) + 1/(2R^-))(1/\epsilon_r)] \quad (\text{d})$$

$\Delta E_{0,0}$ die Energie des 0-0-Übergangs zwischen den Zuständen S_1 und S_0 des Porphyrins, E_{ox} und E_{red} sind das erste Reduktionspotential des Donors bzw. das erste Reduktionspotential des Acceptors in CH_2Cl_2 , R^+ und R^- sind die Radien des Donors bzw. des Acceptors ($R^+(\text{P}) = 5.0$, $R^-(\text{Im}) = 3.5$, $R^-(\text{C}_{60}) = 4.4$ Å), R_{CC} ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten der beiden Gruppen ($R_{\text{CC}}(\text{P-Im}) = 12.3$, $R_{\text{CC}}(\text{P-C}_{60}) = 23.5$ Å) und ϵ_s und ϵ_r sind die statischen Dielektrizitätskonstanten des bei den photodynamischen Messungen bzw. bei der Bestimmung der Redoxpotentiale verwendeten Lösungsmittels ($\epsilon_s(\text{THF}) = 7.4$, $\epsilon_s(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.9$), ϵ ist die Dielektrizitätskonstante und ΔG_s der Korrekturterm für die Änderung der Gibbs-Energie des Solvens. Für Dioxan als Lösungsmittel liefert die Born-Gleichung keine korrekten Werte für ΔG_s , da die Polarität überschätzt wird. Der Wert $\Delta G_s = 0.40$ eV in Dioxan wird deshalb nur versuchsweise verwendet, wobei angenommen wird, daß der ΔG_s -Wert für dieses System der gleiche wie für Porphyrin-Chinon-Dyaden ist; T. Asahi, M. Ohkohchi, R. Matusaka, N. Mataga, R. P. Zhang, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5665.

- [14] T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1994**, 1447; T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajakom, Y. Sakata, *ibid.* **1996**, 907.