

Elektronenspektroskopische und theoretische Untersuchungen an ausgewählten Porphyrinoiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dominik Bremm
aus Aachen

2003

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hohlneicher
Prof. Dr. M. Dolg

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2003

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Danksagung

Meinem akademischen Lehrer, Prof. Dr. G. Hohlneicher, sei herzlich für die exzellente Einführung in die physikalische Chemie während des Studiums und für die Betreuung dieser Dissertation gedankt. Seine unermüdliche Unterstützung und seine Bereitschaft, den benötigten Freiraum für selbstständige wissenschaftliche Arbeiten zu gewähren, werden mir stets in Erinnerung bleiben.

Ein besonders herzlicher Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. E. Vogel und allen seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Substanzen, ohne die diese Arbeit nicht denkbar gewesen wäre, sowie für die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Prof. Dr. M. Dolg, Prof. Dr. A. G. Griesbeck und Prof. Dr. Petra Swiderek bin ich für die Übernahme des Koreferates respektive des Vorsitzes der Prüfungskommission und des Beisitzes sehr dankbar.

Meine ehemaligen Laborkollegen Dr. Debbie Henseler, Dr. Klaus Peter Geigle und Dr. Karsten Malsch sollen an dieser Stelle nachdrücklich für die gute Zusammenarbeit im „Aquarium“ und für die Unterweisung in den experimentellen und theoretischen Arbeitsverfahren gelobt werden.

Herrn Dr. Johannes Weber gebührt großer Dank insbesondere für die Hilfe bei unzähligen Software-Problemen und für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes.

Dr. Martin Roeb gilt mein Dank für die Einführung in das Arbeitsgebiet der Porphyrinoide während meines Spezialpraktikums.

Dr. Horst Gonska trug durch die Beschaffung der Arbeitsstelle und durch zahlreiche andere Hilfestellungen wesentlich zum Gelingen dieser Dissertation bei.

Allen übrigen ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. G. Hohlneicher, Dr. Petra Swiderek, Dr. Michael Gutmann und Dr. Murthy S. Gudipati danke ich für das hervorragende Arbeitsklima an unserem Lehrstuhl.

Großen Dank schulde ich auch Herrn Metzner und allen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie für ihre ausgezeichnete Arbeit und ihre stetige Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quantenchemische Methoden	7
2.1	Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung	7
2.2	<i>ab initio</i> -Verfahren	9
2.2.1	Die Hartree-Fock-Näherung	9
2.2.2	Konfigurationswechselwirkung	14
2.2.3	Basissätze	17
2.3	Dichtefunktionaltheorie	21
2.3.1	Dichteoperator und Dichtematrix	22
2.3.2	Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	24
2.3.3	Das Kohn-Sham-Verfahren	26
2.3.4	Funktionale	29
2.3.5	Das TD-DFRT-Verfahren	31
2.3.5.1	Zeitabhängige Kohn-Sham-Theorie	31
2.3.5.2	Berechnung der dynamischen Polarisierbarkeit	34
2.4	Semiempirische Methoden	39
2.5	Optimierung von Minima und Sattelpunkten	43
3	Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie	49
3.1	Das Übergangsmoment	49
3.2	Vibronische Übergangsmomente	52
3.3	Photoselektion	55
3.3.1	Überblick über die Methoden der Polarisationspektroskopie	55
3.3.2	Das Prinzip der Photoselektion	57
3.3.3	Theorie der Photoselektion	59
3.3.3.1	Die Orientierungsverteilung und der Orientierungsfaktor	59
3.3.3.2	Berechnung der Fluoreszenzintensitäten	62
3.3.3.3	Korrektur der Fluoreszenzpolarisationsspektren	66
3.4	Die Elektronenspektren porphyrinoider Moleküle	69

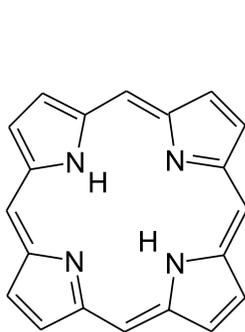
3.5	Excitonkopplung	75
4	Experimentelle und Theoretische Arbeitsverfahren	87
4.1	Probenpräparation	87
4.2	Durchführung und Auswertung der Messungen	89
4.2.1	Spektrometer und Probenhalterung	89
4.2.2	Auswertung der Messungen und mögliche Fehlerquellen	91
4.3	Durchführung der Quantenchemischen Rechnungen	94
5	Corrol und Isocorrol	97
5.1	Molekülstruktur	100
5.2	Elektronenspektren	107
5.2.1	Experimentelle Ergebnisse	107
5.2.1.1	Octaethylcorrol	107
5.2.1.2	Tetra- <i>n</i> -propylisocorrol	115
5.2.2	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	120
5.3	Untersuchungen zur NH-Tautomerie	125
5.3.1	Isocorrol	125
5.3.1.1	Experimentelle Ergebnisse	125
5.3.1.2	Theoretische Untersuchungen	134
5.3.2	Corrol	142
6	Kationen des Corrols und des Isocorrols	151
6.1	Molekülstruktur	152
6.2	Elektronenspektren	156
6.2.1	Experimentelle Ergebnisse	156
6.2.1.1	Octaethylcorrol-Monokation	156
6.2.1.2	Tetra- <i>n</i> -propylisocorrol-Monokation	160
6.2.1.3	Protonierung des Octaethylcorrols im ersten angeregten Zustand	169
6.2.2	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	173
7	Tetraoxacorrol und Tetraoxaisocorrol	179
7.1	Molekülstruktur	180
7.2	Elektronenspektren	182
7.2.1	Experimentelle Ergebnisse	182
7.2.1.1	Absorptions- und Emissionsspektren	182
7.2.1.2	Polarisationsspektren	189
7.2.2	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	199
7.3	Die Aggregation der Tetraoxacorrole	202

8 Tetraoxaporphyrine	217
8.1 Experimentelle Ergebnisse	218
8.1.1 Octaethyltetraoxa[18]porphyrin-Dikation	218
8.1.2 Octaethyltetraoxa[22]porphyrin-Dikation	224
8.2 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	230
8.2.1 Molekülstruktur	230
8.2.2 Elektronenspektren	232
9 Spirokonjugation in 10,10-Spirodicorrolato-dinickel(II)	235
9.1 Theorie der Spirokonjugation	236
9.2 Molekülstruktur	239
9.3 Elektronenspektren	242
10 Zusammenfassung	253
Anhänge	261
A Ergänzungen zu Kapitel 4	261
B Ergänzungen zu Kapitel 5	263
C Ergänzungen zu Kapitel 6	281
D Ergänzungen zu Kapitel 7	291
E Ergänzungen zu Kapitel 8	303
F Ergänzungen zu Kapitel 9	313
Literaturverzeichnis	334

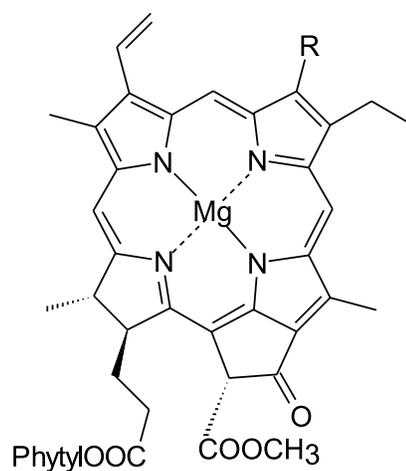
Kapitel 1

Einleitung

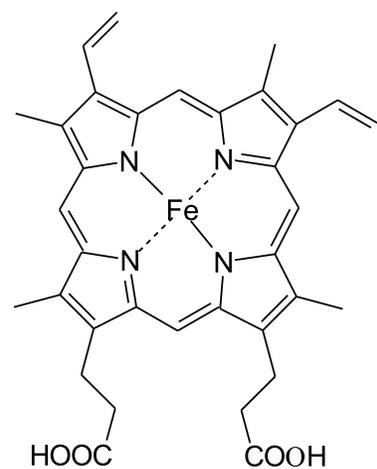
Die Porphyrine [1–3] stellen eine der wichtigsten natürlich vorkommenden Substanzklassen dar, der in einer Vielzahl von Stoffwechselfvorgängen lebender Organismen eine Schlüsselrolle zukommt. Ihre große biochemische Relevanz wie auch ihre außergewöhnlichen optischen Eigenschaften werden wohl am treffendsten durch *Battersby's* Charakterisierung als „pigments of life“ wiedergegeben [4]. Das Stammsystem der Stoffgruppe, Porphyrin, stellt ein planares, aromatisches Ringsystem dar, welches sich aus vier über Methinbrücken verknüpften Pyrroleinheiten zusammensetzt. Diese Grundstruktur wird in der Natur durch partielle Hydrierung, Metallkomplexierung und Verknüpfung mit anderen funktionellen Gruppen derart variiert, daß Verbindungen entstehen, die an spezifische Aufgaben im Metabolismus angepaßt sind. Die wichtigsten Beispiele sind die Chlorophylle [5], welche den wesentlichsten Bestandteil des photochemischen Reaktionszentrums der Pflanzen und Bakterien darstellen, und der rote Blutfarbstoff Häm, der den Sauerstofftransport im Blut der Wirbeltiere ermöglicht. Andere Naturstoffe auf Porphyrin-Basis sind die sauerstoffübertragenden Proteine der Gruppe der Cytochrome [6, 7] und das Coenzym F430 [8], welches im Methanstoffwechsel anaerober Bakterien eine wichtige Rolle spielt.



Porphyrin



Chlorophyll a/b (R=CH₃/CHO)



Häm

An die Seite der natürlich vorkommenden Porphyrine, die seit fast einem Jahrhundert Gegenstand interdisziplinärer Forschung sind, tritt in jüngerer Zeit eine große Zahl synthetisch hergestellter, porphyrin-ähnlicher Moleküle. Eine Übersicht über die beeindruckende Vielfalt neuartiger Verbindungen, die sich formal aus dem Stammsystem Porphyrin ableiten lassen, ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die Abbildung zeigt nur die wichtigsten Entwicklungslinien der Porphyrinchemie anhand je eines Beispiels und ist bei weitem nicht vollständig. Als Oberbegriff für die gesamte Klasse dieser polypyrrolischen Makrozyklen wurde – in Analogie zur Bezeichnung anderer Stoffgruppen wie z.B. den Alkaloiden – der Ausdruck *Porphyriinoide* geprägt [9].

Einer der fruchtbarsten Ansätze, die bei der Synthese neuer Porphyriinoide umgesetzt wurden, besteht darin, die Zahl der Methineinheiten, welche je zwei Pyrrolringe verbrücken, zu variieren. Dieses Konstruktionsprinzip führt zu den kontrahierten, den isomeren und den expandierten Porphyrinen [10–14]. Historisch gesehen stellt das in Abbildung 1.1 dargestellte Corrol, welches in Form eines Alkylderivates bereits 1964 von *Johnson et al.* synthetisiert wurde [15, 16], die erste derartige Verbindung dar. Eine partiell hydrierte Variante des Corrols, das Corrin, findet sich im Naturstoff Cyancobalamin (Vitamin B₁₂ [8]) wieder, dessen Mangel perniziöse Anämie hervorruft. Zu einem späteren Zeitpunkt konnte von *Vogel et al.* ein erstes Konstitutionsisomer des Corrols gewonnen werden, welches den Trivialnamen Isocorrol erhielt¹.

Das früheste bekannte Beispiel vinylog expandierter Porphyrine stellen die Platyrine von *LeGoff et al.* dar [19]. Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte konnte in den Arbeitskreisen von *B. Franck* und *E. Vogel* eine ganze Reihe weiterer Verbindungen dieses Typs synthetisiert werden, von denen als Beispiel in Abbildung 1.1 das [22]Porphyrin-(1.3.1.3) wiedergegeben ist. Diese Substanzen zeigen gegenüber der Stammverbindung deutlich bathochrom verschobene Absorptionsmaxima in den UV/Vis-Spektren, eine Eigenschaft, die sie zu aussichtsreichen Kandidaten für photomedizinische Anwendungen macht (s.u.).

Auch die Synthese der Porphyrin-Isomere ist hauptsächlich *E. Vogel et al.* zu verdanken. Die Palette dieser Verbindungen umfaßt bislang neben dem in der Abbildung dargestellten Porphycen ([18]Porphyrin-(2.0.2.0), [20]) die Moleküle Corrphycen ([18]Porphyrin-(2.1.0.1), [21]), Hemiporphycen ([18]Porphyrin-(2.1.1.0), [22, 23]) und Isoporphycen ([18]Porphyrin-(3.0.1.0), [24]). Alle vier Konstitutionsisomere wurden in früheren Arbeiten am hiesigen Lehrstuhl auf

¹Wie allgemein üblich werden die kontrahierten und die isomeren Porphyrine in dieser Arbeit mit ihren Trivialnamen bezeichnet. Bei den expandierten Porphyrinen wird die systematische Nomenklatur von *Franck et al.* verwendet [17]. Die anhand dieser Nomenklatur gebildeten Namen setzen sich zusammen aus der Zahl der Elektronen des sogenannten Hauptkonjugationsweges, der Bezeichnung „Porphyrin“ und einer Reihe von Ziffern, welche die Zahl der Methin-Einheiten in den Brücken wiedergeben. Der Hauptkonjugationsweg ist der längste Zyklus konjugierter Doppelbindungen, der sich im Molekül findet. Gemäß der Franck'schen Nomenklatur ist die Stammverbindung Porphyrin als [18]Porphyrin-(1.1.1.1), das Corrol als [18]Porphyrin-(1.1.1.0) und das Porphycen als [18]Porphyrin-(2.0.2.0) zu benennen. Die Anwendung der IUPAC-Regeln auf die Porphyriinoide ist nicht praktikabel, da sich extrem komplizierte Bezeichnungen ergeben [18].

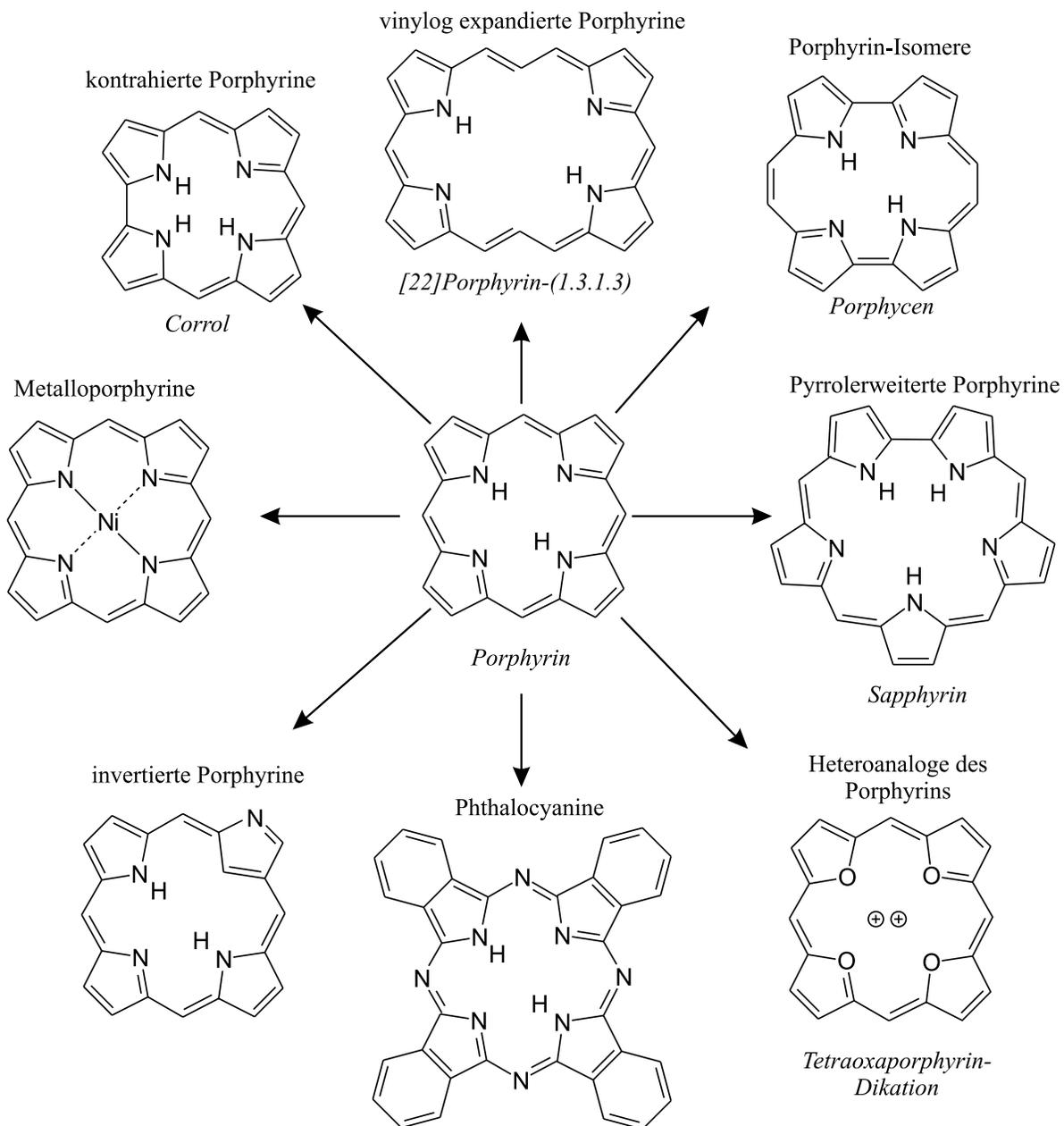


Abbildung 1.1: Wichtige Entwicklungslinien in der synthetischen Porphyrinchemie.

spektroskopischem und theoretischem Wege untersucht [25–27].

Eine Ringexpansion ausgehend von Porphyrin ist auch möglich, indem in das makrozyklische Gerüst weitere Pyrrolringe eingefügt werden. Die erste Verbindung, bei der dieses Bauprinzip umgesetzt wurde, ist das in Abbildung 1.1 wiedergegebene Sapphyrin, welches erstmals von Woodward erhalten wurde [28]. Die Chemie pentapyrrolischer Verbindungen wurde in den letzten Jahren vor allem von *Sessler et al.* stark ausgebaut [10, 11]. Weitere neuartige Entwicklungen auf diesem Gebiet sind die octapyrrolischen Porphyrine mit „figure eight“ Konformation [29, 30] und ihre Analoga mit zehn bzw. sechzehn Pyrroleinheiten [31].

Die Pyrrolringe des Porphyrins können formal durch isoelektronische Heterozyklen, z. B. Furan oder Thiophen, ersetzt werden, ohne daß grundlegende Eigenschaften der Stammsystems, wie z.B. die Aromatizität, verlorengehen. Daraus resultieren Verbindungen, die als Heteroanaloga des Porphyrins bezeichnet werden. Die bekanntesten Vertreter dieser Stoffgruppe stellen das Tetraoxaporphyrin-Dikation [32] und das Tetrathiaporphyrin-Dikation [33] dar, welche beide erstmalig im Arbeitskreis von *E. Vogel* gewonnen wurden. Auch die analoge Selena-Verbindung ist bekannt [34]. Durch Kombination mit den oben beschriebenen Konstruktionsprinzipien der Kontraktion, Isomerisierung und Expansion konnte in den vergangenen Jahren eine große Zahl weiterer Verbindungen synthetisiert werden. Als Beispiele seien hier die ringerweiterten Oxaporphyrine von *Märkl et al.* [35, 36], das [22]Pentathiapentaphyrin-(1.1.1.1.1) [37], das Oxaporphycen [38], und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Tetraoxacorrole [39, 40] genannt.

Eine Verbindungsgruppe, die mit den Porphyrinen eng verwandt ist, jedoch üblicherweise nicht zu diesen gerechnet wird, sind die Phthalocyanine. Diese einfach zu synthetisierenden Farbstoffe werden bereits seit den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts industriell genutzt [41]. Eine weitere interessante Entwicklung jüngerer Zeit auf dem Gebiet der Porphyrinchemie stellen die kürzlich in zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander entdeckten invertierten Porphyrine dar [42, 43].

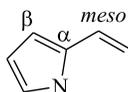
Alle in Abbildung 1.1 dargestellten Porphyrinoid-Grundkörper mit Ausnahme der heteroanalogen Verbindungen können unter Komplexbildung Metallionen inkorporieren. Während für das Stammsystem Porphyrin Verbindungen mit nahezu allen metallischen Elementen des Periodensystems bekannt sind, stellen die Moleküle mit modifiziertem Gerüst oftmals selektivere Komplexbildner dar. So ist das Corrol aufgrund seines trianionischen Charakters und seiner kleinen Kavität in der Lage, Metalle in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren [44, 45], wohingegen pyrrolerweiterte Makrozyklen, wie z.B. das Pentaphyrin, bevorzugt Komplexe mit großen Ionen bilden [46]. Einige der pyrrolexpandierten Porphyrine können auch als Liganden für zweikernige Komplexe mit gleichartigen oder unterschiedlichen Metallionen fungieren [18, 47].

Eine wesentliche Triebfeder für die Synthese neuartiger Porphyrinoide waren die zahlreichen Anwendungsfelder, die diese Verbindungen im Bereich der Materialwissenschaften und

der Medizin besitzen. Als technische Anwendungen sind organische Leiter [48, 49], Elektrodenüberzüge [50–54], Solarzellen [55], Flüssigkristalle [56–59] und optische Speichermedien [60–62] zu nennen. Im medizinisch-pharmazeutischen Bereich kommen Porphyrinoide vor allem in der photodynamischen Therapie von Tumoren und Hauterkrankungen [63–66] und der photodynamischen Inaktivierung von Transfusionsblut [67] zum Einsatz. Weiterhin finden Porphyrinoide bei der Katalyse chemischer Reaktionen Verwendung [68]. Für viele dieser Anwendungen spielen die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen eine entscheidende Rolle.

Abgesehen von ihrem großen Potential in Bezug auf Anwendungen in Technik und Medizin, sind die Porphyrinoide auch für die Grundlagenforschung von wesentlichem Interesse, weil etliche dieser Substanzen geeignete Modellsysteme zur Untersuchung einer Vielzahl chemischer und physikalischer Phänomene darstellen. So läßt sich die Tatsache, daß die meisten Porphyrinoide gut aufgelöste und oftmals auch recht einfach zu interpretierende Elektronenspektren aufweisen, zur Untersuchung angeregter Zustände nutzen. Wichtige Fragestellungen, die sich in diesem Zusammenhang ergeben, sind z.B. der Einfluß der Struktur des Makrozyklus auf die Lage und die Intensität der elektronischen Übergänge [69–72], die Bedeutung vibronischer Effekte für die Spektren [73], sowie die Mechanismen strahlungsloser Übergänge [74–77]. Da viele Porphyrinoide eine intensive Lumineszenz zeigen, können neben den Absorptionsspektren oftmals auch Emissionsmessungen wertvolle Informationen über die angeregten Zustände liefern. Weitere Phänomene, für deren Studium die Porphyrinoide Modellsysteme *par excellence* darstellen, sind Energie-, Elektronen- und Protonentransferprozesse. Die beiden erstgenannten Prozesse sind insbesondere in Hinblick auf das Verständnis der bei der Photosynthese ablaufenden Elementarvorgänge von größtem Interesse [78]. Untersuchungen zur intramolekularen Protonentransferreaktion und dem damit verbundene Tunneleffekt wurden bislang hauptsächlich für das Porphyrin und das Porphycen durchgeführt [79–82]. Die erstgenannte Verbindung stellt eines der diesbezüglich am intensivsten studierten molekularen Systeme überhaupt dar. Eine eng mit der Thermodynamik und Kinetik des Protonentransfers verknüpfte Fragestellung ist die der Struktur der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der Kavität der Moleküle. Ein weiterer Punkt, der die Porphyrinoide zu interessanten Untersuchungsobjekten macht, ist die Neigung einiger dieser Verbindungen in Lösung Aggregate auszubilden. Die bekanntesten Modellsysteme im Hinblick auf die Aggregation porphyrin-ähnlicher Moleküle sind das *meso*-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin und verwandte Verbindungen, welche ionische Substituenten an den *meso*-Positionen tragen² [83–86].

²Beim Porphyrin und verwandten Verbindungen werden die unmittelbar dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome mit α , die äußeren Kohlenstoffatome mit β und die Atome in Brückenpositionen mit der Vorsilbe *meso* bezeichnet:



Der Vielzahl möglicher Fragestellungen entspricht die Bandbreite spektroskopischer Methoden, die bei der Untersuchung der Porphyrinoide verwendet wurden. Neben den Routineverfahren (UV/Vis, IR, NMR) seien hier die Polarisationspektroskopie [87], die MCD-Spektroskopie [88], hochaufgelöste Messungen in Matrix oder am Düsenstrahl [25, 89], die EPR-Spektroskopie [90] und „hole-burning“ Techniken [91] genannt. In neuerer Zeit werden in zunehmendem Maße zeitaufgelöste Messungen im Femtosekundenbereich zur Analyse der Moleküldynamik durchgeführt [77].

Auch theoretische Studien an Porphyrinoiden haben eine lange Tradition. Rechnungen zur Elektronenstruktur und der Geometrie des Grundzustandes wurden zunächst mit semiempirischen Verfahren durchgeführt. Seit etlichen Jahren erlaubt es die Entwicklung der Computerleistung aber auch, „first principles“ Verfahren bei Molekülen dieser Größenordnung routinemäßig einzusetzen [92]. Den Beginn dieser Entwicklung markieren die Arbeiten von *Almlöf et al.*, welche die Bedeutung der Korrelationsenergie für die theoretische Bestimmung der Struktur des Porphyrins und verwandter Verbindungen nachweisen konnten [93, 94]. Bezüglich der theoretischen Analyse der angeregten Zustände ist zunächst das einfache Vier-Orbital-Modell von Gouterman zu nennen (siehe Kapitel 3.4), welches es bereits vor der Entwicklung quantenchemischer Computerprogramme ermöglichte, die typischen Elektronenspektren porphyrinoider Verbindungen auf qualitativem Niveau zu interpretieren. In den letzten Jahrzehnten wurde außerdem insbesondere das Spektrum des Porphyrins in zahlreichen Studien auf semiempirischem Niveau wie auch mit „first principles“ Verfahren analysiert (siehe dazu die Literaturübersicht in [95]). Die Interpretation des niederenergetischen Teils dieses Spektrums kann heutzutage als weitgehend geklärt angesehen werden.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellen elektronenspektroskopische Untersuchungen an einer Reihe kontrahierter Porphyrine dar. Daneben werden Ergebnisse, die an drei Tetraoxaporphyrinen erhalten wurden, sowie eine Diskussion des Spiroeffektes in Spirodicorrolato-dinickel(II) präsentiert. Einige dieser Untersuchungen führen Arbeiten fort, die bereits früher in der Arbeitsgruppe des Betreuers durchgeführt wurden [71, 96]. Als experimentelle Methoden kamen die UV/Vis-Absorptions- und die Lumineszenzspektroskopie bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur zum Einsatz. Besonders hilfreich bei der Interpretation der Elektronenspektren waren Messungen mit polarisiertem Licht. Ein weiterer, wesentlicher Teil der Arbeit besteht aus quantenchemischen Rechnungen zur Molekülstruktur und den Elektronenspektren der untersuchten Porphyrinoide.

Kapitel 2

Quantenchemische Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten quantenchemischen Verfahren erläutert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Dichtefunktionalmethoden, welche sich bei Rechnungen an Porphyrinoiden besonders bewähren.

2.1 Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

Gemäß den Postulaten der Quantenmechanik läßt sich ein beliebiges System vollständig beschreiben, wenn seine Wellenfunktion Ψ bekannt ist. Die Wellenfunktion wird durch Lösen der Schrödinger-Gleichung des betrachteten Problems zugänglich, welche sich bei Verwendung atomarer Einheiten in ihrer allgemeinen, zeitabhängigen Form schreiben läßt als

$$\hat{H}\Psi = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \quad (2.1)$$

\hat{H} ist der Hamiltonoperator des Systems, dessen Erwartungswert die Gesamtenergie zum Zeitpunkt t wiedergibt. Da im Bereich der Quantenchemie in den meisten Fällen Atome bzw. Moleküle in stationären Zuständen von Interesse sind, genügt es zunächst, die zeitunabhängige Form dieser Gleichung zu betrachten. Weiterhin können im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die Elektronen- und die Kernbewegung voneinander separiert werden, und man gelangt zur elektronischen Schrödingergleichung, welche bei einer fixierten Kerngeometrie gelöst wird. Für ein atomares oder molekulares System mit N Elektronen ist diese gegeben als

$$\hat{H}_e\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E \cdot \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.2)$$

Gleichung (2.2) ist ein Eigenwertproblem, dessen Lösung die Energien E und die Wellenfunktionen $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ aller gebundenen elektronischen Zustände und aller Kontinuumszustände des betrachteten Systems ergibt. Der Vektor \mathbf{x}_i beinhaltet die Ortskoordinaten \mathbf{r}_i und die Spinkoordinate σ_i des i -ten Elektrons. Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e setzt sich aus

drei Anteilen zusammen:

$$\hat{H}_e = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_p^2 \right) + \sum_p^N v(\mathbf{r}_p) + \sum_{p < q}^N \frac{1}{r_{pq}} \quad p, q = 1, \dots, N \quad (2.3)$$

mit

$$v(\mathbf{r}_p) = - \sum_{\alpha}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{p\alpha}} \quad (2.4)$$

Der erste Term in (2.3) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite das Coulomb-Potential der Kerne mit den Ladungszahlen Z_{α} und der dritte die interelektronische Abstoßung. Die Bestimmung des letztgenannten Terms stellt die wesentliche Schwierigkeit einer Elektronenstrukturrechnung dar, da der Wechselwirkungsoperator $1/r_{pq}$ die Bewegung der Elektronen koppelt und eine Separation der Schrödinger-Gleichung in Eielektronen-Probleme verhindert.

Um einen Ansatz für die Wellenfunktion eines beliebigen N -Teilchensystems zu erhalten, geht man von einem Satz von Basisfunktionen aus, welche aus Produkten von N Einteilchen-Wellenfunktionen bestehen¹:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle = |\psi_1(\mathbf{x}_1)\rangle |\psi_2(\mathbf{x}_2)\rangle \cdots |\psi_N(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (2.5)$$

Sind die Einteilchen-Funktionen vollständig, so bilden auch die Produktfunktionen eine vollständige Basis, in der jede N -Teilchen-Wellenfunktion entwickelt werden kann. Im Falle elektronischer Systeme ist allerdings zu beachten, daß es sich um Fermionen handelt, deren Wellenfunktion das Antisymmetriegebot erfüllen, d.h. bei Vertauschung (Permutation) zweier Elektronen das Vorzeichen wechseln muß. Diese Forderung läßt sich berücksichtigen, indem die Basisfunktionen als antisymmetrisierte Produkte von Eielektronen-Funktionen in Form von Slater-Determinanten dargestellt werden:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Oftmals wird für eine Slater-Determinante auch die Kurzschreibweise $|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\rangle$ verwendet. Die zugrundeliegenden Eielektronen-Funktionen ψ_i werden als die Spinorbitale des molekularen Systems bezeichnet. Wellenfunktionen von Eindeterminanten-Form sind Eigenfunktionen von Systemen unabhängiger Teilchen, in welchen keine explizite interelektronische

¹Präziser formuliert muß hier vom Tensorprodukt der Einteilchen-Wellenfunktionen gesprochen werden (siehe [97]). Im Bereich der Quantenchemie wird der Ansatz in (2.5) auch als Hartree-Produkt bezeichnet.

Wechselwirkung auftritt. Bei wechselwirkenden Systemen können die exakten Wellenfunktionen nur durch die Linearkombination einer unendlich großen Anzahl von Slater-Determinanten beschrieben werden (Mehrdeterminanten-Ansatz).

Die elektronische Schrödinger-Gleichung ist nur für Systeme mit einem Elektron exakt lösbar, während bei Mehrelektronenproblemen die interelektronische Wechselwirkung dazu führt, daß Näherungslösungen gesucht werden müssen. Die meisten derzeit verwendeten Verfahren zur Approximation des Grundzustandes basieren auf dem Variationsprinzip. Dieses besagt, daß für eine beliebige Probe-Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ der Erwartungswert der Energie stets größer oder gleich der wahren Energie E_0 des elektronischen Grundzustandes des betrachteten Systems ist²:

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_0 \quad (2.7)$$

Die Identität in der obigen Gleichung ist nur dann erfüllt, wenn $\tilde{\Psi}$ der exakten Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 entspricht. Prinzipiell lassen sich Ψ_0 und E_0 somit durch Minimierung des Energiefunktional $E[\tilde{\Psi}]$ bestimmen, wobei sich die Minimumsuche über den gesamten, unendlich-dimensionalen Raum der antisymmetrischen Wellenfunktionen (Hilbert-Raum) erstrecken muß. Da in der Praxis nur eine begrenzte Zahl von Basisfunktionen gehandhabt werden kann, ist eine vollständige Optimierung nicht möglich. Es läßt sich jedoch durch die Variationsrechnung die bestmögliche Näherung der Grundzustandsenergie E_0 im Rahmen des jeweils betrachteten endlichen Funktionsraumes ermitteln.

2.2 *ab initio*-Verfahren

2.2.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Hartree-Fock-Näherung (HF) [98] stellt das grundlegende Konzept dar, auf welchem die *ab initio*-Verfahren der Quantenchemie aufbauen. Im Rahmen dieser Näherung wird die interelektronische Wechselwirkung nicht explizit berücksichtigt, sondern durch ein gemittelttes Potential ersetzt („Mean-Field“-Verfahren), in welchem sich das Elektron als quasi-unabhängiges Teilchen bewegt. Das N -Elektronenproblem aus (2.2) wird damit auf N Einelektronengleichungen zurückgeführt, die iterativ gelöst werden können.

Für die Zwecke der hier gegebenen Darstellung kann das Hartree-Fock-Verfahren mit einem Eindeterminanten-Ansatz gleichgesetzt werden, d.h. die Wellenfunktion des Grundzustandes

²Ein gleichartiges Variationsprinzip gilt auch für angeregte Zustände. In diesem Fall muß allerdings sichergestellt sein, daß die Probe-Wellenfunktion des betrachteten Zustandes orthogonal zu den Wellenfunktionen des Grundzustandes und *aller* energieärmeren angeregten Zustände ist.

wird durch eine einzige Slater-Determinante genähert³:

$$|\Psi^{HF}\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle \quad (2.8)$$

Bei Verwendung dieses Ansatzes und des in (2.3) gegebenen Hamiltonoperators erhält man für den Erwartungswert der Energie

$$E[\Psi^{HF}] = \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.9)$$

mit

$$h_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{x}_1) \right] \psi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.10)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1)\psi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2)\psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.11)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 . \quad (2.12)$$

Dabei wurden die Eielektronenintegrale h_i , welche die kinetische Energie der Elektronen und die potentielle Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkung wiedergeben, sowie die Coulombintegrale J_{ij} und die Austauschintegrale K_{ij} eingeführt. Die Coulombintegrale lassen sich als die klassische Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen in den Spinorbitalen i und j interpretieren, während die Austauschintegrale einen nichtklassischen Energiebeitrag darstellen, der auf die Permutationssymmetrie der elektronischen Wellenfunktion zurückzuführen ist.

Die bestmögliche Näherung der Grundzustandswellenfunktion im Rahmen des Eindeterminanten-Ansatzes kann durch Minimierung des Energiefunktional (2.9) bei Variation der Wellenfunktion $|\Psi^{HF}\rangle$ ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingung für die Spinorbitale

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}_p)\psi_j(\mathbf{x}_p) d\mathbf{x}_p = \delta_{ij} \quad (2.13)$$

ergibt sich aus dieser Variationsrechnung ein Satz von N identischen Pseudo-Eigenwertproblemen, welche als kanonische Hartree-Fock-Gleichungen bezeichnet werden:

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{x}_p) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{x}_p) \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (2.14)$$

Der Fock-Operator \hat{F} ist ein effektiver Eielektronenoperator, welcher sich zusammensetzt aus dem Operator der kinetischen Energie, dem Potential der Atomkerne und den Coulomb- und

³Eine Ausnahme bildet das zur Berechnung von „open-shell“ Grundzuständen verwendete ROHF-Verfahren, bei welchem $|\Psi^{HF}\rangle$ als Linearkombination einer begrenzten Zahl von Determinanten-Wellenfunktionen angesetzt wird [99].

Austauschoperatoren \hat{J} bzw. \hat{K} , die den klassischen und den nichtklassischen Anteil des Potentials der interelektronischen Wechselwirkung wiedergeben:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\mathbf{x}_1) + \hat{J} - \hat{K} \quad (2.15)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{J}f(\mathbf{x}_1) &= \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)\psi_k(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \\ \hat{K}f(\mathbf{x}_1) &= \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Der Coulomb-Operator ist lokaler Natur, d.h. ihm kann an jedem Punkt des Raumes ein bestimmter Wert zugeordnet werden. Der Austauschoperator ist demgegenüber nichtlokal, da seine Gestalt von der Art der Funktion, auf die er einwirkt, abhängig ist. Da die Form der Spinorbitale bekannt sein muß, um \hat{J} und \hat{K} zu konstruieren, handelt es sich bei den Hartree-Fock-Gleichungen um ein nichtlineares Problem, dessen Lösungen nur iterativ gefunden werden können. Dabei wird, ausgehend von einer ersten Näherung für die Spinorbitale („initial guess“)⁴, zunächst der Fock-Operator konstruiert und mit diesem durch Lösen der HF-Gleichungen eine neue Näherung für die Orbitale bestimmt, aus welchen wiederum ein neuer Fock-Operator ermittelt werden kann. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis innerhalb vorgegebener Fehlergrenzen eine Konsistenz zwischen den Potentialen \hat{J} und \hat{K} und den daraus berechneten Molekülorbitalen erreicht ist (Methode des selbstkonsistenten Feldes, SCF).

Für die Implementierung des Hartree-Fock-Verfahrens ist es nötig, von den Spinorbitalen zu Ortsorbitalen überzugehen. Dabei ist zwischen Molekülen, welche ausschließlich gepaarte Elektronen enthalten („closed-shell“) und solchen mit ungepaarten Elektronen („open-shell“) zu unterscheiden. Erstere werden in der Regel mittels des RHF-Formalismus („Restricted Hartree-Fock“) behandelt, während im zweiten Fall meist das UHF-Verfahren („Unrestricted Hartree-Fock“) zum Einsatz kommt⁵. Diese Methoden unterscheiden sich in der Art, in der die Spinorbitale aus den Raum- und den Spinfunktionen konstruiert werden. Beim RHF-Ansatz wird je zwei Elektronen mit α - und β -Spin die gleiche Raumfunktion zugeordnet, während in UHF-Rechnungen zwei Sätze von Raumfunktionen für Elektronen unterschiedlichen Spins verwendet werden:

$$\psi_i^{\text{RHF}}(\mathbf{x}) \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \phi_i(\mathbf{r})\beta(s) \end{cases} \quad \psi_i^{\text{UHF}}(\mathbf{x}) \begin{cases} \phi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \phi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(s) \end{cases} \quad (2.17)$$

⁴Zur Bestimmung des „initial guess“ werden oftmals Rechnungen auf niedrigerem theoretischem Niveau, wie z.B. Hückel-Rechnungen, verwendet.

⁵In einigen Fällen (z.B. homolytische Bindungsspaltung, siehe [100]) ist es sinnvoll auch für „closed-shell“ Systeme einen UHF-Ansatz zu verwenden.

Im folgenden soll nur auf das RHF-Verfahren näher eingegangen werden. Die Wellenfunktion des Grundzustandes ist in diesem Fall gegeben als

$$|\Psi^{\text{RHF}}\rangle = |\psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi_{2\beta} \cdots \psi_{N/2\alpha} \psi_{N/2\beta}\rangle. \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen in (2.14) und Integration über die Spinvariable gelangt man zu den RHF-Gleichungen:

$$\hat{F}^{\text{RHF}} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

mit

$$\hat{F}^{\text{RHF}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \sum_j^{N/2} \left(2\hat{J}^{\text{RHF}} - \hat{K}^{\text{RHF}} \right) \quad (2.20)$$

Der Fock-Operator beinhaltet hier nurmehr eine Summation über die $N/2$ doppelt besetzten Ortsorbitale des Systems. Die Definition des Coulomb- und des Austauschoperators (\hat{J}^{RHF} bzw. \hat{K}^{RHF}) entspricht der in (2.10) gegebenen, wobei die Spinorbitale durch die entsprechenden Ortsorbitale ersetzt werden müssen. Aus der Orthogonalität der α - und β -Spinfunktionen folgt, daß eine Austauschwechselwirkung nur zwischen Elektronen gleichen Spins möglich ist. Aus diesem Grund tritt der Austauschoperator in (2.20) nur mit dem Faktor Eins auf, während der Coulomb-Operator für jedes Elektronenpaar zweifach berücksichtigt werden muß.

Die RHF-Gleichungen können nur im Falle von Atomen und kleinen hochsymmetrischen Molekülen direkt mittels numerischer Methoden gelöst werden. Bei größeren Systemen ist es im allgemeinen notwendig, den Ortsanteil der Molekülorbitale durch die Entwicklung in einen Satz geeigneter Basisfunktionen zu nähern:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^n C_{i\nu} \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Auf diese Art ist es möglich, die Variation der Wellenfunktionen durch eine Variation der Entwicklungskoeffizienten $C_{i\nu}$ auszudrücken. Üblicherweise werden für die Entwicklung kernzentrierte Funktionen verwendet, die von Atomorbitalen abgeleitet sind (LCAO-Ansatz). Einige der in quantenchemischen Rechnungen häufig verwendeten Basissätze werden in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Wird der LCAO-Ansatz (2.21) in die RHF-Gleichungen eingesetzt, so resultieren nach Multiplikation mit χ_{μ}^* und Integration über den gesamten Raum die Roothaan-Hall-Gleichungen, welche das Eigenwertproblem in der Atomorbital-Basis wiedergeben:

$$\sum_{\nu=1}^n C_{\nu i} \underbrace{\int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}^{\text{RHF}} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_{F_{\mu\nu}^{\text{RHF}}} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^n C_{\nu i} \underbrace{\int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_{S_{\mu\nu}} \quad \mu = 1, \dots, n \quad (2.22)$$

Diese n Eigenwertgleichungen können zu einer Matrixgleichung zusammengefaßt werden:

$$\mathbf{F}^{\text{RHF}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.23)$$

Dabei steht \mathbf{F} für die Fockmatrix und \mathbf{S} für die Überlappungsmatrix in der Atomorbitalbasis. \mathbf{C} enthält die Entwicklungskoeffizienten aller Molekülorbitale und $\boldsymbol{\epsilon}$ ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte ϵ_i . Die iterative Lösung⁶ dieser Matrixgleichung ermöglicht es, die optimierten Linearkoeffizienten der Molekülorbitale zu bestimmen und somit die bestmögliche Näherung der Grundzustandswellenfunktion im Raum der gewählten Atomorbitalbasis zu ermitteln.

Aus den Rothaan-Hall-Gleichungen werden genau n Eigenfunktionen gewonnen. Die $N/2$ energieärmsten dieser Eigenfunktionen gehen in die Slater-Determinante des Grundzustandes ein und werden als besetzte Molekülorbitale bezeichnet, während die übrigen Lösungen die virtuellen Molekülorbitale darstellen. Die zugehörigen Orbitalenergien ϵ_i können mit Hilfe von Koopman's Theorem interpretiert werden. Dieses Theorem besagt, daß ϵ_i im Falle besetzter Orbitale dem Negativen der Ionisationenergie entspricht, welche aufgebracht werden muß, um ein Elektron aus dem betreffenden Orbital zu entfernen:

$$\text{IP} = E_i^{N-1} - E_0 = -\epsilon_i \quad \text{besetzte MO} \quad (2.24)$$

In analoger Weise lassen sich die Eigenwerte virtueller Orbitale zu den Elektronenaffinitäten des Moleküls in Beziehung setzen:

$$\text{EA} = E_0 - E_i^{N+1} = -\epsilon_i \quad \text{virtuelle MO} \quad (2.25)$$

Koopman's Theorem ist unter der Annahme gültig, daß sich die Orbitale der ionisierten Zustände nicht von denen des Grundzustandes unterscheiden („frozen-orbital“ Näherung). Da dies im allgemeinen nicht vollständig erfüllt ist, stellen die nach (2.24) bzw. (2.25) berechneten Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten nur eine erste Näherung der tatsächlichen Werte dar.

Die Energie des gesamten elektronischen Systems E_0 kann prinzipiell aus den Orbitalenergien der besetzten Molekülorbitale berechnet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß E_0 nicht der Summe der Orbitalenergien entspricht, da das Paarpotential zweier wechselwirkender Elektronen in den Fockoperator beider Teilchen eingeht und der entsprechende Energiebeitrag somit bei der Addition zweifach berücksichtigt wird. Um diese doppelte Zählung zu korrigieren, muß nach der Summation die interelektronische Wechselwirkungsenergie subtrahiert werden:

$$E_0^{\text{RHF}} = 2 \sum_i^{N/2} \epsilon_i - \sum_{i,j}^{N/2} (J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij}) \quad (2.26)$$

⁶Das Eigenwertproblem kann erst nach Orthogonalisierung der Basis gelöst werden. In einer orthogonalen Basis entspricht \mathbf{S} der Einheitsmatrix, und Gleichung (2.23) geht in die spezielle Eigenwertgleichung $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon}$ über. Techniken, welche zur Orthogonalisierung verwendet werden, sind z.B. in [98] beschrieben.

Die Gesamtenergie des Moleküls bei der vorgegebenen Kerngeometrie läßt sich erhalten, wenn zu E_0 noch die Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie addiert wird.

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind nicht exakt lösbar, da für die Entwicklung der Wellenfunktionen nur Basissätze endlicher Größe verwendet werden können. Die Grundzustandsenergie läßt sich jedoch – zumindest im Prinzip – beliebig genau approximieren, indem der Basissatz schrittweise vergrößert und schließlich auf eine unendlich große Basis extrapoliert wird. Der so erhältliche Grenzwert wird als Hartree-Fock-Limit E_{HF} bezeichnet. Aufgrund der systemimmanenten Mean-Field-Näherung entspricht diese Energie nicht der exakten Grundzustandsenergie der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung. Die Differenz zwischen E_{HF} und der tatsächlichen Energie \mathcal{E}_0 des Systems wird als Korrelationsenergie bezeichnet:

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_{\text{HF}} \quad (2.27)$$

Da das Hartree-Fock-Verfahren variational ist, liegt E_{HF} stets über der exakten Grundzustandsenergie und die Korrelationsenergie ist demnach negativ. Die physikalische Ursache der Differenz zwischen E_{HF} und \mathcal{E}_0 liegt in der Kopplung der Elektronenbewegungen, welche innerhalb der Mean-Field-Näherung nicht erfaßt wird. Diese Korrelation der Bewegung führt dazu, daß die Elektronen im Mittel weiter voneinander entfernt sind und somit die Abstoßung reduziert wird.

2.2.2 Konfigurationswechselwirkung

Obwohl die Korrelationsenergie im allgemeinen nur einen sehr geringen Beitrag ($< 1\%$) zur Gesamtenergie eines molekularen Systems darstellt, kann sie von wesentlicher Bedeutung für die Eigenschaften des Systems sein, da in chemischer Hinsicht interessierende Energiedifferenzen, wie z.B. Bindungsenergien und elektronische Anregungsenergien von ähnlicher Größenordnung sind und oftmals stark durch die Elektronenkorrelation beeinflusst werden. Aus diesem Grunde wurden zahlreiche über die Hartree-Fock-Näherung hinausgehende Verfahren entwickelt, die es ermöglichen die Korrelationsenergie wenigstens teilweise zu erfassen.

Das konzeptionell einfachste dieser „Post-Hartree-Fock“-Verfahren ist die Methode der Konfigurationswechselwirkung („configuration interaction“, CI) [101]. Dies ist ein variationaler Ansatz, bei dem die Wellenfunktionen des Systems in einer Basis von Konfigurationsfunktionen („configuration state function“, CSF) entwickelt werden. Der Ausgangspunkt ist in den meisten Fällen eine SCF-Rechnung im Rahmen der HF-Näherung oder eines semiempirischen Verfahrens⁷. Auf der Basis einer solchen Rechnung können die Konfigurationsfunktionen in Form von Slater-Determinanten konstruiert werden, die man erhält, indem ausgehend von der Grundzustandskonfiguration besetzte durch virtuelle Molekülorbitale ersetzt werden.

⁷Ebensogut können aber z.B. auch Valence-Bond-Molekülorbitale als Basis einer CI-Rechnung fungieren. Weiterhin existieren Multireferenz-Verfahren (MRCI), bei denen der CI-Entwicklung Multikonfigurations-Wellenfunktionen zugrundegelegt werden.

Konfigurationen, die sich durch Anregung eines einzigen Elektrons aus dem Grundzustand herleiten lassen, werden als „Singles“ (S) bezeichnet, solche die durch Zweifachanregung entstehen als „Doubles“ (D), dreifach angeregte Konfigurationen als „Triples“ (T), etc. Die CI-Wellenfunktionen lassen sich dann schreiben als

$$\Phi_{CI} = a_0 \Psi_{SCF} + \sum_S a_S \Psi_S + \sum_D a_D \Psi_D + \sum_T a_T \Psi_T + \dots = \sum_i a_i \Psi_i \quad (2.28)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten a_i erfolgt durch eine beschränkte Minimierung der Energie mit der Nebenbedingung, daß die Orthogonalität der CI-Wellenfunktionen gewahrt bleiben muß. Dies führt zu einem Eigenwertproblem, welches in Form einer Matrixgleichung ausgedrückt wird:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ H_{j0} & H_{j1} & \dots & H_{jj} - E & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

bzw.

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{I})\mathbf{a} = 0 \quad (2.30)$$

\mathbf{I} ist die Einheitsmatrix. Die Elemente der CI-Matrix \mathbf{H} sind definiert als:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\mathbf{r}^N \quad (2.31)$$

Da der Hamilton-Operator nur Ein- und Zweielektronenterme enthält, können diese Integrale nur dann von Null verschiedene Werte annehmen, wenn sich die beiden Konfigurationsfunktionen Ψ_i und Ψ_j höchstens in der Besetzung *zweier* Spinorbitale unterscheiden. Daraus folgt, daß der weitaus größte Teil der Außerdiagonalelemente verschwindet und die CI-Matrix nur dünn besetzt ist. Bei einem CI-Ansatz auf der Basis einer HF-Grundzustandsrechnung ergibt sich eine weitere Vereinfachung aus dem Brillouin-Theorem, welches besagt, daß alle Matrixelemente, welche den Grundzustand mit einfach angeregten Zuständen koppeln, verschwinden müssen. Die Gestalt der CI-Matrix kann somit schematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_T \rangle & 0 & \dots \\ \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle \Psi_Q | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_Q | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \langle \Psi_Q | \hat{H} | \Psi_Q \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Die Diagonalisierung dieser Matrix liefert eine nur durch die Größe der Einteilchenbasis beschränkte Zahl von Eigenwerten und Eigenfunktionen, welche die Energien und die Wellenfunktionen des Grundzustandes und der angeregten Zustände approximieren. Im HF-Limit ist die Entwicklung (2.28) exakt, so daß auf diese Art *im Prinzip* alle elektronischen Zustände des Systems vollständig bestimmt werden können. Die CI-Entwicklung ermöglicht es somit einerseits, die Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustandes zu ermitteln und bietet andererseits einen Ansatz zur Berechnung angeregter Zustände⁸.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Anwendung des CI-Verfahrens ist in der extrem großen Dimension des Matrixeigenwertproblems zu sehen. Für ein System von N Elektronen, zu dessen Beschreibung K Einteilchen-Funktionen verwendet werden, beträgt die Anzahl der zu berücksichtigenden Konfigurationen, insofern keine Symmetrierestriktion vorhanden ist

$$\binom{K}{N} = \frac{K!}{N!(K-N)!} \quad (2.33)$$

Das fakultative Wachstum dieser Zahl führt dazu, daß vollständige CI-Rechnungen („full CI“) nur in wenigen Ausnahmefällen bei Verwendung kleiner Basisätze durchführbar sind. In der Regel muß die CI-Entwicklung (2.28) abgebrochen werden („truncated CI“). Je nachdem bei welchem Term dies geschieht, bezeichnet man solche Näherungsmethoden als „Single-CI“ (SCI bzw. CIS), „Single-Double-CI“ (SDCI bzw. CISD) etc. Aufgrund des Brillouin-Theorems ermöglicht der SCI-Ansatz bezüglich der Grundzustandseigenschaften keine Verbesserung gegenüber den Hartree-Fock-Resultaten, jedoch kann er als erste Näherung bei der Berechnung angeregter Zustände verwendet werden. Die am häufigsten verwendete Variante bei Grundzustandsrechnungen ist das SDCI-Verfahren. Dies beruht darauf, daß einerseits die zweifach angeregten Konfigurationen den wichtigsten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern und außerdem SDCI-Rechnungen für nicht allzu große Moleküle noch gut gehandhabt werden können. CI-Ansätze unter Berücksichtigung höher angeregter Konfigurationen sind mit sehr hohem rechnerischem Aufwand verbunden und nur bei kleinen Molekülen anwendbar.

Der Nachteil aller Verfahren, bei denen die CI-Entwicklung abgebrochen wird, besteht darin, daß sie nicht „size-extensive“ sind [98, 100]. Dies führt dazu, daß sich die theoretischen Ergebnisse mit zunehmender Größe des Systems verschlechtern und daß berechnete Energien unterschiedlich großer Systeme nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Einen Weg, dieses Problem zu beheben, stellen die Coupled-Cluster-Ansätze dar, welche heutzutage vielfach bei quantenchemischen Rechnungen hoher Genauigkeit eingesetzt werden (siehe z.B. [102]). Eine andere, häufig angewendete Möglichkeit zur Berechnung der Korrelationsenergie sind störungstheoretische Verfahren auf der Basis des Møller-Plesset-Ansatzes [103]. Je nach der Ordnung, in der die störungstheoretische Entwicklung abgebrochen wird, werden diese Ver-

⁸Hartree-Fock-Rechnungen sind für die Berechnung angeregter Zustände nur bedingt verwendbar. Generell können nur die energieärmsten Zustände einer bestimmten Symmetrie und Multiplizität bestimmt werden. Auch in diesen Fällen erweist sich jedoch oftmals der zugrundeliegende Eindeterminanten-Ansatz als ungenügend.

fahren mit MP2, MP3, MP4 etc. bezeichnet⁹. Møller-Plesset-Rechnungen in beliebiger Ordnung sind „size-extensive“, jedoch nicht variational.

2.2.3 Basissätze

Die Wahl eines geeigneten Basissatzes für eine bestimmte quantenchemische Anwendung ist von entscheidender Bedeutung in Hinblick auf die Genauigkeit der Ergebnisse einerseits und den Aufwand der Rechnung andererseits. In nahezu allen Fällen kommen kernzentrierte Basisfunktionen zum Einsatz, die üblicherweise als Atomorbitale bezeichnet werden, obwohl sie im allgemeinen nicht den Eigenfunktionen eines atomaren Fock-Operators entsprechen. Zwei Typen von Funktionen werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt regelmäßig in Elektronenstrukturerechnungen verwendet:

- **Slater-Orbitale** (STO)¹⁰ sind Exponentialfunktionen der Form (in sphärischen Polarkoordinaten)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} . \quad (2.34)$$

N steht dabei für den Normierungsfaktor und $Y_{lm}(\theta, \phi)$ für die Kugelflächenfunktion mit den Drehimpulsquantenzahlen l und m . Die STO ähneln in ihrer Form weitgehend den Atomorbitalen wasserstoffähnlicher Systeme, jedoch treten keine Orbitale mit radialen Knotenebenen auf. Falls solche Orbitale benötigt werden, müssen sie durch eine Linearkombination mehrerer STO dargestellt werden. Der Orbitalexponent ζ wird üblicherweise durch Rechnungen an Atomen oder kleinen Molekülen optimiert. Die Größe dieses Exponenten bestimmt die Ausdehnung des Orbitals. Ein großer Wert führt zu einer kompakten Funktion mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe, während sich bei einem kleinen Wert ein diffuses Orbital ergibt, das sich weit in den umgebenden Raum erstreckt.

- **Gauß-Orbitale** (GTO) entsprechen Gauß-Funktionen des dreidimensionalen Raumes. Im Gegensatz zu den STO werden sie meist in kartesischen Koordinaten dargestellt. Die Definition lautet dann

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} . \quad (2.35)$$

Die Summe der Exponenten l_x , l_y und l_z bestimmt den Typ des Orbitals: Für s-Orbitale gilt $l_x + l_y + l_z = 0$, für p-Orbitale $l_x + l_y + l_z = 1$ etc. Es ist zu beachten, daß alle Funktionen eines bestimmten Typs unabhängig von der Schale, zu der das Orbital gehört,

⁹Die störungstheoretische Energiekorrektur erster Ordnung wird bereits bei der Berechnung der Hartree-Fock-Energie gemäß (2.9) berücksichtigt. Der erste wirkliche Korrekturterm ergibt sich durch eine Rechnung in zweiter Ordnung (MP2).

¹⁰Die Abkürzungen STO und GTO stehen für „Slater-Type Orbital“ und „Gaussian-Type Orbital“.

die gleiche Form besitzen. Dies bedeutet, daß sich z.B. eine Funktion der 1s-Schale von einer 2s-Funktion nur dadurch unterscheidet, daß sie einen größeren Orbitalexponenten ζ besitzt.

Der Vorteil der STO besteht darin, daß sie eine gute Näherung der Hartree-Fock-Atomorbitale darstellen und somit nur eine geringe Zahl an Funktionen benötigt wird, um eine brauchbare rechnerische Genauigkeit zu erreichen. Der wesentliche Nachteil ist, daß die Auswertung von Mehrzentrenintegralen, welche den zeitaufwendigsten Schritt einer HF- oder DFT-Rechnung darstellt, bei Verwendung von STOs sehr rechenintensiv ist. In dieser Hinsicht erweisen sich die GTO als deutlich überlegen. Da das Produkt zweier an unterschiedlichen Kernen zentrierter Gauß-Funktionen eine dritte Gauß-Funktion ergibt, können Mehrzentrenintegrale in diesem Fall wesentlich einfacher berechnet werden. Allerdings geben GTO die Form von Atomorbitalen schlechter wieder als STO, woraus folgt, daß für die gleiche Qualität der Ergebnisse eine größere Zahl von Basisfunktionen benötigt wird. Da dieser Nachteil jedoch durch den Vorzug der rechentechnischen Vereinfachung bei weitem überwogen wird, kommen in modernen Quantenchemieprogrammen für *ab initio*- und DFT-Rechnungen fast ausschließlich GTO-Basissätze zum Einsatz. Slater-Orbitale werden hauptsächlich in semiempirischen Rechnungen verwendet, bei denen nur wenige Mehrzentrenintegrale ausgewertet werden müssen.

Die gravierendsten Abweichungen zwischen Orbitalen von Gauß-Form und den tatsächlichen Atomorbitalen treten an zwei Stellen auf, nämlich in Kernnähe ($r \rightarrow 0$) und bei großen Abständen vom Kern ($r \rightarrow \infty$). In unmittelbarer Umgebung des Kerns weist das GTO ein Plateau auf, während die tatsächliche Elektronendichte dort eine Spitze („cusp“) besitzt. Bei $r \rightarrow \infty$ geht die Gauß-Funktion aufgrund der e^{-r^2} -Abhängigkeit wesentlich schneller gegen Null als die exakten Atomorbitale, welche (wie auch die Slater-Orbitale) eine e^{-r} -Abhängigkeit aufweisen. Diese Unzulänglichkeiten lassen sich zumindest teilweise beheben, wenn kontrahierte Gauß-Funktionen (CGTO) verwendet werden. Darunter versteht man eine Linearkombination mehrerer „primitiver“ Funktionen (PGTO) der Form (2.35) mit unterschiedlichen Exponenten:

$$\chi_{\mu}^{\text{CGTO}}(x, y, z) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \chi_p^{\text{PGTO}}(\zeta_{p\mu}, x, y, z) \quad (2.36)$$

Die Anzahl L der Summanden wird als Länge der Kontraktion bezeichnet. Die Linearkoeffizienten d_p sind feste Bestandteile des jeweiligen Basissatzes und werden während der SCF-Rechnung nicht variiert. Die Konstruktion der kontrahierten Orbitale kann grundsätzlich nach zwei Schemata erfolgen: Bei der segmentierten Kontraktion wird jede primitive Gauß-Funktion nur in einem CGTO verwendet, während beim generalisierten Kontraktionsverfahren alle primitiven Funktionen mit gleichen Drehimpulsquantenzahlen in allen kontrahierten GTO auftreten. Das generalisierte Kontraktionsschema besitzt gegenüber der segmentierten Kontraktion den Vorzug, daß es eine systematischere Verbesserung des Basissatzes ermöglicht, ist jedoch

schwieriger zu implementieren [104]. Zur Optimierung der Kontraktionskoeffizienten können atomare oder molekulare Rechnungen mit einem nicht-kontrahierten Basissatz verwendet werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die CGTO an Atomorbitale von Slater-Form anzupassen.

CGTO-Basissätze werden in der Regel anhand der Zahl der Funktionen klassifiziert, welche zur Beschreibung der Elektronen einer Schale der Atome verwendet werden. Die kleinstmögliche Basis enthält nur je eine Funktion für die Orbitale aller vollständig oder teilweise besetzten Schalen. Diese sogenannte minimale Basis läßt sich verbessern, indem zwei oder mehr kontrahierte Funktionen mit unterschiedlichen Exponenten ζ verwendet werden. Dadurch wird eine höhere Flexibilität bei der Beschreibung der Elektronendichte erreicht, die notwendig ist, um unterschiedliche Arten chemischer Bindungen (z.B. σ - und π -Bindungen) wiederzugeben. Bei Verwendung von zwei kontrahierten Funktionen für jede besetzte Schale spricht man von einem „Double-Zeta“-Basissatz (DZ), bei drei CGTO von „Triple-Zeta“ (TZ) etc. Da an der chemischen Bindung fast ausschließlich die Valenzorbitale der Atome beteiligt sind, während die Elektronen innerer Schalen („core“) durch die Umgebung nahezu unbeeinflusst bleiben, ist es sinnvoll eine unterschiedliche Anzahl von Basisfunktionen für innere und äußere Schalen zu verwenden. Dies führt zu den „Split-Valence“-Basissätzen, bei welchen die „core“-Elektronen durch nur ein CGTO beschrieben werden, während für die Valenzschale ein Basissatz von mehrfach-zeta Qualität benutzt wird. „Split-Valence“-Basissätze werden nach der Anzahl der kontrahierten Funktionen in der Valenzschale klassifiziert und mit „Valence Double-Zeta“ (VDZ), „Valence Triple-Zeta“ (VTZ) etc. bezeichnet.

Eine weitere Verbesserung eines Basissatzes ist durch Hinzunahme von Polarisationsfunktionen möglich. Dies sind Basisfunktionen mit einer im Vergleich zu den Orbitalen der Valenzschale vergrößerten Drehimpulsquantenzahl. Die wichtigsten Polarisationsfunktionen sind p-Funktionen für das Wasserstoffatom und d-Funktionen für die Elemente höherer Hauptgruppen. Die Addition solcher Funktionen zu einem Basissatz ermöglicht eine Polarisation der Elektronenwolke, d.h. die Deformation durch eine asymmetrische Ladungsverteilung in der Umgebung des betrachteten Atoms. So läßt sich zum Beispiel eine CH-Bindung nur unzureichend unter ausschließlicher Verwendung eines kugelsymmetrischen 1s-Atomorbitals am Wasserstoff beschreiben, weil die Elektronendichte entlang einer Raumrichtung, nämlich der Bindungsachse, ausgerichtet ist. Wird die Basis durch einen Satz von p-Funktionen am Wasserstoffatom ergänzt, so kann diese Richtungsabhängigkeit der Elektronendichte dargestellt werden. In ähnlicher Weise ermöglichen zusätzliche d-Funktionen eine Polarisation der Valenzorbitale bei den Elementen der zweiten Periode. Polarisationsfunktionen sind außerdem bei Post-HF-Verfahren von großer Bedeutung, um den sogenannten „angularen“ Anteil der Korrelationenergie zu erfassen [100].

Eine weitere Ergänzung von Standard-Basissätzen, die in einigen Fällen wichtig ist, sind diffuse Funktionen. Darunter versteht man unkontrahierte Basisfunktionen mit sehr kleinen Or-

bitalexponenten, welche zu einem Basissatz hinzugefügt werden können, um zu einer verbesserten Beschreibung des langreichweitigen Verhaltens der Molekülorbitale zu gelangen. Diffuse Funktionen werden insbesondere bei der Berechnung von Rydberg-Zuständen und bei Rechnungen an anionischen Systemen benötigt [105].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden anhand unterschiedlicher Kriterien eine Vielzahl von Basissätzen für quantenchemische Rechnungen entwickelt. In der vorliegenden Arbeit kamen Funktionen zweier Typen zum Einsatz:

- ***k-nlmG*-Basissätze von Pople et. al.** Dies sind mittels Hartree-Fock- und Møller-Plesset-Rechnungen optimierte Split-Valence-Basissätze, die durch eine segmentierte Kontraktion primitiver Gauß-Funktionen erhalten wurden. In der Nomenklatur *k-nlmG* bezeichnet *k* die Zahl der PGTO, die für die „core“-Elektronen verwendet werden. Die durch *n*, *l* und *m* symbolisierten Zahlen hinter dem Bindestrich geben die Struktur der Valenzschale wieder. Sind nur zwei Ziffern vorhanden, so handelt es sich um einen „Double-zeta“-Basissatz, bei drei Ziffern um eine „Triple-Zeta“-Basis. Der Wert von *n*, *l* bzw. *m* entspricht der Anzahl der PGTO, die in der jeweiligen Kontraktion verwendet werden. Populäre „Double-Zeta“-Basissätze dieses Typs sind 3-21G [106], 4-31G [107] und 6-31G [108]. Der bislang einzige „Triple-Zeta“-Basissatz ist 6-311G [109]. Werden Polarisationsfunktionen zu diesen Standardbasissätzen hinzugefügt, so stehen diese in Klammern hinter dem Buchstaben G. Dabei werden zunächst die für die Elemente der höheren Perioden verwendeten Polarisationsfunktionen und dann die des Wasserstoffs angegeben¹¹. Z.B. handelt es sich bei 6-31G(d,p) [110] um eine 6-31G-Basis die durch je einen Satz von d-Orbitalen an den Elementen der höheren Perioden und p-Orbitalen am Wasserstoff ergänzt ist. Zusätzliche diffuse Basisfunktionen werden durch ein oder zwei Plus-Zeichen vor dem G gekennzeichnet.
- ***cc-pVnZ*-Basissätze von Dunning et. al.** Hierbei handelt es sich um Basissätze, die auf der Grundlage des generalisierten Kontraktionsschemas entwickelt wurden, mit der Zielsetzung einen möglichst großen Anteil der Korrelationsenergie der Valenzelektronen zu erfassen [111, 112]. Zur Optimierung der Orbitalexponenten wurden CISD-Rechnungen benutzt. Das Akronym *cc-pVnZ* (mit *n* = D, T, Q, 5, 6) steht für „correlation consistent polarized Valence *n*-tuple Zeta“, wobei *n* die Zahl der CGTO der Valenzschale angibt. Die Basissätze sind konsistent in dem Sinne, daß auf jeder Stufe der Verbesserung (*cc-pVDZ* → *cc-pVTZ* → *cc-pVQZ* etc.) Energiekorrekturen, die eine ähnliche Größe besitzen, gleichzeitig berücksichtigt werden. Es läßt sich z.B. zeigen, daß die Hinzunah-

¹¹In einigen Fällen werden nur d-Funktionen zu den Basissätzen der Elemente höherer Perioden hinzugefügt, während die H-Atome keine Polarisationsfunktionen erhalten. Dies kann sinnvoll sein, um den Rechenaufwand bei organischen Molekülen zu reduzieren, da die Bindungen der Wasserstoffatome meist von geringem Interesse sind. Wichtig sind die Polarisationsfunktionen der H-Atomen dagegen bei Molekülen mit Wasserstoffbrückenbindungen.

me einer zweiten Polarisationsfunktion des d-Typs einen nahezu gleich großen Beitrag zur Korrelationsenergie liefert wie die Addition eines Satzes von f-Funktionen. Beide sollten also bei der Erweiterung des Basissatzes gleichzeitig berücksichtigt werden. In ähnlicher Weise muß auch die (s,p)-Basis ergänzt werden, wenn die Zahl der Polarisationsfunktionen vergrößert wird¹². Die konsistente Erweiterung der Basis ermöglicht es, die Rechnungen systematisch zu verbessern und das Basissatzlimit durch Extrapolation abzuschätzen.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu einem Routineverfahren für Elektronenstrukturrechnungen stellt wahrscheinlich die wichtigste Neuerung in der theoretischen Chemie der letzten beiden Jahrzehnte dar. Insbesondere bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften mittelgroßer und großer Moleküle, wie z.B. der Porphyrinoide [92], haben sich DFT-Methoden in der Vergangenheit wegen des günstigen Verhältnisses zwischen dem rechnerischen Aufwand und der Qualität der Ergebnisse außerordentlich bewährt.

Die grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, für die Lösung des elektronischen Problems nicht die Wellenfunktion, sondern die Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.37)$$

zu verwenden. Da die Elektronendichte unabhängig von der Größe des betrachteten Systems durch nur drei Koordinaten beschrieben werden kann, während die Wellenfunktion eines N -Elektronensystem von $3 \times N$ Ortskoordinaten abhängt, verspricht dieser Ansatz eine wesentliche Verringerung des rechnerischen Aufwandes bei der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Das Problem der Dichtefunktionaltheorie liegt darin, daß auf der einen Seite zwar nachgewiesen werden kann, daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Elektronendichte und der Grundzustandsenergie besteht, auf der anderen Seite jedoch das Funktional, welches diese beiden Größen verknüpft, unbekannt ist. Es ist sogar wahrscheinlich, daß sich dieses Funktional prinzipiell nicht exakt berechnen läßt. Das Ziel der verschiedenen DFT-Methoden ist es, Näherungslösungen zu finden und diese sukzessive zu verbessern. Ein wesentlicher Vorteil der Dichtefunktionaltheorie gegenüber dem Hartree-Fock-Verfahren besteht darin, daß es sich nicht um einen Mean-Field-Ansatz handelt und somit die Korrelationsenergie zumindest teilweise erfaßt werden kann.

¹²Die Polarisationsfunktionen sind aus diesem Grunde ein integraler Bestandteil der cc-pVnZ-Basissätze und werden nicht, wie bei den Basissätzen von Pople et. al., nachträglich hinzugefügt.

2.3.1 Dichteoperator und Dichtematrix

Zum leichteren Verständnis der nachfolgenden Abschnitte werden an dieser Stelle einige Grundbegriffe aus der Theorie des Dichteoperators erläutert. Der Dichteoperator-Formalismus stellt eine Alternative zur herkömmlichen Beschreibung eines Systems mittels eines Zustandsvektors (Wellenfunktion) dar, welche insbesondere für die Beschreibung gemischter Quantenzustände im Rahmen der statistischen Quantenmechanik wichtig ist. Da die Theorie statistischer Ensemble für die üblichen Elektronenstrukturechnungen, welche sich auf isolierte Moleküle beschränken, nicht von Bedeutung ist, wird im weiteren aber nur der Dichteoperator eines reinen Zustandes betrachtet¹³. Für ein N -Elektronensystem, welches durch die Wellenfunktion $|\Psi_N\rangle$ beschrieben wird, ist dieser Operator definiert als

$$\hat{\Gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad . \quad (2.38)$$

Der Dichteoperator enthält die gleiche Information über das System wie die Wellenfunktion des betrachteten Zustandes. Der Erwartungswert einer beliebigen Observablen A ergibt sich aus der Spur des Operatorproduktes $\hat{A}\hat{\Gamma}_N$:

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{A} \hat{\Gamma}_N \right\} \quad (2.39)$$

Das Gegenstück zur Schrödinger-Gleichung im Formalismus der Wellenfunktionen stellt die Liouville–von Neumann-Gleichung dar, welche die Zeitentwicklung des Dichteoperators wiedergibt:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Gamma}_N = \left[\hat{H}, \hat{\Gamma}_N \right] \quad (2.40)$$

Auf der Grundlage der Gleichungen (2.39) und (2.40) läßt sich eine Beschreibung physikalischer Systeme mittels des Dichteoperators entwickeln, die der Darstellung durch eine Wellenfunktion vollkommen äquivalent ist.

Bei Mehrteilchensystemen besitzt der Dichteoperator eine komplizierte Form, die von den Koordinaten aller Teilchen abhängig ist. Da in der Quantenmechanik nur Ein- und Zweielektronenoperatoren auftreten, müssen bei der Berechnung von Observablen lediglich die Koordinaten eines oder zweier Teilchen berücksichtigt werden, während über alle anderen Koordinaten gemittelt werden kann. Um diese Mittelung zu erreichen, werden die reduzierten Dichteoperatoren eingeführt. Diese erhält man, indem in (2.38) die „partielle Spur“ über alle nicht explizit berücksichtigten Freiheitsgrade gebildet und mit einem Vorfaktor von $\binom{N}{k}$ multipliziert wird:

$$\hat{P}^{(k)} = \binom{N}{k} \text{Tr}_{k \dots N} \{ \hat{\Gamma}_N \} \quad (2.41)$$

¹³Die Theorie des Dichteoperators statistischer Ensemble ist z.B. in [113] dargestellt.

Für die Dichtefunktionaltheorie ist vor allem der Operator erster Ordnung von Bedeutung. Mit seiner Hilfe kann der Erwartungswert eines Einelektronenoperators, welcher sich aus N gleichartigen Termen zusammensetzt

$$\hat{A}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \hat{a}(\mathbf{x}_1) + \hat{a}(\mathbf{x}_2) + \dots + \hat{a}(\mathbf{x}_N) \quad (2.42)$$

berechnet werden gemäß:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}_1 \left\{ \hat{a} \hat{P}^{(1)} \right\} \quad (2.43)$$

Dabei erstreckt sich die Spur nur noch über die Freiheitsgrade des Teilchens 1. In gleicher Weise läßt sich der Erwartungswert eines Zweielektronenoperators mit Hilfe von $\hat{P}^{(2)}$ bestimmen. Führt man eine Basis orthonormierter Einelektronenfunktionen ein, so kann Gleichung (2.43) in Matrixnotation geschrieben werden¹⁴:

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} a_{ij} P_{ji} \quad (2.44)$$

mit

$$a_{ij} = \langle \psi_i | \hat{a} | \psi_j \rangle \quad P_{ji} = \langle \psi_j | \hat{P}^{(1)} | \psi_i \rangle \quad (2.45)$$

Die Menge aller P_{ji} bildet die Dichtematrix erster Ordnung in der gewählten Darstellung¹⁵. In der Ortsdarstellung (Basisfunktionen $|\mathbf{x}_1\rangle, |\mathbf{x}'_1\rangle$ etc.) ergibt sich:

$$P(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.46)$$

Der Vergleich mit (2.37) zeigt, daß die Diagonalterme dieser Matrix – abgesehen von der Integration über die Spinkoordinate σ_1 – identisch sind mit der Elektronendichte des Systems.

Da $\hat{P}^{(1)}$ ein hermitescher Operator ist, kann die Dichtematrix erster Ordnung durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden. Dies entspricht der Lösung der Eigenwertgleichung:

$$\int P(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = n_i \phi_i(\mathbf{x}'_1) \quad (2.47)$$

Die daraus erhältlichen Eigenfunktionen ϕ_i werden als Natürliche Spinorbitale des Systems im Zustand $|\Psi_N\rangle$ bezeichnet. Entwickelt man den Dichteoperator nach seinen Eigenfunktionen, so ergibt sich:

$$\hat{P}^{(1)} = \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (2.48)$$

¹⁴Die Indices i und j können für diskrete oder kontinuierliche Basisfunktionen stehen. Bei einer kontinuierlichen Basis muß die Summe in (2.44) durch ein Integral ersetzt werden.

¹⁵Um die Nomenklatur zu vereinfachen, wird der hochgestellte Index (1) bei der Dichtematrix erster Ordnung weggelassen.

und

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i n_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle \quad (2.49)$$

Diese Gleichungen zeigen, daß die Eigenwerte n_i die Wahrscheinlichkeit wiedergeben, daß der Einelektronenzustand $|\phi_i\rangle$ besetzt ist. Die n_i werden daher als die Besetzungszahlen der natürlichen Spinorbitale bezeichnet.

2.3.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Der Ursprung der Dichtefunktionaltheorie liegt in den Modellen von Thomas und Fermi (TF) bzw. Thomas, Fermi und Dirac (TFD), welche in den Zwanziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts zur Berechnung der Elektronenstruktur von Atomen entwickelt wurden. Die theoretischen Grundlagen für die Verwendung der Elektronendichte anstelle der Wellenfunktion bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung wurden jedoch erst später mit den Theoremen von Hohenberg und Kohn geschaffen [114]. Das erste dieser Theoreme besagt, daß das äußere Potential, welches auf ein elektronisches System einwirkt, bis auf eine additive Konstante eindeutig durch die Elektronendichte dieses Systems bestimmt ist. Im Fall eines Moleküls im feldfreien Raum entspricht das äußere Potential dem Coulomb-Potential der Atomkerne $v(\mathbf{r})$. Ist das Potential bekannt, so ist auch der Hamiltonoperator des Systems festgelegt, weil dieser ansonsten nur Terme enthält, die ausschließlich von der Zahl der Elektronen abhängen. Diese läßt sich auf einfache Art aus der Elektronendichte berechnen:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

Die Schrödinger-Gleichung des Systems ist somit definiert, und die Gesamtenergie des Systems kann als Funktional der Dichte geschrieben werden:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.51)$$

In der obigen Gleichung wurde das Hohenberg-Kohn-Funktional eingeführt, welches den universellen, von der Struktur des Moleküls unabhängigen Anteil der Gesamtenergie darstellt:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.52)$$

Die interelektronische Wechselwirkungsenergie V_{ee} setzt sich zusammen aus der klassischen Coulombenergie und einem nichtklassischen Term, der die Austauschenergie und die Korrelationsenergie enthält:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{nichtklassischer Term} \quad (2.53)$$

$$\text{mit } J[\rho] = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.54)$$

Die Coulombenergie und die Kern-Elektron-Wechselwirkungsenergie lassen sich durch eine einfache Integration berechnen, wenn die Elektronendichte bekannt ist. Wesentlich schwieriger gestaltet sich dagegen die Bestimmung des Funktionals der kinetischen Energie und des Austausch-Korrelationsterms.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem stellt das Variationsprinzip der Dichtefunktionaltheorie dar. Dieses Theorem sagt aus, daß für eine beliebige normierbare Elektronendichte, welche die Bedingungen $\rho \geq 0$ für $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ und $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ erfüllt, die Energie $E[\rho]$ größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie E_0 sein muß:

$$E_v[\rho] \geq E_0 \quad (2.55)$$

Die Identität gilt nur dann, wenn $\rho(\mathbf{r})$ der exakten Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ entspricht. Die Energie des Grundzustandes sowie die entsprechende Elektronendichte können somit auf variationalem Wege durch Minimierung des Energiefunktionals $E[\rho]$ gefunden werden:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left\{ F_{HK}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.56)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, daß sich die Minimumssuche nur über Elektronendichten erstrecken darf, welche aus einem physikalisch realisierbaren Potential $v(\mathbf{r})$ resultieren. Dichten, die diese Voraussetzung erfüllen, werden als v -darstellbar bezeichnet. Da die Bedingungen unter denen eine v -Darstellbarkeit gegeben ist, bislang nur für einige Sonderfälle bekannt sind, ist eine direkte Berechnung von E_0 unter Verwendung von Gleichung (2.56) im allgemeinen nicht möglich. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Minimumssuche auf einen größeren Satz von Funktionen, nämlich die N -darstellbaren Elektronendichten erweitert werden kann. Von N -Darstellbarkeit spricht man, wenn sich die Dichte gemäß (2.37) aus einer antisymmetrischen Wellenfunktion ableiten läßt. Dieser Übergang von v -darstellbaren zu N -darstellbaren Dichten entspricht einer Erweiterung des im Variationsverfahren berücksichtigten Funktionsraumes von Dichtefunktionen, welche sich aus einer Grundzustandswellenfunktion ableiten lassen, zu solchen, die auf einen beliebigen elektronischen Zustand zurückgehen. Um die N -Darstellbarkeit sicherzustellen, müssen lediglich drei Bedingungen erfüllt sein, denen jede sinnvolle Dichtefunktion genügt [115]:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (2.57)$$

Die Minimierung im Raum der N -darstellbaren Dichten läßt sich mittels des Verfahrens der „beschränkten Suche“ (*constrained search*) von Levy durchführen [116, 117]. Das Prinzip der Methode besteht darin, die Minimumssuche in zwei Teile aufzuspalten: Einerseits wird das Funktional $\langle \Psi | \hat{T} + V_{ee} | \Psi \rangle$ durch Variation der Wellenfunktion unter Beschränkung auf eine vorgegebene Elektronendichte minimiert, und andererseits wird das Minimum der Gesamtenergie durch Variation der Dichte bestimmt. Insgesamt gesehen erstreckt sich diese Suche über den

gesamten Raum der antisymmetrischen Wellenfunktionen und muß somit aufgrund des Variationsprinzips zu der wahren Grundzustandsenergie des Systems führen:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left\{ \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho} \left[\langle \Psi | \hat{T} + V_{ee} | \Psi \rangle \right] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.58)$$

Auf diese Art läßt sich die Verwendung N -darstellbarer Elektronendichten in Dichtefunktionalrechnungen theoretisch rechtfertigen.

2.3.3 Das Kohn-Sham-Verfahren

Das wesentliche Problem der Dichtefunktionaltheorie ist die Bestimmung der Funktionale der kinetischen Energie und des nichtklassischen Anteils der interelektronischen Wechselwirkung, deren exakte Form bislang nicht bekannt ist. Die einfachste mögliche Näherung zur Berechnung dieser Größen basiert auf dem Modell eines homogenen Elektronengases, in dem sich die Teilchen unabhängig voneinander bewegen. Diese Näherung wird auch als *Local Density Approximation* (LDA) bezeichnet. Im Rahmen dieses Modells sind die kinetische Energie und die Austauschenergie gegeben als [115]:

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{mit } C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.59)$$

$$K_{\text{D}}[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{mit } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.60)$$

Diese beiden Ausdrücke stellen die Grundlage der Thomas-Fermi-Dirac-Theorie (TFD) des Atoms dar, bei welcher die Grundzustandsenergie durch Minimierung des Energiefunktionals $E_v[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + K_{\text{D}}[\rho]$ in Abhängigkeit von der Elektronendichte ρ ermittelt wird¹⁶. Die TFD-Methode stellt eine Näherung des Hartree-Fock-Verfahrens dar, welche bei Rechnungen an Atomen oftmals brauchbare Ergebnisse liefert, jedoch bei molekularen Systemen vollständig versagt, da im Rahmen dieses Modells keinerlei chemische Bindung möglich ist [118]. Die wesentliche Fehlerquelle ist im Funktional der kinetischen Energie zu sehen, welches mittels der Näherung des homogenen Elektronengases nur sehr ungenügend beschrieben werden kann. Um diesen Mangel zu beheben wurden mehrere Verbesserungen vorgeschlagen, welche die Inhomogenität der Elektronenverteilung berücksichtigen [115]. Es zeigt sich jedoch, daß ganz allgemein Methoden, die eine direkte Lösung des elektronischen Problems unter Verwendung der Elektronendichte anstreben, für Rechnungen an Molekülen nicht geeignet sind.

Die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie im Bereich der Quantenchemie wird erst durch die Einführung von Molekülorbitalen im Rahmen des Kohn-Sham-Ansatzes möglich. Die

¹⁶Die TFD-Theorie ist eine Erweiterung des ursprünglichen Thomas-Fermi-Verfahrens. Bei diesem wird die Austauschenergie vernachlässigt, und neben dem äußeren Potential und dem Funktional der kinetischen Energie nur das Coulomb-Potential berücksichtigt.

grundlegende Idee dabei ist, das Funktional der kinetischen Energie in zwei Terme aufzuspalten, deren weitaus größerer mittels des MO-Ansatzes exakt berechnet wird, während ein kleiner Korrekturterm verbleibt, welcher approximiert werden muß. Um das Verfahren verständlich zu machen, wird zunächst der exakte Ausdruck für das Funktional der kinetischen Energie betrachtet. Unter Verwendung natürlicher Orbitale kann dieser Term geschrieben werden als

$$T[\rho] = \sum_i n_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.61)$$

Die Elektronendichte ist gegeben als

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (2.62)$$

Im allgemeinen enthalten die Summen in (2.61) und (2.62) unendlich viele Terme und können nicht exakt berechnet werden. Beim Kohn-Sham-Verfahren wird nunmehr ein Referenzsystem *nicht-wechselwirkender* Teilchen eingeführt, welches die gleiche Elektronendichte liefert, wie das tatsächliche, wechselwirkende System. Es läßt sich zeigen, daß für jede beliebige N -darstellbaren Elektronendichte ein solches Referenzsystem existiert [115]. Die Wellenfunktion des wechselwirkungsfreien Systems kann exakt als eine Slater-Determinante von N Einelektronen-Wellenfunktionen dargestellt werden:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (2.63)$$

Die Einelektronenfunktionen ψ_i werden als die Kohn-Sham-Molekülorbitale des Systems bezeichnet. Bei Verwendung dieses Ansatzes vereinfachen sich die Ausdrücke für die kinetische Energie und die Elektronendichte. Sie enthalten numehr nur noch N Summanden und können im Gegensatz zu den entsprechenden Termen des wechselwirkenden Systems exakt berechnet werden:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.64)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (2.65)$$

Die kinetische Energie des Systems kann durch den Eindeterminanten-Ansatz nicht vollständig wiedergeben werden, jedoch wird der weitaus größte Anteil erfaßt. Die Differenz zum tatsächlichen Wert stellt nur eine vergleichsweise kleine Korrektur dar:

$$T_{\text{corr}}[\rho] = T_S[\rho] - T[\rho] \quad T_{\text{corr}}[\rho] \ll T_S[\rho] \quad (2.66)$$

Dieser Korrekturterm, der denjenigen Teil der kinetischen Energie wiedergibt, welcher aus der Korrelation der Elektronenbewegung resultiert, wird mit dem Austausch-Korrelationsterm der

potentiellen Energie $V_{xc}[\rho]$ zusammengefaßt. Das Funktional der Gesamtenergie besitzt dann die Form

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + F[\rho] \quad (2.67)$$

mit

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.68)$$

und

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] . \quad (2.69)$$

Die Grundzustandsenergie kann gemäß dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem durch Minimierung von $E[\rho]$ in Abhängigkeit von ρ erhalten werden. Da eine variationale Suche im Raum aller kontinuierlichen Wellenfunktionen alle erlaubten Elektronendichten abdeckt, können aber ebensogut auch die Kohn-Sham-Orbitale in der Variationsrechnung eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingung der Orbitale erhält man aus dieser Rechnung einen Satz gekoppelter Eielektronengleichungen, die als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet werden. Diese können durch eine unitäre Transformation entkoppelt werden, und man gelangt schließlich zur kanonischen Form der Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.70)$$

Dabei steht

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.71)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.72)$$

für das effektive Potential, welches auf ein Elektron des wechselwirkungsfreien Systems einwirken muß, damit die Dichte mit der des realen, wechselwirkenden Systems übereinstimmt.

Das nichtlineare Gleichungssystem (2.70) weist eine weitgehende Analogie zu den Hartree-Fock-Gleichungen auf und kann in entsprechender Weise selbstkonsistent gelöst werden. In gleicher Art wie bei der HF-Methode erfolgt zunächst der Übergang von Spinorbitalen zu Ortsorbitalen, welche anschließend in einer Basis von atomzentrierten Funktionen entwickelt werden. Dabei kamen in der Vergangenheit hauptsächlich die für *ab initio*-Verfahren entwickelten Basissätze zum Einsatz. In jüngster Zeit wurden jedoch auch einige speziell für DFT-Rechnungen optimierte Basisfunktionen vorgestellt [119, 120]. Ein Unterschied zum HF-Verfahren besteht darin, daß das effektive Potential der Kohn-Sham-Theorie lokaler Natur ist, insofern keine Hybridfunktionale (s.u.) verwendet werden. Dies ermöglicht es, den Rechenaufwand wesentlich zu reduzieren, indem das effektive Potential in einer Hilfbasis entwickelt wird (*Auxiliary-Function Method*, [121]).

Die Orbitalenergien ϵ_i des Kohn-Sham-Verfahrens besitzen strenggenommen keine physikalische Bedeutung, da die Kohn-Sham-Orbitale reine Hilfsgrößen sind. Die Energien besetzter Orbitale können jedoch als Näherungen der Ionisationsenergien des Systems verwendet werden [122]. Wie beim Hartree-Fock-Verfahren entspricht auch hier die Summe der Orbitalenergien *nicht* der Gesamtenergie des Moleküls. Es gilt vielmehr

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.73)$$

2.3.4 Funktionale

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Anwendung des Kohn-Sham-Verfahrens besteht darin, einen geeigneten Ausdruck für das Energiefunktional $E_{xc}[\rho]$ bzw. das entsprechende Potential $v_{xc}[\rho]$ zu finden. Da kein systematischer Ansatz zur Aufstellung dieses Funktionals existiert, müssen vereinfachte Modelle des Elektronengases verwendet werden. Dabei erweist es sich als sinnvoll, eine Aufteilung des Funktionals in einen Austauschterm und einen Korrelationsterm vorzunehmen:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.74)$$

Obwohl für *closed-shell*-Rechnungen mit Spinrestriktion eine Formulierung unter Verwendung der Gesamtdichte ρ ausreichend ist, werden die Funktionale im allgemeinen in Anteile der α - und der β -Spindichten separiert. Dies ermöglicht eine Spinpolarisation und erlaubt auch Rechnungen an *open-shell*-Systemen. Da nur Elektronen mit gleichem Spin eine Austauschwechselwirkung aufweisen, kann $E_x[\rho]$ in zwei Anteile zerlegt werden, welche die Austauschenergie der α - und β -Elektronen wiedergeben:

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad (2.75)$$

In $E_c[\rho]$ tritt zusätzlich noch ein gemischter Term auf, der aus der Korrelation der Bewegung der α - und der β -Elektronen resultiert:

$$E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.76)$$

Lokale Funktionale. Der einfachste Ansatz zur Berechnung von $E_x[\rho]$ ist das bereits oben beschriebene Modell des homogenen Elektronengases (LDA). Werden die α - und die β -Dichte getrennt berücksichtigt, so spricht man von der *Local Spin Density Approximation* (LSDA). Das Austauschfunktional besitzt dann die Form

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -2^{1/3} C_x \int \left(\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right) d\mathbf{r} . \quad (2.77)$$

Die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases wurde für verschiedene Werte der Elektronendichte durch Monte-Carlo-Simulationen bestimmt. Auf der Basis dieser Simulationen wurde von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) eine Interpolationsformel entwickelt, die es ermöglicht, $E_c[\rho]$ mit sehr guter Genauigkeit für eine beliebige Dichte zu ermitteln [123]. Die Kombination dieser Formel für die Korrelationsenergie mit dem LSDA-Ansatz für die Austauschenergie führt zum sogenannten SVWN-Funktional¹⁷. Trotz der recht groben Näherung läßt sich mit diesem Funktional oftmals eine rechnerische Genauigkeit erreichen, die der des HF-Verfahrens entspricht.

Gradientenkorrigierte Funktionale. Um eine Verbesserung des Austausch-Korrelationsfunktionals gegenüber dem LDA-Ansatz zu erreichen, muß die Inhomogenität des Elektronengases berücksichtigt werden. Ein erster Schritt in dieser Richtung besteht darin, in der Rechnung neben der Elektronendichte am jeweils betrachteten Ort auch den Gradienten $\nabla\rho$ zu berücksichtigen. Dies führt zur sogenannten *Generalized Gradient Approximation* (GGA):

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.78)$$

Funktionale, die auf dieser Näherung beruhen werden als gradientenkorrigierte Funktionale bezeichnet. Oftmals wird auch der Term „semilokal“ verwendet, um sie vom LSDA-Ansatz zu unterscheiden. Auch diese Funktionale sind aber im eigentlichen Sinne des Wortes lokal, d.h. ihr Wert ist ausschließlich durch die Wellenfunktion am jeweils betrachteten Punkt des Raumes bestimmt. Im Rahmen der GGA wurde auf verschiedenen Wegen und nach unterschiedlichen Kriterien eine große Zahl von Funktionalen entwickelt (siehe z.B. [125]). Die wichtigsten und erfolgreichsten Funktionale für den Austauschterm stammen von Perdew und Wang (PW86 [126], PW91 [127]) sowie von Becke (B88 [128], B96 [129]). Populäre Funktionale zur Berechnung der Korrelationsenergie sind z.B. das LYP-Funktional (Lee, Yang und Parr, [130]) und das PW91-Funktional (Perdew und Wang, [127]).

Hybridfunktionale. Die Idee, die hinter der Entwicklung der Hybridfunktionale steht, ist es, bei der Konstruktion des Austausch-Korrelationsfunktionals den in (2.12) gegebenen exakten Ausdruck der Hartree-Fock-Austauschenergie zu verwenden. Da die Austauschenergie in der *ab initio*-Theorie und der Dichtefunktionaltheorie unterschiedlich definiert wird, ist es nicht sinnvoll die Berechnung von E_x ausschließlich mittels (2.12) durchzuführen. Gute Ergebnisse lassen sich jedoch erzielen, wenn ein gewichtetes Mittel des Hartree-Fock-Funktional und eines oder mehrerer lokaler oder gradientenkorrigierter Dichtefunktionale verwendet werden.

¹⁷Eine der LDA entsprechende Näherung wurde bereits früher im Rahmen des Hartree-Fock-Formalismus von Slater verwendet ($X\alpha$ -Methode, [124]). Aus diesem Grund wird das Austauschfunktional der LDA bzw. LSDA oft mit dem Buchstaben S (Slater) bezeichnet.

Die theoretische Rechtfertigung für dieses Vorgehen liefert die *Adiabatic Connection Formula* (siehe z.B. [131]). Das wichtigste der derzeit bekannten Hybridfunktionale ist das B3LYP-Funktional von Becke. Dieses hat die Form

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = aE_x^{\text{LSDA}} + (1 - a)E_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{VWN}} + cE_c^{\text{LYP}} \quad (2.79)$$

mit

$$a = 0.80 \quad b = 0.72 \quad c = 0.81 . \quad (2.80)$$

Die Werte der drei Parameter a , b und c wurden durch den Vergleich berechneter und experimenteller thermochemischer Daten optimiert. Aufgrund des HF-Austauschtermes besitzen die Hybridfunktionale nicht-lokalen Charakter.

2.3.5 Das TD-DFRT-Verfahren

Das Akronym TD-DFRT, welches für *Time-Dependent Density-Functional Response Theory* steht, kennzeichnet eine quantenchemische Methode, bei welcher im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie dynamische Response-Eigenschaften berechnet werden [132–138]. Unter dem Response versteht man die Reaktion eines Systems auf eine Störung durch äußere Felder, welche statischer oder auch zeitabhängiger (bzw. dynamischer) Natur sein können. Je nach der Ordnung, mit der die Feldstärke in die Rechnung eingeht, unterscheidet man den linearen, quadratischen und kubischen Response etc., wobei im vorliegenden Fall nur der lineare Term von Bedeutung ist. Response-Ansätze für zeitabhängige Felder ermöglichen einerseits die Berechnung von Grundzustandseigenschaften wie der dynamischen Polarisierbarkeit von Molekülen, erlauben andererseits aber auch eine Bestimmung der Anregungsenergien und der Intensitäten elektronischer Übergänge und stellen somit eine Alternative zu den CI-basierten Methoden der Berechnung von Elektronenspektren dar. Das TD-DFRT-Verfahren ist eine relativ neue Methode der Quantenchemie, die erst in den letzten Jahren bis zur Anwendungsreife entwickelt wurde. Die Theorie des Verfahrens wird an dieser Stelle in stark verkürzter Form wiedergegeben. Eine ausführlichere und weitgehend vollständige Darstellung der Thematik findet sich in [135].

2.3.5.1 Zeitabhängige Kohn-Sham-Theorie

Der Kohn-Sham-Ansatz kann nicht ohne weiteres auf Moleküle in zeitabhängigen Feldern übertragen werden, da er auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen beruht, welche ausschließlich für statische Systeme Gültigkeit besitzen. Das Konzept der Dichtefunktionaltheorie kann jedoch mittels zweier ähnlicher Theoreme von Runge und Gross auf dynamische Phänomene erweitert werden [139]. Das erste dieser Theoreme gibt die Beziehung zwischen der Elektronendichte und dem äußeren Potential bzw. der Wellenfunktion im zeitabhängigen Fall wieder. Es besagt, daß zwei Dichten $\rho(\mathbf{r}, t)$ und $\rho'(\mathbf{r}, t)$, welche sich aus einem gemeinsamen Ausgangszustand Ψ_0

unter dem Einfluß zweier Potentiale $v(\mathbf{r}, t)$ und $v'(\mathbf{r}, t)$ entwickeln, stets unterschiedlich sind, insofern die Potentiale um mehr als einen rein zeitabhängigen Summanden differieren:

$$\rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t) \quad \text{wenn} \quad v(\mathbf{r}, t) \neq v'(\mathbf{r}, t) + c(t) \quad (2.81)$$

Dieser Satz gilt unter den Bedingungen, daß (i) sich das äußere Potential durch das elektrische Potential einer beliebigen normierbaren Ladungsverteilung wiedergeben läßt, und daß (ii) seine Zeitabhängigkeit in Form einer Taylor-Entwicklung um den Zeitnullpunkt t_0 dargestellt werden kann. Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist das äußere Potential bis auf den räumlich konstanten Term $c(t)$ vollständig durch die Elektronendichte festgelegt. Da sich bei Kenntnis von $v(\mathbf{r}, t)$ aus der Schrödingergleichung die Wellenfunktion des Systems ermitteln läßt, ist auch diese, abgesehen von einem rein zeitabhängigen Phasenfaktor, eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt:

$$\Psi(t) = e^{-i\phi(t)} \Psi[\rho(t), \Psi_0](t) \quad (2.82)$$

Der Phasenfaktor spielt bei der Berechnung von Erwartungswerten physikalischer Observabler nur dann eine Rolle, wenn die zugehörigen Operatoren eine Differentiation oder Integration unter Beteiligung der Zeitvariablen beinhalten.

Das zweite Runge-Gross-Theorem stellt das Variationsprinzip der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie dar. Die variationale Größe ist in diesem Fall nicht die Energie, sondern das quantenmechanische Wirkungsintegral

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle dt . \quad (2.83)$$

Da die Wellenfunktion des Systems zu jedem Zeitpunkt t eindeutig durch die Elektronendichte festgelegt ist, kann auch die Wirkung als ein Funktional von ρ geschrieben werden. Mit dem Ansatz (2.82) ergibt sich

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi[\rho](t) \rangle dt + \phi(t_1) - \phi(t_0) = A[\rho] + \text{const} . \quad (2.84)$$

Das Theorem besagt, daß die wahre Elektronendichte diejenige sein muß, bei der $A[\rho]$ ein Minimum besitzt. Dies führt zu folgender Stationaritätsbedingung¹⁸:

$$0 = \frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \frac{\delta \Psi(t')}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \left| i \frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(t') \right| \Psi(t') \right\rangle dt' + c.c. \quad (2.85)$$

Das Funktional der Wirkung kann in zwei Terme aufspalten werden, deren erster den universellen Anteil darstellt, welcher nur von der Zahl der Elektronen abhängt, während der zweite Term aus dem Potential der Atomrümpfe und des äußeren Feldes resultiert:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int \rho(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \quad (2.86)$$

¹⁸Die in (2.84) auftretende Konstante $\phi(t_1) - \phi(t_0)$ hat für die weitere Rechnung keine Bedeutung, da sie bei Bildung der Funktionalableitung $\delta A[\rho] / \delta \rho$ wegfällt.

In gleicher Art wie beim herkömmlichen Kohn-Sham-Verfahren wird nunmehr angenommen, daß ein System *unabhängiger* Teilchen existiert, dessen Potential die gleiche Elektronendichte liefert, wie das betrachtete wechselwirkende System. Unter Verwendung der Molekülorbitale dieses Referenzsystems erhält man für $B[\rho]$:

$$B[\rho] = \sum_i^N \int_{t_0}^{t_1} \langle \psi_i(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i(t) \rangle dt - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 dt - A_{xc}[\rho] \quad (2.87)$$

mit

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma, t)|^2 \quad (2.88)$$

Dabei wurde das Austausch-Korrelationsfunktional der Wirkung A_{xc} eingeführt, welches im TD-DFT-Ansatz eine völlig analoge Rolle spielt wie das Funktional E_{xc} in der zeitunabhängigen Kohn-Sham-Theorie. Die Minimierung von $A[\rho]$ im Raum der Wellenfunktionen unabhängiger Teilchen (bzw. Eindeterminanten-Wellenfunktionen) führt zu den zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{r}, \sigma, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, \sigma, t) \quad (2.89)$$

Das effektive Potential des Kohn-Sham-Referenzsystems setzt sich aus dem Potential der Kerne und des äußeren Feldes, der Coulomb-Wechselwirkung und dem Austauschkorrelationsterm zusammen:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.90)$$

mit

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2.91)$$

Die Frage, ob ein Referenzsystem mit dem benötigten Potential $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ existiert, ist als das „zeitabhängige v -Darstellbarkeitsproblem“ bekannt. Ähnlich wie im Fall der zeitunabhängigen Theorie ist dieses Problem bislang nicht vollständig geklärt. In einigen Sonderfällen wurde die Existenz von $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ nachgewiesen [140], im allgemeinen muß sie jedoch postuliert werden.

Während die ersten beiden Terme in Gleichung (2.90) exakt berechnet werden können, läßt sich das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ nur approximativ bestimmen, da das Funktional A_{xc} unbekannt ist. Allen bislang existierenden Implementierungen des TD-DFRT-Verfahrens liegt die sogenannte *adiabatische Näherung* zugrunde. Dabei wird angenommen, daß A_{xc} ausschließlich durch die Dichte am betrachteten Zeitpunkt t bestimmt ist. Dies setzt

voraus, daß die Elektronendichte instantan dem äußeren Feld folgt und Retardierungseffekte vernachlässigbar sind. Unter dieser Bedingung läßt sich A_{xc} aus dem Austauschkorrelationsfunktional der zeitunabhängigen Kohn-Sham-Theorie ermitteln:

$$A_{xc} = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt \quad (2.92)$$

ρ_t steht hierbei für die Elektronendichte zum Zeitpunkt t . Zur Berechnung von $E_{xc}[\rho_t]$ können die gleichen genäherten Funktionale eingesetzt werden, die auch in herkömmlichen DFT-Rechnungen zur Anwendung kommen. In Kombination mit dem Austauschfunktional der LDA (bzw. LSDA) ergibt sich ein Verfahren, welches als *Adiabatic Local Density Approximation* (ALDA) bezeichnet wird. Ebenso gut können aber auch gradientenkorrigierte Funktionale oder Hybridfunktionale verwendet werden.

Aus der Funktionalableitung von A_{xc} ergibt sich im Rahmen der adiabatischen Näherung:

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})} = v_{xc}[\rho_t](\mathbf{r}) \quad (2.93)$$

Das Austausch-Korrelationspotential ist somit identisch mit dem entsprechenden Potential der zeitunabhängigen Theorie für die Dichte ρ_t . Zur Berechnung der Response-Funktion des Systems (s.u.) ist die zweite Funktionalableitung von A_{xc} von zentraler Bedeutung. Diese ist gegeben als

$$\frac{\delta^2 A_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t) \delta \rho(\mathbf{r}', t')} = \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} = \delta(t - t') \frac{\delta v_{xc}[\rho_t](\mathbf{r})}{\delta \rho_t(\mathbf{r}')}. \quad (2.94)$$

Die adiabatische Behandlung von A_{xc} ist strenggenommen nur im Grenzfall einer langsam veränderlichen Störung gültig. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß die Näherung auch für hohe Frequenzen, wie sie im Bereich der Elektronenspektroskopie von Interesse sind, gute Ergebnisse liefert. Eine Erweiterung der Theorie, welche auch Retardierungseffekte berücksichtigt, wurde von Gross und Kohn vorgeschlagen [132, 141], bislang jedoch nicht praktisch umgesetzt.

2.3.5.2 Berechnung der dynamischen Polarisierbarkeit

Die grundlegende Idee, welche hinter dem TD-DFRT-Verfahren steht, ist die Bestimmung spektroskopischer Parameter aus einer Grundzustands-Eigenschaft des betrachteten Systems, nämlich der dynamischen Polarisierbarkeit. Die Polarisierbarkeit ist ein Tensor zweiter Stufe, welcher den linearen Response des molekularen Dipols bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wiedergibt. Handelt es sich um ein Wechselfeld (elektromagnetische Strahlung), so ist diese Größe von der eingestrahlten Frequenz ω abhängig. Da die Berechnung aller neun Komponenten des Polarisierbarkeitstensors völlig gleichartig verläuft, wird als Beispiel hier nur die xz -Komponente herausgegriffen. Diese ist definiert als

$$\alpha_{xz}(\omega) = \frac{\delta \mu_x(\omega)}{\mathcal{E}_z(\omega)}, \quad (2.95)$$

wobei $\delta\mu_x(\omega)$ die durch die z-Komponente des äußeren Feld induzierte Änderung der x-Komponente des Dipolmomentes ist. Ist eine Molekülorbital-Basis für das betrachtete System definiert, so kann $\delta\mu_x(\omega)$ durch den Response der reduzierten Dichtematrix ausgedrückt werden:

$$\delta\mu_x(\omega) = - \sum_{ij\sigma} x_{ij\sigma} \delta P_{ij\sigma}(\omega) \quad (2.96)$$

Hier und im folgenden werden lateinische Indices für die Benennung des Ortsanteils und griechische Indices für den Spinanteil der Molekülorbitale verwendet. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist die Molekülorbitalbasis durch die Kohn-Sham-Wellenfunktionen des ungestörten Systems gegeben. $x_{ij\sigma}$ ist ein Matrixelement der x-Koordinate des Ortsoperators in der MO-Darstellung. Aus (2.95) und (2.96) folgt

$$\alpha_{xz}(\omega) = - \sum_{ij\sigma} x_{ij\sigma} \delta P_{ij\sigma}(\omega) / \mathcal{E}_z(\omega) = - \sum_{ij\sigma, kl\tau} x_{ij\sigma} \chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) z_{kl\tau} \mathcal{E}_z(\omega) \quad (2.97)$$

$\chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega)$ ist ein Matrixelement der elektrischen Suszeptibilität des Systems. Die Suszeptibilität kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung bestimmt werden (siehe [135]). Sind alle Effekte, die aus dem Einschalten der Störung resultieren, beim betrachteten Zeitpunkt abgeklungen, so ergibt sich:

$$\chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{a}_{k\tau}^\dagger \hat{a}_{l\tau} | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_I - E_0)} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{a}_{k\tau}^\dagger \hat{a}_{l\tau} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_I - E_0)} \quad (2.98)$$

Dabei stehen \hat{a}^\dagger und \hat{a} für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in der gewählten Molekülorbital-Basis¹⁹. Der Index I läuft über alle angeregten Zustände des Moleküls. Geht man von einer Störung der Form

$$v^{\text{appl}}(\mathbf{r}, t) = z \mathcal{E}_z(t) \quad (2.99)$$

aus, so erhält man mit Hilfe von Gleichung (2.98) den folgenden *sum-over-states* (SOS) Ausdruck für $\alpha_{xz}(\omega)$:

$$\alpha_{xz}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \sum_I \frac{(E_I - E_0) \langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{z} | \Psi_0 \rangle}{(E_I - E_0)^2 - \omega^2} \quad (2.100)$$

Sind die Wellenfunktionen der angeregten Zustände des Moleküls nicht bekannt, kann dieser Ausdruck für die Berechnung der Polarisierbarkeit nicht direkt eingesetzt werden. Er ist jedoch

¹⁹Siehe [142, 143] bezüglich der Methode der zweiten Quantisierung und der Definition der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.

insofern von großer Bedeutung, als er zeigt, daß die Übergangsenergien elektronischer Anregungen

$$\omega_I = E_I - E_0 \quad (2.101)$$

Polstellen der Funktion $\alpha(\omega)$ entsprechen. Eine Berechnung der Polarisierbarkeit als Funktion der Frequenz ω ermöglicht es somit, die Anregungsenergien zu bestimmen. Gleichzeitig können auch die Intensitäten der Übergänge ermittelt werden. Das in der Elektronenspektroskopie im allgemeinen verwendete Intensitätsmaß ist die Oszillatorstärke (siehe Kapitel 3.1). In atomaren Einheiten ist diese Größe definiert als:

$$f_I = \frac{2}{3}(E_I - E_0) \left(|\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{y} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{z} | \Psi_I \rangle|^2 \right) \quad (2.102)$$

Bildet man das räumliche Mittel der Polarisierbarkeit

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{tr} \alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad , \quad (2.103)$$

so erkennt man, daß die Oszillatorstärke des I -ten Überganges genau dem zur entsprechenden Polstelle gehörigen Residuum entspricht²⁰.

Der Ausgangspunkt für die Berechnung der Polarisierbarkeit im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sind die zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen. Bei Aufspaltung der Elektronendichte in zwei Anteile für Elektronen unterschiedlichen Spins gemäß

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_\alpha(\mathbf{r}, t) + \rho_\beta(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \rho_\sigma(\mathbf{r}, t) = \sum_i n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_{ij} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) P_{ij\sigma} \quad (2.104)$$

besitzen diese die Form

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}, t)}_{v_\sigma^{\text{SCF}}} \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (2.105)$$

Um die Polarisierbarkeit mittels Gleichung (2.97) zu berechnen, muß der Response der Dichtematrix $\delta P_{ij\sigma}(\omega)$ bekannt sein. Diese Bestimmung dieser Größe gestaltet sich im Falle des Kohn-Sham-Referenzsystems einfach, da es sich um unabhängige Teilchen handelt. In diesem Fall gilt [135]:

$$\delta P_{ij\sigma}(\omega) = \frac{n_{j\sigma} - n_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i,\sigma} - \epsilon_{j,\sigma})} v_\sigma^{\text{eff}} \quad (2.106)$$

²⁰Zur Definition der Polstellen und der Residuen einer Funktion siehe z.B. [144].

Die Tatsache, daß die Elektronen in der Realität keine unabhängigen Teilchen sind, macht sich darin bemerkbar, daß das Potential v_σ^{eff} , welches den Response des Systems bestimmt, nicht allein durch das äußere Feld gegeben ist. Es gilt vielmehr

$$v^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v^{\text{appl}}(\mathbf{r}, t) + \delta v_\sigma^{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t), \quad (2.107)$$

wobei $\delta v^{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t)$ die durch die Störung induzierte Änderung des selbstkonsistenten Feldes (Coulomb-Potential und Austausch-Korrelationspotential) darstellt. Diese Größe wird üblicherweise mittels einer Kopplungsmatrix \mathbf{K} zum Response der Dichtematrix in Beziehung gesetzt:

$$\delta v_{ij\sigma}^{\text{SCF}}(\omega) = \sum_{kl\tau} K_{ij\sigma,kl\tau} \delta P_{kl\tau}(\omega) \quad (2.108)$$

Damit erhält man für $\delta P_{ij\sigma}(\omega)$ die Gleichung

$$\begin{aligned} \delta P_{ij\sigma}(\omega) &= \frac{n_{j\sigma} - n_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})} \delta v_{ij\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{n_{j\sigma} - n_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})} \left[v_{ij\sigma}^{\text{appl}}(\omega) + \sum_{kl\tau} K_{ij\sigma,kl\tau} \delta P_{kl\tau}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.109)$$

Für die Kopplungsmatrix ergibt sich im Rahmen der adiabatischen Näherung [136]:

$$\begin{aligned} K_{ij\sigma,kl\tau} &= \frac{\partial v_{ij\sigma}^{\text{SCF}}}{\partial P_{kl\tau}} \\ &= \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r}) \delta \rho_\tau(\mathbf{r}')} \psi_{k\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.110)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.109) und (2.110) erhält man schließlich für die xz-Komponente der Polarisierbarkeit die folgende Matrixgleichung:

$$\alpha_{xz}(\omega) = 2\vec{x}^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \{ \mathbf{\Omega} - \omega^2 \mathbf{1} \}^{-1} \mathbf{S}^{-1/2} \vec{z} \quad (2.111)$$

\vec{x} und \vec{z} sind zwei Vektoren, die die Matrixelemente x_{ij} und z_{kl} enthalten. Es wurden zwei neue Matrizen \mathbf{S} und $\mathbf{\Omega}$ eingeführt, deren Elemente wie folgt definiert sind:

$$\mathfrak{S}_{ij\sigma,kl\tau} = \frac{\delta_{\sigma,\tau} \delta_{i,k} \delta_{j,l}}{(n_{k\tau} - n_{l\tau})(\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})} > 0 \quad (2.112)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{ij\sigma,kl\tau} &= \delta_{\sigma,\tau} \delta_{i,k} \delta_{j,l} (\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})^2 \\ &\quad + 2 \sqrt{(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma})} K_{ij\sigma,kl\tau} \sqrt{(n_{k\tau} - n_{l\tau})(\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})} \end{aligned} \quad (2.113)$$

Die Polstellen der Polarisierbarkeit treten dort auf, wo der eingeklammerte Term in Gleichung (2.111) verschwindet. Die Nullstellen dieses Termes können durch Lösen der Eigenwertgleichung

$$\mathbf{\Omega}(\omega)\vec{F}_I = \omega^2\vec{F}_I \quad (2.114)$$

gewonnen werden. Dies ist die zentrale Gleichung des TD-DFRT-Verfahrens. Um sie zu lösen, können die bekannten Routinen zur Matrixdiagonalisierung eingesetzt werden. Die Übergangsfrequenzen des Systems ergeben sich unmittelbar aus den Eigenwerten. Die Information über die spektralen Intensitäten ist in den Eigenvektoren \vec{F}_I enthalten: Entwickelt man den Ausdruck $\{\mathbf{\Omega} - \omega^2\mathbf{1}\}^{-1}$ gemäß

$$\{\mathbf{\Omega} - \omega^2\mathbf{1}\}^{-1} = \sum_I \frac{1}{\omega_I^2 - \omega^2} \vec{F}_I \vec{F}_I^\dagger, \quad (2.115)$$

und vergleicht das Ergebnis mit (2.103), so zeigt sich, daß die Oszillatorstärken berechnet werden können als

$$f_I = \frac{2}{3} \left(\left| \vec{x}^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \vec{F}_I \right|^2 + \left| \vec{y}^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \vec{F}_I \right|^2 + \left| \vec{z}^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \vec{F}_I \right|^2 \right). \quad (2.116)$$

Das TD-DFRT-Verfahren kann angewendet werden, ohne daß eine Festlegung bezüglich der Form der Wellenfunktionen angeregter Zustände getroffen wird. Um eine Interpretation der Ergebnisse zu erzielen, ist es jedoch sinnvoll, einen spezifischen Ansatz einzuführen. Die angeregten Zustände können in guter Näherung in Form einer SCI-Entwicklung dargestellt werden²¹ [135]:

$$\Psi_I = \sum_{ij\sigma}^{n_{i\sigma} - n_{j\sigma} > 0} c_{ij\sigma}^I \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \Phi_0 + \dots \quad (2.117)$$

Dabei stehen $\hat{a}_{i\sigma}^\dagger$ und $\hat{a}_{i\sigma}$ für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in der Kohn-Sham-Basis und Φ_0 für die Grundzustandsdeterminante. Der Ausdruck $\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \Phi_0$ entspricht einer einfach angeregten Konfiguration, bei der ein Elektron aus dem i -ten in das j -te Molekülorbital übertragen wurde. Die CI-Koeffizienten können aus den Eigenvektoren der TD-DFRT-Rechnung bestimmt werden gemäß:

$$c_{ij\sigma}^I = \sqrt{\frac{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}{\omega_I}} F_{ij\sigma}^I \quad (2.118)$$

Die Kenntnis dieser Koeffizienten ermöglicht es, die Gewichte der einfach angeregten Konfigurationen zu ermitteln und somit die angeregten Zustände zuzuordnen.

²¹Diese Parallele zwischen dem TD-DFRT-Verfahren und einem SCI-Ansatz stimulierte in jüngster Zeit die Entwicklung von CI-Verfahren unter Verwendung der Kohn-Sham-Molekülorbitale [145, 146].

2.4 Semiempirische Methoden

Unter semiempirischen Methoden versteht man Verfahren, bei denen experimentell bestimmte Parameter explizit in die quantenchemische Rechnung einfließen. Sie stehen damit im Gegensatz zu den *ab initio*- und den DFT-Methoden, welche es zumindest im Prinzip erlauben, ausgehend von der Schrödinger-Gleichung sämtliche Eigenschaften des elektronischen Systems auf rein theoretischem Wege zu ermitteln (*first principles*-Verfahren). Die semiempirischen Verfahren stellen Näherungen der Hartree-Fock-Theorie dar, die größtenteils zu einer Zeit entwickelt wurden, als *ab initio*-Rechnungen für mittelgroße und große Moleküle noch nicht durchführbar waren. Durch die Entwicklung der Rechnerleistung in den vergangenen Jahren wurden diese Verfahren in den Hintergrund gedrängt, jedoch sind sie auch heute noch in einigen Bereichen der Quantenchemie von Bedeutung. Insbesondere gilt dies für die Berechnung von Elektronenspektren mittels des CNDO/S- bzw. INDO/S-Verfahrens. Weiterhin werden semiempirische Rechnungen oftmals eingesetzt, um den *initial guess* für HF- oder DFT-Rechnungen zu erhalten.

Im allgemeinen werden bei semiempirischen Theorien nur die Valenzelektronen explizit in die Rechnung einbezogen, während die Elektronen innerer Schalen zusammen mit den Atomkernen durch ein Rumpfpotential („core“) dargestellt werden. Dies führt zu einer Fock-Matrix der Form

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h}^{\text{core}} | \nu \rangle + \sum_i^N \sum_{\lambda\sigma} c_{i\lambda} c_{i\sigma} (\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle) . \quad (2.119)$$

Zur Beschreibung der Valenzelektronen werden üblicherweise minimale Basissätze von Slater-Funktionen verwendet. Der aufwendigste Schritt einer SCF-Rechnung besteht in der Auswertung der in (2.119) auftretenden Ein- und Zweielektronenintegrale. Um die Zahl dieser Integrale zu reduzieren bedienen sich die meisten semiempirischen Verfahren der ZDO-Näherung (*Zero Differential Overlap*), bei der die differentielle Überlappung zweier Basisfunktionen vernachlässigt wird, wenn diese nicht identisch sind [147, 148]:

$$\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0 , \quad \text{wenn } \mu \neq \nu \quad (2.120)$$

Durch diese Näherung wird eine große Zahl von Integralen, welche einen geringen Beitrag zur Gesamtenergie liefern, eliminiert. Die durch den ZDO-Ansatz verursachten Fehler lassen sich teilweise durch die Einführung empirischer Parameter bei der Berechnung der übrigen Integrale ausgleichen.

Im einzelnen führt die ZDO-Näherung zu folgenden Konsequenzen:

- Die Überlappmatrix **S** wird zur Einheitsmatrix.

- Kern-Elektron-Wechselwirkungsintegrale, welche zwei unterschiedliche Basisfunktionen enthalten, verschwinden:

$$Z_A \int \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)}{R_A} d\mathbf{r}_1 = 0 \quad \text{wenn } \mu \neq \nu \quad (2.121)$$

Z_A entspricht hier der Ladungszahl des Atomrumpfes A.

- Coulomb- und Austauschintegrale werden Null, wenn für eines der beiden wechselwirkenden Elektronen zwei unterschiedliche Basisfunktionen im Integrand auftreten:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \int \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\chi_\lambda^*(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0 \quad \text{wenn } \mu \neq \nu \quad \text{oder} \quad \lambda \neq \sigma \quad (2.122)$$

Auf der Basis des ZDO-Ansatzes wurden mehrere Verfahren entwickelt, die sich darin unterscheiden, wie weitgehend die oben genannten Bedingungen bei der Berechnung der unterschiedlichen Integraltypen umgesetzt werden.

CNDO. Beim CNDO-Verfahren (*Complete Neglect of Differential Overlap*) wird die ZDO-Näherung auf *alle* Zweielektronenintegrale und mit einer Ausnahme auch auf die Eielektronenintegrale angewendet. Zuerst werden hier die Eielektronenterme betrachtet. Auf die Diagonalelemente des Operators \hat{h}^{core} hat die ZDO-Näherung keinen Einfluß. Sie sind gegeben als:

$$\begin{aligned} \langle \mu_A | \hat{h}^{\text{core}} | \mu_A \rangle &= \langle \mu_A | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A | \mu_A \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle \\ &= U_{\mu\mu}^A - \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle \end{aligned} \quad (2.123)$$

$V_A = Z_A/R_A$ und $V_B = Z_B/R_B$ sind die Potentiale der Atomrumpfe A respektive B am Ort des betrachteten Elektrons. Der Einzentrenterm $U_{\mu\mu}^A$ wird in der ursprünglichen Variante des CNDO-Verfahrens (CNDO/1) [149] nach Göppert-Maier und Sklar [150] aus der Ionisationsenergie des betreffenden Atomorbitals berechnet. Die Zweizentrenintegrale $\langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle$ werden unter Verwendung von Slater-Orbitalen auf theoretischem Wege bestimmt. Da die CNDO/1-Methode bei Geometrieoptimierungen oftmals zu ungenügenden Ergebnissen führt, wurde später eine als CNDO/2 bezeichnete Modifikation eingeführt [151]. Bei dieser wird sowohl das Ionisationspotential als auch die Elektronenaffinität mit gleichem Gewicht zur Bestimmung von $U_{\mu\mu}^A$ benutzt. Eine weitere Änderung gegenüber dem CNDO/1-Ansatz besteht darin, daß zur Berechnung der Zweizentrenterme der Kern-Elektron-Wechselwirkung die entsprechenden Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale γ_{AB} (s. u.) verwendet werden:

$$\langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle = Z_B \gamma_{AB} \quad (2.124)$$

Dieser Ansatz ist theoretisch nicht streng zu rechtfertigen, führt aber zu deutlich verbesserten Ergebnissen bei der Berechnung von Bindungslängen [148].

Alle Außerdiagonalelemente des Core-Operators, deren Integrand zwei am gleichen Atom zentrierte Basisfunktionen enthält, werden unter Anwendung der ZDO-Näherung zu Null gesetzt. Bei den übrigen Außerdiagonalelementen werden nur die Dreizentrenterme der Art $\langle \mu_A | V_C | \nu_B \rangle$ vernachlässigt, während alle anderen Integrale erhalten bleiben. Damit ergibt sich

$$\langle \mu_A | \hat{h}^{\text{core}} | \nu_B \rangle = \langle \mu_A | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B | \nu_B \rangle \quad . \quad (2.125)$$

Die verbliebenen Integrale werden nach dem Mulliken-Verfahren berechnet [152]. In dieser Näherung wird angenommen, daß $\langle \mu_A | \hat{h}^{\text{core}} | \nu_B \rangle$ proportional zum Überlappintegral²² der beiden Atomorbitale μ_A und ν_B ist, wobei die Proportionalitätskonstante nur von der Art der Atome A und B abhängt:

$$\langle \mu_A | \hat{h}^{\text{core}} | \nu_B \rangle = S_{\mu\nu} \beta_{AB} = S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) \quad (2.126)$$

Die im CNDO-Verfahren verwendeten β -Parameter der Atome wurden aus *ab initio*-Daten einiger kleiner Moleküle gewonnen.

Alle nach Anwendung der ZDO-Näherung verbleibenden Zweielektronenintegrale werden auf analytischem Wege bestimmt. Hier, wie auch bei der Berechnung der Kern-Elektron-Wechselwirkungsintegrale, wird Hybridisierungsinvarianz angenommen. Diese Bedingung besagt, daß die Größe der Wechselwirkung von der Art des Atomorbitals, in welchem sich die Elektronen aufhalten, unabhängig ist und nur durch die Natur der beiden Kerne, an denen die Basisfunktionen lokalisiert sind, bestimmt wird²³. Ist diese Forderung erfüllt, so sind s- und p-Funktionen bei der Berechnung der Integrale äquivalent²⁴, und es gilt:

$$\begin{aligned} \langle s^A | V_A | s^A \rangle &= \langle p^A | V_A | p^A \rangle, & \langle s^A | V_B | s^A \rangle &= \langle p^A | V_B | p^A \rangle \\ \langle s^A s^A | s^A s^A \rangle &= \langle p^A p^A | p^A p^A \rangle = \langle s^A s^A | p^A p^A \rangle = \gamma_{AA} \\ \langle s^A s^A | s^B s^B \rangle &= \langle p^A p^A | p^B p^B \rangle = \langle s^A s^A | p^B p^B \rangle = \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (2.127)$$

Es müssen somit ausschließlich Integrale über Slater-Funktionen vom s-Typ ausgewertet werden.

²²Die ZDO-Näherung wird hier bei der Berechnung der Überlappintegrale *nicht* angewendet.

²³Im Gegensatz zur Rotationsinvarianz (siehe [153]) ist die Hybridisierungsinvarianz keine notwendige Bedingung die ein semiempirisches Verfahren erfüllen muß, sondern stellt eine zusätzliche Näherung des CNDO-Ansatzes von Pople et. al. dar.

²⁴Bei der Entwicklung des CNDO- und des INDO-Verfahrens wurden zunächst nur Elemente der beiden ersten Perioden berücksichtigt. Somit treten nur Atomorbitale vom s- und p-Typ auf. Die Ansätze wurden später unter Einbeziehung von d-Orbitalen auf Elemente höherer Perioden erweitert [154–156].

INDO. Das INDO-Verfahren (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) stellt eine Erweiterung der CNDO-Methode dar, die entwickelt wurde, um gewisse Unzulänglichkeiten zu beheben, welche sich aus der Vernachlässigung von Einzentren-Zweielektronen-Integralen ergeben. Diese Terme bleiben beim INDO-Verfahren vollständig erhalten, d.h. der ZDO-Ansatz wird nur auf die Zweizentrenintegrale angewendet. Die Einzentren-Integrale werden durch die sogenannten Slater-Condon-Faktoren F^0 , F^2 und G^1 ausgedrückt [157]:

$$\begin{aligned} \langle s^A s^A | s^A s^A \rangle &= \langle s^A s^A | p_x^A p_x^A \rangle = F^0 = \gamma_{AA} \\ \langle p_x^A p_x^A | p_x^A p_x^A \rangle &= F^0 + (4/25)F^2, & \langle p_x^A p_x^A | p_y^A p_y^A \rangle &= F^0 - (2/25)F^2 \\ \langle s^A p_x^A | s^A p_x^A \rangle &= (1/3)G^1, & \langle p_x^A p_y^A | p_x^A p_y^A \rangle &= (3/25)F^2 \end{aligned} \quad (2.128)$$

Der Faktor F^0 entspricht γ_{AA} und wird wie beim CNDO-Verfahren unter Verwendung von Slater s-Orbitalen berechnet. G^1 - und F^2 sind feste Parameter, die aus atomspektroskopischen Daten ermittelt wurden. Alle übrigen Terme des Fock-Operators werden in gleicher Art wie beim CNDO/2-Verfahren berechnet. Einer der wichtigen Vorzüge der INDO-Methode besteht darin, daß sie sich im Gegensatz zum CNDO-Ansatz auch für UHF-Rechnungen an offenschaligen Molekülen eignet.

NDDO-Modelle. Den nächsten Schritt bei der Verbesserung semiempirischer Verfahren stellt die NDDO-Näherung (*Neglect of Differential Diatomic Overlap*) dar. Bei diesem Ansatz wird die differentielle Überlappung zweier Basisfunktionen generell nur dann vernachlässigt, wenn sie sich an unterschiedlichen Kernen befinden. Es wurde eine Reihe von NDDO-Modellen entwickelt, die sich in ihrer Parametrisierung unterscheiden. Die wichtigsten sind die MNDO- und die AM1-Methode von Dewar et. al. [158, 159] sowie die PM3-Methode von Stewart [160, 161]. Alle diese Modelle zeichnen sich gegenüber den NDO-Verfahren durch eine wesentlich vergrößerte Anzahl empirischer Parameter aus.

CNDO/S und INDO/S. Bereits frühzeitig wurde versucht, die CNDO- bzw. INDO-Näherung in CI-Rechnungen zur Bestimmung elektronischer Anregungsenergien zu nutzen. Dabei zeigte sich jedoch, daß die für den Grundzustand verwendete Parametrisierung bei angeregten Zuständen versagt. Aus diesem Grunde wurden neue Parametrisierungen sowohl für CNDO als auch für INDO entwickelt, welche die Bezeichnungen CNDO/S und INDO/S tragen. Das CNDO/S-Verfahren geht auf Del Bene et. al. [162–164] zurück, während die INDO/S-Methode erstmals von Zerner et. al. [165, 166] vorgestellt wurde. Die beiden S-Varianten unterscheiden sich von den ursprünglichen Modellen im wesentlichen in zwei Punkten:

- Das Überlappintegral zweier p-Atomorbitale, welches bei der Berechnung der Außerdiagonalelemente des Einelektronenoperators \hat{h}^{core} zur Anwendung kommt, wird in einen σ - und einen π -Anteil aufgespalten, die ein unterschiedliches Gewicht erhalten:

$$S_{pp} = f_{\sigma} S_{pp}^{\sigma} + f_{\pi} S_{pp}^{\pi} \quad (2.129)$$

Zur Aufspaltung in die beiden Anteile werden die Atomorbitale auf die Bindungsachse bzw. die dazu orthogonale Raumebene projiziert. Die CNDO/S-Implementierung von Del Bene et. al. verwendet nur für die π -Überlappung einen Gewichtungsfaktor von $f_\pi = 0.585$ ($f_\sigma = 1$), während von Zerner et. al. für INDO/S-Rechnungen zusätzlich eine Skalierung des σ -Anteils mit $f_\sigma = 1.266$ empfohlen wird [162, 165].

- Die Zweielektronenintegrale γ_{AA} und γ_{AB} werden nicht auf analytischem Wege, sondern mittels empirischer Näherungen bestimmt. Die Berechnung der Einzentrenintegrale erfolgt gemäß der Formel von Pariser und Parr [167] aus der Differenz der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität²⁵:

$$\gamma_{AA} = IP_A - EA_A \quad (2.130)$$

Die Zweizentrenintegrale γ_{AB} werden aus diesen Einzentrenintegralen durch Interpolation bestimmt. Bei der Berechnung von Singulett-Zuständen wird dazu im allgemeinen die Formel von Mataga und Nishimoto verwendet [168]:

$$\gamma_{AB} = \frac{f_\gamma}{2f_\gamma/(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) + R_{AB}} \quad (2.131)$$

R_{AB} ist der Abstand der beiden Kerne A und B in atomaren Einheiten (Bohrsche Radien). In der ursprünglichen Version wurde der Wert von f_γ zu Eins gesetzt, jedoch wird in Kombination mit dem INDO/S-Verfahren eine Modifikation der Gleichung mit $f_\gamma = 1.2$ empfohlen [165]. Andere Interpolationsformeln stammen von Pariser und Parr [167, 169] sowie von Ohno und Klopman [170, 171]. Die Verwendung der Pariser-Parr-Parametrisierung erweist sich bei der Berechnung von Triplett-Zuständen als vorteilhaft [172].

Das CNDO/S- wie auch das INDO/S-Verfahren wurde ursprünglich nur für die Elemente der ersten beiden Perioden entwickelt. Die INDO/S-Implementierung von Zerner et. al. wurde später auch auf Elemente höherer Perioden erweitert [173].

2.5 Optimierung von Minima und Sattelpunkten

Die Bestimmung stationärer Punkte (Minima bzw. Sattelpunkte) der Potentialhyperfläche eines molekularen Systems ist von zentraler Bedeutung in der Quantenchemie, da diese die stabilen Gleichgewichtsgeometrien und die Übergangszustände chemischer Reaktionen wiedergeben [174]. Gleichzeitig sind solche Geometrieoptimierungen einer der Bereiche der Quantenchemie, in dem die größten Erfolge erreicht wurden. Stationäre Punkte sind dadurch charakterisiert, daß die ersten Ableitungen der Potentialfunktion $E(\mathbf{R})$ nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}

²⁵Das Pariser-Pople-Parr-Verfahren (PPP), dem diese Formel entlehnt wurde, kann als ein CNDO-Ansatz, welcher sich auf die π -Elektronen aromatischer Systeme beschränkt, angesehen werden.

verschwinden²⁶ und der Gradientenvektor somit dem Nullvektor entspricht. Der Typus des stationären Punktes läßt sich aus der Hesse-Matrix ermitteln, deren Elemente den zweiten Ableitungen $\partial^2 E / \partial R_i \partial R_j$ entsprechen. Sind alle Eigenwerte dieser Matrix positiv, so liegt ein Minimum vor, während bei μ negativen Eigenwerten ein Sattelpunkt μ -ter Ordnung auftritt. In der Quantenchemie sind neben lokalen Minima nahezu ausschließlich Sattelpunkte erster Ordnung von Bedeutung, die mit Übergangszuständen identifiziert werden können. Da die Eigenwerte der Hessematrix den Kraftkonstanten der Normalschwingungen des Moleküls entsprechen, kann auch eine Analyse der Schwingungsfrequenzen zur Klassifizierung stationärer Punkte herangezogen werden. Bei einem Minimum findet man ausschließlich reellwertige Frequenzen, während bei einem Sattelpunkt μ -ter Ordnung genau μ imaginäre Schwingungen auftreten.

Minima

Die Suche nach einem lokalen Minimum einer Potentialhyperfläche ist ein nichtlineares Optimierungsproblem, für das eine Reihe unterschiedlicher Lösungsansätze existiert. Nahezu alle modernen Verfahren verwenden analytisch berechnete Gradienten der Potentialfunktion. In einigen Fällen wird zusätzlich auch die Hesse-Matrix benötigt. Die Algorithmen können im wesentlichen in drei Gruppen eingeteilt werden [100]:

Steepest Descent (SD). Beim SD-Verfahren wird ausschließlich der Gradientenvektor verwendet, um die Richtung zu bestimmen, in welcher das nächstgelegene lokale Minimum der Potentialfläche erreicht wird. Der Gradient weist stets in die Richtung des stärksten Anstiegs der Energie. Wird die Geometrie um einen nicht zu großen Schritt in entgegengesetzter Richtung geändert, so muß die Energie abnehmen²⁷. Durch eine wiederholte Anwendung dieses Verfahrens kann ein Extremum der Potentialfläche mit beliebiger Genauigkeit genähert werden. Der Vorteil der SD-Methode liegt darin, daß die Optimierung bei richtiger Wahl der Schrittlänge mit Sicherheit konvergiert. Das wesentlichste Problem des Verfahrens ergibt sich aus der Tatsache, daß die Verschiebungsvektoren zweier aufeinanderfolgender Schritte der Optimierung stets orthogonal zueinander sind. Hieraus resultieren Oszillationen auf dem Optimierungspfad, welche die Konvergenz stark verlangsamen. Aus diesem Grund kommt die SD-Methode hauptsächlich dann zum Einsatz, wenn alle übrigen Verfahren versagen.

Conjugate Gradient Methoden (CG). Das CG-Verfahren stellt eine Verbesserung der SD-Methode dar, bei welcher nicht allein der Gradient am jeweils betrachteten Punkt die Richtung der Minimumssuche festlegt, sondern auch der vorhergehende Schritt der Optimierung berücksichtigt wird. Diese Mittelung über zwei Optimierungszyklen ermöglicht es, die Konvergenz-

²⁶ $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_{3N})$ steht hier für einen Vektor, welcher die Koordinaten aller Kerne enthält.

²⁷Die Schrittlänge kann entweder durch eine Minimierung entlang der Richtung des Gradienten bestimmt oder durch einen vorgegebenen Wert approximiert werden.

geschwindigkeit wesentlich zu erhöhen. Der erste Schritt der CG-Rechnung entspricht dem des SD-Verfahrens. Daran anschließend wird die Richtung der Suche gemäß

$$\mathbf{d}_n = -\mathbf{g}_n + \beta_n \mathbf{d}_{n-1} \quad (2.132)$$

bestimmt, wobei \mathbf{d}_n für den Verschiebungsvektor des aktuellen Optimierungsschrittes und \mathbf{d}_{n-1} für den entsprechenden Vektor des vorausgehenden Schrittes steht. \mathbf{g}_n ist der Gradientenvektor und β_n ein Gewichtungsfaktor, der für jeden Optimierungsschritt neu berechnet wird. Zur Bestimmung dieses Faktors wurden mehrere unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen. In der Praxis wird meist die Formel von Polak und Ribiere verwendet [100].

Newton-Raphson Methoden (NR). Bei den NR-Methoden [175] wird die Potentialfunktion in eine Taylor-Reihe um die Ausgangsgeometrie \mathbf{R}_0 entwickelt, welche in der zweiten Ordnung abbricht:

$$E(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R}_0) \approx \mathbf{g}^t(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (2.133)$$

\mathbf{H} steht dabei für die Hesse-Matrix am betrachteten Punkt der Potentialhyperfläche. Da der Gradient an einem stationären Punkt Null ist, muß die Ableitung der rechten Seite dieser Gleichung am Ort des Minimums verschwinden. Daraus ergibt sich als Bedingung für den Optimierungsschritt

$$\mathbf{x} = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g} \quad \text{mit} \quad \mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0 \quad (2.134)$$

Die Hesse-Matrix kann durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden gemäß

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{x} \quad \mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{g} \quad \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{h} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} h_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & h_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & h_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.135)$$

und man erhält als Bestimmungsgleichung für die Komponenten des Vektors \mathbf{x}' :

$$x'_i = -g'_i / h_i \quad . \quad (2.136)$$

Läßt sich die Potentialhyperfläche im betrachteten Bereich durch die quadratische Näherung exakt darstellen, so führt ein einziger Optimierungsschritt gemäß (2.136) direkt zum nächstgelegenen stationären Punkt. Da reale Potentialfunktionen im allgemeinen auch Terme höherer Ordnung aufweisen, muß der gesuchte Punkt jedoch meist in mehreren NR-Schritten iterativ bestimmt werden.

Der Vorteil des NR-Verfahrens liegt in der sehr schnellen Konvergenz des Minimierungsprozesses. Die Methode ist jedoch mit zwei Problemen behaftet: Zum einen können bei kleinen

Eigenwerten der Hesse-Matrix sehr große Optimierungsschritte auftreten, welche in einen Bereich führen, in dem der quadratische Ansatz (2.133) keine brauchbare Näherung mehr darstellt. In diesem Fall verringert sich die Energie nicht notwendigerweise, und die Konvergenz ist nicht gesichert. Auf der anderen Seite versagt das Verfahren, wenn negative Eigenwerte auftreten, da sich die Optimierung unter diesen Umständen in Richtung steigender Energie auf einen Sattelpunkt zu bewegt. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen wird der NR-Algorithmus üblicherweise durch Einführung eines zusätzlichen Summanden λ im Nenner modifiziert (*Augmented Hessian-Verfahren*) [176]:

$$x'_i = (\lambda - h_i)^{-1} g'_i \quad (2.137)$$

Durch eine geeignete Wahl dieses Parameters kann sichergestellt werden, daß sich jeder Schritt innerhalb eines Radius befindet, welcher die Grenze der Gültigkeit der quadratischen Näherung wiedergibt („trust radius“). Weiterhin kann eine Optimierung in Richtung abnehmender Energie (Minimierung) erzwungen werden, wenn für λ ein Wert verwendet wird, der kleiner als der niedrigste Eigenwert der Hesse-Matrix ist. Zur Bestimmung von λ wurden mehrere Verfahren entwickelt (siehe z.B. [176–178]). Das wichtigste dieser Verfahren ist unter dem Namen *Rational Function Optimization* (RFO) bekannt [179]. Bei diesem wird die Potentialfunktion nicht durch eine Taylor-Entwicklung des Typs (2.133), sondern durch eine rationale Funktion approximiert:

$$E(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R}_0) \approx \frac{\mathbf{g}^\dagger \mathbf{x} + 1/2 \mathbf{x}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{x}}{1 + \mathbf{x}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{x}} \quad (2.138)$$

\mathbf{S} ist eine Skalierungs-Matrix, die in allen bisherigen Anwendungen mit der Einheitsmatrix identifiziert wurde. Die Bedingung, daß der Gradient an einem stationären Punkt verschwinden muß, führt zu einer Eigenwertgleichung für λ der Form:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{g} \\ \mathbf{g}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.139)$$

Bei Verwendung des kleinsten Eigenwertes λ in der NR-Rechnung kann sichergestellt werden, daß sich der Algorithmus in Richtung auf ein Minimum zu bewegt. Zwei wichtige Methoden, die auf der Basis des RFO-Ansatzes entwickelt wurden, sind der *Eigenvector-Following*-Algorithmus von Baker [180, 181], sowie die neue Variante des *Bernie*-Algorithmus von Schlegel [182–184].

Bei Newton-Raphson-Rechnungen muß die Hesse-Matrix für jeden Optimierungsschritt neu bestimmt werden. Prinzipiell kann dies durch die Berechnung der zweiten Ableitungen der Potentialfunktion auf analytischem oder auf numerischem Wege erfolgen. Da diese Rechnungen sehr zeit- und ressourcenintensiv sind, werden in der Praxis jedoch – von Problemfällen abgesehen – meistens sogenannte „Hessian Update“-Methoden vorgezogen. Bei diesen wird zunächst

eine genäherte Hesse-Matrix für den Ausgangspunkt der Geometrieoptimierung bestimmt, welche anschließend unter Verwendung der in den Optimierungszyklen berechneten Gradienten sukzessive verbessert wird. Die ursprüngliche Hesse-Matrix kann aus einem empirischen Kraftfeld gewonnen, oder auf niedrigerem theoretischem Niveau berechnet werden. Die populärste Methode für das „Update“ der Matrix zwischen zwei Zyklen ist der Algorithmus von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS) [174]:

$$\mathbf{G}_n = \left[\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q}_n \mathbf{f}_n^\dagger}{\mathbf{q}_n^\dagger \mathbf{f}_n} \right] \mathbf{G}_{n-1} \left[\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q}_n \mathbf{f}_n^\dagger}{\mathbf{q}_n^\dagger \mathbf{f}_n} \right]^t + \frac{\mathbf{q}_n \mathbf{q}_n^\dagger}{\mathbf{q}_n^\dagger \mathbf{f}_n} \quad (2.140)$$

mit

$$\mathbf{G}_n = \mathbf{H}_n^{-1} \quad \mathbf{q}_n = \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1} \quad \mathbf{f}_n = \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n-1} \quad (2.141)$$

Die Indices $n - 1$ und n bezeichnen hierbei zwei aufeinanderfolgende Optimierungsschritte. Geometrieoptimierungen unter Verwendung des Hessian-Update-Ansatzes sind fast immer wesentlich schneller als Verfahren, bei welchen das quadratische Kraftfeld explizit berechnet wird. Allerdings ist meistens eine größere Zahl an Optimierungszyklen nötig.

Übergangszustände

Die Bestimmung eines Übergangszustandes, d.h. eines Sattelpunktes erster Ordnung der Potentialhyperfläche, ist eine wesentlich schwierigere Aufgabe als die Suche nach einem Minimum. Es existieren hier keine Verfahren, welche garantiert zum Erfolg führen. Die Vielzahl der verschiedenen bislang bekannten Ansätze kann grob in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- Bei den **Interpolationsmethoden** wird die Geometrie des Übergangszustandes ausgehend von den Strukturen der Edukte und der Produkte bestimmt. Der einfachste dieser Ansätze ist das *Linear-Synchronous-Transit*-Verfahren (LST) [185]. Bei diesem Verfahren wird der Differenzvektor der Geometrien von Ausgangs- und Endzustand gebildet und anschließend das Maximum der Energie in der Richtung dieses Vektors bestimmt. Dies entspricht einer eindimensionalen Suche entlang der Verbindungslinie zwischen Edukten und Produkten. Da ein Reaktionspfad nur selten durch eine Gerade wiedergegeben werden kann, ermöglicht das LST-Verfahren meistens nur eine Approximation von geringer Güte. Eine wesentliche Verbesserung stellt die *Quadratic Synchronous Transit*-Methode (QST) dar, bei welcher der Reaktionspfad nicht durch eine Gerade, sondern durch eine Parabel genähert wird. Der Scheitelpunkt dieser Parabel kann durch eine LST-Rechnung mit einer daran anschließenden Minimierung der Energie in allen Raumrichtungen, welche orthogonal zum LST-Pfad sind, ermittelt werden. Anschließend wird das Maximum der Energie entlang dieses genäherten Reaktionspfades bestimmt. Eine Anzahl weiterer Interpolationsmethoden zur Bestimmung von Sattelpunkten ist in [100] dargestellt.

- **Lokale Methoden** verwenden Informationen über die Gestalt der Potentialfläche in der Nähe eines Sattelpunktes, um diesen schrittweise zu approximieren. Das wichtigste derartige Verfahren ist die bereits oben beschriebene Newton-Raphson-Methode. Die Voraussetzung für den Erfolg der Optimierung ist, daß die Hesse Matrix im Bereich der Startgeometrie die richtige Struktur besitzt, in dem Sinne, daß sie genau einen negativen Eigenwert aufweist und der zugehörige Eigenvektor in Richtung des gesuchten Sattelpunktes orientiert ist. Der NR-Algorithmus führt dann zu einer Maximierung der Energie entlang der Koordinate mit negativem Eigenwert, während für alle übrigen Koordinaten das energetische Minimum bestimmt wird. Das Verfahren kann auch hier durch die „Augmented Hessian“-Technik wesentlich verbessert werden. Insofern der niedrigste Eigenvektor in die „korrekte“ Richtung weist, lassen sich Sattelpunkte bei geeigneter Wahl des Parameters λ auch dann bestimmen, wenn die Hesse-Matrix nicht die richtige Zahl von Eigenwerten besitzt. Andere lokale Verfahren zur Optimierung von Sattelpunkten sind unter den Namen *Gradient Norm Minimization* und *Gradient Extremal Method* bekannt (siehe [100]).

Die beiden beschriebenen Klassen von Algorithmen können so kombiniert werden, daß zunächst eine Näherung der Übergangsstruktur durch Interpolation bestimmt und diese anschließend durch eine der lokalen Methoden verfeinert wird. Dies ist der Ansatzpunkt des *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*-Verfahrens von Schlegel et. al. [186, 187], welches zu den besten der derzeit verfügbaren Algorithmen zur Optimierung von Übergangszuständen gehört. Hierbei wird zunächst eine QST-Rechnung durchgeführt und dann ausgehend vom energetischen Maximum des QST-Pfades mittels der Eigenvektor-Following-Routine der Sattelpunkt lokalisiert.

Kapitel 3

Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie

3.1 Das Übergangsmoment

Die Intensität einer Spektralbande wird durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der der zugehörige Übergang stattfindet. Betrachtet man den Einfluß des äußeren elektromagnetischen Feldes als eine schwache Störung des molekularen Hamiltonoperators, so läßt sich das Problem des Moleküls im Strahlungsfeld mittels der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung behandeln. Für die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich dann ein Ausdruck, der als *Goldene Regel von E. Fermi* bezeichnet wird (siehe z.B. [188]):

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle^2 \tilde{\rho}(\nu_{fi}) \quad (3.1)$$

Ψ_i und Ψ_f sind die elektronischen Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes, $\tilde{\rho}(\nu_f)$ die Zustandsdichte des elektromagnetischen Feldes pro Frequenzintervall und \hat{H}' der Störoperator, welcher die Wechselwirkung zwischen Molekül und Feld wiedergibt. Bei der Ableitung von (3.1) werden zwei Näherungen gemacht, die den Gültigkeitsbereich der Gleichung einschränken. Einerseits muß eine geringe Intensität des anregenden Lichtes und andererseits eine breitbandige Bestrahlung vorausgesetzt werden, d.h. die Breite des eingestrahlteten Frequenzbandes muß wesentlich größer sein als die Linienbreite des betrachteten Überganges. Beide Voraussetzungen sind für herkömmliche Lichtquellen im allgemeinen erfüllt, gelten jedoch bei Verwendung von Lasern nicht notwendigerweise.

Um zu einer vollständigen Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie zu gelangen, muß bei der Aufstellung des Störoperators \hat{H}' die Quantisierung der Energieniveaus des Moleküls wie auch des elektromagnetischen Feldes berücksichtigt werden [189, 190]. Einige wichtige Ergebnisse lassen jedoch auch mittels eines semiklassischen Modells ableiten, bei welchem die Feldquantisierung unberücksichtigt bleibt. Bei Vernachlässigung relativistischer Effekte¹ und nichtlinearer optischer Erscheinungen kann für den Störoperator im

¹Aufgrund dieser Näherung ist die dargestellte Theorie nur für Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität gültig.

Rahmen des semiklassischen Modells folgender Ansatz gemacht werden:

$$\hat{H}' = \sum_j \frac{q_j}{m_j} \mathbf{A}'(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnen q_j und m_j die Ladung und die Masse der Elektronen bzw. der Kerne des Moleküls und $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar\nabla_j$ den Impulsoperator des j -ten Teilchens. $\mathbf{A}'(\mathbf{r}_j)$ ist der nicht explizit von der Zeit abhängige Teil des Vektorpotentials am Ort von Teilchen j . Im Falle von linear polarisierter Strahlung gilt für das Vektorpotential der folgende Ausdruck:

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{r}_j) = \mathbf{A}'(\mathbf{r}_j) [e^{i2\pi\nu t} + e^{-i2\pi\nu t}] \quad (3.3)$$

$$= A_0 [\epsilon_U e^{i(2\pi\nu t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)} + \epsilon_U e^{-i(2\pi\nu t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)}] \quad (3.4)$$

Dabei steht A_0 für die Amplitude, ν für die Frequenz und \mathbf{K} für den Wellenvektor der Strahlung. ϵ_U ist ein Einheitsvektor, welcher die Polarisationsrichtung wiedergibt.

Die zwei in Gleichung (3.4) auftretenden Summanden beschreiben die stimulierte Emission und die Absorption von Strahlung. Ist nur der Absorptionsprozess von Interesse, so kann der erste Term vernachlässigt werden. Im Rahmen dieser als *rotating wave approximation* bezeichneten Näherung [189] erhält man für den zeitunabhängigen Teil des Vektorpotentials:

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}_j) = A_0 \epsilon_U e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.5)$$

Die Exponentialfunktion in der obigen Gleichung kann in eine Potenzreihe entwickelt werden:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} = 1 + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j - \frac{1}{2}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)^2 + \dots \quad (3.6)$$

Der erste Summand dieser Reihe gibt die Wechselwirkung des elektrischen Dipols des Moleküls mit dem Feld wieder, der zweite Term die des magnetischen Dipols und des elektrischen Quadrupols, etc. Da die im Bereich der optischen Spektroskopie interessierenden Wellenlängen stets wesentlich größer sind als die Molekülabmessungen, gilt:

$$|\mathbf{K}| \cdot |\mathbf{r}_j| = \frac{2\pi}{\lambda} |\mathbf{r}_j| \ll 1, \quad (3.7)$$

Unter dieser Bedingung kann die Exponentialfunktion näherungsweise durch den ersten Term der Potenzreihe ersetzt werden. Mittels dieser als *elektrische Dipolnäherung* bezeichneten Approximation ergibt sich für den Störoperator H' :

$$\hat{H}' = \sum_j \frac{q_j}{m_j} A_0 \epsilon_U \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad (3.8)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt daraus:

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| A_0 \epsilon_U \cdot \langle \Psi_f | \sum_j \frac{q_j}{m_j} \hat{\mathbf{p}}_j | \Psi_i \rangle \right|^2 \tilde{\rho}(\nu_{fi}) \quad (3.9)$$

Es ist üblich in der obigen Gleichung den Impulsoperator durch den Ortsoperator zu ersetzen. Dies kann mittels der folgenden Operatorbeziehung geschehen:

$$\left[\hat{\mathbf{r}}_j, \hat{H} \right] = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}_j}{m_j} \quad (3.10)$$

Damit ergibt sich aus (3.9):

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| 2\pi i A_0 \nu_{fi} \epsilon_U \cdot \langle \Psi_f | \sum_j q_j \hat{\mathbf{r}}_j | \Psi_i \rangle \right|^2 \tilde{\rho}(\nu_{fi}) \quad (3.11)$$

Aus der Theorie des Elektromagnetismus ist bekannt, daß die Frequenzzustandsdichte mit der Intensität der elektromagnetischen Welle im Falle polychromatischer Strahlung wie folgt verknüpft ist [189]:

$$I(\nu_{fi}) = 8\pi^2 \epsilon_0 c \nu_{fi}^2 A_0^2 \tilde{\rho}(\nu_{fi}) \quad (3.12)$$

Setzt man diese Beziehung in (3.11) ein, so erhält man:

$$P_{fi} = \frac{I(\nu_{fi})}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} \left| \epsilon_U \cdot \langle \Psi_f | \sum_j q_j \hat{\mathbf{r}}_j | \Psi_i \rangle \right|^2 = \frac{I(\nu_{fi})}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} |\epsilon_U \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2 \quad (3.13)$$

Der Vektor \mathbf{M}_f wird als das Übergangsmoment des Überganges $i \rightarrow f$ bezeichnet. Gleichung (3.13) zeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat des Skalarproduktes aus Polarisationsvektor und Übergangsmoment ist. Unter Verwendung des elektrischen Dipoloperators $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_j q_j \hat{\mathbf{r}}_j$ kann das Übergangsmoment wie folgt dargestellt werden:

$$\mathbf{M}_{fi} = \langle \Psi_f | \sum_j q_j \hat{\mathbf{r}}_j | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_i \rangle \quad (3.14)$$

Das Betragsquadrat des Übergangsmomentes, welches für die Größe der Oszillatorstärke entscheidend ist, wird als die Dipolstärke des Überganges bezeichnet:

$$D_{fi} = |\mathbf{M}_{fi}|^2 = |\langle \Psi_f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (3.15)$$

Aus Gleichung (3.14) wird deutlich, daß sich das Übergangsmoment als das Dipolmoment der Übergangsdichte $\Psi_f^* \Psi_i$ interpretieren läßt. Diese Interpretation ist allerdings rein formal, da die Übergangsdichte keiner realisierbaren Elektronendichte entspricht.

P_{fi} stellt die Übergangswahrscheinlichkeit der gesamten zum Übergang $i \rightarrow f$ gehörigen Bande dar. Um die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Anregungsenergie zu erhalten, muß der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (3.13) mit einer Lineshape-Funktion multipliziert werden, welche das Bandenprofil wiedergibt. Bei Verwendung der Wellenzahl anstelle der Frequenz ergibt sich dann:

$$P(\tilde{\nu}_{fi}) = \frac{I(\tilde{\nu}_{fi})}{2\hbar^2 \epsilon_0 c^2} g(\tilde{\nu}_{fi}) |\epsilon_U \cdot \mathbf{M}_f|^2 \tilde{\rho}(\tilde{\nu}_{fi}) \quad (3.16)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit der stimulierten Emission läßt sich ausgehend von Gleichung (3.3) berechnen, wenn nur der erste Summand berücksichtigt wird. Die Ergebnisse entsprechen völlig denen, die bei Betrachtung des Absorptionsprozesses gewonnen werden. Die spontane Emission kann im Rahmen des hier skizzierten semiklassischen Modells der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie nicht erklärt werden. Die vollständige Beschreibung mittels der Quantenfeldtheorie liefert für die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Prozesses [189]:

$$P_{fi} = \frac{4\pi^2 \tilde{\nu}_{fi}^3}{\hbar \epsilon_0} |\epsilon_U \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2 \quad (3.17)$$

Für Fluoreszenzuntersuchungen ist nur die spontane Emission von Bedeutung, da diese gegenüber der stimulierten Emission bei der radiativen Desaktivierung elektronisch angeregter Zustände bei weitem dominiert.

In der UV/Vis-Spektroskopie wird die spektrale Intensität üblicherweise in Form des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten wiedergegeben. Um diese experimentelle Größe mit dem Übergangsmoment zu verknüpfen, bedient man sich der Oszillatorstärke. Diese ist definiert gemäß:

$$f = \frac{2303 m_e c^2}{\pi n_0 N_L e^2} \int_{Bande} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{4.319 \times 10^{-9}}{n_0} \int_{Bande} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.18)$$

Hierbei bezeichnet m_e die Elektronenmasse, e die elektrische Elementarladung, N_L die Lohschmidt-Zahl und n_0 den mittleren Brechungsindex im Bereich der Spektralbande. Das Integral erstreckt sich über die gesamte zum betrachteten Übergang gehörige Bande. Ein theoretischer Ausdruck für die Oszillatorstärke läßt sich mit Hilfe von Gleichung (3.16) herleiten. Wird das Übergangsmoment in Debye (1Debye = 10^{-18} esu cm = $3.336 \cdot 10^{-30}$ C m) angegeben, so gilt [191]:

$$f = \frac{4\pi m_e \nu_{fi}}{3\hbar e^2} |\mathbf{M}_{fi}|^2 = 4.702 \times 10^{-7} \tilde{\nu}_{fi} |\mathbf{M}_{fi}|^2 \quad (3.19)$$

3.2 Vibronische Übergangsmomente

Die in UV/Vis-Spektren beobachteten Spektralbanden sind im allgemeinen vibronischer Natur, d.h. gleichzeitig mit dem elektronischen Übergang werden auch Schwingungsübergänge im Molekül angeregt. Die Berechnung vibronischer Übergangsmomente kann ausgehend von (3.14) erfolgen. Zunächst wird der Dipoloperator in zwei Terme zerlegt, welche die Anteile der Elektronen und der Atomkerne wiedergeben:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el} + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{nucl} = -e \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \hat{\mathbf{R}}_{\alpha} \quad (3.20)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls als Produkt der Wellenfunktion der Elektronen, welche nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, und der der Kerne, welche von den Elektronenkoordinaten unabhängig ist, angesetzt werden:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_v^e(\mathbf{R}) \quad (3.21)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich für das Übergangsmoment der Anregung von einem elektronischen Zustand e'' nach e' bei einem gleichzeitigen Schwingungsübergang von v'' zu v' :

$$\mathbf{M}_{e'v' \leftarrow e''v''} = \langle \psi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_{v'}^{e'}(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el} + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{nucl} | \psi_{e''}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_{v''}^{e''}(\mathbf{R}) \rangle \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \chi_{v'}^{e'}(\mathbf{R}) | \langle \psi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el} | \psi_{e''}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle | \chi_{v''}^{e''}(\mathbf{R}) \rangle \\ &+ \langle \psi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_{e''}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \langle \chi_{v'}^{e'}(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{nucl} | \chi_{v''}^{e''}(\mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (3.23)$$

Aufgrund der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen verschwindet der zweite Term in (3.23) und man erhält:

$$\mathbf{M}_{e'v' \leftarrow e''v''} = \langle \chi_{v'}^{e'}(\mathbf{R}) | \langle \psi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el} | \psi_{e''}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle | \chi_{v''}^{e''}(\mathbf{R}) \rangle \quad (3.24)$$

$$= \langle \chi_{v'}^{e'}(\mathbf{R}) | \hat{\mathbf{M}}_{e',e''}^{el}(\mathbf{R}) | \chi_{v''}^{e''}(\mathbf{R}) \rangle \quad (3.25)$$

Hierbei wurde das elektronische Übergangsmoment $\hat{\mathbf{M}}_{e',e''}^{el}(\mathbf{R})$ eingeführt, welches durch Integration über die Elektronenkoordinaten gewonnen wird und nur noch von der Kerngeometrie abhängt. In der harmonischen Näherung können die Kernkoordinaten \mathbf{R} durch die Normalkoordinaten \mathbf{Q} des elektronischen Endzustandes bzw. des Ausgangszustandes ersetzt werden. Ein Problem das dabei auftritt, ist die Tatsache, daß die Normalkoordinatensätze der beiden Zustände im allgemeinen nicht identisch sind. Dieser als Dushinski-Rotation [192, 193] bekannte Effekt ist jedoch bei einer qualitativen Betrachtung vernachlässigbar und soll daher im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden. Die Kernkoordinatenabhängigkeit des elektronischen Übergangsmomentes kann durch eine Potenzreihenentwicklung in den $3N-6$ (bzw. $3N-5$) Normalkoordinaten beschrieben werden:

$$\hat{\mathbf{M}}_{e',e''}^{el}(\mathbf{Q}) = \hat{\mathbf{M}}_{e',e''}^{el}(\mathbf{Q}_0) + \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \left[\frac{\partial \mathbf{M}_{e',e''}^{el}(\mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 \hat{Q}_k + \dots \quad (3.26)$$

Der Index 0 bezeichnet hier und im folgenden die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls. Bricht man die Entwicklung hinter dem zweiten Term ab, so ergibt sich für das Übergangsmoment einer vibronischen Bande:

$$\mathbf{M}_{e'v' \leftarrow e''v''} = \hat{\mathbf{M}}_{e',e''}^{el}(\mathbf{Q}_0) \langle \chi_{v'}^{e'} | \chi_{v''}^{e''} \rangle + \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \mathbf{M}_{e',e''}^{el}(\mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \chi_{v'}^{e'} | \hat{Q}_k | \chi_{v''}^{e''} \rangle \quad (3.27)$$

Der erste Summand der Reihe ist der Franck-Condon-Term, welcher bei elektronischen Übergängen hoher Intensität für den überwiegenden Anteil der Schwingungsstruktur verantwortlich ist. Wird die Reihenentwicklung hinter diesem Term abgebrochen, so spricht man von der Condon-Näherung. In dieser Näherung ist die Intensität der einzelnen zu einem elektronischen Übergang gehörigen vibronischen Banden durch das Überlappungsintegral der beiden Kernwellenfunktionen bestimmt, welches als Franck-Condon-Faktor bezeichnet wird:

$$S_{v'v''} = \langle \chi_{v'}^{e'} | \chi_{v''}^{e''} \rangle \quad (3.28)$$

Aus gruppentheoretischen Überlegungen ergibt sich, daß dieses Integral nur dann von Null verschiedene Werte annehmen kann, wenn die beiden am Übergang beteiligten Kernwellenfunktionen zur gleichen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls gehören. Da in den meisten Fällen der Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgt ($v'' = 0$), welcher stets Basis zur totalsymmetrischen Darstellung ist, sind üblicherweise nur totalsymmetrische Schwingungsmoden aktiv. Gleichung (3.27) zeigt, daß alle Franck-Condon erlaubten Übergänge die gleiche Polarisationsrichtung besitzen, welche durch die Lage des elektronischen Übergangsmomentes bestimmt wird. Alle vibronischen Banden, die ihre Intensität ausschließlich aus dem Franck-Condon-Faktor beziehen, müssen somit parallel zum 0-0-Übergang polarisiert sein. Da die Kernwellenfunktionen vollständig sind, müssen sich die Quadrate der Franck-Condon-Faktoren aller vibronischen Banden eines elektronischen Überganges zu eins addieren:

$$\sum_{v'} S_{v'v''}^2 = \sum_{v'} \langle \chi_{v''}^{e''} | \chi_{v'}^{e'} \rangle \langle \chi_{v'}^{e'} | \chi_{v''}^{e''} \rangle = 1 \quad (3.29)$$

Die Summe der Intensitäten aller zu einem elektronischen Übergang gehörenden vibronischen Banden entspricht daher im Rahmen der Condon-Näherung stets der Intensität des reinen elektronischen Überganges.

Der zweite Term in Gleichung (3.27) stellt die Herzberg-Teller-Beiträge zum vibronischen Übergangsmoment dar. Diese sind von entscheidender Bedeutung, wenn das elektronische Übergangsmoment sehr klein ist, oder aus Symmetriegründen verschwindet. Durch die Herzberg-Teller-Beiträge werden verschiedene elektronische Zustände gekoppelt (vibronische Kopplung), und es kommt zu einer Übertragung der Intensität von starken Übergängen zu solchen mit geringer Intensität („intensity borrowing“). Die Herzberg-Teller-Beiträge können auf störungstheoretischem Wege berechnet werden, wenn die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage als schwache Störung des molekularen Hamiltonoperators betrachtet wird (siehe z.B. [188]):

$$\hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) + \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \left[\frac{\partial \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 \cdot Q_k + \dots \quad (3.30)$$

Wird die störungstheoretische Entwicklung in erster Ordnung abgebrochen, so ergibt sich für die elektronischen Wellenfunktionen:

$$|\psi_j\rangle = |\psi_j^0\rangle + \sum_{l \neq j} |\psi_l^0\rangle \sum_{k=1}^{3N-6(5)} (E_j - E_l)^{-1} \langle \psi_l^0 | \left[\frac{\partial \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 |\psi_j^0\rangle \cdot Q_k \quad (3.31)$$

ψ_j^0 und ψ_l^0 sind die Wellenfunktionen des Moleküls bei der Gleichgewichtsgeometrie. Einsetzen dieses Ausdrucks für die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes in (3.24) führt zu:

$$\begin{aligned} M_{e'v' \leftarrow e''v''} &= S_{v'v''} M_{e'e''}^{el}(\mathbf{Q}_0) \\ &+ \sum_{l \neq e''} M_{e'l}^{el}(\mathbf{Q}_0) (E_{e''} - E_l)^{-1} \sum_k \langle \psi_l^0 | \left[\frac{\partial \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 |\psi_{e''}^0\rangle \langle \chi_{v'}^{e'} | Q_k | \chi_{v''}^{e''} \rangle \\ &+ \sum_{l \neq e'} M_{le''}^{el}(\mathbf{Q}_0) (E_{e'} - E_l)^{-1} \sum_k \langle \psi_{e'}^0 | \left[\frac{\partial \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 |\psi_l^0\rangle \langle \chi_{v'}^{e'} | Q_k | \chi_{v''}^{e''} \rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

Aus der obigen Gleichung geht hervor, daß die vibronische Kopplung in zwei Anteile zerfällt, welche als Anfangs- und Endzustandskopplung bezeichnet werden. Die Polarisationsrichtung der Banden wird durch die Richtung des elektronischen Übergangsmomentes des koppelnden Zustandes bestimmt und kann daher von der Polarisationsrichtung des 0-0-Überganges abweichen. Um festzustellen, welche der Schwingungsmoden und welche der elektronischen Zustände bei einer der beiden Arten der Kopplung aktiv sind, muß die Symmetrienauswahlregel auf die Integrale $\langle \psi_f^0 | \left[\frac{\partial \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right]_0 |\psi_i^0\rangle$ und $\langle \chi_{v'}^f | Q_k | \chi_{v''}^i \rangle$ angewendet werden. Dies führt zu zwei Bedingungen, welche simultan erfüllt sein müssen:

$$\begin{aligned} \Gamma_{totalsymm.} &\subseteq \Gamma(\psi_f^0) \otimes \Gamma(Q_k) \otimes \Gamma(\psi_i^0) \\ \vee \quad \Gamma_{totalsymm.} &\subseteq \Gamma(\chi_{v'}^f) \otimes \Gamma(Q_k) \otimes \Gamma(\chi_{v''}^i) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Weiterhin muß das elektronische Übergangsmoment des koppelnden Überganges von Null verschieden sein.

3.3 Photoselektion

3.3.1 Überblick über die Methoden der Polarisationspektroskopie

Das Übergangsmoment ist eine vektorielle Größe, deren Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes gemäß Gleichung (3.16) die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt. Messungen mit polarisiertem Licht können dazu genutzt werden, die Orientierung des Übergangsdipols bezüglich eines molekularen Achsensystems zu bestimmen, womit sich wertvolle Informationen gewinnen lassen, die bei der Zuordnung einer Spektralbande zu einem elektronischen Übergang behilflich sein können. Die Grundvoraussetzung dabei ist, daß

das untersuchte Molekülensemble anisotrope Eigenschaften besitzt, d.h. daß die Orientierungen der Moleküle *nicht* statistisch über alle Raumrichtungen verteilt sind. Solche Proben zeigen das Phänomen des *Lineardichroismus*, d.h. eine Abhängigkeit der Intensität der Spektralbanden von der Polarisationsrichtung des Lichtes. Um die benötigte Anisotropie der Orientierungsverteilung zu erreichen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen, deren Prinzipien im folgenden kurz erläutert werden (siehe auch [191]).

Zum einen kann die Messung an einer Probe durchgeführt werden, deren Moleküle eine permanente Orientierung besitzen. In idealer Weise ist dies im Fall von Einkristallen realisiert, in welchen nahezu alle Moleküle eine regelmäßige Anordnung aufweisen. Messungen an Einkristallen erlauben es prinzipiell, die absolute Polarisationsrichtung eines Überganges zu bestimmen, insofern die Kristallstruktur z.B. aus einer vorhergegangenen Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. In der Praxis stoßen solche Untersuchungen jedoch auf Schwierigkeiten, da es einerseits in vielen Fällen nicht möglich ist, Einkristalle zu erhalten, welche eine für Transmissionsmessungen ausreichende Lichtdurchlässigkeit besitzen, und da andererseits die UV/Vis-Spektren der Moleküle im Kristall oftmals stark durch die Excitonkopplung beeinflusst werden (*Davydov*-Aufspaltung).

Eine wesentlich leichter anwendbare Methode besteht in der Einlagerung der zu untersuchenden Verbindung in ein geeignetes Wirtsmaterial, welches anisotrope Eigenschaften aufweist. Als geeignete Materialien („Lösungsmittel“) kommen dabei vor allem gestreckte Polymerfolien und Flüssigkristalle in Frage. Die Ausrichtung der eingelagerten Moleküle in diesen Medien beruht auf der Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkungen mit den Wirtsmolekülen. Alle bislang verwendeten Materialien besitzen uniaxiale Eigenschaften, d.h. es existiert eine ausgezeichnete Richtung, entlang derer sich die eingelagerten Moleküle bevorzugt orientieren, während die beiden übrigen Raumrichtungen einander äquivalent sind. In der anisotropen Umgebung wird im allgemeinen keine vollständige, sondern nur eine partielle Ausrichtung der gelösten Moleküle beobachtet. Diese fällt umso stärker aus, je größer die Unterschiede in der Länge der Molekülachsen der untersuchten Substanz sind. Zur Untersuchung von Verbindungen, welche z.B. eine annähernd quadratische oder kreisförmige Gestalt besitzen, eignet sich die Methode nicht.

Auch durch starke elektrische Felder kann in einigen Fällen eine Orientierung der zu untersuchenden Moleküle erreicht werden. Eine für die Messung des Lineardichroismus ausreichende Stärke der Ausrichtung läßt sich aber nur bei Verbindungen mit sehr großem Dipolmoment erreichen, womit sich die Nutzbarkeit dieses Verfahrens im wesentlichen auf Makromoleküle mit einer großen Zahl von polaren Gruppen, wie z.B. DNA-Moleküle, beschränkt. Eine ähnliche Technik, welche ebenfalls nur bei Makromolekülen anwendbar ist, besteht in der Orientierung durch hydrodynamische Kräfte.

Ein weiteres, wichtiges Verfahren zur Erzeugung einer anisotropen Orientierungsverteilung, welches sich von den bisher genannten grundsätzlich unterscheidet, ist die *Photoelek-*

tion [191, 194, 195]. Bei dieser Methode wird nicht versucht, die Moleküle durch Anwendung äußerer Kräfte auszurichten, sondern es wird ausgehend von einer isotropen Probe durch Anregung mit polarisiertem Licht ein partiell orientiertes Molekülensemble in einem elektronisch angeregten Zustand erzeugt. Zeigt die untersuchte Verbindung eine hinreichend intensive Fluoreszenz², so kann die emittierte Strahlung benutzt werden, um dieses photoselektierte Ensemble zu untersuchen. Da die Methode der Photoselektion im Rahmen dieser Arbeit in etlichen Fällen verwendet wurde, um die Polarisationsrichtungen der UV/Vis-Banden der untersuchten Porphyrinoidmoleküle zu bestimmen, wird in den folgenden Abschnitten die Theorie dieses Verfahrens ausführlich dargestellt. Eine weitere Möglichkeit für polarisationsspektroskopische Untersuchungen eröffnet sich, wenn auf photochemischem Wege in dem untersuchten Molekül eine Reaktion induziert werden kann. In diesem Fall lassen sich durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht permanent orientierte Proben der Ausgangssubstanz und des Umwandlungsproduktes gewinnen, welche anschließend mittels Absorptions- oder Fluoreszenzspektroskopie vermessen werden können.

3.3.2 Das Prinzip der Photoselektion

Ein typischer Versuchsaufbau zur Messung der Fluoreszenzpolarisation ist im oberen Teil von Abbildung 3.1 dargestellt. In den meisten Fällen wird die Emission der Probe im rechten Winkel zum anregenden Lichtstrahl detektiert ($\theta = 90^\circ$). Andere Anordnungen sind ebenfalls möglich, allerdings ist die Auswertung der Meßergebnisse in diesen Fällen etwas komplizierter [196]. Da im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit der Standardaufbau mit 90° -Geometrie verwendet wurde, soll im weiteren nur auf diesen Fall eingegangen werden. Für das Experiment werden üblicherweise zwei Polarisatoren verwendet³, von denen je einer im Anregungs- und im Emissionsstrahlengang positioniert ist. Der erstgenannte Polarisator wird so ausgerichtet, daß das anregende Licht senkrecht zu der aus Lichtquelle, Probe und Detektor gebildeten experimentellen Ebene polarisiert ist. Gemäß Konvention wird diese Richtung als Z-Achse des Laborkoordinatensystems bezeichnet. Der zweite Polarisator läßt sich um 90° drehen und erlaubt wahlweise die Messung des in Z-Richtung und des in X-Richtung polarisierten Anteils der von der Probe emittierten Strahlung.

Der untere Teil von Abbildung 3.1 zeigt eine Darstellung des der Photoselektion zugrundeliegenden Prinzips. Zur Vereinfachung wurde dabei angenommen, daß nur zwei elektronische Übergänge von Bedeutung sind, deren Übergangsmomente orthogonal zueinander orientiert sein sollen (M_1 bzw. M_2). Ist für einen der Übergänge die Resonanzbedingung erfüllt, so werden bevorzugt diejenigen Moleküle der isotropen Probe absorbieren, deren Übergangsmoment

²Prinzipiell kann auch die Phosphoreszenz einer Verbindung für Photoselektionsmessungen verwendet werden. Die Interpretation wird in diesem Fall jedoch dadurch erschwert, daß die drei Komponenten des Tripletzustandes gesondert berücksichtigt werden müssen.

³Es sind auch Messungen mit nur einem oder ganz ohne Polarisator möglich. Siehe dazu [191].

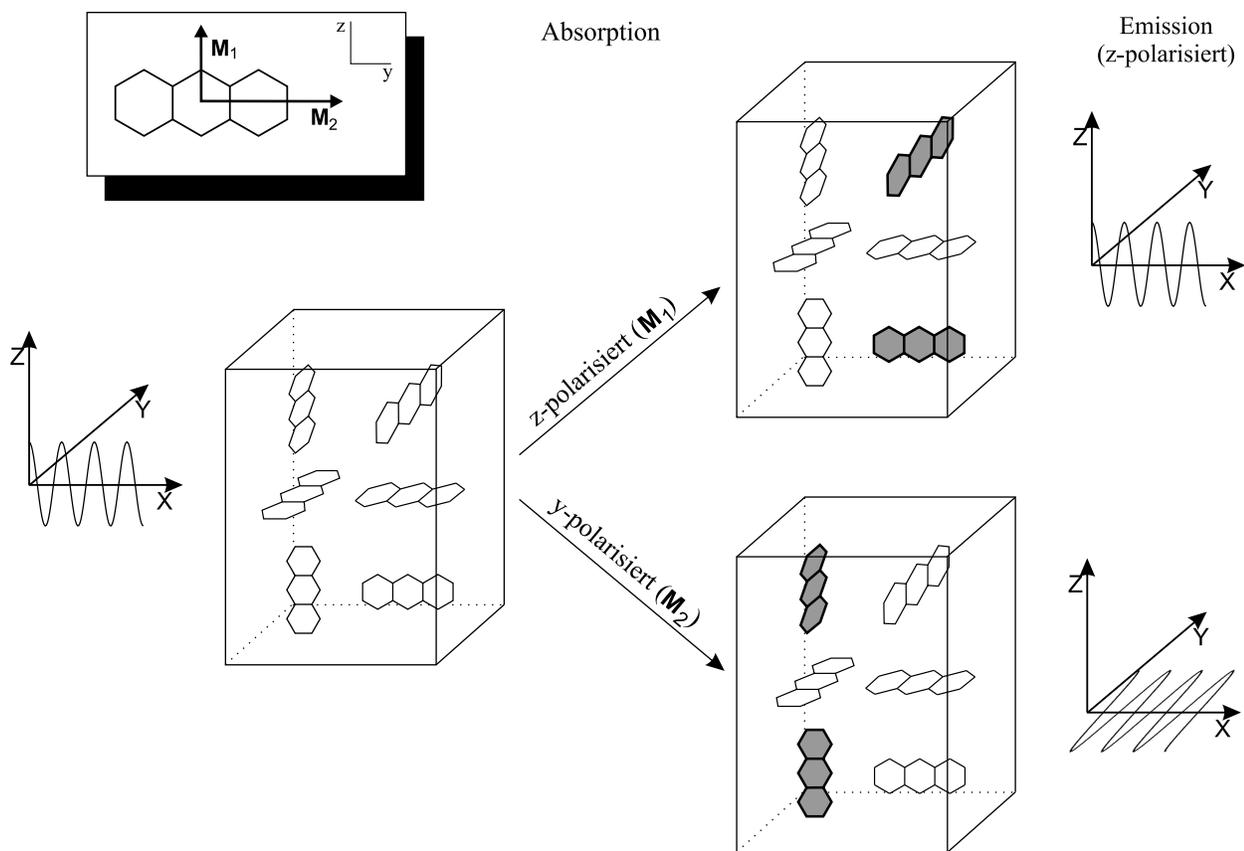
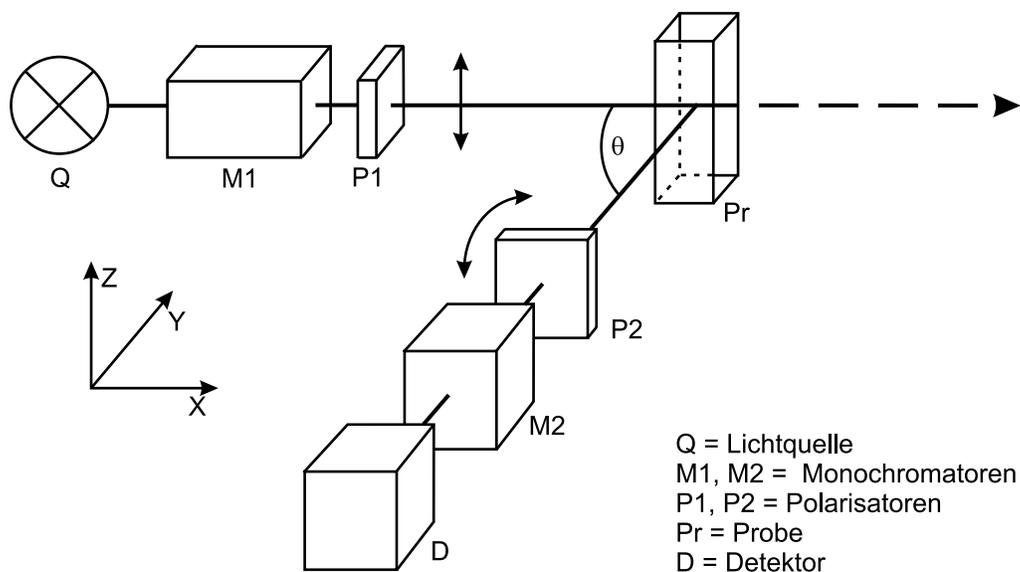


Abbildung 3.1: Oben: Versuchsaufbau zur Messung der Fluoreszenzpolarisation. Unten: Stark vereinfachte Darstellung des Prinzips der Photoselektion. Es wurden nur einige ausgewählte Orientierungen des Probenmoleküls dargestellt.

näherungsweise parallel zur Z-Richtung ausgerichtet ist. Dies führt zu einer Orientierung der Moleküle im angeregten Zustand. Wird diese Orientierung während der Lebensdauer des angeregten Zustandes aufrechterhalten, so erfolgt die Fluoreszenz aus einem Ensemble von Teilchen, das eine anisotrope Verteilung aufweist, und die emittierte Strahlung ist somit polarisiert. Sind die Übergangsmomente der Absorptions- und der Emissionsbande parallel zueinander orientiert (M_1) wird eine höhere Intensität der Fluoreszenz beobachtet, wenn der Sekundärpolarisator wie der Primärpolarisator in Z-Richtung ausgerichtet ist. Bei orthogonaler Anordnung der Übergangsmomente (M_2) findet man dagegen bei gekreuzter Polarisatorstellung eine höhere Intensität. Aus den Photoselektionsmessungen läßt sich somit die relative Orientierung der Übergangsmomente ermitteln. Eine Bestimmung der Lage bezüglich des molekularen Achsen-systems ist jedoch grundsätzlich nicht möglich.

Die im Experiment primär gewonnenen Meßgrößen sind die Anregungs- bzw. Emissionsspektren bei paralleler und gekreuzter Stellung der beiden Polarisatoren, welche im folgenden mit $F_{\parallel}(\tilde{\nu})$ bzw. $F_{\perp}(\tilde{\nu})$ bezeichnet werden. Die aus diesen Spektren erhältliche Polarisationsinformation wird vorteilhafterweise in Form des Polarisationsgrades oder der Anisotropie wiedergegeben. Diese dimensionslosen Größen sind wie folgt definiert:

$$P(\tilde{\nu}) = \frac{F_{\parallel}(\tilde{\nu}) - F_{\perp}(\tilde{\nu})}{F_{\parallel}(\tilde{\nu}) + F_{\perp}(\tilde{\nu})} \quad R(\tilde{\nu}) = \frac{F_{\parallel}(\tilde{\nu}) - F_{\perp}(\tilde{\nu})}{F_{\parallel}(\tilde{\nu}) + 2F_{\perp}(\tilde{\nu})} \quad (3.34)$$

Im Prinzip sind beide Größen zur Darstellung der Ergebnisse von Photoselektionsmessungen geeignet. In neuerer Zeit wird jedoch empfohlen, die Anisotropie zu benutzen, da sich etliche Gleichungen bei Verwendung dieser Größe wesentlich vereinfachen [197]. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Empfehlung gefolgt.

Für den Erfolg des Photoselektionsexperimentes muß neben einer ausreichenden Fluoreszenzquantenausbeute der untersuchten Verbindung eine Fixierung der Moleküle sichergestellt sein. Dies läßt sich zum Beispiel erreichen, indem man die Messung bei tiefen Temperaturen in glasartig erstarrten oder hochviskosen Lösungsmitteln durchführt. Einige organische und anorganische Solventien kristallisieren bei Abkühlung nicht aus, sondern bilden glasartige unterkühlte Schmelzen, welche im Gegensatz zu polykristallinen Proben optisch transparent sind und sich für Fluoreszenzmessungen gut eignen. Untersuchungen an solchen Proben bieten oftmals den zusätzlichen Vorteil einer aufgrund der Temperaturemniedrigung verbesserten Auflösung der Fluoreszenzspektren. Eine andere Möglichkeit die Moleküle zu fixieren, ist die Einlagerung der untersuchten Substanz in ein Polymer als Wirtsmaterial.

3.3.3 Theorie der Photoselektion

3.3.3.1 Die Orientierungsverteilung und der Orientierungsfaktor

Die Orientierungsverteilung ist eine Funktion, welche die Wahrscheinlichkeit widerspiegelt, ein Molekül eines Ensembles mit einer bestimmten Ausrichtung relativ zum Laborkoordinatensystem

anzutreffen. Zur Beschreibung der Orientierung des einzelnen Moleküls kann grundsätzlich ein beliebiger Satz von Winkelkoordinaten verwendet werden, welche im folgenden durch Ω symbolisiert werden. In den meisten Fällen kommen die Euler'schen Winkel zum Einsatz, die z.B. in [191] definiert sind. Ist die Verteilungsfunktion $f(\Omega)$ bekannt, so kann der Ensemblemittelwert einer beliebigen, von der Orientierung der Moleküle abhängigen physikalischen Größe $A(\Omega)$ berechnet werden. Es gilt:

$$\langle A \rangle = \int f(\Omega) A(\Omega) d\Omega \quad (3.35)$$

Da $f(\Omega)$ eine Wahrscheinlichkeit wiedergibt, muß diese Funktion normiert sein:

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1 \quad (3.36)$$

Die Orientierungsverteilung, welche sich durch Photo Selektion mit linear polarisiertem Licht erreichen läßt, kann anhand von Gleichung (3.16) berechnet werden. Tragen bei der betrachteten Anregungswellenzahl mehrere Übergänge zur Gesamtabsorption bei, so ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_1$:

$$p_Z^{abs}(\tilde{\nu}_1, \Omega) = a(\tilde{\nu}_1) \epsilon_Z \cdot \left[\sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) \mathbf{M}_j \mathbf{M}_j \right] \cdot \epsilon_Z \quad (3.37)$$

$$= a(\tilde{\nu}_1) \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) [M_{j,x} \cos xZ + M_{j,y} \cos yZ + M_{j,z} \cos zZ]^2 \quad (3.37 \text{ a})$$

$$= a(\tilde{\nu}_1) \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) [M_{j,x}^2 \cos^2 xZ + M_{j,y}^2 \cos^2 yZ + M_{j,z}^2 \cos^2 zZ \\ + 2M_{j,x}M_{j,y} \cos xZ \cos yZ + 2M_{j,y}M_{j,z} \cos yZ \cos zZ \\ + 2M_{j,z}M_{j,x} \cos zZ \cos xZ] \quad (3.37 \text{ b})$$

In den obigen Gleichungen wurden alle von der Orientierung des Moleküls unabhängigen Faktoren in der Proportionalitätskonstante $a(\tilde{\nu}_1)$ zusammengefaßt. $M_{j,x}$, $M_{j,y}$ und $M_{j,z}$ stehen für die drei Komponenten des Übergangsmomentes des j -ten-Überganges im molekularen Achsensystem⁴, während xZ , yZ und zZ die Winkel darstellen, welche die Molekülachsen mit der Z-Richtung des Laborkoordinatensystems einschließen. Die Beziehung zwischen den molekülfesten Achsen und den Laborkoordinaten ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Für eine *isotrope* Probe läßt sich der Ensemblemittelwert der Übergangswahrscheinlichkeit auf einfache Art bestimmen. Da in diesem Fall $\langle \cos^2 uZ \rangle = 1/3$ und $\langle \cos uZ \rangle = 0$ ist, gilt:

$$p_{iso}^{abs}(\tilde{\nu}_1) = a(\tilde{\nu}_1) \frac{1}{3} \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2 \quad (3.38)$$

⁴Um die Formeln überschaubar zu halten, wird im folgenden nur ein Index zur Bezeichnung der Übergangsmomente verwendet (Absorption: j , Fluoreszenz: f). Es wird davon ausgegangen, daß der elektronische Grundzustand den Ausgangspunkt der Anregung und den Endzustand der Fluoreszenz darstellt.

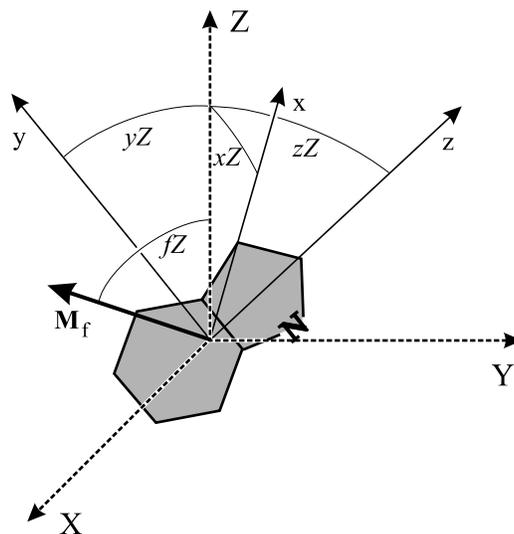


Abbildung 3.2: Beziehung zwischen dem molekularen Achsensystem und den Laborkoordinaten.

Setzt man voraus, daß sich während des PhotoSelektionsexperimentes nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle im angeregten Zustand befindet und die isotrope Verteilung der Moleküle im Grundzustand somit aufrechterhalten wird, so kann die Verteilungsfunktion des angeregten Ensembles aus dem Quotienten der Übergangswahrscheinlichkeiten $p_Z^{abs}(\tilde{\nu}_1, \Omega)$ und $p_{iso}^{abs}(\tilde{\nu}_1)$ berechnet werden:

$$f_Z(\tilde{\nu}_1) = \frac{p_Z^{abs}(\tilde{\nu}_1, \Omega)}{p_{iso}^{abs}(\tilde{\nu}_1)} \quad (3.39)$$

Da nur eine ausgezeichnete Raumrichtung vorhanden ist, nämlich die Polarisationsrichtung des eingestrahelten Lichtes, besitzt diese Orientierungsverteilung eine uniaxiale Charakteristik.

Neben der Orientierungsverteilung sind die Orientierungsfaktoren K_{uv} des anisotropen Molekülensembles weitere für die Polarisationspektroskopie sehr wichtige Größen. Diese sind definiert als die Mittelwerte der in Gleichung (3.37) auftretenden Produkte je zweier Richtungs-cosinus:

$$K_{uv} = \langle \cos uZ \cos vZ \rangle \quad u, v \in \{x, y, z\} \quad (3.40)$$

Die K_{uv} -Werte stellen die Elemente eines Tensors zweiter Stufe dar, welcher die über das Ensemble gemittelte Orientierung der Moleküle relativ zum Laborkoordinatensystem wiedergibt. Dieser Tensor weist im Fall von Verbindungen hoher Symmetrie⁵ Diagonalfom auf. Bei niedriger Symmetrie des Moleküls verschwinden die Außerdiagonalelemente im allgemeinen nicht,

⁵Von hoher Symmetrie spricht man, wenn die Punktgruppe des Moleküls mindestens zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen oder Drehachsen enthält. Moleküle die diese Bedingung nicht erfüllen, werden als niedrigsymmetrisch bezeichnet.

jedoch kann der Tensor stets durch eine Hauptachsentransformation diagonalisiert werden. Die durch die Transformation bestimmten bzw. durch die Symmetrie vorgegeben Molekülachsen werden als Haupt-Orientierungsachsen bezeichnet. In beiden Fällen verbleiben drei Orientierungsfaktoren – die Diagonalelemente des Tensors – welche wie folgt definiert sind:

$$K_x = K_{xx} = \langle \cos^2 xZ \rangle \quad K_y = K_{yy} = \langle \cos^2 yZ \rangle \quad K_z = K_{zz} = \langle \cos^2 zZ \rangle \quad (3.41)$$

Aus den Eigenschaften der Richtungscosinus folgt, daß nur zwei der Orientierungsfaktoren K_x , K_y und K_z linear unabhängig sind:

$$K_x + K_y + K_z = \langle \cos^2 xZ \rangle + \langle \cos^2 yZ \rangle + \langle \cos^2 zZ \rangle = 1 \quad (3.42)$$

Die Orientierungsfaktoren eines mit Z-polarisiertem Licht angeregten Molekülensembles lassen sich mit Hilfe der Gleichungen (3.35) und (3.39) berechnen, wenn zur Beschreibung der Orientierung der Moleküle ein bestimmter Koordinatensatz (z.B. die Eulerschen Winkel) gewählt wird. Bezüglich der Details dieser Rechnung sei auf [191] verwiesen. Das Ergebnis lautet:

$$K_{uv}(\tilde{\nu}, Z) = \frac{1}{5} \left[\delta_{uv} + (1 + \delta_{uv}) \frac{\sum_j g_j(\tilde{\nu}) M_{j,u} M_{j,v}}{\sum_j g_j(\tilde{\nu}) [M_{j,x}^2 + M_{j,y}^2 + M_{j,z}^2]} \right] \quad (3.43)$$

Es ist sinnvoll, einen weiteren Orientierungsfaktor zu definieren, welcher die mittlere Orientierung eines Übergangsmomentes relativ zur Z-Richtung des Laborkoordinatensystems wiedergibt. Dieser ist gegeben als (s. Abb. 3.2):

$$K_f = \langle \cos^2 fZ \rangle \quad (3.44)$$

Der Index f steht für einen beliebigen in Absorption oder Emission beobachteten Übergang. Der Orientierungsfaktor K_f läßt sich wie folgt zu den K_{uv} -Werten in Beziehung setzen:

$$K_f = \sum_{u,v} \cos \phi_u^f K_{uv} \cos \phi_v^f \quad \text{mit } u, v \in \{x, y, z\} \quad (3.45)$$

ϕ_u^f und ϕ_v^f geben dabei die Winkel des Übergangsdipols relativ zu den Achsen des molekülfesten Koordinatensystems wieder.

3.3.3.2 Berechnung der Fluoreszenzintensitäten

Es gilt nunmehr einen Ausdruck für die im Photoselektionsexperiment beobachteten Intensitäten bei paralleler und gekreuzter Polarisatorstellung zu finden. Unter Verwendung von Gleichung (3.17) kann für die Fluoreszenzintensität im Fall mehrerer überlappender Übergänge folgender Ansatz gemacht werden:

$$\begin{aligned} F_U(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) &= a'(\tilde{\nu}_2) \langle \epsilon_U \cdot \left[\sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) \mathbf{M}_f \mathbf{M}_f \right] \cdot \epsilon_U \rangle p_{iso}^{abs}(\tilde{\nu}_1) \\ &= a'(\tilde{\nu}_2) \sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 \langle \cos^2 \phi_U^f \rangle p_{iso}^{abs}(\tilde{\nu}_1) \quad \text{mit } U \in \{X, Y, Z\} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Die Funktion $a'(\tilde{\nu}_2)$ ist von der Natur des angeregten und des emittierenden Überganges unabhängig. Dieser Term wird durch die Konzentration der untersuchten Spezies, die Quantenausbeute des Fluoreszenzprozesses und die Effizienz der Detektion des emittierten Lichtes bestimmt. Die Funktion $g_f(\tilde{\nu}_2)$ gibt die Linienform des f -ten Fluoreszenzüberganges wieder. Ersetzt man $\langle \cos^2 \phi_U^f \rangle$ gemäß (3.44) durch die Orientierungsfaktoren K_f , so erhält man für die Intensität bei paralleler bzw. gekreuzter Polarisatorstellung ($U = Z$ bzw. $U = X$):

$$\begin{pmatrix} F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \\ F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \end{pmatrix} = a'(\tilde{\nu}_2) \sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 \begin{pmatrix} K_f \\ [1 - K_f]/2 \end{pmatrix} p_{iso}^{abs}(\nu_1) \quad (3.47)$$

Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, daß im Fall von uniaxialen Proben gilt:

$$\langle \cos^2 fX \rangle = \langle \cos^2 fY \rangle = \frac{1 - K_f}{2} \quad (3.48)$$

Mit Hilfe von (3.38) und (3.45) kann diese Gleichung umgeschrieben werden zu:

$$\begin{pmatrix} F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \\ F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \end{pmatrix} = \frac{1}{3} a(\tilde{\nu}_1) a'(\tilde{\nu}_2) \sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2 \times \begin{pmatrix} \sum_{u,v} \cos \phi_u^f K_{uv} \cos \phi_v^f \\ \frac{1}{2} \left[1 - \sum_{u,v} \cos \phi_u^f K_{uv} \cos \phi_v^f \right] \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

Unter Verwendung von (3.43) ergibt sich daraus schließlich:

$$\begin{aligned} F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) &= \frac{1}{15} a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_{f,j} g_f(\tilde{\nu}_2) g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_f|^2 |\mathbf{M}_j|^2 \\ &\quad \times \sum_{u,v} [\cos^2 \phi_u^f (1 + 2\delta_{uv}) \cos^2 \phi_v^j + \cos \phi_u^f \cos \phi_v^f (1 - \delta_{uv}) \cos \phi_u^j \cos \phi_v^j] \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) &= \frac{1}{30} a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_{f,j} g_f(\tilde{\nu}_2) g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_f|^2 |\mathbf{M}_j|^2 \\ &\quad \sum_{u,v} [2 \cos^2 \phi_u^f (2 - \delta_{uv}) \cos^2 \phi_v^j - \cos \phi_u^f \cos \phi_v^f (1 - \delta_{uv}) \cos \phi_u^j \cos \phi_v^j] \end{aligned} \quad (3.51)$$

Dies Ausdrücke für F_{\parallel} und F_{\perp} vereinfachen sich wesentlich, wenn man zum System der Hauptorientierungsachsen übergeht. In diesem Fall verschwindet der zweite Summand in (3.50) und (3.51), und man erhält:

$$F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{15} a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_{f,j} g_f(\tilde{\nu}_2) g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_f|^2 |\mathbf{M}_j|^2 \left(1 + 2 \sum_u \cos^2 \phi_u^f \cos^2 \phi_u^j \right) \quad (3.52)$$

$$F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{15} a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_{f,j} g_f(\tilde{\nu}_2) g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_f|^2 |\mathbf{M}_j|^2 \left(2 - \sum_u \cos^2 \phi_u^f \cos^2 \phi_u^j \right) \quad (3.53)$$

Die obigen Gleichungen können benutzt werden, um gemäß (3.34) die Anisotropie der Probe zu berechnen. Hierzu ist es zunächst sinnvoll, die Bruchteile der Emission und der Absorption einzuführen, welche zu Übergang f bzw. j gehören. Diese sind definiert als:

$$q_f(\tilde{\nu}_2) = \frac{g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2}{\sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2} \quad r_j(\tilde{\nu}_1) = \frac{g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2}{\sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2} \quad (3.54)$$

Bei Summation über alle Übergänge erhält man:

$$\sum_{f,j} q_f r_j = 1 \quad (3.55)$$

Unter Verwendung von (3.54) und (3.55) kann für die Anisotropie der Probe der folgende Ausdruck gewonnen werden:

$$R(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) - F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1)}{F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) + 2F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1)} = \frac{1}{5} \sum_{f,j} q_f(\tilde{\nu}_2) r_j(\tilde{\nu}_1) \left(3 \sum_u \cos^2 \phi_u^f \cos^2 \phi_u^j - 1 \right) \quad (3.56)$$

Ein einfacher Sonderfall ist dann gegeben, wenn bei den betrachteten Anregungs- und Emissionswellenzahlen $\tilde{\nu}_1$ bzw. $\tilde{\nu}_2$ nur jeweils ein Übergang absorbiert und emittiert. Wird der Winkel zwischen den Dipolen dieser beiden Übergänge mit ϕ_j^f bezeichnet, so gilt für die Anisotropie der Probe in diesem Fall:

$$R(f, j) = \frac{3 \cos^2 \phi_j^f - 1}{5} \quad (3.57)$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, daß der maximal mögliche Wert der Anisotropie von $+2/5$ bei paralleler Ausrichtung der Übergangsmomente auftritt, während bei orthogonalen Übergangsmomenten das Minimum von $-1/5$ erreicht wird. Liegt der R -Wert einer Bande zwischen diesen beiden Extrema, so kann der Winkel zwischen den Übergangsdipolen nach Auflösen von Gleichung (3.57) wie folgt berechnet werden:

$$\phi_j^f = \arccos \left[\sqrt{\frac{1}{3} (5R(f, j) + 1)} \right] \quad (3.58)$$

Die Bestimmung des Winkels ist allerdings nicht eindeutig, da die Gleichung $y = \arccos x$ im Bereich zwischen $x = 0$ und $x = 1$ zwei Lösungen besitzt. Im allgemeinen sind daher zwei Winkel möglich, die zum gleichen Wert der Anisotropie führen, nämlich ϕ und $180^\circ - \phi$. Außerdem kann nur der Betrag, nicht jedoch das Vorzeichen der Winkel bestimmt werden.

Überlappen mehrere Banden unterschiedlicher Polarisationsrichtungen im Absorptions- oder im Emissionsspektrum, so ist eine Berechnung der Winkel zwischen den Übergangsmomenten mit Hilfe von Gleichung (3.58) nicht möglich. Hier kann jedoch die Reduktion der

Spektren weiterhelfen. Bei der Reduktion werden aus den beiden bei paralleler und gekreuzter Polarisatorstellung gemessenen Spektren F_{\parallel} und F_{\perp} Linearkombinationen der Art $F_{\parallel} - c \cdot F_{\perp}$ bzw. $F_{\perp} - c' \cdot F_{\parallel}$ gebildet. Die als Reduktionskoeffizienten bezeichneten Parameter c und c' werden schrittweise solange variiert, bis die betrachtete Spektralbande aus der Linearkombination eliminiert ist. Die Bedeutung des Reduktionsverfahrens liegt darin, daß Banden gleicher Polarisationsrichtung gleichzeitig aus den Linearkombinationen verschwinden, und somit festgestellt werden kann, welche Übergänge gleiche Polarisation aufweisen. Treten im betrachteten Spektralbereich nur Banden mit zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen auf, wie es bei hochsymmetrischen Molekülen oft gefunden wird, so läßt sich das Spektrum mittels der Reduktion in die zwei unterschiedlich polarisierten Anteile zerlegen, welche als reduzierte Spektren bezeichnet werden. Wie im folgenden gezeigt wird, können die Reduktionskoeffizienten c und c' unter bestimmten Bedingungen dazu verwendet werden, den Winkel zwischen den Übergangsmomenten des Absorptions- und Emissionsüberganges zu bestimmen. Beschränkt man sich auf die Diskussion von Anregungsspektren, so ist die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens, daß alle bei der Beobachtungswellenzahl $\tilde{\nu}_2$ emittierenden Übergänge in gleicher Richtung polarisiert sind. In diesem Fall kann die Polarisationsrichtung der Fluoreszenz mit der z -Richtung des molekularen Koordinatensystems gleichgesetzt werden, und es folgt⁶:

$$\cos \phi_z^f = 1 \quad \cos \phi_x^f = \cos \phi_y^f = 0 \quad \cos \phi_z^j = \cos \phi_j^f \quad (3.59)$$

Damit erhält man aus den Gleichungen (3.50) und (3.51):

$$F_{\parallel}(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) = (1/15) a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2 (1 + 2 \cos^2 \phi_f^j) \quad (3.60)$$

$$F_{\perp}(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) = (1/15) a'(\tilde{\nu}_2) a(\tilde{\nu}_1) \sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 \sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2 (2 - \cos^2 \phi_f^j) \quad (3.61)$$

Bei der Reduktion der Anregungsspektren wird eine bestimmte Spektralbande genau dann aus den Linearkombinationen $F_{\parallel} - c \cdot F_{\perp}$ bzw. $F_{\perp} - c' \cdot F_{\parallel}$ eliminiert, wenn gilt:

$$(1 + 2 \cos^2 \phi_f^j) - c \cdot (2 - \cos^2 \phi_f^j) = 0 \quad (3.62)$$

$$\text{bzw.:} \quad (2 - \cos^2 \phi_f^j) - c' \cdot (1 + 2 \cos^2 \phi_f^j) = 0 \quad (3.63)$$

Diese Gleichungen stimmen bis auf das Vorzeichen überein, wenn $c' = 1/c$ gewählt wird. Somit kann die Reduktion sowohl gemäß $F_{\parallel} - c \cdot F_{\perp}$ als auch gemäß $F_{\perp} - c' \cdot F_{\parallel}$ erfolgen. Die Werte von c liegen zwischen 1/2 bei paralleler und 3 bei orthogonaler Ausrichtung der Übergangsmomente, während der Wertebereich von c' zwischen 1/3 und 2 liegt. Löst man die obigen Gleichungen nach ϕ_f^j auf, so läßt sich der Winkel zwischen den Übergangsmomenten

⁶Diese z -Achse muß nicht notwendigerweise mit einer der Haupt-Orientierungsachsen übereinstimmen.

wie folgt berechnen:

$$F_{\parallel} - c \cdot F_{\perp} : \quad \phi_j^f = \arccos \left(\frac{2c - 1}{2 + c} \right)^{1/2} \quad (3.64)$$

$$F_{\perp} - c' \cdot F_{\parallel} : \quad \phi_j^f = \arccos \left(\frac{2 - c'}{2c' + 1} \right)^{1/2} \quad (3.65)$$

In prinzipiell gleicher Art, wie hier für den Fall der Anregungsspektren dargestellt, lassen sich auch die Polarisationsrichtungen überlappender Fluoreszenzbanden bestimmen, wenn es gelingt, eine rein polarisierte Absorptionsbande zu finden.

3.3.3.3 Korrektur der Fluoreszenzpolarisationspektren

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, läßt die Theorie der Photoselektion für die Anisotropie der Fluoreszenz bei paralleler Ausrichtung der Übergangsmomente der Absorptions- und Emissionsbande ein Maximum von $2/5$ und bei orthogonaler Orientierung ein Minimum von $-1/5$ erwarten. In der Praxis werden die Extremwerte jedoch auch bei Banden, für die eine reine Polarisation vorausgesetzt werden kann, nahezu niemals erreicht. Diese Verminderung der Anisotropie läßt sich durch eine partielle Depolarisation der anregenden oder der emittierten Strahlung erklären, für welche verschiedene Ursachen denkbar sind [191, 194, 197, 198]:

- *Rotationsdiffusion.* Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes kann eine vollständige Fixierung der Moleküle in einer Probe nicht erreicht werden. Kommt es während der Lebensdauer des angeregten Zustandes zu einer Umorientierung, so führt dies zu einer Verringerung der beobachteten Anisotropie. Die Größe dieses Effektes wird durch das Verhältnis der Lebensdauer zur Viskosität des Lösungsmittels bestimmt (Perrin-Gleichung). Bei Messung in organischen Gläsern bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist die Viskosität im allgemeinen so hoch, daß die Rotationsdiffusion für die Fluoreszenzpolarisierung keine Rolle spielt. Bei Phosphoreszenzmessungen kann sie jedoch von Bedeutung sein.
- *Sättigung.* Die in den vorangegangenen Abschnitten dargelegte Theorie der Photoselektion ist nur gültig, insofern die Moleküle im Grundzustand eine isotrope Verteilung aufweisen. Da diese Verteilung durch die selektive Anregung von Molekülen einer bestimmten Orientierung verändert wird, kann es bei einer merklichen Depopulation des Grundzustandes zu einer Abnahme der Fluoreszenzanisotropie kommen. Dieses Phänomen wird als Sättigung bezeichnet. Bisherige Untersuchungen zeigen, daß der Effekt bei Lebensdauern im Nanosekunden-Bereich und bei Verwendung herkömmlicher Lichtquellen vernachlässigbar ist. Von wesentlicher Bedeutung ist er jedoch, wenn die angeregten Moleküle aufgrund einer photochemischen Reaktion nicht mehr in den Grundzustand zurückkehren.

- *Energietransfer.* Sowohl ein nichtradiativer Energietransfer nach dem Förster-Mechanismus als auch ein radiativer Energietransfer, d.h. die Reabsorption eines emittierten Photons, bewirkt eine Depolarisation der Fluoreszenz. Beide Mechanismen sind sehr effektiv: Durch einen einzelnen Transferprozeß wird die Anisotropie der Probe im ersten Fall auf ca. 4% und im zweiten Fall auf ca. 28% des Ausgangswertes herabgesetzt. Der Förster-Energietransfer ist nur bei vergleichsweise hohen Konzentrationen oberhalb etwa 10^{-3} mol/l von Bedeutung, welche üblicherweise in der Fluoreszenzspektroskopie nicht verwendet werden. Der radiative Mechanismus kann auch bei niedrigeren Konzentrationen eine Rolle spielen, wenn sich die Banden des Absorptions- und des Emissionsspektrums stark überlappen.
- *Lichtstreuung.* Die anregende wie auch die emittierte Strahlung kann durch in der Probe eingeschlossene Staubteilchen oder bei Tieftemperatur gebildete Kristalle des Lösungsmittels gestreut werden, wodurch ebenfalls eine Depolarisation bewirkt wird. Ein Einfachstreuungsvorgang reduziert die Anisotropie der Fluoreszenz auf etwa 70% des Ausgangswertes.
- *Polarisatoren.* Durch keinen realen Polarisator kann eine vollständige Polarisation des Lichtes erreicht werden. Die üblicherweise verwendeten Materialien zeigen allerdings nur eine sehr geringe Transmission orthogonal zur Durchlaßrichtung (ca. 10^{-6} bis 10^{-3}), so daß bei korrekter Justage der durch das nichtideale Verhalten der Polarisatoren bedingte Meßfehler vernachlässigbar ist.
- *Thermisch induzierte Doppelbrechung.* Bei Abkühlung entstehen in den hochviskosen bzw. glasartig erstarrten Lösungen mechanische Spannungen, welche dazu führen können, daß die Probe doppelbrechend wird. Durch die Doppelbrechung verändert sich die Polarisation der absorbierten wie auch der emittierten Strahlung.

Durch eine geeignete Wahl der Bedingungen, unter denen die Probe präpariert wird, läßt sich die Depolarisation oftmals verringern, jedoch nur selten vollständig eliminieren. Um eine Korrektur der Depolarisationseffekte zu erreichen, kann man sich eines Verfahrens bedienen, welches auf *Albrecht* zurückgeht [194, 198]. Dazu ist es zunächst notwendig, die Gleichungen der Photos Selektion unter Verwendung zweier neuer Größen r_u und q_u umzuformulieren, die den Bruchteil der Absorptions- bzw. der Emissionsintensität wiedergeben, welcher entlang einer der Molekülachsen u polarisiert ist. Diese sind wie folgt definiert:

$$r_u(\tilde{\nu}_1) = \frac{\sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) M_{j,u}^2}{\sum_j g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2} \quad q_u(\tilde{\nu}_2) = \frac{\sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) M_{f,u}^2}{\sum_f g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2} \quad u \in \{x, y, z\} \quad (3.66)$$

Weiterhin wird die Fluoreszenzintensität eines *isotropen* Molekülensembles benötigt, welche sich aus (3.52) und (3.53) wie folgt berechnen läßt:

$$F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) + 2F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{3}a'(\tilde{\nu}_2)a(\tilde{\nu}_1) \sum_{f,j} g_f(\tilde{\nu}_2) |\mathbf{M}_f|^2 g_j(\tilde{\nu}_1) |\mathbf{M}_j|^2 \quad (3.67)$$

Unter Verwendung dieser Definitionen können die Gleichungen (3.52) und (3.53) umformuliert werden:

$$F_{\parallel}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{5}F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \left[3(r_x q_x + r_y q_y + r_z q_z) + q_x(r_y + r_z) + q_y(r_x + r_z) + q_z(r_x + r_y) \right] \quad (3.68)$$

$$F_{\perp}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{5}F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \left[r_x q_x + r_y q_y + r_z q_z + 2q_x(r_y + r_z) + 2q_y(r_x + r_z) + 2q_z(r_x + r_y) \right] \quad (3.69)$$

Es wird nunmehr angenommen, daß sich der Einfluß aller Depolarisationseffekte dadurch simulieren läßt, daß ein durch einen empirischen Faktor ϵ festgelegter Anteil des photoselektierten Molekülensembles seine Orientierung verliert und in eine isotrope Verteilung übergeht. In diesem Modell kann der in der Messung gefundene r_u -Wert aus dem „idealen“ Wert r_u^* , welchen man ohne die Depolarisation erhalten würde, nach der folgenden Gleichung berechnet werden⁷:

$$r_u = r_u^* (1 - \epsilon) + \frac{\epsilon}{3} \quad (3.70)$$

Durch Einsetzen von (3.70) in (3.68) und (3.69) ergibt sich:

$$F_{\parallel}^{\text{exp}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{5}F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \left\{ \left[3(r_x^* q_x + r_y^* q_y + r_z^* q_z) + q_x(r_y^* + r_z^*) + q_y(r_x^* + r_z^*) + q_z(r_x^* + r_y^*) \right] (1 - \epsilon) + \frac{5\epsilon}{3} \right\} \quad (3.71)$$

$$F_{\perp}^{\text{exp}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{5}F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \left\{ \left[r_x^* q_x + r_y^* q_y + r_z^* q_z + 2q_x(r_y^* + r_z^*) + 2q_y(r_x^* + r_z^*) + 2q_z(r_x^* + r_y^*) \right] (1 - \epsilon) + \frac{5\epsilon}{3} \right\} \quad (3.72)$$

Die Terme in eckigen Klammern auf der rechten Seite von (3.71) und (3.72) geben die gesuchten korrigierten Fluoreszenzspektren wieder. Löst man nach diesen Größen auf, erhält man für parallele wie auch für orthogonale Polarisatorstellung:

$$F^{\text{kor}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) = \frac{1}{1 - \epsilon} \left(F^{\text{exp}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) - \frac{\epsilon}{3} F_{\text{iso}}(\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1) \right) \quad (3.73)$$

⁷Um die Korrektur durchführen zu können, muß vorausgesetzt werden, daß ϵ unabhängig von der Wellenlänge ist. Siehe dazu [194].

Es bleibt das Problem, den Korrekturfaktor ϵ zu bestimmen. Damit dies möglich ist, muß mindestens eine Bande im Spektrum identifiziert werden, von der mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß sie reine Polarisation aufweist. In vielen Fällen eignet sich dazu die 0-0-Komponente des S_1 -Überganges der untersuchten Verbindung. Regt man im Bereich dieser Bande an und beobachtet die Fluoreszenz bei gleicher Wellenlänge, so muß unter idealen Meßbedingungen eine Anisotropie von $2/5$ gefunden werden, insofern es nicht zu einer Überlappung mit Übergängen anderer Polarisation kommt. Wird die Richtung des S_1 -Übergangsmomentes als z -Richtung des molekularen Achsensystems festgesetzt, so gilt:

$$r_z^* = q_z = 1 \quad \text{und} \quad r_x^* = r_y^* = q_x = q_y = 0 \quad (3.74)$$

Unter Verwendung von Gleichung (3.34), (3.71) und (3.72) kann ϵ dann aus dem im Experiment bestimmten Wert der Anisotropie berechnet werden. Es ergibt sich:

$$R = \frac{2}{5}(1 - \epsilon) \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = 1 - \frac{5}{2}R \quad (3.75)$$

3.4 Die Elektronenspektren porphyrinoider Moleküle

Das für porphyrinoide Makrozyklen typische Elektronenspektrum, welches in Abb. 3.3 am Beispiel des Stammsystems Porphyrin dargestellt ist, wird geprägt durch das Auftreten zweier gut separierter Bandensysteme, die sich in ihrer Intensität meist deutlich unterscheiden. Im langwelligen Teil treten Übergänge geringer bis mittlerer Oszillatorstärke in Erscheinung, welche, einem Vorschlag von Platt folgend [199], Q-Banden genannt werden. Der kurzwellige Spektralbereich wird dominiert durch eine oder zwei Banden hoher Intensität, die meist nach ihrem Entdecker als *Soret*-Banden bezeichnet werden⁸. Die Lage dieser beiden Bandensysteme kann je nach der Größe des makrozyklischen Ringsystems sowie der Art und der Anordnung der Heteroatombrücken stark differieren, jedoch ist der allgemeine Spektrenhabitus bei den meisten der bekannten Porphyrinoide ähnlich. In einigen Fällen treten auf der kurzwelligen Seite des Soret-Bereiches weitere Banden auf. Beim Porphyrin werden diese mit N, L und M bezeichnet.

Erste Versuche einer Interpretation des Elektronenspektrums von Porphyrin wurden von Simpson im Rahmen des FEMO-Modells (Teilchen auf dem Kreis) sowie von Longuet-Higgins et. al. unter Verwendung eines LCAO-Ansatzes und der Hückel-Näherung unternommen. Das Spektrum konnte in beiden Fällen nur unvollständig wiedergegeben werden, da sich die Untersuchungen auf Eielektronenanregungen beschränkten. Rechnungen unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung wurden erstmals von Gouterman durchgeführt [201–205].

⁸In einigen Veröffentlichungen werden diese Banden auch gemäß der Nomenklatur des Perimetermodells (s. u.) als B-Banden bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit werden beide Bezeichnungen als Synonyme verwendet.

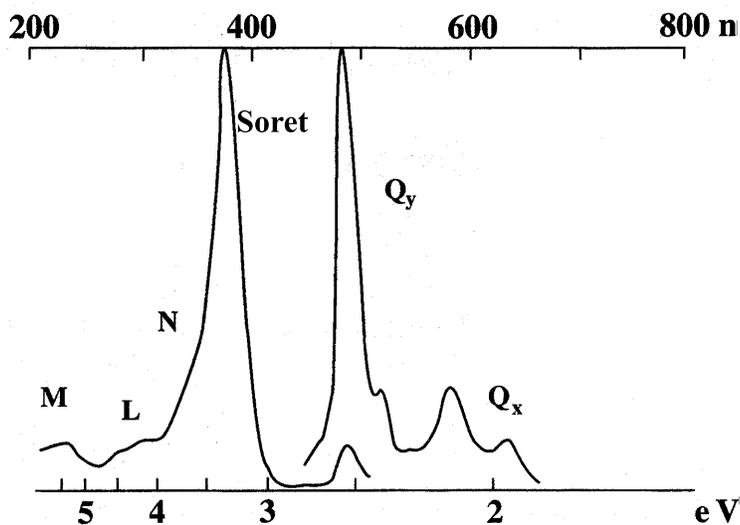


Abbildung 3.3: UV/Vis-Spektrum des Porphyrins als Beispiel für ein typisches Spektrum porphyrinoider Moleküle. Aus [200].

Bei Beschränkung des aktiven Raumes auf die vier Grenzorbitale HOMO, HOMO-1, LUMO und LUMO+1 („Vier-Orbital-Modell“) gelang es dabei, die wesentlichen Merkmale des Spektrums von Porphyrin und einigen Derivaten qualitativ richtig wiederzugeben. Als Grundlage der CI-Rechnung wurden von Gouterman Hückel-Molekülorbitale benutzt. Ein alternativer Ansatz, welcher von Michl vor allem zur Interpretation der MCD-Spektren der Porphyrinoide und anderer aromatischer Moleküle entwickelt wurde, verwendet als Basis der CI-Rechnung die Molekülorbitale des Perimetermodells [206–208]. Die diesem Modell zugrundeliegende Theorie soll an dieser Stelle kurz erläutert werden, da sie eine anschauliche Interpretation der Elektronenspektren porphyrinoider Moleküle ermöglicht und für die qualitative Diskussion der Spektren von Bedeutung ist. Für die quantitative Bestimmung der Anregungsenergien und der Übergangsmomente stehen heute wesentlich bessere theoretische Methoden zur Verfügung.

In seiner ursprünglichen, von Platt eingeführten Form, entspricht das Perimetermodell dem bereits oben erwähnten FEMO-Modell des Teilchens auf dem Kreis [209–211]. Als „Kreis“ bzw. Perimeter ist dabei das dem betrachteten aromatischen System zugrundeliegende $[n]$ -Annulen anzusehen, welches den Ausgangspunkt für eine weitere störungstheoretische Behandlung des tatsächlich vorliegenden Moleküls darstellt. In der wesentlich realistischeren Formulierung von Moffitt werden die Wellenfunktionen des Annulens nicht aus dem FEMO-Modell hergeleitet, sondern als Linearkombinationen von n an den Perimeteratomen zentrierten p_z -Atomorbitalen mit komplexen LCAO-Koeffizienten angesetzt [212, 213]. Da der Perimeter ein regelmäßiges Polygon darstellt, sind die Koeffizienten allein durch die Symmetrioperationen

der zugrundeliegenden Punktgruppe D_{nh} festgelegt. Für die Wellenfunktionen ergibt sich:

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\nu=0}^{n-1} \exp\{2\pi i k \nu / n\} \chi_{\nu} \quad \left(k = 0, \pm 1, \dots, \begin{cases} \frac{n}{2} \text{ wenn } n \text{ gerade} \\ \frac{n-1}{2} \text{ wenn } n \text{ ungerade} \end{cases} \right) \quad (3.76)$$

Aus diesem Ansatz resultieren n Molekülorbitale, die durch die Quantenzahl k charakterisiert werden, welche der Drehimpulsquantenzahl beim Modell des Teilchens auf dem Kreis entspricht. Ist n geradzahlig, so sind die beiden Orbitale mit niedrigster und höchster Quantenzahl reellwertig und nicht entartet, während alle übrigen Wellenfunktionen zweifach entartet und komplex sind. Bei ungeradzahligem n ist nur die Wellenfunktion mit $k = 0$ nicht entartet. Die MO-Energien steigen mit zunehmendem Absolutwert von k monoton an. Unter Anwendung der Hückel-Näherung können sie auf einfache Art berechnet werden:

$$\epsilon_{\pm k} = \alpha + 2 \cos(2\pi k / n) \beta \quad (3.77)$$

Hierbei stellen α und β die üblichen Hückel-Parameter für das Kohlenstoff-Atom dar. Die aus 3.77 resultierende Lage der Energieniveaus ist in Abbildung (3.4) am Beispiel des [16]Annulens dargestellt.

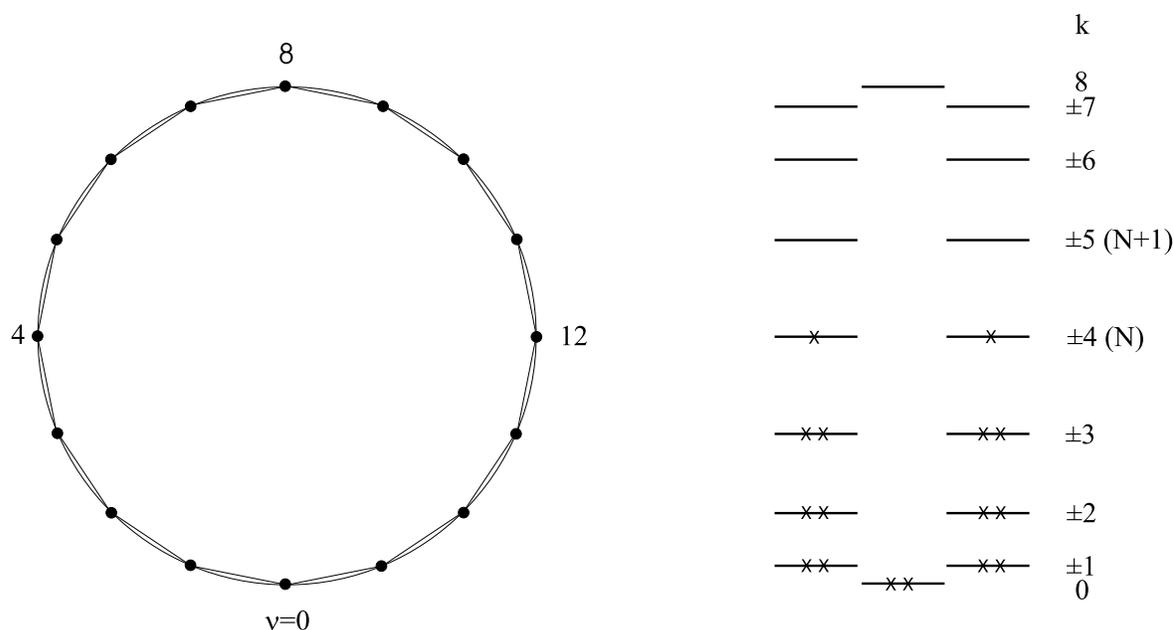


Abbildung 3.4: Das Perimetermodell am Beispiel des [16]Annulens. Links: Geometrie des Perimeters. Rechts: Energien der MOs.

Im Rahmen des Gouterman'schen Modells beschränkt man sich bei der Betrachtung der elektronischen Übergänge auf Anregungen zwischen den beiden höchsten besetzten und den beiden niedrigsten unbesetzten Orbitalen (Abbildung 3.5). Aus diesen Anregungen resultieren vier Konfigurationen ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$), die in der CI-Rechnung zu berücksichtigen sind. Für die

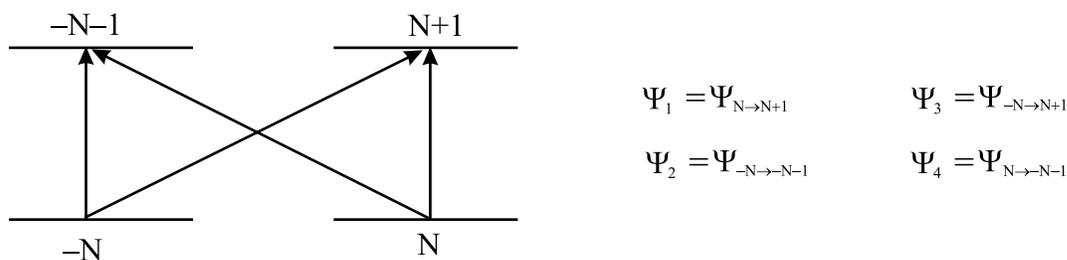


Abbildung 3.5: Angeregte Konfigurationen des Vier-Orbital-Modells.

Struktur der CI-Matrix ist es dabei von wesentlicher Bedeutung, ob alle Molekülorbitale des Annulens mit $k \leq N$ doppelt besetzt sind (ungeladener Perimeter), oder ob, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, das entartete HOMO-Paar nicht vollständig aufgefüllt ist (geladener Perimeter). Die Porphyrinoide werden im allgemeinen von einem geladenen Perimeter hergeleitet. In diesem Fall gehören die vier angeregten Konfigurationen zu zwei zweidimensionalen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{nh} , und zwar bei geradem n zu E_{1u} bzw. $E_{2N+1,u}$ und bei ungeradem n zu E'_1 bzw. E'_{2N+1} . Da es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen unterschiedlicher Symmetrie kommen kann, ist die CI-Matrix diagonal:

$$\begin{array}{cccc}
 & \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 & \Psi_4 \\
 \Psi_1 & \left(\begin{array}{cccc}
 E(B) & 0 & 0 & 0 \\
 0 & E(B) & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E(L) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E(L)
 \end{array} \right) & & & \\
 \Psi_2 & & & & \\
 \Psi_3 & & & & \\
 \Psi_4 & & & &
 \end{array} \quad (3.78)$$

Für den ungestörten Perimeter ergeben sich damit zwei doppelt entartete Zustände unterschiedlicher Energie, welche mit B und L bezeichnet werden⁹. Die energetische Aufspaltung der beiden Zustände läßt sich auf die Korrelationsenergie zurückführen, die bei den angeregten Konfigurationen mit höherem Gesamtdrehimpuls (Ψ_3 und Ψ_4), aus denen der L-Zustand hervorgeht, größer ist. Aus der Symmetrierauswahlregel folgt, daß vom Grundzustand aus nur der Übergang in den B-Zustand erlaubt ist, während das Übergangsmoment der L-Bande verschwindet. Dies ist die Entsprechung der Drehimpulsauswahlregel des FEMO-Modells, welche besagt, daß nur Übergänge mit $\Delta k = \pm 1$ erlaubt sind.

Vom ungestörten Perimeter gelangt man durch Einführung einer strukturellen Störung zu der interessierenden Verbindung. Je nach der Art und der Stärke der Störung wird dadurch die Entartung des HOMO- oder des LUMO-Paares oder beider aufgehoben. Im Fall der Porphyrinoide wird die Störung durch die Heteroatombrücken der Fünfring-Subsysteme verursacht

⁹Der L-Zustand des Perimetermodells darf nicht mit der L-Bande im Spektrum des Porphyrins verwechselt werden.

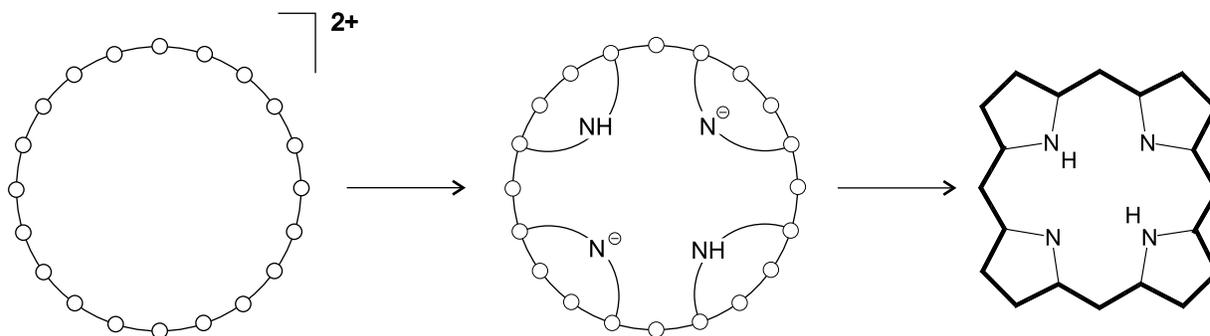


Abbildung 3.6: Entwicklung des Porphyrins aus dem [20]Annulen-Dikation.

(Abbildung 3.6). Der Störoperator kann in erster Näherung als eine Summe von gleichartigen Eielektronentermen geschrieben werden:

$$\hat{H}' = \sum_i \hat{h}'(i) \quad (3.79)$$

Für die CI-Matrix des Vier-Orbital-Modells ergibt sich dann der folgende Ausdruck:

$$\begin{pmatrix} E(B) & 0 & a^* & b^* \\ 0 & E(B) & b & a \\ a & b^* & E(L) & 0 \\ b & a^* & 0 & E(L) \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

Dabei sind die Matrixelemente a und b gegeben durch:

$$\begin{aligned} a &= \langle \Psi_3 | \hat{H}' | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}' | \Psi_4 \rangle = \langle \phi_{-N} | \hat{h}' | \phi_N \rangle \\ b &= \langle \Psi_4 | \hat{H}' | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}' | \Psi_3 \rangle = \langle \phi_{-N-1} | \hat{h}' | \phi_{N+1} \rangle \end{aligned} \quad (3.81)$$

Wird durch die Störung die Symmetrie des Moleküls hinreichend erniedrigt, so mischen die angeregten Zustände miteinander, und es kommt zu einer Aufspaltung der beiden entarteten Übergänge in vier Komponenten. Die beiden aus der Aufspaltung von B entstehenden Zustände lassen sich den Soret-Banden, die beiden aus L hervorgehenden Zustände den Q-Banden des Porphyrinoids zuordnen. Die Tatsache, daß die Soret-Banden ihren Ursprung in einem erlaubten Übergang des ungestörten Annulens haben, während die Q-Banden aus einem verbotenen Übergang hervorgehen, erklärt die Intensitätsunterschiede dieser beiden Bandensysteme.

Die in (3.81) definierten Außerdiagonalelemente der CI-Matrix sind komplexe Größen, die sich in der Form

$$a = |a| e^{i \arg a} \quad b = |b| e^{i \arg b} \quad (3.82)$$

schreiben lassen. Ihr Absolutwert ist gemäß

$$|a| = \frac{\Delta \text{HOMO}}{2} \quad |b| = \frac{\Delta \text{LUMO}}{2} \quad (3.83)$$

mit der durch die Störung verursachten energetischen Aufspaltung des HOMO- bzw. des LUMO-Paares verknüpft, während ihre Phase $\arg a$ bzw. $\arg b$ die Lage der Knotenebenen in den gestörten Molekülorbitalen wiedergibt. Für die Störungstheorie ist nur die relative Phase $\phi = \arg a - \arg b$ wichtig. Die absoluten Werte geben lediglich die Nummerierung der Perimeteratome wieder und sind nicht von Interesse.

Für die weiteren Betrachtungen ist es zweckmäßig, von den komplexen Wellenfunktionen Ψ_1 bis Ψ_4 zu reellwertigen Funktionen überzugehen. Setzt man diese gemäß

$$\begin{aligned} X &= (e^{-i\gamma}\Psi_1 + e^{i\gamma}\Psi_2) / \sqrt{2} \\ Y &= (e^{-i\gamma}\Psi_1 - e^{i\gamma}\Psi_2) / i\sqrt{2} \\ U &= (\Psi_3 + \Psi_4) / \sqrt{2} \\ V &= (\Psi_3 - \Psi_4) / i\sqrt{2} \end{aligned} \quad (3.84)$$

an, wobei $\gamma = (\arg a + \arg b)/2$ gilt, so erhält die CI-Matrix folgende Gestalt:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} & X & Y & U & V \\ X & \left(\begin{array}{cccc} E(B) & 0 & (|a| + |b|) \cos(\frac{\phi}{2}) & -(|a| + |b|) \sin(\frac{\phi}{2}) \\ 0 & E(B) & (|a| - |b|) \sin(\frac{\phi}{2}) & (|a| - |b|) \cos(\frac{\phi}{2}) \\ (|a| + |b|) \cos(\frac{\phi}{2}) & (|a| - |b|) \sin(\frac{\phi}{2}) & E(L) & 0 \\ -(|a| + |b|) \sin(\frac{\phi}{2}) & (|a| - |b|) \cos(\frac{\phi}{2}) & 0 & E(L) \end{array} \right) \end{array} \\ Y \\ U \\ V \end{array} \quad (3.85)$$

Die Frage, welche der angeregten Konfigurationen in Wechselwirkung treten können, ist durch die Symmetrie der Störung bestimmt. Weist das Molekül eine Symmetrieebene senkrecht zum Perimeter auf, so verhält sich je eine der Wellenfunktionen X und Y bzw. U und V symmetrisch und die andere antisymmetrisch bezüglich der Spiegelung an dieser Ebene. Da nur Zustände gleicher Symmetrie mischen können, verschwinden vier der acht Außerdiagonalelemente der CI-Matrix. In diesem Fall kann der Winkel ϕ nur die Werte 0 oder π annehmen, und das CI-Problem ist leicht lösbar.

Von besonderem Interesse sind die Übergangsmomente der B- und der L-Banden. Bezeichnet man die vier angeregten Zustände mit B_2 , B_1 , L_2 und L_1 , wobei $E(B_2) > E(B_1) > E(L_2) > E(L_1)$ gilt, so erhält man für die Beträge der Übergangsmomente (siehe [207]):

$$\begin{aligned} |\mathbf{M}(B_2)|^2 &= 2m^2 \cos^2 \alpha & |\mathbf{M}(L_2)|^2 &= 2m^2 \sin^2 \beta \\ |\mathbf{M}(B_1)|^2 &= 2m^2 \cos^2 \beta & |\mathbf{M}(L_1)|^2 &= 2m^2 \sin^2 \alpha \end{aligned} \quad (3.86)$$

mit

$$\tan 2\alpha = 2 \left(\frac{|a| + |b|}{E(B) - E(L)} \right) \quad \tan 2\beta = 2 \left(\frac{|a| - |b|}{E(B) - E(L)} \right) \quad (3.87)$$

Die Proportionalitätskonstante m^2 ist eine Funktion der Geometrie des Perimeters sowie der Quantenzahl N des höchsten besetzten Molekülorbitals. Gleichungen (3.86) und (3.87) zeigen, daß mit wachsendem Absolutwert von a und b , d.h. mit zunehmender Stärke der Störung, die Übergänge in die L-Zustände insgesamt an Intensität gewinnen, während die Übergänge in die B-Zustände gleichzeitig schwächer werden. Ein Anstieg des Intensitätsverhältnisses der Q-Banden relativ zu den Soret-Banden kann somit als ein Indiz für eine Zunahme der Störung durch die Heteroatombrücken angesehen werden. Das Intensitätsverhältnis der beiden Q- bzw. Soret-Banden untereinander ist durch die Größe der Aufspaltung des HOMO relativ zu der des LUMO bestimmt.

Einen Sonderfall stellen Moleküle dar, welche neben der Spiegelebene eine Achse mit einer Zähligkeit größer als zwei senkrecht zur Molekülebene besitzen. Hier bleibt entweder das HOMO oder das LUMO bei Einführung der Störung entartet, und die Übergänge in den B- und den L-Zustand spalten nicht auf. Gleichungen (3.86) und (3.87) lassen sich auch in diesem Fall anwenden, allerdings müssen die Intensitäten der beiden entarteten Übergänge addiert werden. Bei niedrig-symmetrischen Molekülen, welche keine Spiegelebene orthogonal zur Perimeterebene besitzen, können alle Außerdiagonalelemente der CI-Matrix von Null verschiedene Werte annehmen, und sowohl X als auch Y können mit U und V mischen. Die Berechnung der Übergangsmomente ist in diesem Fall wesentlich komplizierter. Auch hier gilt jedoch, daß eine Zunahme der Störung mit einem Anstieg des Intensitätsverhältnisses $I(Q)/I(\text{Soret})$ verbunden ist.

Die UV/Vis-Spektren des Porphyrins und einiger verwandter Verbindungen waren in jüngerer Zeit Gegenstand einer großen Zahl von Studien auf *ab-initio*- und DFT-Niveau¹⁰ [226–236]. Diese Untersuchungen bestätigen grundsätzlich die Interpretation des Spektrums, welche sich aus dem Gouterman'schen Modell ergibt. Es zeigt sich jedoch, daß der Konfigurationsraum dieses Modells zu klein gewählt ist. Insbesondere für die beiden B -Zustände sind Einelektronenanregungen unter Beteiligung von Molekülorbitalen außerhalb dieses Raumes von Bedeutung [225, 228, 229, 237]. Die Banden N , L und M des Porphyrins lassen sich Übergängen in höher angeregte Zustände zuordnen, die im Rahmen der Vier-Orbital-Näherung nicht erfaßt werden.

3.5 Excitonkopplung

Der Begriff des Excitons stammt ursprünglich aus der Festkörperphysik, wo er zur Charakterisierung eines nichtleitenden elektronisch angeregten Zustandes eines ideal-kristallinen Isolators oder Halbleiters verwendet wird [238]. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Atomen bzw. Molekülen, aus denen das Kristallgitter aufgebaut ist, bleibt nach einer elektronischen Anregung eines der Teilchen die Anregungsenergie nicht auf dieses beschränkt, sondern wird über einen Teil des Gitters oder sogar den gesamten Kristall delokalisiert. Diese delokalisierten

¹⁰Bezüglich semiempirischer Rechnungen siehe [214–225].

Exciton-Zustände besitzen andere Eigenschaften als die elektronisch angeregten Zustände der isolierten Atome bzw. Moleküle, was sich in veränderten Elektronenspektren bemerkbar macht. Während die Excitontheorie zunächst in Hinblick auf die Beschreibung angeregter Zustände in Molekülkristallen entwickelt wurde [239], konnte später gezeigt werden, daß diese Theorie auch die Grundlage für das Verständnis der Elektronenspektren von Molekülaggregaten bildet [113, 240, 241]. Die Bildung solcher Aggregate im Grundzustand oder in einem angeregten Zustand (Excimere) ist ein häufig beobachtetes Phänomen insbesondere bei Lösungen von Verbindungen mit aromatischen Chromophoren. Ein eng verwandtes Problem, welches ebenfalls mit dem gleichen Formalismus behandelt werden kann, ist die Interpretation der Elektronenspektren von Molekülen mit mehreren gleichartigen chromophoren Gruppen, die nicht durch Austauschwechselwirkungen miteinander gekoppelt sind.

Die Grundlage der folgenden Betrachtung ist ein Aggregat, welches aus N_{mol} identischen Molekülen (Monomeren) zusammengesetzt ist. In völlig gleichartiger Weise können auch multichromophore Verbindungen behandelt werden, wenn man sich die Moleküle des Aggregates durch die kovalent gebundenen Chromophore der untersuchten Verbindung ersetzt denkt. Der elektronische Hamiltonoperator eines solchen Systems kann in der Form

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_m \hat{H}_m^{(\text{el})} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})} \quad (3.88)$$

geschrieben werden, wobei \hat{H}_m den Hamiltonoperator des m -ten Teilsystems ohne Berücksichtigung der interelektronischen Wechselwirkung mit den anderen Molekülen, jedoch in Gegenwart des Kernpotentials des gesamten Aggregates darstellt. Aufgrund des unterschiedlichen Potentials, in dem sich die Elektronen bewegen, besitzt dieser Operator nicht die gleichen Eigenwerte und Eigenfunktionen wie der Hamiltonoperator des isolierten Moleküls in der Gasphase. Der Operator \hat{V}_{mn} , der die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen der Monomere m und n wiedergibt, ist definiert als

$$\hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})} = \sum_{j,k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{jk}|}, \quad (3.89)$$

wobei \mathbf{r}_{jk} der Abstandsvektor zweier Elektronen in den betrachteten Monomeren ist. Dieser Operator ist für die Excitonkopplung und den Energietransfer in Molekülaggregaten verantwortlich.

Für die weitere Analyse wird vorausgesetzt, daß die Eigenfunktionen von \hat{H}_m für alle interessierenden elektronischen Zustände bekannt sind, d.h., daß das Eigenwertproblem

$$\hat{H}_m^{(\text{el})}(R)\varphi_{ma}(r_m; R) = \epsilon_{ma}(R)\varphi_{ma}(r_m; R) \quad (3.90)$$

gelöst ist. Die elektronischen Zustände werden durch die nicht näher spezifizierte Quantenzahl a gekennzeichnet. $\varphi_{ma}(r_m; R)$ ist die Wellenfunktion des m -ten Moleküls, wenn sich dieses im

Zustand a befindet. Diese Funktion ist abhängig von den Elektronenkoordinaten des Moleküls (r_m) und allen Kernkoordinaten des Aggregates (R). Die Wellenfunktionen der Teilsysteme können verwendet werden, um eine Basis für die Entwicklung der Gesamtwellenfunktion des Aggregates zu erhalten¹¹. Dazu werden zunächst die Hartree-Produkte gebildet:

$$\Phi_{\{a\}}^{\text{HP}}(\{r_m\}; R) = \prod_{m=1}^{N_{\text{mol}}} \varphi_{ma}(r_m; R) \quad (3.91)$$

$\{a\}$ bezeichnet hierbei den kompletten Satz von elektronischen Quantenzahlen aller Moleküle, welcher den Zustand des Aggregates beschreibt. Aus den Hartree-Produkten können in ähnlicher Art wie bei der Berechnung einer Slater-Determinante durch Permutation der Indices von Elektronen, die an unterschiedlichen Molekülen lokalisiert sind, total antisymmetrische Wellenfunktionen gewonnen werden. Diese besitzen die Form

$$\Phi_{\{a\}}(\{r_m\}; R) = \frac{1}{\sqrt{N_p!}} \sum_{\text{perm}} (-1)^p \mathcal{P} [\Phi_{\{a\}}^{\text{HP}}(\{r_m\}; R)] , \quad (3.92)$$

wobei \mathcal{P} für den Permutationsoperator und N_p für die Zahl möglicher Permutationen steht. Die Antisymmetrisierung führt dazu, daß für jedes der Elektronenpaare neben einem Coulomb-Wechselwirkungsintegral, welches bereits bei Verwendung einer Hartree-Produkt-Basis gewonnen wird, mehrere Austauschintegrale in der Hamilton-Matrix des Aggregates auftreten [113]. Die Größe dieser Austauschintegrale hängt von der Überlappung der Wellenfunktionen zweier Teilsysteme ab, welche wiederum exponentiell mit dem intermolekularen Abstand abfällt. Bei den üblicherweise in Molekülaggregaten auftretenden Abständen liefern diese Terme in der Regel nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems und werden daher in erster Näherung vernachlässigt. Im Rahmen dieser Näherung stellen die Hartree-Produkt-Funktionen eine vollständige Basis dar

$$\mathbf{1} = \sum_{\{a\}} |\Phi_{\{a\}}^{\text{HP}}\rangle \langle \Phi_{\{a\}}^{\text{HP}}| , \quad (3.93)$$

und der Hamilton-Operator des Aggregates kann im Dichteoperator-Formalismus geschrieben werden als:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{ma} \epsilon_{ma} |\varphi_{ma}\rangle \langle \varphi_{ma}| + \frac{1}{2} \sum_{mn} \sum_{abcd} J_{mn}(a, b, c, d) |\varphi_{ma} \varphi_{nb}\rangle \langle \varphi_{md} \varphi_{nc}| , \quad (3.94)$$

Die Coulomb-Integrale $J_{mn}(a, b, c, d)$ sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} J_{mn}(a, b, c, d) &= \langle \varphi_{ma} \varphi_{nb} | \hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})} | \varphi_{nc} \varphi_{md} \rangle \\ &= \int \varphi_{ma}^*(r_m) \varphi_{nb}^*(r_n) \hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})}(r_m, r_n) \varphi_{nc}(r_n) \varphi_{md}(r_m) dr_m dr_n \end{aligned} \quad (3.95)$$

¹¹Im Rahmen der Exciton-Theorie werden nur Zustände betrachtet, bei denen alle Moleküle des Aggregates die gleiche Anzahl Elektronen besitzen, d.h. Charge-Transfer-Zustände werden vollständig vernachlässigt.

Die Terme der ersten Summe in Gleichung (3.94) geben die Energien der Hartree-Produkt-Wellenfunktionen wieder, während die Terme der zweiten Summe diese Funktionen miteinander koppeln. Durch diese Kopplung kommt es zu einer Aufspaltung entarteter Energieniveaus, die das wesentliche Charakteristikum des Eigenwertspektrums eines Aggregates darstellt.

Der Ansatz für die Gesamtwellenfunktion des Aggregates lautet:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\{a\}} C(\{a\}) |\Phi_{\{a\}}^{\text{HP}}\rangle \quad (3.96)$$

Verwendet man diesen Ansatz in der elektronischen Schrödinger-Gleichung, so ergibt sich nach Multiplikation mit $\langle \Phi_{\{b\}}^{\text{HP}} |$ ein Satz von Säkulargleichungen der Form

$$\sum_{\{a\}} C(\{a\}) \langle \Phi_{\{b\}}^{\text{HP}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Phi_{\{a\}}^{\text{HP}} \rangle - E \langle \Phi_{\{b\}}^{\text{HP}} | \Phi_{\{a\}}^{\text{HP}} \rangle = 0, \quad (3.97)$$

aus deren Lösung schließlich die Energieeigenwerte der elektronischen Zustände des Aggregates und die zugehörigen Wellenfunktionen gewonnen werden können.

Eine vollständige Lösung des obigen Eigenwertproblems ist schwierig, da alle elektronischen Zustände der Monomere bekannt sein müssen, was meistens nicht der Fall ist. In erster Näherung ist es jedoch oftmals ausreichend, die Moleküle als Zweiniveausysteme zu betrachten, die nur über den Grundzustand und einen angeregten Zustand verfügen. Diese beiden Zustände werden im folgenden mit den Indices g und e bezeichnet. Die Verwendung eines solchen Zweiniveaumodells, welches im wesentlichen einem störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung entspricht, ist möglich, wenn durch eine Anregung des Moleküls bei einer bestimmten Wellenlänge nur ein angeregter Zustand erreicht werden kann und wenn dieser weiterhin von den übrigen Zuständen energetisch deutlich separiert ist. Die im Rahmen dieses Modells erhaltenen Coulomb-Integrale können in vier Kategorien eingeteilt werden:

- | | | |
|-------|---|--|
| (I) | $J_{mn}(g, g, g, g), J_{mn}(e, e, e, e),$
$J_{mn}(g, e, e, g), J_{mn}(e, g, g, e)$ | Wechselwirkung zwischen Ladungen der Moleküle m und n . |
| (II) | $J_{mn}(e, g, g, g), J_{mn}(g, g, g, e),$
$J_{mn}(g, e, e, e), J_{mn}(e, e, e, g)$ | Wechselwirkung einer Ladung an m mit einem Übergang des Moleküls n . |
| (III) | $J_{mn}(e, g, e, g), J_{mn}(g, e, g, e)$ | resonante Wechselwirkung zwischen zwei Übergängen der Moleküle m und n . |
| (IV) | $J_{mn}(e, e, g, g), J_{mn}(g, g, e, e)$ | simultane Anregung bzw. Desaktivierung der Moleküle m und n . |

Die Integrale der Typen (II) und (IV) gehen auf nicht-resonante Wechselwirkungsprozesse zurück, bei denen die Energie nicht erhalten bleibt. Diese Terme können generell vernachlässigt

werden [113]. Die Integrale vom Typ (I) geben den auf der Elektron-Elektron-Abstoßung beruhenden Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen m und n wieder, wobei sich die Moleküle im Grundzustand oder im angeregten Zustand befinden können. Diese Terme stellen einen Beitrag zu den Diagonalelementen der Hamiltonmatrix dar. Sie können zu Verschiebungen der Energieniveaus führen, sind jedoch für die Excitonaufspaltung, welche durch die Außerdiagonalterme bestimmt ist, nicht von Bedeutung. In erster Näherung werden die Integrale vom Typ (I) daher ebenfalls vernachlässigt. Der für die Excitronkopplung relevante Energiebeitrag rührt von den Integralen des Typs (III) her, welche die resonante Wechselwirkung zwischen zwei entarteten Übergängen der Moleküle m und n wiedergeben. Unter Verwendung der Übergangsdichte $\rho_{meg}(r_m; R) = \varphi_{me}^*(r_m; R)\varphi_{mg}(r_m; R)$ können diese Integrale geschrieben werden als:

$$J_{mn}(e, g, e, g) = J_{mn}(g, e, g, e) = \int \rho_{meg}(r_m; R) \hat{V}_{mn}^{(el-el)} \rho_{neg}^*(r_n; R) dr_m dr_n = J_{mn} \quad (3.98)$$

Der bisher entwickelte Formalismus ist für eine beliebige Anzahl angeregter Moleküle im Aggregat gültig. Im allgemeinen interessiert aber nur der Fall, daß ursprünglich nur eines der Teilsysteme angeregt wurde, d.h. daß nur ein Exciton vorhanden ist („single exciton model“). Unter diesen Umständen besitzen die Wellenfunktionen des Grundzustandes und der angeregten Zustände die Form

$$|0\rangle = \prod_m |\varphi_{mg}\rangle \quad |m\rangle = |\varphi_{me}\rangle \prod_{n \neq m} |\varphi_{ng}\rangle, \quad (3.99)$$

und der Hamiltonoperator läßt sich in einen Anteil des Grundzustandes und einen Anteil der einfach angeregten Zustände aufspalten:

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_{el}^{(0)} + \hat{H}_{el}^{(1)} \quad (3.100)$$

mit

$$\hat{H}_{el}^{(0)} = E_0 |0\rangle\langle 0| \quad \hat{H}_{el}^{(1)} = \sum_m \epsilon_m |m\rangle\langle m| + \sum_{m n} J_{mn} (1 - \delta_{mn}) |m\rangle\langle n|. \quad (3.101)$$

Die Berechnung von J_{mn} erfolgt meistens im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung. Dazu wird zunächst der Wechselwirkungsoperator (3.89) in der Form

$$\hat{V}_{mn}^{(el-el)} = \sum_{jk} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_{mn} + \tilde{\mathbf{r}}_{jk}|} \quad \text{mit} \quad \tilde{\mathbf{r}}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k \quad (3.102)$$

geschrieben, wobei \mathbf{R}_{mn} den Abstand des Schwerpunktes der Moleküle m und n des Aggregates und \mathbf{r}_j bzw. \mathbf{r}_k die Abstände der Elektronen der beiden Moleküle von den jeweiligen Schwerpunkten bezeichnen. Der Quotient auf der rechten Seite der Gleichung wird nach Potenzen von $\tilde{\mathbf{r}}_{jk}$ entwickelt, wobei die Reihe hinter dem quadratischen Glied abgebrochen wird:

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_{mn} + \tilde{\mathbf{r}}_{jk}|} \approx \frac{1}{|\mathbf{R}_{mn}|} - \frac{\tilde{\mathbf{r}}_{jk} \cdot \mathbf{R}_{mn}}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} - \frac{|\tilde{\mathbf{r}}_{jk}|^2}{2|\mathbf{R}_{mn}|^3} + \frac{3(\tilde{\mathbf{r}}_{jk} \cdot \mathbf{R}_{mn})^2}{2|\mathbf{R}_{mn}|^5} \quad (3.103)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich wesentlich, wenn man bedenkt, daß nur Terme, die ein Produkt der Elektronenkoordinaten *beider* wechselwirkenden Moleküle ($\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k$) enthalten, bei der Berechnung der Coulomb-Integrale erhalten bleiben. Alle übrigen Terme verschwinden aufgrund der Orthogonalität der molekularen Zustandsfunktionen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich für den Wechselwirkungsoperator:

$$\hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})} = \sum_{jk} \frac{e^2 \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{R}_{mn} \mathbf{r}_j)(\mathbf{R}_{mn} \mathbf{r}_k)}{|\mathbf{R}_{mn}|^5} \quad (3.104)$$

Bei Verwendung des Dipoloperators $\hat{\boldsymbol{\mu}} = e \sum_i \mathbf{r}_i$ kann dieser Ausdruck umgeschrieben werden zu:

$$\hat{V}_{mn}^{(\text{el-el})} = \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_m \hat{\boldsymbol{\mu}}_n}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{R}_{mn} \hat{\boldsymbol{\mu}}_m)(\mathbf{R}_{mn} \hat{\boldsymbol{\mu}}_n)}{|\mathbf{R}_{mn}|^5}, \quad (3.105)$$

Für das Coulomb-Integral ergibt sich daraus:

$$J_{mn}(\mathbf{R}_{mn}) = \frac{|M_m| |M_n|}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} \underbrace{(\mathbf{n}_m \mathbf{n}_n - 3(\mathbf{e}_{mn} \mathbf{n}_m)(\mathbf{e}_{mn} \mathbf{n}_n))}_{\kappa}, \quad (3.106)$$

wobei \mathbf{n}_m und \mathbf{n}_n für Einheitsvektoren in Richtung der beiden Übergangsmomente und \mathbf{e}_{mn} für einen Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{R}_{mn} stehen. Die Größe der Excitronkopplung ist somit proportional zu den Übergangsmomenten der koppelnden Übergänge und umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes zwischen den Molekülen. Weiterhin besteht eine Abhängigkeit von der Orientierung der Moleküle relativ zueinander, die durch den Faktor κ ausgedrückt wird. Auf diesen Faktor wird weiter unten näher eingegangen.

Im verbleibenden Teil dieses Abschnitts wird die Excitronkopplung bei zwei wichtigen Sonderfällen molekularer Aggregate besprochen.

Das Moleküldimer

Das einfachste denkbare Aggregat ist das Moleküldimer. Die Kopplung führt hier zu einer Aufspaltung jedes angeregten Zustandes des Monomeren in zwei Excitonzustände, deren Wellenfunktionen bereits durch die Symmetrie des Systems vollständig festgelegt sind. Werden die beiden Monomere mit A und B bezeichnet, so lauten diese Funktionen in normierter Form:

$$\Phi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{Ae}, \varphi_{Bg}\rangle + |\varphi_{Ag}, \varphi_{Be}\rangle) \quad \Phi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{Ae}, \varphi_{Bg}\rangle - |\varphi_{Ag}, \varphi_{Be}\rangle) \quad (3.107)$$

Der Operator $\hat{H}^{(1)}$ des Dimers besitzt die Form:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)} = & \epsilon (|\varphi_{Ae}\rangle \langle \varphi_{Ae}| + |\varphi_{Be}\rangle \langle \varphi_{Be}|) \\ & + J_{AB} (|\varphi_{Ae}, \varphi_{Bg}\rangle \langle \varphi_{Ag}, \varphi_{Be}| + |\varphi_{Ag}, \varphi_{Be}\rangle \langle \varphi_{Ae}, \varphi_{Bg}|) \end{aligned} \quad (3.108)$$

Die Übergangsenergien der Exciton-Zustände Φ^+ und Φ^- können aus den Erwartungswerten dieses Operators gewonnen werden. Es ergibt sich:

$$E^+ = \epsilon + J_{AB} \quad E^- = \epsilon - J_{AB} \quad (3.109)$$

Die Definition des Coulomb-Integrals in der elektrischen Dipolnäherung wurde bereits in (3.106) angegeben. Berücksichtigt man, daß die Übergangsmomente der Monomere A und B gleich sind und ersetzt $|\mathbf{M}|^2$ durch die Oszillatorstärke, so läßt sich diese Gleichung umschreiben zu:

$$J_{AB}[\text{cm}^{-1}] = 1.070685 \times 10^{10} \frac{f \cdot \kappa}{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] |\mathbf{R}_{AB}[\text{Å}]^3} \quad (3.110)$$

$$\text{mit } \kappa = (\mathbf{n}_m \mathbf{n}_n - 3(\mathbf{e}_{mn} \mathbf{n}_m)(\mathbf{e}_{mn} \mathbf{n}_n))$$

$\tilde{\nu}$ steht hierbei für die Wellenzahl des betrachteten Überganges. Aus Gleichung (3.110) geht hervor, daß das Vorzeichen von J_{AB} ausschließlich durch die Größe κ bestimmt wird, da alle übrigen Faktoren des Produktes auf der rechten Seite stets positive Werte besitzen. Das Vorzeichen von J_{AB} wiederum legt gemäß Gleichung (3.109) fest, welcher der beiden Exciton-Übergänge der energiereichere und welche der energieärmere ist. Da der Faktor κ durch die Orientierung der beiden Monomere relativ zueinander bestimmt ist, ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Elektronenspektrum und der Molekülgeometrie eines Dimers. Diese soll im folgenden für die in Abbildung 3.7 dargestellten Beispiele typischer Geometrien von Dimeren erläutert werden.

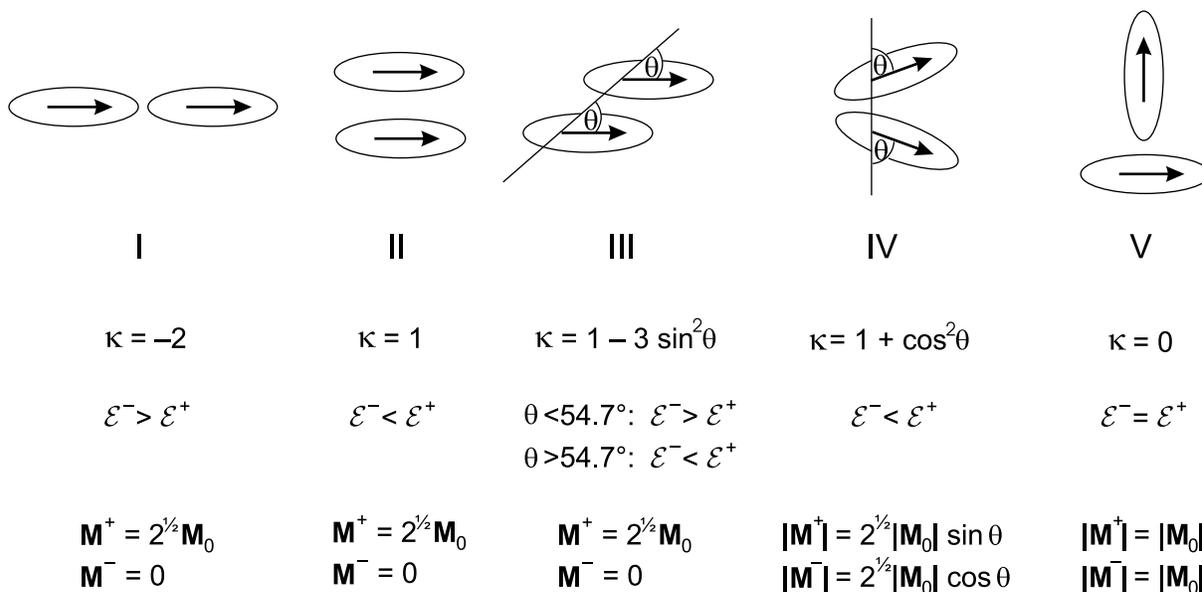


Abbildung 3.7: Excitonkopplung im Dimer für einige wichtige Molekülgeometrien. \mathbf{M}_0 steht für das Übergangsmoment des isolierten Monomers.

Sind die Übergangsmomente beider Moleküle parallel zueinander und parallel zum Abstandsvektor \mathbf{R}_{mn} ausgerichtet (Fall I) so liegt das Φ^- -Niveau über und das Φ^+ -Niveau

unter dem entsprechenden Zustand des Monomers. Der Übergang in den letztgenannten Exciton-Zustand besitzt die doppelte Oszillatorstärke des entsprechenden Monomer-Überganges, während der Übergang in den Φ^- -Zustand verboten ist. Für das Elektronenspektrum des Dimers läßt sich somit eine Rotverschiebung und eine Zunahme der Intensität gegenüber der entsprechenden Bande des Monomer-Spektrums erwarten¹². Aggregate, die solche Spektren zeigen, werden als J-Aggregate bezeichnet. Sind die Moleküle so angeordnet, daß die Übergangsmomente parallel zueinander und senkrecht zum Abstandsvektor \mathbf{R}_{mn} orientiert sind (Fall II), so kehrt sich die Abfolge der Exciton-Niveaus um, d.h. der Φ^+ -Zustand ist der energiereichere. Auch hier verdoppelt sich die Oszillatorstärke des Übergangs in diesen Zustand im Vergleich zum Monomer, während der Übergang in den Φ^- -Zustand verboten ist. Im Elektronenspektrum sollte in diesem Fall eine hypsochrome Verschiebung der Bande gegenüber dem Monomer-Spektrum bei gleichzeitiger Intensitätszunahme beobachtet werden. Aggregate dieser Art werden H-Aggregate genannt. Eine Geometrie, bei der die Übergangsvektoren beider Moleküle parallel zueinander aber weder orthogonal noch parallel zur Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte angeordnet sind (III) stellt einen intermediären Fall zwischen den I und II dar. Auch unter diesen Umständen ist nur der Übergang in den Φ^+ -Zustand erlaubt. Die Lage dieses Überganges ergibt sich aus dem Winkel, den die Übergangsmomente mit dem Vektor \mathbf{R}_{mn} einschließen (θ in Abbildung 3.7): Ist dieser größer als 54.7° , so wird der erlaubte Übergang relativ zur Monomer-Bande hypsochrom verschoben, andernfalls verlagert er sich bathochrom. Fall IV in Abbildung 3.7 zeigt ein Beispiel für ein Aggregat, bei dem die Übergangsmomente der Monomere nicht parallel liegen. Unter diesen Umständen sind beide Übergänge erlaubt, und es tritt demnach im Spektrum eine Aufspaltung der Monomer-Bande in zwei Exciton-Banden auf. Die in der Abbildung angegebenen Beziehungen für κ , $|\mathbf{M}^+|$ und $|\mathbf{M}^-|$ gelten nur für den Fall, daß die beiden Übergangsmomente und der Vektor \mathbf{R}_{mn} in einer Ebene liegen. Ein weiterer, für die Betrachtungen in Kapitel 9 wichtiger Sonderfall ist der, bei dem die Übergangsmomente der Monomere orthogonal angeordnet sind (V). Unter diesen Umständen wird keine Excitonaufspaltung beobachtet, vielmehr treten zwei enartete Übergänge gleicher Intensität auf.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß alle oben genannten Schlußfolgerungen nur für den Fall gelten, daß die Excitonkopplung den einzigen bedeutenden Beitrag zur Wechselwirkungsenergie innerhalb des Aggregates liefert. Mögliche Beiträge anderer Faktoren, wie z.B. des Austauscheffektes und der elektrostatischen Wechselwirkung, dürfen nicht aus den Augen verloren werden. Weiterhin ist zu bedenken, daß die Berechnung des Coulomb-Integrals auf der elektrischen Dipolnäherung beruht. Diese Näherung ist strenggenommen nur dann anwendbar, wenn der Abstand der Moleküle wesentlich größer ist als der Moleküldurchmesser. Für klei-

¹²Wenn die Übergangsmomente antiparallel ausgerichtet sind, so vertauschen Φ^+ und Φ^- die Rollen. Φ^- stellt unter diesen Umständen den energieärmeren Zustand dar, und der zugehörige Übergang besitzt die gesamte Intensität. Das Elektronenspektrum bleibt jedoch unverändert.

nerer Abstände müssen andere Modelle, wie z.B. die „distributed monopole“-Näherung [242], verwendet werden.

Die lineare Molekülkette

Ein weiterer relativ einfach zu behandelnder Sonderfall der Excitonkopplung ist der eines Aggregates, in welchem N Moleküle mit gleichbleibender Orientierung relativ zueinander in Form einer Kette angeordnet sind. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.8 skizziert. In erster Näherung muß in einem solchen Aggregat nur die Wechselwirkung zwischen direkt benachbarten Molekülen berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein Hamilton-Operator der Form:

$$\hat{H}_{\text{Kette}}^{(1)} = \sum_{m=1}^N \epsilon |m\rangle \langle m| + \sum_{m=1}^{N-1} J (|m+1\rangle \langle m| + |m\rangle \langle m+1|) \quad (3.111)$$

Die Wellenfunktion des Aggregates wird angesetzt als:

$$|\Psi_a\rangle = \sum_m C_a(m) |m\rangle \quad (3.112)$$

Durch Einsetzen in die elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{Kette}}^{(1)} |\Psi_a\rangle = \mathcal{E}_a |\Psi_a\rangle \quad (3.113)$$

und Vergleich der Koeffizienten von $|m\rangle$ auf der rechten und der linken Seite erhält man daraus die folgenden Säkulargleichungen:

$$(\mathcal{E}_a - \epsilon_0) C_a(m) = J [C_a(m+1) + C_a(m-1)] \quad m = 2, 3, \dots, N-1 \quad (3.114)$$

$$(\mathcal{E}_a - \epsilon_0) C_a(1) = J C_a(2) \quad (3.115)$$

$$(\mathcal{E}_a - \epsilon_0) C_a(N) = J C_a(N-1) \quad (3.116)$$

Die Lösung für dieses Gleichungssystem lautet

$$C_a(m) = C \sin m a, \quad (3.117)$$

wobei C und a zunächst noch unbestimmte Konstanten darstellen. Durch Einsetzen in die Gleichungen (3.114) bis (3.116) erhält man mit diesem Ansatz zwei Bedingungen, welche das Eigenwertspektrum des Operators $\hat{H}^{(1)}$ bestimmen:

$$\mathcal{E}_k = \epsilon_0 + 2J \cos a \quad (3.118)$$

und

$$a = \frac{\pi k}{N+1} \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.119)$$

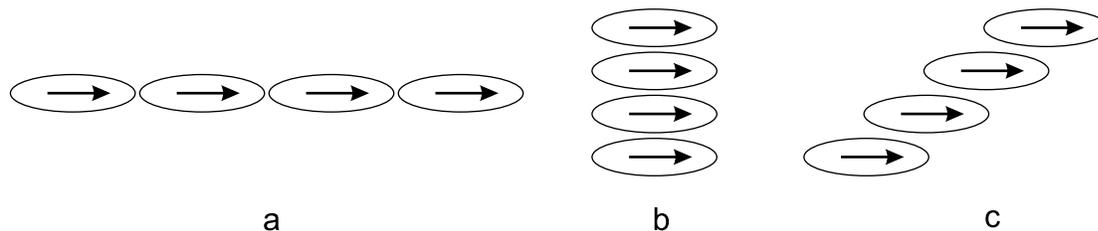


Abbildung 3.8: Beispiele für verschiedene mögliche Geometrien linearer Molekülketten.

Es ergeben sich somit genau N Excitonzustände, welche paarweise symmetrisch zum Nullniveau angeordnet sind¹³. Bei Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen entspricht das Nullniveau der Energie des angeregten Zustandes im isolierten Molekül.

Die Übergangsmomente für eine Anregung des Aggregates aus dem Grundzustand in den k -ten Excitonzustand können mittels der Wellenfunktionen (3.117) in einfacher Art berechnet werden. Nach Normierung dieser Funktionen¹⁴ erhält man:

$$\mathbf{M}_k = \sqrt{2/(N+1)} \mathbf{M}_0 \sum_{m=1}^N \sin \frac{\pi m k}{N+1} = \begin{cases} \mathbf{M}_0 \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cot \left[\frac{\pi k}{2(N+1)} \right], & \text{wenn } k \text{ ungerade} \\ 0, & \text{wenn } k \text{ gerade} \end{cases} \quad (3.120)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich ablesen, daß der Großteil der Intensität in einem Übergang, nämlich dem mit der Quantenzahl $k = 1$ konzentriert ist. Daneben besitzen das Molekültrimer und das Tetramer einen weiteren, schwach erlaubten Übergang, das Pentamer und das Hexamer zwei solcher Übergänge, etc. Die Anordnung der Exciton-Niveaus ist durch das Vorzeichen der Kopplungskonstante J bestimmt, welches sich in gleicher Art, wie beim Moleküldimer zur Geometrie des Aggregates in Beziehung setzen läßt. Ist J negativ, so tritt der intensivste Übergang ($k = 1$) relativ zur Anregungsenergie des isolierten Moleküls langwellig verschoben auf (J-Aggregate), andernfalls ist eine kurzwellige Verschiebung zu erwarten (H-Aggregate). Die aus der Excitonkopplung resultierende Aufspaltung der Energieniveaus ist in Abbildung 3.9 graphisch dargestellt. Dabei wurde angenommen, daß J ein positives Vorzeichen aufweist.

¹³Abgesehen von der Größe der Kopplungskonstante J ist das Eigenwertproblem der Molekülkette identisch mit dem eines linearen Polyens im Rahmen der Hückel-Näherung. Das Eigenwertspektrum und die Wellenfunktionen sind in beiden Fällen gleich.

¹⁴Aus der Normierungsbedingung ergibt sich, daß der Vorfaktor C in Gleichung (3.117) den Wert $\sqrt{2/(N+1)}$ besitzt.

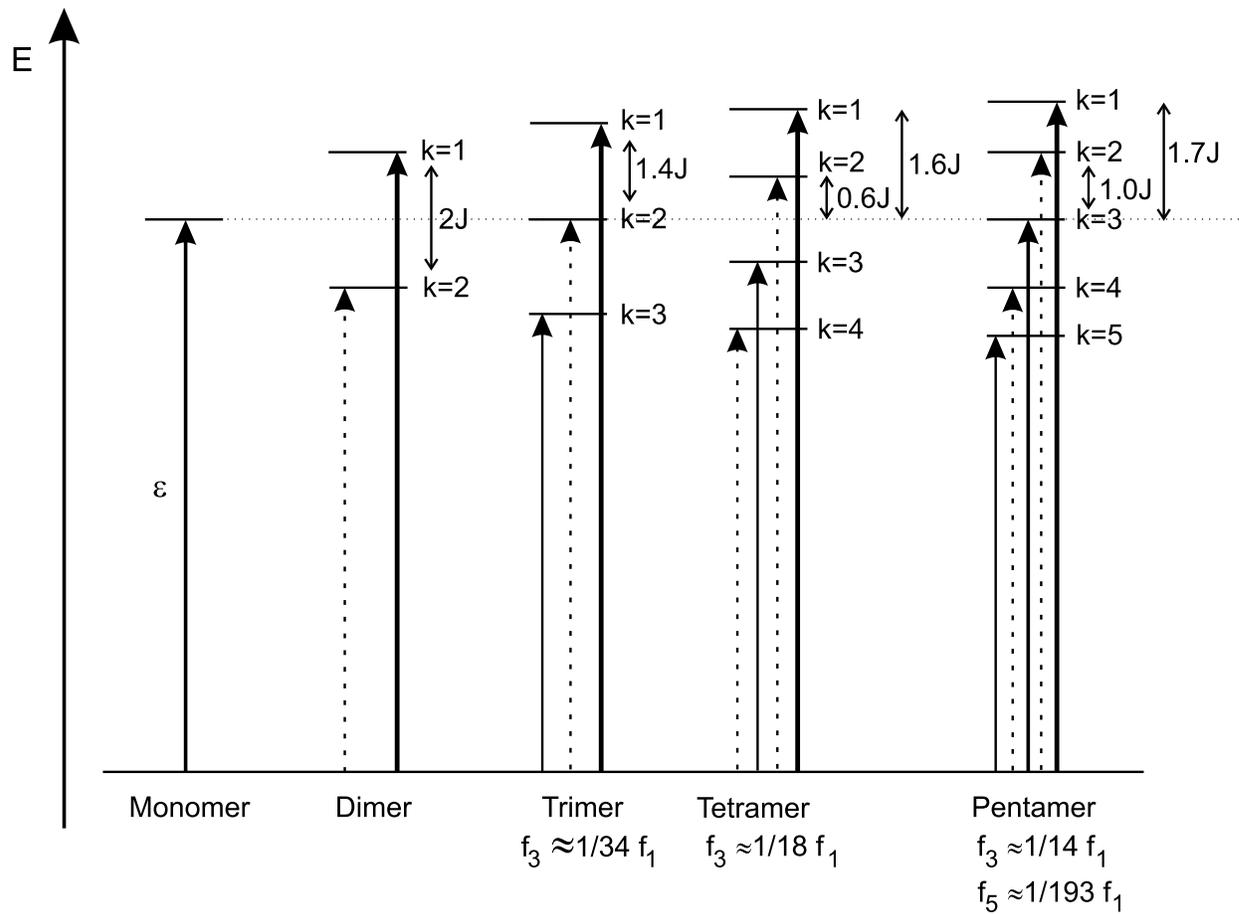


Abbildung 3.9: Excitonaufspaltung in einer linearen Kette mit $N = 1 \dots 5$ bei $J > 0$. Strichlierte Pfeile stellen verbotene Übergänge dar.

Kapitel 4

Experimentelle und Theoretische Arbeitsverfahren

4.1 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit untersuchten Porphyrinoide wurden im Arbeitskreis von *E. Vogel* synthetisiert und mittels Routineverfahren (NMR, Röntgen, IR) charakterisiert. Eine weitere Reinigung der Substanzen erwies sich in keinem Fall als nötig. Alle untersuchten Verbindungen sind nicht oxidationsempfindlich und können bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß über einen unbegrenzten Zeitraum gelagert werden.

Für die Messungen in Lösung wurde in der Regel zunächst eine Stammlösung von etwa 0.1 bis 0.5 mg des Porphyrinoids auf 10 ml des verwendeten Solvens hergestellt, welche anschließend soweit verdünnt wurde, wie es für die Aufnahme der Spektren nötig war. In den meisten Fällen wurde bei Absorptionsmessungen eine Lösung mit einer maximalen Absorbanz unterhalb eins verwendet, während bei Fluoreszenzmessungen der ϵ_{max} -Wert auf etwa 0.5 eingestellt wurde (10 mm Küvette). Solche Lösungen enthalten Konzentrationen der jeweiligen Porphyrinoide in der Größenordnung von 10^{-5} mol/l. Da einige der Substanzen sich in Lösung bei Lagerung über einen längeren Zeitraum zersetzen, wurden die Lösungen stets unmittelbar vor den Messungen frisch angesetzt.

Bei den Tieftemperatur-Messungen kamen folgende Solventien zum Einsatz:

- Ethanol, denaturiert mit 5% Isopropanol und 5% Methanol, für die Spektroskopie (Aldrich).
- 3-Methylpentan (3-MP) 99+% (Aldrich).
- 2-Methyl-Tetrahydrofuran (2-MTHF) 98%, zur Synthese (Merck), vor Verwendung über LiAlH_4 destilliert.
- ortho-Phosphorsäure 85%, p.a. Qualität (Merck).

Alle diese Lösungsmittel bilden bei Abkühlung auf 100 K klare Gläser, die spektroskopische Messungen ermöglichen. Bei Verwendung von ortho-Phosphorsäure zerspringt das Glas beim Abkühlen allerdings oftmals aufgrund thermischer Spannungen. Weitere Lösungsmittel, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden, waren:

- Wasser, demineralisiert, vor der Verwendung einmal destilliert.
- Dichlormethan 99.6%, für die Spektroskopie (Aldrich).
- Ameisensäure 98% (Merck).

Zum Ansäuern der Lösungen wurden verwendet:

- Trifluoressigsäure 99.8+%, für die Spektroskopie (Merck).
- Perchlorsäure, 70%ige wäßrige Lösung.

Da das Octaethylcorrol und das Tetra-*n*-propylisocorrol bereits durch Spuren von Säure protoniert werden, war es bei Messungen an diesen beiden Substanzen nötig, die eingesetzten Glasgeräte vor der Verwendung mit Ammoniak zu alkalisieren. In einigen Fällen wurde zusätzlich eine geringe Menge Ammoniak (ca. 1 μ l) direkt zur untersuchten Lösung zugesetzt. Die Lösungen des Tetraoxacorrols und des Tetraoxaisocorrols mußten durch Zusatz einer geringen Menge an Trifluoressigsäure stabilisiert werden, da diese Verbindungen in neutraler Lösung leicht hydrolysieren.

Die Argon-Matrix des Tetra-*n*-propylisocorrols (siehe Kapitel 5.3) wurde auf einem Saphir-Fenster in einem zweistufigen Helium-Kryostaten des Typs Leybold Heraeus RW2 erzeugt. Während der Abscheidung war der Kryostat mit einem Hochvakuum-Pumpstand verbunden, dessen Aufbau bereits mehrfach beschrieben wurde [193, 243]. Die Abscheidungsparameter waren:

- Druck vor der Abscheidung: 2.1×10^{-6} mbar.
- Druck während der Abscheidung: 7.0×10^{-6} mbar.
- Proben temperatur während der Abscheidung: 463 K.
- Temperatur des Fensters während der Abscheidung: 1.12 V Thermospannung entspr. 21 K.
- Abscheidungs dauer: ca. 20 min.

Nach der Abscheidung wurde der Kryostat vom Pumpstand getrennt und auf die Minimaltemperatur von 13 K heruntergekühlt und anschließend wurde die Messung durchgeführt.

Zur Dotierung der Polyethylenfolie mit Tetra-*n*-propylisocorrol (siehe Kapitel 5.3) wurde zunächst eine hochkonzentrierte Lösung der Substanz in Toluol angesetzt. In diese Lösung wurden mehrere kreisförmige Stücke Folie (high density PE) von etwa 2 cm Durchmesser etwa 10 Tage lang eingetaucht. Nach Abschluß des Dotierungsvorganges wurden die Folien mit Ethanol abgespült und in acht Lagen übereinander¹ in einer geeigneten Probenhalterung des bereits erwähnten Kryostaten befestigt². Nach Evakuierung wurde der Kryostat heruntergekühlt und die Messungen wurden durchgeführt. Temperaturen oberhalb der Minimaltemperatur konnten mittels der Gegenheizung des Kryostaten eingestellt werden.

4.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

4.2.1 Spektrometer und Probenhalterung

Der Großteil der UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren wurde an einem Spektrometer vom Typ *Shimadzu 2401 PC* gewonnen. Dieses Gerät erlaubt die Aufnahme von Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm. Für Messungen im Bereich oberhalb 900 nm stand darüberhinaus ein Spektrometer des Typs *Perkin Elmer Lambda 19* zur Verfügung. Die effektive Bandbreite des Spaltes wurde in der Regel auf 0.5 nm oder 1 nm eingestellt. Um eine gute Qualität der Spektren zu erreichen, wurde stets die niedrigste mögliche Scan-Geschwindigkeit gewählt. Während bei den Raumtemperatur-Messungen die Standard-Küvettenhalterungen der Geräte Verwendung fanden, kam in Messungen unterhalb Raumtemperatur eine von der Werkstatt des Instituts konstruierte Tieftemperatur-Probenhalterung zum Einsatz, mit der sich bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff eine Minimaltemperatur von 100 K erreichen läßt. Mittels einer Gegenheizung können aber auch höhere Temperaturen eingestellt werden. Vor der Aufnahme eines Spektrums wurde die Probe mindestens 30 min lang thermostatisiert. Die Tieftemperatur-Messungen wurden ausschließlich in 10 mm Suprasil-Küvetten durchgeführt, während bei Raumtemperatur-Messungen in einigen Fällen auch Küvetten mit 1 mm, 2 mm, 5 mm und 100 mm optischer Weglänge benötigt wurden.

Alle Lumineszenzmessungen wurden an einem Spektrometer des Typs *Perkin Elmer LS 50B* durchgeführt. Der Aufbau dieses Spektrometers ist in Abbildung A.1 des Anhangs dargestellt. Die technischen Details des Gerätes sind in [71] beschrieben. Neben dem serienmäßigen Photomultiplier (*EMI 9781B*), welcher Messungen von 200 bis ca. 630 nm erlaubt, stand ein Detektor des Typs *Hamamatsu R928* zur Verfügung, der es ermöglicht, den Detektionsbereich bis etwa 850 nm auszudehnen. Die Photomultiplier mußten vor der jeweiligen Messung von Hand gewechselt werden. Da die S_1 -Fluoreszenz aller untersuchten Substanzen etwa im Bereich von 500 bis 800 nm angesiedelt ist, wurde in den meisten Fällen der rotempfindliche Detektor ver-

¹Dies war nötig um eine genügend hohe Absorbanz zu erreichen.

²Da die Probe lichtempfindlich ist, muß eine langanhaltende Bestrahlung mit Tageslicht vermieden werden.

wendet. Lediglich bei der Untersuchung der anormalen Fluoreszenz der Oxacorrole und der Oxaporphyrine erwies sich der Einsatz des Standard-Photomultipliers aufgrund der höheren Empfindlichkeit im Bereich unterhalb 500 nm als vorteilhaft.

Die Aufnahme von Tieftemperatur-Fluoreszenzspektren erfolgte mittels einer im Haus konstruierten Probenhalterung, welche von außen über einen Kupferstab, der in flüssigen Stickstoff eintaucht, gekühlt wird (Abbildung A.2, Anhang). Die minimale Temperatur, die mit der Apparatur erreicht werden kann, liegt auch hier bei etwa 100 K. Höhere Temperaturen können mittels einer Gegenheizung eingestellt werden. Vor der Messung wird die Probe in einer gut verschlossenen 10 mm Fluoreszenzküvette in die Halterung gebracht, der Probenraum evakuiert, und anschließend auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Ist die Küvette nicht vollständig dicht, so kann dieses Verfahren nicht angewendet werden, da das Lösungsmittel bei Anlegen des Vakuums abdampft. In diesem Fall wird zunächst der Probenraum mitsamt der Küvette mit Stickstoff gespült und anschließend auf etwa 170 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur sind alle verwendeten Lösungsmittel hinreichend schwerflüchtig, so daß nunmehr die Apparatur gefahrlos evakuiert werden kann. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, Küvetten mit kleinen Rissen, die oftmals während der Tieftemperatur-Messungen entstehen, weiter zu verwenden. In ähnlicher Art kann auch bei der für die Absorptionsmessungen verwendeten Tieftemperatur-Apparatur vorgegangen werden. Die Phosphoreszenz-Messungen am Tetraoxacorrol wurden bei 77 K unter Verwendung des serienmässig von Perkin-Elmer gelieferten Tieftemperatur-Zubehörs gemessen. Der Vorteil dieser Apparatur liegt in der deutlich höheren Signalintensität, die es ermöglicht, die sehr schwache Phosphoreszenz zu detektieren. Allerdings ergaben sich einige technische Schwierigkeiten durch Kondensation von Wasser und CO₂ auf der Probenhalterung, die bislang nicht vollständig gelöst werden konnten.

Bei der Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde die effektive Bandbreite der Eintritts- und Austrittsspalte je nach der Intensität der Signale auf 5 nm oder 2.5 nm eingestellt. In vielen Fällen erwies es sich bei Aufnahme von Anregungsspektren als vorteilhaft, für den Eintrittsspalt eine kleinere Öffnung (2.5 nm) als für den Austrittsspalt (5 nm) zu verwenden, um eine gute Auflösung bei gleichzeitig ausreichender Signalintensität zu ermöglichen. Bei Emissionsspektren ist es unter Umständen günstig die umgekehrte Reihenfolge der Spaltbreiten zu verwenden. Da allerdings die Emissionsspektren im allgemeinen eine geringere Auflösung als die Anregungsspektren zeigen, ist eine Messung mit kleiner Spaltbreite hier oftmals nicht sinnvoll. Bei der Untersuchung der Phosphoreszenz war es nötig, eine effektive Bandbreite von 10 nm für beide Spalte zu verwenden. Weitere in den Phosphoreszenz-Messungen verwendete Geräteparameter waren:

- Verzögerungszeit („delay time“): 0.2 ms
- Integrationsdauer („gate time“): 30 ms
- Dauer des Zyklus („cycle time“): 40 ms

- Lichtpulse pro Zyklus („flash rate“): 1

Auch bei den Lumineszenz-Messungen wurden in der Regel möglichst geringe Scan-Geschwindigkeiten gewählt (10 nm/min oder 20 nm/min), um eine gute Qualität der Spekten zu gewährleisten. Zur Eliminierung von Streulicht höherer Ordnung kamen je nach Bedarf die zur Ausstattung des Spektrometers gehörenden Kantenfilter zum Einsatz. Für die Photoselektionsmessungen wurden die im Gerät vorhandenen Folien-Polarisatoren benutzt, die sich mittels der Computer-Steuerung in den Strahlengang schwenken lassen.

4.2.2 Auswertung der Messungen und mögliche Fehlerquellen

Da die Absorptionsmessungen bei Tieftemperatur ohne Referenzküvette durchgeführt wurden, mußte die Basislinie des reinen Lösungsmittels durch eine zweite Messung ermittelt und anschließend subtrahiert werden. Diese Korrektur funktionierte allerdings nicht immer vollständig, da vor allem im kurzwelligen Bereich die Basislinie in zwei unterschiedlichen Messungen deutlich verschieden sein kann. Dies beruht auf Unterschieden in der Lichtstreuung der Proben. In einigen Fällen wurde die Basislinie auch durch eine Gerade oder eine angefittete Funktion ersetzt. Eine Korrektur der Volumenkontraktion der Lösung war in keinem Fall möglich, weil keine ausreichenden Daten über die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Lösungsmittel zur Verfügung standen.

Bei der Auswertung von Fluoreszenzmessungen ist eine ganze Reihe von Korrekturen erforderlich. Zunächst ist hier das Streulicht zu nennen, welches immer dann beobachtet wird, wenn bei Aufnahme eines Anregungsspektrums der Primärmonochromator in die Nähe der Beobachtungswellenlänge, bzw. bei Aufnahme eines Emissionsspektrums der Sekundärmonochromator in den Bereich der Anregungswellenlänge kommt. Weiterhin werden – insbesondere bei kurzwelliger Anregung – in der Nähe des Streulicht-Peaks oftmals schwache Raman-Banden des Lösungsmittels beobachtet. Diese Artefakte ließen sich in den meisten Fällen eliminieren, indem die jeweilige Messung unter identischen Bedingungen mit reinem Lösungsmittel wiederholt wurde und die Streulicht- und Raman-Banden anschließend vom eigentlichen Spektrum subtrahiert wurden.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Erregerspektren müssen unter Berücksichtigung des wellenlängenabhängigen Intensitätsprofils des anregenden Lichtstrahls korrigiert werden. Das verwendete Spektrometer verfügt hierfür über einen zweiten Photomultiplier, auf den ein kleiner Teil des Lichtstrahls vor Eintritt in die Küvette umgelenkt wird. Die Korrektur geschieht automatisch durch die Software des Systems. Die Emissionsspektren müssen mit Hilfe von Eichmessungen bezüglich der Empfindlichkeit des Detektionssystems bei unterschiedlichen Wellenlängen korrigiert werden. Für den Standard-Detektor des Gerätes stand eine solche Eichkurve bereits zur Verfügung. Für den rotempfindlichen Detektor wurde sie im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung des Fluoreszenz-Standards N,N-Dimethylamino-*m*-nitrobenzol [197]

ermittelt.

Eine weitere Korrektur der Emissionsspektren wird nötig, wenn diese von der Wellenlängenskala auf die Wellenzahlskala umgerechnet werden. Für die Fluoreszenzintensität gilt dann [197]:

$$F(\tilde{\nu}) = \lambda^2 \cdot F(\lambda) \quad (4.1)$$

Die Notwendigkeit dieser Korrektur beruht darauf, daß ein bestimmtes Wellenlängenintervall, dessen integrierte Intensität einem Meßpunkt des Spektrums entspricht, nicht linear auf das entsprechende Intervall der Wellenzahlskala abgebildet wird.

Bei den Messungen mit Polarisator muß außerdem die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektionssystems für Strahlung, welche in der Ebene des experimentellen Aufbaus oder aber senkrecht zu dieser polarisiert ist, berücksichtigt werden. Bezeichnen S_V und S_H diese unterschiedlichen Empfindlichkeiten, so kann für die beobachtete Fluoreszenzintensität bei paralleler bzw. orthogonaler Polarisatorstellung (F_{VV} bzw. F_{VH}) geschrieben werden:

$$F_{VV} = k \cdot S_V \cdot F_{\parallel} \quad F_{VH} = k \cdot S_H \cdot F_{\perp} \quad (4.2)$$

Hierbei stehen F_{\parallel} und F_{\perp} für die Intensität der von der Probe emittierten Strahlung mit einer Polarisationsrichtung parallel bzw. orthogonal relativ zur Polarisation der einfallenden Strahlung. k ist ein konstanter Faktor, der den Bruchteil der Strahlung, welcher zum Monochromator gelangt, wiedergibt. Zur Korrektur der Polarisationspektren wird üblicherweise ein Faktor G verwendet, der definiert ist als:

$$G = S_V/S_H \quad (4.3)$$

Dieser Faktor läßt sich berechnen, wenn zwei zusätzliche Messungen durchgeführt werden, bei denen der Primärpolarisator horizontal und der Sekundärpolarisator einmal vertikal und beim anderen Mal horizontal zur Ebene des Gerätes orientiert ist. Da in beiden Fällen die Polarisatoren relativ zueinander senkrecht ausgerichtet sind, gilt:

$$F_{HV} = k \cdot S_V \cdot F_{\perp} \quad F_{HH} = k \cdot S_H \cdot F_{\perp}, \quad (4.4)$$

Damit erhält man für G :

$$G = \frac{F_{HV}}{F_{HH}} \quad (4.5)$$

Nach der Bestimmung von G kann die Anisotropie der Probe wie folgt berechnet werden:

$$R = \frac{F_{VV} - GF_{VH}}{F_{VV} + 2GF_{VH}} \quad (4.6)$$

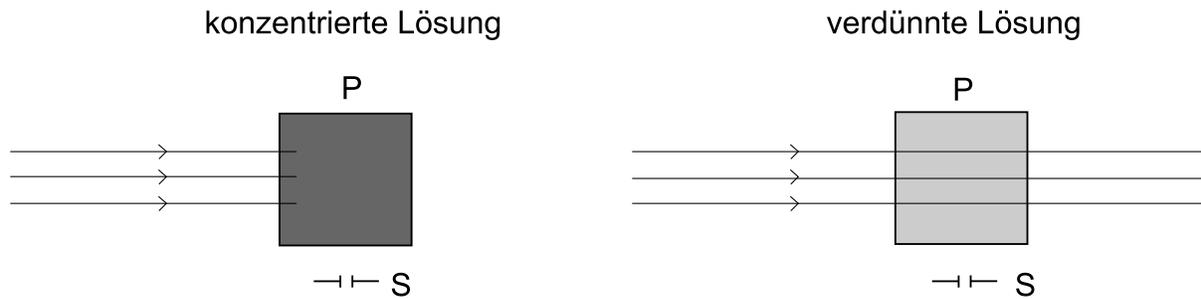


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des *inner filter* Effektes. P = Probe, S = Austrittsspalt.

Der Faktor G wird ausschließlich durch die Charakteristik des Sekundärmonochromators bestimmt³. Aus diesem Grund genügt es im Fall von Anregungsspektren, bei denen die Beobachtungswellenlänge konstant bleibt, eine Messung von F_{HV} und F_{HH} bei einer festen Wellenlänge durchzuführen. Für die Korrektur von Emissionsmessungen müssen dagegen die vollständigen Spektren aufgenommen werden.

Ein Problem, mit dem prinzipiell alle Lumineszenzmessungen mehr oder weniger stark behaftet sind, ist der sogenannte *inner filter* Effekt (siehe Abbildung 4.1). Dieser Effekt beruht darauf, daß durch die Absorption der Probe der Lichtstrahl beim Durchtritt geschwächt wird, wobei selektiv diejenigen Wellenlängen herausgefiltert werden, bei denen die Absorbanz hoch ist. Am Mittelpunkt der Küvette, wo die Lumineszenz beobachtet wird, steht bei Wellenlängen im Bereich intensiver Absorptionsbanden eine geringere Lichtintensität für die Anregung der Moleküle zur Verfügung als im Bereich schwacher Banden. Aus diesem Grund werden intensive Absorptionsbanden in den Anregungsspektren generell mit zu niedriger Intensität dargestellt und die Spektren erscheinen im Vergleich zu den Absorptionmessungen verzerrt. Der Effekt ist stark von der Konzentration der Probe abhängig und kann im Extremfall zum Auftreten von Artefakt-Banden im Anregungsspektrum führen. Ein analoges Phänomen tritt in Emissionsmessungen auf, wenn die Absorptions- und Emissionsbanden eines Moleküls stark überlappen. In diesem Fall kann es zur Reabsorption emittierter Photonen kommen, wodurch ein Teil des Emissionsspektrums herausgefiltert wird. Die einzige Möglichkeit zur Verringerung des *inner filter* Effektes besteht darin, die untersuchte Lösung zu verdünnen. Um ihn nahezu vollständig zu eliminieren, wird empfohlen, die Konzentration so einzustellen, daß die Absorbanz am Absorptionsmaximum unterhalb 0.05 liegt [197]. Dies ließ sich allerdings bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht realisieren, da die Fluoreszenzintensität unter diesen Bedingungen zu gering war. Die im experimentellen Teil der Arbeit dargestellten Anregungsspektren sind daher in einem gewissen Maße durch den *inner filter* Effekt verzerrt, wie sich aus dem Vergleich mit den Absorptionsspektren erkennen läßt. Bei den Emissionsmessungen spielte der Effekt keine Rolle. Für die Photoselektionsmessungen ist er ebenfalls nicht

³In erster Linie ist die Position des Monochromators relativ zum Spalt von Bedeutung. Es besteht jedoch auch eine schwache Abhängigkeit von der Spaltbreite. Generell sollten alle Geräteparameter bei der Messung von F_{VV} , F_{VH} , F_{HV} und F_{HH} identisch sein.

von Bedeutung, da er unabhängig von der Polarisierung des Lichtes ist und die Anisotropie der Spektralbanden nicht beeinflusst.

4.3 Durchführung der Quantenchemischen Rechnungen

Alle in dieser Arbeit vorgestellten quantenchemischen Rechnungen wurden auf Hochleistungsrechnern des *Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln* (ZAIK/RRZK) durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen auf DFT- oder MP2-Niveau wurde das Programmpaket GAUSSIAN 98 [244] verwendet. Dabei kamen hauptsächlich das B3LYP-Funktional sowie der 6-31G(d,p)-Basissatz bzw. der cc-pVTZ-Basissatz zum Einsatz. In einigen Fällen wurden zusätzlich auch Optimierungen mit anderen Dichtefunktionalen durchgeführt, die jedoch im Vergleich zu den B3LYP-Rechnungen nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen führten. Die Optimierung erfolgte in der Regel mittels des in GAUSSIAN als Standard vorgesehenen Berny-Algorithmus. Lediglich bei Molekülen mit Alkylsubstituenten erwies es sich als vorteilhaft, den GDIIS-Algorithmus von Pulay et. al. [245] zu verwenden, da dieser eine schnellere Konvergenz bei flachen Energieminima ermöglicht. In einigen Fällen wurde im Anschluß an die Optimierung das Kraftfeld berechnet, und zwar stets auf analytischem Wege. Die CPU-Zeiten für die Optimierungen lagen je nach Größe des untersuchten Moleküls sowie des Basissatzes zwischen einigen Stunden und einigen Wochen.

Die TD-DFRT-Rechnungen wurden ebenfalls unter GAUSSIAN 98 ausgeführt. Dabei kam wiederum in der Regel das B3LYP-Funktional mit 6-31G(d,p)- oder cc-pVTZ-Basis zum Einsatz. Rechnungen mit anderen Funktionalen wurden in einigen Fällen versucht, erbrachten jedoch keine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die für eine Rechnung benötigten CPU-Zeiten variierten sehr stark in Abhängigkeit von der Größe des Moleküls und des Basissatzes und der Zahl der berechneten Zustände. Als Beispiel sei hier das Corrol genannt (23 Schweratome, 14 Wasserstoff-Atome), bei dem die Berechnung von 30 angeregten Zuständen mit der 6-31G(d,p)-Basis innerhalb von 21 Stunden beendet war. Rechnungen mit cc-pVTZ-Basis benötigten dagegen einige Wochen an Rechenzeit.

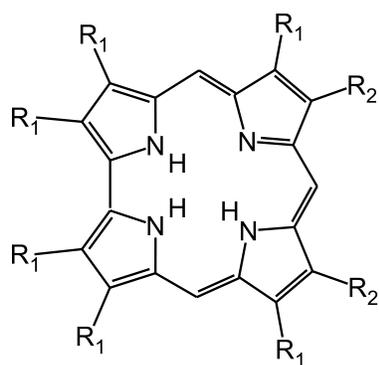
Der Großteil der INDO/S-CI-Rechnungen wurde mittels eines am hiesigen Institut entwickelten Programmpaketes berechnet [192, 246]. Dieses ermöglicht CISD-Rechnungen angeregter Zustände unter Verwendung des CNDO/S- oder des INDO/S-Modells und verschiedener Parametrisierungen. Da mit den vorhandenen Parametern oftmals keine zufriedenstellende Wiedergabe der Elektronenspektren erreicht wurde, wurden diese durch die von Zerner et. al. empfohlenen Werte ersetzt [165]. Damit konnte eine wesentliche Verbesserung der theoretischen Ergebnisse erzielt werden. Zur Berechnung der γ -Integrale wurde in allen Fällen die modifizierte Mataga-Formel (siehe Kapitel 2.4) verwendet. Im CI-Teil der Rechnung wurden 2000 energiereichere einfach bzw. doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigt. Der aktive Raum umfaßte die 50 energiereichsten besetzten und die 50 energieärmsten unbesetzten Molekülorbitale.

Da die gegenwärtige Implementierung des INDO/S-CISD-Programmes keine Rechnungen mit d-Orbitalen ermöglicht und das Programm somit für Übergangsmetallverbindungen ungeeignet ist, mußte für die Berechnung der Elektronenspektren von 10,10-Dimethylcorrolatonickel(II) und Spirodicorrolato-dinickel(II) (siehe Kapitel 9) auf die in GAUSSIAN 98 implementierte INDO/S-Variante zurückgegriffen werden. Diese erlaubt ausschließlich CIS-Rechnungen, d.h. zweifach angeregte Konfigurationen werden nicht berücksichtigt. Auch in diesem Fall wurde die Parametrisierung von Zerner verwendet.

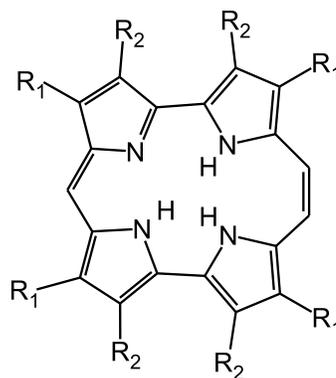
Kapitel 5

Corrol und Isocorrol

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Molekülstruktur und den Elektronenspektren der beiden kontrahierten Porphyrine Corrol und Isocorrol. Während die jeweiligen Stammsysteme **1** bzw. **4** bislang noch nicht bekannt sind, konnten im Laufe der letzten Jahre etliche alkylsubstituierte Derivate dargestellt werden [247–251], von denen für die spektroskopische Untersuchung das Octaethylcorrol (**2**) und das Tetra-*n*-propylisocorrol (**5**) zur Verfügung standen. Die an diesen substituierten Verbindungen gewonnenen spektroskopischen Ergebnisse lassen sich wahrscheinlich weitgehend auf die Stammverbindungen **1** bzw. **4** übertragen, da Alkylgruppen an den Pyrrolringen im allgemeinen nur einen geringen Einfluß auf die Elektronenspektren von Porphyrinoiden haben (siehe z.B. [69]).



- 1** R₁ = R₂ = H
- 2** R₁ = R₂ = Et
- 3** R₁ = Me, R₂ = Et



- 4** R₁ = R₂ = H
- 5** R₁ = *n*-Pr, R₂ = H
- 6** R₁ = R₂ = Et

Ein Aspekt, der im Zusammenhang mit der Spektroskopie der freien Basen des Corrols und des Isocorrols besondere Beachtung verdient, ist die NH-Tautomerie dieser Verbindungen. Beide Moleküle besitzen drei Iminowasserstoffatome in der zentralen Kavität, für die grundsätzlich vier verschiedene Anordnungen möglich sind (Abbildung 5.1). Aufgrund der Symmetrie

der zugrundeliegenden Makrozyklen können jedoch nur die Tautomere A und B unterschieden werden, während die Paare A und A' bzw. B und B' jeweils äquivalent sind, insofern es nicht zu einer Störung durch intermolekulare Wechselwirkungen kommt. Die NH-Tautomerie der beiden Verbindungen war Gegenstand mehrerer NMR-spektroskopischer Untersuchungen im Arbeitskreis von *E. Vogel*, deren Ergebnisse im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Octaethylcorrols [250] geht hervor, daß die drei Protonen der Kavität bei Raumtemperatur magnetisch äquivalent sind und somit ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen allen vier möglichen Positionen stattfindet. Bei einer Abkühlung der Probe auf 226 K kann dieser Protonenaustausch soweit verlangsamt werden, daß die drei Iminoprotonen NMR-spektroskopisch unterscheidbar werden, was sich in einer Aufspaltung des NH-Signals in drei Singulets mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1 bemerkbar macht. Eine detaillierte Untersuchung der in den ^1H -NMR-Spektren beobachteten temperaturabhängigen Prozesse wird in Abschnitt 5.3.2 vorgenommen. Aus den in ^{13}C -NMR-Spektren beobachteten chemischen Verschiebungen wurde abgeleitet, daß in Lösung Tautomer A entweder ausschließlich oder zumindest in deutlichem Überschuß vorliegt, eine Schlußfolgerung, die auch durch die Analyse der Linienbreiten bestätigt wurde. Dieses Tautomer sollte somit die thermodynamisch stabilere Form darstellen. NMR-Signale des Tautomers B wurden bislang in keiner der Messungen detektiert. Ein indirekter Hinweis auf dessen Existenz ergibt sich jedoch aus der Tatsache, daß der bei hohen Temperaturen beobachtete Protonenaustausch, insofern er intramolekular verläuft, nur unter Beteiligung beider tautomerer Formen möglich ist.

Im Fall des Tetra-*n*-propylisocorrols [249, 251] wurde, bedingt durch eine starke Linienverbreiterung, bei Raumtemperatur zunächst nur das NMR-Signal eines Iminoprotons beobachtet. Erst bei Kühlung auf 183 K wurden zwei Singulets mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 sichtbar, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen der in Abbildung 5.1 mit A bezeichneten tautomeren Form zuordnen ließen. Diese Zuordnung konnte anhand von ^{13}C -NMR-Messungen bestätigt werden. Aus der Anzahl der NMR-Signale in den ^1H - und ^{13}C -Spektren ergibt sich, daß das Molekül effektive C_{2v} -Symmetrie besitzt und daß somit ein Protonentransfer zwischen A und A' stattfindet, der auch bei 183 K nicht eingefroren ist. Wie beim Octaethylcorrol wurden auch hier bei keiner der Meßtemperaturen NMR-Signale der Iminoprotonen des Tautomers B beobachtet. In Anbetracht der auch bei Tieftemperatur noch sehr großen Linienbreite ist es jedoch durchaus möglich, daß diese von den Resonanzsignalen der Majoritätsform A überdeckt werden, oder daß sie aufgrund zu geringer Intensität bislang nicht detektiert werden konnten.

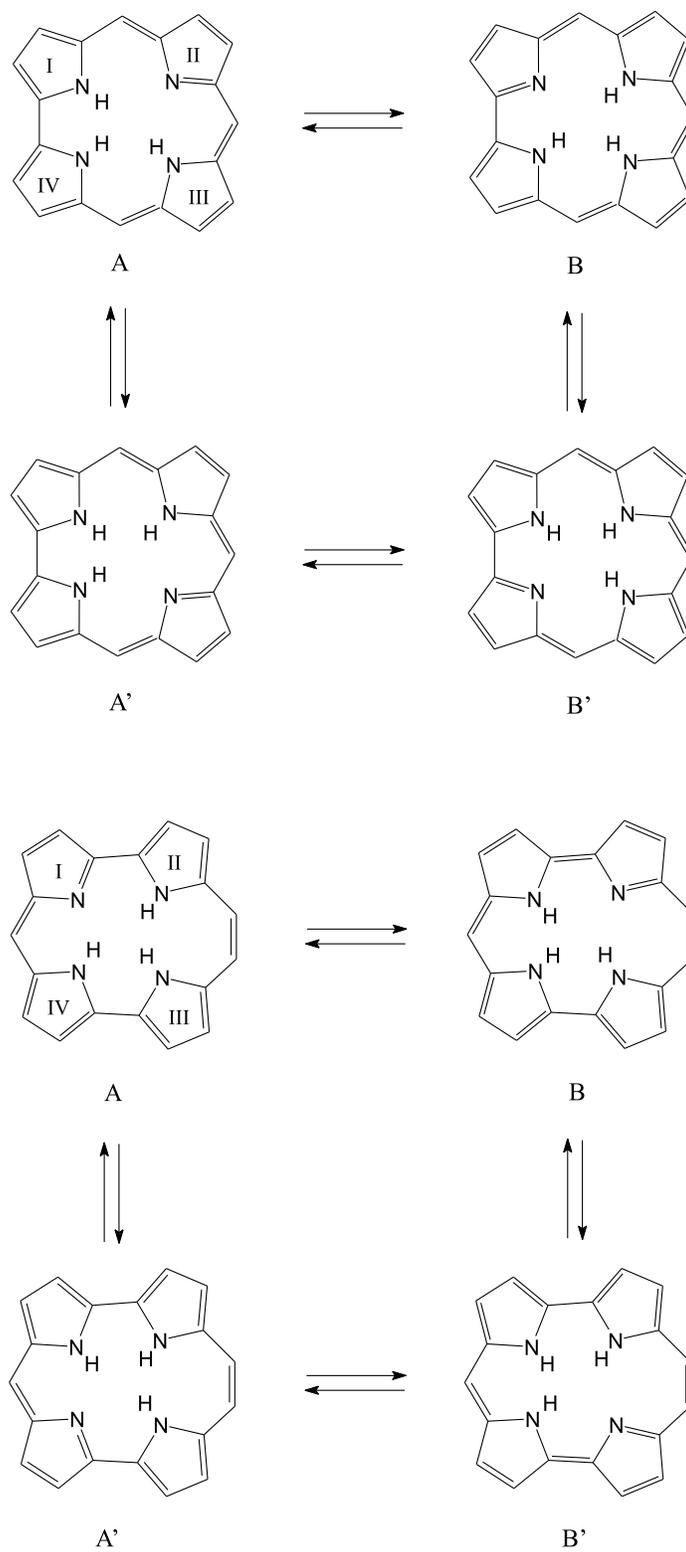


Abbildung 5.1: Tautomere des Corrols (oben) und des Isocorrols (unten).

5.1 Molekülstruktur

Für je eines der Alkylderivate des Corrols und des Isocorrols, nämlich das 8,12-Diethyl-2,3,7,13,17,18-hexamethylcorrol (**3**) und das 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylisocorrol (**6**), liegen Röntgenstrukturanalysen vor ([252] bzw. [248]). In beiden Fällen wurden im Gegensatz zu den Stammverbindungen Porphyrin bzw. Porphycen nichtplanare Strukturen gefunden, ein Effekt, der auf die nichtbindenden Wechselwirkungen der Iminoprotonen in der zentralen N_4 -Kavität zurückgeführt werden kann. Die Notwendigkeit drei Wasserstoffatome in einer im Vergleich zu den nicht-kontrahierten Systemen verkleinerten Kavität unterzubringen führt hier zu einer sterischen Überfrachtung, die durch das Herausdrehen eines oder mehrerer Pyrrol-Ringe aus der mittleren Molekülebene reduziert wird. Beide Moleküle weisen gemäß der Röntgenstrukturanalyse asymmetrische Geometrien auf, mit deutlich unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln in den beiden aus den Ringen I und II bzw. III und IV gebildeten Molekülhälften.

Nur im Fall von **6** konnten die Positionen der drei inneren Wasserstoffatome bestimmt werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß im Festkörper – wie auch in Lösung (s.o.) – Tautomer A vorliegt. Bei **3** konnten die Iminowasserstoffatome nicht eindeutig den Pyrrolringen zugeordnet werden. Die Elektronendichte zeigte hier innerhalb der Kavität vier den Stickstoffatomen benachbarte, nahezu gleich große Maxima, was die Autoren der Röntgenstrukturuntersuchung auf eine statistische oder dynamische Fehlordnung der Imino-Wasserstoffatome in der Kavität zurückführten. Diese Hypothese läßt sich allerdings nicht mit der beobachteten Asymmetrie des makrozyklischen Ringgerüsts vereinbaren, da bei einer solchen Fehlordnung der Moleküle aufgrund der räumlichen bzw. zeitlichen Mittelung eine C_{2v} -Symmetrie des Gerüsts gefunden werden sollte. Eine andere mögliche Erklärung könnte in experimentellen Problemen liegen. Die Bestimmung der Position von Wasserstoffatomen durch die Röntgenstrukturanalyse ist aufgrund des geringen Atomformfaktors des H-Atoms stets mit Schwierigkeiten verbunden. So wurde z.B. auch für das Porphyrin zunächst eine statistische Fehlordnung der Iminowasserstoffatome postuliert [253], während in einer späteren, verfeinerten Untersuchung eine eindeutige Zuordnung zu zwei Pyrrolringen vorgenommen werden konnte [254].

Im Bereich der theoretischen Chemie existieren neben einigen PPP-Untersuchungen älteren Datums [255, 256] bislang zwei Studien auf DFT-Niveau, die sich mit den Strukturen und den relativen Energien kontrahierter Porphyrine befassen. *Ghosh et al.* [257] verwendeten ein lokales Dichtefunktional-Verfahren mit DZP-Basisatz zur Geometrieoptimierung und beschränkten die Rechnungen auf planare, C_s -symmetrische Molekülstrukturen. In Anbetracht der experimentellen Ergebnisse erscheint es fraglich, ob diese Symmetrierestriktion im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist. Die berechneten Geometrien weisen extrem kurze nichtbindende Abstände der Iminoprotonen in der Kavität auf, welche aufgrund der Pauli-Abstoßung eine erhebliche Ringspannung verursachen dürften. Diese starken sterischen Wechselwirkungen beeinflussen wahrscheinlich sowohl die berechneten Energien als auch die optimierten Strukturen der Mo-

leküle. Die Autoren der zweiten Untersuchung¹ führten Rechnungen ohne Symmetriestriktion durch und gelangten zu nichtplanaren optimierten Geometrien. Allerdings wurden die Optimierungen (BLYP-Funktional) unter Verwendung einer kleinen AO-Basis ohne Polarisationsfunktionen (3-21G) durchgeführt. Quantenchemische Rechnungen ohne Symmetriestriktion mit einem größeren Basissatz ließen hier eine verbesserte Beschreibung der Molekülstrukturen erwarten, welche vor allem in Hinblick auf die Untersuchungen zur Energetik der Tautomerie-reaktion (siehe Abschnitt 5.3) wünschenswert war.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die beiden Stammsysteme **1** und **4** DFT-Rechnungen mit 6-31G(d,p)- sowie cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt. In allen Fällen kam das B3LYP-Funktional zum Einsatz, welches sich in vorhergehenden Untersuchungen an Porphyrinoiden bewährt hat [27, 71, 258]. Abgesehen von einer Verkürzung aller Bindungslängen um etwa 0.005 Å in der cc-pVTZ-Struktur sind die mit den beiden Basissätzen berechneten Geometrien nahezu identisch, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die 6-31G(d,p)-Rechnungen bereits weitgehend konvergierte Ergebnisse liefern. Die auf cc-pVTZ-Niveau ermittelten Bindungsparameter beider Tautomere von **1** und **4** sind im Vergleich mit den Röntgenstrukturdaten von **3** und **6** in Tabelle 5.1 sowie in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Neben den Rechnungen an den Stammverbindungen **1** und **4** wurden auch die optimierten Geometrien der im Experiment verwendeten alkylsubstituierten Derivate **2** und **5** bestimmt. Die auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Strukturen dieser Verbindungen sind in den Abbildungen B.1 und B.2 des Anhanges wiedergegeben. Ein Einfluß der Alkylgruppen auf die Struktur der makrozyklischen Systeme läßt sich im wesentlichen nur bei den den Substituenten direkt benachbarten Bindungen der Pyrrolringe erkennen, welche gegenüber den entsprechenden Bindungen in **1** bzw. **4** um etwa 0.01 bis 0.02 Å aufgeweitet sind. Ansonsten stimmen die Geometrien weitgehend mit denen der Stammverbindungen überein.

Die Röntgenstrukturanalyse des Diethyl-hexamethylcorrols **3** zeigt, daß nur einer der Pyrrolringe (IV) aus der mittleren Molekülebene² herausgedreht ist, während der Rest des makrozyklischen Systems, wie auch die Pyrroleinheiten in sich, weitgehend planar bleiben (siehe Tabelle 5.1). Ein ähnliches Erscheinungsbild zeigen die berechneten Strukturen in welchen ebenfalls – und zwar für *beide* Tautomere von **1** – nur ein Pyrrolring deutlich aus der Molekülebene ausgelenkt ist. Für den Vergleich der Geometrien in Abbildung 5.2 wurde die Orientierung der Moleküle so gewählt, daß dieser dem Ring IV der Röntgenstruktur entspricht. Der Winkel, den dieser Pyrrolring mit der mittleren Molekülebene einschließt, ist für beide Tautomere gemäß der Rechnung in etwa gleich (17.5°) und wird verglichen mit der Röntgenstruktur un-

¹Die Berechnungen wurden von *Y. D. Wu* durchgeführt, aber bislang nicht vollständig veröffentlicht. Daten zur Energetik der Konstitutionsisomere des Corrols finden sich in [248]; die Molekülstrukturen werden in [251] diskutiert.

²Zur Bestimmung der mittleren Molekülebene wurde hier und im folgenden die Methode von *Schomaker et al.* [259] verwendet. Bei der Berechnung wurden nur die schweren Atome C und N – und zwar mit gleichem Gewicht – berücksichtigt.

Tabelle 5.1: Experimentelle und berechnete (B3LYP/cc-pVTZ) Winkel der Pyrrolringe mit der mittleren Molekülebene in Grad.

	Corrol			Isocorrol		
	exp.	Tautomer A	Tautomer B	exp.	Tautomer A	Tautomer B
Ring I	+1.0	+2.3	+5.2	-2.6	-7.5	-18.8
Ring II	-0.7	-1.7	+4.2	-3.8	-15.1	-3.7
Ring III	+0.6	-4.0	-6.3	+16.5	+14.1	+0.4
Ring IV	+9.8	+17.6	+17.4	-9.1	+1.6	+14.8

gefähr um den Faktor zwei überschätzt. Diese Diskrepanz zwischen den experimentellen und den theoretischen Ergebnissen könnte zum einen auf Festkörpereffekte, die in der Rechnung nicht berücksichtigt werden, zum anderen aber auch auf Unzulänglichkeiten des quantenchemischen Verfahrens zurückgehen. Da die Torsionsbewegungen makrozyklischer Moleküle einen sehr flachen Potentialverlauf aufweisen, erfordert eine exakte Lokalisierung des energetischen Minimums im Zuge der quantenchemischen Rechnung eine sehr genaue Bestimmung der Potentialhyperfläche. Dies ist nur mit großem rechnerischem Aufwand zu erreichen.

Der Vergleich der experimentellen und theoretisch ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Tautomere mit den Röntgenstrukturdaten zeigt für Tautomer A eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Dies wird besonders deutlich für die Ringe I und II der oberen Molekülhälfte in Abbildung 5.2. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse wie auch in der Rechnung für Tautomer A sind die C_α - C_β -Bindungen in Ring II länger und die C_β - C_β -Bindung kürzer als in Ring I. In der berechneten Struktur des Tautomers B zeigt sich dagegen ein umgekehrtes Bild, d.h. die C_α - C_β -Abstände sind in Ring II kleiner und der C_β - C_β -Abstand größer als in Ring I. Auch die Bindungswinkel der beiden Ringe lassen sich im Fall von Tautomer A wesentlich besser mit den experimentellen Daten vereinbaren. Die quantenchemischen Rechnungen sprechen somit dafür, daß im Festkörper Tautomer A entweder ausschließlich oder zumindest in großem Überschuß vorliegt. Das gleiche Resultat wurde bereits früher anhand von PPP-Rechnungen erhalten [256]. Die mittlere quadratische Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen werten beträgt bei den Bindungslängen 0.013 Å für Tautomer A bzw. 0.017 Å für Tautomer B und bei den Bindungswinkeln 1° bzw. 2°.

Eine Auffälligkeit bei den Bindungslängen des Corrols, welche bereits von den Autoren der Röntgenstrukturuntersuchung diskutiert wurde, ist die Tatsache, daß nur für die Ringe I bis III die für Porphyrine typische Relation C_α - $C_\beta > C_\beta$ - C_β beobachtet wird, während Ring IV eine umgekehrte Reihenfolge der Abstände aufweist, d.h. C_β - $C_\beta > C_\alpha$ - C_β . In den berechneten Strukturen von **1** wie auch von **2** (jeweils Tautomer A) tritt dieser Effekt nur in wesentlich geringerem Ausmaß auf. Es wird eine Angleichung der Bindungslängen im Ring IV beobachtet, jedoch bleibt C_α - C_β größer als C_β - C_β . Offenbar ist die Qualität der Rechnungen noch nicht ausreichend, um solche Feinheiten der Molekülstruktur vollständig zu erfassen.

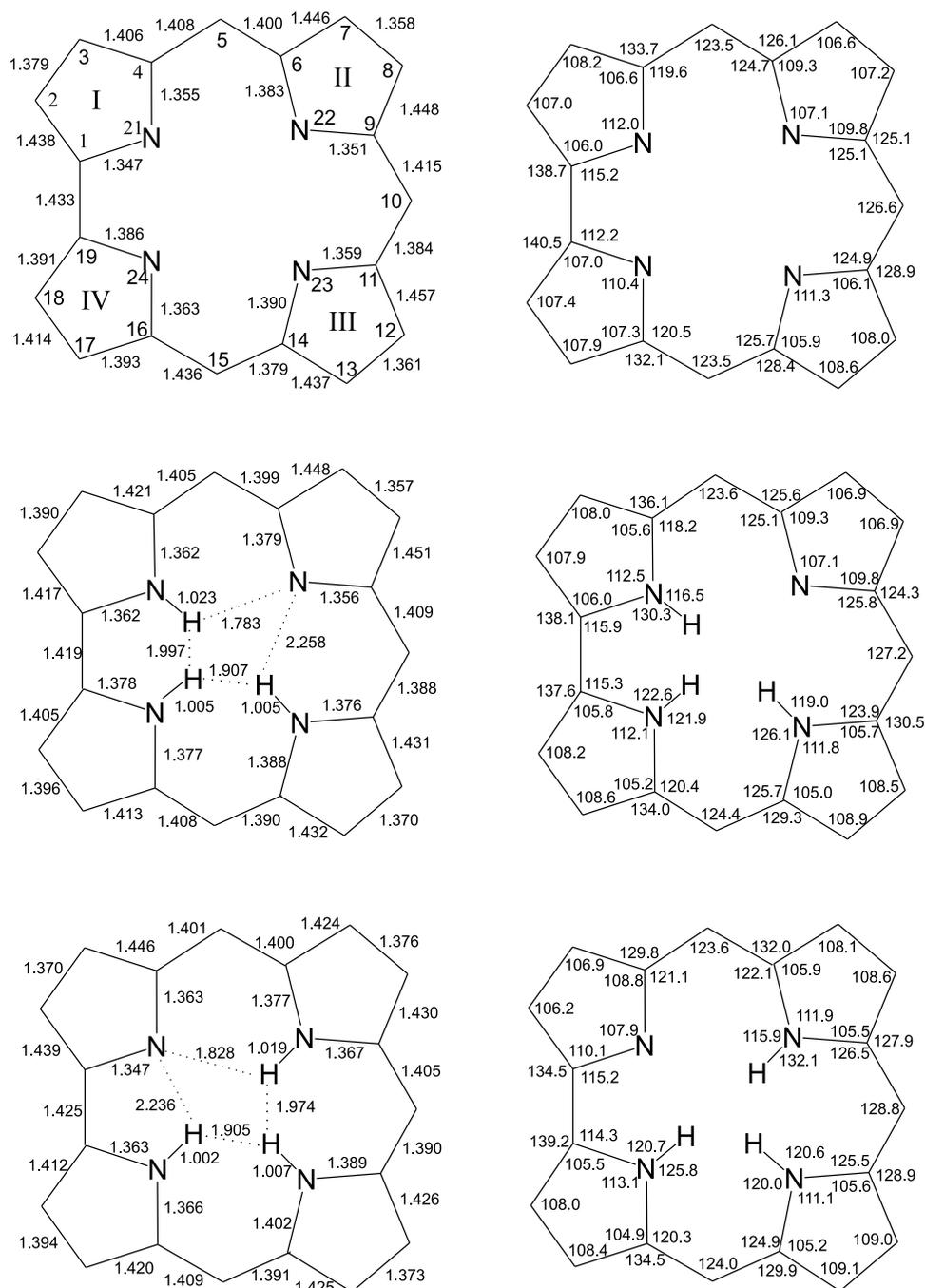


Abbildung 5.2: Experimentelle und berechnete Bindungslängen in Å (links) und Bindungswinkel in Grad (rechts) des Corrols. Oben: Röntgenstruktur von **3** (Alkylsubstituenten weggelassen). Mitte: Berechnete Struktur (B3LYP/cc-pVTZ) des Tautomers A. Unten: Berechnete Struktur (B3LYP/cc-pVTZ) des Tautomers B.

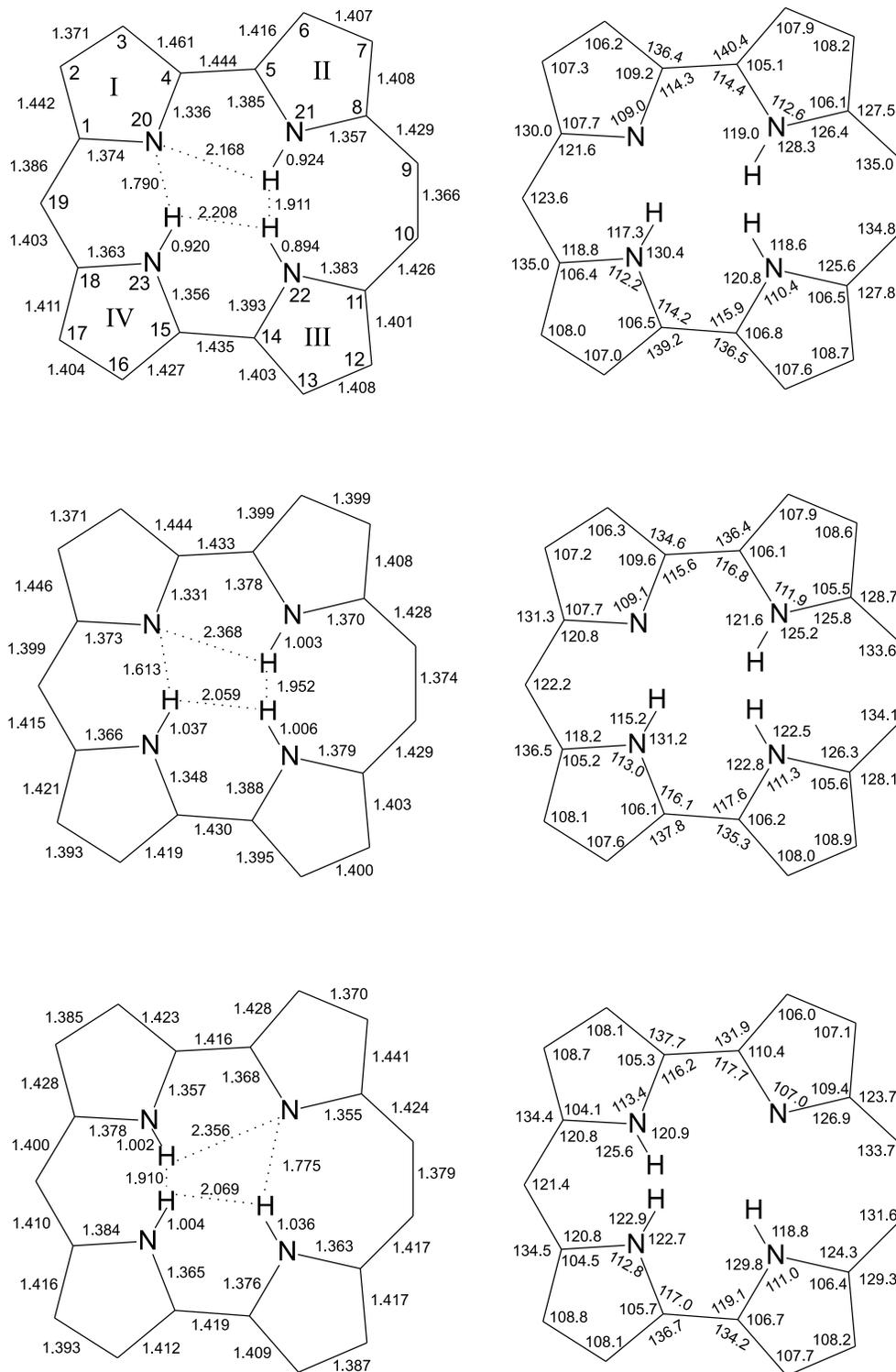


Abbildung 5.3: Experimentelle und berechnete Bindungslängen in Å (links) und Bindungswinkel in Grad (rechts) des Isocorrols. Oben: Röntgenstruktur von **6** (Alkylsubstituenten wegge-
lassen). Mitte: Berechnete Struktur (B3LYP/cc-pVTZ) des Tautomers A. Unten: Berechnete
Struktur (B3LYP/cc-pVTZ) des Tautomers B.

Beide Tautomere des Corrols bilden, wie sich anhand der im Vergleich zu den übrigen Pyrrolringen vergrößerten N-H-Bindungslänge an N-21 (Tautomer A) bzw. N-22 (Tautomer B) erkennen läßt, eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Ringen I und II aus. Mit einem Abstand von etwa 1.8 Å sind diese Brückenbindungen wesentlich kürzer als die Wasserstoffbrücken im Porphyrin (ca. 2.3 Å). Die Energiebarriere der Tautomeriereaktion dürfte demnach niedriger liegen als die des Protonentransfers im Porphyrin, für welche experimentell ein Wert von etwa 53–68 kJ/mol bestimmt wurde [260]. Die Abstände zwischen H-23 und N-22 in Tautomer A sowie H-24 und N-21 in Tautomer B sind demgegenüber deutlich größer, so daß für die beiden Protonentransferprozesse $A \rightleftharpoons A'$ bzw. $B \rightleftharpoons B'$ im Vergleich zur Reaktion $A \rightleftharpoons B$ eine höhere Energiebarriere zu erwarten ist. Wie in Abschnitt 5.3.2 dargelegt wird, lassen sich diese Vermutungen durch quantenchemische Rechnungen bestätigen.

Verglichen mit Corrol weist der Makrozyklus des Isocorrols stärkere Abweichungen von der Planarität auf. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse ist Ring III im Octaethylisocorrol (**6**) um ca. 17° aus der mittleren Molekülebene ausgelenkt, während die drei übrigen Pyrrolringe um 3–9° in entgegengesetzter Richtung verdreht sind (siehe Tabelle 5.1). Die DFT-Rechnung für Tautomer A der Stammverbindung (**4**) zeigt ein etwas anderes Bild: Neben Ring III wird auch der zweite mit der Ethenobrücke verknüpfte Pyrrolring (II) deutlich verdreht und nur die Ringe der Pyrometheneinheit (I und IV) verbleiben näherungsweise in der Perimerebene. Als mögliche Ursache dieser Unterschiede können wiederum Festkörpereffekte wie auch die möglicherweise noch nicht völlig ausreichende Qualität der Rechnung angeführt werden. Die Bindungslängen und -winkel des Moleküls werden durch die DFT-Rechnung generell sehr gut wiedergegeben. Die einzige Ausnahme stellen die Bindungswinkel an den Brücken zwischen C-4 und C-5 respektive C-14 und C-15 dar, bei welchen Abweichungen von etwa zwei bis vier Grad gefunden werden. Dieser Effekt läßt sich wahrscheinlich auf die sterische Wechselwirkung der Ethyl-Substituenten zurückführen, welche in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Wie schon beim Corrol beobachtet, weist auch das Isocorrol nicht generell das typische porphyrinoide Muster der Bindungslängen auf. Nur im nicht protonierten Ring I ist die C_β – C_β -Bindung wesentlich kürzer als die C_α – C_β -Bindungen, wogegen in den anderen Ringen eine weitgehende Angleichung dieser Abstände gefunden wird.

Die quantenchemisch ermittelte Struktur des zweiten Tautomers des Isocorrols ähnelt in Bezug auf die Bindungslängen und -winkel der des Tautomers A, jedoch ergeben sich Unterschiede in den Torsionswinkeln der Pyrrolringe. In diesem Fall sind die Ringe I und IV ausgelenkt, während II und III in der Perimerebene verbleiben. Anhand der Lage der Iminoprotonen läßt sich erkennen, daß bei beiden Tautomeren in der jeweiligen planaren Molekülhälfte eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird, welche im Fall des Tautomers A mit 1.613 Å deutlich kürzer ist als bei Tautomer B, bei welchem dieser Abstand 1.775 Å beträgt. Die Möglichkeit eine kürzere und somit stärkere Wasserstoffbrückenbindung auszubilden dürfte einer der Faktoren sein, welche die tautomere Form A gegenüber B stabilisieren (s.u.). Die starke

Table 5.2: Berechnete Energiedifferenzen $E(B)-E(A)$ der Tautomere A und B in kJ/mol. Werte in Klammern beziehen sich auf die Alkylderivate **2** bzw. **5**.

Methode	Corrol	Isocorrol
B3LYP/6-31G(d,p)	0.94 (3.20)	5.80 (5.51)
B3LYP/6-31G(d,p) + ZPE	0.57	6.96
B3LYP/ccpVTZ	1.09	5.24
MP2/6-31G(d) ^a	0.4	-8.0
LDA/DZP (C_s -Symmetrie) ^b	10.25	18.79
BLYP/6-31G(d,p)//3-21G ^c	0.96	2.68

^a 6-31G(d)-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen an den Iminoprotonen.

^b aus [257].

^c aus [251].

Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Fünfringen I und IV des Tautomers A läßt es erwarten, daß der Protonentransfer zwischen diesen beiden Ringen leicht vonstatten geht. Dies steht in Einklang mit den NMR-Ergebnissen, welche zeigen, daß dieser Prozeß, welcher die beiden äquivalenten Formen A und A' ineinander überführt, auch bei einer Temperatur von 183 K auf der NMR-Zeitskala schnell vonstatten geht.

Die mittels verschiedener quantenchemischer Verfahren bestimmten Energiedifferenzen zwischen den beiden Tautomeren des Corrols bzw. des Isocorrols sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. In Übereinstimmung mit den NMR-Befunden, welche in beiden Fällen das Vorliegen von Tautomer A in Lösung zeigen, weisen alle DFT-Rechnungen dieses Tautomer bei beiden Verbindungen als die stabilere Form aus. Allerdings ergeben sich spürbare Unterschiede in der Größe der berechneten Energiedifferenzen, die insbesondere bei Restriktion auf C_s -Symmetrie im Vergleich zu den vollständig relaxierten Rechnungen stark überschätzt werden. Die mit cc-pVTZ-Basissatz ermittelten Energiedifferenzen unterscheiden sich dagegen nur wenig von den 6-31G(d,p)-Ergebnissen. Die Berechnung der Nullpunktsenergien³ mit 6-31G(d,p)-Basis ergab eine kleine Korrektur der relativen Energien von 0.27 bzw. 1.26 kJ/mol sind. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur beträgt der energetische Abstand des Tautomers B von Tautomer A ca. 0.6 kJ/mol im Fall des Corrols bzw. 7 kJ/mol beim Isocorrol. In beiden Fällen ist es somit vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus gesehen durchaus möglich, daß in Lösung die NH-Tautomere im Gleichgewicht vorliegen. In den Rechnungen an den alkylsustituierten Derivaten **2** und **5** zeigen sich nur geringfügige Veränderungen gegenüber den Daten der Stammverbindungen: Die Energiedifferenz der beiden Tautomere ist bei **2** um etwa 2 kJ/mol größer als bei

³Bei der Bestimmung der Nullpunktsenergien wurden auch die Frequenzen der Normalschwingungen und die Intensitäten der IR-Banden ermittelt. Diese Daten, auf die hier nicht näher eingegangen wird, sind in den Tabellen B.3 bis B.6 des Anhangs aufgeführt.

1, während sie bei **5** und **4** nahezu identisch ist.

Im Gegensatz zu den Dichtefunktionalmethoden erwies sich das MP2-Verfahren zur Beschreibung der kontrahierten Porphyrine als wenig tauglich. Für beide Moleküle ergab sich im Vergleich zu den B3LYP-Rechnungen eine wesentlich schlechtere Reproduktion der experimentellen Geometrien. Außerdem weisen die MP2-Rechnungen im Fall des Isocorrols Tautomer B als die im Vergleich zu A um 8 kJ/mol stabilere Form aus, ein Ergebnis, das den experimentellen Befunden widerspricht. In Hinblick auf die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten, die *Almlöf et. al.* [93] mit MP2-Rechnungen an Porphyrin erzielten, erscheinen diese Resultate erstaunlich. Offensichtlich ist das MP2-Verfahren nicht für alle porphyrinoiden Moleküle gleichermaßen geeignet.

5.2 Elektronenspektren

Vorrangiges Ziel der spektroskopischen Messungen an **2** und **5** war neben der Untersuchung der NH-Tautomerie, welche im folgenden Abschnitt behandelt wird, die Charakterisierung der elektronischen Übergänge beider Moleküle. Da einerseits aufgrund der nahezu quadratischen Form der Moleküle der Versuch, eine Orientierung in uniaxialen Medien zu erreichen, nicht erfolgversprechend erschien, beide Substanzen andererseits aber intensive Fluoreszenz zeigen, wurde das Verfahren der Photoselektion zur Bestimmung der Polarisationsrichtungen verwendet. Wie bereits in Kapitel 3.3 erörtert, ist es mit dieser Methode allerdings nur möglich, die Richtung der elektronischen Übergangsmomente relativ zur Polarisationsrichtung der Emission zu ermitteln, während die Lage der Übergangsdipole bezüglich eines molekularen Achsensystems nicht bestimmt werden kann. Hier kann jedoch der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen weiterhelfen.

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

5.2.1.1 Octaethylcorrol

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Octaethylcorrols bei 298 K und 100 K sowie der Polarisationsgrad der UV/Vis-Banden sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Verbindung zeigt ein für porphyrinoide Systeme typisches Spektrum, bestehend aus dem Q-Bandenbereich von relativ geringer Intensität, der sich von ca. 17000 bis 22000 cm^{-1} erstreckt und den intensiven Soret-Banden zwischen etwa 24000 und 28000 cm^{-1} . Verglichen mit dem Elektronenspektrum des Octaethylporphyrins⁴ tritt die erste Q-Bande etwas kurzweilig verschoben auf, während die Position des Soret-Maximums nahezu unverändert ist. Die deutlichsten Unterschiede im Vergleich zur nicht-kontrahierten Stammverbindung zeigen sich jedoch im Intensitätsverhältnis der Q- und Soret-Banden, welches für **2** einen etwa zweifach höheren Wert annimmt. Diese

⁴Siehe [251], Abbildung 13.

Tatsache weist auf eine stärkere Störung des Perimeters durch die NH- bzw. N⁻-Brücken im Fall des Octaethylcorrols hin.

Das bei einer Temperatur von 100 K aufgenommene Absorptionsspektrum von **2** zeigt eine verbesserte Auflösung der vibronischen Feinstruktur, läßt jedoch ansonsten gegenüber der Messung bei Raumtemperatur nur geringfügige Veränderungen erkennen. Leichte Verschiebungen der Bandenlagen mit der Temperatur können auf die Veränderungen in der Lösungsumgebung der Moleküle zurückgeführt werden. Deutliche Temperatureffekte werden demgegenüber in den Fluoreszenzspektren der Substanz beobachtet, in welchen bei hohen Temperaturen eine zusätzliche Bande bei 16140 cm⁻¹ auftritt. Wie in Kapitel 6 gezeigt werden wird, läßt sich diese Fluoreszenzbande dem Monokation des Octaethylcorrols zuordnen, welches sich durch Protonentransfer im angeregten Zustand bildet. Da dieser Prozeß jedoch nur oberhalb einer Temperatur von etwa 180 K auftritt, kann davon ausgegangen werden, daß bei 100 K das nahezu reine Spektrum der freien Base beobachtet wird. Auch die im Absorptionsspektrum bei 16850 cm⁻¹ sichtbare, sehr schwache Bande läßt sich dem Kation zuschreiben, welches offenbar in sehr geringer Menge bereits in der verwendeten Substanzprobe als Verunreinigung enthalten war.

Neben den in Abbildung 5.4 dargestellten Messungen wurden Spektren bei weiteren Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 350 K in 2-MTHF und verschiedenen anderen Lösungsmitteln aufgenommen. Aus keiner dieser Meßreihen ergab sich ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz zweier Tautomere von **2** in Lösung. Für die folgende Diskussion wird angenommen, daß alle Banden des UV/Vis-Spektrums Tautomer A zuzuordnen sind, welches – wie die unter ähnlichen Bedingungen⁵ aufgenommenen NMR-Spektren zeigen – entweder ausschließlich oder im Überschuß vorliegen muß. Ein Nachweis des Tautomers B gelang mittels UV/Vis-Spektroskopie ebensowenig wie in den bisherigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Die Gegenüberstellung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren zeigt, daß die langwelligste Absorptionsbande bei 17040 cm⁻¹ (Q₁)⁶ eindeutig der 0-0-Komponente des ersten Q-Überganges (S₀→S₁) zugeordnet werden kann. Die Anisotropie dieser Bande liegt bei etwa 0.35 und kommt damit dem Wert von 0.4, welcher für parallele Übergangsmomente des Absorptions- und des Emissionsüberganges zu erwarten ist, sehr nahe. Dies spricht dafür, daß die Bande eine reine Polarisation aufweist. Die geringfügige Abweichung der Anisotropie vom maximalen Wert dürfte auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen sein. Für den zweiten Q-Übergang (S₀→S₂) läßt sich aufgrund des Perimetermodells erwarten, daß er näherungsweise senkrecht zum Fluoreszenzübergang polarisiert ist, und somit einen negativen Wert der Anisotropie aufweist. Es ist naheliegend, die 0-0-Komponente dieses Überganges mit der Bande bei 18100 cm⁻¹ (Q₂) zu identifizieren, welche mit dem ersten Minimum der Anisotropiekurve zusam-

⁵Die NMR-Spektren wurden in THF anstelle des hier verwendeten 2-MTHF aufgenommen. Beide Lösungsmittel weisen weitgehend ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften auf.

⁶Hier und in allen folgenden Kapiteln werden Banden, die sich der 0-0-Komponente eines elektronischen Überganges zuordnen lassen, mit Großbuchstaben und Banden, die wahrscheinlich auf Schwingungsübergänge zurückgehen, mit Kleinbuchstaben bezeichnet.

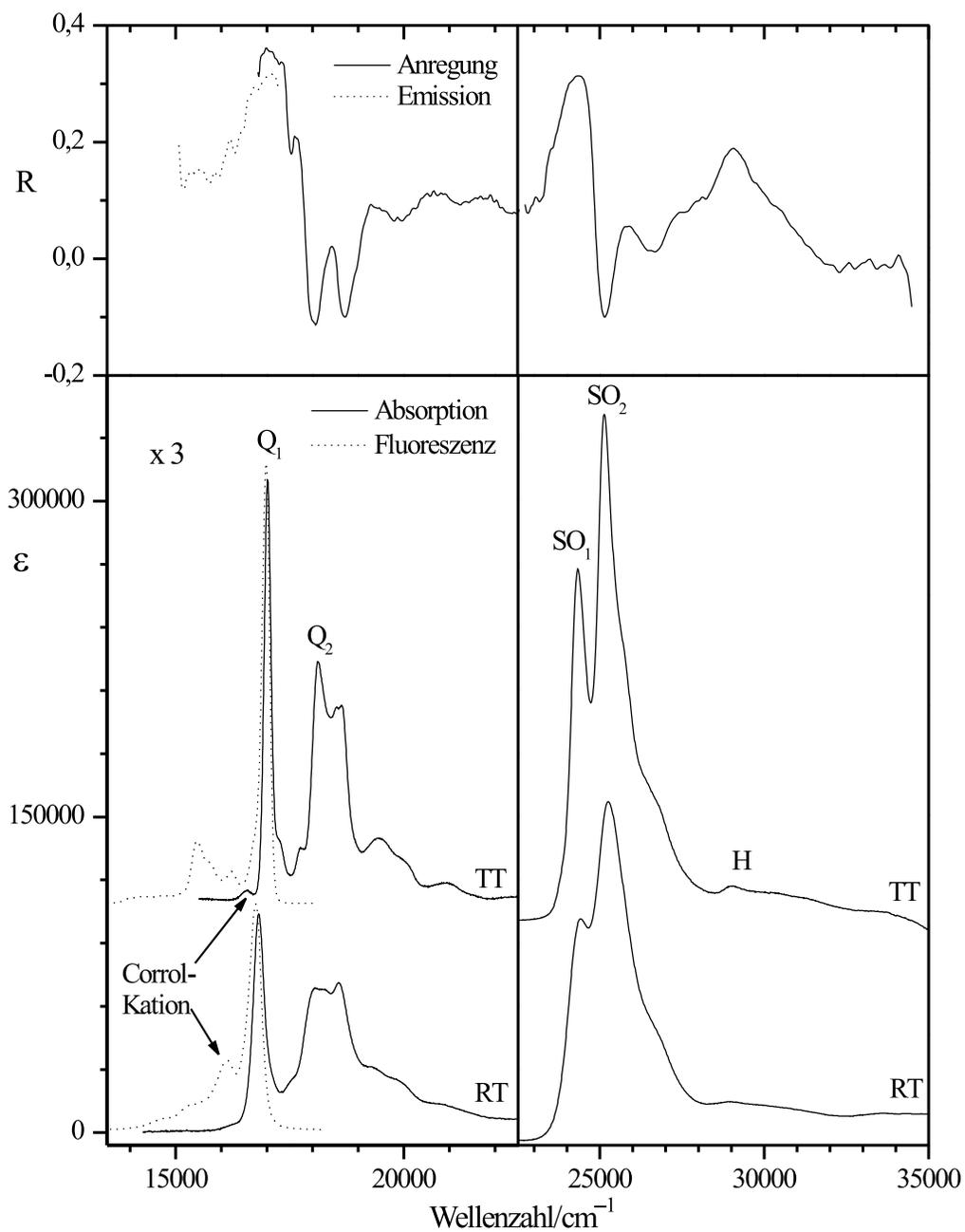


Abbildung 5.4: Unten: Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Octaethylcorrols bei 100 K (TT) und 298 K (RT). Oben: Anisotropie des Anregungsspektrums ($\tilde{\nu}_{em} = 16980 \text{ cm}^{-1}$) und des Emissionsspektrums ($\tilde{\nu}_{exc} = 24390 \text{ cm}^{-1}$) bei 100 K. Lösungsmittel: 2-MTHF.

menfällt. Eine Bestätigung dieser Zuordnung liefert der Vergleich zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, welcher zeigt, daß die Spiegelbildlichkeit der beiden Spektren an diesem Punkt verloren geht. Auch die Tatsache, daß sich der Lösungsmittelshift der Q_2 -Bande deutlich von dem der Q_1 -Bande unterscheidet (Abbildung 5.5), spricht dafür, daß es sich bei Q_2 um den Ursprung des zweiten elektronischen Überganges handelt⁷.

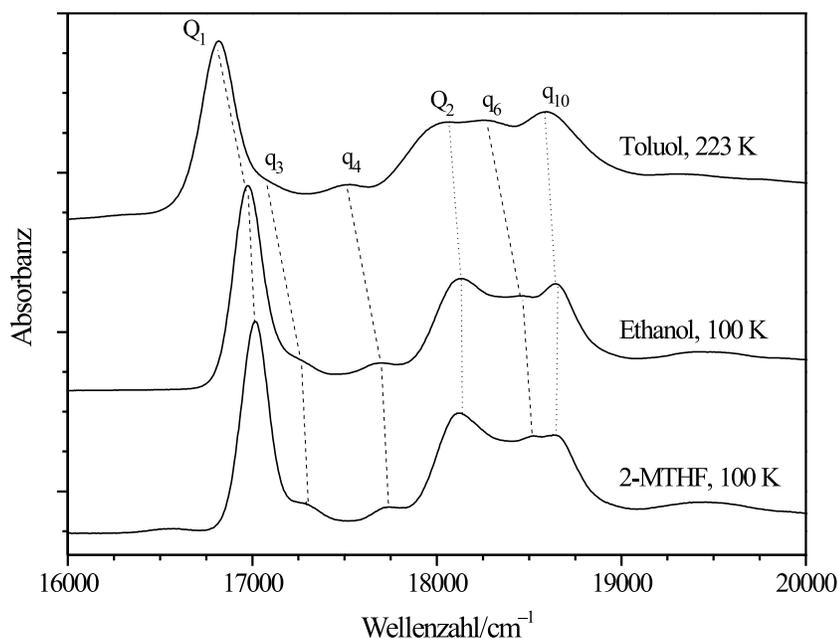


Abbildung 5.5: UV/Vis-Absorptionsspektren des Octaethylcorrols in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Ausgehend von der obigen Zuordnung der beiden 0-0-Übergänge konnte eine Reduktion der Polarisationspektren durchgeführt werden. Die Spektren wurden zunächst gemäß dem Verfah-

⁷Die Wechselwirkung der Lösungsumgebung mit dem solvatisierten Molekül beeinflusst im allgemeinen die Lage des elektronischen Grundzustandes und der angeregten elektronischen Zustände in unterschiedlichem Ausmaß. Aus diesem Grund zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommene UV/Vis-Spektren oftmals charakteristische Verschiebungen der Bandenlagen elektronischer Übergänge (Lösungsmittelshifts), welche für die einzelnen Übergänge deutlich differieren können. Diese Verschiebungen liegen üblicherweise in der Größenordnung von einigen Prozent der elektronischen Anregungsenergie, d.h. einigen hundert cm^{-1} [261]. Die Energien der Schwingungsübergänge eines Moleküls werden demgegenüber im allgemeinen wesentlich weniger stark durch das Solvens beeinflusst. Zum gleichen elektronischen Übergang gehörige vibronische Seitenbanden verlagern sich daher meist in etwa um den gleichen Betrag wie der 0-0-Übergang. Diese Tatsache kann bei der Interpretation von UV/Vis-Spektren, bei denen die Schwingungsstrukturen mehrerer elektronischer Übergänge überlappen, ausgenutzt werden (siehe z.B. [262]).

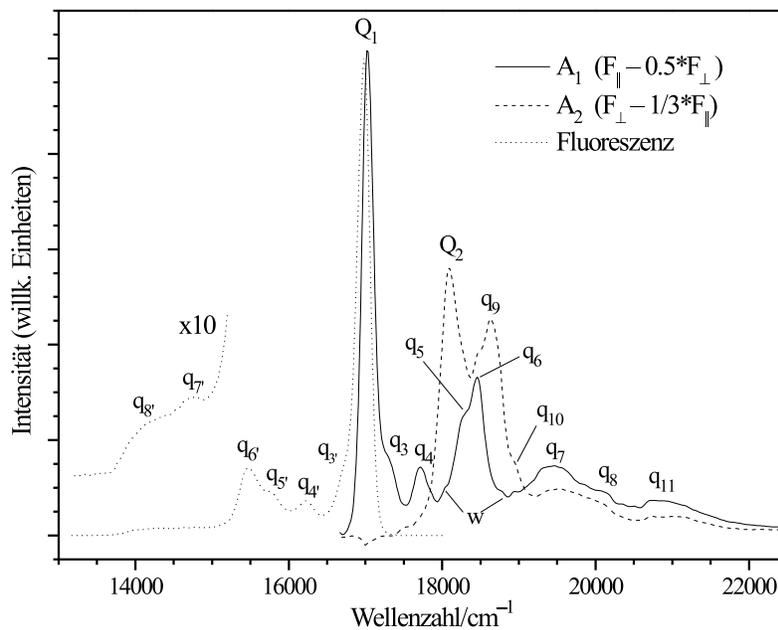


Abbildung 5.6: Reduzierte Spektren des Octaethylcorrols im Bereich der Q-Banden. Artefakte des Reduktionsverfahrens („wiggles”) wurden mit w markiert.

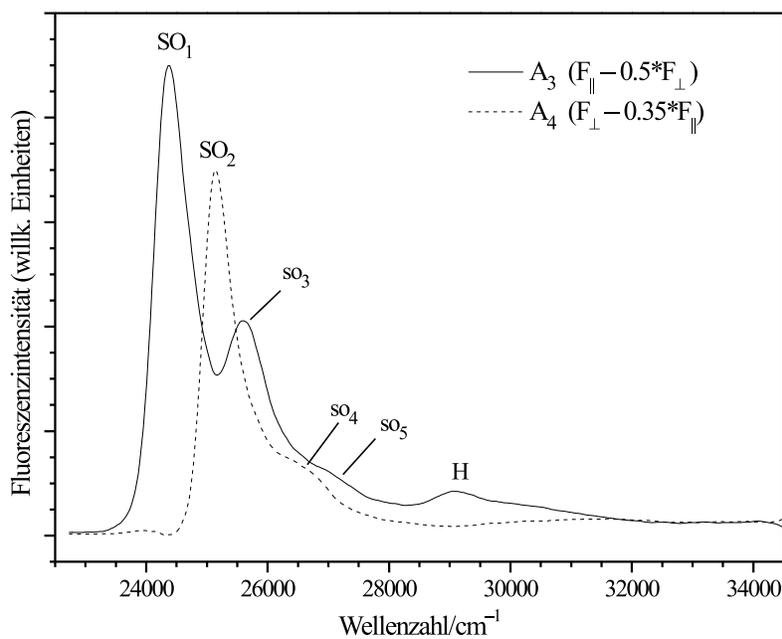


Abbildung 5.7: Reduzierte Spektren des Octaethylcorrols im Bereich der Soret-Banden.

ren von *Albrecht* (siehe 3.3) korrigiert und anschließend schrittweise reduziert, bis entweder Q_1 oder Q_2 aus den Linearkombinationen eliminiert waren. Die auf diese Weise erhaltenen reduzierten Spektren sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Besonders aufschlußreich ist der Vergleich zwischen dem reduzierten Spektrum A_1 und dem Fluoreszenzspektrum. Abgesehen von der Tatsache, daß einige Schwingungsbanden in Absorption mit höherer Intensität auftreten, wird eine nahezu ideale Spiegelsymmetrie dieser beiden Spektren beobachtet, die es ermöglicht, insgesamt sechs zu Q_1 gehörige vibronische Seitenbanden (q_3 bis q_8 , bzw. $q_{3'}$ bis $q_{8'}$) zu identifizieren. Die Übergangsenergien dieser Banden sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Aus der Tatsache, daß die Signale q_3 und q_4 gleichzeitig mit Q_1 aus dem reduzierten Spektrum verschwinden, geht hervor, daß sie, wie es für Franck-Condon-Übergänge zu erwarten ist, parallel zum 0-0-Übergang polarisiert sind. Die höherenergetischen Banden q_6 , q_7 und q_8 treten dagegen in beiden reduzierten Spektren auf und weisen demnach eine gemischte Polarisation auf. Dies könnte einerseits auf eine vibronische Kopplung des Q_1 -Zustandes mit anderen elektronischen Zuständen zurückzuführen sein, oder andererseits auf einer zufälligen Überlagerung mit Schwingungsseitenbanden des Q_2 -Überganges beruhen. Ein Indiz dafür, daß die vibronische Kopplung für die Schwingungsbanden des Q_1 -Überganges von Bedeutung ist, ergibt sich aus der Anisotropie der Emission (Abbildung 5.4). Es ist klar zu erkennen, daß die Bande $q_{6'}$ und deren Schulter $q_{5'}$ nicht vollständig parallel zum Ursprung der Fluoreszenz polarisiert sind. Da im Emissionsspektrum ausschließlich Schwingungsbanden des ersten elektronischen Überganges beobachtet werden, ist dies nur zu erklären, wenn $q_{5'}$ und $q_{6'}$ mindestens einen Teil ihrer Intensität aus Herzberg-Teller-Beiträgen erhalten. Die Anisotropie der langwelligen Emissionsbanden $q_{7'}$ und $q_{8'}$ konnte aufgrund der geringen Fluoreszenzintensität nicht mehr bestimmt werden.

Die im reduzierten Spektrum A_2 beobachteten Banden q_9 und q_{10} können aufgrund ihrer Polarisation und der Tatsache, daß entsprechende Banden im Emissionsspektrum nicht auftreten, mit hoher Wahrscheinlichkeit Schwingungsseitenbanden des Q_2 -Überganges zugeordnet werden. Eine Bestätigung dieser Zuordnung ergibt sich im Fall von q_9 aus dem Solvensshift der Bande, welcher mit der Verschiebung der Q_2 -Bande übereinstimmt (Abbildung 5.5). Die Verlagerung der Banden q_3 , q_4 und q_6 entspricht dagegen, wie zu erwarten war, dem Solvensshift von Q_1 . Für die mit q_{11} bezeichnete Spektralbande kann keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.

Im Soret-Bereich des Spektrums werden bei Tieftemperatur zwei deutlich separierte Banden bei 24360 cm^{-1} (SO_1) und 25130 cm^{-1} (SO_2) sichtbar, die aufgrund ihrer Intensität und der Tatsache, daß sie näherungsweise orthogonal zueinander polarisiert sind, den beiden B-Übergängen des Porphyrinoids zugeordnet werden können. Auf der kurzwelligen Seite folgen zunächst zwei Schultern und sodann eine stark verbreiterte Bande mit einem Maximum bei 29000 cm^{-1} (H). Aufgrund ihrer Lösungsmittelverschiebung läßt sich die letztgenannte Bande nicht als zu den Soret-Banden gehöriger Schwingungsübergang interpretieren, sondern muß

einem Übergang in ein elektronisches Niveau oberhalb der B-Zustände zugeordnet werden.

Auf gleiche Art wie im Fall der Q-Banden konnte auch der Soret-Bereich des Spektrums reduziert werden (Abbildung 5.7). Neben den SO_1 - und SO_2 -Übergängen werden dabei drei weitere Banden sichtbar (so_3 bis so_5). Inwieweit es sich bei diesen um Schwingungsseitenbanden der B-Übergänge oder aber um weitere elektronische Übergänge handelt, läßt sich mittels der Polarisationspektroskopie allein nicht feststellen. Aufgrund der Tatsache, daß in strukturell eng verwandten Systemen wie z.B. dem Corrol-Kation und dem Tetraoxacorrol-Kation vibronische Seitenbanden mit einem ähnlichen energetischen Abstand (ca. 1000 bis 1500 cm^{-1}) auftreten, erscheint es im Fall von so_3 und so_4 jedoch wahrscheinlich, daß die erstgenannte Interpretation zutrifft.

Die Reduktionskoeffizienten der Spektren können gemäß Gleichung (3.64) bzw. (3.65) verwendet werden, um die Richtung der Übergangsmomente relativ zu dem der Fluoreszenz zu berechnen. Aus den Werten von 0.5, 0.35 und 0.5 ergeben sich Winkel von 90° für die zweite Q-Bande, 10° (bzw. 170°)⁸ für die erste Soret-Bande und wiederum 90° für die zweite Soret-Bande. Der Reduktionskoeffizient der ersten Q-Bande nimmt nach der Korrektur der Spektren zwangsläufig einen Wert von $1/3$ an und besitzt keine Aussagekraft. Die durch das Reduktionsverfahren bedingten Fehler lassen sich zu etwa $\pm 10^\circ$ für die Q_2 - und SO_1 -Bande bzw. zu $\pm 20^\circ$ im Fall der SO_2 -Bande abschätzen.

⁸Wie in Kapitel 3.3 erläutert wurde, sind – abgesehen vom Fall der 0° oder der 90° -Geometrie zwischen den Übergangsmomenten der Absorption und der Emission – jeweils zwei relative Polarisationsrichtungen möglich, welche zu gleichen experimentellen Ergebnissen führen. Im folgenden werden stets beide möglichen Winkel angegeben.

Tabelle 5.3: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **2** (2-MTHF, 100 K).

Anregungsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q ₁	17040	Q ₁	16980
q ₃	17280	q _{3'}	16730
q ₄	17715	q _{4'}	16220
q ₅	18280	q _{5'}	15750
q ₆	15480	q _{6'}	18480
q ₇	19430	q _{7'}	14770
q ₈	20060	q _{8'}	ca. 14300
Q ₂	18100		
q ₉	18630		
q ₁₀	18940		
q ₁₁	ca. 20800		
SO ₁	24360		
SO ₂	25130		
so ₃	25610		
so ₄	ca. 26400		
so ₅	ca. 27000		
H	29070		

5.2.1.2 Tetra-*n*-propylisocorrol

In Abbildung 5.8 sind die bei Raumtemperatur und bei 100 K im Lösungsmittel 2-MTHF aufgenommenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Tetra-*n*-propylisocorrols (**5**) sowie die Anisotropie der jeweiligen Banden dargestellt. Das Absorptionsspektrum ähnelt in seinem Habitus grundsätzlich dem von **2**, jedoch zeigt sich ein anderes Muster der Q-Banden und eine kurzwellige Verlagerung des Soret-Maximums um etwa 1000 cm^{-1} . Weiterhin wird im Vergleich mit **2** eine deutliche Zunahme des Intensitätsverhältnisses $I(Q)/I(\text{Soret})$ beobachtet. Dies läßt darauf schließen, daß die vier Heteroatombrücken in der im Isocorrol realisierten Anordnung eine stärkere Störung des Perimeters darstellen als im Fall des Corrols. Eine ähnliche Beobachtung wird auch beim Vergleich der Spektren der nicht-kontrahierten Stammsysteme Porphycen bzw. Porphyrin gemacht [69], jedoch sind die Unterschiede der Quotienten $I(Q)/I(\text{Soret})$ dort wesentlich größer.

Mittels des Vergleichs von Emissions- und Absorptionsspektrum läßt sich der Ursprung des ersten Q-Überganges ($S_0 \rightarrow S_1$) eindeutig der mit Q_{1A} bezeichneten Bande bei 17350 cm^{-1} zuordnen. Es fällt auf, daß neben dieser Bande im langwelligen Bereich ein weiteres schwaches Absorptionssignal bei 16300 cm^{-1} (Q_{1B}) auftritt. Eine genauere Untersuchung zeigt eindeutig, daß diese Bande dem Tautomer B von **5** zuzuordnen ist. Die übrigen im Absorptionsspektrum auftretenden Signale können demgegenüber der tautomeren Form A zugeschrieben werden, welche, wie aus den NMR-Spektren hervorgeht, in großem Überschuß vorliegen muß. Die Untersuchungen zur NH-Tautomerie von **5** werden in Abschnitt 5.3.1 dargelegt. An dieser Stelle soll nur auf das Elektronenspektrum des Tautomers A eingegangen werden⁹.

Wie erwartet weist die Anisotropie des Anregungsspektrums für die Q_{1A} -Bande ein Maximum auf, welches allerdings mit 0.3 etwas niedriger ausfällt als im Fall der Q_1 -Bande von **2**. Die auf der kurzwelligen Seite von Q_{1A} folgende Bande bei 18070 cm^{-1} (Q_{2A}) kann aufgrund ihrer Polarisation sowie der Tatsache, daß eine korrespondierende Emissionsbande nicht beobachtet wird, eindeutig der 0-0-Komponente des Q_2 -Überganges ($S_0 \rightarrow S_2$) zugeordnet werden. Die Überlappung mit dieser Bande dürfte eine der Ursachen für die im Vergleich zu **2** geringere Anisotropie des S_1 -Überganges sein. Eine weitere mögliche Ursache zeigt sich bei der Betrachtung der zum Emissionsspektrum gehörigen Anisotropiekurve: Es ist zu erkennen, daß in der langwelligen Schulter der ersten Fluoreszenzbande bei etwa 16880 cm^{-1} ein Schwingungsübergang auftritt, welcher eine andere Polarisationsrichtung als der 0-0-Übergang besitzt. Überlappt diese Bande mit dem 0-0-Übergang der Fluoreszenz, so ist die emittierte Strahlung nicht mehr rein polarisiert und die im Anregungsspektrum beobachtete Anisotropie verringert sich.

Nach der Identifizierung der Ursprünge der beiden Q-Banden wurden die Spektren in gleicher Art wie im vorigen Abschnitt beschrieben reduziert (Abbildung 5.9). Im reduzierten Spektrum A_1 sind neben der Q_{1A} -Bande drei teilweise nur als Schultern erkennbare Schwingungssei-

⁹Bei der Aufnahme der in Abbildung 5.8 dargestellten Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektren wurden die Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen so gewählt, daß die Spektren nur Banden dieser Spezies enthalten.

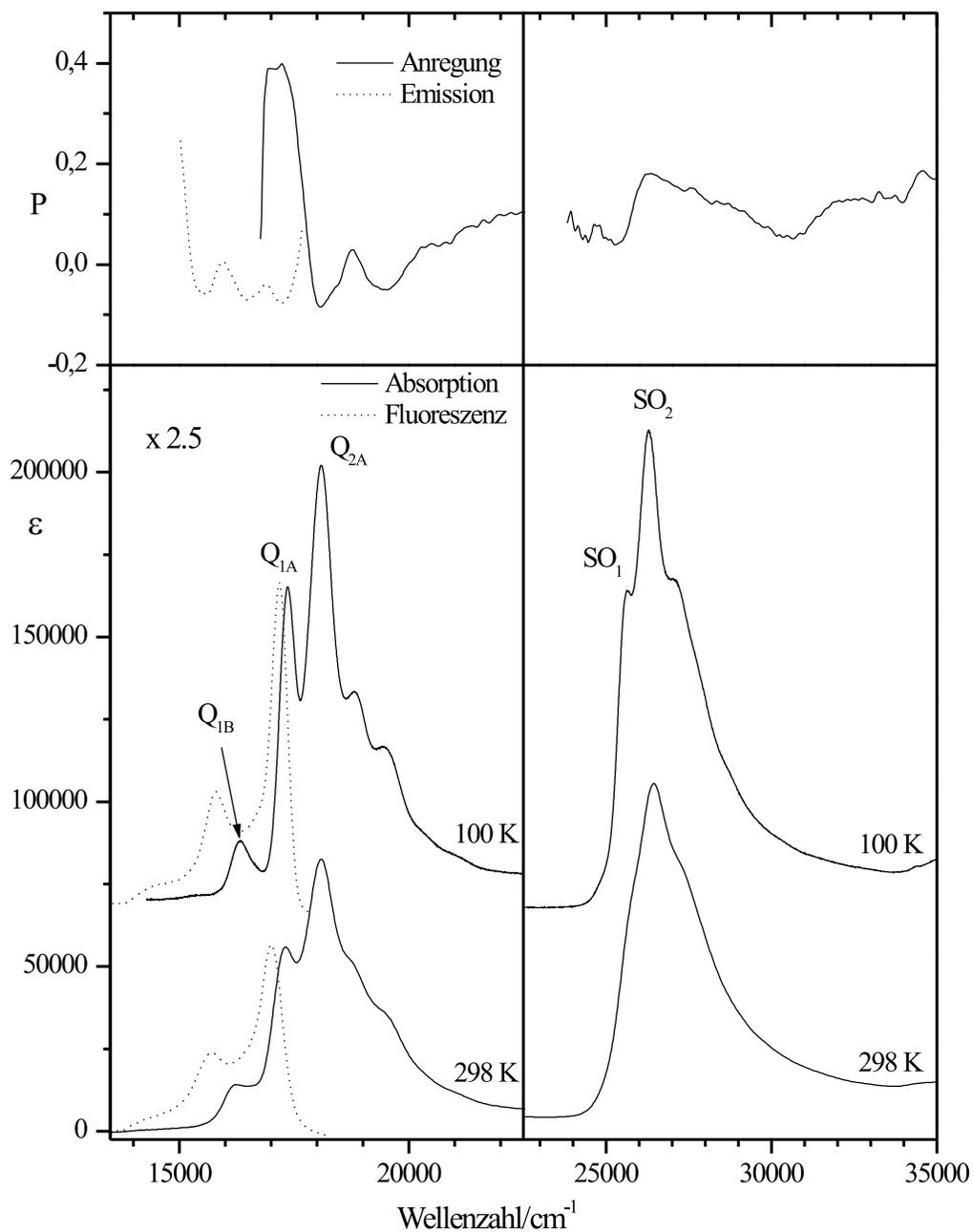


Abbildung 5.8: Unten: Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Tetra-*n*-propylisocorrols bei 100 K (TT) und 298 K (RT). Oben: Anisotropie des Anregungsspektrums ($\tilde{\nu}_{em} = 17180 \text{ cm}^{-1}$) und des Emissionsspektrums ($\tilde{\nu}_{exc} = 18050 \text{ cm}^{-1}$) bei 100 K. Lösungsmittel: 2-MTHF.

tenbanden sichtbar (q_3 , q_5 und q_6), welche sich aufgrund der Spiegelbildlichkeit zu den Banden $q_{3'}$, $q_{5'}$ und $q_{6'}$ des Emissionsspektrums vibronischen Übergängen von Q_{1A} zuordnen lassen. Das Gegenstück der schwach ausgeprägten Schulter $q_{4'}$ im Emissionsspektrum kann im reduzierten Spektrum A_1 nicht identifiziert werden, da im entsprechenden Bereich Artefakte aus der Spektrensubtraktion („wiggles“) auftreten. Ein recht ähnliches Bild wie bei A_1 ergibt sich im reduzierten Spektrum A_2 , welches neben der Q_{2A} -Bande ebenfalls drei Schwingungsseitenbanden (q_7 bis q_9) aufweist. Aufgrund ihrer Polarisation und der Tatsache, daß entsprechende Emissionsbanden fehlen, erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß diese Banden dem Q_{2A} -Übergang zuzuordnen sind¹⁰. Aus der Anisotropie der Emission (siehe Abbildung 5.8) geht klar hervor, daß sich unter den Banden $q_{3'}$ bis $q_{5'}$ eine Reihe von Übergängen unterschiedlicher Polarisationsrichtungen verbergen. Die Tatsache, daß im Fluoreszenzspektrum Banden auftreten, welche nicht parallel zum 0-0-Übergang polarisiert sind, zeigt, daß bei **5** in analoger Weise wie bei **2** die vibronische Kopplung des ersten Q-Zustandes mit anderen elektronischen Zuständen von Bedeutung ist.

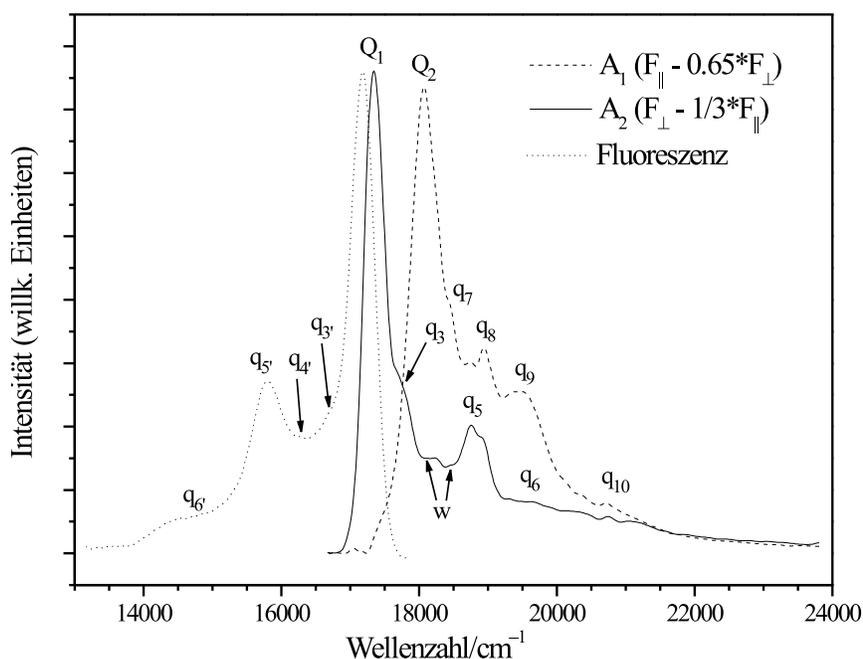


Abbildung 5.9: Reduzierte Spektren von **5** im Bereich der Q-Banden. Artefakte des Reduktionsverfahrens („wiggles“) wurden mit w bezeichnet.

¹⁰Die Lösungsmittelverschiebung kann in diesem Fall nicht für die Zuordnung der Schwingungsbanden von Q_{1A} und Q_{2A} herangezogen werden, da beide elektronische Übergänge – zumindest in den bislang untersuchten Lösungsmitteln – nahezu identische Verschiebungen zeigen.

Der Bereich der Soret-Banden oberhalb 25000 cm^{-1} weist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 K nur eine geringe Auflösung auf. Im Tieftemperaturspektrum werden zwei Maxima bei 25520 cm^{-1} (SO_1) und 26220 cm^{-1} (SO_2) beobachtet, auf deren kurzwelliger Seite sich eine breite, wenig strukturierte Schulter anschließt. Die Anisotropie ist im gesamten Bereich positiv, jedoch läßt sich klar erkennen, daß SO_1 und SO_2 unterschiedliche Polarisationsrichtungen besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß diese beiden Absorptionsmaxima den Ursprüngen der beiden B-Übergänge des Moleküls zuzuordnen sind.

Die Reduktion des kurzwelligen Teils der Spektren erwies sich aufgrund der geringen Auflösung als schwierig. Nur der Punkt, an dem die SO_1 -Bande aus der Linearkombination $F_{\parallel} - c \cdot F_{\perp}$ verschwindet, läßt sich recht klar ermitteln. Das entsprechende reduzierte Spektrum ist im linken Teil von Abbildung 5.10 dargestellt. Demgegenüber ist nicht eindeutig zu erkennen, an welchem Punkt die SO_2 -Bande aus der Linearkombination $F_{\perp} - c \cdot F_{\parallel}$ eliminiert wird. Aus diesem Grund werden in Abbildung 5.10 (rechts) lediglich einige Schritte des Reduktionsverfahrens dargestellt. Auch ohne eine genaue Kenntnis des zweiten reduzierten Spektrums läßt sich jedoch aussagen, daß im kurzwelligen Bereich oberhalb etwa 27000 cm^{-1} eine Vielzahl von Banden unterschiedlicher Polarisationsrichtungen auftreten (so_3 bis so_8). Diese können sicherlich nicht allein Schwingungsseitenbanden der B-Übergänge zugeordnet werden. Es ist vielmehr davon auszugehen, daß in diesem Bereich weitere elektronische Übergänge auftreten, die im einfachen Vier-Orbital-Modell nicht erfaßt werden. Eine genauere Interpretation des kurzwelligen Spektralbereiches mittels der Polarisationspektroskopie allein ist nicht möglich. Die Anregungsenergien aller in den reduzierten Spektren identifizierten Banden und Schultern sind in Tabelle 5.4 wiedergegeben.

Wendet man Gleichung (3.64) bzw. (3.65) zur Berechnung der relativen Polarisationsrichtungen aus den Reduktionskoeffizienten an, so ergeben sich für die Winkel zwischen den Übergangsmomenten der Q_2 - und der SO_1 -Bande und dem der Fluoreszenz Werte von 72° (bzw. 108°) und 52° (bzw. 128°). Da die Emissionsbande im vorliegenden Fall wahrscheinlich keine vollständig reine Polarisation aufweist und da die Gleichungen (3.64) und (3.65) im Fall gemischter Polarisation nicht gelten, können diese Werte nur als eine grobe Abschätzung angesehen werden. Für die SO_2 -Bande ergibt sich aus dem Polarisationsgrad von 0.24 gemäß Gleichung (3.58), daß der Winkel, welchen das Übergangsmoment dieser Bande mit dem der Emissionsbande einschließt, kleiner als ca. 30° (bzw. größer als 150°) sein muß.

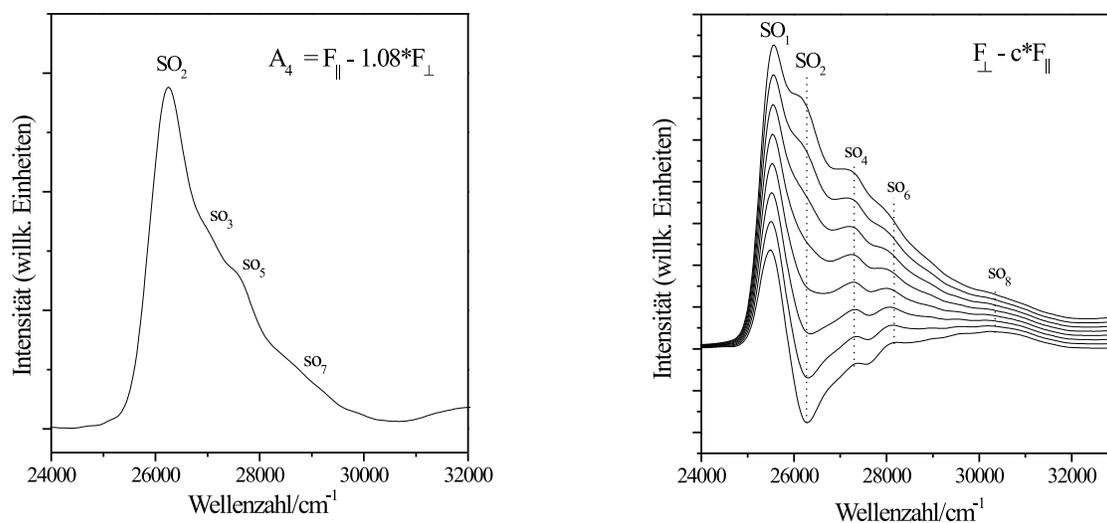


Abbildung 5.10: Links: Reduziertes Spektrum A_4 von **5**. Rechts: Schrittweise Reduktion der SO_2 -Bande ($c = 0.5 - 0.9$, Schrittweite: 0.05).

Tabelle 5.4: Energien der vibronischen Banden des Tetra-*n*-propylisocorrols (2-MTHF, 100 K).

Anregungsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm ⁻¹]	Bezeichnung	Energie [cm ⁻¹]
Q ₁	17350	Q ₁	17180
q ₃	17750	q _{3'}	16700
q ₄	?	q _{4'}	16250
q ₅	18760	q _{5'}	15800
q ₆	ca. 19600	q _{6'}	14700
Q ₂	18070		
q ₇	18430		
q ₈	18940		
q ₉	19460		
SO ₁	25520		
SO ₂	26250		
so ₃	ca. 27000		
so ₄	ca. 27300		
so ₅	ca. 27500		
so ₆	ca. 28000		
so ₇	ca. 28700		
so ₈	29000 – 32000		

5.2.2 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Die bisherige Interpretation des Elektronenspektrums von Corrol stützt sich auf eine nahezu dreißig Jahre alte Studie, in der die angeregten Zustände des Moleküls mit Hilfe des Pariser-Pople-Parr-Verfahrens untersucht wurden [263]. Die Autoren fanden vier, den Q- und B-Banden des Gouterman'schen Modells entsprechende Übergänge im sichtbaren Bereich des Spektrums. Aus den berechneten Oszillatorstärken wurde geschlossen, daß im wesentlichen nur zwei dieser elektronischen Übergänge, nämlich die in den jeweils energieärmeren Q- bzw. B-Zustand, sowie die zugehörigen Schwingungsübergänge für die beobachteten Spektralbanden verantwortlich sind. In Anbetracht der im vorigen Abschnitt dargestellten polarisations-spektroskopischen Ergebnisse kann diese Interpretation des Spektrums nicht zutreffend sein. Eine vergleichbare Untersuchung des Spektrums von Isocorrol liegt bislang nicht vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Simulation der Elektronenspektren beider Moleküle einerseits mittels der INDO/S-CISD-Methode und zum anderen unter Verwendung des TD-DFRT-Verfahrens vorgenommen. Es zeigte sich, daß die INDO/S-CISD-Rechnungen keine gute Reproduktion der experimentellen Spektren ermöglichen. In beiden Fällen werden im kurzwelligen Bereich oberhalb 25000 cm^{-1} eine Vielzahl von elektronischen Übergängen mit mittlerer bis hoher Oszillatorstärke gefunden, von denen sich keiner eindeutig einer der im Experiment beobachteten Banden zuordnen läßt. Im Gegensatz dazu gelang es mittels des TD-DFRT-Verfahrens unter Verwendung des B3LYP-Funktional, den Habitus der Spektren beider Moleküle recht gut wiederzugeben. Die Rechnungen wurden sowohl für die Stammsysteme **1** und **4** als auch für die alkylsubstituierten Verbindungen **2** und **5** durchgeführt, wobei in allen Fällen die auf DFT-Niveau optimierten Molekülstrukturen zugrundegelegt wurden. Im folgenden soll nur auf die Rechnungen an **2** und **5** genauer eingegangen werden, da sich diese am besten für den Vergleich mit den experimentellen Daten eignen. Die berechneten und die experimentellen Werte der Anregungsenergien ($\tilde{\nu}$), der Oszillatorstärken (f) und der relativen Polarisationsrichtungen (ϕ) der elektronischen Übergänge dieser Verbindungen sind in den Tabellen 5.5 und 5.6 angegeben. Die aus den Rechnungen ermittelte Lage der Übergangsmomente im molekularen Achsensystem ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die berechneten Spektren von **1** und **4** finden sich im Anhang (Tabellen B.1 und B.2).

Bei beiden Verbindungen können die Übergänge mit den Nummern 1 und 2 bzw. 4 und 5 anhand ihrer Lage und Intensität eindeutig mit den zwei Q- bzw. den zwei B-Übergängen identifiziert werden. Die Anregungsenergien der Q-Übergänge liegen in den Rechnungen um etwa 2000 cm^{-1} , die der B-Übergänge um ca. 3000 cm^{-1} über den experimentellen Werten. Diese Abweichungen sind von einer Größenordnung, die sich nach bisheriger Erfahrung für TD-DFRT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional erwarten läßt [95, 138]. Die kurzwellige Verschiebung der Soret-Banden von **5** im Vergleich zu **2** um etwa 1000 cm^{-1} wird durch die Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Eine weniger gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird dagegen im Fall der Q-Banden der beiden Verbindungen gefun-

den, welche gemäß der Rechnung bei **5** gegenüber **2** um etwa 800 cm^{-1} kurzwellig verschoben sein sollten, während sich im Experiment nur geringfügige Veränderungen der Bandenlagen um maximal 300 cm^{-1} zeigen.

Da eine vollständige Separation der vibronischen Banden der zwei Q- und der zwei B-Übergänge in den UV/Vis-Spektren nicht möglich war, mußte auf die Bestimmung der experimentellen Werte der Oszillatorstärken einzelner elektronischer Übergänge verzichtet werden. Um dennoch wenigstens die Größenordnungen abschätzen zu können, werden in den Tabellen 5.5 und 5.6 die Oszillatorstärken des gesamten langwelligen und des gesamten kurzwelligen Spektralbereichs von **2** bzw. **5** wiedergegeben. Der Vergleich dieser Werte mit der Summe der berechneten Oszillatorstärken der Q- bzw. der B-Übergänge zeigt, daß die Intensitäten beider Bereiche durch das TD-DFRT-Verfahren recht gut wiedergegeben werden. Die Oszillatorstärken der B-Übergänge werden durch die Rechnungen offensichtlich etwas überschätzt, während die berechneten Intensitäten der Q-Übergänge im Vergleich zum Experiment etwas zu gering sind. Es muß allerdings beachtet werden, daß die Q-Banden einen Teil ihrer Intensität durch vibronische Kopplung erhalten, welche in der quantenchemischen Rechnung unberücksichtigt bleibt. Die Zunahme der Oszillatorstärken der Q-Banden in **5** relativ zu **2** wird durch die Rechnungen richtig wiedergegeben.

Die relativen Polarisationsrichtungen der elektronischen Übergänge lassen sich durch die TD-DFRT-Rechnungen nur teilweise reproduzieren. Die Q_2 -Übergänge sind bei beiden Verbindungen in etwa orthogonal zu den Q_1 -Übergängen polarisiert, was sich recht gut mit den experimentellen Befunden vereinbaren läßt. Demgegenüber weichen die für die beiden B-Übergänge berechneten Winkel der Übergangsmomente deutlich von den mittels der Polarisationspektroskopie ermittelten Werten ab. Eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment ließe sich im Fall von **5** erreichen, wenn der fünfte Übergang der ersten und der vierte Übergang der zweiten Soret-Bande zugeordnet wird. Möglicherweise ist hier also die Lage der beiden B-Zustände in der Rechnung vertauscht. Ganz allgemein erscheinen die Rechnungen jedoch bezüglich der Polarisationsrichtungen der B-Übergänge als wenig zuverlässig.

Aus den Gewichten der Konfigurationen geht hervor, daß die Q- und B-Übergänge durch die vier Einfachanregungen aus dem HOMO und dem HOMO–1 in das LUMO und das LUMO+1 dominiert werden, wie es gemäß dem Modell von Gouterman zu erwarten ist. Diese vier angeregten Konfigurationen weisen allerdings bei den B-Übergänge insgesamt nur ein Gewicht von etwa 50 – 60 % auf, womit klar wird, daß in diesem Fall auch andere Konfigurationen von Bedeutung sind. Neben den beiden B-Übergängen treten im kurzwelligen Teil der berechneten Spektren einige weitere Übergänge mit geringer bis mittlerer Intensität auf. Diese lassen sich im wesentlichen als Einelektronenanregungen aus Molekülorbitalen unterhalb des HOMO–1 in das LUMO und das LUMO+1 charakterisieren. Bei beiden Verbindungen liegt einer dieser Übergänge (Nr. 3) energetisch unterhalb des B_1 -Überganges. Da sich aus dem Experiment keinerlei Hinweis darauf ergibt, daß in diesem Spektralbereich eine weitere elektronische Ban-

de auftritt, ist es wahrscheinlich, daß es sich dabei um ein Artefakt der Rechnungen handelt. Die auf der kurzwelligen Seite von B_2 auftretenden Übergänge können demgegenüber möglicherweise einigen der in den Spektren beobachteten Schultern des Soret-Bereiches zugeordnet werden.

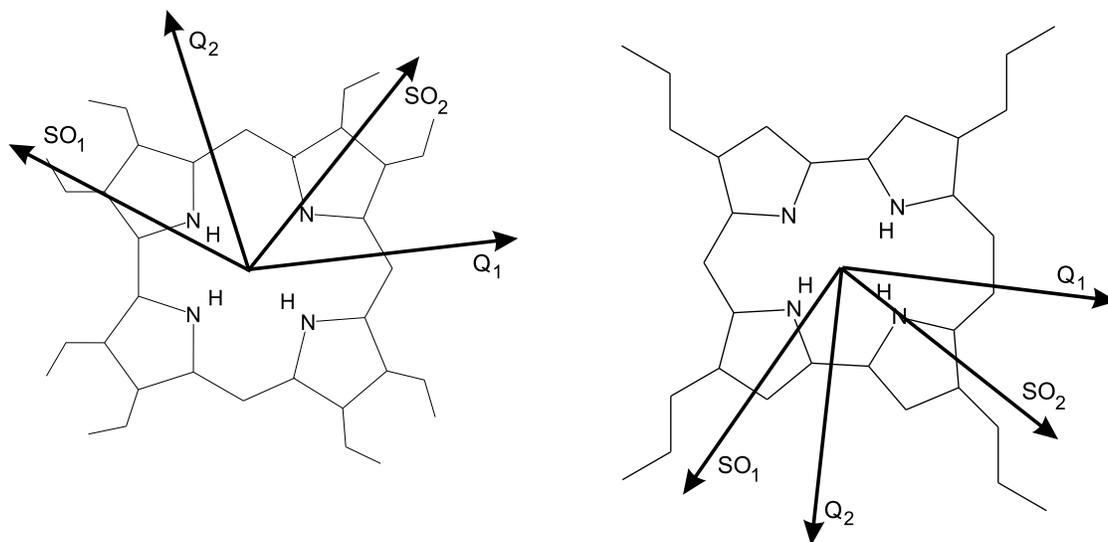


Abbildung 5.11: Orientierung der Übergangsmomente der Q- und B-Übergänge gemäß der TD-DFRT/B3LYP/6-31G(d,p)-Rechnung.

Table 5.5: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **2** (Tautomer A). B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

	Theorie				Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	ϕ [°]	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f ϕ [°]	
1 (Q ₁)	19030	0.0544	0	HOMO-1 → LUMO (59.4%) HOMO → LUMO+1 (39.0%)	17040	0.19 ^c	0
2 (Q ₂)	19550	0.0828	100.8	HOMO → LUMO (61.0%) HOMO-1 → LUMO+1 (29.5%)	18100		90
3	26280	0.0796	64.6	HOMO-2 → LUMO (74.6%)			
4 (B ₁)	27370	0.7425	145.7	HOMO → LUMO+1 (26.9%) HOMO-2 → LUMO (12.7%) HOMO-1 → LUMO+1 (12.4%) HOMO-1 → LUMO (11.5%)	24360	1.04 ^d	10 bzw. 170
5 (B ₂)	27770	0.9670	44.8	HOMO-1 → LUMO+1 (32.2%) HOMO → LUMO+1 (14.7%)	25130		90
6	30510	0.2707	137.9	HOMO-2 → LUMO+1 (80.0%)			
7	31030	0.0525	75.6	HOMO-3 → LUMO (92.0%)			
8	32800	0.0097	12.2	HOMO-4 → LUMO (90.8%)			
9	32810	0.0691	70.2	HOMO-5 → LUMO (82.2%)			
10	34010	0.0085	46.5	HOMO-7 → LUMO (60.9%) HOMO-6 → LUMO (16.3%)			

^a In 2-MTHF, 100 K. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10 % aufgelistet.

^c Spektralbereich von 16300 bis 22500 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 22500 bis 28300 cm⁻¹.

Tabelle 5.6: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **5** (Tautomer A). B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

	Theorie				Experiment ^e		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	ϕ [°]	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	ϕ [°]
1 (Q ₁)	19780	0.1004	0	HOMO → LUMO (65.4%) HOMO-1 → LUMO+1 (22.8%)	17350 (17530)	0.25 ^c	0
2 (Q ₂)	20300	0.1049	90	HOMO-1 → LUMO (61.0%) HOMO → LUMO+1 (23.6%)	18070 (18400)		ca. 72 bzw. 108
3	26530	0.0383	102	HOMO-2 → LUMO (81.2%)			
4 (B ₁)	28620	0.7565	32.4	HOMO → LUMO+1 (29.3%) HOMO-1 → LUMO+1 (28.0%)	25520 (26200)	1.0 ^d	ca. 52 bzw. 128
5 (B ₂)	29190	0.8032	119.3	HOMO → LUMO+1 (26.2%) HOMO-1 → LUMO+1 (24.1%)	26250 (26970)		< 30 bzw. > 150
6	30990	0.1354	24.1	HOMO-2 → LUMO+1 (80.0%)			
7	32380	0.0624	157.8	HOMO-3 → LUMO (92.0%)			
8	33640	0.0181	73.7	HOMO-4 → LUMO (90.8%)			
9	34100	0.0277	105.9	HOMO-5 → LUMO (82.2%)			
10	34499	0.0390	68.8	HOMO-7 → LUMO (60.9%) HOMO-6 → LUMO (16.3%)			

^a In 2-MTHF, 100 K. Werte in Klammern: Argon-Matrix, 13 K.

^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10 % aufgelistet.

^c Spektralbereich von 15300 bis 23100 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 23100 bis 32000 cm⁻¹.

5.3 Untersuchungen zur NH-Tautomerie

5.3.1 Isocorrol

5.3.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Anhand der UV/Vis-Spektren von **5** läßt sich zeigen, daß in den Proben der Substanz neben der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen tautomeren Form A auch das zweite Tautomer B in geringer Menge vorliegt. Sowohl in Lösung wie auch in Argon-Matrix beobachtet man eine schwache, dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang von Tautomer A langwellig vorgelagerte Schulter im Bereich zwischen etwa 16000 und 17000 cm^{-1} (Q_{1B}). Im Spektrum der matrixisolierten Probe (Abbildung 5.12) wird eine Aufspaltung dieser Schulter in drei Banden mit Absorptionsmaxima bei 16280, 16660 und 16950 cm^{-1} erkennbar. Aus der Tatsache, daß diese Banden bei einer Temperatur von 13 K in Argon-Matrix beobachtet werden, geht eindeutig hervor, daß es sich nicht um zu Q_{1A} gehörige heiße Banden handeln kann. Weiterhin wird klar, daß es sich nicht um die Absorptionsbanden einer protonierten oder deprotonierten Form des Isocorrols handelt, da diese unter Matrixbedingungen nicht gebildet werden können. Da auch eine Verunreinigung der Probe in größerem Umfang ausgeschlossen werden kann, bleibt als einzige mögliche Interpretation, diese Banden dem zweiten Tautomer des Isocorrols zuzuordnen. Diese Schlußfolgerung konnte durch weitergehende theoretische und experimentelle Untersuchungen vollständig bestätigt werden¹¹.

Das auf TD-DFRT-Niveau berechnete Spektrum des Tautomers B (Abbildung 5.12) läßt es in der Tat erwarten, daß die Q-Banden relativ zu denen der Form A langwellig verschoben auftreten¹². Die Energiedifferenz der Q_1 -Übergänge der beiden Tautomere beträgt gemäß der Rechnung 1110 cm^{-1} und stimmt somit sehr gut mit der im Experiment gefundenen Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande um 1220 cm^{-1} überein. Der zweite Q-Übergang wird gemäß der Rechnung noch etwas stärker bathochrom verschoben und tritt in Tautomer B dicht benachbart zu Q_1 auf. Es ist naheliegend, diesen Übergang einer der beiden in den Matrixspektren beobachteten Banden bei 16660 bzw. 16950 cm^{-1} zuzuordnen.

Eine weitergehende Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von Tautomer B ist mittels Fluoreszenzmessungen möglich. Das reine Emissionsspektrum dieses Tautomers konnte bei einer Anregungswellenzahl von 16470 cm^{-1} gewonnen werden, während bei Einstrahlung bei 18050 cm^{-1} das bereits im vorigen Abschnitt dargestellte Spektrum der Form A erhalten wurde (Abbildung 5.13). Die Fluoreszenzbanden von B sind wie die erste Absorptionsbande um 1200 cm^{-1} langwellig verschoben. Ansonsten entspricht der Spektrenhabitus jedoch – wie es

¹¹Die Q_{1B} -Bande tritt nicht nur im Fall des hier untersuchten Tetra-*n*-propylisocorrols auf, sondern ist auch in den Spektren aller übrigen Alkylderivate des Isocorrols sichtbar (siehe [251], Abbildung 48). Die Tatsache, daß dabei je nach Substitutionsmuster deutlich variierende Intensitäten beobachtet werden, läßt auf einen spürbaren Einfluß der Alkylsubstituenten auf die Gleichgewichtslage der Tautomeriereaktion schließen.

¹²Auch in den INDO/S-CISD-Rechnungen wird eine Rotverschiebung der Q-Banden im Tautomer B gefunden.

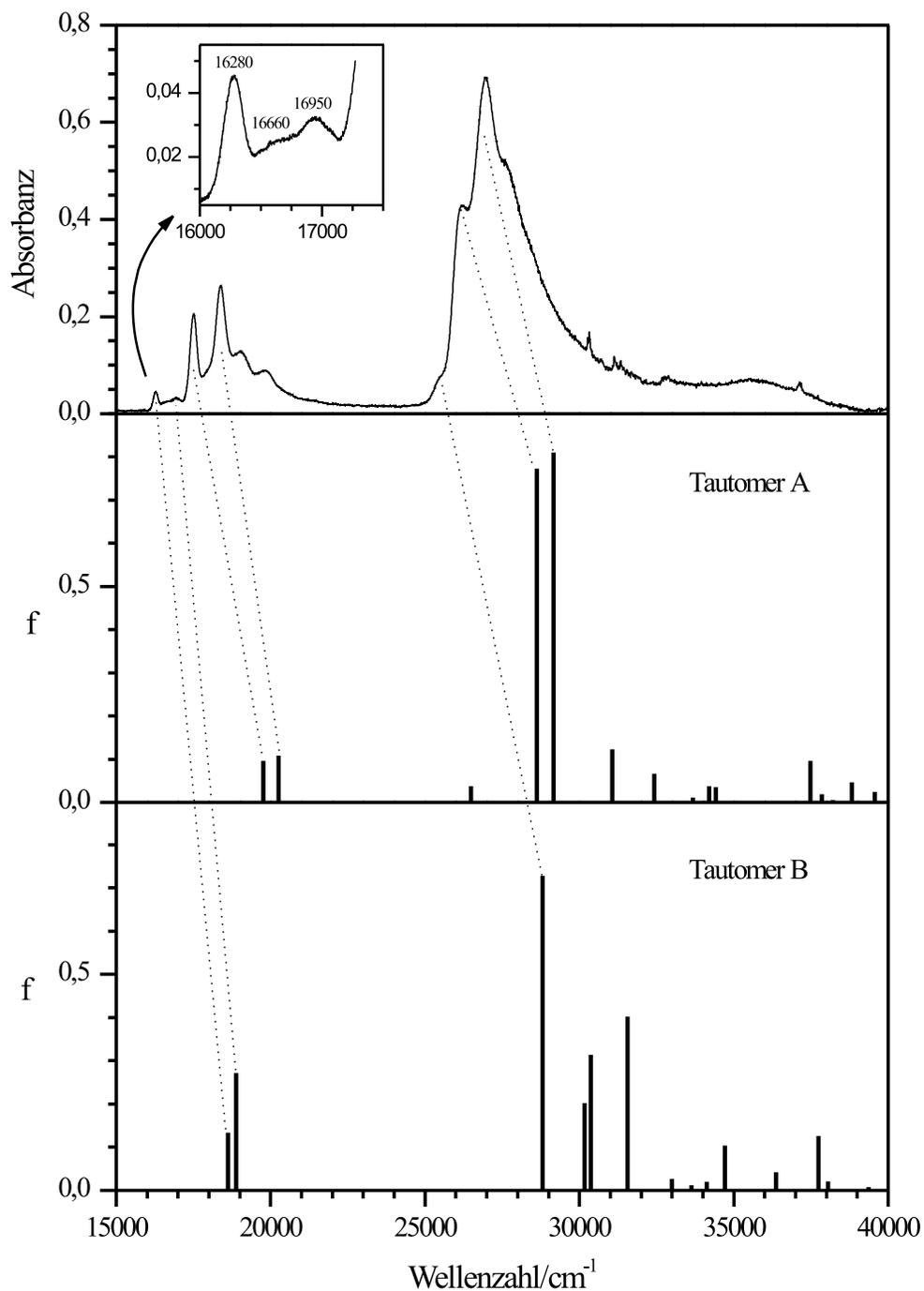


Abbildung 5.12: Oben: UV-Absorptionsspektrum von **5** in Argon-Matrix, 13 K. Mitte und Unten: TD-DFRT-Spektren der Tautomere A und B (B3LYP/6-31G**).

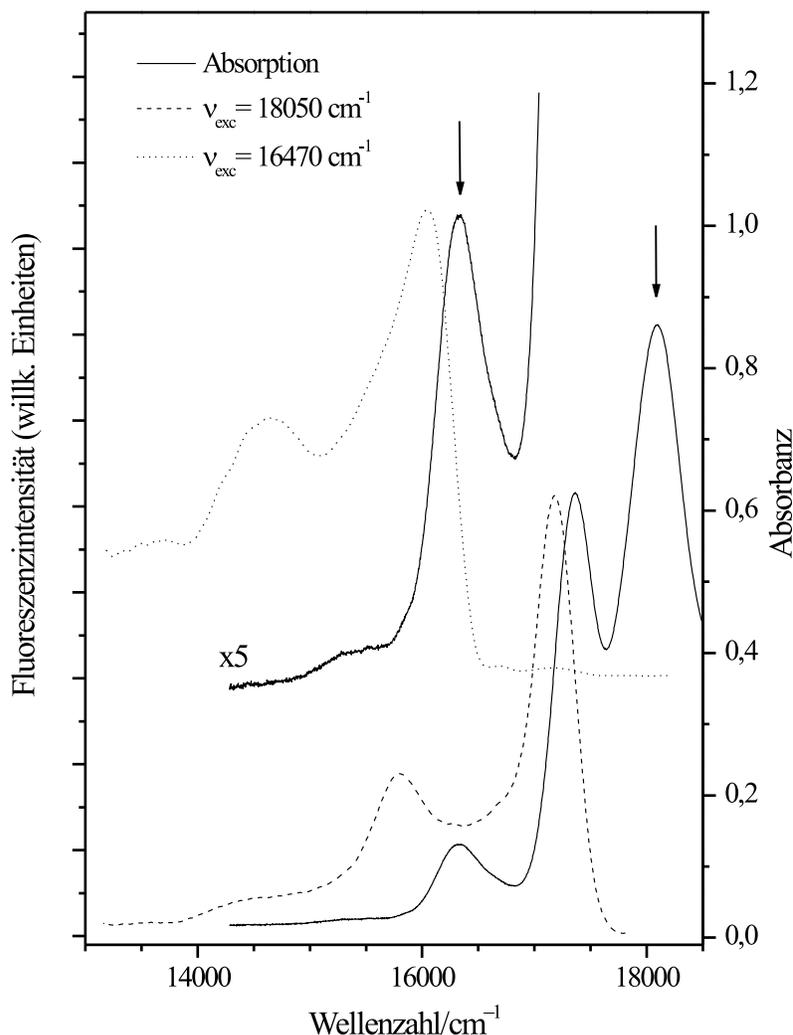


Abbildung 5.13: Vergleich der Fluoreszenzspektren der Tautomere A und B mit dem Absorptionsspektrum. Pfeile markieren die Anregungswellenzahlen. 2-MTHF, 100 K.

aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft der beiden Tautomere zu erwarten ist – weitgehend dem der Form A. Für beide Tautomere werden außer dem 0-0-Übergang vibronische Seitenbanden in Abständen von 400 cm^{-1} (Schulter), 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} gefunden, die bei B allerdings eine etwas höhere Intensität aufweisen. Die erste dieser Banden bei Tautomer B dürfte das Gegenstück der im Matrixspektrum beobachteten Bande bei 16660 cm^{-1} darstellen. Für den bei 16950 cm^{-1} in Ar-Matrix beobachteten Übergang findet sich dagegen im Fluoreszenzspektrum kein Spiegelbild, so daß es als wahrscheinlich erscheint, daß diese Bande dem Q_2 -Übergang der B-Form zuzuordnen ist.

Da die Fluoreszenzbanden von B im gesamten Spektralbereich von der viel intensiveren Emission des Tautomers A überlagert werden, ließ sich kein reines Anregungsspektrum dieser Spezies erhalten. Dennoch kann die Lage der Absorptionsbanden des Tautomers B anhand der

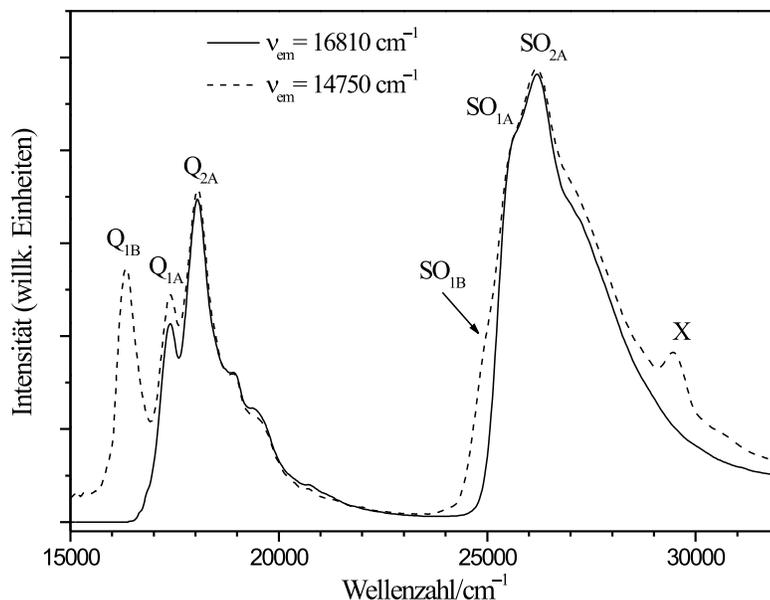


Abbildung 5.14: Anregungsspektren des Tetra-*n*-propylisocorrols bei 100 K. X = Streulicht.

bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen aufgenommenen Spektren wenigstens ungefähr bestimmt werden. Abbildung 5.14 zeigt einen Vergleich des reinen Erregerspektrums von Tautomer A (Beobachtung bei 18050 cm^{-1}) mit einem unter Detektion im langwelligen Bereich bei 14750 cm^{-1} gemessenen Spektrum, welches die Absorptionsbanden beider Tautomere enthält. Zunächst wird deutlich, daß sich der Bereich der Q-Banden des Tautomers B bis etwa 18000 cm^{-1} erstreckt und mit der ersten Absorptionsbande von A überlappt. Interessant ist aber vor allem der Vergleich der Soret-Regionen beider Spektren. Es läßt sich erkennen, daß der erste Soret-Übergang von B um etwa 500 cm^{-1} gegenüber der SO_{1A} -Bande bathochrom verschoben ist. Gut sichtbar ist dieser Übergang auch im Matrixspektrum von **5**, wo er als Schulter des Soret-Bereiches bei 25600 cm^{-1} beobachtet wird¹³. Weitere Banden des Tautomers B mit relativ geringer Intensität befinden sich wahrscheinlich – verdeckt von Banden der Form A – im Bereich oberhalb 27000 cm^{-1} , jedoch können diese nicht genau lokalisiert werden.

Bemerkenswerterweise zeigt sich im Soret-Bereich des TD-DFRT-Spektrums von Tautomer B ein völlig anderes Erscheinungsbild als im Fall der Form A. Die Rechnung sagt hier eine Bande von hoher Oszillatorstärke gefolgt von drei Banden mittlerer Intensität voraus. Ein solcher

¹³Es ist zu beachten, daß die in den Erregerspektren beobachteten Bandenintensitäten durch den Inner-Filter-Effekt verzerrt sind. Während es zunächst in Abbildung 5.14 so scheint, daß die SO_{1B} -Bande weniger Intensität besitzt als die Q_{1B} -Bande, läßt sich aus den in Ar-Matrix gewonnenen Absorptionsspektren abschätzen, daß das Intensitätsverhältnis mindestens bei 2:1 liegt.

Spektrenhabitus läßt sich mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen vereinbaren, wenn man den ersten intensiven Übergang der SO_{1B} -Bande und die drei weiteren Übergänge den im Bereich oberhalb 27000 cm^{-1} zu vermutenden Banden des Tautomers B zuordnet. Ohne eine genauere Kenntnis des UV/Vis-Spektrums von B läßt sich aber nicht endgültig entscheiden, ob das in der TD-DFRT-Rechnung gefundene Bild den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht.

Um die Frage zu klären, ob und unter welchen Bedingungen sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Tautomeren von **5** in Lösung einstellt – bei den matrixisolierten Proben kann davon ausgegangen werden, daß die Tautomeriereaktion eingefroren ist – wurden temperaturabhängige Messungen der UV/Vis-Spektren in mehreren Solventien durchgeführt. Liegt ein Gleichgewicht vor, so sollte dieses bei Verringerung der Temperatur in Richtung des stabileren Tautomers A verschoben werden, d.h. die zu A gehörigen Banden sollten stärker in Erscheinung treten, während die des Tautomers B an Intensität verlieren. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß sich das Verhalten der Substanz in ethanolischer Lösung deutlich von dem in aprotischen organischen Lösungsmitteln unterscheidet: Bei den in Ethanol durchgeführten Messungen (Abbildung 5.15) läßt sich die Einstellung des Gleichgewichtes im gesamten Meßbereich bis zu Temperaturen nahe 100 K beobachten. Demgegenüber wird bei Verwendung von 2-MTHF als Solvens¹⁴ nur bei hohen Temperaturen der erwartete Rückgang der Intensität der Q_{1B} -Bande relativ zu den Banden des Tautomers A gefunden, während sich bei Temperaturen unterhalb etwa 200 K das Intensitätsverhältnis nur noch geringfügig ändert bleibt (Abbildung 5.16). Offensichtlich ist der Protonentransfer in diesem Fall bei tiefen Temperaturen soweit verlangsamt, daß er im Experiment nicht mehr beobachtet werden kann.

Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich erklären, wenn angenommen wird, daß die Protonentransferreaktion in Ethanol durch das Lösungsmittel katalysiert wird. Ein solcher solvensvermittelter, intramolekularer Protonenaustausch konnte bislang für porphyrinoide Moleküle nicht beobachtet werden, ist aber bei einigen Verbindungen anderer Substanzklassen nachgewiesen worden [264–266]. In allen Fällen waren es dabei protische Lösungsmittel, wie z.B. Wasser oder Alkohole, die den Transferprozeß katalysierten. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Mechanismen denkbar [267]: Bei einem dissoziativen Verlauf der Reaktion wird zunächst in einer Säure-Base-Reaktion mit dem Solvens das Substrat in seine protonierte Form überführt, welche in einem zweiten Schritt wieder ein Proton an ein Lösungsmittelmolekül abgibt und dabei in die tautomere Form der Ausgangssubstanz übergeht. Auch der umgekehrte Reaktionsverlauf, zuerst Deprotonierung, dann Protonierung, ist denkbar. Ein solcher Mechanismus wird im allgemeinen dann beobachtet, wenn die Ausgangs- und Endposition des Protonentransfers räumlich weit voneinander entfernt sind. Beim nichtdissoziativen Prozeß bildet sich zunächst ein Komplex zwischen dem Substrat und einem Solvensmolekül¹⁵, welches als Brücke zwischen den funktionellen Gruppen fungiert, zwischen denen das Proton ausgetauscht wird. Der

¹⁴In CH_2Cl_2 werden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

¹⁵Auch eine Verbrückung durch mehrere Solvensmoleküle ist in einigen Fällen postuliert worden.

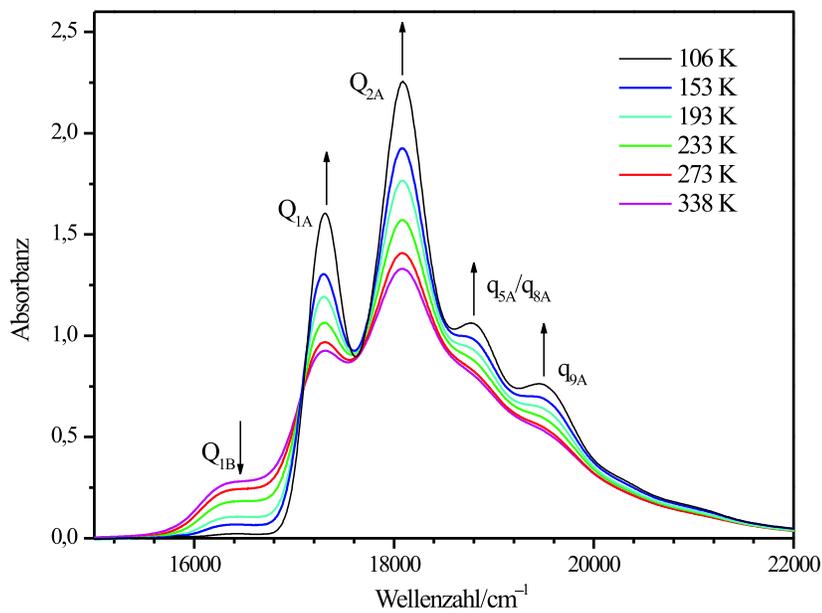


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von **5** in Ethanol. Bereich der Q-Banden.

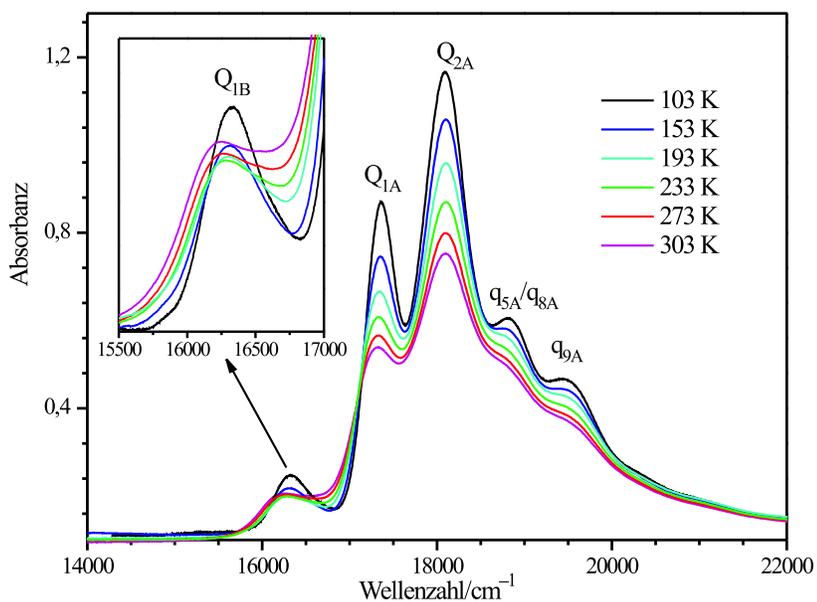


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von **5** in 2-MTHF. Bereich der Q-Banden.

eigentliche Transferprozeß erfolgt dann, indem das verbrückende Molekül ein Proton von der Ausgangsposition im Substrat aufnimmt und ein zweites Proton in umgekehrter Richtung auf die Endposition überträgt (siehe Abbildung 5.17). Im vorliegenden Fall zeigt die Tatsache, daß die Reaktion auch in glasartig erstarrten Lösungen bei Temperaturen unterhalb 150 K beobachtet wird, in denen die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle stark eingeschränkt ist, daß es sich um einen nichtdissoziativen Mechanismus handelt. Ob der Transfer allerdings, wie in Abbildung 5.17 dargestellt, in einem Schritt abläuft, oder ob intermediär ein Ionenpaar gebildet wird, läßt sich mit herkömmlichen spektroskopischen Methoden nicht klären.

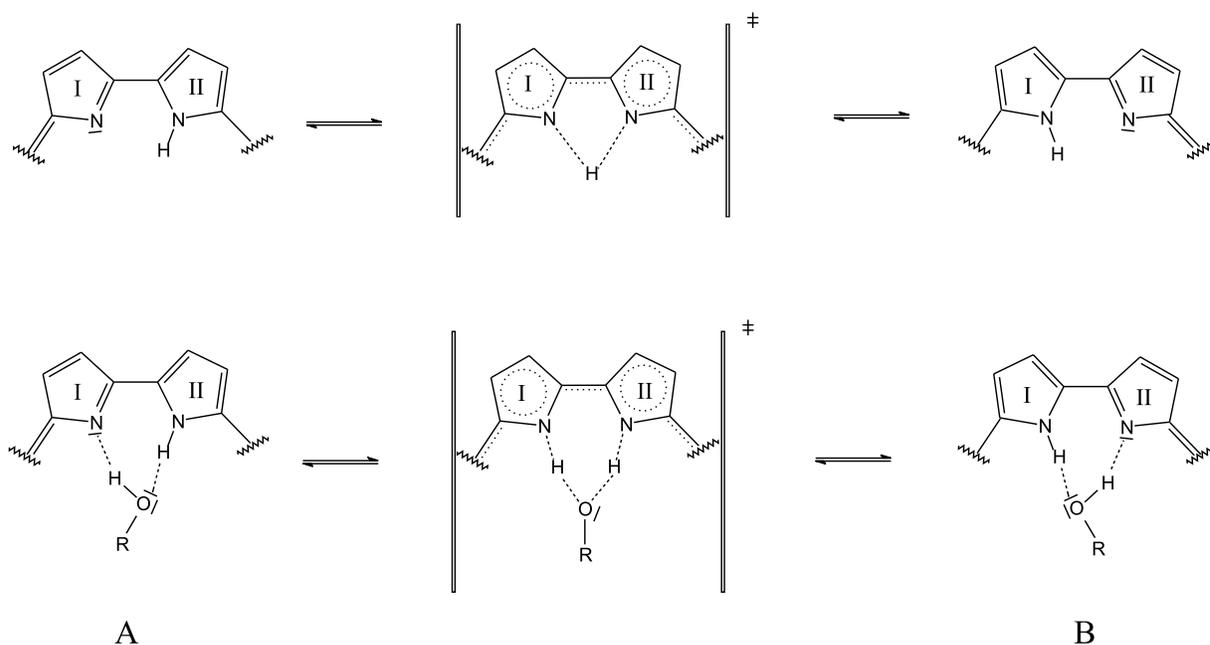


Abbildung 5.17: Direkter und solvens-vermittelter Protonentransfer in Isocorrol.

Bemerkenswerterweise zeigte sich in einer weiteren Meßreihe, daß auch im Lösungsmittel 3-Methylpentan eine Einstellung des Gleichgewichtes bis hin zur tiefsten erreichbaren Temperatur von ca. 100 K möglich ist. Da die Lösungsmittelmoleküle in diesem Fall nicht an der Protonentransferreaktion beteiligt sein können, scheint dieser Befund den bisherigen Ergebnissen zu widersprechen. Eine potentielle Erklärung dieses Widerspruches liegt darin, anzunehmen, daß die Reaktion durch in der Lösung vorhandene geringe Mengen von Wasser katalysiert wird, welches in ähnlicher Weise wie das Ethanol die Übertragung des Protons ermöglichen könnte. Um diese Hypothese zu testen wurden weitere Messungen in Polyethylen-Folie im Hochvakuum eines Kryostaten durchgeführt. Unter solchen Versuchsbedingungen kann davon ausgegangen werden, daß jegliche Spuren von Wasser vollständig aus der Probe eliminiert sind. In dieser Meßreihe ist ein ähnliches Verhalten wie in der 2-MTHF-Lösung zu erkennen. Auch hier verschwindet die erste Q-Bande des Tautomers B bei tiefer Temperatur nicht, woraus folgt, daß sich das Tautomeriegleichgewicht nicht vollständig einstellen kann. Eine genauere Analy-

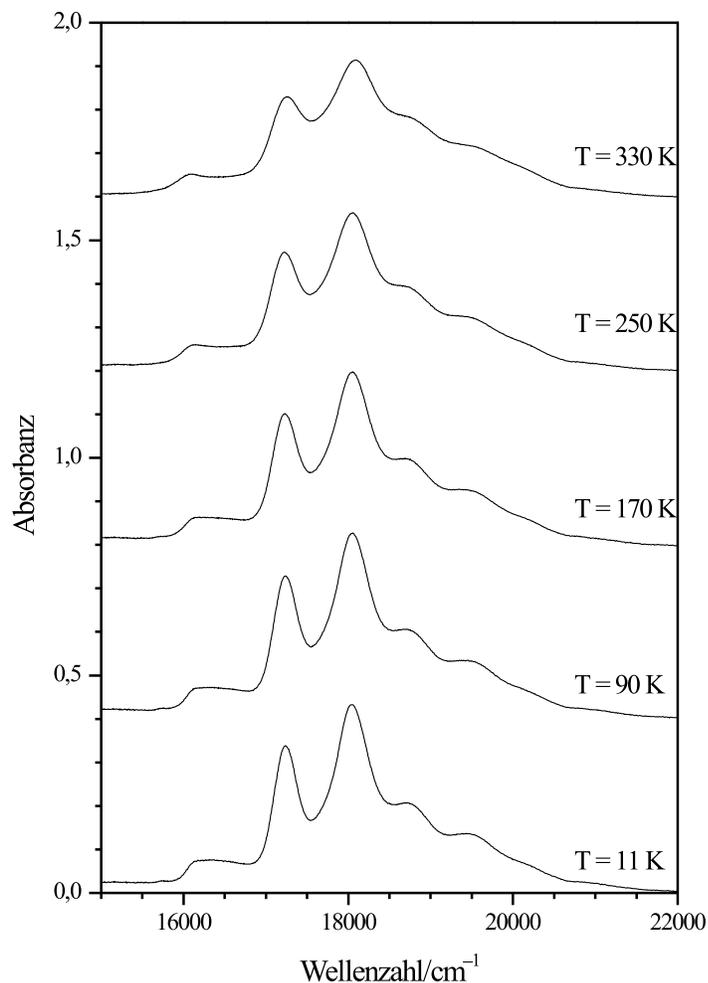


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von **5** in Polyethylenfolie.

se der Bandenintensitäten ist nicht möglich, da die Basislinien der einzelnen Messungen nicht ermittelt werden konnten.

Da die Intensitäten der Banden von A und B proportional zu den Konzentrationen der beiden Spezies in der Lösung sind, lassen sich die in Ethanol gewonnenen UV/Vis-Spektren zur Bestimmung der Enthalpie der Tautomeriereaktion nutzen. Die Reaktionsenthalpie kann aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mittels der van't Hoff-Gleichung berechnet werden:

$$\Delta H_r = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \approx -R \frac{\Delta \ln K}{\Delta(1/T)} \quad (5.1)$$

Die obige Beziehung gilt strenggenommen nur für infinitesimale Änderungen, stellt aber oftmals auch eine brauchbare Näherung für größere Temperaturintervalle dar. Gemäß dem

Lambert-Beer Gesetz gilt für die Konzentration der Tautomere A und B:

$$c_X = \text{const.} \times \frac{I_X}{f_X} \quad \text{mit} \quad I_X = \int_{\text{Bande}} E_X(\hat{\nu}) d\hat{\nu}, \quad X = A, B \quad (5.2)$$

Hierin stehen I_A bzw. I_B für das Integral der Absorbanz einer A bzw. B zugeordneten Bande und f_A bzw. f_B für die Oszillatorstärken dieser Banden. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten ist somit gegeben als:

$$\ln K = \ln \frac{c_B}{c_A} = \ln \frac{I_B}{I_A} + \ln \frac{f_A}{f_B} \quad (5.3)$$

Die Oszillatorstärken der Banden können in erster Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden und tragen somit nur einen konstanten Term zu $\ln K$ bei, der bei Bildung des Differenzenquotienten in Gleichung (5.1) wegfällt. Gemäß den Gleichungen (5.1) und (5.3) ergibt sich somit bei der Auftragung von $\ln(I_B/I_A)$ gegen $1/T$ in erster Näherung eine Gerade, aus deren Steigung die Enthalpie der Tautomeriereaktion bestimmt werden kann.

Um die Intensitäten der A und B zugeordneten Q-Banden zu bestimmen, wurde der unterhalb 21000 cm^{-1} liegende Bereich der Spektren durch sieben Gauß-Funktionen gefittet, welche anschließend einzeln integriert wurden. Da es im Bereich der Q_{1A} -Bande zu einer Überlappung der Spektren beider Tautomere kommt und diese Bande sich demnach nicht für die Auswertung eignet, wurden die Q_{1B} -Bande und die Q_{2A} -Bande zur Bestimmung der Gleichgewichtsanteile von B und A herangezogen. Die van't Hoff-Auftragung der auf diese Art ermittelten Daten ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Es ist erkennbar, daß die Meßwerte im Temperaturbereich oberhalb 120 K in guter Näherung auf einer Geraden liegen. Die Reaktionsenthalpie ist in diesem Bereich also offensichtlich nahezu konstant. Bei tieferen Temperaturen konnte die Intensität der Q_{1B} -Bande nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Aus diesem Grunde wurden die letzten drei Punkte in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Die Regressionsgerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Aus der Steigung wurde für die Reaktionsenthalpie der lösungsmittelkatalysierten Tautomerisierung ein Wert von 5.1 kJ/mol erhalten. Aus den Fehlern der Temperaturmessung und der Integration der Banden konnte mittels zweier Ausgleichsgeraden die maximale Abweichung dieses Wertes zu $\pm 1 \text{ kJ/mol}$ bestimmt werden.

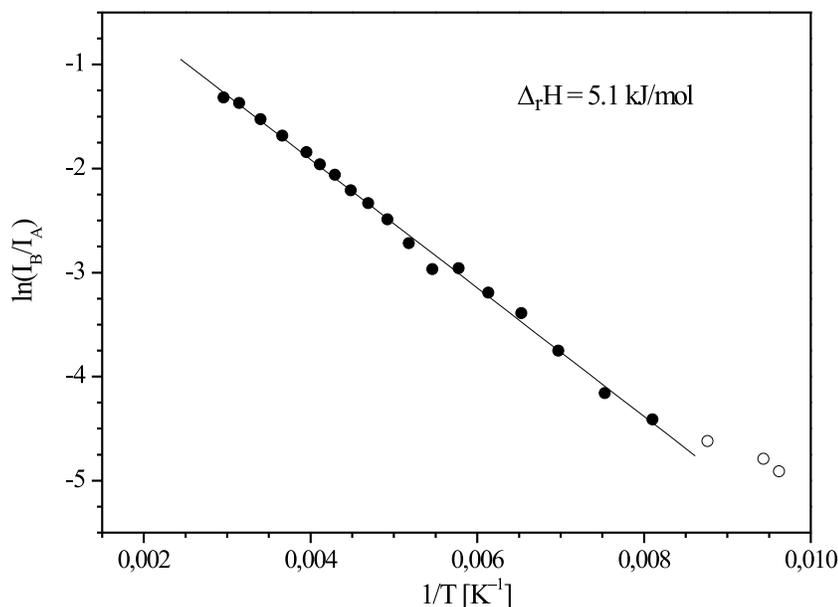


Abbildung 5.19: van't Hoff Auftragung für die Tautomeriereaktion des Isocorrols in Ethanol.

5.3.1.2 Theoretische Untersuchungen

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich der starke Einfluß der Lösungsumgebung auf die Geschwindigkeit der Tautomeriereaktion des Isocorrols auf theoretischem Wege reproduzieren läßt. Dabei stellt sich zunächst die Frage nach einem geeigneten quantenchemischen Verfahren zur Berechnung der Energiebarriere des Protonentransfers. In einer Reihe von Untersuchungen – unter anderem an Porphyrin – konnte in jüngerer Zeit gezeigt werden, daß DFT-Rechnungen unter Verwendung von Hybridfunktionalen im Gegensatz zu rein gradientenkoriigierten Dichtefunktionalen eine gute Beschreibung der Energetik solcher Reaktionen ermöglichen und Genauigkeiten erreichen, die denen wesentlich aufwendigerer post-HF-Verfahren nahekommen [79, 267–271]. Es bot sich daher an, die Berechnung der Energiebarrieren, wie schon die Optimierung der Grundzustandsgeometrien, auf DFT-Niveau mit B3LYP-Funktional durchzuführen.

Ein weiterer Punkt von Bedeutung ist die Wahl eines geeigneten Basissatzes. Bisherige Studien [267, 268] zeigen, daß für die Berechnung der Energiebarrieren mindestens Basissätze von double- ζ -Qualität mit einem Satz von Polarisationsfunktionen erforderlich sind. Für die vorliegende Untersuchung wurde zunächst der 6-31G(d,p)-Basissatz verwendet. Eine weitere Rechnung mit der wesentlich größeren cc-pVTZ-Basis erbrachte für die Energiebarriere des direkten Protonentransfers eine Verminderung um lediglich 2 kJ/mol (ohne Schwingungskorrektur). Der kleinere 6-31G(d,p)-Basissatz scheint somit für eine Untersuchung qualitativer Natur

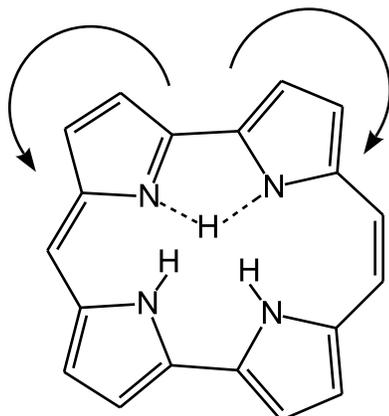
ausreichend zu sein. Um den Aufwand der Rechnungen in einer akzeptablen Größenordnung zu halten, mußte generell auf eine Berücksichtigung der Alkylsubstituenten verzichtet werden. Die Rechnungen beziehen somit sich auf das Stammsystem **4**.

Es wurde zunächst der Übergangszustand der direkten Protonentransferreaktion bestimmt und die Energiebarriere der Tautomeriereaktion in der Gasphase berechnet. Hier, wie auch im folgenden, kam das *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton* Verfahren [186, 187] zur Geometrieoptimierung zum Einsatz, welches eine Suche nach Sattelpunkten ausgehend von den Strukturen der Edukte und Produkte ermöglicht. Eine an die Optimierung angeschlossene Berechnung des Kraftfeldes zeigte genau eine imaginäre Frequenz von $1543i \text{ cm}^{-1}$, womit sich bestätigt, daß es sich um einen Sattelpunkt erster Ordnung handelt. Die zu dieser imaginären Frequenz gehörende Normalmode entspricht einer Translationsbewegung des Protons parallel zur Verbindungslinie zwischen den beiden Stickstoffatomen, welche als Donor und Akzeptor fungieren. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ergibt sich auf 6-31G(d,p)-Niveau für die Reaktion von A zu B eine Energiebarriere von 83.4 kJ/mol, während für die Rückreaktion ein Wert von 76.4 kJ/mol berechnet wird¹⁶. Diese Werte liegen deutlich höher als die Energiebarriere der Tautomeriereaktion in Porphyrin, für welche mit B3LYP-Funktional je nach Basissatz Werte zwischen 55 und 57 kJ/mol berechnet werden [270]. Es läßt sich somit eine geringere Geschwindigkeitskonstante des Protonentransfers im Isocorrol verglichen mit Porphyrin (experimenteller Wert: ca. 10^4 s^{-1} bei 300 K) erwarten. Auf die Kinetik der Reaktion wird weiter unten näher eingegangen.

Einige ausgewählte Bindungsparameter der Übergangsstruktur sind in Tabelle 5.7 wiedergegeben (siehe auch Abbildung B.3, Anhang). Verglichen mit der Grundzustandsgeometrie des Tautomers A fällt zunächst auf, daß die Bindungswinkel im Bereich der NH-Gruppe stark deformiert sind. Der mit a2 bezeichnete Winkel verringert sich in der Übergangsstruktur um etwa 25 Grad, wodurch sich das Proton auf den als Akzeptor fungierenden Pyrrolring I zu bewegt. Gleichzeitig wird der NH-Bindungsabstand (r2) um etwa 30% gedehnt, um die Übergangsstruktur zu erreichen. Ein völlig gleichartiges Bild ergibt sich, wenn man den umgekehrten Reaktionsverlauf betrachtet, d.h. von Tautomer B ausgeht. Die geometrischen Veränderungen beschränken sich jedoch nicht nur auf die am Protonentransferprozeß direkt beteiligten NH-Bindungen. Es zeigt sich, daß die inneren Bindungswinkel an der direkten Verknüpfung der Pyrrolringe I und II (a3, a4) in der Übergangsstruktur um etwa 6–8° gegenüber den Grundzustandsgeometrien beider Tautomere verkleinert und die entsprechenden äußeren Winkel (a7, a8) um ähnliche Beträge aufgeweitet sind. Die umgekehrte Tendenz läßt sich bei den Winkeln an der Methin- und der Etheno-Brücke beobachten: Hier sind die inneren Winkel (a5, a6) vergrößert, während die äußeren Winkel (a9, a10) komprimiert werden. Insgesamt gesehen kommt es so-

¹⁶In diesem Fall wurde eine weitere Rechnung unter Einschluß der Alkylsubstituenten durchgeführt. Dabei zeigte sich für die Energiebarriere ohne Berücksichtigung der Schwingungskorrektur eine Vergrößerung um lediglich 1.5 kJ/mol. Die für das Stammsystem **4** erhaltenen Ergebnisse dürften sich demnach auf die substituierte Verbindung **5** übertragen lassen.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungsparameter (B3LYP/6-31G(d,p)) der Übergangsstruktur der Tautomeriereaktion und der Grundzustände der Tautomere A und B. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad.



	Übergangsstruktur	Tautomer A	Tautomer B
r1 (N21–H)	1.294	–	1.006
r2 (N22–H)	1.289	1.008	–
r3 (N21–N22)	2.364	2.645	2.666
a1 (C4,N21,H)	94.4	–	120.9
a2 (C5,N22,H)	93.3	121.6	–
a3 (N21,C4,C5)	109.7	115.7	116.1
a4 (C4,C5,N22)	110.1	116.9	117.7
a5 (C19,C1,N21)	124.8	120.4	120.6
a6 (N22,C8,C9)	131.0	125.7	126.1
a7 (C3,C4,C5)	140.8	136.3	137.9
a8 (C4,C5,C6)	140.1	134.1	131.7
a9 (C19,C1,C2)	128.6	131.4	134.6
a10 (C7,C8,C9)	121.9	128.7	123.7

mit, wie in der Abbildung zu Tabelle 5.7 angedeutet, zu einer Verdrehung der beiden Pyrrolringe in gegenläufiger Richtung. Durch diese Deformation des Ringgerüsts wird eine Verringerung des Abstandes zwischen N21 und N22 um etwa 0.3 Å erreicht, welche den Protonentransfer zwischen diesen beiden Atomen erleichtert.

Um den Einfluß der Lösungsumgebung auf die Energetik der Reaktion zu untersuchen, wurden zunächst SCRF-Rechnungen mit verschiedenen Solventien durchgeführt. Zur Beschreibung des dielektrischen Kontinuums kam zum einen das PCM-Modell von *Tomasi et. al.* [272–274] und zum anderen das COSMO-Modell von *Klamt et. al.* [275–277] zum Einsatz. Es erwies sich, daß beide Methoden nahezu identische Solvatationsenergien ergeben, weshalb im

folgenden nur die Ergebnisse der PCM-Rechnungen dargestellt werden (Tabelle 5.8). Zur Bestimmung der molekularen Kavität wurde das United-Atom-HF-Modell (UAHF) von *Barone et. al.* [278] mit dem empfohlenen Skalierungsfaktor von 1.2 verwendet.

Es zeigt sich zunächst, daß die Lösungsumgebung eine Stabilisierung des Tautomers B relativ zu A bewirkt, die umso stärker ausfällt, je größer die Dielektrizitätskonstante des Solvens ist. Dies ist verständlich, da Tautomer B gemäß der Rechnung mit 2.25 Debye ein wesentlich höheres Dipolmoment zukommt als Tautomer A (0.76 Debye) und somit die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel größer ist. In Ethanol beträgt die Energiedifferenz der beiden Tautomere 2.7 kJ/mol. Addiert man hierzu die Schwingungskorrektur, so ergibt sich die Reaktionsenthalpie bei 298 K zu 3.5 kJ/mol, in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 5.1 kJ/mol. Die Energiebarriere der Tautomerie-reaktion ist in Gegenwart des dielektrischen Kontinuums im Vergleich zum Vakuum in allen Fällen geringfügig erhöht, wobei der Effekt mit wachsender Polarität des Solvens zunimmt. Aus den SCRF-Rechnungen ergibt sich somit keine Erklärung für die starke Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit in ethanolischer Lösung. Dieses Phänomen kann also nicht einer Stabilisierung des Übergangszustandes durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Solvens zugeschrieben werden, sondern muß auf einer Katalyse der Tautomeriereaktion durch das Lösungsmittel beruhen.

Tabelle 5.8: Reaktionsenergien und Energiebarrieren der Tautomeriereaktion in verschiedenen Lösungsmitteln (PCM-Modell). Die Nullpunktsenergien wurden nicht berücksichtigt. TS = Übergangszustand.

	$\Delta E(B - A)$	$\Delta E(TS - A)$	$\Delta E(TS - B)$
Vakuum	5.80	93.54	87.74
Heptan	4.88	93.58	88.70
THF	3.29	94.08	90.79
CH ₂ Cl ₂	3.12	94.21	91.09
Ethanol	2.70	94.17	91.46

Um diesen solvens-katalysierten Prozeß auf theoretischem Wege zu beschreiben, mußte dasjenige Alkoholmolekül, welches aktiv am Protonentransfer beteiligt ist, in die DFT-Rechnung einbezogen werden. Zu diesem Zweck wurden die Geometrien der beiden Tautomere und des Übergangszustandes eines „Supermoleküls“, bestehend aus Isocorrol und einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Alkoholmolekül, bestimmt. Um die Untersuchungen so einfach wie möglich zu halten, diente Methanol als Modellsubstanz für den Alkohol¹⁷. Die übrigen Moleküle der Solvensumgebung wurden wiederum im Rahmen einer SCRF-Rechnung berücksich-

¹⁷Bei Verwendung von Ethanol stößt man auf Schwierigkeiten, da verschiedene Konformere des Solvensmoleküls zu berücksichtigen sind.

tigt. Eine Komplikation besteht darin, daß grundsätzlich zwei Reaktionsmechanismen denkbar sind, welche zur Umwandlung von Tautomer A zu Tautomer B führen: Das Proton kann einerseits zwischen den Pyrrolringen II und I und andererseits zwischen III und I ausgetauscht werden (Abbildung 5.20). Aufgrund des relativ großen Abstandes der Ringe III und I, sowie der sterischen Hinderung durch die übrigen Protonen der Kavität läßt sich ein Verlauf entlang des zweiten Reaktionspfades im Fall der direkten Transfers ausschließen. Dies gilt jedoch nicht für die solvens-vermittelte Reaktion, bei welcher ein Alkoholmolekül als Brücke zwischen den Pyrrolringen fungiert. Hier ist a priori nicht klar, welchem Reaktionspfad die geringere Aktivierungsenergie zukommt. Aus diesem Grund wurden die Rechnungen für beide möglichen Reaktionsmechanismen durchgeführt. Die berechneten Daten zur Energetik der Reaktion sind in Tabelle 5.9 zusammengefaßt.

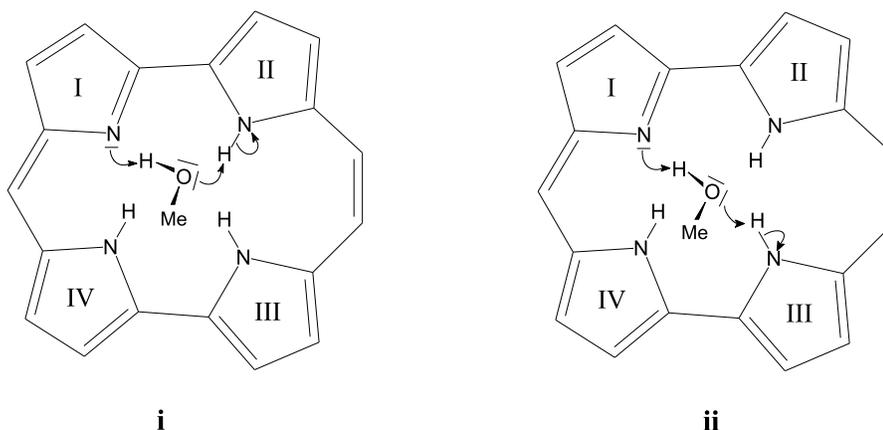


Abbildung 5.20: Mögliche Reaktionsmechanismen des Protonentransfers in $4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Die Rechnungen zeigen, daß dem in Abbildung 5.20 mit **ii** bezeichneten Reaktionspfad eine um etwa 5 kJ/mol niedrigere Aktivierungsenergie zukommt. Das wichtigste Ergebnis besteht jedoch darin, daß die Energiebarriere *beider* solvens-katalysierter Mechanismen gegenüber dem für den direkten Protonentransfer berechneten Wert um mehr als die Hälfte reduziert ist. Die Vermutung, daß die im Experiment beobachtete Beschleunigung der Tautomeriereaktion in ethanolscher Lösung auf eine Katalyse durch das Solvens zurückzuführen ist, wird somit durch die quantenchemischen Rechnungen bestätigt. Neben der Verringerung der Energiebarriere ist die Tatsache, daß zwei energetisch nahezu äquivalente Reaktionspfade zur Verfügung stehen, ein weiterer Faktor, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert¹⁸.

¹⁸Das wasserstoffbrückengebundene Methanol-Molekül beeinflusst nicht nur die Energiebarriere des Protonentransfers, sondern auch die relativen Stabilitäten der beiden Tautomere. Die für die beiden Reaktionspfade berechneten Energiedifferenzen zwischen A und B betragen 1.5 kJ/mol (**i**) bzw. -0.2 kJ/mol (**ii**). Diese Werte weichen geringfügig voneinander ab, da das Alkohol-Molekül in den Edukten und Produkten der beiden Reaktionspfade jeweils an unterschiedliche Positionen gebunden ist. Die berechneten Energiedifferenzen stimmen hier weniger gut mit der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpie überein als es bei den reinen SCRF-Rechnungen der Fall ist (siehe Tabelle 5.8). Möglicherweise ist der verwendete Ansatz, welcher nur ein Solvensmolekül explizit

Tabelle 5.9: Berechnete Reaktionsenergien und Energiebarrieren der direkten und der solvensvermittelten Protonentransferreaktion in **4** bei 0 K und bei 298.15 K (eingeklammerte Werte). Alle Energien in kJ/mol. TS = Übergangszustand.

	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p) + Schwingungskorrektur	B3LYP/6-31G(d,p)/PCM + Schwingungskorrektur
4			
$E(TS) - E(A)$	93.54	83.58 (82.87)	84.21 (83.50)
$E(TS) - E(B)$	87.74	76.63 (76.27)	80.45 (80.09)
4 · CH₃OH, Reaktionspfad i			
$E(TS) - E(A)$	61.21	43.33 (40.67)	42.20 (39.54)
$E(TS) - E(B)$	59.74	40.69 (38.44)	40.31 (38.06)
4 · CH₃OH, Reaktionspfad ii			
$E(TS) - E(A)$	54.59	37.78 (34.44)	36.74 (33.40)
$E(TS) - E(B)$	54.03	36.80 (33.85)	36.17 (33.22)

Aus den berechneten thermochemischen Daten können die Geschwindigkeitskonstanten der Tautomeriereaktion gemäß der Theorie des aktivierten Komplexes [279] bestimmt werden. Für die Reaktion von A zu B gilt:

$$K^A = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \left[\frac{Q^{TS}}{Q^A} \right] \exp \left[\frac{-E_a^A}{RT} \right] \quad (5.4)$$

Hierbei stehen Q^{TS} und Q^A für die Molekülzustandssummen des Übergangszustandes bzw. des Grundzustandes von Tautomer A und E_a^A für die Aktivierungsenergie der Reaktion $A \rightarrow B$. In gleicher Weise läßt sich auch die zweite Geschwindigkeitskonstante k^B ermitteln, wenn Q^A durch die Zustandssumme des Tautomers B und E_a^A durch die Aktivierungsenergie der Rückreaktion ersetzt werden. Der Transmissionskoeffizient κ gibt den Beitrag des Tunneleffektes zur Geschwindigkeitskonstanten wieder. Da mit den verfügbaren Quantenchemieprogrammen die Tunnelwahrscheinlichkeit nicht berechnet werden konnte, wurde für diesen Koeffizienten – entsprechend einer rein klassischen Betrachtung der Energiebarriere – ein Wert von Eins angesetzt.

Die Molekülzustandssumme kann im Rahmen der Näherung des starren Rotators in Zustandssummen der Translation, der Rotation, der Schwingungen und der elektronischen Anregung faktorisiert werden:

$$Q = q^{trans} \cdot q^{rot} \cdot q^{vib} \cdot q^{el} \quad (5.5)$$

Nachdem für die stationären Punkte der Reaktionspfade Kraftfeldrechnungen durchgeführt wurden, standen sowohl die Aktivierungsenergien als auch die vier benötigten Zustandssummen – berücksichtigt, nicht ausgewogen genug, um die Energiedifferenz der beiden Tautomere in Lösung vollständig zu reproduzieren.

Tabelle 5.10: Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten der Tautomeriereaktion im Vakuum und in Ethanol (Mechanismus **ii**) bei unterschiedlichen Temperaturen.

	Vakuum				Ethanol			
	E_a^A	E_a^B	$\log k^A$	$\log k^B$	E_a^A	E_a^B	$\log k^A$	$\log k^B$
298 K	82.87	76.28	-1.94	-0.53	34.45	33.85	5.54	6.01
250 K	83.04	76.42	-4.82	-3.20	34.93	34.32	4.31	4.79
200 K	83.19	76.55	-9.28	-7.32	35.48	34.84	2.38	2.88
150 K	83.34	76.65	-16.67	-14.14	36.07	35.40	-0.87	-0.33
100 K	83.44	76.73	-31.38	-27.71	36.75	36.02	-7.45	-6.82

men zur Verfügung. Die mit Hilfe dieser Werte für einige Temperaturen zwischen 100 K und 298 K ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den direkten Protonentransfer und die solvens-vermittelte Reaktion gemäß Mechanismus **ii** sind in Tabelle 5.10 dargestellt. Der Effekt der Katalyse durch das Lösungsmittel wird aus den berechneten Daten sehr deutlich erkennbar: Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Tautomer A zu Tautomer B unterscheiden sich bei Raumtemperatur um einen Faktor von etwa 10^7 , bei 100 K sogar um einen Faktor von etwa 10^{24} . Bei einer Temperatur etwas unterhalb 250 K sollte die Reaktion ohne Katalyse so weit verlangsamt sein, daß die Gleichgewichtseinstellung im Experiment nicht mehr beobachtbar ist, während dies bei der katalysierten Reaktion erst bei einer Temperatur etwas oberhalb 100 K der Fall sein sollte. Beide theoretische Vorhersagen stimmen gut mit den experimentellen Befunden überein.

In den Übergangsstrukturen der solvens-katalysierten Reaktion nach Mechanismus **i** bzw. **ii** (Abbildung 5.21)¹⁹ nimmt das Alkohol-Molekül eine nahezu symmetrische Brückenposition zwischen den beiden am Protonentransfer direkt beteiligten Pyrrolringen ein. Die zwei in die Reaktion einbezogenen Protonen liegen in etwa auf der Verbindungsachse zwischen dem Sauerstoffatom der Methoxy-Gruppe und den Stickstoffatomen der Pyrrolringe, wobei die OH-Abstände deutlich kürzer sind als die NH-Abstände. Der Bindungsbruch der NH-Bindung ist somit wesentlich weiter fortgeschritten als der der OH-Bindung. Verglichen mit den Strukturen der jeweiligen Edukte und Produkte verändert sich die Geometrie des Isocorrol-Ringgerüsts im Übergangszustand nur geringfügig. Eine ähnliche Deformation der Bindungswinkel, wie sie im Fall des direkten Protonentransfers auftritt, wird hier nicht beobachtet. Die Tatsache, daß aufgrund der Überbrückung durch das Alkohol-Molekül eine solche Deformation des Ringgerüsts nicht nötig ist, um den Übergangszustand zu erreichen, dürfte der wesentliche Grund für die Verringerung der Energiebarriere in der solvens-katalysierten Reaktion sein.

Beide Übergangszustände konnten mittels Kraftfeldrechnungen als Sattelpunkte erster Ordnung charakterisiert werden. Die imaginären Frequenzen liegen hier mit $1301i \text{ cm}^{-1}$ (Mecha-

¹⁹Eine vollständige Darstellung der optimierten Geometrien aller stationären Punkte der beiden Reaktionspfade findet sich in den Abbildungen B.4 bis B.9 des Anhangs.

nismus **i**) bzw. $1322i \text{ cm}^{-1}$ (Mechanismus **ii**) etwas niedriger als im Fall des Übergangszustandes der direkten Transferreaktion. Die Reaktionskoordinate läßt sich in beiden Fällen als asymmetrische Streckschwingung der beiden Wasserstoffatome der R-OH₂-Gruppierung beschreiben.

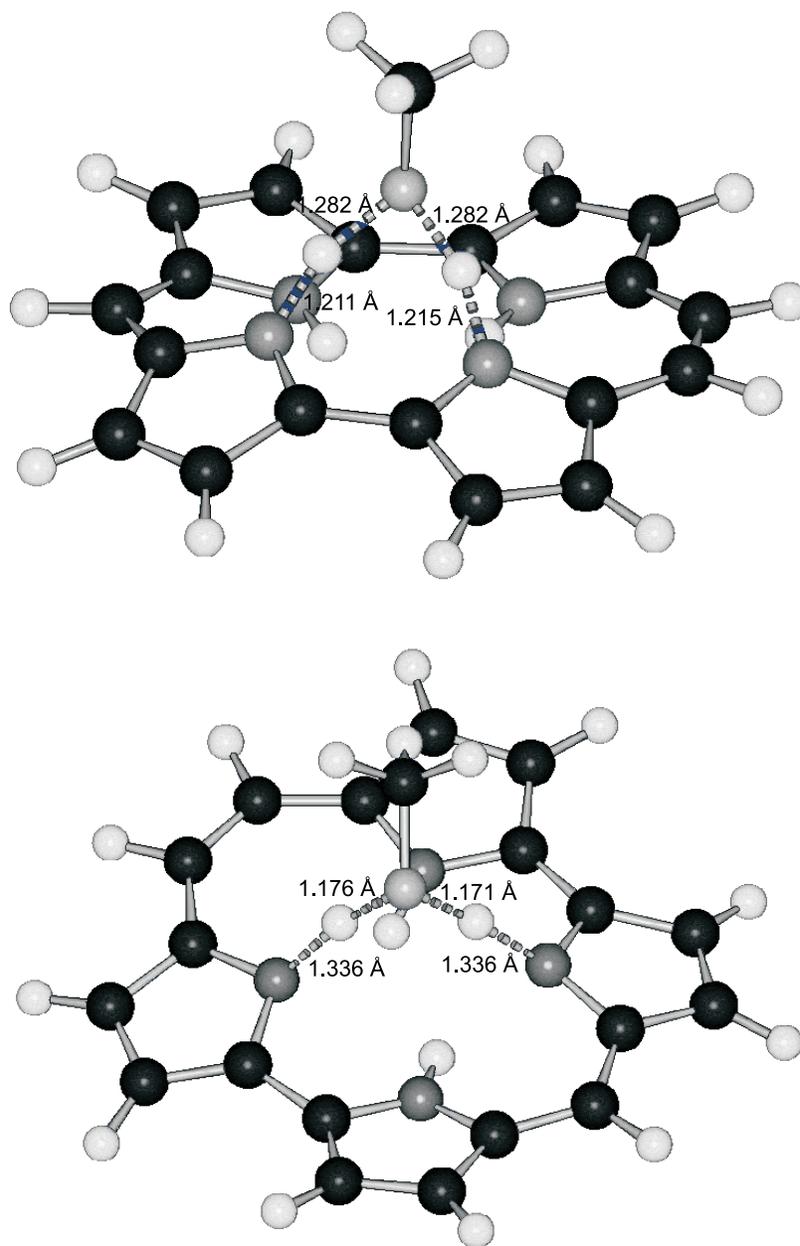


Abbildung 5.21: Berechnete Strukturen der Übergangszustände von Reaktionspfad **i** (oben) und Reaktionspfad **ii** (unten).

5.3.2 Corrol

Wie bereits erwähnt wurde, gelang ein direkter spektroskopischer Nachweis des Tautomers B von Octaethylcorrol bislang nicht. Es erscheint jedoch interessant zu untersuchen, unter welchen Bedingungen ein solcher Nachweis möglich sein könnte. In diesem Zusammenhang soll zunächst im Detail auf die bisher vorliegenden NMR-spektroskopischen Resultate eingegangen werden. Im Anschluß daran werden quantenchemische Rechnungen präsentiert, auf Basis derer eine Interpretation der spektroskopischen Befunde vorgenommen werden kann.

Die bei Temperaturen im Bereich von 296 K bis 165 K aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Substanz sind in Abbildung 5.22 wiedergegeben. In der bei Raumtemperatur durchgeführten Messung wird für die drei Protonen der Kavität nur ein Signal bei $\delta = -1.75$ ppm beobachtet, woraus klar hervorgeht, daß ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch der Iminoprotonen zwischen den vier Pyrrolringen stattfinden muß. Aufgrund dieses Protonenaustausches weist das Molekül, wie aus der Zahl der Signale der Perimeterprotonen (H-5, H-10 und H-15) und der Zahl der im ^{13}C -NMR-Spektrum [250] beobachteten Linien hervorgeht, eine effektive C_{2v} -Symmetrie auf. Da eine magnetische Äquivalenz *aller* Iminoprotonen nur dann gegeben ist, wenn alle drei in Abbildung 5.23 (oben) dargestellten Transferprozesse am Austausch beteiligt sind, läßt sich aus den NMR-Messungen schlußfolgern, daß Tautomer B in der Lösung vorhanden sein muß²⁰. Allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei B nur um eine kurzlebige Zwischenstufe des Protonenaustausches handelt, oder ob ein größerer Anteil dieser Form mit Tautomer A im Gleichgewicht vorliegt.

Beim Abkühlen der Probe auf 258 K zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum eine Aufspaltung des Signals der Iminoprotonen in eine breite Bande bei $\delta = -1.2$ ppm und ein relativ schmales Singulett bei $\delta = -3.0$ ppm. Offensichtlich wird bei dieser Temperatur einer der Protonentransferprozesse soweit verlangsamt, daß zwei Arten von Iminoprotonen NMR-spektroskopisch unterscheidbar werden. Wie sich anhand des Resonanzsignals der Protonen an C-5 und C-15 erkennen läßt, bleibt die effektive C_{2v} -Symmetrie des makrozyklischen Gerüsts dabei erhalten. Aus der Koaleszenztemperatur kann abgeschätzt werden, daß die freie Aktivierungsenthalpie des Protonentransfers ca. 50 kJ/mol beträgt. Bei einer Verringerung der Temperatur auf 226 K wird ein weiterer Austauschprozeß der Protonen der N_4 -Kavität eingefroren, was sich in einer

²⁰Diese Schlußfolgerung gilt nur, insofern der Protonentransfer ausschließlich intramolekular erfolgt, d.h. ein direkter Austausch zwischen den Pyrrolringen stattfindet. Als weitere mögliche Reaktionsmechanismen sind ein durch das Solvens oder auch durch Spuren von Wasser katalysierter Protonentransfer oder ein intermolekularer Austausch zwischen zwei Corrol-Molekülen denkbar. Eine Beteiligung der Solvensmoleküle an der Reaktion erscheint bei dem im Experiment verwendeten aprotischen Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$ als äußerst unwahrscheinlich. Da für die NMR-Messungen hochgetrocknete Lösungsmittel verwendet wurden, kann auch eine Katalyse der Reaktion durch Restwasser mit recht großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Ein intermolekularer Austausch würde eine weitgehende Annäherung zweier Moleküle des Octaethylcorrols voraussetzen, die aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Alkylsubstituenten nur schwer möglich sein dürfte. Es ist somit wahrscheinlich, daß der Protonentransfer tatsächlich intramolekular verläuft.

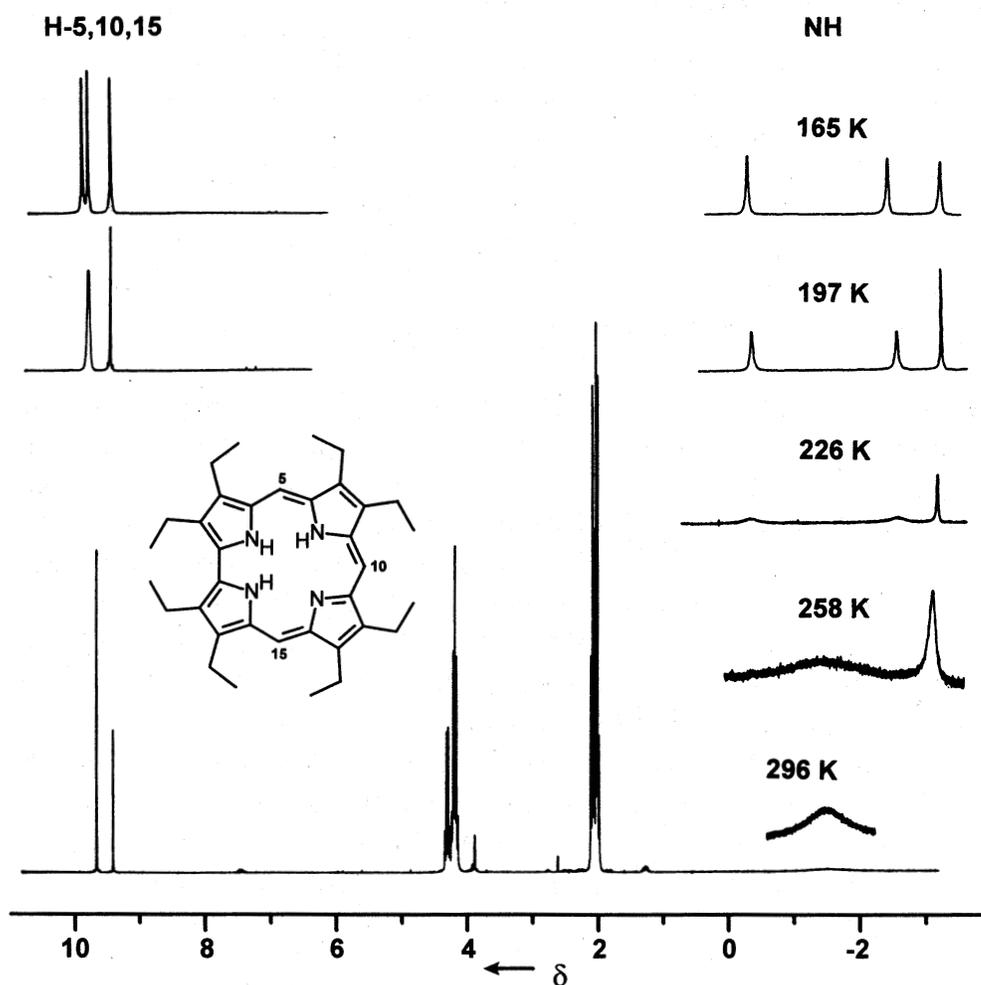


Abbildung 5.22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) des Octaethylcorrols **2** bei verschiedenen Temperaturen. Reproduziert aus [250].

Tabelle 5.11: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte) von Octaethylcorrol bei verschiedenen Temperaturen (aus [250]).

Temperatur	H-5/H-15	H-10	$\text{H}_a/\text{H}_b/\text{H}_c$
296 K	9.35	9.10	-1.75
258 K	9.40	9.12	-1.2/-3.0 ^[b]
226 K	9.45	9.14	-0.20/-2.47/-3.05 ^[b]
165 K	9.64/9.55 ^[a]	9.20	-0.24/-2.37/-3.18 ^[b]

^[a] Eine genaue Zuordnung dieser Signale zu H-5 bzw. H-15 ist nicht möglich.

^[b] Siehe Text bezüglich der Zuordnung dieser Signale.

Aufspaltung des bei tiefem Feld beobachteten NH-Signals in zwei Singulets mit chemischen Verschiebungen von etwa -0.20 und -2.47 ppm bemerkbar macht. Gleichzeitig wird eine Verbreiterung des den beiden Perimeterprotonen H-5 und H-15 zugeordneten Signals beobachtet, welches bei weiterer Abkühlung auf 165 K schließlich in zwei dicht benachbarte Singulets bei $\delta = 9.64$ ppm und $\delta = 9.55$ ppm übergeht. Mit dem Einfrieren des zweiten Protonentransferprozesses verliert das Molekül demnach die effektive C_{2v} -Symmetrie. Für die freie Aktivierungsenthalpie dieser Reaktion läßt sich aus der Koaleszenztemperatur der NH-Signale ein Wert von ungefähr 40 kJ/mol ermitteln²¹.

Allein anhand der NMR-Spektren läßt sich nicht entscheiden, welche der drei Protonentransferprozesse bei 258 K bzw. 226 K eingefroren werden. Insgesamt sind vier Szenarien vorstellbar, welche sich mit den experimentellen Befunden vereinbaren lassen (Abbildung 5.23)²²:

- a) Weist Reaktion **i** die höchste Aktivierungsenergie auf, so wird im ersten Schritt (258 K) der Austausch zwischen den Pyrrolringen I und II sowie zwischen III und IV eingefroren. Es muß jedoch weiterhin ein auf der NMR-Zeitskala schneller Transfer des mit H_a bezeichneten Iminoprotons zwischen den Ringen II und III (Reaktion **ii**) stattfinden, der bewirkt, daß die beiden Protonen H_b und H_c magnetisch äquivalent bleiben und dem Molekül insgesamt eine effektive C_{2v} -Symmetrie zukommt. Bei Verringerung der Temperatur auf 226 K wird dann auch dieser Austausch hinreichend verlangsamt, so daß alle drei Protonen NMR-spektroskopisch unterscheidbar werden. Diese Variante der Interpretation führt zu einer Struktur mit drei an den Pyrrolringen I, III und IV lokalisierten Iminoprotonen. Das Resonanzsignal bei $\delta = -3.05$ ppm läßt sich in diesem Fall dem an Ring III befindlichen Proton H_a zuordnen. Eine definitive Zuordnung der beiden übrigen NH-Signale zu den Protonen H_b und H_c kann dagegen nicht vorgenommen werden²³.
- b) Besitzt Reaktion **ii** die höchste Aktivierungsenergie, so wird zunächst der Austausch zwischen den Ringen II und III unterbunden. Das Proton H_b ist dann nicht mehr magnetisch äquivalent zu den übrigen Protonen H_a und H_c , womit sich die Aufspaltung des NH-Signals in zwei Singulets bei 258 K erklärt. H_a und H_c sind aufgrund des schnellen Austausches gemäß **i** und **ii** weiterhin NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Wird anschließend bei

²¹Die Koaleszenztemperatur der Signale der beiden Perimeterprotonen H-5 und H-15 ist niedriger als die der NH-Protonen, weil der energetische Abstände der Signale geringer ist [280].

²²Für die folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß im gesamten Temperaturbereich Tautomer A entweder ausschließlich oder im Überschuß vorliegt.

²³Die wahrscheinlichste Zuordnung ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß die Bildung einer Wasserstoffbrücke generell zu einer Entschirmung des beteiligten Protons führt, welche mit zunehmender Stärke der Brückenbindung anwächst [281]. Da H_c – wie die Untersuchungen zur Molekülstruktur zeigen – die stärkste intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet, läßt sich erwarten, daß dieses Proton Anlaß zu dem bei tiefem Feld ($\delta = -0.20$ ppm) beobachteten Resonanzsignal gibt. H_b muß dann dem NH-Signal bei $\delta = -2.47$ ppm zugeordnet werden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch andere Einflüsse, wie z.B. die Wechselwirkung mit der Lösungsumgebung, für die Lage der Resonanzsignale von Bedeutung sind.

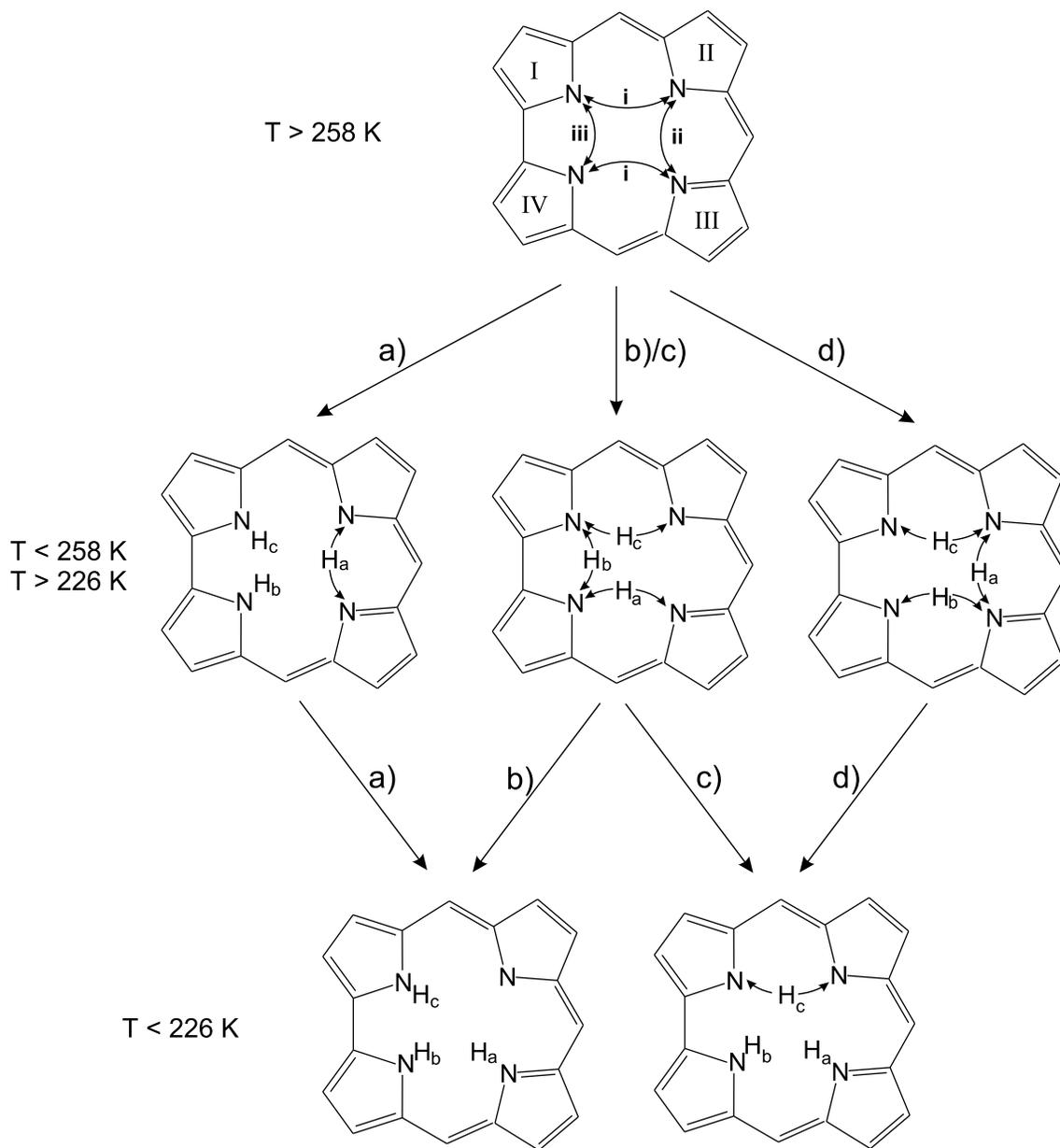


Abbildung 5.23: Protonentransferreaktionen im Corrol. Erklärung siehe Text.

226 K Reaktion **i** eingefroren, so ergibt sich eine ähnliche Situation wie bei Variante a), d.h. alle drei Protonen sind an den Pyrrolringen fixiert. Allerdings ändert sich die Zuordnung der NMR-Signale: In diesem Fall müssen H_b dem Singulett bei $\delta = -3.05$ ppm und H_a bzw. H_c den Signalen bei $\delta = -2.47$ ppm und $\delta = -0.20$ ppm zugeordnet werden.

- c) Zu einem anderen Resultat gelangt man, wenn zunächst wie unter b) Reaktion **ii**, im zweiten Schritt jedoch der Austausch zwischen den Ringen I und IV (Reaktion **iii**) eingefroren wird. In diesem Fall läßt sich annehmen, daß bei Temperaturen unterhalb 226 K nur H_a und H_b lokalisiert sind, während H_c weiterhin einem Austausch zwischen den Ringen I und II unterliegt. Die Tautomere A und B liegen demnach auch bei Tieftemperatur noch im Gleichgewicht vor. Trotz der Austauschreaktion existieren, wie es gemäß dem Experiment zu fordern ist, drei magnetisch nicht-äquivalente Protonen. Die Zuordnung der NH-Signale zu diesen Protonen entspricht der unter b) angegebenen.
- d) Eine ähnliche Situation wie bei c) ergibt sich, wenn im ersten Schritt der Transferprozeß **iii** und anschließend die Reaktion **ii** eingefroren werden. Auch hier gelangt man zu einer Struktur, in welcher nur zwei Protonen fixiert sind, während das dritte Proton weiterhin zwischen den Ringen I und II ausgetauscht werden kann. Gegenüber Variante c) ändert sich allerdings die Zuordnung der Resonanzsignale zu den Iminoprotonen. Diese entspricht hier der unter a) angegebenen.

In der ursprünglichen Arbeit zu den NMR-Spektren des Octaethylcorrols wurde nur die Interpretation gemäß a) berücksichtigt, jedoch ergeben sich aus den experimentellen Daten keinerlei Hinweise, anhand derer sich die anderen Möglichkeiten ausschließen lassen.

Die vier Varianten der Interpretation führen zu unterschiedlichen Schlußfolgerungen bezüglich der Möglichkeit eines Nachweises von Tautomer B. Sind die Protonen, wie es bei a) und b) der Fall ist, ab einer Temperatur von 226 K bezüglich der NMR-Zeitskala lokalisiert, so läßt sich die Tatsache, daß keine NMR-Signale des Tautomers B registriert werden, nur dahingehend interpretieren, daß die Konzentration dieser Spezies unterhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt. Trifft dagegen Interpretation c) oder d) zu, so läßt sich das Fehlen von NMR-Signalen des Tautomers B auf die durch den Austausch zwischen Ring I und II bedingte magnetische Äquivalenz der Protonen von A und B zurückführen. Gelingt es durch eine weitergehende Abkühlung der Probe diesen Transferprozeß hinreichend zu verlangsamen, so könnte ein Nachweis der tautomeren Form B möglich sein, falls der Anteil dieser Spezies im Gleichgewicht bei der Temperatur der Messung nicht zu gering ist.

Um zu klären welches der oben genannten Szenarien zutreffend ist, wurden die Energiebarrieren aller drei Protonentransferreaktionen quantenchemisch ermittelt. Um den Aufwand der Rechnungen gering zu halten, wurde dabei zunächst die Stammverbindung **1** als Modellsystem verwendet. Die Übergangsstrukturen wurden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau optimiert und anschließend durch die Berechnung der Kraftfelder als Sattelpunkte erster Ordnung cha-

Tabelle 5.12: Berechnete Energiebarrieren (ΔE) und freie Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) der Protonentransferreaktionen des Corrols (**1**) und des Octaethylcorrols (**2**). B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz. Alle Werte in kJ/mol.

	i (A→B) ^a	i (B→A) ^b	ii	iii
<i>Corrol</i>				
ΔE	26.44	25.50	64.76	66.94
$\Delta E + \text{ZPE}$	14.68	14.11	53.69	55.45
ΔG^\ddagger (298.15 K)	15.85	15.16	54.53	55.61
<i>Octaethylcorrol</i>				
ΔE	31.66	28.46	62.71	60.40

^aReaktion von Tautomer A zu Tautomer B.

^bReaktion von Tautomer B zu Tautomer A.

rakterisiert. Mittels der aus den Kraftfeldern erhaltenen harmonischen Schwingungsfrequenzen konnten die Nullpunktskorrekturen und die freien Reaktionsenthalpien bestimmt werden. Um den Einfluß der Ethylsubstituenten auf die Energiebarrieren abschätzen zu können, wurden auch für das Octaethylcorrol (**2**) Geometrieoptimierungen der drei Übergangsstrukturen durchgeführt. Allerdings konnten aufgrund der Größe des Moleküls in diesem Fall die Kraftfelder nicht berechnet werden, und die Bestimmung der Nullpunktsenergien und der freien Reaktionsenthalpien war somit nicht möglich. Die quantenchemisch ermittelten Daten zur Energetik der drei Tautomeriereaktionen sind in Tabelle 5.12 wiedergegeben. Die optimierten Molekülstrukturen finden sich im Anhang (Abbildung B.10).

Es zeigt sich, daß der Protonentransferprozeß **i** sowohl bei **1** als auch bei **2** die weitaus kleinste Energiebarriere aufweist. Für die unsubstituierte Verbindung wird ein Barriere von nur etwa 26 kJ/mol berechnet, welche sich bei Berücksichtigung der Nullpunktsenergien noch einmal um 12 kJ/mol reduziert. Die Energiebarrieren der beiden übrigen Transferreaktionen sind gemäß der Rechnung ungefähr gleich groß und liegen um etwa 40 kJ/mol höher als die der Reaktion **i**. In den Rechnungen an der alkylsubstituierten Verbindung **2** ergibt sich qualitativ das gleiche Bild, allerdings vergrößert sich die Barriere für Reaktion **i** um ca. 5 kJ/mol, während die Werte von **ii** und **iii** um etwa 2 kJ/mol bzw. 6 kJ/mol abnehmen. Die berechneten freien Aktivierungsenthalpien der Reaktionen **ii** und **iii** stimmen von der Größenordnung her gut mit den experimentellen Werten von 40 bzw. 50 kJ/mol überein, wohingegen der ΔG^\ddagger -Wert der Reaktion **i** wesentlich zu niedrig ist, als daß diese Reaktion mit einem der beiden NMR-spektroskopisch untersuchten Protonentransferprozesse identifiziert werden könnte. Die quantenchemischen Rechnungen sprechen somit dafür, daß es sich bei den beiden Transferreaktionen, deren Einfrieren im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wird, um **ii** und **iii** handelt, während Reaktion **i**, welche die beiden Tautomere A und B ineinander überführt, auch bei

den tiefsten im Experiment erreichten Temperaturen bezüglich der NMR-Zeitskala schnell ablaufen sollte. Demnach ist entweder die unter c) oder die unter d) angegebene Interpretation der NMR-spektroskopischen Befunde zutreffend. Da die berechneten freien Reaktionsenthalpien der Reaktionen **ii** und **iii** annähernd gleich groß sind, kann eine Entscheidung zwischen diesen beiden Interpretationsmöglichkeiten nicht getroffen werden. Diese Frage ist jedoch von zweitrangiger Bedeutung, weil beide Varianten abgesehen von der Zuordnung der beobachteten Resonanzsignale zum gleichen Resultat führen.

Ein erster experimenteller Hinweis darauf, daß die Interpretation nach c) bzw. d) tatsächlich zutreffend ist, ergibt sich aus einem genaueren Vergleich der bei 197 K und 165 K aufgenommenen Spektren. Es ist erkennbar, daß sich das NH-Signal bei $\delta = -3.05$ ppm bei Abkühlung etwas verbreitert. Dies kann möglicherweise der Verlangsamung des verbliebenen Protonentransferprozesses **i** zugeschrieben werden. Eine andere Erklärung könnte in einer Linienverbreiterung durch die bei Tieftemperatur zunehmende Viskosität des Lösungsmittels liegen. In diesem Fall sollte jedoch eine Verbreiterung aller NMR-Signale auftreten, was hier nicht beobachtet wird. Um das Phänomen näher zu untersuchen, erscheinen ^1H -NMR-Messungen im Temperaturbereich unterhalb 165 K wünschenswert. Alternativ dazu könnte ein NMR-Gerät mit höherer Spektrometerfrequenz verwendet werden, wodurch sich eine Anhebung der Koaleszenztemperatur erreichen ließe. Schließlich kann auch versucht werden, die Energiebarrieren der Protonentransferreaktionen durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch an den Iminopositionen zu vergrößern und auf diese Art eine Erhöhung der Koaleszenztemperatur zu bewirken.

Es bleibt die Frage zu klären, warum es nicht gelingt, Tautomer B mittels der UV/Vis-Spektroskopie zu charakterisieren. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür liegt in der zu geringen Auflösung der in Lösung gemessenen Spektren. Abbildung 5.24 zeigt einen Vergleich der auf TD-DFRT-Niveau berechneten Spektren der zwei Tautomere des Octaethylcorrols. Es wird deutlich, daß sich die Spektren beider Verbindungen nur geringfügig unterscheiden, so daß es durchaus möglich ist, daß die Banden des Tautomers B vollständig von denen der Majoritätsform A überlagert werden. Um Fortschritte bezüglich der Detektion des Tautomers B mittels der UV/Vis-Spektroskopie zu erzielen, könnte versucht werden, die Auflösung der Spektren z.B. durch Messung in der Gasphase zu verbessern. Eine Unterscheidung der Banden der zwei Tautomere sollte dabei am ehesten im Fall des ersten Q- und des ersten Soret-Überganges möglich sein, welche beide gemäß der Rechnung bei Tautomer B gegenüber A um etwa 400 cm^{-1} bathochrom verschoben auftreten. Die Q_2 - und B_2 -Übergänge sollten demgegenüber bei beiden Verbindungen nahezu identische Anregungsenergien besitzen.

Ein Versuch Tautomer B mittels IR-Spektroskopie zu detektieren erscheint wenig erfolgversprechend, da sich die berechneten Schwingungsfrequenzen der Tautomere nur geringfügig voneinander unterscheiden.

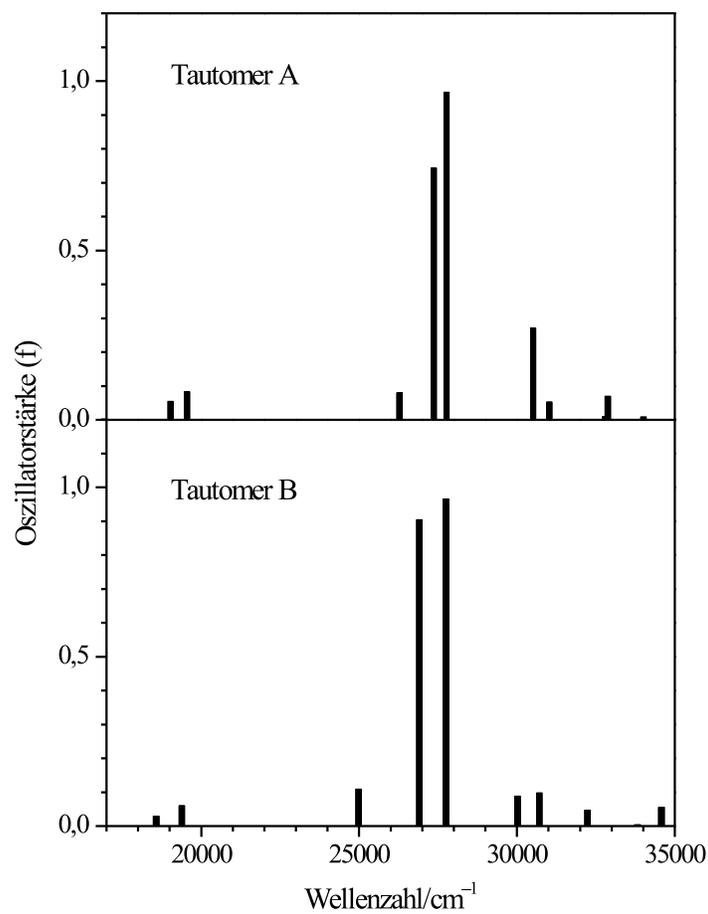
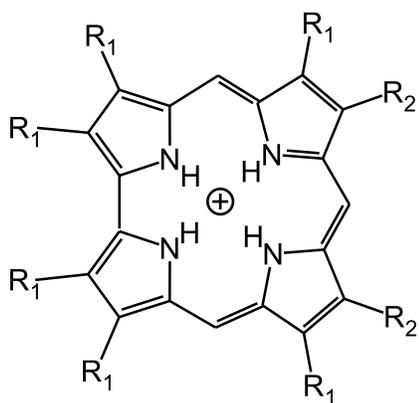


Abbildung 5.24: TD-DFRT-Spektren (B3LYP/6-31G(d,p)) der beiden Tautomere des Octaethylcorrols.

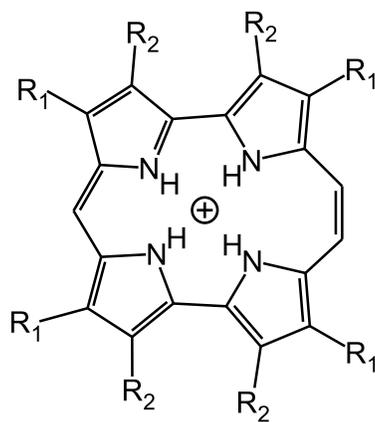
Kapitel 6

Kationen des Corrols und des Isocorrols

Alle bekannten Alkylderivate des Corrols und des Isocorrols werden in Lösung bereits durch geringe Mengen von Säure protoniert und in die entsprechenden Monokationen überführt. Diese Protonierung erfolgt insbesondere bei Tieftemperatur so leicht, daß bei den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Messungen an den freien Basen **2** und **5** ein Zusatz geringer Mengen Ammoniak nötig war, um in den Glasgefäßen und den Lösungsmitteln vorhandene Spuren von Säure zu binden. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Monokationen in Lösung geht eindeutig hervor, daß in allen Fällen zunächst die freie Iminoposition protoniert wird. Bei hohen Säurekonzentrationen bilden sich unter Anlagerung eines zusätzlichen Protons an einer der *meso*-Positionen Dikationen aus. Eine Röntgenstrukturanalyse liegt bislang nur für ein Derivat des Corrol-Kations vor, nämlich das Diethyl-Hexamethylcorrol-Kation (**9**, als Bromid) [282]. In den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden das Octaethylcorrol-Kation (**8**) und das Tetra-*n*-propylisocorrol-Kation (**11**) verwendet, welche *in situ* durch Zusatz von Säure zu Lösungen der freien Basen **2** bzw. **5** hergestellt wurden.



- 7** $R_1 = R_2 = H$
8 $R_1 = R_2 = Et$
9 $R_1 = Me, R_2 = Et$



- 10** $R_1 = R_2 = H$
11 $R_1 = n\text{-Pr}, R_2 = H$

6.1 Molekülstruktur

Um eine Grundlage für die Berechnung der Elektronenspektren zu erhalten, wurden sowohl für die Stammverbindungen **7** und **10** als auch für die im Experiment verwendeten Alkylderivate **8** und **11** Geometrieoptimierungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt. Die Strukturen der Derivate unterscheiden sich bezüglich der Bindungsparameter des makrozyklischen Ringgerüsts nicht wesentlich von denen der unsubstituierten Systeme¹. Im folgenden werden daher nur die Strukturen von **7** und **10** näher betrachtet. Die optimierten Geometrien von **8** und **11** sind in Abbildung C.1 des Anhanges dargestellt.

Im Gegensatz zur Situation bei den freien Basen konnten in den Rechnungen an den Monokationen mehrere lokale Minima der Potentialfläche gefunden werden, die verschiedenen Konformeren der Moleküle entsprechen (Abbildung 6.1). Diese Konformere unterscheiden sich in der Art der Verdrillung des makrozyklischen Gerüsts. Bei beiden Verbindungen stellt eine C_2 -symmetrische Struktur (A), in der gegenüberliegende Pyrrolringe gleichsinnig und benachbarte Ringe in entgegengesetzter Richtung aus der mittleren Molekülebene herausgedreht sind, die energieärmste Form dar. Für das Corrol-Kation wird ein recht großer energetischer Abstand dieser stabilsten Form zum zweiten Konformer B von 18.6 kJ/mol gefunden, so daß angenommen werden kann, daß im thermodynamischen Gleichgewicht bei nicht allzu hohen Temperaturen nur Konformer A von Bedeutung ist. Dagegen erscheint es im Fall des Isocorrol-Kations als durchaus möglich, daß neben A auch die beiden Konformere B und C, für die die Rechnung eine nur 6.6 kJ/mol bzw. 8.6 kJ/mol höhere Energie voraussagt, im Gleichgewicht vorliegen. Das Auftreten mehrerer Konformere könnte eine Ursache für die große Bandenbreite sein, die in den bei Raumtemperatur gemessenen Elektronenspektren beobachtet wird (s. u.). Da sich die Geometrien der Konformere abgesehen von den unterschiedlichen Auslenkungswinkeln der Pyrrolringe nur wenig unterscheiden, wird im folgenden nur die jeweilige Struktur A näher betrachtet. Die berechneten Bindungsparameter dieses Konformers von **7** und **10** sind zusammen mit der Röntgenstruktur von **9** in Abbildung 6.2 dargestellt.

Da sich bei der Protonierung die Zahl der Iminoprotonen in der Kavität im Vergleich zu den freien Basen um eins erhöht, läßt sich für die Kationen eine Zunahme der sterischen Wechselwirkung und infolgedessen eine stärkere Verdrillung des makrozyklischen Gerüsts erwarten. Diese Erwartung wird durch die quantenchemischen Rechnungen prinzipiell bestätigt. In den optimierten Strukturen sind alle vier Pyrrolringe um 10° bis 15° aus der mittleren Molekülebene herausgedreht, während bei den **1** und **4** nur einer bzw. zwei dieser Ringe spürbar ausgelenkt sind. Obwohl die Auslenkungswinkel aus der mittleren Molekülebene etwas geringer sind als bei den freien Basen, ergibt sich dadurch eine stärkere Verdrehung der Pyrrolringe relativ zueinander. Die Tatsache, daß im Gegensatz zu den freien Basen alle vier Ringe aus der Molekülebene gedreht sind, dürfte sich hauptsächlich auf das Fehlen intramolekularer Wasser-

¹Die einzige merkliche Veränderung findet sich bei den äußeren Bindungen der Pyrrolringe, welche im Vergleich zu den Geometrien der Stammverbindungen etwas aufgeweitet sind.

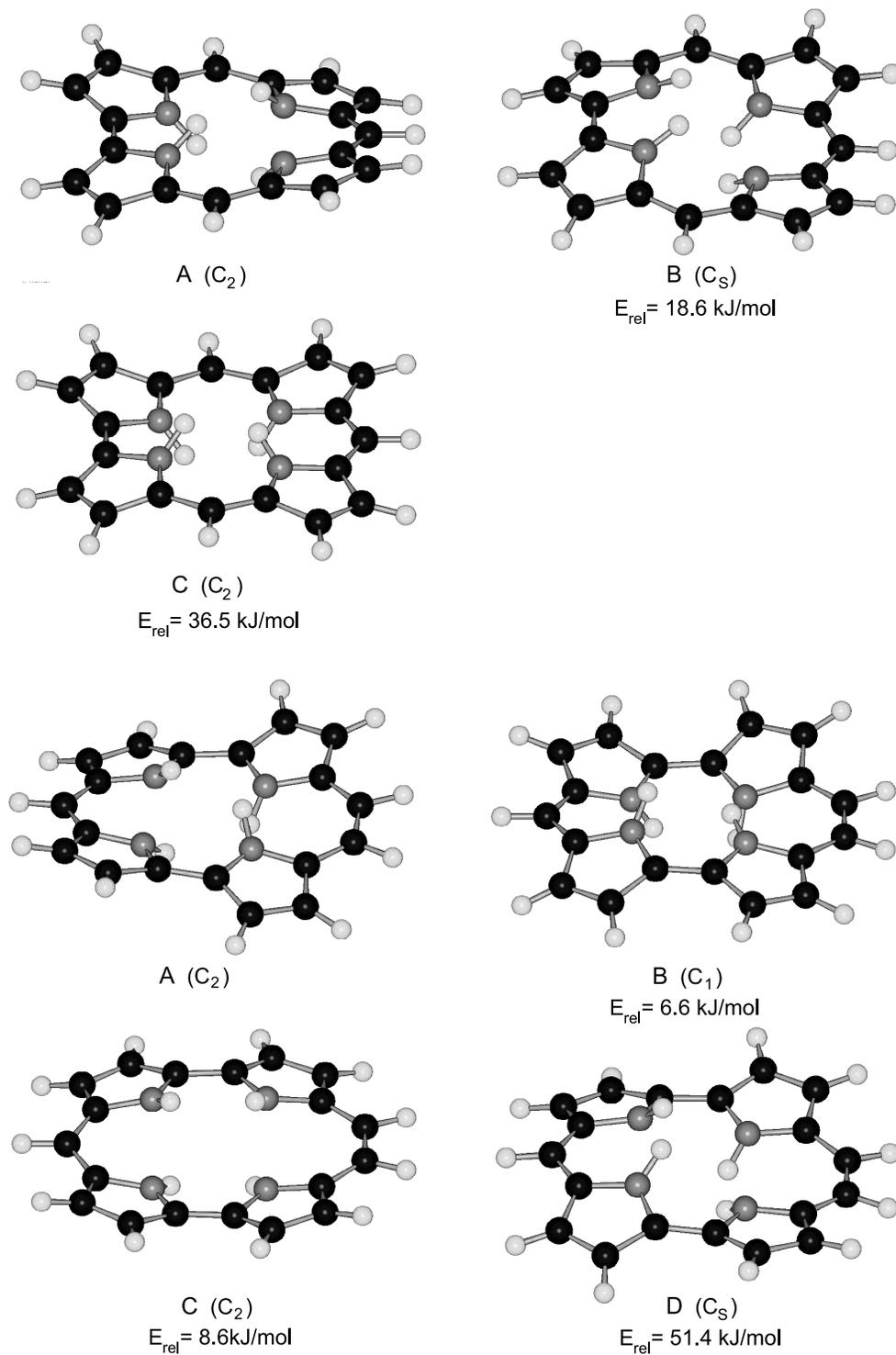


Abbildung 6.1: Berechnete Strukturen und relative Energien der Konformere des Corrol-Kations (oben) und des Isocorrol-Kations (unten). B3LYP/6-31G(d,p).

stoffbrücken zurückführen lassen, welche bei jenen dafür sorgen, daß ein Teil des Moleküls planar bleibt. Neben der Torsion des Perimeters bewirkt die sterische Wechselwirkung der Iminoprotonen auch eine Deformation der NH-Bindungen. Diese sind nach außen gerichtet und schließen mit der mittleren Ebene der Pyrrolringe Winkel von 25° bis 30° ein. Die Pyrrolringe selbst bleiben nahezu planar. Für die minimalen Abstände zweier Iminoprotonen der Kavität werden Werte von etwa 2 \AA gefunden. Dies ist etwas weniger als der doppelte van-der-Waals Radius des Wasserstoffatoms (2.4 \AA , siehe [283]).

Sieht man von der durch die Symmetrisierung bedingten Angleichung der Bindungsparameter in den Ringen I und IV sowie II und III ab, so ähneln die berechneten Bindungslängen und -winkel der beiden protonierten Moleküle weitgehend denen der freien Basen (siehe Abbildungen 4.1 und 4.2). Beim Corrol-Kation im Ring I (bzw. IV) nur eine schwache Alternanz der $C_\alpha-C_\beta$ - und der $C_\beta-C_\beta$ -Bindungslängen beobachtet, während im Ring II (bzw. III) das für Porphyrinoide typische Bild mit $C_\alpha-C_\beta \gg C_\beta-C_\beta$ auftritt. Beim Isocorrol-Kation ist die Bindungslängenalternanz in allen Ringen nur sehr schwach ausgeprägt.

Gemäß der Mulliken-Populationsanalyse wird die positive Partialladung welche bei der Protonierung auf das Ringgerüst übertragen wird, ausschließlich von den β -ständigen C-Atomen und den Brückenatomen übernommen. Bemerkenswerterweise zeigen die Stickstoffatome und die C_α -Atome eine im Vergleich zu den freien Basen geringfügig erhöhte negative Partialladung. Insgesamt ist die Verteilung der Ladung in den Molekülen weitgehend homogen, und die Dipolmomente sind klein.

Im Vergleich zur berechneten Geometrie von **7** zeigt sich in der Röntgenstruktur des Diethyl-Hexamethyl-Derivates **9** eine etwas andere Konformation. Hier sind die Pyrrolringe I und III deutlich in einer Richtung ausgelenkt, während Ring IV leicht entgegengesetzt verdreht ist und Ring II nahezu in der mittleren Molekülebene verbleibt. Diese spezifische Form der Verdrillung läßt sich wahrscheinlich auf Festkörpereffekte zurückführen. Hier ist vor allem der Einfluß des Gegenions Br^- zu nennen. Gemäß der Röntgenstruktur ist dieses in etwa zentrisch über der N_4 -Kavität positioniert. Aus den interatomaren Abständen kann gefolgert werden, daß sich zwei starke Wasserstoffbrücken zwischen dem Bromid und den Iminoprotonen an N_{21} und N_{23} und eine schwache Brückenbindung mit dem Proton an N_{22} ausbilden [282]. Diese Wasserstoffbrücken dürften einen erheblichen Einfluß auf die Struktur des Moleküls im Festkörper besitzen. Wahrscheinlich ebenfalls eine Folge der Wechselwirkungen im Festkörper sind die teilweise recht ausgeprägten Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln der beiden aus den Ringen I und II bzw. III und IV gebildeten Molekülhälften, welche in den quantenchemisch berechneten Strukturen symmetrieäquivalent sind. Mittelt man die Röntgenstrukturdaten über die zwei Molekülhälften, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die mittleren quadratischen Abweichungen betragen 0.013 \AA bei den Bindungslängen und 1.3° bei den Bindungswinkeln.

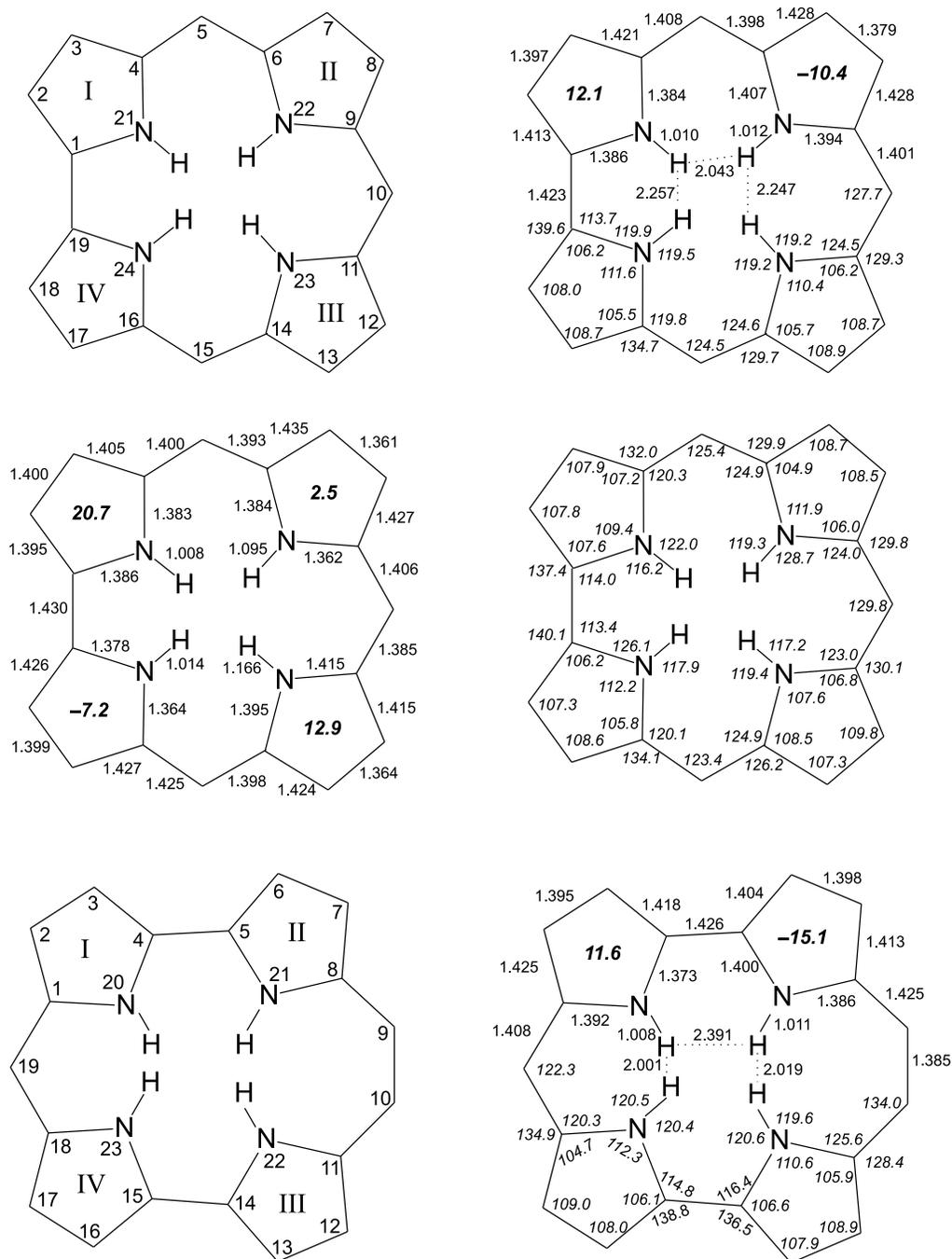


Abbildung 6.2: Oben: Berechnete Struktur des Corrol-Kations (**7**) in Konformation A. Mitte: Röntgenstruktur von **9**. Unten: Berechnete Struktur des Isocorrol-Kations (**10**) in der Konformation A. Alle Bindungslängen sind in Å angegeben, Bindungswinkel (in Grad) sind kursiv gesetzt, die Auslenkungswinkel der Pyrrolringe aus der mittleren Molekülebene sind als große Zahlen in der Mitte der Ringe dargestellt.

6.2 Elektronenspektren

6.2.1 Experimentelle Ergebnisse

6.2.1.1 Octaethylcorrol-Monokation

Abbildung 6.3 zeigt die bei Raumtemperatur und bei 100 K gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Octaethylcorrol-Monokations **8** (als Perchlorat) sowie die Anisotropie der Spektralbanden. Das Spektrum besitzt generell einen recht ähnlichen Habitus wie das der konjugierten Base **2**, jedoch weist der Soret-Bereich eine deutlich geringere Bandenbreite auf. Die Oszillatorstärke der Q- und der Soret-Banden ist ungefähr doppelt so groß wie bei **2**, während das Intensitätsverhältnis dieser beiden Bandensysteme nahezu gleich bleibt.

Im langwelligen Teil des Spektrums lassen sich schon im Raumtemperaturspektrum zwei Banden ähnlicher Form und Intensität erkennen (Q_1 und Q_2), welche bei Tieftemperatur noch deutlicher separiert erscheinen. Die Anisotropie dieser beiden Banden wie auch der Vergleich mit dem Emissionsspektrum belegen zweifelsfrei, daß es sich dabei um die Ursprünge der beiden Q-Übergänge handelt. Im Soret-Bereich wird bei Raumtemperatur nur eine intensive Bande beobachtet. Erst bei Abkühlung auf 100 K läßt sich erkennen, daß darunter zwei eng benachbarte Absorptionssignale nahezu gleicher Intensität verborgen sind (SO_1 und SO_2). Aufgrund ihrer Intensität und Polarisation können diese den 0-0-Komponenten der beiden B-Übergänge zugeordnet werden. Da die quantenchemischen Rechnungen (s.u.) keine elektronischen Übergänge in der Region zwischen den Q- und den Soret-Banden erwarten lassen, können die zwischen 18000 cm^{-1} und 22000 cm^{-1} auftretenden Absorptionsbanden als vibronische Übergänge der Q-Zustände interpretiert werden. Für die kurzwellige Schulter des Soret-Bereiches zwischen 25000 cm^{-1} und 27000 cm^{-1} kann demgegenüber keine klare Aussage getroffen werden. Hier können sowohl Schwingungsbanden der B-Zustände auftreten als auch Übergänge in höhere elektronische Zustände, die außerhalb des Vier-Orbital-Modells liegen. Bei den breiten Banden H_1 und H_2 erscheint es aufgrund ihres großen Abstandes von SO_1 und SO_2 als sehr wahrscheinlich, daß sie auf Anregungen in höhere elektronische Zustände zurückgehen.

Die Polarisationspektren wurden, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, korrigiert und anschließend reduziert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellt. Aus den Werten der Reduktionskoeffizienten geht hervor, daß die zweite Q-Bande und die erste Soret-Bande orthogonal und die zweite Soret-Bande parallel zum Q_1 -Übergang polarisiert sind. Allerdings muß beachtet werden, daß diese Daten mit einem recht großen Fehler von ca. $\pm 20^\circ$ behaftet sind. Der Vergleich zwischen dem reduzierten Spektrum A_1 und der Fluoreszenz zeigt, daß die Spiegelsymmetrie gut erfüllt ist. Die Schwingungsbanden q_4 , q_6 , q_7 und q_8 können in beiden Spektren identifiziert werden. Einige dieser Banden erscheinen im reduzierten Spektrum aufgespalten. Im Fall von q_4 ist es allerdings möglich, daß diese Aufspaltung auf Artefakte des Reduktionsverfahrens („wiggles“) zurückgeht. Das Gegenstück der Schulter q_3 ist im Emissionsspektrum wahrscheinlich aufgrund der etwas geringeren Auflösung nicht erkennbar. Die

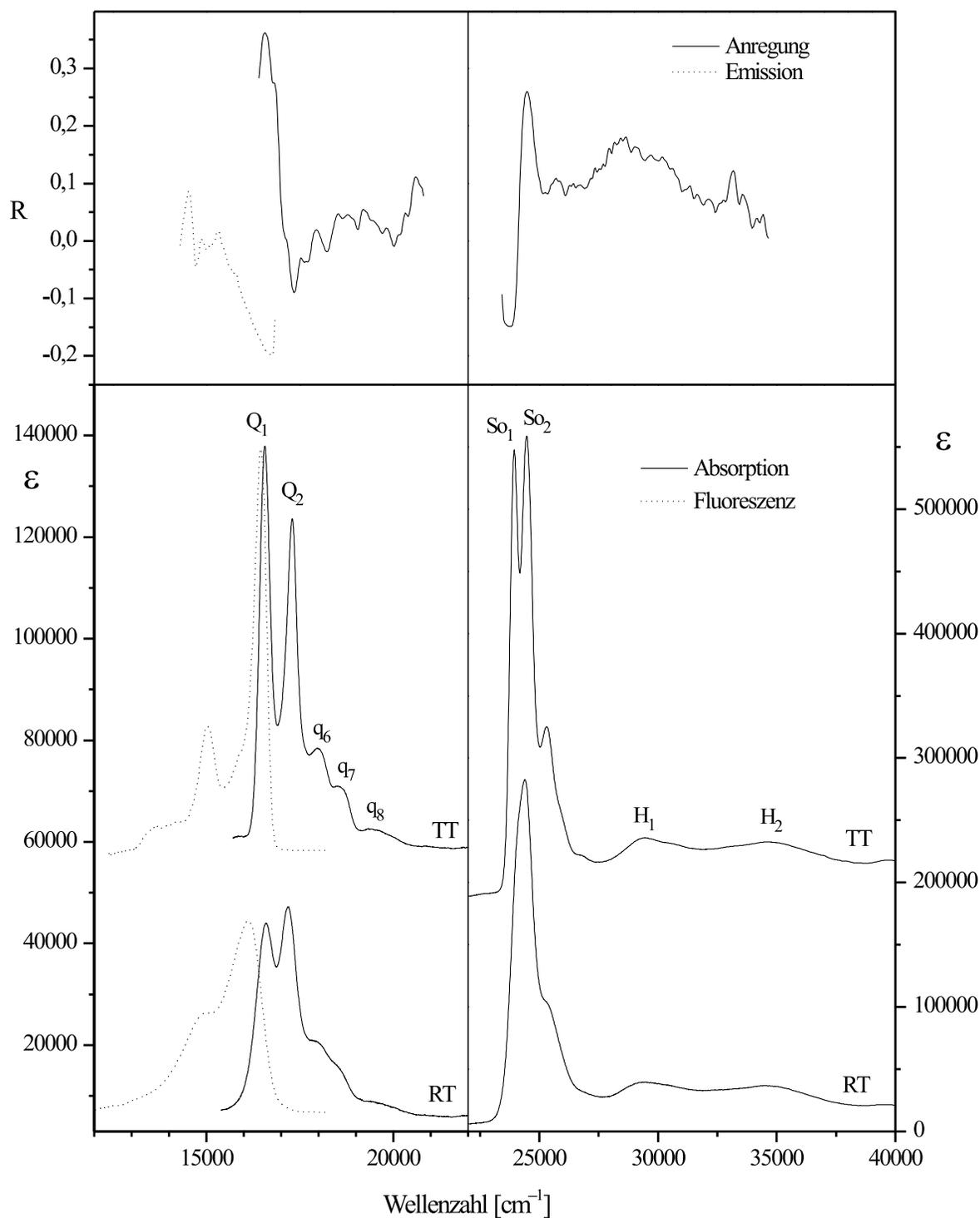


Abbildung 6.3: Unten: Absorptions und Fluoreszenzspektren von **8** bei 100 K (TT) und bei 298 K (RT). Oben: Anisotropie des Anregungsspektrums ($\tilde{\nu}_{em} = 16420 \text{ cm}^{-1}$) und des Emissionsspektrums ($\tilde{\nu}_{exc} = 24330 \text{ cm}^{-1}$), 100 K. Lösungsmittel: 2-MTHF.

reduzierten Spektren zeigen, daß die Absorptionsbanden q_6 bis q_8 Anteile unterschiedlicher Polarisationsrichtung aufweisen. Dies läßt sich wahrscheinlich zum Teil darauf zurückführen, daß in diesem Bereich die Schwingungsbanden der Q_1 - und Q_2 -Zustände überlagern. Weiterhin ist es auch möglich, daß einzelne der Banden ihre Intensität durch vibronische Kopplung mit einem elektronischen Übergang erhalten, der nicht parallel zu Q_1 polarisiert ist. Zumindest im Fall der entsprechenden Emissionsbanden ist die vibronische Kopplung von Bedeutung, wie sich aus der Änderung der Polarisation, erkennbar am Anstieg der Anisotropie im langwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums (Abbildung 6.3), ablesen läßt. Auch auf der kurzwelligen Seite des Soret-Bereiches werden nach der Reduktion einige Schultern unterschiedlicher Polarisationsrichtung sichtbar, die sich aber, wie bereits erwähnt, nicht genau zuordnen lassen. Die Bande H_1 weist eine Polarisation parallel zu Q_1 auf. Bei Anregung im Bereich der H_2 -Bande wurde die Fluoreszenz aufgrund der Absorption des Lösungsmittels zu schwach, um die Polarisation eindeutig zu bestimmen. Die Übergangsenergien aller in Absorption und Emission beobachteten Banden und Schultern sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **8** (2-MTHF, 100 K).

Anregungsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q_1	16570	Q_1	16460
Q_2	17330		
q_3	ca. 16850		
q_{4a}	17200	$q_{4'}$	ca. 15870
q_{4b}	17450		
q_5	ca. 17700		
q_6	ca. 17950	$q_{6'}$	15030
q_{6a}	18080		
q_{7a}	18500		
q_{7b}	ca. 18740	$q_{7'}$	14200
q_{7c}	ca. 18960		
q_{8a}	ca. 19300	$q_{8'}$	ca. 13600
q_{8b}	ca. 19700		
SO_1	23840		
SO_2	24480		
so_3	ca. 25200		
so_4	ca. 25800		
so_5	ca. 25900		
so_6	ca. 26800		
H_1	ca. 29400		
H_2	ca. 34500		

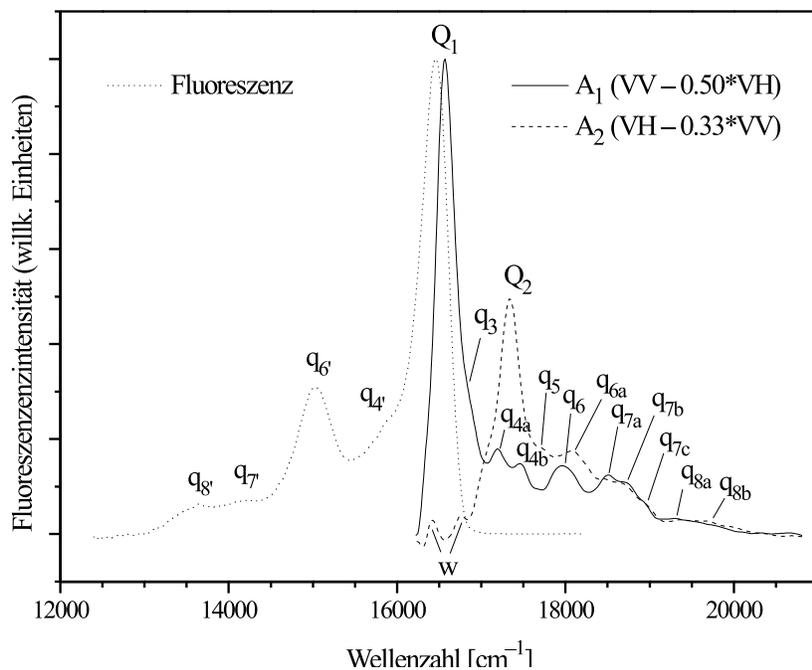


Abbildung 6.4: Reduzierte Spektren von **8** im Bereich der Q-Banden. w = „wiggles“.

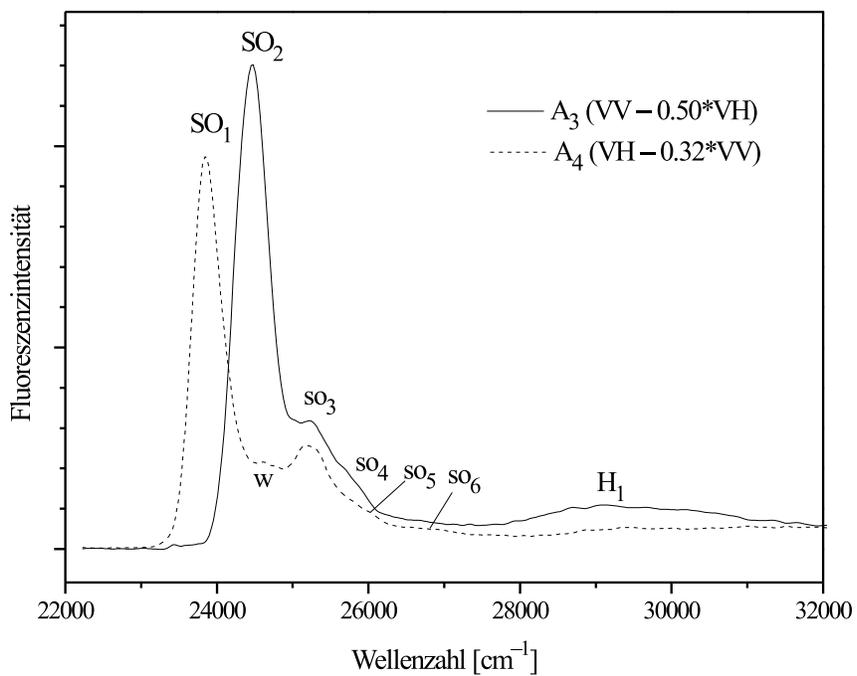


Abbildung 6.5: Reduzierte Spektren von **8** im Bereich der Soret-Banden. w = „wiggles“.

6.2.1.2 Tetra-*n*-propylisocorrol-Monokation

Während sich das Spektrum des Octaethylcorrol-Kations einfach interpretieren ließ, zeigte sich in den Messungen am Tetra-*n*-propylisocorrol-Kation **11** ein komplexes Bild, das erst nach eingehenden Untersuchungen schlüssig erklärt werden konnte. Das Problem wird in den bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Absorptionsspektren der Substanz in Ethanol/HClO₄ deutlich, welche in Abbildung 6.6 wiedergegeben sind. Es ist erkennbar, daß bei Abkühlung der Probe neue Banden bei etwa 16600 cm⁻¹, 17500 cm⁻¹, 25200 cm⁻¹ und 26900 cm⁻¹ entstehen, welche zunächst nur als Schultern der bei Raumtemperatur beobachteten Absorptionssignale sichtbar sind, bei der tiefsten erreichten Temperatur (105 K) jedoch das Spektrum dominieren. Weiterhin wird eine Intensitätszunahme der kurzwelligen Schulter des Soret-Bereiches bei ca. 28000 cm⁻¹ gefunden. Entsprechende Beobachtungen werden auch bei Messungen in 2-MTHF und bei Verwendung von Essigsäure oder Trifluoressigsäure als Protonierungsmittel gemacht. Da aus den NMR-Messungen bekannt ist, daß unter den gegebenen Bedingungen bei Raumtemperatur das Monokation **11** vorliegt, können die Banden bei 16850 cm⁻¹, 24400 cm⁻¹ und 26100 cm⁻¹ dieser Spezies zugeordnet werden. In den Tieftemperaturspektren erscheinen diese Banden etwas verschoben, jedoch können sie auch hier eindeutig identifiziert werden. Die einfachste Erklärung für das Entstehen der neuen Banden beim Abkühlen der Probe besteht darin anzunehmen, daß diese zu einer zweiten Verbindung gehören, welche offensichtlich mit sinkender Temperatur in zunehmendem Maße aus **11** gebildet wird.

Mittels Fluoreszenzmessungen kann verifiziert werden, daß die beobachteten Banden tatsächlich zu zwei unterschiedlichen Verbindungen gehören: Regt man im Bereich der Bande bei 25240 cm⁻¹ an, so wird eine Emission mit einem Maximum bei 15780 cm⁻¹ beobachtet, während eine Anregung im Bereich der Bande bei 24270 cm⁻¹ ein deutlich hypsochrom verschobenes Emissionsspektrum ergibt (Abbildung 6.7, links). In der hier dargestellten Messung erscheint die letztgenannte Emissionsbande aufgespalten mit einem Maximum bei 16030 cm⁻¹ und einer Schulter bei 16500 cm⁻¹. Weitergehende Untersuchungen zeigen, daß die Form dieses Spektrums auf eine Überlagerung der Fluoreszenzsignale der beiden nebeneinander vorliegenden Verbindungen zurückgeht. Bei einer Beobachtungswellenzahl von 16780 cm⁻¹ konnte ein reines Anregungsspektrum der im kurzwelligen Bereich fluoreszierenden Spezies gemessen werden (Abbildung 6.7, rechts oben). Der Vergleich mit dem bei Raumtemperatur gewonnenen Absorptionsspektrum zeigt zweifelsfrei, daß es sich dabei um das Monokation **11** handeln muß. Für die zweite fluoreszierende Spezies wurde kein reines Anregungsspektrum erhalten. Eine bei Detektion im langwelligen Teil der Fluoreszenz bei 15870 cm⁻¹ erhaltene Messung (Abbildung 6.7, rechts unten) zeigt aber neben den Banden von **11** klar die bereits in den Absorptionsspektren beobachteten Banden bei 16600 cm⁻¹, 17500 cm⁻¹, 25200 cm⁻¹ und 26900 cm⁻¹. Diese können demnach alle der zweiten Verbindung zugeordnet werden.

Es bleibt die Frage nach der Natur dieser zweiten Spezies. Die Antwort ergibt sich aus der Beobachtung, daß die Intensität der zu dieser Spezies gehörenden Banden stark von der ver-

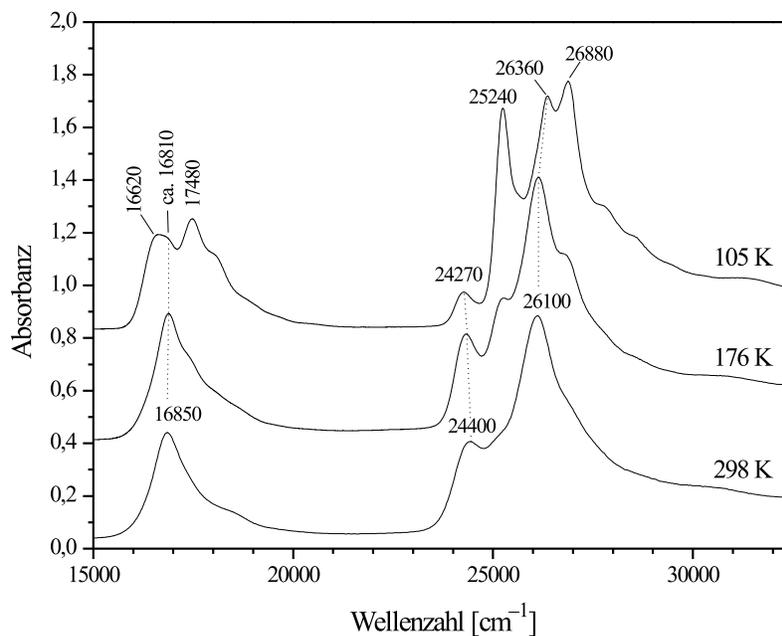


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von **5** + HClO₄ in Ethanol.

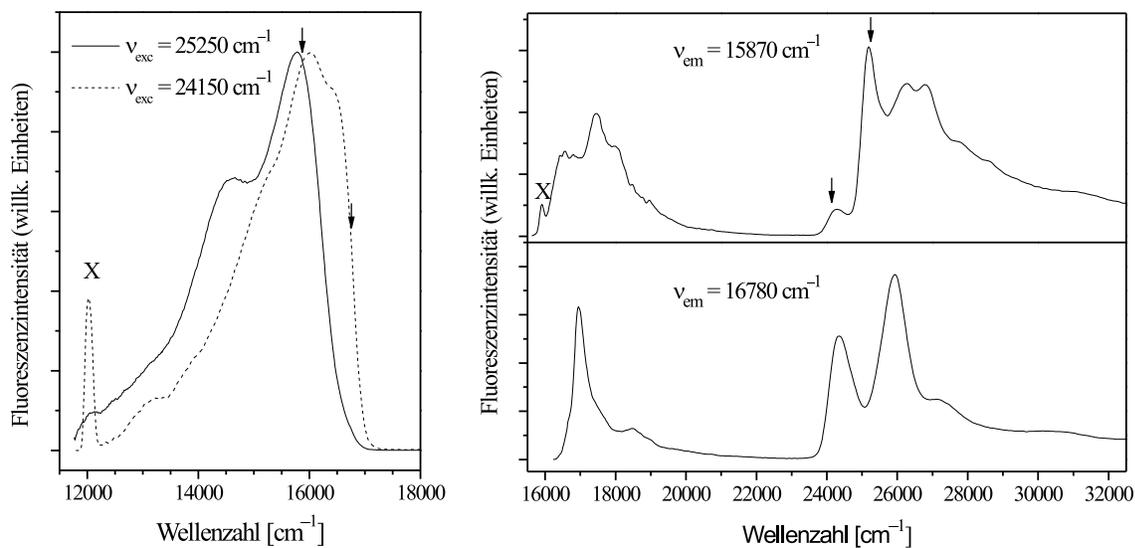
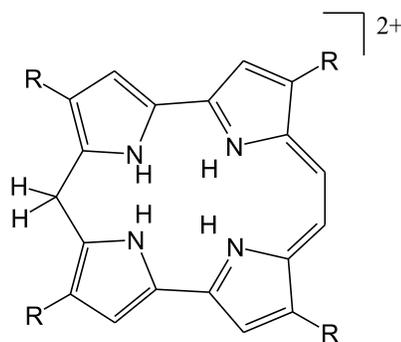


Abbildung 6.7: **5** + CH₃COOH in Ethanol, 100 K. Links: Vergleich der bei verschiedenen Erregerwellenlängen gemessenen Fluoreszenzspektren. Die Spektren wurden normiert. Rechts: Vergleich der bei verschiedenen Emissionswellenlängen beobachteten Anregungsspektren. X = Streulicht. Pfeile markieren die Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen.

wendeten Säurekonzentration abhängt. Dies läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß beim Abkühlen ein zweiter Protonierungsschritt stattfindet, bei dem ein Dikation von **5** gebildet wird. Ein ähnliches Dikation konnte bereits früher bei Einwirkung von 5% Trifluoressigsäure auf eine Lösung des Tetra-*t*-butyl-Derivates von Isocorrol beobachtet werden [249]. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß das zweite Proton an C-19 angelagert wird und dem Molekül somit die Struktur **12** zukommt. Obwohl sich die elektronische Struktur dieses Dikations deutlich von der des Monokations unterscheiden sollte, da durch die Protonierung der zyklische Konjugationsweg unterbrochen wird, zeigte sich in den UV/Vis-Spektren nur eine geringfügige Veränderung. Der einzige wesentliche Unterschied zum Spektrum des Monokations, der von der Autorin dieser Untersuchung angegeben wurde, ist eine Abnahme der Intensität des Q-Bereiches relativ zu den Soret-Banden. Es ist allerdings möglich, daß einige Details aufgrund der geringen Auflösung der Spektren übersehen wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Absorptionmessungen in 2-MTHF bei drei verschiedenen Konzentrationen von Trifluoressigsäure durchgeführt (Abbildung 6.8). In diesen Spektren ist recht gut erkennbar, daß sich mit zunehmender Säurekonzentration im Soret-Bereich zwei Schultern bei etwa 25000 cm^{-1} und bei 28000 cm^{-1} entwickeln, während sich im Bereich der Q-Banden einerseits die bereits erwähnte Abnahme der Intensität und andererseits auch die Entstehung einer neuen Bande bei etwa 17200 cm^{-1} zeigt. Diese bei Zunahme der Säurekonzentration gefundenen Veränderungen des Spektrums stimmen recht gut mit den Beobachtungen überein, die beim Abkühlen gemacht werden². Es kann somit als gesichert angesehen werden, daß es sich bei der bei Tieftemperatur gebildeten zweiten Spezies um das Dikation handelt.

**12**

Da im vorliegenden Zusammenhang vor allem das Monokation von Interesse war, wurde versucht durch Verringerung der Konzentration der zugesetzten Säure und durch Variation des verwendeten Lösungsmittels die Bildung des Dikations bei Tieftemperatur zu unterdrücken. Dies gelang allerdings nicht vollständig. Die „besten“ Ergebnisse wurden bei der Kombination von 2-MTHF als Lösungsmittel und 70%iger Perchlorsäure als Protonierungsmittel erhalten.

²Die Banden bei 16600 cm^{-1} und 26900 cm^{-1} sind wahrscheinlich aufgrund der zu geringen Auflösung in den Raumtemperaturmessungen der Abbildung 6.8 nicht zu erkennen.

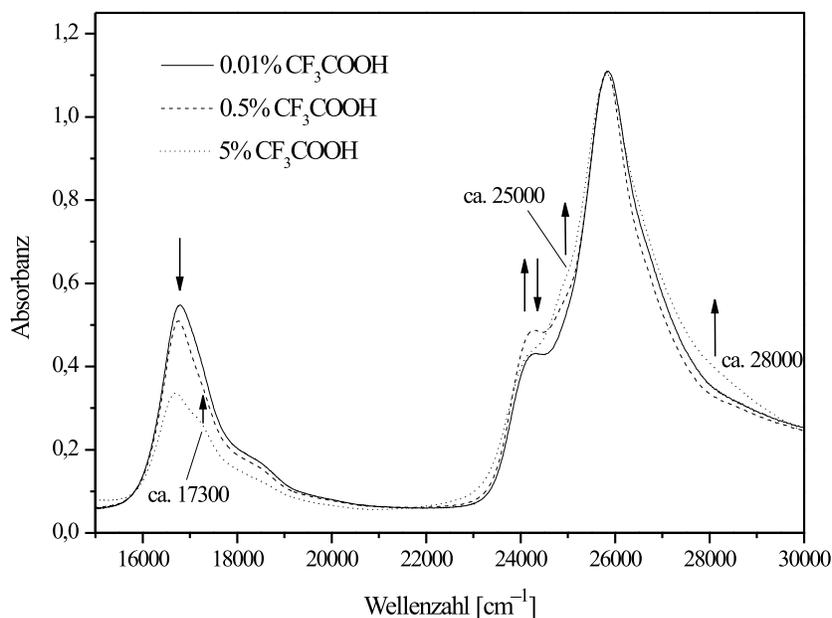


Abbildung 6.8: Abhängigkeit des Spektrums von **5** in 2-MTHF von der Säurekonzentration, T = 298 K. Die Spektren wurden so normiert, daß das Maximum des kurzwelligen Bereiches gleichbleibende Intensität aufweist.

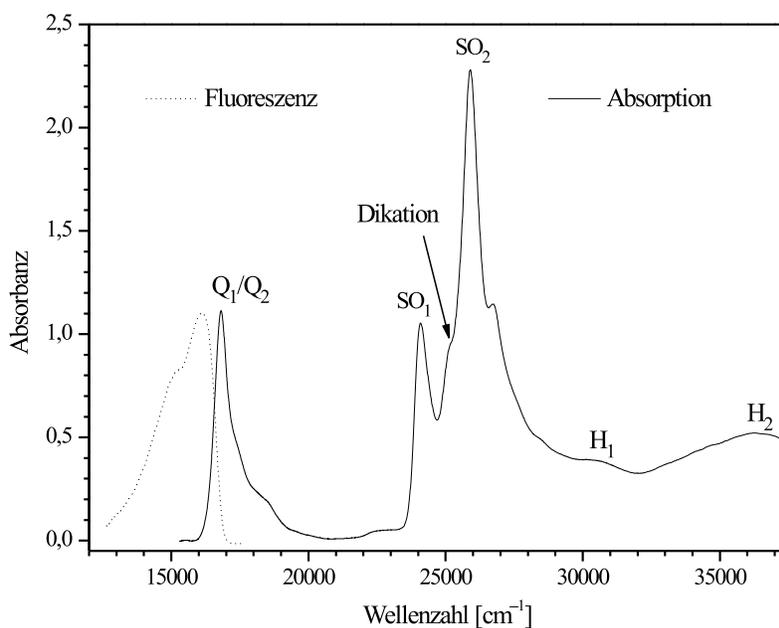


Abbildung 6.9: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Tetra-*n*-propylisocorrol-Monokations **11** (als Perchlorat). 2-MTHF, T = 100 K.

Dabei wurde nur gerade soviel Säure zugegeben, daß bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung der freien Base zum Monokation – erkennbar am Farbumschlag der Lösung von rotviolett nach blau – erreicht wurde³. Das an einer solchen Lösung bei 100 K gemessene Absorptionsspektrum ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die intensive Bande des Dikations bei 25200 cm^{-1} ist hier nur noch als schwache Schulter sichtbar. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß diese Spezies nur in geringer Konzentration vorliegt und daß alle beobachteten Banden mittlerer und hoher Intensität dem Monokation zugeordnet werden können. In den Fluoreszenzmessungen ließ sich das Problem der Überlagerung der Spektren von Monokation und Dikation durch eine geeignete Wahl der Anregungs- bzw. Beobachtungswellenlänge weiter reduzieren. Die im folgenden dargestellten Emissions- und Anregungsspektren können daher als nahezu reine Spektren des Monokations angesehen werden.

Das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum weist wie die Messung bei Raumtemperatur nur eine Q-Bande (Q_1/Q_2) auf, der auf der kurzwelligen Seite eine breite Schulter folgt, welche sich bis etwa 20000 cm^{-1} erstreckt. In der Soret-Region sind dagegen zwei um ca. 1800 cm^{-1} aufgespaltene Banden (SO_1 und SO_2) sowie eine Schulter im Bereich von 27000 cm^{-1} bis 29000 cm^{-1} zu erkennen. Bei etwa 30000 cm^{-1} und bei 36000 cm^{-1} finden sich zwei weitere stark verbreiterte Banden (H_1 und H_2), die sich wahrscheinlich elektronischen Übergängen in Niveaus oberhalb der B-Zustände zuordnen lassen. Ganz analog wie bei den freien Basen zeigt der Vergleich mit dem Spektrum von **8** eine deutliche Zunahme des Verhältnisses der Intensitäten von Q- und Soret-Banden, womit sich auch hier bestätigt, daß der Perimeter des Isocorrol-Systems stärker durch die Heteroatom-Brücken gestört wird als der des Corrols.

Abbildung 6.10 zeigt Anregungs- und Emissionsspektren, die unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie das oben dargestellte Absorptionsspektrum gewonnen wurden. Weiterhin sind die Ergebnisse der polarisationsspektroskopischen Untersuchungen wiedergegeben. Wie erwartet, ist die Bande des Dikations bei 24270 cm^{-1} im Anregungsspektrum nicht mehr sichtbar. Weiterhin zeigt sich im Vergleich zur Absorption ein etwas veränderter Spektrahabitus im Bereich der kurzwelligen Schulter der ersten Q-Bande (Q_1/Q_2). Dies dürften auf die bei 17200 cm^{-1} gelegene Bande des Dikations zurückgehen, welche wahrscheinlich zur Absorption in diesem Bereich beiträgt, im Anregungsspektrum jedoch nicht beobachtet wird. Anhand der Anisotropie-Kurve lassen sich die Ursprünge der beiden B-Übergänge sofort mit den als SO_1 und SO_2 bezeichneten Banden identifizieren. Die Bestimmung der Lage der Q-Übergänge gestaltet sich jedoch schwieriger. Abbildung 6.11 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des langwelligen Spektralbereichs. Es ist ersichtlich, daß die Maxima der Photoelektronenmessungen mit parallelen und gekreuzten Polarisatoren ($F_{||}$ bzw. F_{\perp}) gegeneinander verschoben sind, was darauf hindeutet, daß sich im Bereich zwischen etwa 16500 cm^{-1} und 17200 cm^{-1} zwei Banden unterschiedlicher Polarisation verbergen. Diese beiden Banden sind

³Die benötigten Mengen an HClO_4 bewegten sich im μl Bereich und wurden mittels einer Hamilton-Spritze zugesetzt.

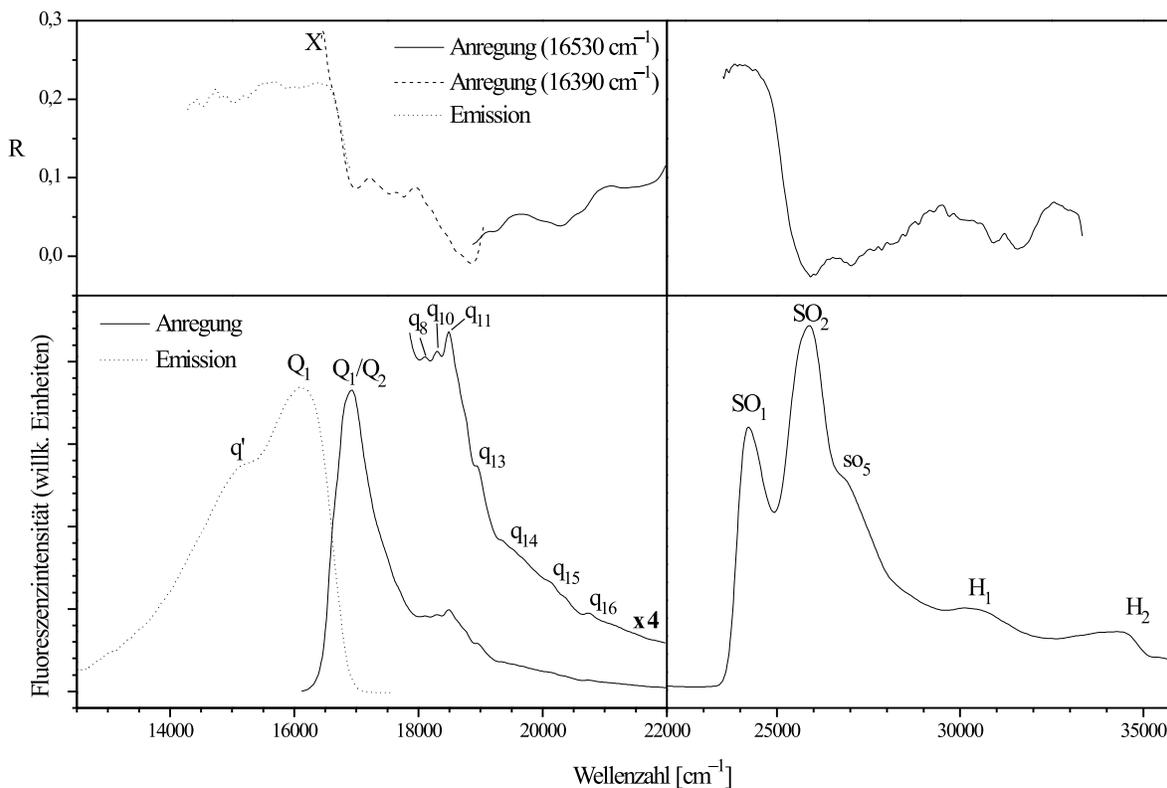


Abbildung 6.10: Unten: Fluoreszenz-Emissions- und Fluoreszenz-Anregungsspektren von **11**, $\nu_{\text{em}} = 16670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{exc}} = 24150 \text{ cm}^{-1}$ in 2-MTHF, 100K. Oben: Anisotropie der Anregungs- und Emissionsbanden. Die Anisotropie der Anregungsspektren im Q-Bereich wurde in zwei verschiedenen Meßreihen mit leicht unterschiedlichen Emissionswellenlängen bestimmt.

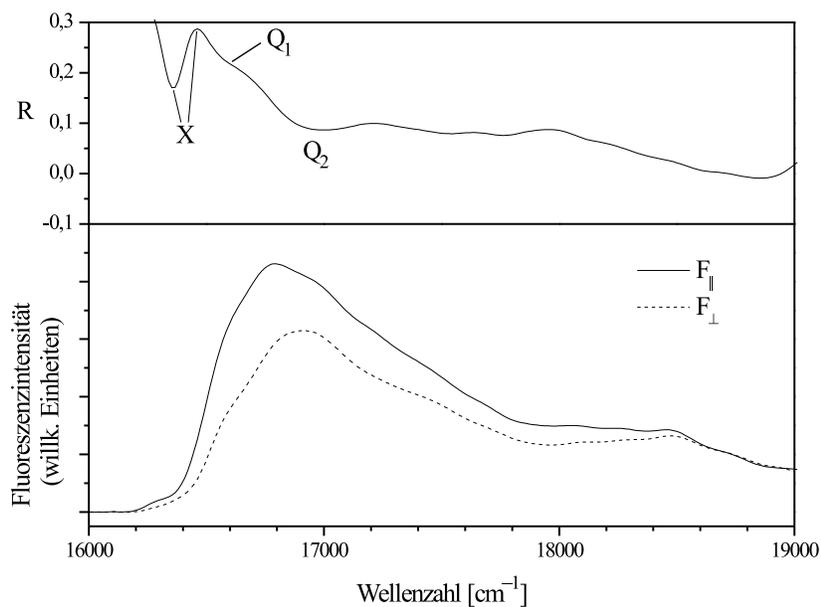


Abbildung 6.11: Polarisationspektren von **11** und Anisotropie im Bereich der Q-Banden, 2-MTHF, 100 K. X=Artefakte aus Streulichtkorrektur.

auch in der Anisotropiekurve recht gut zu erkennen: Auf der kurzwelligen Seite des Streulichtpeaks tritt bei ca. 16670 cm^{-1} eine Schulter mit einem R-Wert von etwa 0.21 auf, gefolgt von einem schwach ausgeprägten Minimum bei etwa 17000 cm^{-1} . Es erscheint als wahrscheinlich, daß sich diese zwei spektralen Charakteristika den Ursprüngen der beiden Q-Banden zuordnen lassen. Ein Argument, das für diese Zuordnung spricht, ist der Vergleich mit dem Spektrum des Tetraoxaisocorrols, welches im folgenden Kapitel dargestellt wird. Die enge Verwandtschaft der Spektren der beiden isoelektronischen Verbindungen läßt vermuten, daß die Q-Banden bei **11** ähnlich wie im Fall der Oxa-Verbindung in unmittelbarer Nachbarschaft auftreten und daß beide Intensitäten von gleicher Größenordnung aufweisen. Dies läßt sich gut mit der angegebenen Zuordnung vereinbaren. Der relativ geringe Unterschied in der Anisotropie von Q_1 und Q_2 , für die gemäß der Theorie bei C_2 -Symmetrie eine orthogonale Anordnung der Übergangsdipole zu fordern ist, dürfte auf die starke Überlappung der beiden Banden zurückgehen.

Aufgrund dieser Überlappung war eine Bestimmung des Korrekturfaktors der Polarisationspektren nicht möglich. Die Reduktion der Spektren wurde daher ohne vorherige Korrektur durchgeführt. Die schrittweise Reduktion des langwelligen und des kurzwelligen Spektralbereiches ist in Abbildung 6.12 wiedergegeben. In beiden Regionen des Spektrums werden neben den Ursprüngen der Q- und Soret-Banden zahlreiche weitere Maxima und Schultern sichtbar, deren Anregungsenergien in Tabelle 6.2 zusammengefaßt sind. Für keines dieser spektralen Charakteristika kann eine einwandfreie Zuordnung vorgenommen werden. Das Emissionsspektrum eignet sich in diesem Fall nicht für einen Vergleich, da es nur eine sehr geringe Auflösung zeigt. Für die einzige Schulter der Emissionsbande bei 15100 cm^{-1} findet sich kein eindeutig zu identifizierendes Gegenstück im Anregungsspektrum.

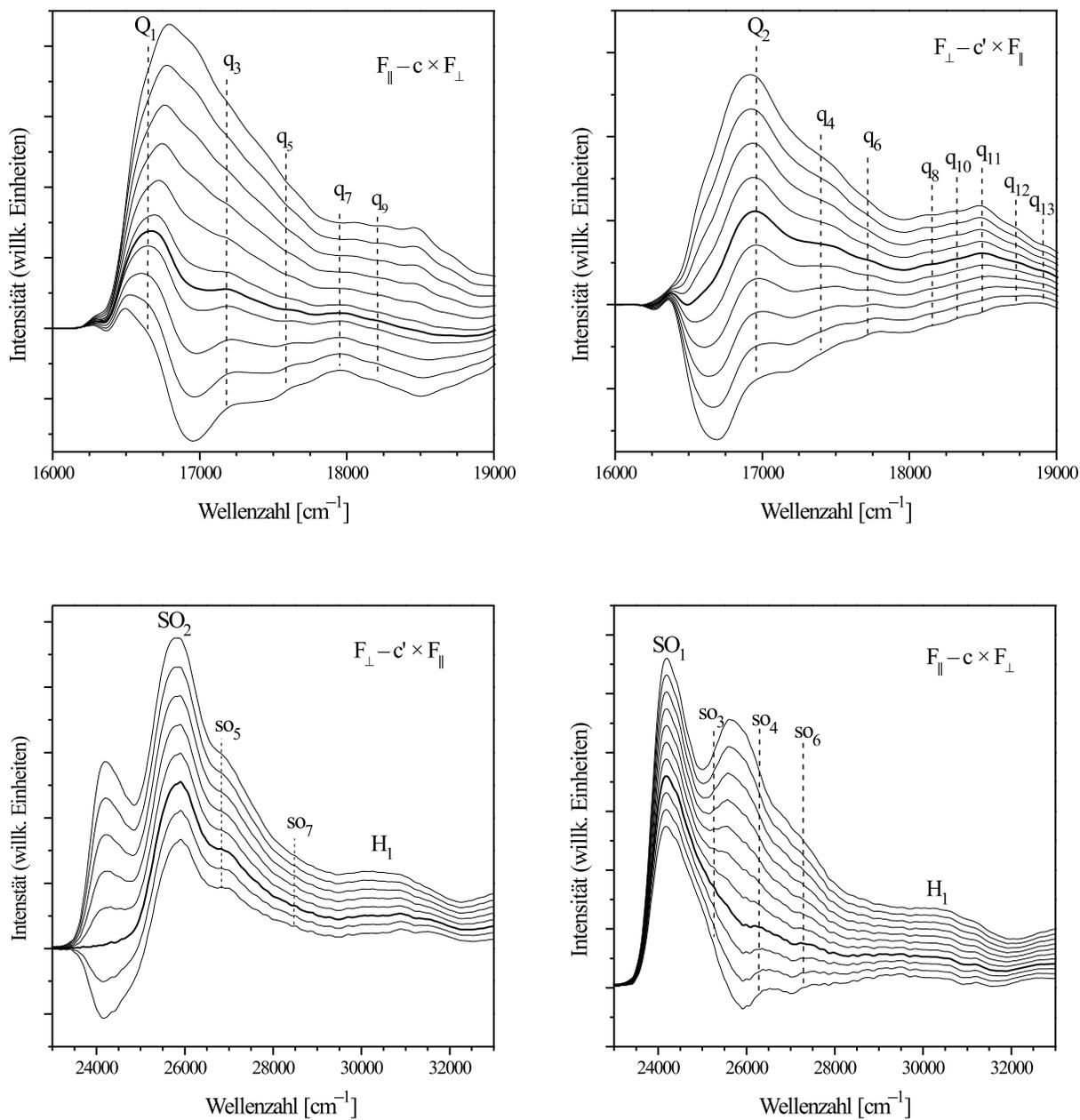


Abbildung 6.12: Oben: Stufenweise Reduktion der Polarisationspektren von **11**. Oben: Bereich der Q-Banden. Unten: Soret-Bereich. Die Schrittweite beträgt 0.1 bei c und 0.2 bei c' . Die Kurven, die nach dem Augenschein am ehesten einem reduzierten Spektrum nahekommen, wurden fett gedruckt.

Table 6.2: Übergangsenergien (in cm^{-1}) der in den Messungen an **11** beobachteten Banden (2-MTHF, 100 K).

Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
<i>Anregung</i>			
Q ₁	16670	SO ₁	24210
Q ₂	16950	SO ₂	25870
q ₃	17170	so ₃	ca. 25300
q ₄	17400	so ₄	ca. 26300
q ₅	17600	so ₅	26800
q ₆	17700	so ₆	27300
q ₇	17950	so ₇	ca. 28500
q ₈	18150		
q ₉	18200	H ₁	30120
q ₁₀	18320	H ₂	36310 (Maximum)
q ₁₁	18500		
q ₁₂	18730		<i>Emission</i>
q ₁₃	18940	Q ₁	16100
q ₁₄	ca. 19700	q'	ca. 15100
q ₁₅	ca. 20200		
q ₁₆	ca. 21000		

6.2.1.3 Protonierung des Octaethylcorrols im ersten angeregten Zustand

An dieser Stelle wird auf eine bereits in Kapitel 5.2.1.1 erwähnte Besonderheit im Fluoreszenzspektrum der freien Base des Octaethylcorrols **2** näher eingegangen. Ein Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Spektren zeigt, daß oberhalb etwa 150 K zwei neue Emissionsbanden bei 16200 cm^{-1} und 14800 cm^{-1} erscheinen, deren Intensität relativ zum Ursprung der Fluoreszenz mit steigender Temperatur anwächst. Besonders deutlich ist der Effekt in ethanolischer Lösung erkennbar (Abbildung 6.13)⁴, ein ähnliches Verhalten zeigt sich aber auch bei Messungen in 2-MTHF bzw. 3-MP (Abbildungen C.2 und C.3, Anhang).

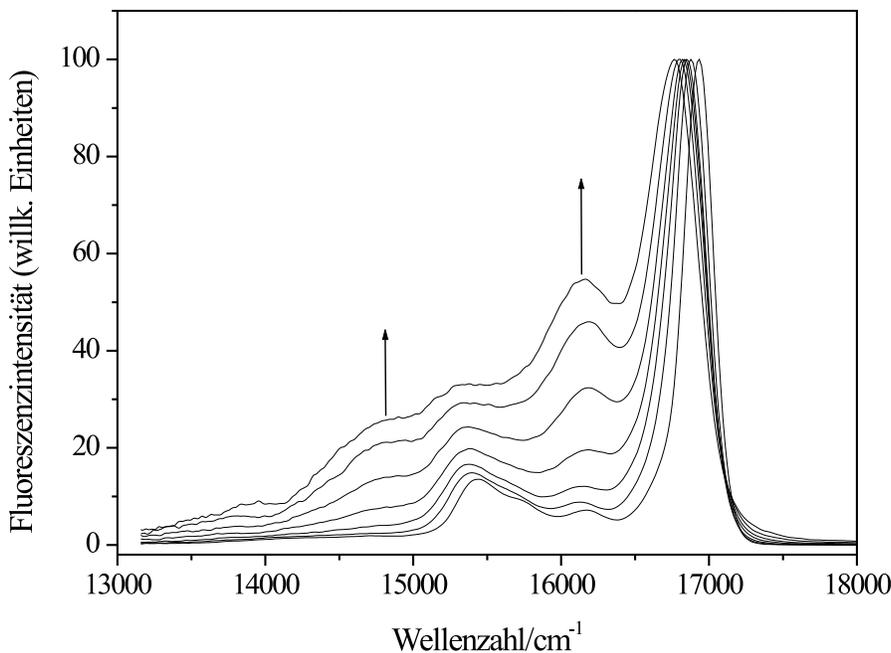


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von Octaethylcorrol **2** in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\nu_{\text{exc}} = 25190\text{ cm}^{-1}$. $T = 100\text{ K}, 140\text{ K}, 180\text{ K}, 216\text{ K}, 256\text{ K}, 293\text{ K}, 338\text{ K}$.

Da das Anregungsspektrum unabhängig von der Detektionswellenlänge ist und mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmt, läßt sich diese Beobachtung nur erklären, wenn angenommen wird, daß sich im S_1 -Zustand von **2** eine zweite Spezies bildet, deren Emission beim Übergang in den Grundzustand anschließend detektiert wird. Unterhalb einer Temperatur von etwa 150 K ist die Reaktion, die zur Bildung dieser zweiten Verbindung führt, offensichtlich eingefroren. Sowohl die Anregungs- als auch die Fluoreszenzspektren der Lösung zeigen auch bei längerer Bestrahlungsdauer keine Veränderung. Daraus läßt sich schließen, daß die beobachtete

⁴In den Spektren der Abbildung 6.13 wurde die intensivste Fluoreszenzbande stets auf 100 normiert. In den nicht normierten Spektren wird bei Temperaturerhöhung ein deutlicher Rückgang der Intensität aller Banden beobachtet. Dies läßt sich einer Verringerung der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes mit steigender Temperatur zuschreiben.

Reaktion reversibel abläuft; d.h. nach der Desaktivierung des Moleküls findet eine Rückreaktion in den Ausgangszustand statt. Als plausible Erklärung des Phänomens ist einerseits die Bildung eines Excimers und andererseits eine Protonentransferreaktion denkbar. Die erste Möglichkeit kann jedoch ausgeschlossen werden, weil sich beim Verdünnen keine Veränderung in den Fluoreszenzeigenschaften der Lösung zeigte. Es verbleibt somit als einzige sinnvolle Interpretation ein Protonentransfer, wobei sowohl eine intramolekulare Reaktion unter Bildung des zweiten Tautomers als auch eine Protonierung oder Deprotonierung durch das Lösungsmittel denkbar ist.

Um das Phänomen näher zu analysieren, bot es sich an, die Spektren auf einen kinetischen Isotopeneffekt hin zu untersuchen. Handelt es sich tatsächlich um einen Protonentransfer, so sollte dieser bei Austausch der Iminoprotonen durch Deuteronen stark verlangsamt werden. Insofern die Transferreaktion kinetisch kontrolliert ist, muß dies zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität der neugebildeten Verbindung führen. Es ist bekannt, daß die notwendige Deuterierung von **2** an den Iminopositionen leicht durch Zusatz von D_2O zu einer Lösung der Substanz in einem organischen Solvens erreicht werden kann [250]. Da sich ein ähnliches Verhalten auch bei Verwendung von deuterierten Alkoholen erwarten ließ, erschien es am einfachsten, die Fluoreszenzmessungen direkt in C_2H_5OD durchzuführen. Tatsächlich wird, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, auch auf diesem Weg die Deuterierung erreicht. In Abbildung 6.14 sind die bei 100 K und bei 298 K in C_2H_5OH und C_2H_5OD aufgenommenen Spektren im Vergleich dargestellt. Während die Fluoreszenzkurven bei Tieftemperatur abgesehen von einer hypsochromen Verschiebung der Schwingungsbanden $q_{4'}$ und $q_{5'}$ nahezu identisch sind, zeigt sich bei Raumtemperatur ein deutlicher Isotopeneffekt. Es ist klar erkennbar, daß die Banden der neugebildeten Spezies bei 16200 cm^{-1} und 14800 cm^{-1} bei der deuterierten Verbindung eine wesentlich geringe Intensität aufweisen. Die Größe des Isotopeneffektes läßt sich allerdings nicht quantitativ bestimmen, da nicht bekannt ist, wie sich die Deuterierung auf die Lebensdauern der beiden fluoreszierenden Moleküle auswirkt⁵.

Es bleibt zu klären, welche Protonentransferreaktion im angeregten Zustand beobachtet wird. Zunächst wurde vermutet, daß es sich um die Tautomeriereaktion des Corrols handeln könnte, jedoch stellte sich heraus, daß in Wirklichkeit eine Protonierung unter Bildung des Monokations **8** stattfindet. Dies wird deutlich, wenn man das Spektrum der zweiten fluoreszierenden Spezies betrachtet, welches sich durch Differenzbildung aus den Spektren der deuterierten und der nicht-deuterierten Verbindungen gewinnen läßt. Es zeigt sich, daß dieses Spektrum nahezu identisch mit dem Spektrum von **8** ist (Abbildung 6.15). Da keine Fluoreszenzbanden des Corrol-Anions detektiert werden, und eine Autoprotolyse von **2** somit ausgeschlossen werden

⁵Der Einfluß auf die Lebensdauer dürfte nicht allzu groß sein. Beim Porphyrin wird bei Deuterierung an den Iminopositionen eine Zunahme um ca. 20% gefunden [284]. Ein Effekt dieser Größenordnung alleine ist sicherlich nicht ausreichend um die im vorliegenden Fall bei Deuterierung beobachteten spektralen Veränderungen zu erklären. Daher kann es als weitgehend gesichert angesehen werden, daß tatsächlich ein kinetischer Isotopeneffekt vorliegt.

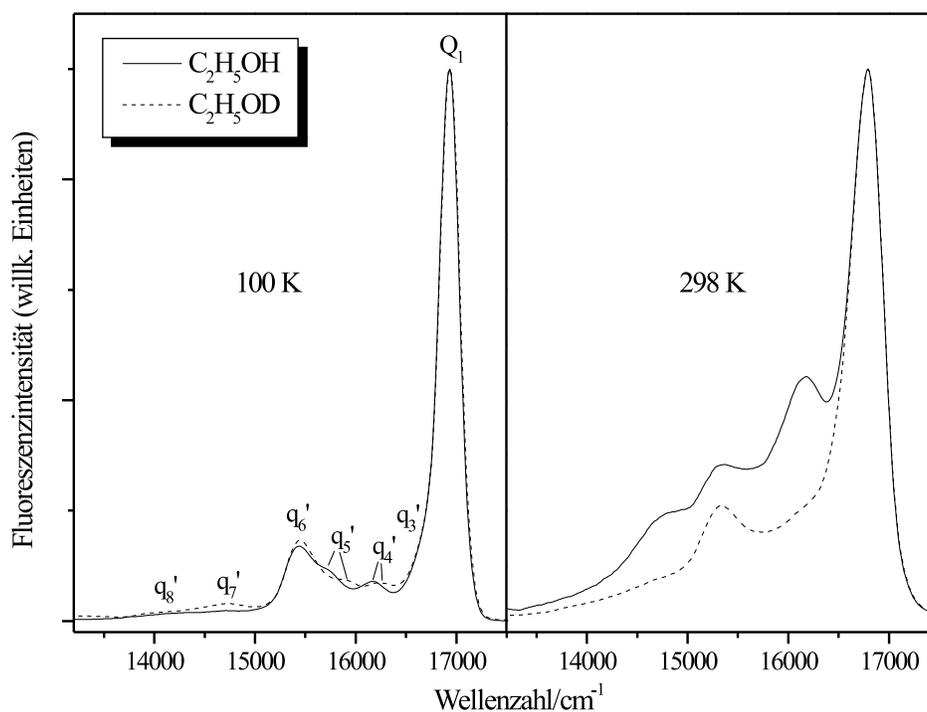


Abbildung 6.14: Vergleich der Fluoreszenzspektren von **2** in C₂H₅OH und C₂H₅OD bei 100 K und bei 298 K.

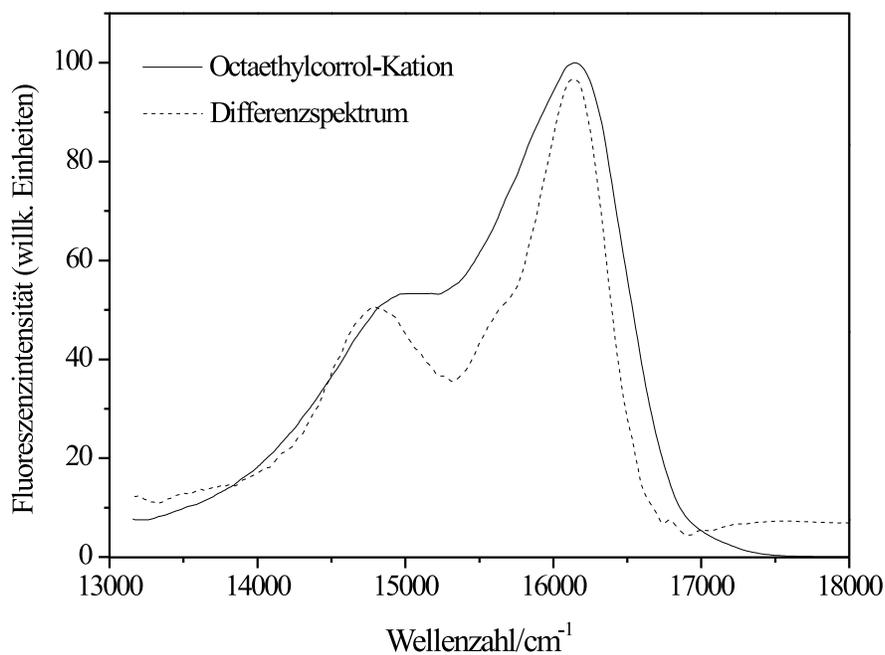
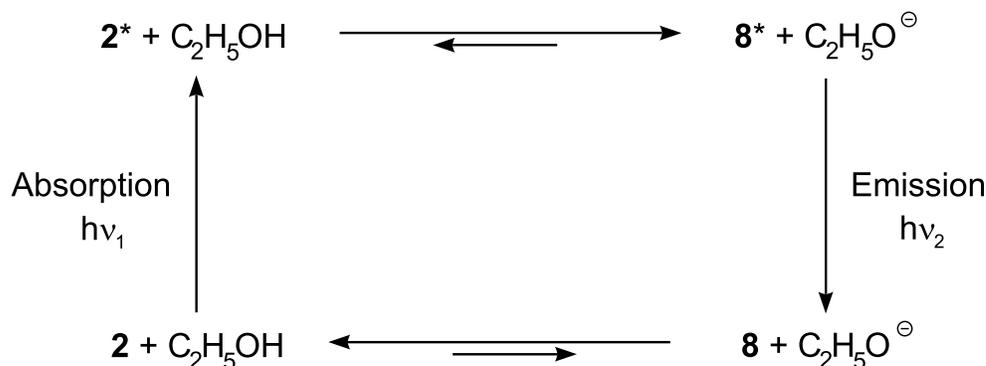


Abbildung 6.15: Vergleich des Differenzspektrums aus den Messungen in C₂H₅OH und C₂H₅OD mit der Fluoreszenz des Octaethylcorrol-Kations. T=298 K.

kann, läßt sich schlußfolgern, daß die Protonierung durch das Lösungsmittel Ethanol erfolgt. Offensichtlich stellt **2** im ersten angeregten Zustand eine deutlich stärkere Base als im Grundzustand dar, so daß dieser Protonentransfer möglich wird. Bei Rückkehr in den Grundzustand verschiebt sich das Säure-Base-Gleichgewicht wieder auf die Seite von **2**, und es ergibt sich insgesamt der unten dargestellte Kreisprozeß.



Die Tatsache, daß die Basizität des Octaethylcorrols im ersten angeregten Zustand verglichen mit dem Grundzustand zunehmen muß, läßt sich auch anhand der Rotverschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges im Monokations **8** relativ zur freien Base ableiten. Eine bathochrome Verschiebung ist gleichbedeutend mit einer Stabilisierung des Kations im S_1 -Zustand relativ zum S_0 -Zustand. Diese Stabilisierung führt zu einer Zunahme der Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\mathbf{2} + \text{EtOH} \rightleftharpoons \mathbf{8} + \text{EtO}^-$ und somit zu einer Abnahme des $\text{p}K_b$ -Wertes. Die geschilderten Zusammenhänge sind in Abbildung 6.16 schematisch dargestellt⁶. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Verschiebung des S_1 -Überganges und der Änderung des $\text{p}K_b$ -Wertes einer Base beim Übergang in den ersten angeregten Zustand ist durch die Förster-Gleichung gegeben (siehe z.B. [285]):

$$\text{p}K_b^* = \text{p}K_b - (h\nu_1 - h\nu_2)/2.3RT \quad (6.1)$$

Im Fall von **8** ergibt sich aus dieser Gleichung daß der $\text{p}K_b$ -Wertes im angeregten Zustand um etwa 1.4 Einheiten niedriger ist als im Grundzustand.

Eine Frage, die in den bisherigen Messungen nicht vollständig geklärt werden konnte, ist, warum auch in den aprotischen Lösungsmitteln 2-MTHF und 3-MP eine Protonierung von **2** im ersten angeregten Zustand beobachtet wird. Diese Lösungsmittel sind sicherlich nicht in der Lage, die freien Base in das Kation zu überführen. Eine mögliche Erklärung besteht darin anzunehmen, daß die Protonierung in diesem Fall durch die in der Lösung stets vorhandenen Spuren von Wasser bewirkt wird.

⁶Die Lage der Energieniveaus des angeregten Zustandes wurde in der Abbildung willkürlich gewählt und bezieht sich nicht auf **2** und **8**.

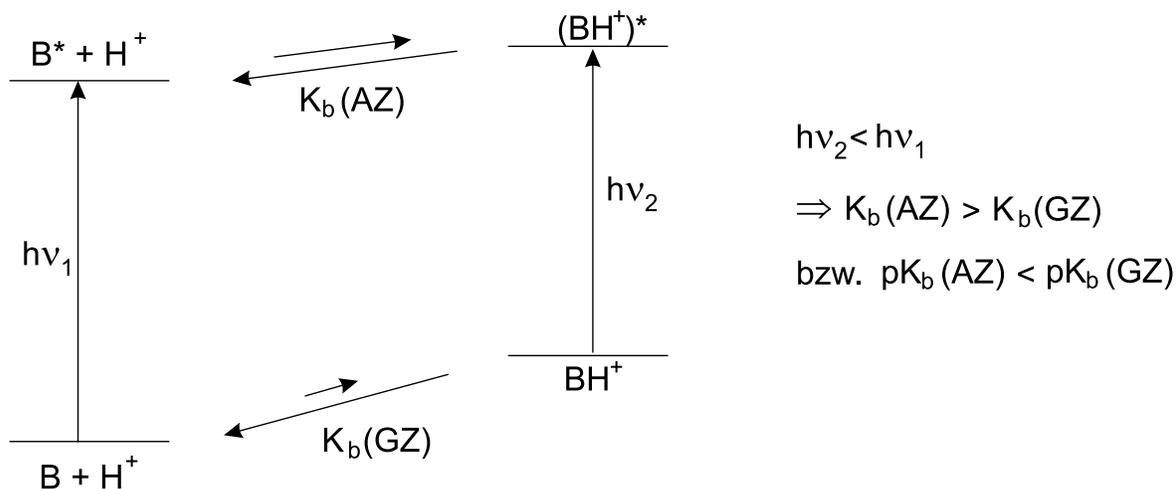


Abbildung 6.16: Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie der ersten Absorptionsbande einer Base und der konjugierten Säure und dem K_b - bzw. $\text{p}K_b$ -Wert.

6.2.2 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Die Elektronenspektren von **8** und **11** wurden sowohl mittels des TD-DFRT-Ansatzes mit B3LYP-Funktional als mit dem INDO/S-CISD-Verfahren berechnet. In allen Fällen wurden die auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau optimierten Strukturen des energieärmsten Konformers (A) der jeweiligen Verbindung zugrundegelegt. Es zeigte sich, daß die zwei quantenchemischen Verfahren hier im Gegensatz zur Situation bei den freien Basen Ergebnisse vergleichbarer Qualität liefern und beide in der Lage sind, zumindest den generellen Habitus der Spektren recht gut wiederzugeben. Die berechneten Spektren sind in Form von Balkendiagrammen in den Abbildungen 6.17 und 6.18 und in numerischer Form in den Tabellen C.1 bis C.4 des Anhanges dargestellt.

Vor der Diskussion der theoretischen Ergebnisse ist eine Anmerkung bezüglich der Definition der Polarisationsrichtungen nötig: Bei Molekülen von C_2 -Symmetrie können gemäß der gruppentheoretischen Gesetzmäßigkeiten die Übergangsmomente entweder entlang der Drehachse oder in einer Ebene senkrecht dazu polarisiert sein. Daraus ergeben sich in den Photo-selektionsmessungen zwei unterschiedliche Situationen, je nachdem ob der in fluoreszierende Übergang die Symmetrie A oder B aufweist. Im ersten Fall müssen die Übergangsmomente aller weiteren Banden entweder parallel oder orthogonal relativ zu dem der Emission orientiert sein, während bei B-Symmetrie prinzipiell alle Winkel erlaubt sind. Im Fall von **8** und **11** läßt sich bei der Analyse der Spektren die Tatsache zunutze machen, daß die Strukturen der Moleküle nicht allzu stark von einer planaren, C_{2v} -symmetrischen Geometrie abweichen. Im interessierenden Spektralbereich sind hauptsächlich $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Bedeutung, welche in einer hypothetischen C_{2v} -symmetrischen Struktur in der Molekülebene polarisiert sein müssen. Es ist

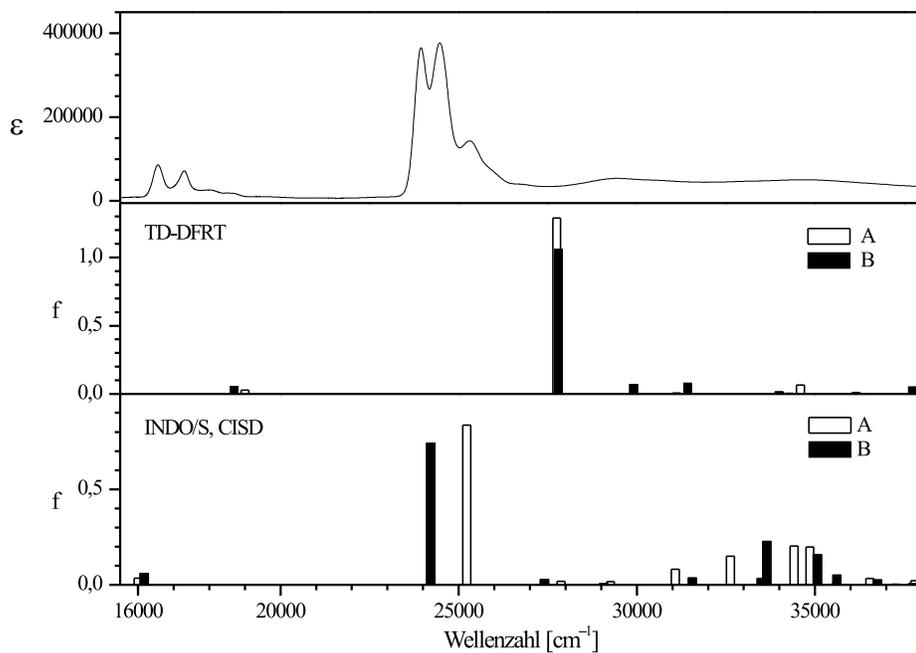


Abbildung 6.17: Vergleich der berechneten Spektren von **8** mit dem Absorptionsspektrum (2-MTHF, 100 K).

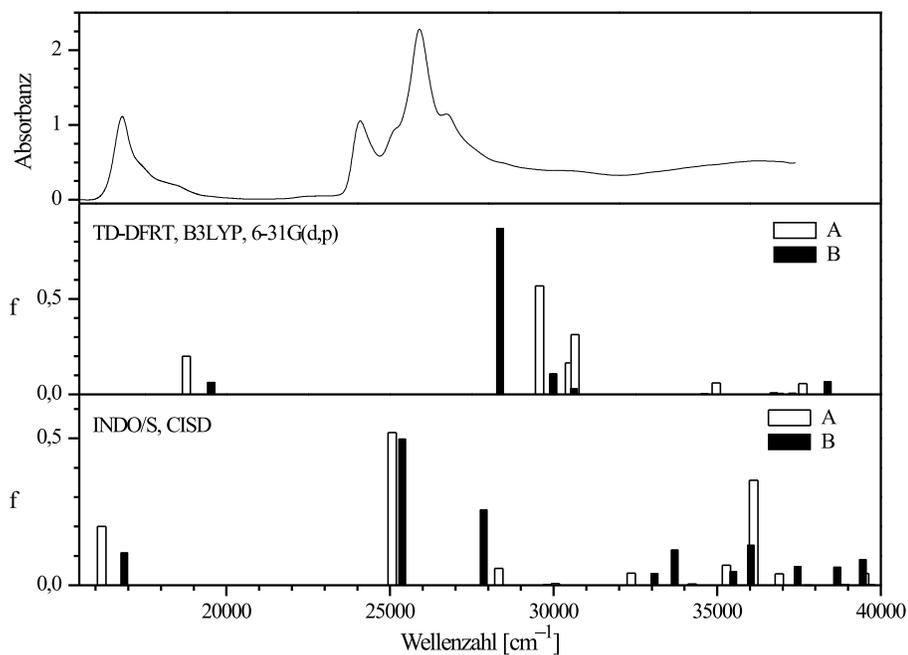


Abbildung 6.18: Vergleich der berechneten Spektren von **11** mit dem Absorptionsspektrum (2-MTHF, 100 K).

zu erwarten, daß auch bei relativ geringen Abweichungen von der Planarität die Übergangsmomente annähernd in der mittleren Molekülebene verbleiben. Trifft dies zu, so sind für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nur zwei Polarisationsrichtungen möglich, und in den Photoselektionsmessungen sollten unabhängig von der irreduziblen Darstellung des emittierenden Überganges nur parallel oder orthogonal polarisierte Banden beobachtet werden. Die Vermutung wird zumindest im Fall der Q- und B-Übergänge durch die quantenchemischen Rechnungen bestätigt, bei welchen für die Winkel zwischen den Übergangsmomenten zweier B-symmetrischer Übergänge stets Werte unterhalb 10° gefunden werden⁷. Eine solch geringe Abweichung läßt sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht nachweisen, so daß es als gerechtfertigt erscheint, die Moleküle in erster Näherung in gleicher Art wie C_{2v} -symmetrische Systeme zu behandeln. Damit ergibt sich aus den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Polarisationspektren, daß die erste Soret-Bande von **8** orthogonal und die zweite parallel zum Q_1 -Übergang polarisiert ist, während bei **11** die umgekehrte Reihenfolge auftritt. Das Übergangsmoment der Q_2 -Bande muß bei C_2 -Symmetrie der Moleküle in jedem Fall senkrecht zu dem der Q_1 -Bande orientiert sein.

Gemäß der TD-DFRT-Rechnung weist der erste Q-Übergang des Octaethylcorrol-Kations B-Symmetrie und der zweite Übergang A-Symmetrie auf. Im Vergleich zum Experiment werden die Anregungsenergien um etwa 2000 cm^{-1} überschätzt, und die Aufspaltung der Banden ist um etwa 500 cm^{-1} zu gering. Die berechneten Oszillatorstärken sind wesentlich kleiner als die experimentellen Werte⁸ (siehe Tabelle C.1 bis C.3). Dies kann nicht ausschließlich auf ein „intensity borrowing“ durch vibronische Kopplung zurückzuführen sein, da auch die 0-0-Übergänge allein bereits eine wesentlich höhere Intensität besitzen, als in der Rechnung gefunden wird. Das Intensitätsmuster der Q-Banden wird richtig reproduziert: In Übereinstimmung mit dem Experiment ist die zweite Q-Bande etwas schwächer als die erste Bande. Die Unterschiede in der Intensität wie auch in den Anregungsenergien der beiden Übergänge sind jedoch zu gering, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen.

Im Soret-Bereich werden zwei nahezu entartete Übergänge ähnlicher Intensität beobachtet. Nimmt man an, daß die berechnete Reihenfolge der Q-Banden richtig ist, so muß gemäß der polarisationsspektroskopischen Befunde der A-symmetrische Übergang der ersten und der B-symmetrische Übergang der zweiten Soret-Bande zugeordnet werden. Auch im kurzwelligen Bereich wird die Gesamtintensität der Spektralbanden durch die TD-DFRT-Rechnung nicht allzu gut reproduziert: Die Summe der Oszillatorstärken der beiden B-Übergänge ist etwa doppelt so groß wie der experimentelle Wert. Im Bereich von 29900 cm^{-1} bis 32500 cm^{-1} weist die

⁷Im hochenergetischen Bereich treten gemäß den Rechnungen einige B-symmetrische Übergänge auf, deren Übergangsmoment deutlich aus der mittleren Molekülebene ausgelenkt ist. Dies läßt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß für die Übergänge dieses Spektralbereiches $\sigma \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Anregungen von Bedeutung sind.

⁸Da sich keine klare Trennung der beiden Q- und der beiden B-Übergänge erreichen läßt, wurde hier, wie auch bei den freien Basen, nur die Gesamtintensität der beiden Spektralbereiche bestimmt.

Rechnung zwei A-symmetrische und zwei B-symmetrische Übergänge geringer Intensität auf. Diese lassen sich möglicherweise der Bande H_1 zuordnen. Da die beiden B-symmetrischen Übergänge wesentlich intensiver sind als die Übergänge von A-Symmetrie, sollte der Bereich insgesamt eine Polarisation parallel zu Q_1 aufweisen, wie es in der Tat für diese Bande beobachtet wird. Einige weitere Übergänge unterschiedlicher Polarisationsrichtungen, die möglicherweise die Ursache der H_2 -Bande darstellen, finden sich zwischen 34000 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} .

Das auf INDO/S-CISD-Niveau ermittelte Spektrum von **8** zeigt im Vergleich zur TD-DFRT-Rechnung eine bessere Übereinstimmung der Anregungsenergien mit den experimentellen Werten. Die maximale Abweichung liegt in diesem Fall bei etwa 1000 cm^{-1} . Die Q-Übergänge erscheinen relativ zu den experimentellen Werten etwas langwellig verschoben, während die Lage des Soret-Bereiches in Rechnung und Experiment nahezu gleich ist. Allerdings ist die berechnete Aufspaltung der Q-Banden wesentlich zu klein, während die der B-Übergänge deutlich überschätzt wird. Relativ zur TD-DFRT-Rechnung kehrt sich die energetische Reihenfolge der Q-Banden um, während sich die Oszillatorstärken nur geringfügig verändern. Der erste B-Übergang besitzt B-Symmetrie und ist somit senkrecht zur Q_1 -Bande polarisiert, während der zweite B-Übergang parallele Polarisation aufweist. Diese Reihenfolge steht im Einklang mit den experimentellen Befunden. Die Oszillatorstärke des Soret-Bereiches wird in diesem Fall durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben. Wie auch bei der TD-DFRT-Rechnung treten im kurzwelligen Bereich oberhalb etwa 27000 cm^{-1} zahlreiche weitere elektronische Übergänge auf, die vermutlich für die Banden H_1 und H_2 verantwortlich sind.

In den Rechnungen am Isocorrol-Kation ergeben sich mit beiden verwendeten Verfahren bezüglich der energetischen Reihenfolge und der Intensitäten der Q-Übergänge weitgehend übereinstimmende Ergebnisse. In beiden Fällen besitzt der erste Übergang A-Symmetrie und ist wesentlich intensiver als der B-symmetrische Q_2 -Übergang. Die nach INDO/S-CISD berechneten Anregungsenergien sind wie im Fall von **8** etwas zu niedrig, während die TD-DFRT-Werte wiederum um ca. 2000 cm^{-1} zu hoch liegen. Da im experimentellen Spektrum eine klare Aufteilung des langwelligen Bereiches in die zu den Q_1 - und Q_2 -Übergängen gehörigen Anteile nicht möglich ist, läßt sich nicht entscheiden, ob das berechnete Muster der Intensitäten mit der Realität übereinstimmt. Die Oszillatorstärke des gesamten Q-Bereiches von etwa 0.28 wird sowohl durch das TD-DFRT-Verfahren als auch mit der INDO/S-CISD-Methode sehr gut wiedergegeben.

Bei den B-Übergängen liefern die beiden Verfahren uneinheitliche Ergebnisse. Während gemäß der TD-DFRT-Rechnung für den ersten Soret-Übergang B-Symmetrie erwartet wird und der zweite Soret-Übergang um etwa 1200 cm^{-1} kurzwellig verschoben erscheint, zeigt das INDO/S-Spektrum zwei dicht benachbarte Übergänge, deren erster A-Symmetrie aufweist. Im letztgenannten Fall sind die theoretischen Ergebnisse bezüglich der Polarisation der Übergänge im Einklang mit dem Experiment. Allerdings ist die berechnete Energiedifferenz zwischen den

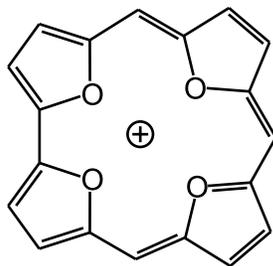
B-Übergängen viel zu gering. Bei der TD-DFRT-Rechnung muß aus dem Vergleich mit den experimentellen Daten dagegen geschlossen werden, daß entweder die beiden Q-Übergänge oder die B-Übergänge in der Rechnung vertauscht sind. In beiden Rechnungen wird das im Experiment gefundene Verhältnis der Intensitäten der beiden Soret-Banden, nämlich eine schwache SO_1 -Bande und eine wesentlich intensivere SO_2 -Bande, nicht richtig wiedergegeben. Die Summe der Oszillatorstärken der beiden Banden entspricht beim INDO/S-CISD-Verfahren recht genau dem experimentellen Wert, während der mit der TD-DFRT-Methode berechnete Wert etwas zu hoch liegt. Die Zunahme des Intensitätsverhältnisses von Q- und Soret-Banden in **11** im Vergleich zu **8** wird durch beide Verfahren gut wiedergegeben.

Die obigen Ausführungen zeigen, daß die quantenchemischen Rechnungen in keinem Fall eine genaue Zuordnung der Q- und B-Banden zu den Zuständen von A- bzw. B-Symmetrie erlauben. Somit können auch die absoluten Polarisationsrichtungen der Banden nicht bestimmt werden. Beschränkt man sich auf die Lage und die Gesamtintensität der Q- und der Soret-Bereiche, so ergeben die INDO/S-CISD-Rechnungen in diesem Fall eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies dürfte sich zum Teil darauf zurückführen lassen, daß in den TD-DFRT-Rechnungen *de facto* nur Einfachanregungen berücksichtigt werden. Diese Beschränkung sollte sich insbesondere bei den B-Übergängen auswirken, für die gemäß den INDO/S-Ergebnissen einige zweifach angeregte Konfigurationen von Bedeutung sind (siehe Tabellen C.2 und C.4). Die Q-Übergänge lassen sich demgegenüber bei beiden Molekülen im wesentlichen durch zwei einfach angeregte Konfigurationen des Vier-Orbital-Modells beschreiben.

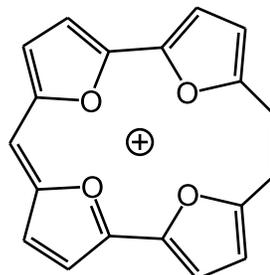
Kapitel 7

Tetraoxacorrol und Tetraoxaisocorrol

Während dem Corrol analoge Verbindungen, welche einen oder zwei Furanringe enthalten, schon lange bekannt sind [286, 287], konnten erst vor relativ kurzer Zeit zwei kontrahierte Porphyrine gewonnen werden, in denen alle vier Pyrrolringe durch Furan-Einheiten ersetzt sind. Es sind dies die im Arbeitskreis von *E. Vogel* dargestellten Verbindungen Tetraoxacorrol-Kation **13** und Tetraoxaisocorrol-Kation **14** und deren Octaethylderivate [39, 40]. Da sich gemäß dem Grimm'schen Hydridverschiebungssatz eine Iminogruppe formal durch ein Sauerstoffatom ersetzen läßt, sind **13** und **14** isoelektronisch zum Corrol-Kation bzw. dem Isocorrol-Kation. Beide Verbindungen sind in kristalliner Form als Salze mit unterschiedlichen Gegenionen bekannt. Für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden das Perchlorat von **13** und das Trifluoracetat von **14** verwendet. Diese Verbindungen wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit am hiesigen Lehrstuhl mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht [71]. Die Wiederholung der Messungen erbrachte keine grundsätzlich neuen Ergebnisse, jedoch konnte in einigen Bereichen eine wesentliche Verbesserung der spektralen Auflösung erreicht werden. Außerdem wurde erstmals die Phosphoreszenz des Tetraoxacorrols beobachtet, und es wurde die Aggregation der Verbindungen eingehender als bisher untersucht.



13



14

7.1 Molekülstruktur

Bislang konnten keine röntgentauglichen Einkristalle der Stammsysteme **13** und **14** erhalten werden, jedoch liegen für die Octaethyl-derivate beider Verbindungen Röntgenstrukturanalysen vor [39, 40]. Für das Octaethyltetraoxacorrol-Kation wird im Kristall eine planare Struktur gefunden, die nahezu die ideale C_{2v} -Symmetrie besitzt. Demgegenüber ist der Makrozyklus des Octaethyltetraoxaisocorrol-Kations nicht vollständig eben, sondern weist eine gleichsinnige Verdrehung aller Furanringe aus der mittleren Molekülebene auf. Der Drehwinkel beträgt bei den Ringen I und IV 3° und bei den zwei übrigen Furan-Einheiten 7° . Diese Abweichung von der Planarität dürfte auf sterische Wechselwirkungen der Ethylgruppen innerhalb des Moleküls und möglicherweise auch auf Packungseffekte im Festkörper zurückgehen. Die Bindungslängen und -winkel der beiden aus den Ringen I und II bzw. III und IV gebildeten Molekülhälften sind weitgehend ähnlich.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Strukturen der unsubstituierten Moleküle **13** und **14** sowohl auf B3LYP-Niveau mit cc-pVTZ-Basissatz als auch mit dem MP2-Verfahren und 6-31G(d,p)-Basissatz quantenchemisch optimiert. In allen Fällen wurde für die Moleküle C_{2v} -Symmetrie vorausgesetzt. Dies erscheint gerechtfertigt, da in Kraftfeldrechnungen¹ auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau keine imaginären Frequenzen auftraten, woraus folgt, daß die C_{2v} -symmetrischen Strukturen zumindest auf diesem Niveau tatsächlich Minima der Potentialhyperfläche entsprechen. Die berechneten Molekülgeometrien von **13** und **14** sind zusammen mit den Röntgenstrukturdaten der Octaethyl-derivate in Abbildung 7.1 dargestellt. Um den Vergleich zu vereinfachen, wurden die experimentellen Bindungsparameter der beiden aus den Ringen I und II bzw. III und IV gebildeten Molekülhälften gemittelt. Es zeigt sich, daß das B3LYP- und das MP2-Verfahren recht ähnliche Ergebnisse liefern, die beide die Röntgenstrukturdaten sehr gut wiedergeben. Die mittleren quadratischen Abweichungen der Bindungslängen von den experimentellen Werten betragen für die B3LYP/cc-pVTZ-Struktur in beiden Fällen 0.01 \AA während die Bindungswinkel bei **13** um 0.9° und bei **14** um 1.3° differieren. Die MP2-Daten besitzen eine ähnliche Genauigkeit. Relativ starke Unterschiede zwischen den experimentellen und den theoretischen Daten zeigen sich bei den Bindungswinkeln an den Stellen, an denen zwei Furanringe direkt verknüpft sind (C-1 und C-19 bei **13** bzw. C-4, C-5, C-14 und C-15 bei **14**). Dies läßt sich dem Einfluß der Ethylsubstituenten zuschreiben, welche in der Rechnung unberücksichtigt bleiben. Vergleicht man die Längen der $C_\alpha-C_\beta$ und der $C_\beta-C_\beta$ -Bindungen, so ergibt sich ein ähnliches Bild, wie es beim Corrol- und beim Isocorrol-Kation beobachtet wird: In den Fünfringen II und III des Tetraoxacorrol-Kations tritt eine recht deutliche Bindungslängenalternanz auf, während die Abstände in den Ringen I und IV dieser Verbindung und in allen Furanringen des Tetraoxaisocorrol-Kations stärker angeglichen sind. Die Bindungslängen in den Brücken zwischen den Furanringen werden durch das DFT-Verfahren gut wiedergegeben, während in den

¹Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Frequenzen der Normalschwingungen und die IR-Intensitäten sind in den Tabellen D.6 und D.7 des Anhangs zusammengestellt.

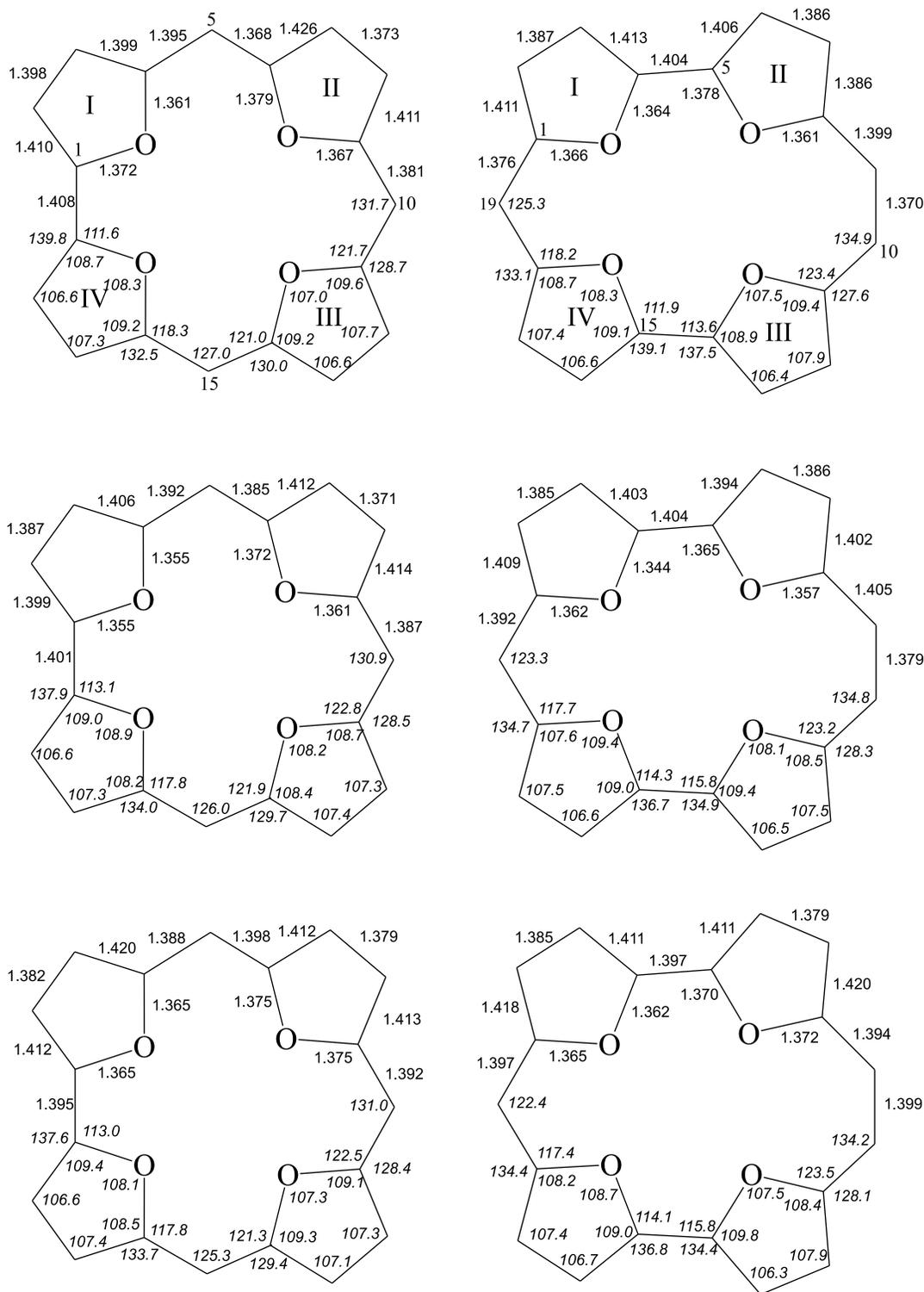


Abbildung 7.1: Berechnete und experimentelle Molekülgeometrien des Tetraoxacorrol-Kations (links) und des Tetraoxaisocorrol-Kations (rechts). Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad. Oben: gemittelte Röntgenstrukturen der Octaethylderivate. Mitte: B3LYP/cc-pVTZ-Geometrien der Stammsysteme **13** und **14**. Unten: MP2/6-31G(d,p)-Geometrien von **13** und **14**.

MP2-Rechnungen verglichen mit den experimentellen Geometrien eine zu starke Angleichung dieser Abstände beobachtet wird. Eine ähnliche Überbetonung des Bindungslängenausgleichs wird auch in MP2-Rechnungen an anderen aromatischen Systemen gefunden [288].

Sowohl gemäß der DFT-Rechnung als auch auf MP2-Niveau stellt **13** die stabilere der beiden Verbindungen dar. Die berechneten Energiedifferenzen betragen 30 kJ/mol bzw. 28 kJ/mol. Die geringere Stabilität von **14** dürfte auf sterische Spannungen zurückzuführen sein, welche aus der Deformation der Bindungswinkel an den α -Kohlenstoffatomen resultieren. Ein Vergleich mit der Struktur des Tetraoxa-[18]-Porphyrins (Abbildung 8.12), welches ähnlich wie das Porphyrin eine weitgehend spannungsfreie Verbindung darstellen sollte, zeigt, daß diese Deformation bei **14** wesentlich stärker ist als im Fall von **13**. Ein weiterer Grund für die Destabilisierung von **14** könnten nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen innerhalb der Kavität sein, die bei **13** im Mittel etwas weiter voneinander entfernt sind als bei **14**.

Aus der Populationsanalyse geht hervor, daß – abgesehen von den recht stark polarisierten C-O-Bindungen – in beiden Molekülen eine weitgehend homogene Ladungsverteilung vorliegt. Das Dipolmoment ist beim Tetraoxacorrol mit 0.27 D sehr klein, während beim Tetraoxaisocorrol mit 1.9 D ein etwas größerer Wert gefunden wird. Vergleicht man die Partialladungen der Brückenatome untereinander, so zeigt sich, daß im Fall von **13** C-5 (bzw. C-15) eine etwas höhere positive Partialladung trägt als C-10, während bei **14** die höchste Partialladung an C-19 gefunden wird. Diese Ladungsverteilung steht im Einklang mit experimentellen Befunden, welche zeigen, daß **13** bevorzugt an C-5 und **14** bevorzugt an C-19 durch Nucleophile angegriffen wird [39, 40].

7.2 Elektronenspektren

7.2.1 Experimentelle Ergebnisse

7.2.1.1 Absorptions- und Emissionsspektren

Die Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen eine Übersicht über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **13** und **14**². Im Vergleich zu den entsprechenden Banden der isoelektronischen Verbindungen **8** und **11** erscheinen die Q-Banden bei den Oxa-Verbindungen um 1000 bis 1500 cm^{-1} und die Soret-Banden um 2000 bis 2500 cm^{-1} kurzweilig verschoben. Weiterhin ist das Intensitätsverhältnis $I(Q)/I(\text{Soret})$ wesentlich kleiner. Ansonsten zeigt sich jedoch abgesehen

²Wie in Abschnitt 7.3 gezeigt wird, bilden sich in Lösungen von **13** und **14** Molekülaggregate aus. Die Aggregationsneigung ist in Ethanol wesentlich schwächer ausgeprägt als in den in Abschnitt 7.3 untersuchten wäßrigen Lösungen und macht sich bei den üblichen Konzentrationen nur in den Tieftemperatur-Absorptionsspektren bemerkbar (siehe [71]). Um die Aggregation zu unterdrücken wurden die Messungen an stark verdünnten Lösungen durchgeführt.

von einer geringeren Halbwertsbreite der Spektralbanden eine große Ähnlichkeit mit den Spektren der Aza-Verbindungen. Sowohl bei **13** wie auch bei **14** können die Ursprünge der beiden Q- und B-Übergänge recht klar anhand ihrer Lage und ihrer Intensität identifiziert werden. Es sind dies die in Abbildung 7.2 bzw. 7.3 mit Q_1 , Q_2 , SO_1 und SO_2 bezeichneten Banden. Diese Zuordnung wird durch die weiter unten dargestellten Photoelektronspektroskopie-Messungen vollkommen bestätigt. An die 0-0-Komponenten der vier elektronischen Übergänge schließen sich auf der kurzwelligen Seite Banden und Schultern geringerer Intensität an, die sich als vibronische Seitenbanden der Q- bzw. B-Übergänge interpretieren lassen. Im Bereich oberhalb etwa 30000 cm^{-1} treten – wie es auch bei **8** und **11** beobachtet wird – weitere Absorptionsbanden auf (H_1 bis H_3), die wahrscheinlich elektronischen Übergängen in Zustände außerhalb des Gouterman'schen Vier-Orbital-Raums zuzuordnen sind.

In den Fluoreszenz-Emissionsspektren sind im niederenergetischen Bereich unterhalb von etwa 18000 cm^{-1} die erwarteten Fluoreszenzsignale der S_1 -Zustände sichtbar. Daneben tritt bei beiden Molekülen eine weitere Emission im Bereich des ersten Soret-Überganges auf. Aus der Tatsache, daß die bei Beobachtung dieser Emissionsbanden gewonnenen Anregungsspektren identisch mit den unter Detektion im Bereich der S_1 -Fluoreszenz erhaltenen Spektren sind (siehe Abbildung 7.4), geht eindeutig hervor, daß es sich nicht um die Fluoreszenzsignale einer Verunreinigung handelt, sondern daß diese Signale den untersuchten Verbindungen **13** bzw. **14** zuzuordnen sind. Weiterhin kann aus der Lage der Banden geschlossen werden, daß es sich um eine Emission aus dem S_3 -Niveau (erster B-Zustand) handeln muß. Eine solche Fluoreszenz aus einem höher angeregten Niveau wird als anormale Fluoreszenz oder auch anti-Kasha Fluoreszenz bezeichnet, da sie im Gegensatz zu Kasha's Regel steht [289], welche besagt, daß in kondensierter Phase im allgemeinen nur der niedrigste Singulett-Zustand fluoresziert. Diese Regel beruht auf der geringen Lebensdauer höher angeregter Singulett-Zustände, welche in den meisten Fällen so schnell durch strahlungslose Prozesse in den S_1 -Zustand überführt werden, daß eine Detektion ihrer Fluoreszenz unmöglich wird. Ausnahmen von Kasha's Regel treten dann auf, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierungsprozesse für einen angeregten Zustand oberhalb von S_1 klein sind, oder aber wenn es im Anschluß an die strahlungslose Desaktivierung zu einer Repopulation eines solchen Zustandes kommt. Für die Repopulation eines höher angeregten elektronischen Niveaus sind zwei Ursachen denkbar: Die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den angeregten Zuständen („äquilibrierter“ Fall der anormalen Fluoreszenz, siehe z.B. [290–292]) und die Triplett-Triplett-Annihilierung („delayed fluorescence“, siehe z.B. [293, 294]). Im vorliegenden Fall kann eine thermische Besetzung des S_3 -Niveaus in meßbarer Größenordnung aufgrund der hohen Energiedifferenz relativ zu S_1 ausgeschlossen werden. Ebenso scheidet eine Besetzung durch Triplett-Triplett-Annihilierung als Ursache der S_3 -Emission aus, da diese die Bildung eines Begegnungskomplexes zweier Moleküle im Triplett-Zustand erfordert, welche in der glasartig erstarrten Lösung unmöglich ist. Es handelt sich somit um eine anormale Fluoreszenz, die

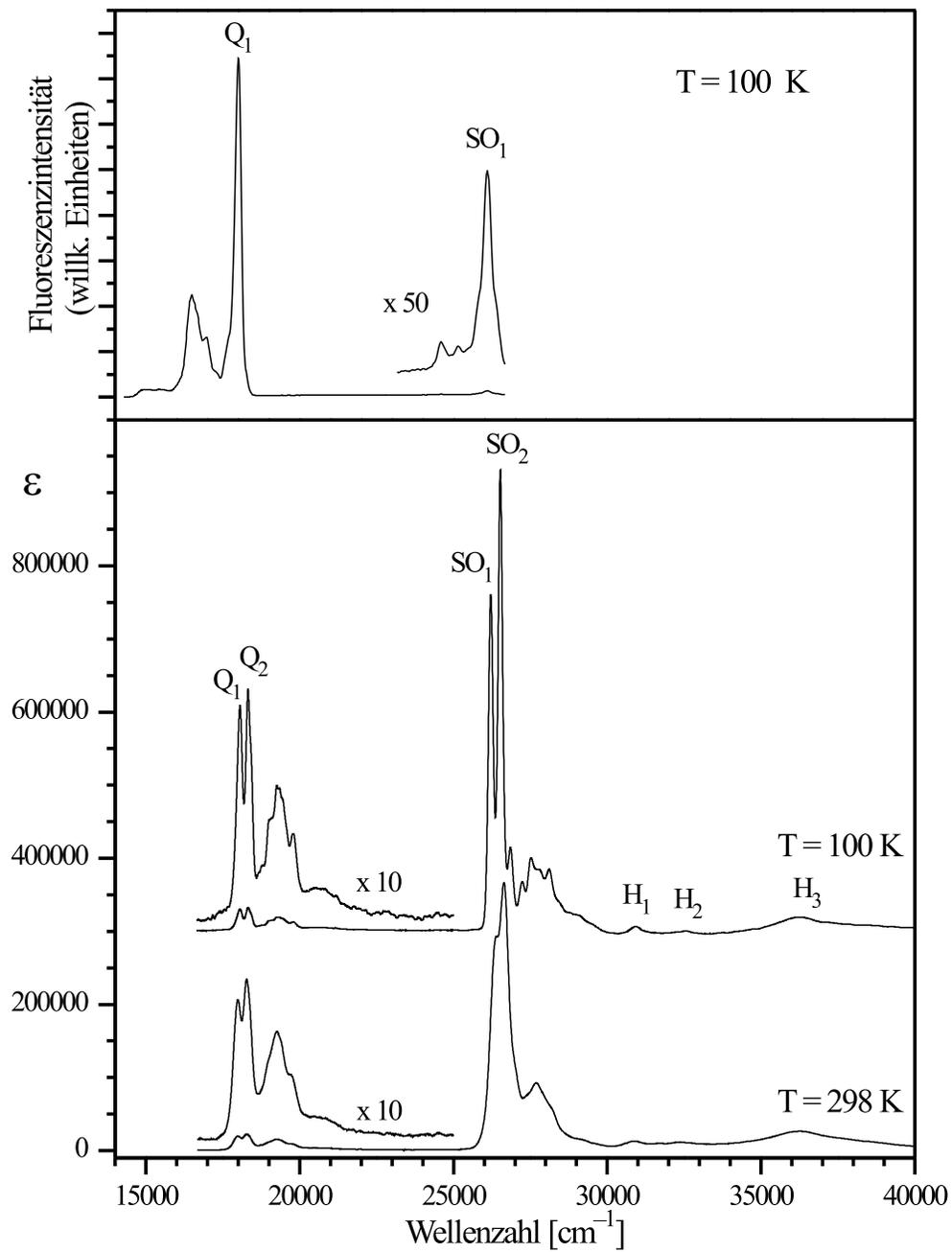


Abbildung 7.2: Unten: Absorptionsspektren von **13** bei 298 K und 100 K in Ethanol. Oben: Fluoreszenz-Emissionsspektrum bei 100 K.

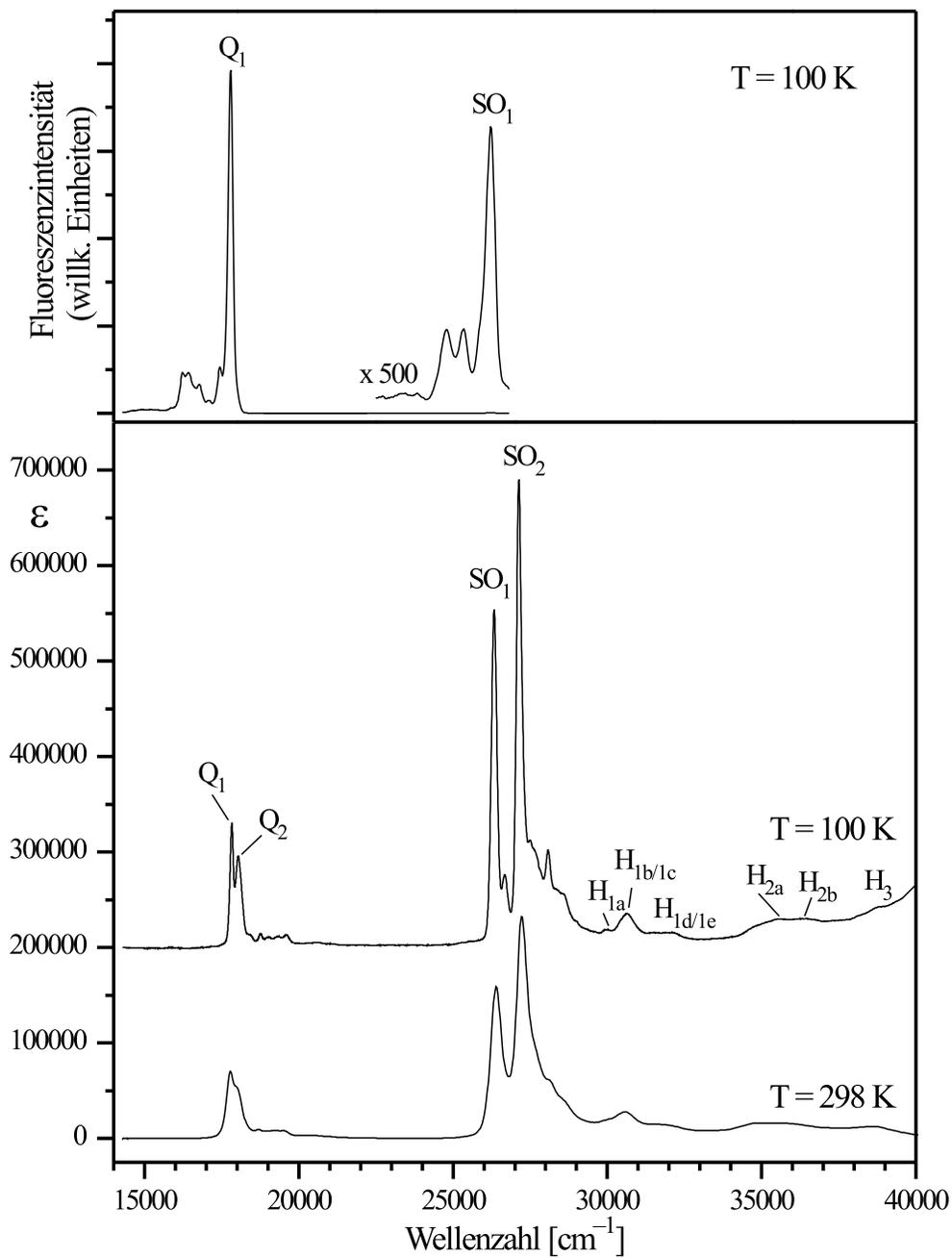


Abbildung 7.3: Unten: Absorptionsspektren von **14** bei 298 K und 100 K in Ethanol. Oben: Fluoreszenz-Emissionsspektrum bei 100 K.

auf eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit strahlungsloser Desaktivierungsprozesse bzw. eine lange nichtradiative Lebensdauer des S_3 -Zustandes zurückgeht.

Eine solche „echte“ anormale Fluoreszenz wird prinzipiell – zumindest bei Anregung mit konventionellen Lichtquellen – nur sehr selten beobachtet. Dies gilt jedoch nicht für die Porphyrinoide. Insbesondere bei Metallkomplexen des Porphyrins konnte in zahlreichen Fällen die Fluoreszenz aus einem B-Zustand beobachtet werden³ [284, 295–299]. Dieses ungewöhnliche Verhalten läßt sich einerseits durch die große Energielücke zwischen den Q- und den B-Zuständen der Verbindungen und andererseits durch die im Vergleich zu anderen aromatischen Molekülen relativ kleinen Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge zwischen diesen Zuständen begründen [297]. Beide Effekte führen gemäß der Theorie strahlungsloser Desaktivierungsprozesse [300] zu einer geringen Effizienz der inneren Umwandlung von den B-Zuständen in die Q-Zustände. Zur Erklärung der anormalen Fluoreszenz der Tetraoxacorrole kann die gleiche Argumentation verwendet werden: Die Energielücke zwischen den B- und Q-Zuständen ist hier von etwa gleicher Größe wie bei den Metalloporphyrinen. Außerdem besitzen die Moleküle starre Geometrien, wie sich anhand der geringen Intensität von Schwingungsseitenbanden in den Elektronenspektren erkennen läßt, woraus folgt, daß die Franck-Condon-Faktoren, welche die Q- und B-Zustände koppeln, klein sein sollten. Ein weiterer Grund für die vergleichsweise hohe Intensität der anormalen Fluoreszenz ist in der großen Oszillatorstärke der B-Übergänge zu sehen.

Sowohl bei **13** wie auch bei **14** läßt sich erwarten, daß neben der S_1 - und der S_3 -Emission auch die Fluoreszenz des zweiten Q-Zustandes (S_2) beobachtet werden kann, da der energetische Abstand dieses Zustandes vom S_1 -Niveau mit 270 cm^{-1} (3.2 kJ/mol) bei **13** bzw. 210 cm^{-1} (2.5 kJ/mol) bei **14** so gering ist, daß bei nicht allzu niedriger Temperatur eine für die Detektion ausreichende Besetzung vorliegen sollte. Tatsächlich kann die S_2 -Fluoreszenz in beiden Fällen einerseits mittels temperaturabhängiger Messungen und andererseits durch die Polarisationspektroskopie nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Meßreihen sind in den Abbildungen 7.5 und 7.6 dargestellt. Beim Tetraoxacorrol-Kation wird ab etwa 130 K die Ausbildung einer Schulter bei 18300 cm^{-1} beobachtet, die bei weiterer Temperaturerhöhung an Intensität gewinnt. Anhand ihrer Lage kann diese Schulter als die S_2 -Emission identifiziert werden. Die Intensitätszunahme spiegelt die mit steigender Temperatur wachsende Besetzungswahrscheinlichkeit des Q_2 -Zustandes wider. Beim Tetraoxaisocorrol-Kation wird bei steigender Temperatur keine Schulter, sondern nur eine Verbreiterung der S_1 -Emissionsbande auf der kurzwelligen Seite gefunden. Aus der Änderung der Form des Spektrums läßt sich schließen, daß sich bei etwa 18100 cm^{-1} eine Bande befindet, deren relative Intensität mit steigender Temperatur wächst. Hierbei dürfte es sich um die S_2 -Fluoreszenz handeln. Diese Resultate werden durch die im folgenden Abschnitt beschriebenen Photoselektionsmessungen voll-

³Auch bei der Stammverbindung Porphyrin und dem entsprechenden Dikation wurde die anormale Fluoreszenz der B-Zustände nachgewiesen [284].

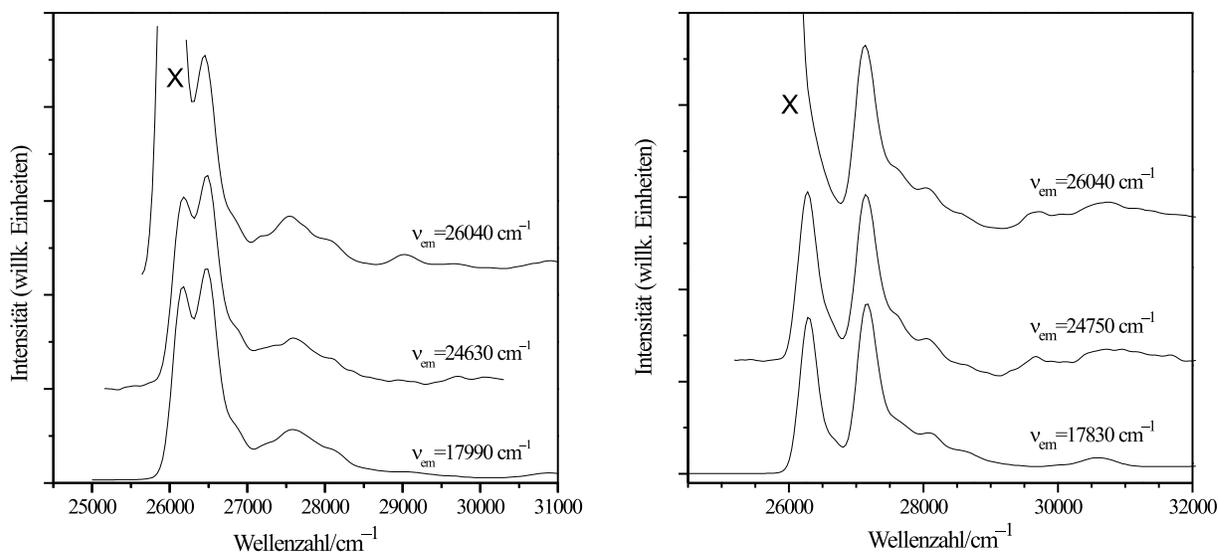


Abbildung 7.4: Vergleich der unter Beobachtung der normalen und der anomalen Fluoreszenz gewonnenen Anregungsspektren von **13** (links) und **14** (rechts). Ethanol, 100 K. X = Streulicht.

kommen bestätigt. Bei keiner der zwei Verbindungen zeigt sich in den Spektren außer dem 0-0-Übergang eine weitere Bande, die aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit der S_2 -Fluoreszenz zugeordnet werden könnte. Es erscheint daher als wahrscheinlich, daß die Schwingungsstrukturen der beiden Q-Übergänge ähnlich sind, und die Schwingungsseitenbanden der schwachen S_2 -Emission vollständig durch die entsprechenden Banden der S_1 -Fluoreszenz überdeckt werden.

Im Fall des Tetraoxacorrol-Kations besteht prinzipiell die Möglichkeit, daß auch die Emission des zweiten B-Zustandes (S_4) beobachtbar ist, welcher eine um 313 cm^{-1} (3.7 kJ/mol) höhere Energie besitzt als der erste B-Zustand und bei hohen Temperaturen ebenfalls in ausreichendem Maße thermisch populiert sein sollte. Aus den bisherigen Messungen konnte jedoch noch kein eindeutiger Hinweis auf die Existenz dieser Fluoreszenz erhalten werden.

Das Tetraoxacorrol-Kation ist die einzige Verbindung bei der im Rahmen dieser Arbeit neben dem Fluoreszenz- auch das Phosphoreszenzspektrum gemessen werden konnte. Die beobachtete Emission ist im linken Teil der Abbildung 7.7 dargestellt. Das Spektrum zeigt eine Bande mit einem Maximum bei 13710 cm^{-1} und zwei Schultern bei 14000 cm^{-1} und 13500 cm^{-1} sowie zwei weitere schwache Signale bei 12800 cm^{-1} und 12150 cm^{-1} . Bei den letztgenannten Banden ist es ebenso wie bei der Schulter bei 14000 cm^{-1} nicht klar, ob es sich um Phosphoreszenzsignale handelt, oder ob sie auf Artefakte des Gerätes zurückgehen. Für die intensivste Bande mit dem Maximum bei 13710 cm^{-1} kann aber eindeutig nachgewiesen werden, daß es sich tatsächlich um die gesuchte Phosphoreszenz handelt: Erstens kann aufgrund der Tatsache,

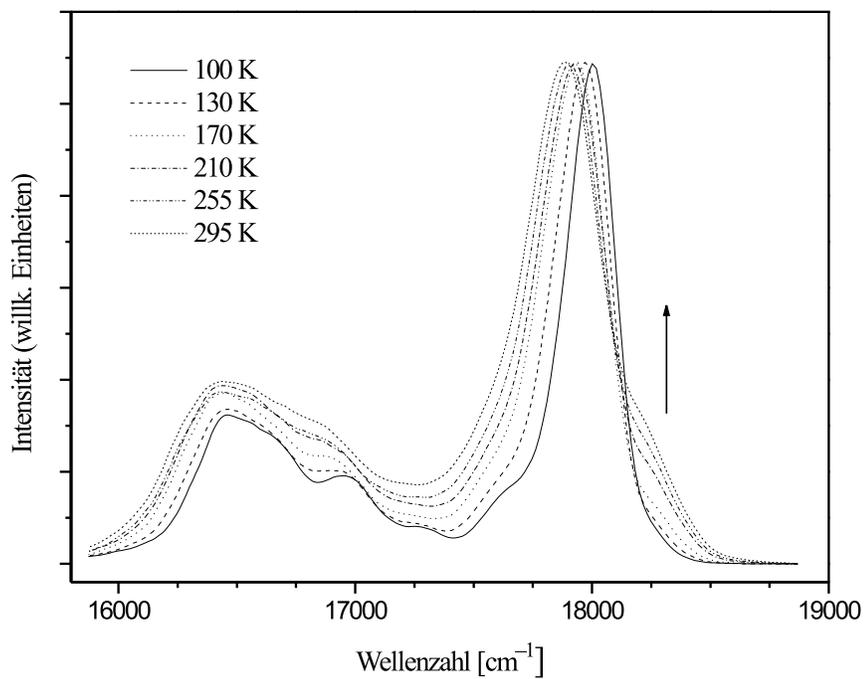


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **13**.

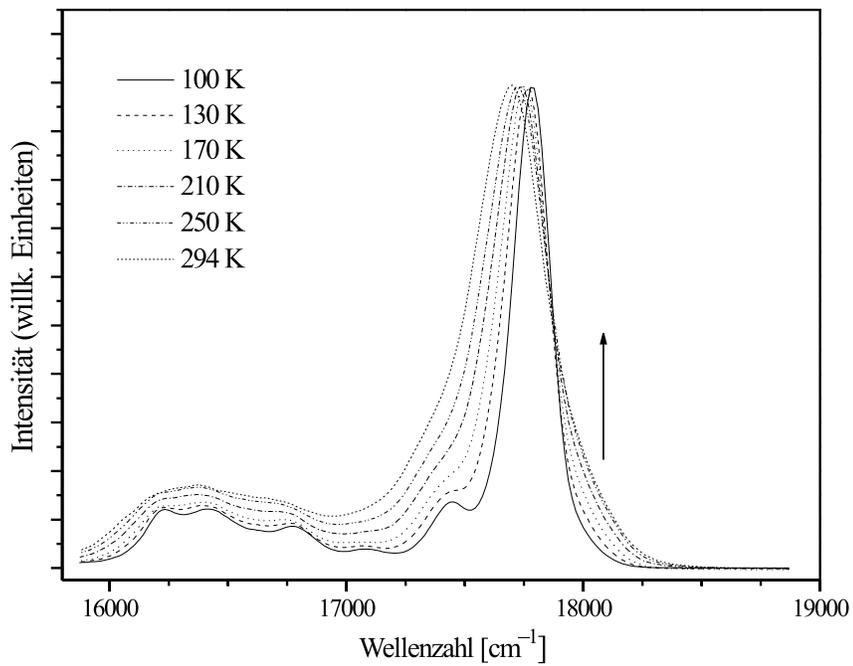


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **14**.

daß das bei Beobachtung dieser Bande unter gleichen Bedingungen wie das Emissionsspektrum gewonnene Anregungsspektrum mit dem Fluoreszenz-Anregungsspektrum gut übereinstimmt (Abbildung 7.7, rechts), geschlossen werden, daß die Emission auf **13** zurückgeht. Zweitens ist klar, daß es sich um die Phosphoreszenz und nicht um ein Fluoreszenzsignal dieses Moleküls handelt, weil bei der in der Messung verwendeten Delay-Zeit von 0.2 ms die Fluoreszenz vollständig abgeklungen ist. Bei kürzeren Delay-Zeiten können dagegen beide Arten der Lumineszenz nebeneinander beobachtet werden. Die Intensität der Phosphoreszenz ist extrem gering und liegt an der unteren Nachweisgrenze des Spektrometers. Dies ist nicht überraschend, da auch bei Porphyrin und seinen Derivaten eine sehr kleine Quantenausbeute der Phosphoreszenz beobachtet wird [301].

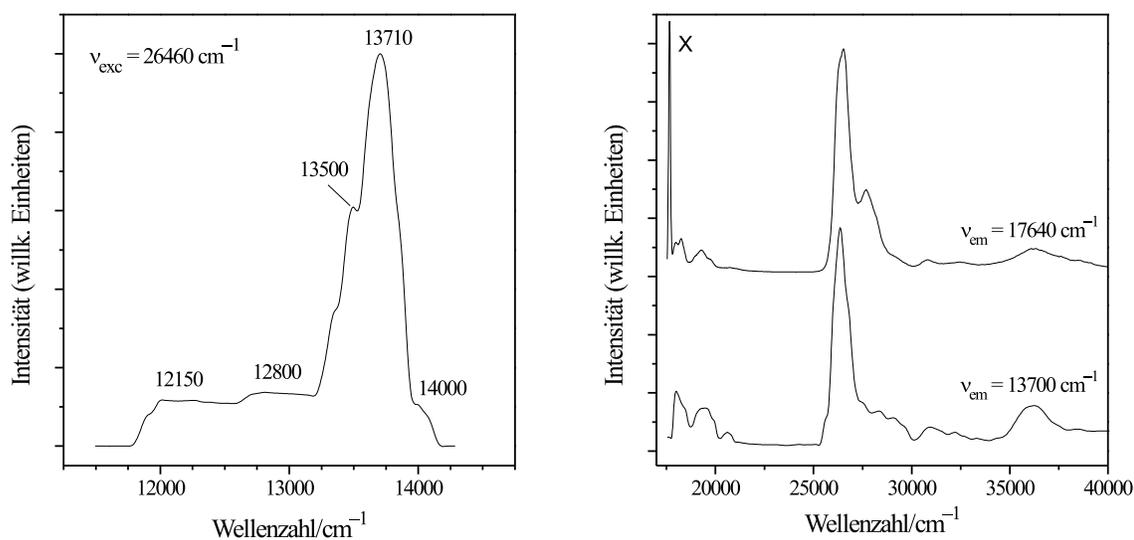


Abbildung 7.7: Links: Phosphoreszenzspektrum des Tetraoxacorrols (nicht korrigiert). Rechts: Vergleich des Fluoreszenz-Anregungsspektrums (oben) und des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums (unten). Ethanol, 77 K. X = Streulicht.

7.2.1.2 Polarisationspektren

Eine detaillierte Interpretation der Spektren von **13** und **14** wird durch Photoselektionsmessungen möglich. Die aus diesen für das Anregungsspektrum und die langwellige Fluoreszenz erhaltenen Anisotropiekurven sind zusammen mit vergrößerten Ausschnitten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in den Abbildungen 7.8 bis 7.11 dargestellt. Für die Messung der Anisotropie der Fluoreszenz wurde in beiden Fällen eine Anregungswellenlänge im Bereich der ersten Soret-Bande gewählt. Aus der Polarisation dieser Bande folgt, daß parallel zu Q_1

polarisierte Übergänge im Emissionsspektrum negative Werte der Anisotropie und orthogonal polarisierte Übergänge positive Werte aufweisen. Für den Soret-Bereich der Anregungsspektren wurden Messungen unter Detektion der S_1 -Fluoreszenz sowie der S_3 -Fluoreszenz durchgeführt (durchgezogene und strichlierte Kurven in Abbildung 7.9 und 7.11). Die Anisotropie des S_3 -Emissionsspektrums wurde bislang nicht gemessen.

Wie bereits erwähnt, zeigen die polarisationsspektroskopischen Ergebnisse eindeutig, daß sich die mit Q_1 , Q_2 , SO_1 und SO_2 bezeichneten Absorptionssignale den Ursprüngen der beiden Q- und der beiden Soret-Übergänge zuordnen lassen. Setzt man für die Moleküle eine C_{2v} -Symmetrie voraus, so kann aus den Werten der Anisotropie gefolgert werden, daß in beiden Fällen die zweite Q-Bande und die erste Soret-Bande orthogonal und die zweite Soret-Bande parallel zum emittierenden Übergang Q_1 polarisiert sind. Da es zumindest im Fall von **14** einen Hinweis darauf gibt, daß die Verbindung in Lösung nicht die maximale Symmetrie besitzt (siehe unten), wäre es besser nur von annähernd parallel bzw. orthogonal polarisierten Übergängen zu sprechen. Um die folgende Diskussion nicht übermäßig kompliziert zu gestalten, werden jedoch weiterhin die Begriffe „parallel“ und „orthogonal“ verwendet, unter dem Vorbehalt, daß diese Bezeichnungen nur näherungsweise gültig sind.

In den Anisotropiekurven der Emissionsspektren beider Verbindungen ist die S_2 -Fluoreszenz, welche orthogonal zum jeweiligen S_1 -Übergang polarisiert ist, deutlich in Form eines Maximums bei etwa 18300 cm^{-1} bzw. 18100 cm^{-1} sichtbar. Somit ergibt sich ein weiterer Beweis für die Existenz dieser Fluoreszenz. Bei **14** zeigt das Anisotropiespektrum eine weitere orthogonal zum $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang polarisierte Bande auf der kurzwelligen Seite des Emissionsmaximums bei 17590 cm^{-1} ($q_{3/a}$). Dies erinnert an die Situation beim Tetra-*n*-propylisocorrol (siehe Kapitel 5), bei dem eine ähnliche Bande auftritt. Es dürfte sich hierbei um einen Herzberg-Teller-Übergang des Q_1 -Zustandes handeln. Im langwelligen Teil der Emissionsspektren unterhalb etwa 17500 cm^{-1} wird bei beiden Verbindungen ein rascher Anstieg der Anisotropie beobachtet, woraus folgt, daß die Banden dieser Spektralregion überwiegend senkrecht zur Q_1 -Emission polarisiert sind. Damit zeigt sich, daß ein Großteil der Intensität der zur Q_1 -Fluoreszenz gehörenden Schwingungsbanden durch vibronische Kopplung entsteht.

Ein interessanter Aspekt der Photoselektionsmessungen ist die Möglichkeit eines Vergleiches zwischen den bei Beobachtung der S_1 -Fluoreszenz und der S_3 -Fluoreszenz gewonnenen Anisotropiekurven des Soret-Bereiches (Abbildung 7.9 bzw. 7.11). Es läßt sich erwarten, daß die S_3 -Emission parallel zur entsprechenden Absorptionsbande und somit in beiden Fällen senkrecht zum Q_1 -Übergang polarisiert ist. Daraus folgt, daß die Anisotropiekurven der bei Beobachtung der S_1 - und der S_3 -Emission erhaltenen Anregungsspektren in etwa spiegelbildliche Form aufweisen sollten, d.h. Maxima der einen Kurve sollten Minima der anderen entsprechen und umgekehrt. Die Abbildungen 7.9 und 7.11 zeigen, daß diese Forderung tatsächlich sehr gut erfüllt ist, womit sich eine weitere Bestätigung für die Zuordnung der kurzwelligen Emission zur S_3 -Fluoreszenz ergibt.

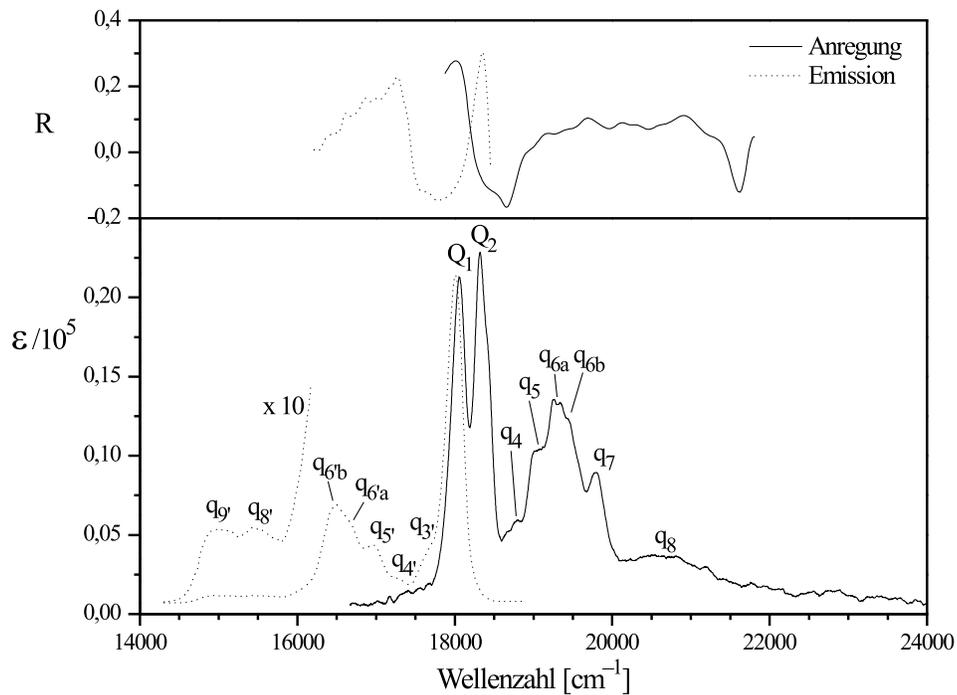


Abbildung 7.8: Unten: Absorptionsspektrum von **13** im Bereich der Q-Banden und langwelliger Teil des Emissionsspektrums. Oben: Anisotropie der Spektren. Ethanol, 100 K.

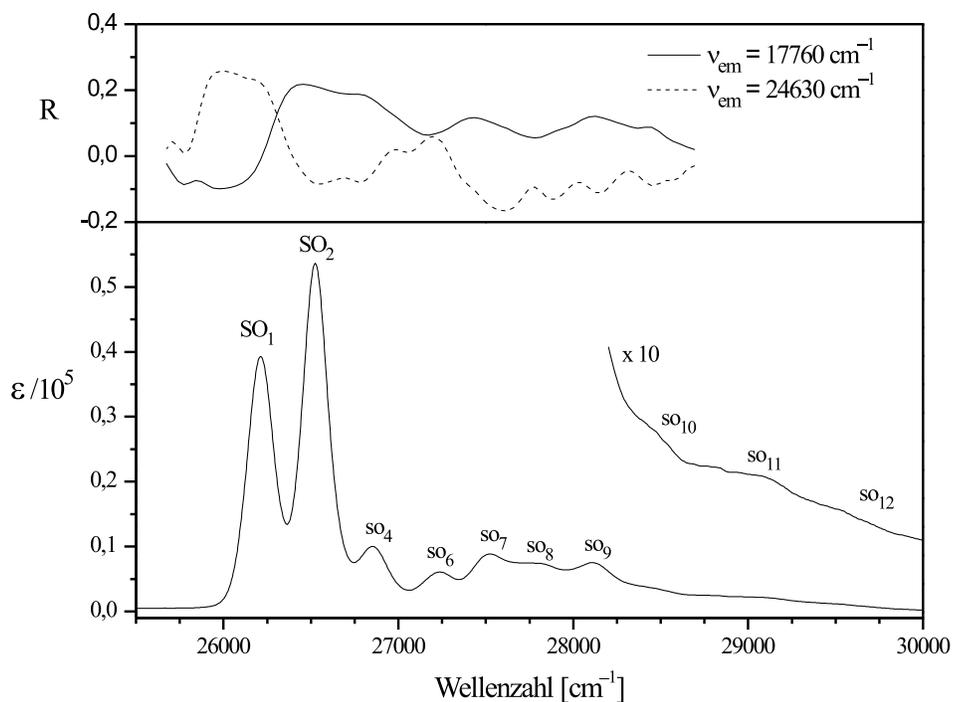


Abbildung 7.9: Unten: Absorptionsspektrum von **13** im Bereich der Soret-Banden. Oben: Anisotropie des Spektrums. Ethanol, 100 K.

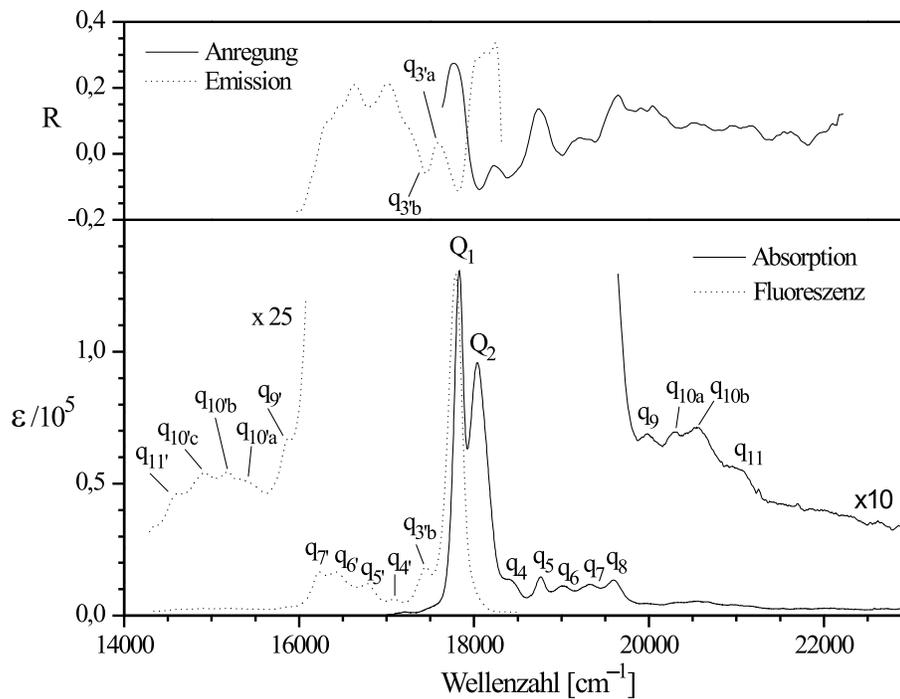


Abbildung 7.10: Unten: Absorptionsspektrum von **14** im Bereich der Q-Banden und langwelliger Teil des Emissionsspektrums. Oben: Anisotropie der Spektren. Ethanol, 100 K.

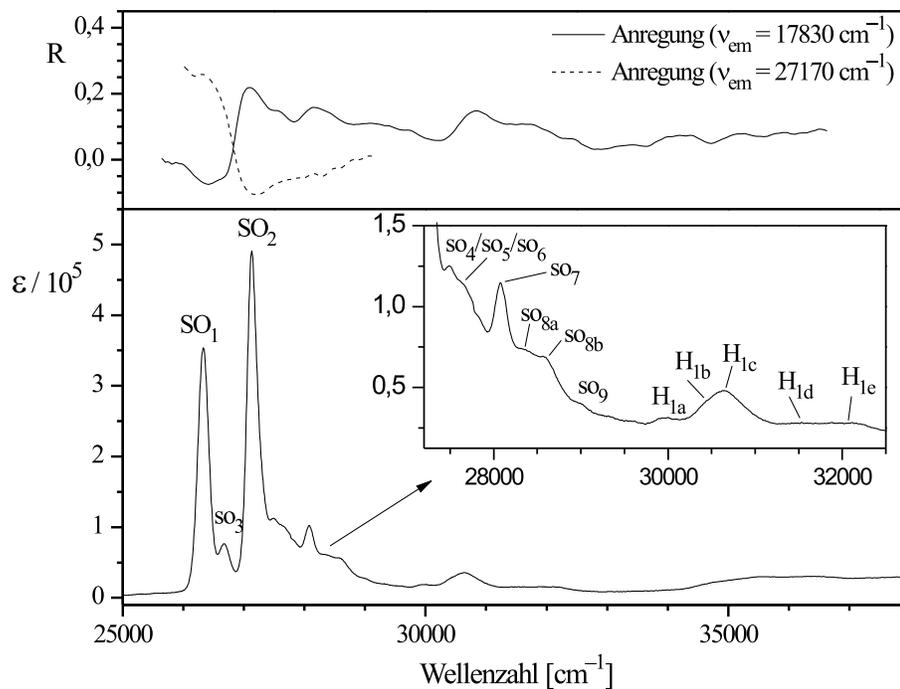


Abbildung 7.11: Unten: Absorptionsspektrum von **14** im Bereich der Soret-Banden. Oben: Anisotropie des Spektrums. Ethanol, 100 K.

Da für die Q_1 -Bande in beiden Fällen aufgrund der starken Überlagerung mit dem Q_2 -Übergang keine reine Polarisation zu erwarten ist, war eine Korrektur der Photoelektronenmessungen nach *Albrecht* nicht sinnvoll. Die Reduktion der Spektren wurde demnach ohne diese Korrektur durchgeführt und zwar, wie auch in den bisherigen Untersuchungen, für die Q- und die Soret-Bereiche getrennt (Abbildung 7.12 bis 7.15). Dabei zeigt sich, daß bei beiden Verbindungen die Reduktionskoeffizienten der Spektren A_2 und A_3 gut übereinstimmen, so daß auf eine parallele Ausrichtung der Übergangsdipole der Q_1 - und SO_2 -Übergänge geschlossen werden kann. Die anderen zwei Koeffizienten unterscheiden sich dagegen deutlich voneinander. Bei **14** ist diese Abweichung zu groß, um sie allein durch Meßfehler und die Ungenauigkeit des Reduktionsverfahrens zu erklären. Es erscheint daher als wahrscheinlich, daß zumindest in diesem Fall ein Bruch der C_{2v} -Symmetrie auftritt, aufgrund dessen die Beschränkung auf zwei erlaubte Polarisationsrichtungen – parallel und orthogonal zur Symmetrieachse – aufgehoben wird. Diese Verringerung der Symmetrie könnte durch die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Lösungsmittel oder dem Gegenion hervorgerufen werden. Ein ähnlicher durch das Solvens verursachter Symmetriebruch konnte z.B. bei Pyren in Polyethylenfolie nachgewiesen werden [302].

Durch den Vergleich der reduzierten Spektren mit der Fluoreszenz können bei **13** drei Schwingungsbanden des Q_1 -Zustandes recht eindeutig identifiziert werden. Zunächst kann die q_3 - bzw. $q_{3'}$ -Bande, welche sowohl in Absorption wie in Emission parallel zum Q_1 -Übergang polarisiert ist, einem Franck-Condon erlaubten Übergang des ersten elektronischen Zustandes zugeordnet werden. Auch die Banden q_4 und q_5 , die im reduzierten Spektrum A_2 auftreten lassen sich anhand des Spektrenvergleichs dem Q_1 -Zustand zuordnen. Da sie in Absorption wie auch in Emission orthogonal zum Ursprung der S_1 -Fluoreszenz polarisiert sind, muß es sich um Herzberg-Teller-Übergänge handeln. Die Bande q_7 besitzt im Fluoreszenzspektrum kein Gegenstück, so daß es wahrscheinlich ist, daß es sich hierbei um eine Schwingungsseitenbande des zweiten Q-Zustandes handelt. Diese Bande besitzt einen parallel und einen orthogonal polarisierten Anteil und dürfte somit aus einer Überlagerung von mindestens zwei Übergängen unterschiedlicher Polarisation hervorgehen. Auch unter den Banden q_6 , q_8 und q_9 verbergen sich offensichtlich eine Reihe von unterschiedlich polarisierten Übergängen. Eine genaue Zuordnung zu den beiden elektronischen Zuständen ist hier nicht möglich. Allerdings läßt sich aus dem Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum ableiten, daß die Schwingungsbanden des Q_1 -Zustandes wahrscheinlich einen wesentlichen Anteil an der Gesamtintensität dieser Bereiche besitzen.

Auch im Q-Bereich des Tetraoxaisocorrol-Kations **14** (Abbildung 7.14) findet sich in der unmittelbaren Nachbarschaft der Q_1 -Bande ein parallel zu diesem polarisierter Schwingungsübergang (q_3), der sich anhand des Vergleichs mit dem Emissionsspektrum als Franck-Condon erlaubter Übergang des ersten Q-Zustandes identifizieren läßt. Bei den Banden q_{4b} und q_5 erscheint eine Zuordnung zum ersten elektronischen Zustand als wahrscheinlich, da analoge Emissionsbanden mit einem ähnlichen Abstand vom Ursprung der S_1 -Fluoreszenz gefunden

werden ($q_{4'}$ und $q_{5'}$). Schwieriger ist die Zuordnung bei den Banden q_6 und q_7 . Wahrscheinlich kommt es in diesem Bereich zu einer Überlagerung der Schwingungsstrukturen der beiden elektronischen Übergänge. Die Bande q_8 fehlt in der Fluoreszenzkurve und kann daher wahrscheinlich dem zweiten Q-Zustand zugeordnet werden. Trifft dies zu, so muß es sich um eine Herzberg-Teller-Bande handeln, da sie orthogonal zum 0-0-Übergang polarisiert ist. Bemerkenswert ist die sehr gut ausgeprägte Spiegelbildlichkeit der Banden q_9 bis q_{11} am äußeren Rand des Absorptionsspektrums und der Emissionsbanden $q_{9'}$ bis $q_{11'}$ (siehe Abbildung 7.10). Offensichtlich können die Signale dieses Bereiches im wesentlichen dem Q_1 -Zustand zugeordnet werden.

Ein Vergleich der reduzierten Spektren A_3 , welche die parallel zu SO_1 polarisierten Banden enthalten, und der anormalen S_3 -Fluoreszenz zeigt bei beiden Verbindungen eine nahezu ideale Spiegelsymmetrie (Abbildung 7.13 bzw. 7.15). Alle im Emissionsspektrum auftretenden Schwingungsseitenbanden finden sich auch in den reduzierten Spektren wieder. Anhand des Vergleichs können bei **13** die Banden so_3 , so_5 , so_6 und so_8 und bei **14** die Banden so_3 , so_4 und so_6 Schwingungsübergängen des SO_1 -Zustandes zugeordnet werden. Bei den Banden so_4 , so_7 und so_9 von **13** und den Banden so_5 und so_7 von **14** dürfte es sich um Übergänge handeln, die zum SO_2 -Zustand gehören, da sich keine Gegenstücke im Emissionsspektrum finden. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den reduzierten Spektren A_3 und den Emissionsspektren entspricht genau dem, was für die Soret-Übergänge erwartet wird: Da es sich um erlaubte Übergänge hoher Intensität handelt, sollte die vibronische Kopplung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Demnach handelt es sich bei den beobachteten Schwingungsbanden um Franck-Condon erlaubte Übergänge, die parallel zum jeweiligen 0-0-Übergang polarisiert sein müssen und daher im gleichen reduzierten Spektrum erscheinen.

Bei **14** konnte auch die Anisotropie der H_2 -Bande bestimmt werden. Nach der Reduktion zeigt sich, daß unter dieser Bande zwei Übergänge verborgen sind, wobei der langwelligere der beiden parallel und der kurzwelligere senkrecht zur SO_2 -Bande polarisiert ist (siehe Abbildung 7.15). Die Interpretation der mit A bezeichneten kurzwelligen Schulter der anormalen Fluoreszenz des Tetraoxacorrols (Abbildung 7.13) ist nicht klar. Die Intensität dieser Schulter ist zu hoch, als daß es sich um die Emission des zweiten B-Zustandes (S_4) handeln könnte. Im thermischen Gleichgewicht sollte das Verhältnis der Besetzungszahlen des S_4 - und des S_3 -Zustandes gemäß der Boltzmann-Verteilung bei 100 K lediglich etwa 1:50 betragen, so daß die Intensität der S_4 -Fluoreszenz bei dieser Temperatur wahrscheinlich unter der experimentellen Nachweisgrenze liegt, insofern die Lebensdauer dieses Zustandes nicht wesentlich höher als die des S_3 -Zustandes ist. Gegen eine Interpretation als Emission des thermisch populierte S_4 -Zustandes spricht auch, daß keine Temperaturabhängigkeit der Intensität der Schulter beobachtet wird. Möglicherweise handelt es sich um ein Artefakt, das durch den *inner filter* Effekt hervorgerufen wird. Die Übergangsenergien aller in den UV/Vis-Spektren der beiden Moleküle beobachteten Banden bzw. Schultern sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 aufgelistet.

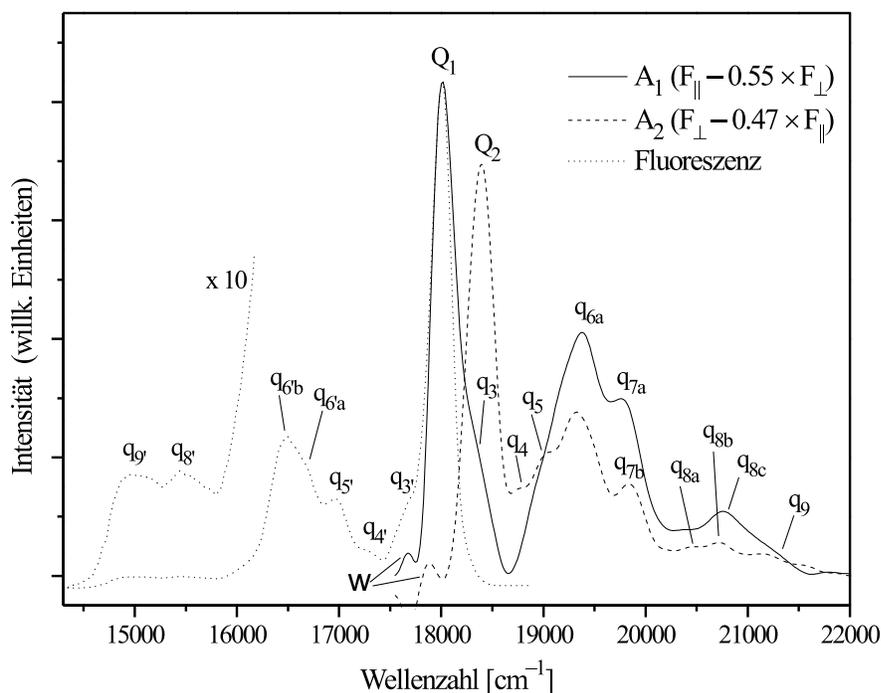


Abbildung 7.12: Vergleich der reduzierten Spektren des Bereichs der Q-Banden von **13** mit der S₁-Emission. EtOH, 100 K. w = „wiggles“.

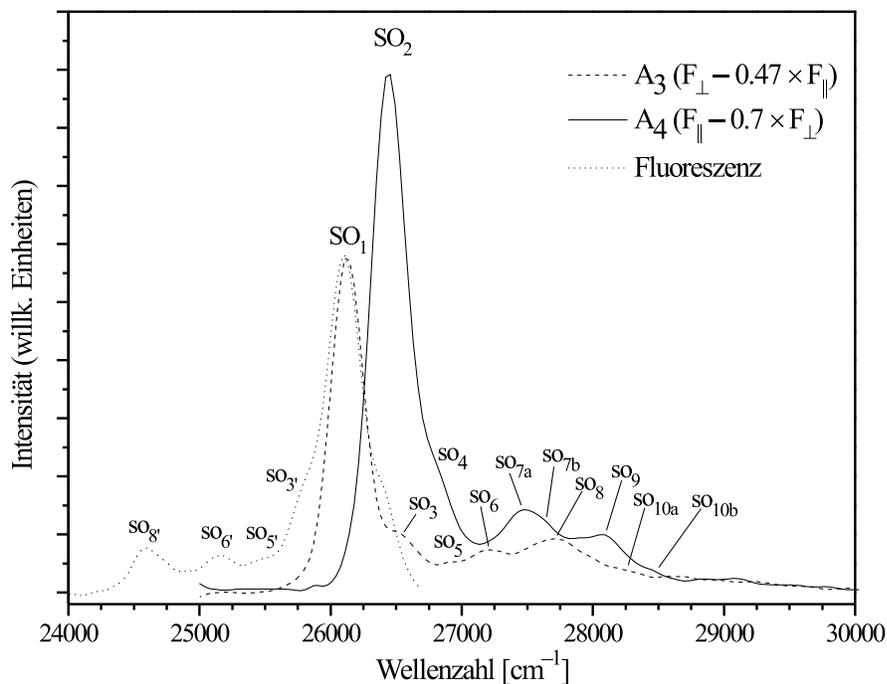


Abbildung 7.13: Vergleich der reduzierten Spektren des Bereichs der Soret-Banden von **13** mit der S₃-Emission. EtOH, 100 K.

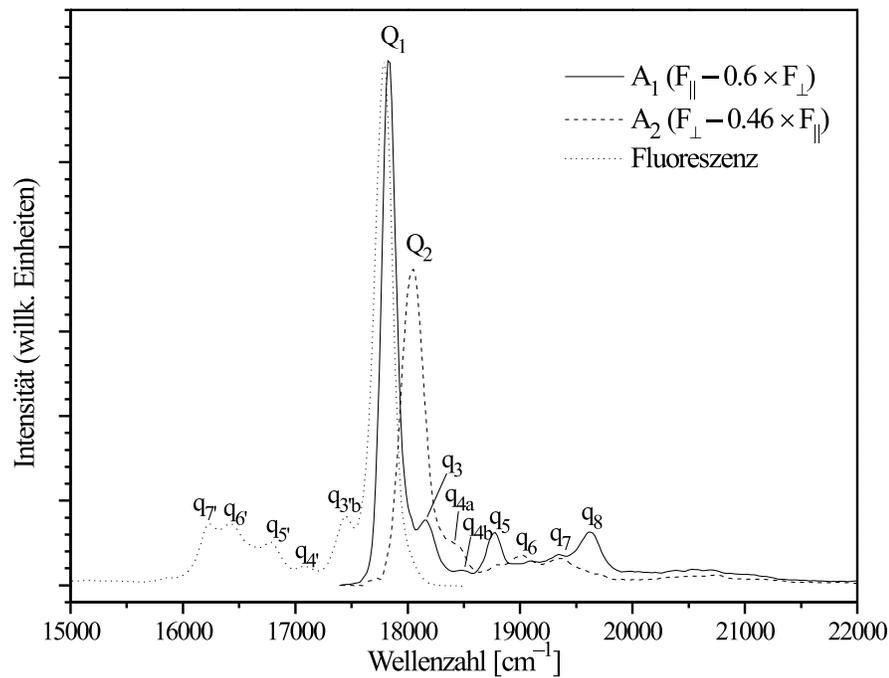


Abbildung 7.14: Vergleich der reduzierten Spektren des Bereichs der Q-Banden von **14** mit der S_1 -Emission. EtOH, 100 K.

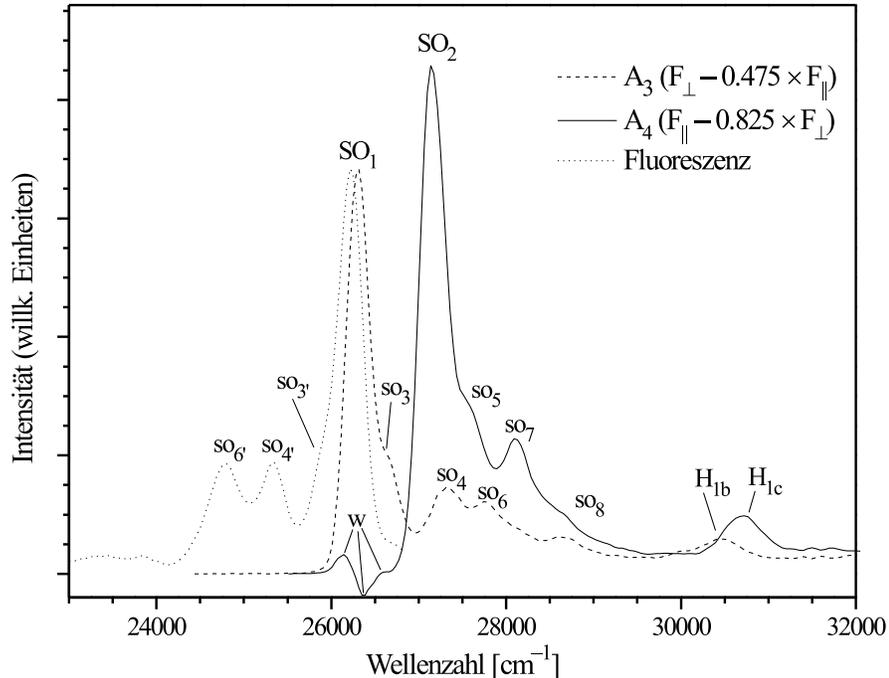


Abbildung 7.15: Vergleich der reduzierten Spektren des Bereichs der Soret-Banden von **14** mit der S_3 -Emission. EtOH, 100 K. w = „wiggles“.

Tabelle 7.1: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **13** (EtOH, 100 K). Werte in Klammern beziehen sich auf das Absorptionsspektrum.

Anregungsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q ₁	18010 (18050)	Q ₁	18010
Q ₂	18400 (18320)		
q ₃	ca. 18320 sh	q _{3'}	ca. 17700 sh
q ₄	ca. 18760 sh (18800)	q _{4'}	ca. 17270 sh
q ₅	ca. 19030 sh (ca. 19030 sh)	q _{5'}	16980
q _{6a}	19380 (19300)	q _{6'a}	ca. 16680 sh
q _{6b}	ca. 19480 sh (ca. 19450 sh)	q _{6'b}	16490
q _{7a}	19760 (q ₇ , 19800)		
q _{7b}	19840		
q _{8a}	ca. 20450 sh (q ₈ , ca. 20600)	q _{8'}	15440
q _{8b}	20720		
q _{8c}	20760		
q ₉	ca. 21200 (sh)	q _{9'}	ca. 14950
SO ₁	26120 (26210)	SO ₁	26110
SO ₂	26450 (26530)		
so ₃	ca. 26500 (sh)	so _{3'}	ca. 25780 (sh)
so ₄	ca. 26850 (26850)		
so ₅	ca. 26940 (sh)	so _{5'}	ca. 25470 (sh)
so ₆	27210 (27240)	so _{6'}	25160
so _{7a}	27480 (so ₇ , 27530)		
so _{7b}	ca. 27640 (sh)		
so ₈	27700 (ca. 27800, sh)	so _{8'}	24600
so ₉	28080 (28110)		
so _{10a}	ca. 28200 sh (so ₁₀ , ca. 28470 sh)		
so _{10b}	ca. 28450 sh		
so ₁₁	ca. 29050 sh (ca. 29000 sh)		
so ₁₂	ca. 29600 sh (ca. 29500 sh)		
H ₁	30900 (30930)		
H ₂	32550 (32560)		
H ₃	36250 (36250)		

Tabelle 7.2: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **14** (EtOH, 100 K). Werte in Klammern beziehen sich auf das Absorptionsspektrum.

Anregungsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q ₁	17830 (17830)	Q ₁	17790
Q ₂	18050 (18040)		
		q _{3'a}	17590 cm^{-1}
q ₃	18150	q _{3'b}	17450
q _{4a}	ca. 18420 sh (ca. 18410 sh)		
q _{4b}	18480	q _{4'}	17080
q ₅	18780 (18760)	q _{5'}	16780
q ₆	19010 (19020)	q _{6'}	16420
q ₇	19340 (19330)	q _{7'}	16230
q ₈	19630 (19600)		
q ₉	ca. 20000 (19980)	q _{9'}	ca. 15890 sh
q _{10a}	20370 (20310)	q _{10'a}	ca. 15410 sh
q _{10b}	20550 (20550)	q _{10'b}	15180
q _{10c}	20700	q _{10'c}	14920
q ₁₁	ca. 21030 sh (ca. 2140 sh)	q _{11'}	14630
q ₁₂	ca. 22000 sh		
SO ₁	26320 (26330)	SO ₁	26210
SO ₂	27140 (27130)		
so ₃	ca. 26650 sh (26670)	so _{3'}	ca. 25910 sh
so ₄	27320	so _{4'}	25350
so ₅	ca. 27590 sh		
so ₆	27740	so _{6'}	24780
so ₇	28090 (28080)		
so ₈	28610 (ca. 27560, sh)		
so ₉	ca. 29100 sh (ca. 29000 sh)		
H _{1a}	30050 (30000)		
H _{1b}	30440 (ca. 30450 sh)		
H _{1c}	30720 (30650)		
H _{1d}	ca. 31700 sh (ca. 31550 sh)		
H _{1e}	32100 (ca. 32100 sh)		
H _{2a}	35150 (ca. 35500)		
H _{2b}	36250 (ca. 36500)		
H ₃	ca. 38600 (ca. 38800)		

7.2.2 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Wie bei den isoelektronischen Aza-Verbindungen **7** und **10** (bzw. den Alkylderivaten **8** und **11**) führt auch bei **13** und **14** die Berechnung der Elektronenspektren auf INDO/S-CISD- und TD-DFRT-Niveau zu Ergebnissen von ähnlicher Qualität (Abbildungen 7.16 und 7.17 und Tabellen D.1 bis D.4). Durch beide Verfahren wird die Form der Spektren im niederenergetischen Bereich recht gut wiedergegeben, jedoch ist es in keinem Fall möglich die einzelnen Q- bzw. B-Übergänge den experimentellen Banden zuzuordnen. Eine einigermaßen zuverlässige Zuordnung anhand quantenchemischer Rechnungen läßt sich ohnehin nur für den Soret-Bereich von **14** erwarten, bei dem im Gegensatz zu allen anderen Spektralbereichen eine deutliche Aufspaltung beobachtet wird. Diese Aufspaltung wird jedoch durch keines der beiden Verfahren wiedergegeben.

Gemäß den TD-DFRT-Rechnungen sind sowohl die Q- wie auch die B-Übergänge beider Verbindungen nahezu entartet. Sieht man von dem bereits erwähnten Fall der Soret-Banden von **14** ab, so läßt sich dies gut mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen. Die berechneten Anregungsenergien der Q-Übergänge liegen um knapp 2000 cm^{-1} und die der B-Übergänge um etwa 4000 cm^{-1} über den experimentellen Werten. Dies entspricht ungefähr der Abweichung, die auch bei den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Porphyrinoiden gefunden wurde. Die theoretisch bestimmten Oszillatorstärken der Q-Bereiche sind etwas kleiner als die experimentellen Werte, die aus der Gesamtintensität des langwelligen Teils der Spektren ermittelt wurden (siehe Tabellen D.1 und D.3)⁴. Dies kann durch die vibronische Kopplung erklärt werden, die für einen Teil der Intensität in den experimentellen Spektren verantwortlich ist. Die Oszillatorstärke der B-Übergänge wird demgegenüber durch die Rechnungen deutlich überschätzt, ein Effekt, der auch bei den Kationen des Corrols und des Isocorrols beobachtet wurde. Mit Ausnahme der Q-Übergänge von **13** sagen die Rechnungen in allen Fällen voraus, daß die zwei B- bzw. Q-Übergänge nahezu gleich große Intensitäten besitzen, was sich in etwa mit den Beobachtungen im Experiment deckt. Der deutliche Intensitätsunterschied bei den Q-Übergängen von **13** findet sich allerdings in den experimentellen Spektren nicht wieder. Auf der kurzwelligen Seite der B-Übergänge zeigen die Rechnungen einige weitere schwache Übergänge, die den Banden H_1 bis H_3 zugeordnet werden können.

Auch im vorliegenden Fall zeigt sich, daß die INDO/S-CISD-Rechnungen verglichen mit den TD-DFRT-Ergebnissen die experimentellen Übergangsenergien etwas besser wiedergeben. Betrachtet man den Mittelwert der beiden Q- bzw. B-Übergänge, so liegt die Abweichung in allen Fällen unterhalb 500 cm^{-1} . Mit Ausnahme der B-Übergänge von **13**, die im Vergleich zum Experiment deutlich zu stark aufgespalten erscheinen, sind die B- und Q-Übergänge auch

⁴Wie in Abschnitt 7.3 dargelegt wird, neigen die Kationen **13** und **14** dazu, an den Oberflächen der verwendeten Glasgefäße adsorbiert zu werden. Dies führt zu einer Verringerung der Konzentration und zu einer Verfälschung der aus den Spektren ermittelten Oszillatorstärken. Aus dem in Verdünnungsreihen beobachteten Effekt kann grob abgeschätzt werden, daß die aus den Spektren erhaltenen Werte der Oszillatorstärke maximal um 20% unter den tatsächlichen Werten liegen sollten.

hier nahezu entartet. Die Oszillatorstärken des Q- und des Soret-Bereiches werden durch die Rechnungen recht gut reproduziert (siehe Tabellen D.2 und D.4). Die Intensität der Übergänge im kurzwelligen Bereich oberhalb 30000 cm^{-1} ist jedoch im Vergleich zum Experiment (Banden H_1 bis H_3) wesentlich zu hoch. Wahrscheinlich werden die angeregten Konfigurationen dieses Energiebereichs zu stark mit den Konfigurationen des Vier-Orbital-Raums gemischt und erhalten dadurch eine zu hohe Intensität.

Sowohl auf TD-DFRT-Niveau als auch mit dem INDO/S-CISD-Verfahren wird die Intensitätszunahme der Q-Banden relativ zu den Soret-Banden bei **14** im Vergleich zu **13** qualitativ richtig wiedergegeben. Wie in einer früheren Arbeit beschrieben wurde [71], läßt sich dieser Effekt auf einfache Art unter Verwendung der PMO-Theorie und des Perimetermodells erklären. Aus dieser Betrachtung folgt, daß die Heteroatombrücken bei der in **14** realisierten Anordnung eine stärkere Störung für das entartete LUMO-Paar des Perimeters darstellen, als es bei **13** der Fall ist. Das HOMO-Paar wird in beiden Fällen nur gering beeinflußt. Gemäß der in Kapitel 3.4 dargelegten Theorie führt die verstärkte Aufspaltung des LUMO-Paares zu einer erhöhten Konfigurationswechselwirkung zwischen den Q- und den B-Zuständen und damit zu einer Zunahme des Verhältnisses $I(Q)/I(B)$.

Interessant ist auch der Vergleich der Spektren von **13** und **14** mit denen der entsprechenden Aza-Verbindungen **7** und **10** bzw. der Alkylderivate **8** und **11**. Es zeigt sich, daß sowohl die im Experiment bei **13** und **14** beobachtete Intensitätsabnahme der Q-Banden relativ zu den Soret-Banden als auch die hypsochrome Verschiebung beider Bandenbereiche durch die Rechnungen gut wiedergegeben werden. Der erstgenannte Effekt läßt sich wiederum auf einfache Art mittels des Perimetermodells erklären: Da Sauerstoffbrücken aufgrund der hohen Ionisationsenergie des O-Atoms weniger stark zur Konjugation mit einem π -System befähigt sind, als Iminobrücken, bewirken sie im Vergleich zu diesen eine geringere Störung der Perimeterorbitale. Daraus ergibt sich, daß die Konfigurationswechselwirkung zwischen den Q- und den B-Zuständen und somit auch das Verhältnis $I(Q)/I(B)$ bei den Oxa-Verbindungen im Vergleich zu den Aza-Verbindungen kleiner sein muß. Weiterhin läßt sich gemäß dem Perimetermodell erwarten, daß die Aufspaltung zwischen den Q- und den B-Bereichen im letztgenannten Fall größer ist. Dies wird tatsächlich im Experiment wie auch in den Rechnungen beobachtet.

Neben den Singulett-Zuständen wurden auch die ersten zehn Triplett-Zustände der beiden Tetraoxacorrole auf TD-DFRT-Niveau berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle D.5 des Anhanges zusammengefaßt. Der energieärmste Triplett-Zustand von **13**, welcher für die Phosphoreszenz der Verbindung verantwortlich ist, liegt gemäß der Theorie um 13215 cm^{-1} über dem S_0 -Zustand, was sehr gut mit der im Experiment gefundenen Übergangsenergie der Phosphoreszenzbande von 13710 cm^{-1} übereinstimmt. Bei **14** ist die Energie des ersten Singulett-Triplett-Überganges mit 12745 cm^{-1} etwas niedriger, woraus folgt, daß die bisher nicht beobachtete Phosphoreszenz dieser Verbindung im Vergleich zu **13** leicht bathochrom verschoben auftreten sollte.

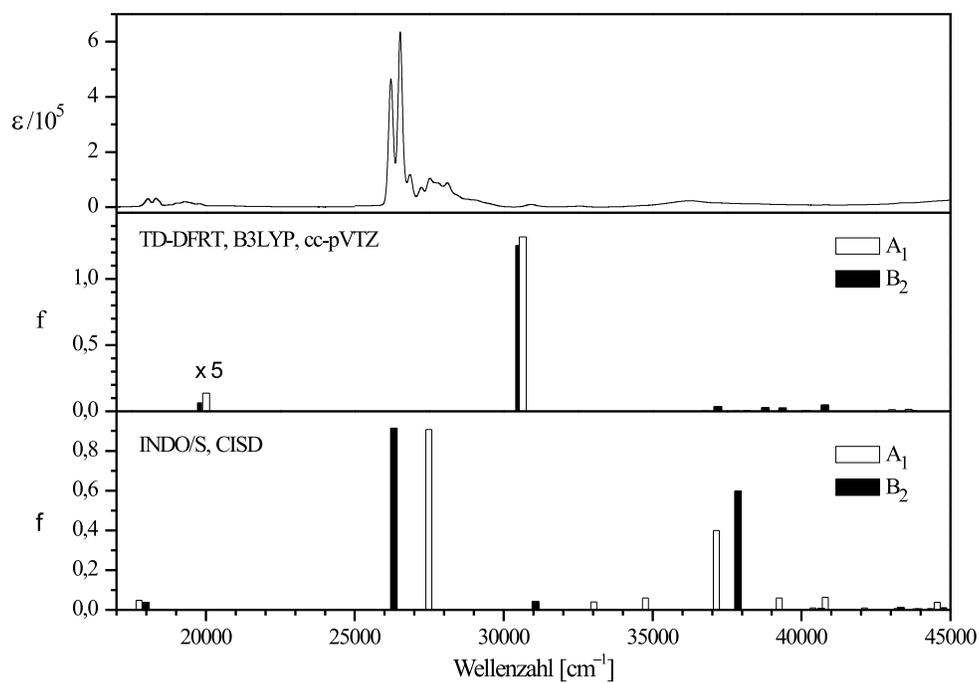


Abbildung 7.16: Vergleich der berechneten Spektren von **13** mit dem Absorptionsspektrum (EtOH, 100 K).

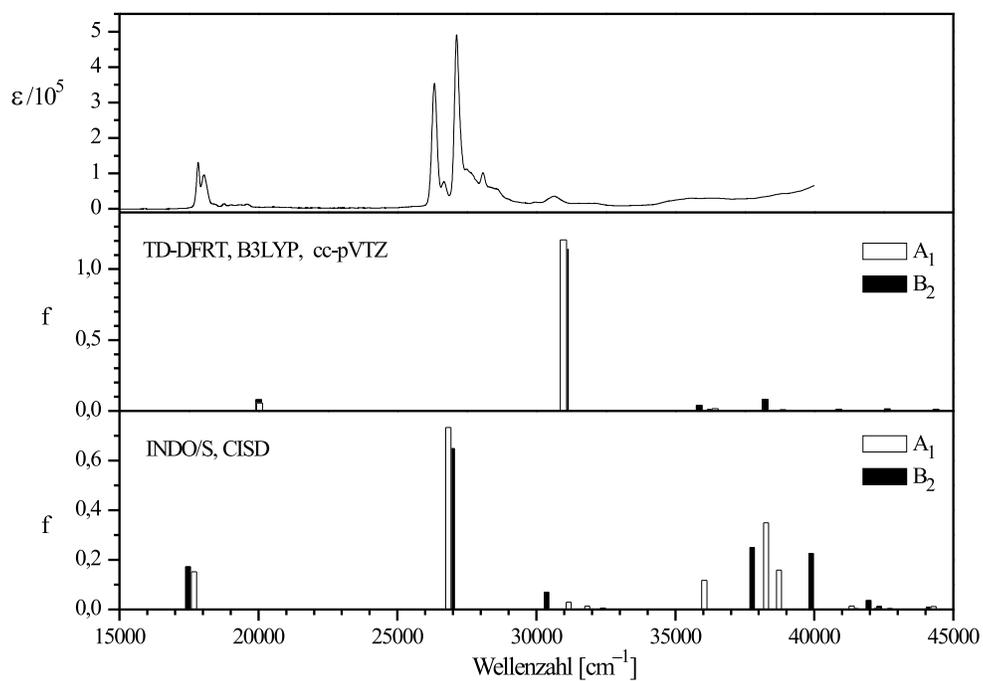


Abbildung 7.17: Vergleich der berechneten Spektren von **14** mit dem Absorptionsspektrum (EtOH, 100 K).

7.3 Die Aggregation der Tetraoxacorrole

Es ist bereits seit längerem bekannt, daß sich in Lösungen der Kationen **13** und **14** Oligomere ausbilden, was sich anhand der Konzentrationsabhängigkeit der UV/Vis-Spektren nachweisen läßt [71]. Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß die Neigung zur Aggregation am stärksten bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ausgeprägt ist, während sie in organischen Solventien nur in geringem Maße auftritt. Es konnte weiterhin ermittelt werden, daß das Aggregationsgleichgewicht in wäßriger Lösung durch Zugabe eines anorganischen Salzes beeinflusst werden kann. Bisher wurden aber keinerlei Aussagen über die Struktur und die Größe der Oligomere gemacht. Eine genaue Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, erbrachte diesbezüglich wesentliche neue Erkenntnisse, die im folgenden dargestellt werden.

Die Abbildungen 7.18 und 7.19 zeigen einen Vergleich der bei hohen Konzentrationen gewonnenen Spektren von **13** und **14** in Wasser/Trifluoressigsäure⁵ mit solchen, die bei sehr starker Verdünnung beobachtet werden. Die letztgenannten Spektren wurden bei Zusatz eines Tropfens der konzentrierten Lösungen zu einer mit dem Lösungsmittel gefüllten 10 cm Küvette erhalten. Die in den Abbildungen angegebenen Konzentrationen wurden grob aus dem Volumen des Tropfens und dem Inhalt der Küvette (ca. 28 ml) abgeschätzt. Da sich bei Erhöhung der Konzentration zunächst nur äußerst geringe Veränderungen der Absorptionsbanden zeigten, kann davon ausgegangen werden, daß bei diesen Messungen die Grenze der unendlichen Verdünnung nahezu erreicht ist und daß es sich um die reinen Spektren der jeweiligen Monomere handelt. Dafür spricht auch die gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren, die im Lösungsmittel Ethanol erhalten wurden (siehe Abbildungen 7.2 und 7.3), in dem bei Raumtemperatur keine nachweisbare Aggregation auftritt. In den Spektren der konzentrierten Lösungen sind die Soret-Banden der Monomere nur noch sehr schwach zu erkennen, während auf der kurzwelligen Seite dieser Banden neue Absorptionssignale beobachtet werden. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren ergibt sich eindeutig, daß diese Banden auf Aggregate der beiden Verbindungen zurückzuführen sind. Da eine kurzwellige Verschiebung relativ zu den Soret-Übergängen der Monomere beobachtet wird (H-Aggregate), sollten gemäß der Theorie der Excitonkopplung (Kapitel 3.5) die makrozyklischen Ringe in den Aggregaten in einer „face-to-face“-Geometrie vorliegen, wie sie in Abbildung 7.20 am Beispiel des Dimers von **13** dargestellt ist. Sowohl eine parallele und eine antiparallele Orientierung der Moleküle (Fall a bzw. b in Abbildung 7.20) als auch eine Geometrie, bei der die x,y-Ebenen der Makrozyklen um 90° gegeneinander verdreht sind (Fall c), läßt sich mit den experimentellen Befunden vereinbaren. Bei den ersten beiden Geometrien kann die Excitonaufspaltung der Soret-Banden auf die Kopplung zweier entarteten B_x - und B_y -Übergänge zurückgeführt werden, im zweiten Fall

⁵Der Zusatz einer geringen Menge (0.5%) Trifluoressigsäure (TFAC) ist notwendig, um eine Hydrolyse der Tetraoxacorrole zu verhindern.

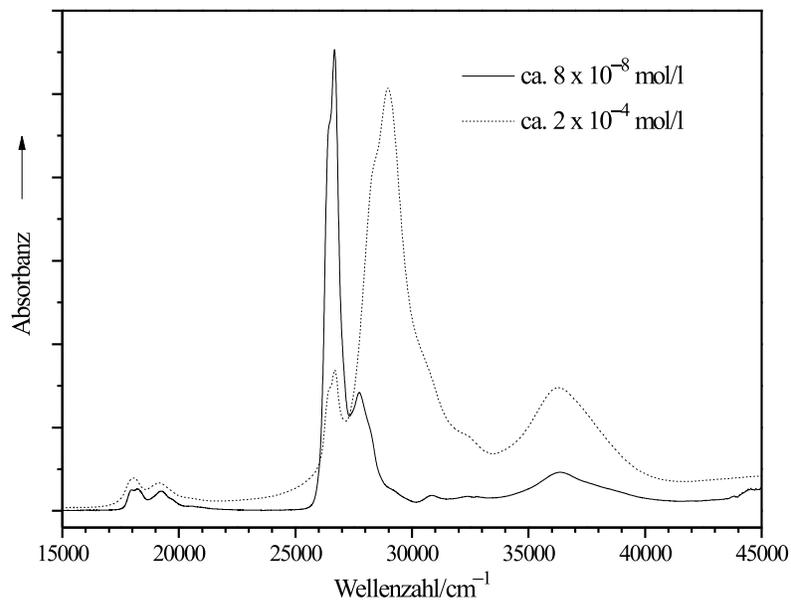


Abbildung 7.18: UV/Vis-Spektren von **13** in Wasser (0.5% TFAC) bei hoher und bei niedriger Konzentration.

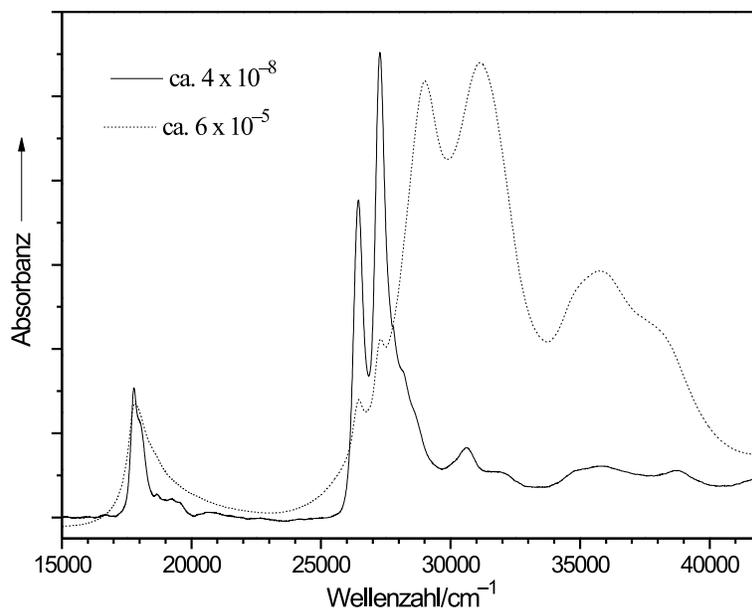


Abbildung 7.19: UV/Vis-Spektren von **14** in Wasser (0.5% TFAC) bei hoher und bei niedriger Konzentration.

auf die Kopplung des B_x -Überganges eines Monomers mit dem B_y -Übergang eines zweiten⁶. Geometrien, bei denen die x,y -Ebenen der Monomere um andere Winkel als 0° , 90° oder 180° gegeneinander verdreht sind, können ausgeschlossen werden, da bei solchen Anordnungen auch langwellig verschobene Exciton-Banden auftreten sollten. Dagegen ist es möglich, daß die beiden makrozyklischen Ringe geringfügig entlang der x - und/oder der y -Achse gegeneinander versetzt sind.

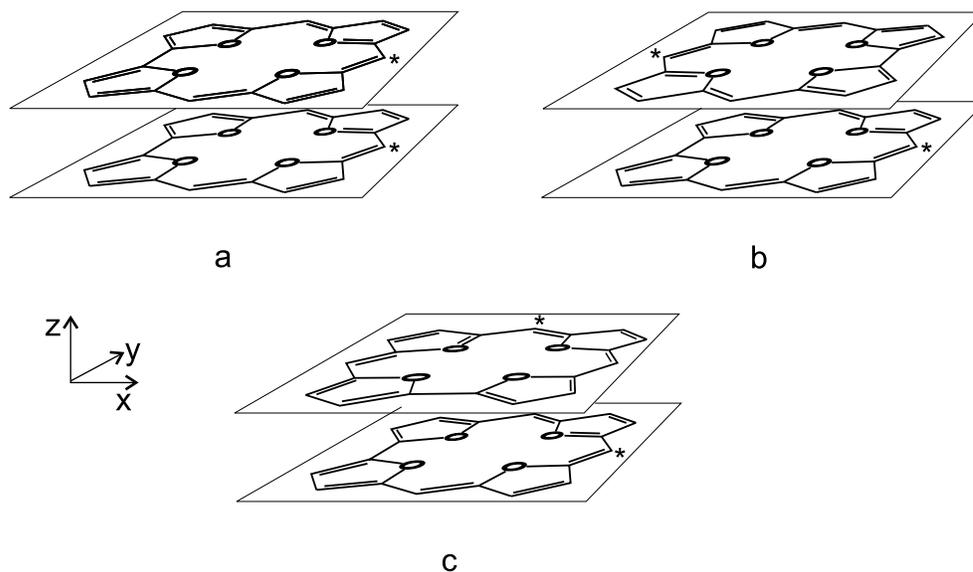


Abbildung 7.20: Vorgeschlagene Geometrien der Aggregate am Beispiel des Dimers von **13**. Um die Strukturen besser unterscheiden zu können, wurde die C-10-Position mit einem Stern markiert.

Bei beiden Verbindungen sind die Banden der Oligomere gegenüber denen der Monomere stark verbreitert. Dies ist nicht ungewöhnlich für die Spektren von Molekülaggregaten. Das Phänomen wird üblicherweise darauf zurückgeführt, daß die Orientierung der Monomere in den Aggregat-Molekülen innerhalb gewisser Grenzen variiert und es dadurch zu einer inhomogenen Linienverbreiterung kommt. In etlichen Fällen, wie z.B. den J-Aggregaten einiger Porphyrin-Derivate [85, 86, 303], wird allerdings auch der umgekehrte Effekt beobachtet, nämlich eine starke Abnahme der Linienbreite gegenüber dem Monomer. Dies läßt sich durch einen schnellen, kohärenten Excitontransfer im Aggregat erklären [113, 304, 305].

Ausgehend von den oben erwähnten hochkonzentrierten Lösungen wurden für beide Verbindungen Verdünnungsreihen angesetzt und die UV/Vis-Spektren bei einer schrittweisen Ver-

⁶Um die folgende Diskussion zu vereinfachen, wird angenommen, daß beide Verbindungen C_{2v} -Symmetrie besitzen. Die Übergänge werden gemäß ihrer Polarisationsrichtung mit dem Index x bzw. y bezeichnet. Die aus den Messungen abgeleiteten Schlußfolgerungen dürften aber auch dann gültig bleiben, wenn es aufgrund der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu geringen Abweichungen von der C_{2v} -Symmetrie kommt.

ringerung der Konzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.21 und 7.24 dargestellt. Die Spektren wurden durch den jeweiligen Verdünnungsfaktor und die Schichtdicke der Küvette dividiert, um die Ordinatenkalen aneinander anzugleichen. Wenn keine Aggregation der Moleküle stattfände, müßten diese skalierten Spektren identisch sein. Das ursprüngliche Ziel der Messungen war, anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Spektralbanden die Größe der Aggregate zu ermitteln. Eine solche Bestimmung ist mittels des Benesi-Hildebrand-Verfahrens möglich [306], bei dem der Logarithmus der Intensität einer Bande, die eindeutig dem Monomer oder einem Oligomer zugeordnet werden kann, gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen wird. Liegt nur eine Art von Oligomer vor, so muß sich in dieser Auftragung eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Anzahl der Monomere ermitteln läßt, die in diesem Aggregat enthalten sind. Weiterhin kann auch die Komplexbildungskonstante und – mittels temperaturabhängiger Messungen – die Bildungsenthalpie bestimmt werden. Bei der Durchführung der Messungen traten jedoch Schwierigkeiten auf, da beide Verbindungen stark durch die Oberflächen der verwendeten Glasgefäße adsorbiert wurden⁷. Durch die Adsorption verringert sich die Konzentration der jeweiligen Spezies in der Lösung. Dies macht sich besonders stark bei kleinen Konzentrationen der Porphyrinoide bemerkbar und führt zu dem in den Abbildungen 7.21 und 7.24 sichtbaren Rückgang der Gesamtintensität des UV/Vis-Spektrums mit zunehmender Verdünnung. Da die eingesetzte Konzentration bekannt sein muß, um das Benesi-Hildebrand-Verfahren anwenden zu können, war die gewünschte quantitative Auswertung nicht möglich. Auch eine rein qualitative Betrachtung liefert jedoch interessante Erkenntnisse.

Aufgrund der Adsorption war es schwierig, die Verdünnungsreihen bei Konzentrationen unterhalb etwa 10^{-6} mol/l fortzusetzen. Daher wurde für diesen Bereich ein anderes Verfahren gewählt, bei dem die Lösungen durch Zutropfen der konzentrierten Porphyrinoid-Lösungen zu einer Küvette mit reinem Lösungsmittel (Wasser/TFAC) erzeugt wurden. Die Resultate dieser Meßreihen sind in den Abbildungen 7.22 und 7.25 wiedergegeben. In diesem Fall sind die durch die Adsorption verursachten Probleme wesentlich geringer, da alle Messungen im gleichen Gefäß (Küvette) durchgeführt wurden und die Lösung nicht ständig in Kontakt mit sauberen Glasoberflächen kam. Die Konzentrationen wurden nicht genau bestimmt, sondern nur grob aus dem Volumen der Tropfen und dem der Küvette abgeschätzt. Es erscheint als möglich, daß dieses Verfahren eine quantitative Auswertung ermöglicht, insofern das Volumen der zugesetzten Lösung z.B. unter Verwendung einer Bürette oder einer Hamilton-Spritze genau abgemessen wird.

Im folgenden wird zunächst auf das Tetraoxacorrol-Kation eingegangen. Die Diskussion der Spektren erfolgt am einfachsten ausgehend vom reinen Monomerspektrum, welches der mit I bezeichneten Kurve in Abbildung 7.22 entspricht. Bei Konzentrationserhöhung beobachtet

⁷Die Adsorption läßt sich nachweisen, wenn die entleerten Gefäße mit Aceton gespült werden. Dabei geht ein Teil des Adsorbats in Lösung, was an der Färbung der Spülflüssigkeit zu erkennen ist.

man die Ausbildung einer neuen Bande bei 28250 cm^{-1} (Om_2), deren Intensität zunächst stetig ansteigt, während die Soret-Banden des Monomers schwächer werden. Bei Konzentrationen im Bereich von etwa 10^{-5} mol/l wird jedoch keine weitere Zunahme der Intensität der Om_2 -Bande beobachtet, vielmehr wird sie wieder schwächer, während auf ihrer kurzwelligen Seite eine neue Bande bei 29000 cm^{-1} entsteht (Om_3), die schließlich den kurzwelligen Teil des Spektrums vollständig dominiert. Gleichzeitig bildet sich eine Schulter auf der langwelligen Seite der Monomer-Banden aus (Om_1). Diese Effekte lassen sich besonders gut beobachten, wenn das Monomer-Spektrum von den Meßkurven subtrahiert wird. Einige Beispiele dafür sind in Abbildung 7.23 dargestellt, wobei die Spektren so skaliert wurden, daß die Om_2 -Bande in allen Fällen ungefähr gleiche Intensität besitzt. Die Bezeichnung der Kurven bezieht sich auf die Nummerierung der Spektren in den Abbildungen 7.21 und 7.22.

Die beobachteten Veränderungen des Absorptionsspektrums lassen sich nur erklären, wenn angenommen wird, daß sich bei steigender Konzentration nacheinander mehrere Oligomere bilden. Obwohl ein endgültiger Beweis fehlt, ist es doch als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß es sich bei der zuerst gebildeten Spezies, um das Dimer handelt. Diesem kann somit die Bande Om_2 zugeordnet werden. Da keine Aufspaltung beobachtet wird, ist davon auszugehen, daß die aus den beiden B_x - und B_y -Übergängen des Monomers entstehenden Excitonübergänge dicht benachbart auftreten und in den Spektren nicht aufgelöst werden. Dies ist nicht überraschend, da auch beim Monomer die Aufspaltung der B-Übergänge klein ist und außerdem beide Übergänge eine ähnliche Intensität besitzen und um etwa gleich große Beträge verschoben werden sollten. Geht man vom Mittelpunkt der Soret-Banden im Monomers aus, so ergibt sich für den Excitonshift ein Wert von 1700 cm^{-1} . Im Fall der Om_3 -Bande ist eine Zuordnung zum Trimer von **13** naheliegend. Dafür spricht die Tatsache, daß die Verschiebung dieser Bande von 2900 cm^{-1} relativ zur Mitte des Soret-Bereiches des Monomers um einen Faktor von 1.4 größer ist als die Verschiebung der Dimer-Bande Om_2 . Dies ist genau der Wert, der sich gemäß der Theorie der Excitinkopplung für die Verschiebung des energiereichsten Überganges des Trimers relativ zum dem des Dimers erwarten läßt. Auch die Schulter Om_1 kann wahrscheinlich dem Trimer zugeordnet werden, welches, wie in Kapitel 3.5 erläutert wurde, neben dem intensiven, hypsochrom verschobenen Exciton-Übergang auch einen schwach erlaubten, bathochrom verschobenen Übergang besitzt.

Im Bereich sehr hoher Konzentrationen tritt neben den bereits erwähnten Banden Om_1 bis Om_3 eine weitere Schulter bei etwa 30400 cm^{-1} zutage (Om_4). Aus den in Abbildung 7.18 dargestellten Messungen geht nicht eindeutig hervor, ob diese Schulter zum Spektrum des vermuteten Trimers gehört, oder ob sie auf Aggregate mit größerer Kettenlänge zurückzuführen ist. Aus den weiter unten dargestellten Messungen bei Zugabe von Salz läßt sich jedoch ableiten, daß die zweite Interpretation zutreffend ist. Geht man davon aus, daß die Zuordnung der Om_2 -Bande zum Dimer korrekt ist, und setzt den Excitonshift dieser Bande mit der Kopplungskonstanten J gleich, so ergibt sich für die maximale Verschiebung, die bei einem Aggregat

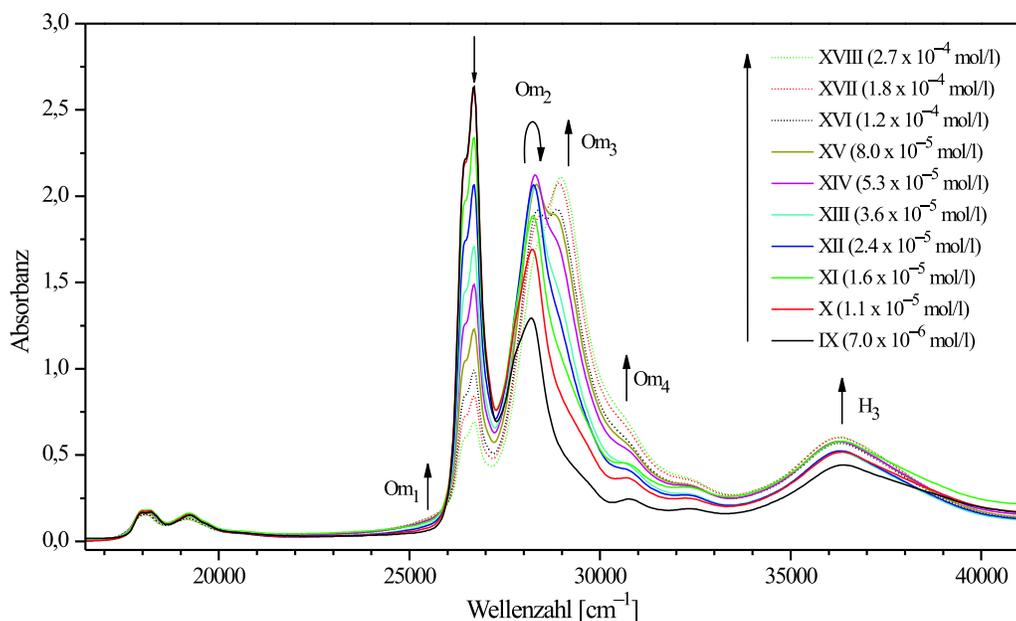


Abbildung 7.21: UV/Vis-Spektren von **13** in Wasser (0.5% TFAC) bei unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von $7 \cdot 10^{-6}$ bis $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. T=298K.

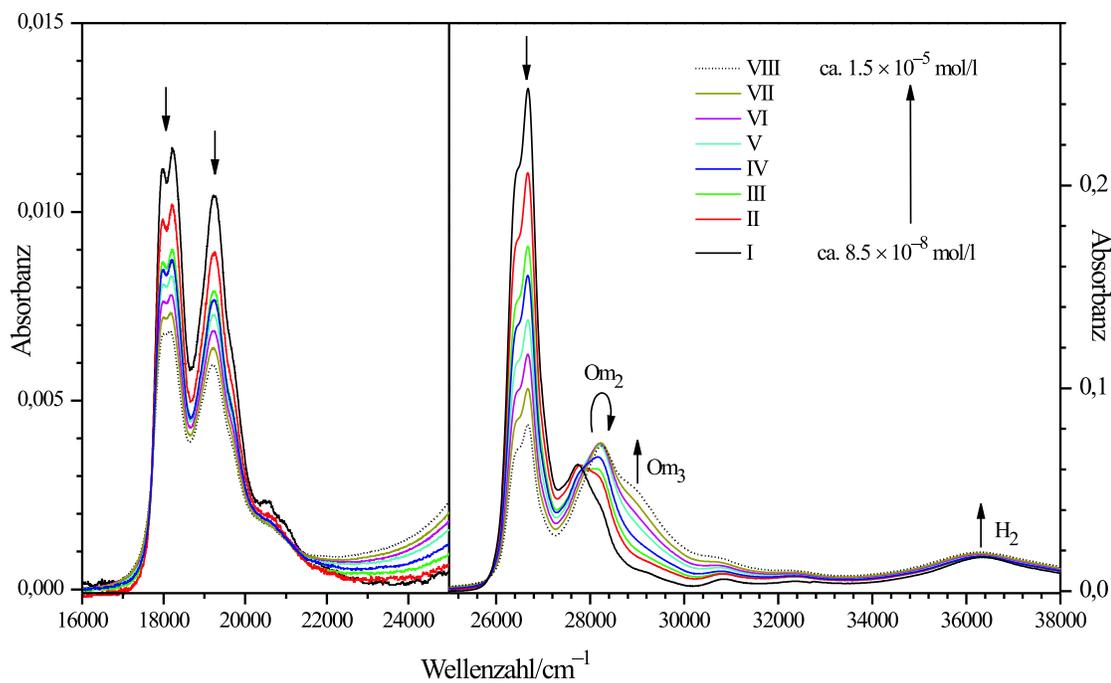


Abbildung 7.22: UV/Vis-Spektren von **13** in Wasser (0.5% TFAC) bei unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von etwa $8.5 \cdot 10^{-8}$ bis $1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. T=300 K.

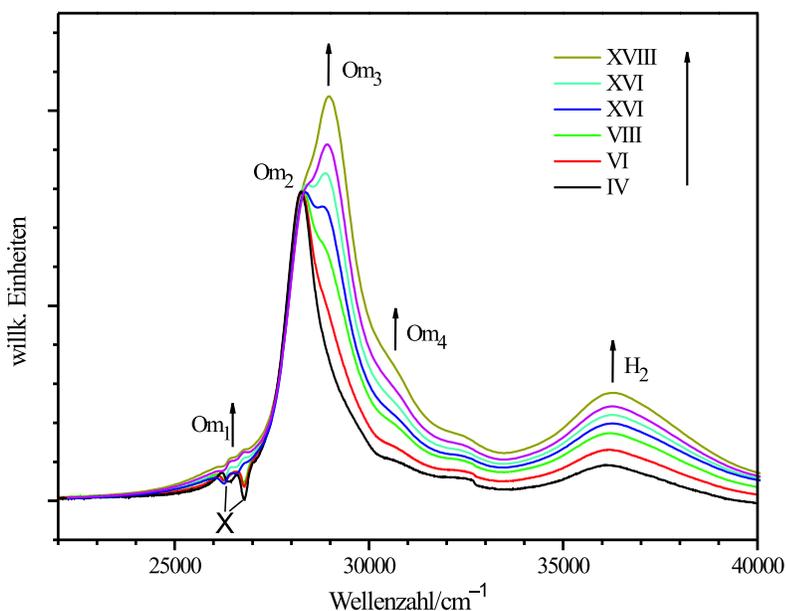


Abbildung 7.23: Soret-Bereich der UV/Vis-Spektren von **13** in Wasser (0.5% TFAC) bei unterschiedlichen Konzentrationen nach Subtraktion des Monomerspektrums. Die Spektren wurden so skaliert, daß die Intensität der ersten Oligomerbande ungefähr konstant ist. T = 300K. X = Artefakte durch Differenzbildung.

unendlicher Kettenlänge zu erwarten ist, ein Wert von 3400 cm^{-1} . Dies stimmt in etwa mit der Verlagerung von 3900 cm^{-1} überein, die für die Schulter Om_4 beobachtet wird. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Om_4 -Bande Oligomeren mit großer Kettenlänge zuzuordnen ist.

Die Lage der Q-Banden des Moleküls bleibt bei zunehmender Konzentration nahezu unverändert. Dies entspricht der Erwartung, da die Excitonkopplung zwischen den Q-Übergängen aufgrund der geringen Oszillatorstärke extrem schwach sein sollte. Abgesehen von einer leichten Verbreiterung ändert sich auch die Form der Banden nicht. Interessant ist aber, daß die Oszillatorstärke des Q-Bereiches mit zunehmender Aggregation deutlich zurückgeht. Der umgekehrte Effekt, ein Anstieg der Bandenintensität mit der Aggregation wird beim H_3 -Übergang beobachtet. Beide Effekte sind nur in der zweiten Meßreihe (Abbildung 7.22) gut zu erkennen, während sie in der Verdünnungsreihe der Abbildung 7.21 teilweise durch die auf die Adsorption zurückzuführenden Schwankungen der Konzentration überdeckt werden. Auf die Erklärung dieser Phänomene wird weiter unten eingegangen.

Die Beobachtungen, die in den konzentrationsabhängigen Meßreihen an **14** gemacht werden, ähneln den Ergebnissen für **13** (Abbildungen 7.24 und 7.25). Auf der kurzwelligen Seite der Soret-Banden des Monomers entwickeln sich bei steigender Konzentration zwei neue Banden bei etwa 28500 cm^{-1} (Om_2) und 31000 cm^{-1} (Om_3). Während die Om_3 -Bande im gesamten Meßbereich an Intensität gewinnt, wird die Om_2 -Bande zunächst stärker und bei sehr

hoher Konzentration wieder schwächer. Außerdem zeigt sich auf der langwelligen Seite der Soret-Banden des Monomers bzw. im Bereich dieser Banden selbst eine Schulter (Om_1), deren Intensität mit steigender Konzentration ebenfalls zunimmt. In Abbildung 7.26 sind einige Spektren wiedergegeben, die nach Subtraktion der Absorptionsbanden des Monomers erhalten wurden. Es ist klar zu erkennen, daß die Banden Om_2 und Om_3 bei Änderung der Konzentration ein unterschiedliches Verhalten zeigen, woraus hervorgeht, daß es sich um die Absorptionssignale unterschiedlicher Aggregate handeln muß. Auffällig ist die hypsochrome Verlagerung der beider Banden bei steigender Konzentration. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß sich unter ihnen die Absorptionssignale mehrerer Oligomere verbergen. Die Verschiebung kann dadurch begründet werden, daß sich die in der Lösung vorliegenden Aggregationsgleichgewichte bei steigender Konzentration zugunsten großer Aggregate, welche im kurzwelligen Bereich absorbieren verschoben werden. Wie bei **13** wird auch hier nur eine Excitonbande für jedes Aggregat bzw. jede Gruppe von Aggregaten beobachtet, obwohl die beiden B-Übergänge im Monomer deutlich aufgespalten sind. Angesichts der großen Halbwertsbreite von etwa 1500 cm^{-1} (Om_2) bzw. 2500 cm^{-1} (Om_3) ist es jedoch durchaus möglich, daß beide aus den B-Zuständen resultierende Excitonübergänge unter diesen Banden verborgen sind, insofern die Exciton-Verschiebung in beiden Fällen ungefähr gleich groß ist.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß sich bei steigender Konzentration zunächst das Dimer ausbildet. Dieses dürfte für die bei niedrigen Konzentrationen beobachtete Om_2 -Bande verantwortlich sein. Erst ab einer Konzentration von etwa 10^{-5} mol/l ist eine kurzwellige Verlagerung dieser Bande zu erkennen, die auf die Bildung eines größeren Oligomers hinweist. Mit dieser Zuordnung ergibt sich für das Dimer eine Exciton-Verschiebung um etwa 1600 cm^{-1} relativ zum Mittelpunkt der beiden B-Übergänge des Monomers. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem bei **13** beobachteten Excitonshift überein, was darauf hinweist, daß beide Dimere eine ähnliche Geometrie besitzen. Die Om_3 -Bande wird aufgrund ihrer starken Verschiebung von ca. 4000 cm^{-1} relativ zu den Banden des Monomers Aggregaten von großer Kettenlänge zugeordnet. Die Schulter auf der langwelligen Seite des Soret-Bereichs (OM_1) dürfte auf die langwellig verschobenen Excitonbanden des Trimers und größerer Aggregate zurückgehen.

Auch im Q-Bereich der Spektren von **14** zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten wie bei **13**. Neben einer Verbreiterung wird bei zunehmender Aggregation eine Intensitätsabnahme gefunden, während die Übergangsenergie nahezu gleich bleibt. Die elektronischen Übergänge oberhalb der B-Zustände gewinnen wiederum an Intensität. Der zuletzt genannte Effekt ist hier wesentlich stärker ausgeprägt als im Fall von **13**.

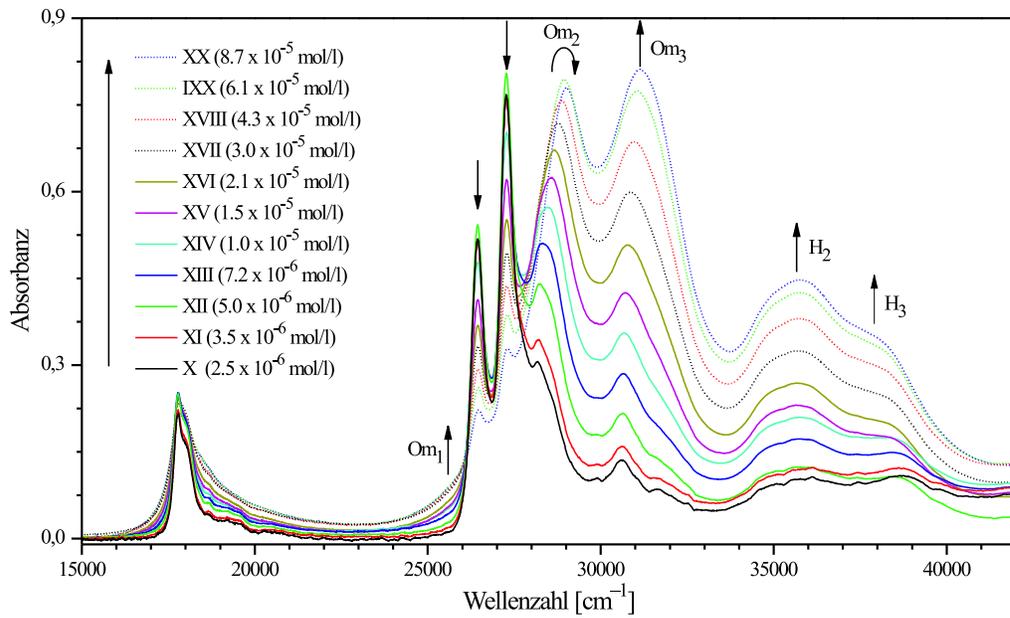


Abbildung 7.24: UV/Vis-Spektren von **14** in Wasser (0.5% TFAC) bei Konzentrationen im Bereich von $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l bis $8.7 \cdot 10^{-5}$. $T=300$ K.

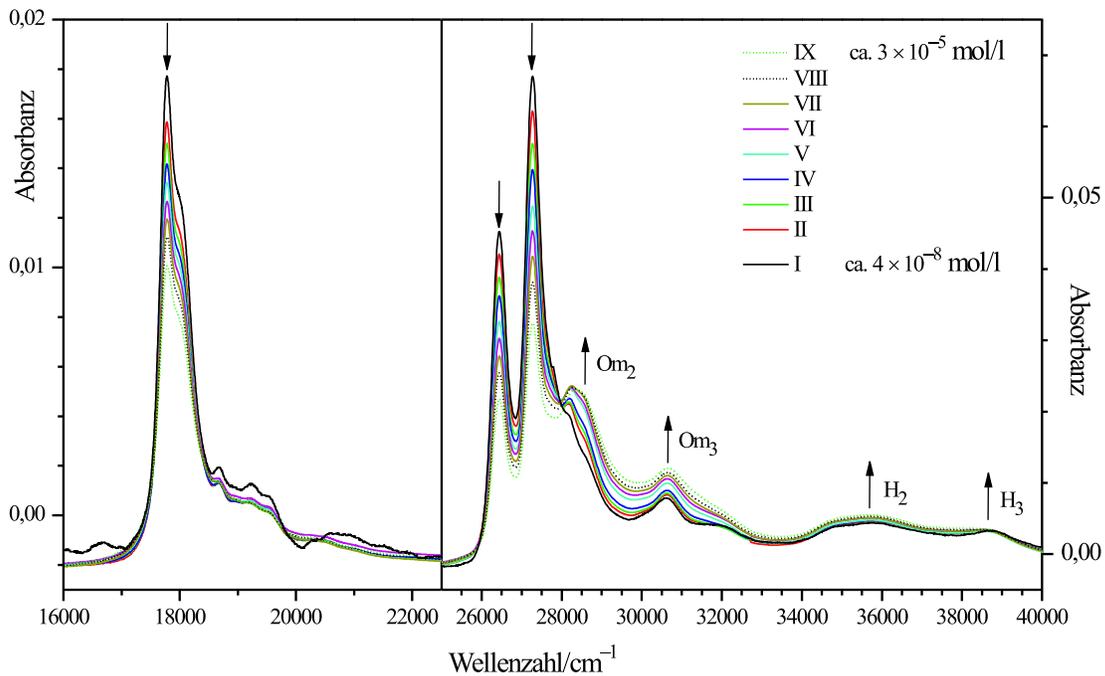


Abbildung 7.25: UV/Vis-Spektren von **14** in Wasser (0.5% TFAC) bei Konzentrationen im Bereich von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. $T=300$ K.

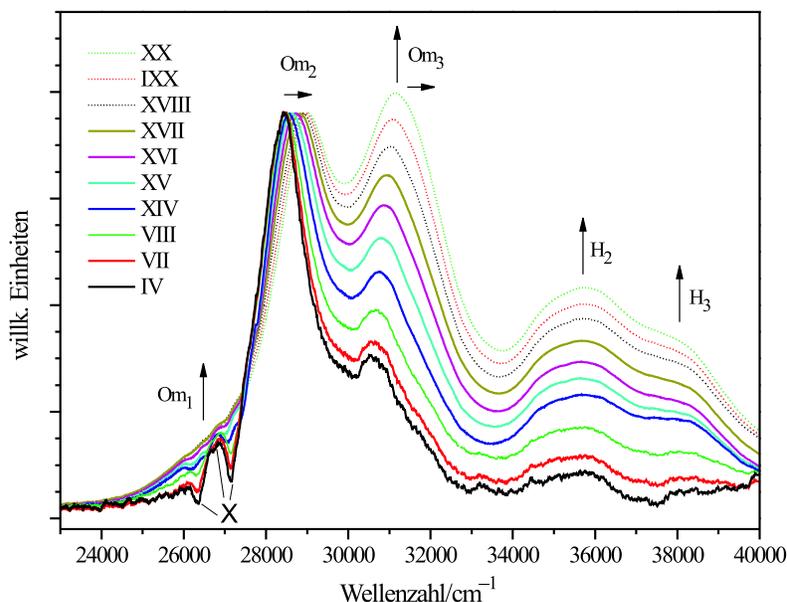


Abbildung 7.26: Soret-Bereich der UV/Vis-Spektren von **14** in Wasser (0.5% TFAC) bei unterschiedlichen Konzentrationen nach Subtraktion des Monomerspektrums. Die Spektren wurden so skaliert, daß die Intensität der ersten Oligomerbande ungefähr konstant ist. T = 300 K. X = Artefakte durch Differenzbildung.

Wie bereits erwähnt, wird die Aggregation des Tetraoxacorrols und des Tetraoxaisocorrols durch Zusatz eines anorganischen Salzes zu wäßrigen Lösungen der Verbindungen gefördert. Dieser Effekt, der auch bei anderen wasserlöslichen Porphyrinoiden beobachtet wurde [86, 307–312], läßt sich wahrscheinlich auf eine Zunahme hydrophober Wechselwirkungen bei Erhöhung der Ionenstärke der Lösung zurückführen [86]. In den Abbildungen 7.27 und 7.28 sind die Ergebnisse zweier Meßreihen wiedergegeben, bei denen die Ionenstärke einer Lösung von **13** bzw. **14** in Wasser/TFAC durch Zugabe von NaCl schrittweise erhöht wurde. Diese Messungen wurden im Rahmen einer früheren Arbeit am hiesigen Lehrstuhl durchgeführt [71, 313]. Es zeigt sich, daß die Veränderungen der Spektren bei zunehmender Ionenstärke genau denen entsprechen, die bei Erhöhung der Konzentration auftreten. Aus Abbildung 7.27 läßt sich erkennen, daß die Om₄-Bande von **13** bei hohen Salzkonzentrationen weiter anwächst, während die Intensität der Om₃-Bande nicht mehr zunimmt. Damit ist klar, daß diese beiden Banden unterschiedlichen Aggregaten zugeordnet werden müssen. Weiterhin läßt sich bei beiden Verbindungen die Intensitätsabnahme der Q-Banden und die Intensitätszunahme der Banden auf der kurzwelligen Seite der Soret-Übergänge mit zunehmender Aggregation gut beobachten.

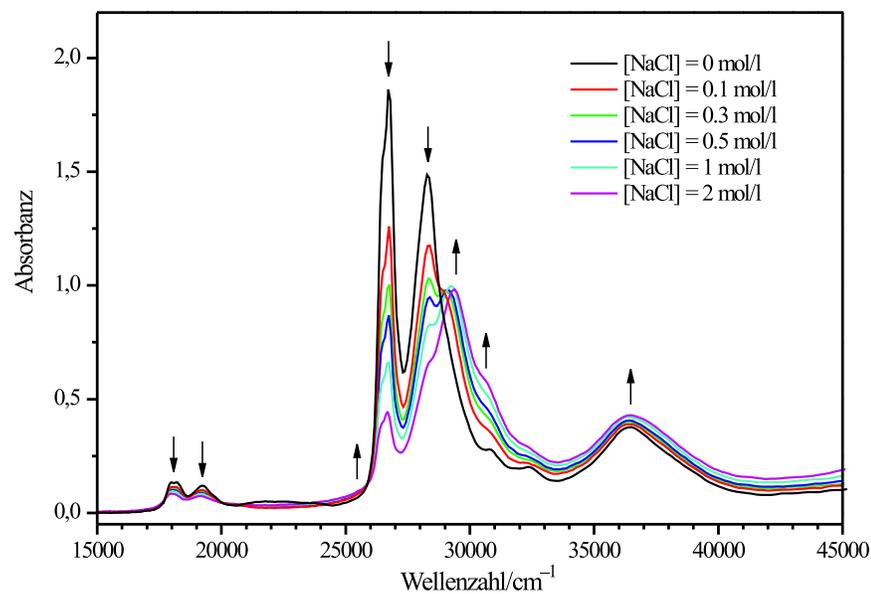


Abbildung 7.27: UV/Vis-Spektren von **13** in Wasser/TFAC bei unterschiedlichen Konzentrationen von NaCl. T = 298 K. Aus [71].

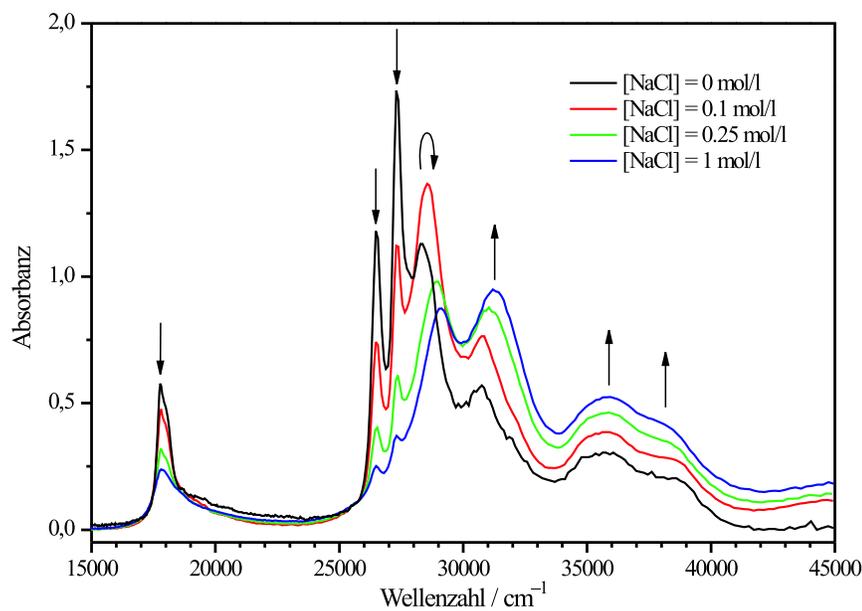
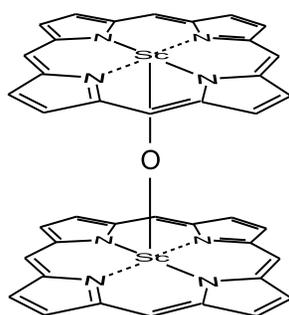


Abbildung 7.28: UV/Vis-Spektren von **14** in Wasser/TFAC bei unterschiedlichen Konzentrationen von NaCl. T = 298 K. Aus [71].

Die oben erwähnte Abnahme der Intensität der Q-Banden eines Porphyrinoids in einem Aggregat im Vergleich zum Monomer wurde bereits früher in zwei ähnlich gelagerten Fällen beobachtet. Es handelt sich dabei um die Spektren zweier Alkylderivate des μ -Oxobis[(porphinato)scandium(III)] **15**, die von *Gouterman et al.* untersucht wurden. **15** kann vom Standpunkt der Excitontheorie aus wie ein Dimer zweier D_{4h} -symmetrischer Metalloporphyrine behandelt werden. Die Autoren führten eine theoretische Analyse der Spektren unter Verwendung des Vier-Orbital-Ansatzes durch und konnten zeigen, daß die Abnahme der Intensität aus der Theorie folgt, wenn die Excitonkopplung zwischen den Q- und den B-Übergängen berücksichtigt wird. Die Theorie läßt sich leicht auf höhere Oligomere und auf Moleküle niedrigerer Symmetrie erweitern. Im folgenden wird diese verallgemeinerte Form kurz skizziert.

**15**

Ausgangspunkt der Überlegungen ist ein Aggregat C_{2v} -symmetrischer Porphyrinoid-Moleküle, wobei zur Vereinfachung angenommen wird, daß die makrozyklischen Systeme parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind (Fall a bzw. b in Abbildung 7.20). Der Formalismus läßt sich jedoch prinzipiell auch auf andere Geometrien ausdehnen. Bei der vorgegebenen Anordnung können nur Monomer-Übergänge gleicher Polarisationsrichtung (x bzw. y in Abbildung 7.20) miteinander in Wechselwirkung treten. Die Stärke der Wechselwirkungen ist durch die Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators gegeben, welche in der elektrischen Dipol-Näherung gegeben sind als (siehe Gleichung 3.118):

$$\langle \psi_k | \hat{V} | \psi_k \rangle = 2J(a, b) \cos \frac{\pi k}{N+1}, \quad (7.1)$$

mit

$$J(a, b) = \frac{\mathbf{M}(a)\mathbf{M}(b)}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} \kappa \quad (7.2)$$

Dabei stehen \mathbf{M}_a und \mathbf{M}_b für die Übergangsmomente zweier beliebiger, parallel polarisierter Übergänge der Monomere. Im folgenden wird angenommen, daß die Übergänge in x-Richtung

polarisiert sind. Im Rahmen der Vier-Orbital-Näherung sind drei verschiedene Arten der Kopplungsterme $J(a, b)$ zu berücksichtigen, welche auf die Wechselwirkung zwischen den zwei entarteten B_x - bzw. Q_x -Übergängen oder zwischen je einem B_x - und einem Q_x -Übergang benachbarter Monomere zurückgehen. Schreibt man das Übergangsmoment des Q_x -Überganges in der Form

$$\mathbf{M}(Q_x) = \alpha \mathbf{M}(B_x), \quad (7.3)$$

so ergeben sich für diese drei Kopplungsterme die Ausdrücke

$$J(B_x, B_x) = \frac{|\mathbf{M}(B_x)|^2}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} \kappa \quad (7.4)$$

$$J(Q_x, Q_x) = \frac{|\mathbf{M}(Q_x)|^2}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} \kappa = \alpha^2 J(B_x, B_x) \quad (7.5)$$

$$J(Q_x, B_x) = \frac{|\mathbf{M}(Q_x)| |\mathbf{M}(B_x)|}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} \kappa = \alpha J(B_x, B_x). \quad (7.6)$$

Die Wellenfunktionen der Q- und der B-Excitonzustände werden entsprechend Gleichungen (3.117) und (3.119) angesetzt als:

$$\bar{Q}_x^k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_m \sin \frac{\pi m k}{N+1} Q_{x,m} \quad \bar{B}_x^k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_m \sin \frac{\pi m k}{N+1} B_{x,m} \quad (7.7)$$

Da nur Wellenfunktionen mit gleichem Wert von k koppeln, kann die Hamilton-Matrix des Aggregats unter Verwendung der Abkürzung

$$V_k^x = 2J(B_x, B_x) \cos \frac{\pi k}{N+1} \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (7.8)$$

in der folgenden Form dargestellt werden:

	\bar{Q}_x^1	\bar{Q}_x^2	\dots	\bar{B}_x^1	\bar{B}_x^2	\dots	
\bar{Q}_x^1	$\epsilon_Q + \alpha^2 V_1^x$	0	\dots	αV_1^x	0	\dots	
\bar{Q}_x^2	0	$\epsilon_Q + \alpha^2 V_2^x$	\dots	0	αV_2^x	\dots	
\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	\vdots	\vdots	\ddots	
\bar{B}_x^1	αV_1^x	0	\dots	$\epsilon_B + V_1^x$	0	\dots	
\bar{B}_x^2	0	αV_2^x	\dots	0	$\epsilon_B + V_2^x$	\dots	
\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	\vdots	\vdots	\ddots	

(7.9)

Dabei stehen ϵ_Q und ϵ_B für die Anregungsenergien der Q- bzw. B-Übergänge bei einem System ohne Excitonkopplung.

Die Diagonalelemente der Matrix 7.9 geben die Übergangsenergien wieder, die erhalten werden, wenn nur die Excitonkopplung der entarteten Q-Zustände bzw. der B-Zustände untereinander berücksichtigt wird. Wird zusätzlich auch die Kopplung von einem Q-Zustand mit

einem B-Zustand in Betracht gezogen, so ergibt sich für die Wellenfunktion in erster Ordnung:

$$\Psi(\bar{Q}_x^k) = Q_x^k - \frac{\alpha V_k}{\epsilon_{B_x} - \epsilon_{Q_x} + V_k} B_x^k \quad (7.10)$$

Dabei wurde der Term $\alpha^2 V_k$, welcher wesentlich kleiner als V_k ist, vernachlässigt. Unter Verwendung dieses Ausdrucks erhält man für die Dipolstärke des intensivsten Exciton-Überganges, der aus Q_x -Bande resultiert ($k = 1$) in der Näherung erster Ordnung:

$$D(\bar{Q}_x^1) = \alpha^2 |\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{B}_x)|^2 \left(1 - \frac{V_1}{\epsilon_{B_x} - \epsilon_{Q_x} + V_1} \right) \quad (7.11)$$

$$\text{mit} \quad V_1 = 2J(\mathbf{B}_x, \mathbf{B}_x) \cos \frac{\pi}{N+1} \quad (7.12)$$

$$\text{und} \quad \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{B}_x) = \mathbf{M}(B_x) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cot \frac{\pi}{2(N+1)} \quad (7.13)$$

$\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{B}_x)$ ist das Übergangsmoment des B_x -Excitonüberganges mit $k = 1$ (siehe Gleichung 3.120).

Eine völlig gleichartige Formel gilt auch für den Q_y -Übergang. Allerdings besitzt der Faktor α im allgemeinen einen anderen Wert als im Fall des x-polarisierten Übergangs. Da V_1 bei H-Aggregaten ($J(\mathbf{B}_x, \mathbf{B}_x) > 0$) stets größer als Null ist, folgt aus Gleichung 7.11, daß die Intensität der Q-Banden bei Aggregation abnehmen sollte, wie es auch im Experiment gefunden wird. Dieser Intensitätsrückgang ist umso stärker, je größer das Aggregat ist. Die Intensitäten der B-Übergänge ändern sich dagegen in erster Näherung nicht (siehe [314]).

Das oben beschriebene Modell ist nicht auf die Q-Banden beschränkt, sondern läßt sich auch auf die Wechselwirkung der schwachen elektronischen Übergänge im kurzwelligen Bereich der Spektren (Banden H_1 bis H_3) mit den B-Übergängen anwenden. Werden alle übrigen Kopplungen vernachlässigt⁸, so ergibt sich für die Dipolstärke des Übergangs ein Ausdruck, der völlig analog zu Gleichung 7.11 ist. Da die Energiedifferenz im Nenner in diesem Fall ein negatives Vorzeichen besitzt, insofern $V_1 < \epsilon_B - \epsilon_H$ gilt, ist aber im Gegensatz zu den Q-Banden eine Vergrößerung der Dipolstärke im Aggregat zu erwarten. Dies erklärt den Anstieg der Intensität der H-Banden in den Spektren der Oligomere von **13** und **14**.

Um abschätzen zu können, ob das in Kapitel 3.5 dargestellte einfache Excitonmodell in der Lage ist, die beobachteten Verschiebungen der Soret-Banden in den Aggregaten quantitativ wiederzugeben, wurde anhand von Gleichung (3.110) die Aufspaltung für ein Dimer von **13** bzw. **14** berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die beiden Monomere deckungsgleich übereinander liegen. Für den intermolekularen Abstand wurde ein Wert von 3.5 Å angesetzt, wie er üblicherweise bei Aggregaten aromatischer Systeme beobachtet wird [315]. Unter Verwendung der Hälfte des experimentellen Wertes für die Oszillatorstärke des gesamten Soret-Bereiches ergab sich damit eine Verschiebung von 5600 cm^{-1} für **13** bzw. 4200 cm^{-1} für **14**.

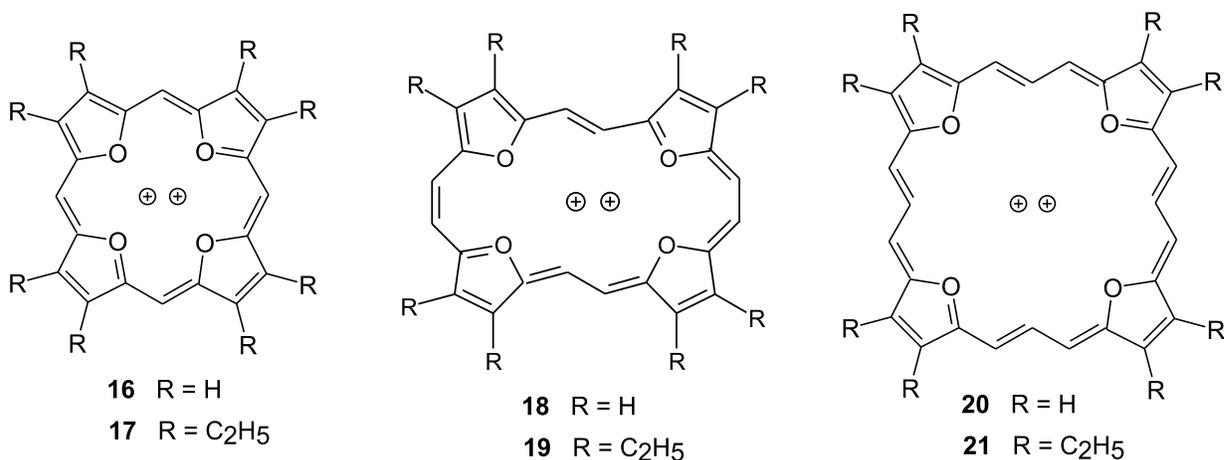
⁸Dies ist gerechtfertigt, weil alle Übergänge mit Ausnahme der B-Übergänge nur eine geringe Intensität besitzen und die Kopplungen demnach schwach sind.

Diese Werte liegen wesentlich höher als die im Experiment gefundenen Verschiebungen von etwa 1700 cm^{-1} bzw. 1600 cm^{-1} . Dies deutet möglicherweise darauf hin, daß die Annahmen bezüglich der Geometrie nicht richtig sind, d.h. daß die makrozyklischen Ringe gegeneinander verschoben sind oder daß der Abstand deutlich größer als 3.5 \AA ist. Es ist jedoch zu bedenken, daß eine ähnlich starke Überschätzung bereits in zahlreichen anderen Aggregaten und auch bei multichromophoren Molekülen beobachtet wurde [86, 314, 316–318]. Darunter befinden sich auch Systeme, deren Geometrie bekannt ist. Die wahrscheinlichste Erklärung für die starke Abweichung zwischen der berechneten Exciton-Verschiebung und den experimentellen Werten liegt in einem Versagen der Dipol-Näherung bei kleinen Molekülabständen. Von *Sanders et al.* wurde ein Vergleich der mit dem einfachen Excitonmodell und dem „distributed monopole“ Ansatz bestimmten Exciton-Verschiebung durchgeführt [242]. Als Untersuchungsobjekt diente eine Verbindung, welche sich aus zwei Metalloporphyrin-Einheiten zusammensetzt, die über Ester-Brücken in einer „face-to-face“ Geometrie gebunden sind. Die Autoren fanden, daß die Excitonkopplung durch das Dipol-Dipol-Modell drastisch überschätzt wird. Bemerkenswerterweise konnte aber in einer anderen Untersuchung an ähnlichen Verbindungen festgestellt werden, daß die in Gleichung (3.118) implizierte Beziehung zwischen den Excitonverschiebungen von Oligomeren unterschiedlicher Größe in guter Näherung gültig ist [317]. Daher erscheint es durchaus möglich, daß die oben dargestellten Schlußfolgerungen bezüglich der Zuordnung der Banden Om_3 und Om_4 , welche auf den Verschiebungen relativ zur Bande des vermuteten Dimers beruhen, richtig sind. Andere mögliche Erklärungen für die geringe Verschiebung der Soret-Banden im Experiment könnten Lösungsmittelleffekte oder auch die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Aggregate sein. Beide Effekte können zu einer Verlagerung der B-Übergänge führen, die möglicherweise der Excitonaufspaltung entgegenwirkt.

Kapitel 8

Tetraoxaporphyrine

Im Mittelpunkt des folgenden Kapitels stehen das Tetraoxa[18]porphyrin-Dikation **16** und sein nächsthöheres Homologes, das Tetraoxa[22]porphyrin-Dikation **18**. In die theoretischen Untersuchungen wird außerdem das Tetraoxa[26]porphyrin-Dikation **20** einbezogen. Alle drei Verbindungen sind in Form organischer Salze mit unterschiedlichen Anionen erhältlich. Während beim Tetraoxa[18]porphyrin-Dikation und dem Tetraoxa[22]porphyrin-Dikation sowohl die Stammsysteme **16** bzw. **18** als auch die Octaethylderivate **17** bzw. **19** synthetisiert wurden, ist das Tetraoxa[26]porphyrin-Dikation bislang nur in der alkylsubstituierten Form **21** bekannt [32, 319–323]. Für die experimentellen Untersuchungen dieses Kapitels standen **17** und **19** zur Verfügung, während in den theoretischen Studien die Stammverbindungen als Modellsysteme dienten. Die Elektronenspektren aller drei Verbindungen wurden bereits in früheren Arbeiten insbesondere im Hinblick auf den Einfluß der Molekülsymmetrie auf den Spektrenhabitus recht eingehend analysiert [71, 72]. Die folgende Darstellung beschränkt sich im wesentlichen auf neue Ergebnisse, die in der gegenwärtigen Untersuchung erhalten wurden.



8.1 Experimentelle Ergebnisse

8.1.1 Octaethyltetraoxa[18]porphyrin-Dikation

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Absorptionsspektrum von **17** (Abbildung 8.1) zeigt einen für Porphyrinoide von vierzähliger Symmetrie typischen Habitus, bestehend aus einer einzigen intensiven Soret-Bande mit einigen schwachen Schultern auf der kurzwelligen Seite und einem Q-Bandenbereich extrem geringer Intensität. Ein ganz ähnliches Spektrum wird auch bei Metallkomplexen des Porphyrins und beim Porphyrin-Dikation beobachtet [71]. Das Auftreten nur einer Soret-Bande entspricht der Erwartung für eine Verbindung von D_{4h} -Symmetrie, bei der die beiden B-Übergänge entartet sind. Der Ursprung der beiden ebenfalls entarteten Q-Übergänge kann mit der Bande bei 17060 cm^{-1} identifiziert werden, während sich die übrigen Banden des langwelligen Bereiches als zu den Q-Zuständen gehörende Schwingungsübergänge interpretieren lassen. Mittels quantenchemischer Rechnungen konnte in einer vorangegangenen Arbeit [71] gezeigt werden, daß diese Schwingungsübergänge ihre Intensität im wesentlichen durch Herzberg-Teller-Kopplung erhalten. Bei den Absorptionssignalen, die auf der kurzwelligen Seite des Soret-Bereiches auftreten, ist eine Zuordnung zu vibronische Seitenbanden der B-Zustände naheliegend.

Im Fluoreszenzspektrum der Verbindung werden intensive Banden im Bereich unterhalb 17500 cm^{-1} beobachtet, die der Emission aus den zwei Q-Niveaus zugeordnet werden können. Daneben sind jedoch auch einige schwächere Signale in der kurzwelligen Region zwischen etwa 23000 cm^{-1} und 26000 cm^{-1} sichtbar. Da die Lage dieser Signale mit der der Soret-Bande im Absorptionsspektrum übereinstimmt, erscheint es als wahrscheinlich, daß es sich um die Fluoreszenz der B-Zustände handelt. Der Nachweis, daß diese kurzwellige Fluoreszenz tatsächlich zu **17** und nicht zu einer Verunreinigung gehört, gelingt mit Hilfe von Anregungsspektren. Abbildung 8.2 (links) zeigt, daß die bei Detektion der kurzwelligen Emission erhaltenen Spektren mit denjenigen übereinstimmen, die bei Beobachtung im Bereich der langwelligen Fluoreszenz gewonnenen werden, woraus folgt, daß sich die kurzwellige Emission eindeutig der untersuchten Verbindung zuordnen läßt. Aus den gleichen Gründen wie im Fall der Tetraoxacorrole läßt sich aus den Bedingungen, unter denen die Messung durchgeführt wurde, schlußfolgern, daß es sich um eine „echte“ anormale Fluoreszenz handelt, die auf eine lange nichtradiative Lebensdauer der B-Zustände zurückgeht.

Bei einem Vergleich zwischen der kurzwelligen Fluoreszenz und dem Anregungsspektrum der Verbindung wird eine gut ausgeprägte Spiegelsymmetrie deutlich. Neben dem Maximum bei 25100 cm^{-1} sind in der Fluoreszenzkurve zwei Schultern bei 24600 cm^{-1} und 23870 cm^{-1} sichtbar (so' und so'' in Abbildung 8.2), die sich Übergängen in höher angeregte Schwingungsniveaus des Grundzustandes zuordnen lassen. Erstaunlich erscheint zunächst, daß der 0-0-Übergang in Emission eine wesentlich kleinere Linienbreite aufweist als die entsprechende Absorptionsbande. Dies kann jedoch durch den „inner filter“ Effekt (siehe Kapitel 4) erklärt werden, der

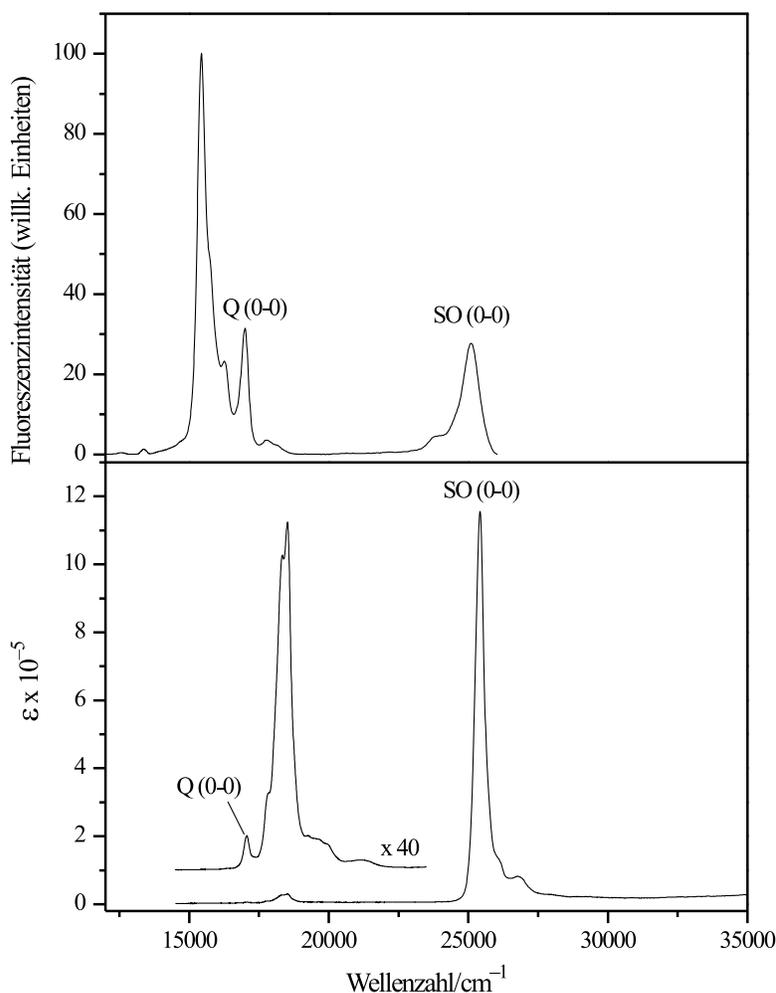


Abbildung 8.1: Absorptionsspektrum (unten) und Fluoreszenzspektrum (oben) des Octaethyl-tetraoxa[18]porphyrins **17** in H_3PO_4 bei 298 K.

den kurzwelligen Teil der Fluoreszenz stark abschwächt, so daß dieser Bereich des Spektrums quasi abgeschnitten wird.

Eine weitere Auffälligkeit des bei Raumtemperatur aufgenommenen Fluoreszenzspektrums von **17** sind die schwachen Signale, die bei etwa 17700 cm^{-1} und 18100 cm^{-1} auftreten. Aus den bei Beobachtung in diesem Wellenzahlbereich erhaltenen Anregungsspektren geht hervor, daß diese Fluoreszenzsignale **17** zuzuordnen sind. Da die Banden hypsochrom verschoben relativ zum 0-0-Übergang erscheinen, ist die einzig wahrscheinliche Erklärung in einer Emission aus thermisch populierte angeregten Schwingungsniveaus der beiden Q-Zustände zu sehen. Eine solche „heiße Fluoreszenz“ wird generell nur selten beobachtet, jedoch konnte sie in einigen Fällen eindeutig nachgewiesen werden (siehe z.B. [292]). Um das Phänomen genauer zu untersuchen wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 8.3, links). Dabei tritt klar zutage, daß bei Abkühlung der Probe die Banden bei 17700

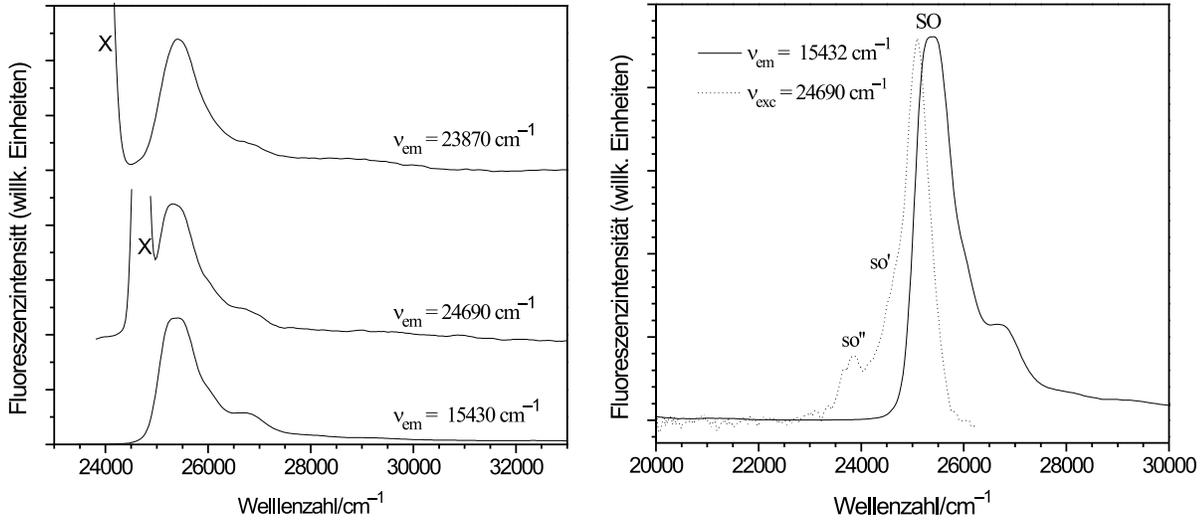


Abbildung 8.2: Links: Vergleich der Anregungsspektren der kurzwelligen Fluoreszenz und der S₁-Fluoreszenz von **17**. Rechts: Vergleich der anomalen Fluoreszenz mit dem Soret-Bereich des Anregungsspektrums. 298 K, H₃PO₄. X = Streulicht.

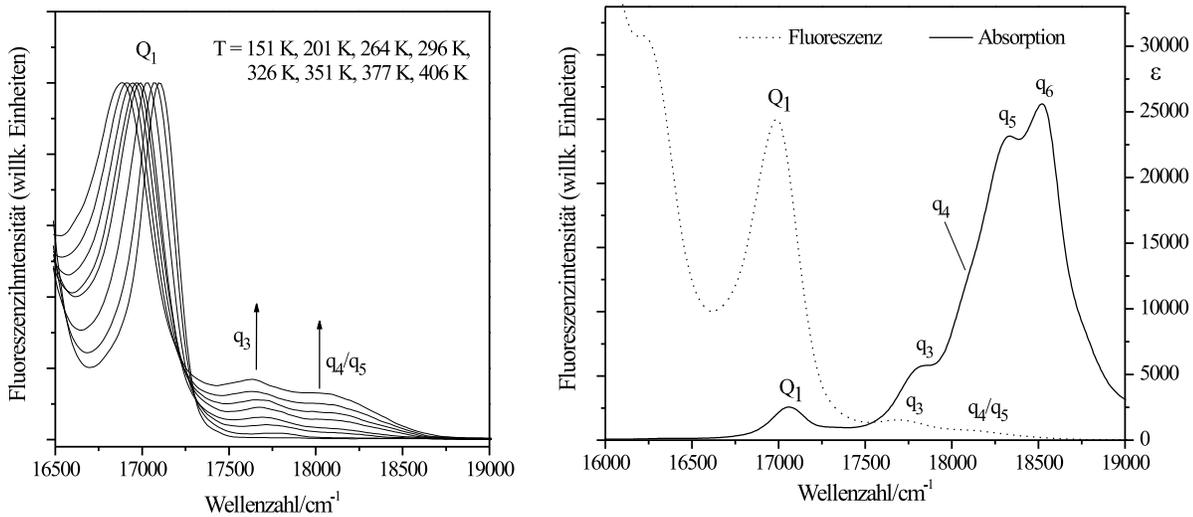


Abbildung 8.3: Links: Temperaturabhängigkeit der heißen Fluoreszenz. Rechts: Vergleich der heißen Fluoreszenzbanden mit dem Absorptionsspektrum. 298 K, H₃PO₄.

cm^{-1} und 18100 cm^{-1} relativ zum 0-0-Übergang an Intensität verlieren und schließlich ganz verschwinden, wie es aufgrund der mit der Temperatur abnehmenden Besetzungswahrscheinlichkeit angeregter Schwingungszustände für heiße Banden zu erwarten ist. Im Einklang mit der Interpretation als heiße Banden steht auch die Tatsache, daß das höherenergetische Fluoreszenzsignal bei 18100 cm^{-1} beim Abkühlen schneller aus dem Spektrum verschwindet als das energieärmere Signal bei 17700 cm^{-1} . Der Vergleich zwischen dem Fluoreszenz- und dem Absorptionsspektrum (Abbildung 8.3, rechts) macht deutlich, daß die beiden beobachteten Banden wahrscheinlich die den Absorptionsübergängen q_3 bzw. q_4 und q_5 entsprechenden Emissionsübergänge darstellen.

Da die als Lösungsmittel verwendete Phosphorsäure ein geeignetes Medium für Tieftemperaturmessungen darstellt, konnten sowohl die Absorptions- wie auch die Fluoreszenzmessungen bei einer Temperatur von 100 K wiederholt werden. Dies führte zu einer bemerkenswerten Verbesserung der spektralen Auflösung. Im Q-Bereich des Absorptionsspektrums werden neben dem 0-0-Übergang 18 vibronische Banden sichtbar. Der Vergleich mit dem Emissionsspektrum (Abbildung 8.4) zeigt eine sehr gut ausgeprägte Spiegelsymmetrie, die es erlaubt, verwandte Schwingungen des Grundzustandes und der Q-Zustände zu identifizieren. Die einzelnen Zuordnungen können der Gegenüberstellung in Tabelle 8.1 entnommen werden.

Ein interessanter Befund ergibt sich bei der Untersuchung des Soret-Bereiches des Spektrums (Abbildung 8.5): In der Tieftemperaturmessung werden im Gegensatz zum Raumtemperaturspektrum zwei Soret-Banden ähnlicher Intensität sichtbar, die um 170 cm^{-1} aufgespalten sind (SO_1 und SO_2 in Abbildung 8.5). Der gleiche Wert der Aufspaltung findet sich auch bei zwei der Schwingungsseitenbanden, nämlich so_4 und so_5 , wieder. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen ist darin zu sehen, daß das Molekül nicht vollständig D_{4h} -symmetrisch ist. Bei einer Verringerung der Symmetrie wird die Entartung der beiden B-Zustände aufgehoben, womit sich die Aufspaltung der Banden erklären läßt. Da alle bislang durchgeführten quantenchemischen Rechnungen für die Stammverbindung **16** die maximale Symmetrie vorhersagen, dürfte dieser Symmetriebruch entweder auf die Alkylsubstituenten, oder aber auf die Wechselwirkung mit der Lösungsumgebung zurückgehen. Auch für die Banden q_5 und q_6 wird eine ähnliche, allerdings schwächer ausgeprägte Aufspaltung gefunden. Möglicherweise läßt sich auch diese Aufspaltung auf die verringerte Symmetrie des Moleküls zurückführen. Die anormale Fluoreszenzbande wird bei Tieftemperatur nur unwesentlich besser aufgelöst als im Raumtemperaturspektrum (Abbildung E.1, Anhang). Eine der Absorptionsbande entsprechende Aufspaltung ist hier nicht zu erkennen.

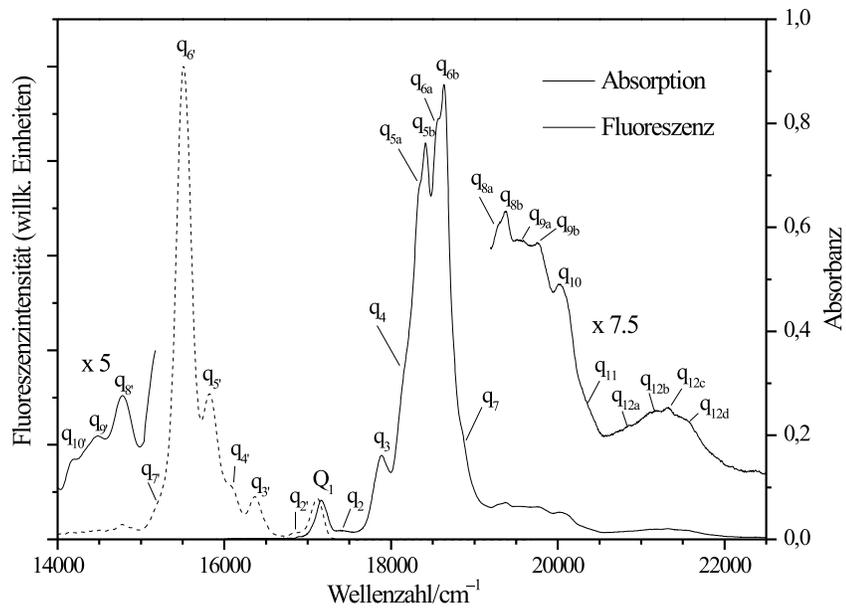


Abbildung 8.4: Vergleich der bei 100 K gewonnenen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von **17**.

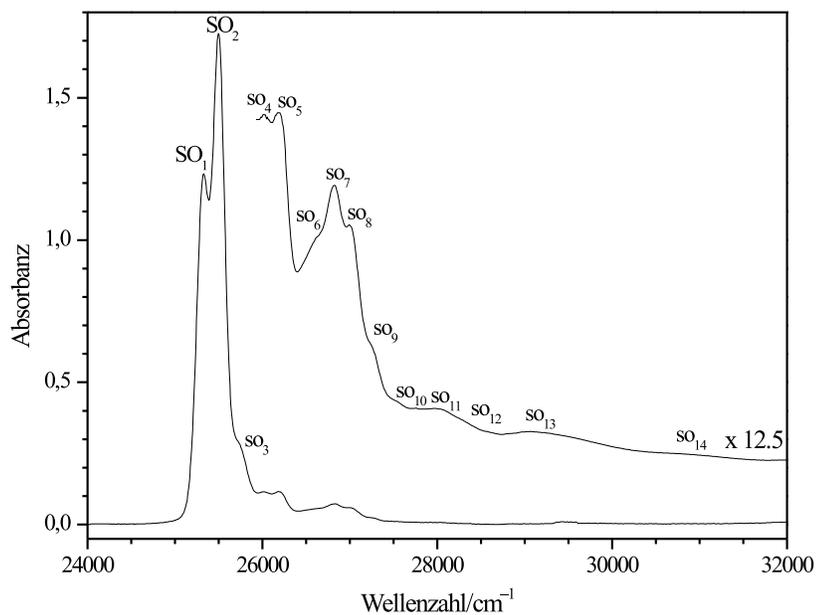


Abbildung 8.5: Soret Bereich des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums von **17**.

Tabelle 8.1: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **17** (H_3PO_4 , 100 K).

Absorptionsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q ₁	17160	Q ₁	17110
q ₂	17400	q _{2'}	16860
q ₃	17890	q _{3'}	16370
q ₄	ca. 18170 sh	q _{4'}	16060
q _{5a}	ca. 18330 sh		
q _{5b}	18410	q _{5'}	15820
q _{6a}	ca. 18560 sh		
q _{6b}	18640	q _{6'}	15520
q ₇	ca. 18870 sh	q _{7'}	ca. 15200 sh
q _{8a}	19280 sh		
q _{8b}	19370	q _{8'}	14790
q _{9a}	ca. 19550	q _{9'}	14410
q _{9b}	19760		
q ₁₀	20030	q _{10'}	14200
q ₁₁	ca. 20360 sh		
q _{12a}	ca. 20800 sh		
q _{12b}	ca. 21180 sh		
q _{12c}	21320		
q _{12d}	ca. 21550 sh		
SO ₁	25330	SO ₁	25200
SO ₂	25500		
so ₃	25720	so'	ca. 24700
so ₄	26010		
so ₅	26180		
so ₆	ca. 26630 sh	so''	23900
so ₇	26820		
so ₈	26990		
so ₉	ca. 27230 sh		
so ₁₀	ca. 27530 sh		
so ₁₁	27970		
so ₁₂	ca. 28400 sh		
so ₁₃	29100		
so ₁₄	ca. 30850 sh		

8.1.2 Octaethyltetraoxa[22]porphyrin-Dikation

Beim Übergang von **16** zum nächsthöheren Homologen **18** verringert sich die maximal mögliche Symmetrie von D_{4h} zu C_{2h} . Diese Symmetriereduktion des makrozyklischen Gerüsts manifestiert sich in eindrucksvoller Weise im Elektronenspektrum des Octaethylderivates **19** (Abbildung 8.6). Im Gegensatz zum Spektrum von **17** werden hier zwei deutlich separierte Soret-Banden unterschiedlicher Intensität beobachtet (SO_1 und SO_2 in Abbildung 8.6). Auch bei der ersten Bande des Q-Bereiches ist eine Aufspaltung in zwei Signale (Q_1 und Q_2) im Ansatz zu erkennen, ein Effekt, der im Spektrum der Stammverbindung (siehe [320, 321]) deutlicher zutage tritt als bei dem hier untersuchten Derivat. Wie weiter unten dargelegt wird, können die vier mit Q_1 , Q_2 , SO_1 und SO_2 bezeichneten Absorptionssignale mit Hilfe der Polarisationspektroskopie als die Ursprünge der beiden Q- und der beiden B-Übergänge identifiziert werden. Die Banden q_3 und q_4 und die kurzwellige Schulter des Soret-Bereiches lassen sich mit großer Wahrscheinlichkeit Schwingungsübergängen der Q- bzw. B-Zustände zuordnen. Neben der Aufspaltung der elektronischen Übergänge fällt im Vergleich zum Spektrum des Tetraoxa[18]porphyrins auf, daß sich die Intensität des Q-Bereiches relativ zu den Soret-Banden in etwa verdoppelt. Ein noch deutlicherer Unterschied ergibt sich, wenn nur die 0-0-Komponenten der Q-Übergänge betrachtet werden. Offensichtlich stellt das Tetraoxa[22]porphyrin das relativ zum Bezugsannulen wesentlich stärker gestörte System dar. Da das Intensitätsverhältnis beim nächsthöheren Homologen **21** wieder zurückgeht, kann dies nicht der Vergrößerung des Perimeters zugeschrieben werden, sondern ist als eine Konsequenz der verringerten Symmetrie des Moleküls anzusehen.

Auch bei **19** zeigt das Fluoreszenzspektrum neben den langwelligen Emissionsbanden unterhalb 14000 cm^{-1} ein sehr schwaches anormales Fluoreszenzsignal bei 20960 cm^{-1} . Der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum (Abbildung 8.7 links) legt nahe, daß es sich um die Emission aus dem ersten B-Zustand von **19** handelt. Eine Bestätigung für diese Zuordnung liefert wiederum die gute Übereinstimmung des Erregerspektrums, das bei Beobachtung dieses Emissionssignals gewonnen wird, mit dem Spektrum das sich bei Detektion im Bereich der langwelligen Fluoreszenzbanden ergibt (Abbildung 8.7 rechts). Außer dem 0-0-Übergang werden in diesem Fall keine weiteren Banden beobachtet, welche der Fluoreszenz des ersten B-Zustandes zugeordnet werden könnten.

Da **19** ebenso wie **17** in Phosphorsäure löslich ist, konnten Tieftemperaturspektren der Verbindung aufgenommen und Photoselektionsmessungen durchgeführt werden. Abbildung 8.8 zeigt eine Gegenüberstellung des Fluoreszenzspektrums mit dem Q-Bereich des Absorptionsspektrums (beide Messungen bei 100 K). Das Fluoreszenzmaximum bei 13780 cm^{-1} , läßt sich eindeutig mit dem in Absorption beobachteten Q_1 -Übergang identifizieren. Aus der Anisotropie des Fluoreszenzspektrums (Abbildung 8.9) geht hervor, daß in der kurzwelligen Schulter der Q_1 -Emission ein weiteres Fluoreszenzsignal mit anderer Polarisation auftritt. Da die Lage der kurzwelligen Schulter recht genau mit der Q_2 -Bande im Absorptionsspektrum übereinstimmt, ist es naheliegend, dieses Signal als die Emission des zweiten Q-Zustandes zu inter-

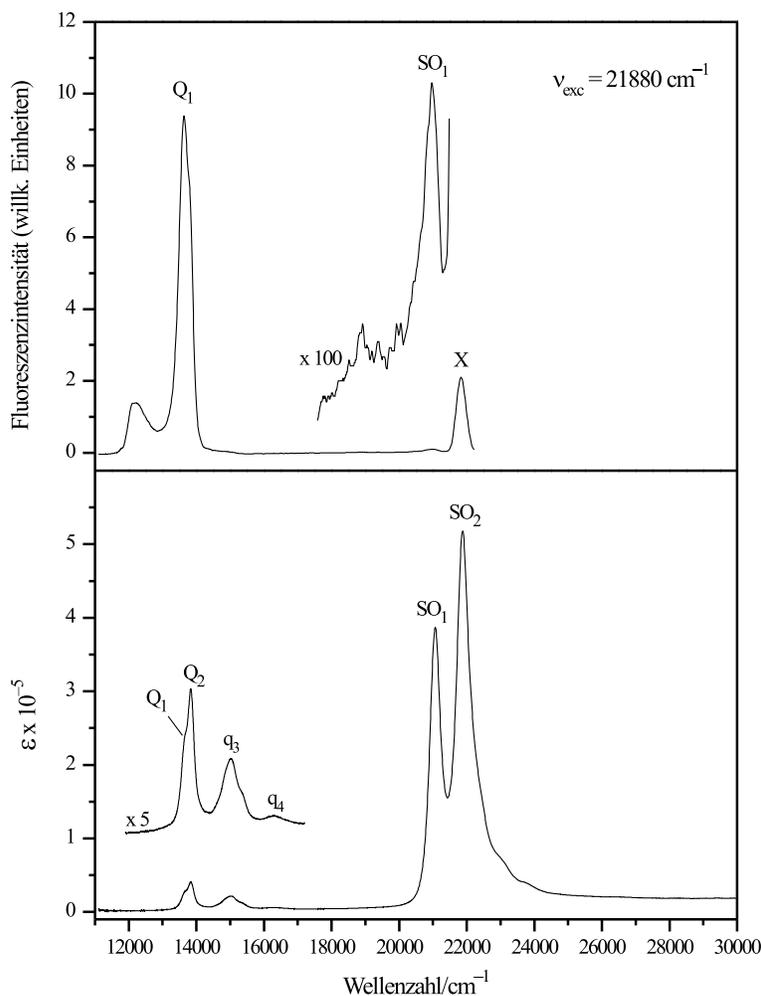


Abbildung 8.6: Absorptions und Fluoreszenzspektrum von **19** in HCOOH (298 K). X = Streulicht.

pretieren, welcher offenbar im thermischen Gleichgewicht mit dem ersten angeregten Zustand (Q_1) vorliegt. Eine Bestätigung für diese Zuordnung ergibt sich aus temperaturabhängigen Messungen, welche in Abbildung 8.10 dargestellt sind. Es ist klar zu erkennen, daß die kurzwellige Schulter der Fluoreszenz bei Erwärmung relativ zur Q_1 -Bande an Intensität gewinnt, wie es aufgrund der zunehmenden Besetzungswahrscheinlichkeit des zweiten Q-Zustandes bei steigender Temperatur zu erwarten ist.

Abgesehen von den 0-0-Komponenten der beiden elektronischen Übergänge wird bei der Gegenüberstellung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum keine besonders gut ausgeprägte Spiegelsymmetrie gefunden. Dies ist nicht überraschend, da es in Absorption zu einer Überlagerung der Schwingungsseitenbanden des Q_1 - und des Q_2 -Überganges kommen dürfte, während das Fluoreszenzspektrum bei der niedrigen Temperatur der Messung (100 K) durch die Schwingungsstruktur des Q_1 -Überganges dominiert wird. Die Tatsache, daß im langwelligen

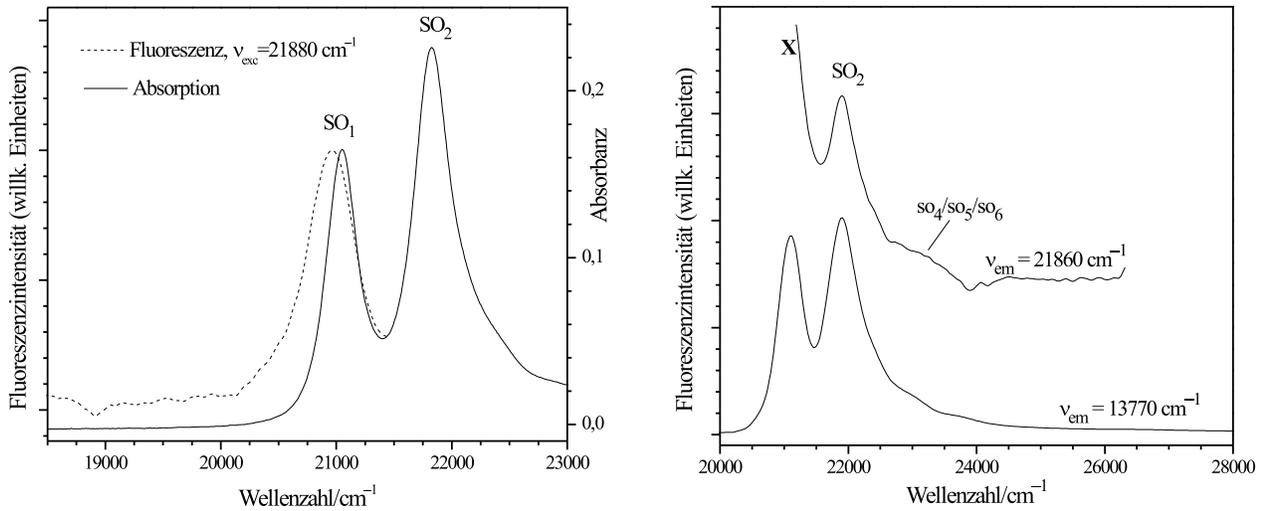


Abbildung 8.7: Links: Kurzwellige Fluoreszenz im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum. Rechts: Bei Beobachtung im Bereich der S₁- und der S₃-Fluoreszenz gewonnene Anregungsspektren. Lösungsmittel: H₃PO₄, Temperatur: 298 K. X = Streulicht.

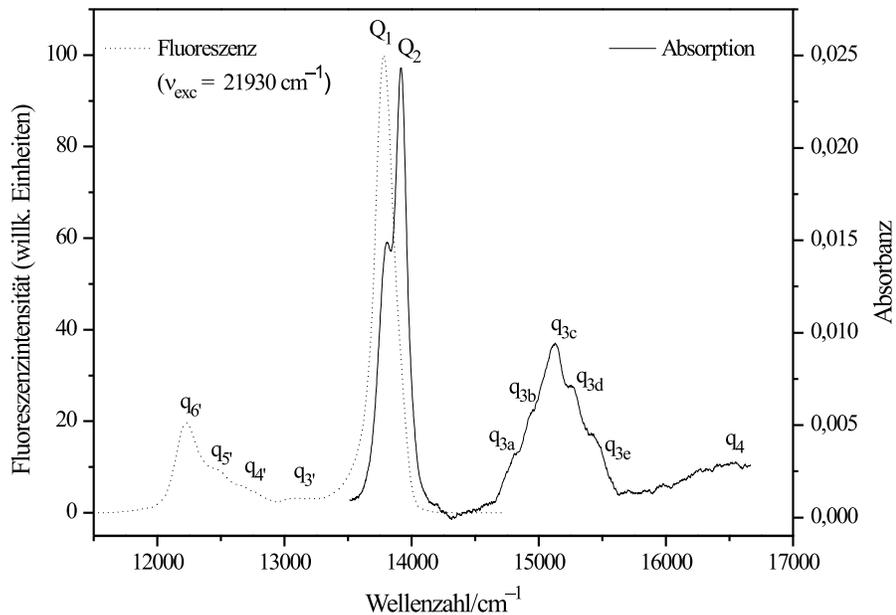


Abbildung 8.8: Vergleich zwischen der langwelligen Fluoreszenz und dem Absorptionsspektrum von **19**. Lösungsmittel: H₃PO₄, Temperatur: 100 K.

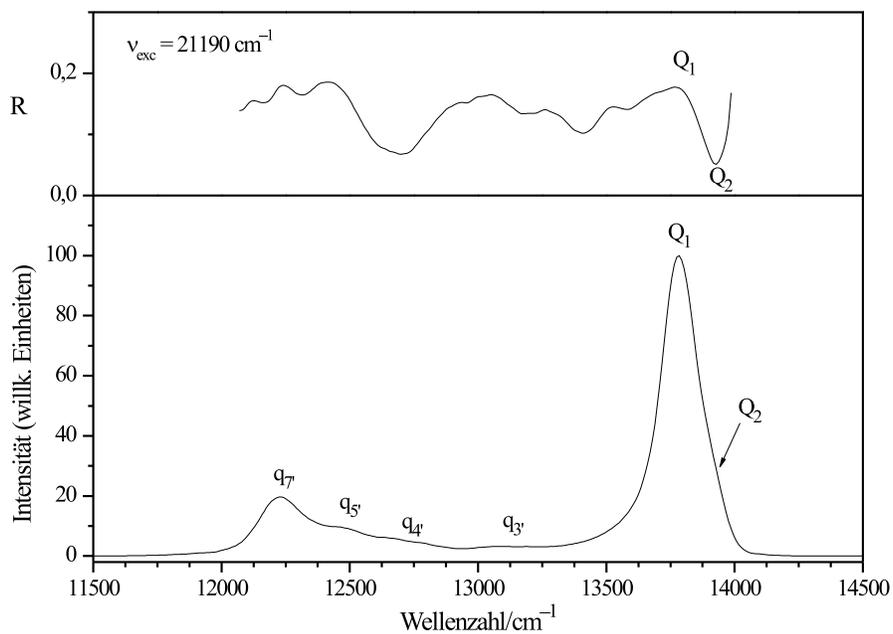


Abbildung 8.9: Anisotropie der Fluoreszenz von **19** in H_3PO_4 bei 100 K.

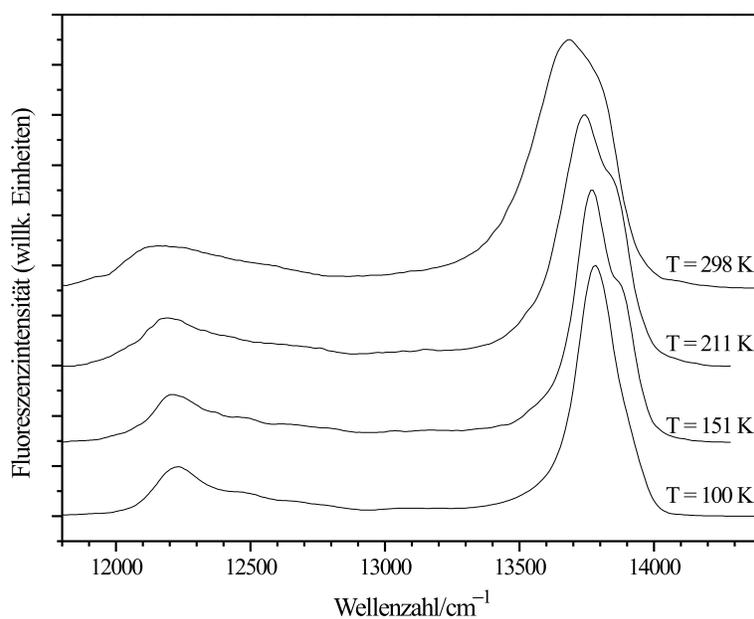


Abbildung 8.10: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **19** in H_3PO_4 .

Teil der Fluoreszenz Banden unterschiedlicher Polarisationsrichtung beobachtet werden, spricht dafür, daß die Herzberg-Teller-Kopplung für die Schwingungsübergänge des Q_1 -Zustandes von wesentlicher Bedeutung ist.

Aufgrund von Problemen mit dem Streulicht war eine vollständige polarisationsspektroskopische Untersuchung des langwelligen Teils der Anregungsspektren nicht möglich. Aus diesem Grund werden hier nur die Ergebnisse, die für den Soret-Bereich erhalten wurden, dargestellt. Die Anisotropiekurve dieser Spektralregion ist zusammen mit dem entsprechenden Teil des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums in Abbildung 8.11 wiedergegeben. Die SO_1 - und SO_2 -Bande besitzen, wie es für die beiden B-Übergänge erwartet wird, eine unterschiedliche Polarisation. Die R-Werte beider Banden sind allerdings relativ gering. Mögliche Ursachen dafür könnten die Depolarisation der Strahlung durch die Lichtstreuung der Probe und die Überlagerung der Emissionsbanden des Q_1 - und des Q_2 -Zustandes im Bereich der Detektionswellenlänge sein. Da es sich um eine Verbindung von C_{2h} -Symmetrie handelt und somit grundsätzlich für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge alle Polarisationsrichtungen in der Molekülebene erlaubt sind, ist es aber auch möglich, daß die Übergangsmomente der beiden B-Zustände nicht vollständig parallel oder orthogonal zu dem der Q_1 -Emission ausgerichtet sind. Die mit A bezeichnete Schulter auf der langwelligen Seite des Soret-Bereiches wurde nur im Absorptionsspektrum beobachtet, während sie im Anregungsspektrum fehlt (siehe Abbildung E.2). Daher ist davon auszugehen, daß es sich um eine Verunreinigung handelt. In der kurzwelligen Schulter können in den Tieftemperaturmessungen vier Schwingungsseitenbanden mit unterschiedlicher Polarisation identifiziert werden. Wahrscheinlich kommt es in diesem Bereich zu einer Überlagerung der Schwingungsstrukturen beider B-Übergänge. Die Anregungsenergien aller in Absorption und Emission beobachteten Übergänge sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt.

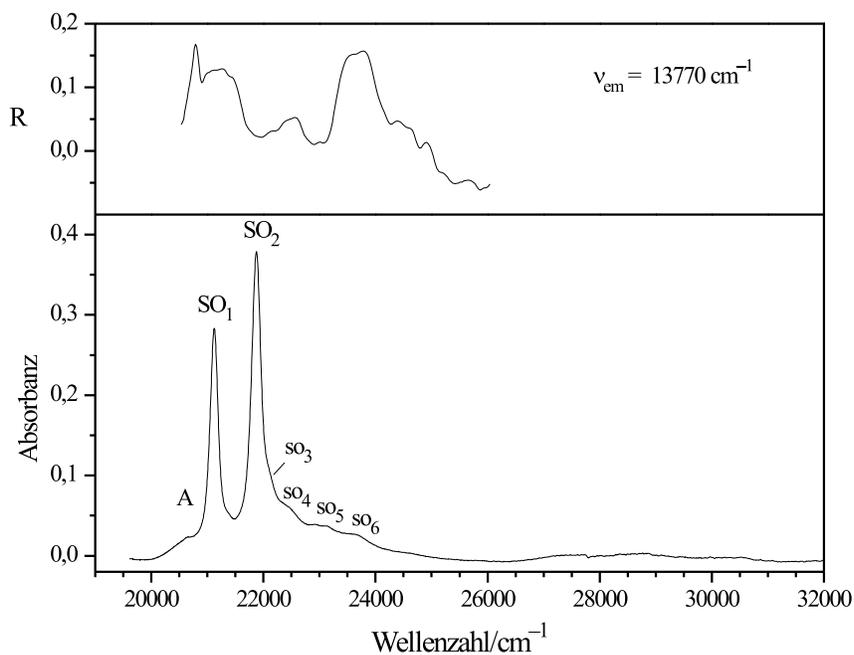


Abbildung 8.11: Anisotropie der Soret-Banden von **19** in H_3PO_4 bei 100 K.

Tabelle 8.2: Übergangsenergien der vibronischen Übergänge von **19** (H_3PO_4 , 100 K).

Absorptionsspektrum		Fluoreszenzspektrum	
Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]	Bezeichnung	Energie [cm^{-1}]
Q_1	13810	Q_1	13780
Q_2	13920	$q_{3'}$	ca. 13150
q_{3a}	ca. 14820 sh	$q_{4'}$	ca. 12700
q_{3b}	ca. 14950 sh	$q_{5'}$	ca. 12480 sh
q_{3c}	15130	$q_{6'}$	12230
q_{3d}	ca. 15260 sh		
q_{3e}	ca. 15430 sh		
q_4	ca. 16550		
A	ca. 20660 sh		
SO_1	21120	SO_1	20960
SO_2	21880		
so_3	ca. 22100 sh		
so_4	ca. 22350 sh		
so_5	ca. 23000 sh		
so_6	ca. 23600 sh		

8.2 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

8.2.1 Molekülstruktur

Für die Octaethyl-Derivate aller drei hier untersuchten Tetraoxaporphyrine wie auch für die unsubstituierte Verbindung **16** liegen Röntgenstrukturanalysen vor [72, 324]. Diese weisen **16** und **21** als planare Makrozyklen aus, die nahezu vollständig die ideale D_{4h} -Symmetrie erreichen. Im Gegensatz dazu zeigt die Röntgenstruktur des Octaethyltetraoxa[18]porphyrins **17** recht starke Abweichungen von der D_{4h} -Symmetrie, die sich wahrscheinlich Packungseffekten im Festkörper zuschreiben lassen [71]. Das Octaethyltetraoxa[22]porphyrin **19** besitzt im Festkörper die in der Strukturformel auf Seite 217 gezeigte *cis,trans,cis,trans*-Geometrie und ist planar sowie näherungsweise C_{2h} -symmetrisch.

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Strukturen aller drei Stammsysteme **16**, **18** und **20** auf DFT-Niveau mit B3LYP-Funktional und cc-pVTZ-Basissatz optimiert. In allen Fällen wurde eine Restriktion auf die maximal mögliche Symmetrie – D_{4h} bei **16** und **20** bzw. C_{2h} bei **18** – vorgenommen. Um festzustellen, ob diese Voraussetzungen bezüglich der Symmetrie gerechtfertigt sind, wurden die Kraftfelder aller Verbindungen unter Verwendung des etwas kleineren Basissatzes 6-31G(d,p) bestimmt¹. In keinem Fall trat eine imaginäre Frequenz auf, woraus folgt, daß die hochsymmetrischen Strukturen tatsächlich Minima der Potentialhyperfläche darstellen. Die berechneten Bindungslängen und -winkel der drei Verbindungen sind im Vergleich zu den Parametern der Röntgenstrukturen in Abbildung 8.12 dargestellt². Bei allen drei Verbindungen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment: Für die mittleren quadratischen Abweichungen der Bindungslängen und -winkel ergeben sich Werte von 0.02 Å bzw. 0.5° beim Tetraoxa[18]porphyrin, 0.008 Å bzw. 0.7° beim Tetraoxa[22]porphyrin und 0.007 Å bzw. 0.7° beim Tetraoxa[26]porphyrin. Die Bindungslängen der Furanringe zeigen in allen Fällen gemäß der Rechnungen wie auch in den Röntgenstrukturen die für Porphyrinoide typische Bindungslängenrelation $C_{\alpha}-C_{\beta} \gg C_{\beta}-C_{\beta}$. Die Bindungsparameter der Methin-Brücken von **16** entsprechen weitgehend denjenigen, die beim Aza-Analogen Porphyrin gefunden werden, während die Parameter der beiden *cis*-konfigurierten Brücken von **18** denen vergleichbar sind, die beim Porphycen auftreten.

¹Die berechneten Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten finden sich in den Tabellen E.5 bis E.7 des Anhanges.

²Die Röntgenstrukturdaten wurden entsprechend einer D_{4h} - bzw. C_{2h} -Symmetrie der Moleküle gemittelt.

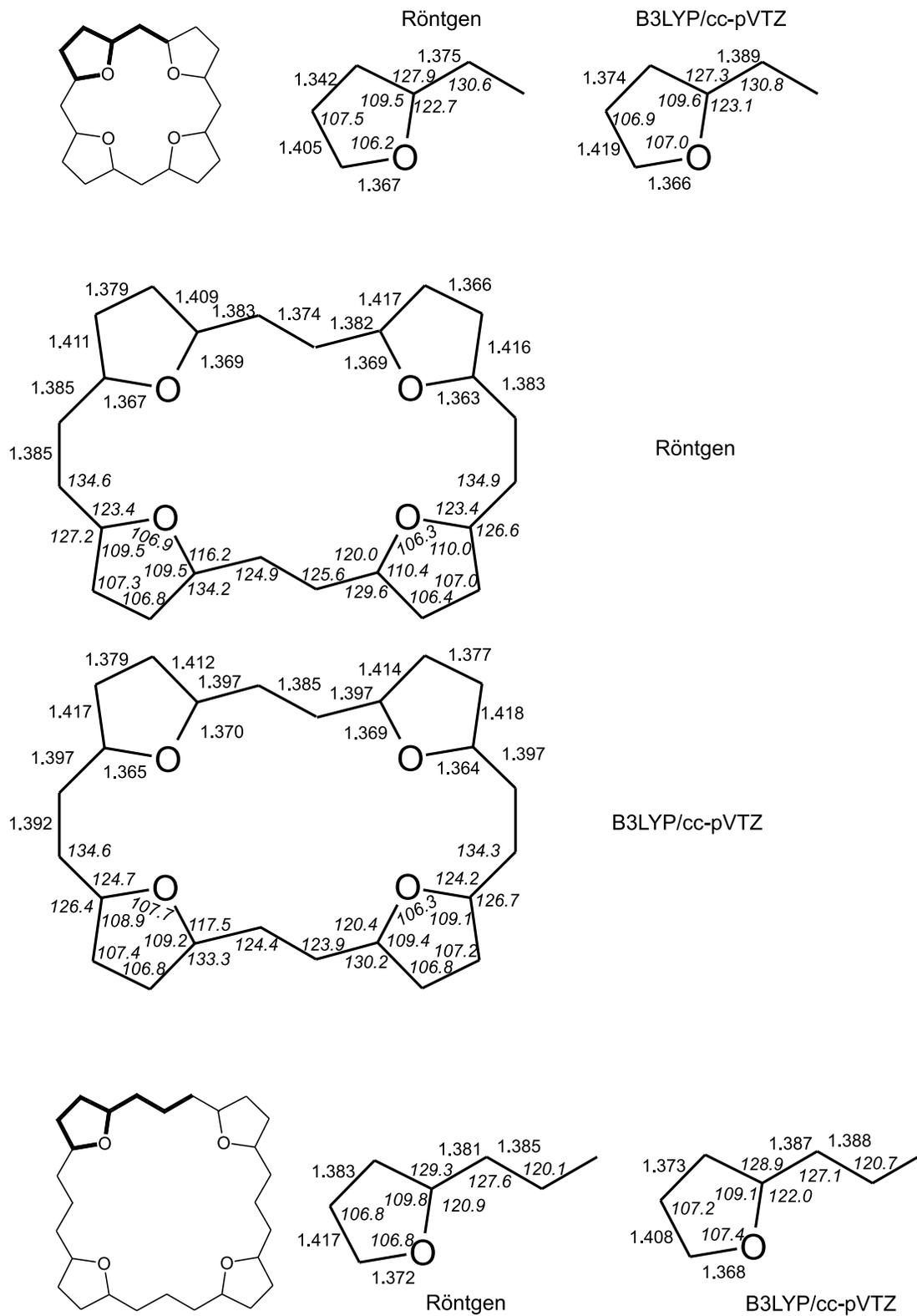


Abbildung 8.12: Berechnete Strukturen von **16**, **18** und **20** und gemittelte Röntgenstrukturdaten von **16**, **19** und **21** (alle als Bisperchlorat).

8.2.2 Elektronenspektren

Ausgehend von den oben besprochenen Molekülstrukturen wurden die Elektronenspektren der drei Tetraoxaporphyrine auf TD-DFRT- und auf INDO/S-CISD-Niveau berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind im Vergleich mit den experimentellen Spektren in den Abbildungen 8.14 bis 8.16 und den Tabellen E.1 bis E.4 des Anhanges dargestellt. Beide Verfahren geben den Spektrenhabitus der Verbindungen sehr gut wieder: Bei **16** und **20** tritt jeweils ein B-Übergang hoher Intensität und ein sehr schwacher Q-Übergang auf, wohingegen bei **18** zwei deutlich aufgespaltene B-Zustände und zwei energetisch dicht benachbarte Q-Zustände gefunden werden. Während die berechneten Anregungsenergien der Q-Übergänge maximal um 2000 cm^{-1} von den experimentellen Werten abweichen, ergeben sich bei den B-Zuständen größere Differenzen von bis zu 5000 cm^{-1} . Die nach INDO/S-CISD berechneten Werte stimmen im Gegensatz zur Situation bei den Corrol-Kationen und den Tetraoxacorrolen nicht wesentlich besser mit den experimentellen Daten überein als die TD-DFRT-Anregungsenergien. Die berechneten Oszillatorstärken der Q-Banden aller drei Verbindungen liegen wesentlich unter den experimentellen Werten, was sich darauf zurückführen läßt, daß diese Banden einen Großteil ihrer Intensität durch Herzberg-Teller-Kopplung erhalten. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt sich, wenn nur die Intensität der 0-0-Komponenten der Q-Übergänge betrachtet wird (siehe Fußnoten zu den Tabellen E.1 bis E.3). Die Intensitäten der B-Übergänge werden dagegen durch beide Rechenverfahren überschätzt, wobei die Abweichungen vom Experiment bei den TD-DFRT-Rechnungen geringer sind. Die Zunahme der Oszillatorstärke des Q-Bereiches bei **18** im Vergleich zu **16** und **20** wird durch beide quantenchemische Methoden gut reproduziert.

Abbildung 8.15 zeigt, daß die im Experiment gefundene Reihenfolge der Intensitäten der Q- und der B-Übergänge von **18** durch beide Rechenverfahren richtig reproduziert wird: Der energieärmere Übergang ist stets der schwächere. Anhand dieses Kriteriums kann eine recht klare Zuordnung der beobachteten Banden zu den berechneten Zuständen vorgenommen werden. Die Übergangsdipole des ersten Q- und des ersten B-Zustandes sind gemäß den Rechnungen näherungsweise entlang der kurzen Achse des Moleküls orientiert, während die Übergangsdipole der übrigen beiden Zustände in etwa entlang der langen Molekülachse ausgerichtet sind (siehe Abbildung 8.13). Dieses Ergebnis läßt sich gut mit den Befunden der Polarisationspektroskopie vereinbaren, gemäß derer der erste B-Übergang näherungsweise parallel und der zweite Q- sowie der zweite B-Übergang in etwa senkrecht zum emittierenden Übergang Q_1 polarisiert sind. Die Intensitätsunterschiede der beiden Q- bzw. B-Banden können auf anschauliche Art interpretiert werden: Da bei einem kurzachsig polarisierten Übergang im Vergleich zu einem langachsig polarisierten die Elektronen beim Anregungsvorgang um eine kürzere Distanz verschoben werden, ist das resultierende Übergangsdipolmoment kleiner, und der Übergang besitzt somit eine geringere Oszillatorstärke.

Wahrscheinlich können auch bei anderen Porphyrinoiden, welche eine ausgeprägte kurze

und lange Molekülachse besitzen, die beiden Q- und B-Übergänge anhand ihrer Intensitäten zugeordnet werden. Das Tetraoxa[26]porphyrin(2.4.2.4)-Dikation z. B. besitzt ein Spektrum, das abgesehen von einer langwelligen Verschiebung der Banden, weitgehend dem des kleineren Homologen **18** gleicht und sowohl im Soret-Bereich wie auch im Q-Bereich je eine schwache und eine intensive Bande erkennen läßt [36]. Es läßt sich annehmen, daß die beiden intensitätsarmen Banden entlang der kurzen und die beiden intensiven Banden in etwa parallel zur langen Molekülachse polarisiert sind. Auch das [22]Porphyrin(2.2.2.2)-Dikation, weist ein Spektrum auf, das dem der analogen Oxa-Verbindung **18** sehr ähnlich ist [325].

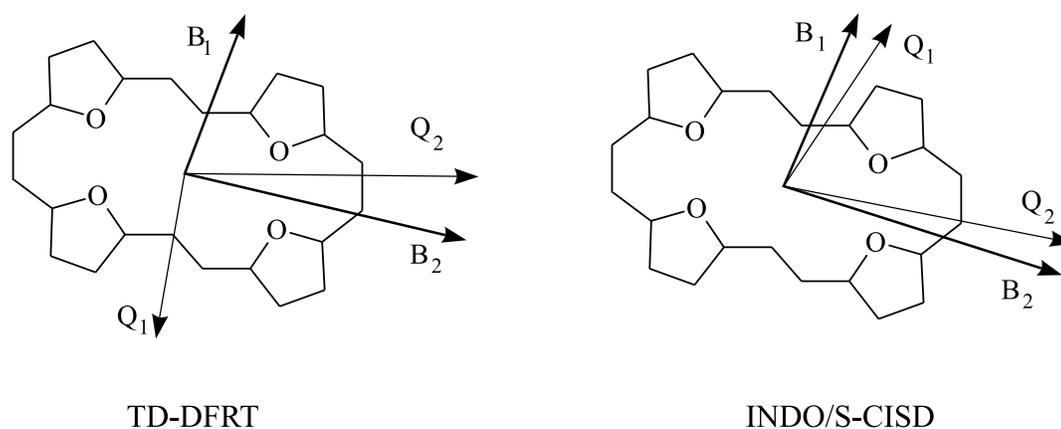


Abbildung 8.13: Lage der Übergangsmomente der Q- und B-Übergänge in **18** gemäß der TD-DFRT- und INDO/S-CISD-Rechnungen.

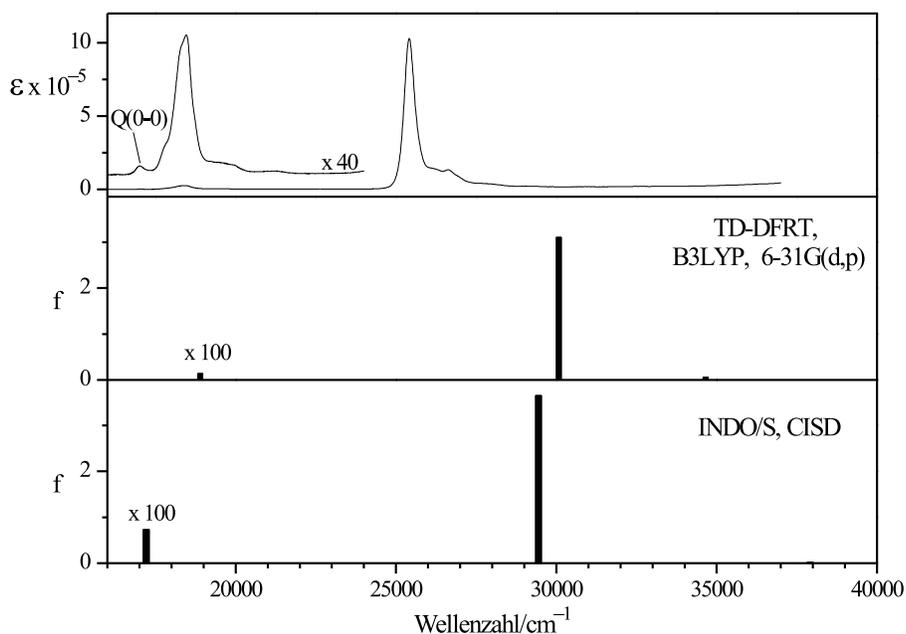


Abbildung 8.14: Vergleich der berechneten Spektren von **16** mit dem experimentellen Spektrum von **17** (HCOOH, 298 K).

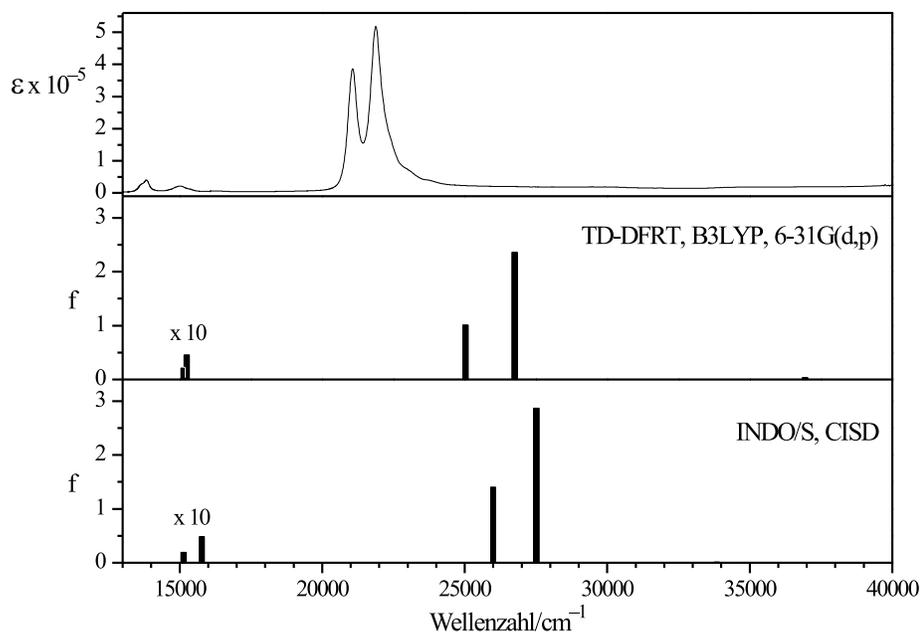


Abbildung 8.15: Vergleich der berechneten Spektren von **18** mit dem experimentellen Spektrum von **19** (HCOOH, 298 K).

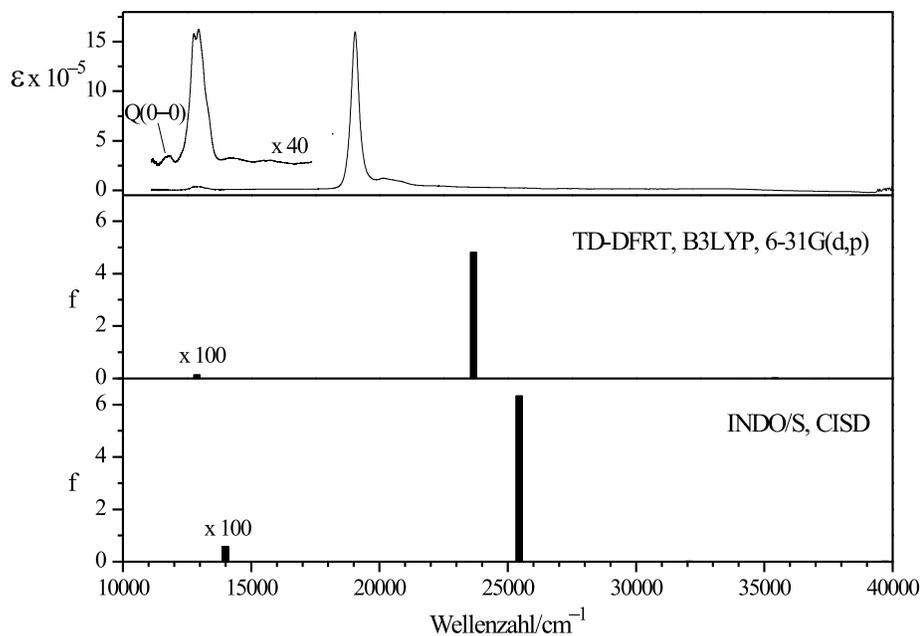


Abbildung 8.16: Vergleich der berechneten Spektren von **20** mit dem experimentellen Spektrum von **21** (HCOOH, 298 K).

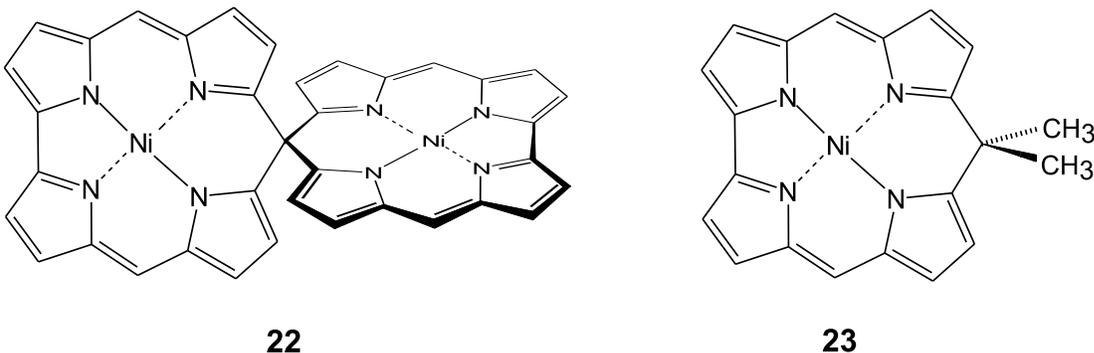
Kapitel 9

Spirokonjugation in 10,10-Spirodicorrolato-dinickel(II)

Als Spiroverbindungen werden Moleküle bezeichnet, in denen zwei zyklische Teilsysteme über ein gemeinsames tetraedrisches Zentralatom aneinander gebunden sind. Enthalten beide Ringe π -Bindungen (spiro-Polyene), so kann es zu einer direkten konjugativen Wechselwirkung zwischen den π -Systemen kommen, für die der Begriff Spirokonjugation geprägt wurde [326, 327]. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei Spiroverbindungen von D_{2d} -Symmetrie, bei denen die beiden spiroverknüpften Teilsysteme identisch sind¹. Neben der Excitonkopplung (siehe 2.5) und Through-Bond-Wechselwirkungen [329–331] stellt die Spirokonjugation einen weiteren wichtigen Mechanismus der Wechselwirkung zwischen zwei über ein Brückenatom gebundenen Chromophoren dar, dessen Einfluß in vielen Fällen elektronenspektroskopisch nachweisbar ist. Zu diesem Zweck wird üblicherweise ein Vergleich der Spektren der Spiroverbindung und einer Referenzverbindung ohne Spirokonjugation vorgenommen. Auf diese Art ließ sich in etlichen Fällen mittels Photoelektronenspektroskopie eine durch die Spirokonjugation bewirkte Aufspaltung von Molekülorbitalen direkt nachweisen [332–340]. In den UV/Vis-Absorptionsspektren werden oftmals charakteristische Verschiebungen der Bandenlagen elektronischer Übergänge beobachtet, die sich ebenfalls für einen Nachweis der konjugativen Wechselwirkung eignen [326, 341–345]. Neben diesen Auswirkungen auf die Molekülspektren wird auch ein möglicher Einfluß der Spirokonjugation auf die Struktur und die Reaktivität von Spiroverbindungen diskutiert [346–349].

Mit dem Hexadecaethylderivat des 10,10-Spirodicorrolato-dinickel(II) **22** konnte vor kurzem ein erster Vertreter der bis dahin unbekannt Klasse der Spirodiporphyrinoide synthetisiert werden [350]. Diese näherungsweise D_{2d} -symmetrische Verbindung erschien als ein interessantes Studienobjekt bezüglich eines möglichen Spiroeffektes. Da eine Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie aufgrund des zu geringen Dampfdruckes der Verbindung in diesem Fall nicht möglich schien, war die Methode der Wahl für einen Nachweis der Spirokonjugation die UV/Vis-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen auf INDO/S-

¹Bei unsymmetrischen Spiroverbindungen gibt es bislang keine klaren Hinweise darauf, daß die konjugative Wechselwirkung für die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung ist. Siehe dazu [328].



CIS-Niveau. Als Referenzverbindung für **22** stand das 10,10-Dimethylcorrolato-nickel(II) **23** in Form seines Tetraethyl-Tetramethyl-Derivates zur Verfügung, welches eigens zu diesem Zweck im Arbeitskreis von *M. Gross* (Universität Louis Pasteur, Strasbourg) erstmalig dargestellt wurde [351].

9.1 Theorie der Spirokonjugation

Die störungstheoretische Behandlung der Spirokonjugation im Rahmen der PMO-Theorie geht auf Simmons und Fukunaga zurück [326]. Sind zwei π -Systeme über ein gemeinsames tetraedrisches Atom in spiro-Geometrie gebunden (Abbildung 9.1), so kommt es zu einer Überlappung der p-Atomorbitale an den vier endständigen π -Zentren α , ω , α' und ω' , welche Austauschwechselwirkungen zwischen den beiden Teilsystemen zur Folge hat. Für das Überlappungsintegral zweier dieser paarweise senkrecht zueinander angeordneten Orbitale wird üblicherweise ein Wert gefunden, der etwa 10 % der Überlappung zweier p-Orbitale in planaren π -Systemen beträgt. Berücksichtigt man, daß in Spiroverbindungen vier solcher Wechselwirkungen auftreten, so ist mit spürbaren Auswirkungen der Spirokonjugation auf die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Elektronenspektren dieser Verbindungen zu rechnen.

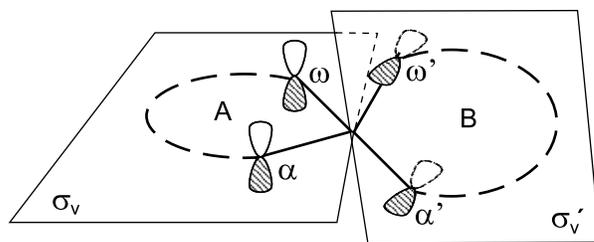


Abbildung 9.1: Die vier an der Spirokonjugation beteiligten p-Atomorbitale.

Im folgenden soll nur der für die vorliegende Untersuchung wichtige Fall einer Spiroverbindung von D_{2d} -Symmetrie, welche sich aus zwei gleichartigen C_{2v} -symmetrischen Teilsystemen zusammensetzt, betrachtet werden. Der Einfluß der Spirokonjugation auf die Molekülenergie wird im Rahmen der Störungstheorie durch einen Störoperator \hat{H}^{spiro} dargestellt. Dieser läßt sich näherungsweise als eine Summe von Einelektronenoperatoren schreiben, die die Wechselwirkung zwischen je zwei der spiro-verknüpften Zentren widerspiegeln:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^{\text{spiro}} \quad (9.1)$$

$$\hat{H}^0 = \hat{H}^A + \hat{H}^B \quad (9.2)$$

$$\hat{H}^{\text{spiro}} = \hat{H}^{\alpha\alpha'} + \hat{H}^{\alpha\omega'} + \hat{H}^{\omega\alpha'} + \hat{H}^{\omega\omega'} \quad (9.3)$$

\hat{H}^0 ist der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, welcher sich setzt aus zwei Anteilen zusammensetzt, die die Beiträge der beiden Molekülhälften A und B ohne die konjugative Wechselwirkung wiedergeben.

Die π -Molekülorbitale des ungestörten Systems entsprechen denen der beiden Teilsysteme A und B , welche als Linearkombinationen von p-Atomorbitalen geschrieben werden:

$$\varphi_i^A = \sum_m c_{mi} |\chi_m^A\rangle \quad \text{bzw.} \quad \varphi_k^B = \sum_n c_{nk} |\chi_n^B\rangle \quad (9.4)$$

Durch die konjugative Wechselwirkung wird die paarweise Entartung gleichartiger Molekülorbitale der beiden Teilsysteme aufgehoben. Um den Einfluß der Störung auf die MO-Energien zu ermitteln, genügt es in erster Näherung, nur die Wechselwirkung zwischen entarteten Orbitalen zu betrachten. Aus der Störungstheorie erster Ordnung ergeben sich die Molekülorbitale des Gesamtsystems zu:

$$\Phi_i^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_i^A + \varphi_i^B) \quad \Phi_i^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_i^A - \varphi_i^B) \quad (9.5)$$

Für die energetische Aufspaltung dieser Orbitale erhält man:

$$\begin{aligned} \delta E_i &= 2 \sum_{m,n} c_{mi} c_{ni} H_{mn}^{\text{spiro}} \\ \text{mit } H_{mn}^{\text{spiro}} &= \langle \chi_m | \hat{H}^{\text{spiro}} | \chi_n \rangle \end{aligned} \quad (9.6)$$

Im Analogie zum Hückel-Verfahren werden die Resonanzintegrale H_{mn}^{spiro} mit β' bezeichnet. Sind die Phasen der Atomorbitale wie in Abbildung 9.1 definiert, so gilt:

$$H_{mn}^{\text{spiro}} = \begin{cases} \beta' & \text{wenn } m = \alpha \text{ und } n = \alpha' \\ & \text{bzw. } m = \omega \text{ und } n = \omega' \\ -\beta' & \text{wenn } m = \alpha \text{ und } n = \omega' \\ & \text{bzw. } m = \omega \text{ und } n = \alpha' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9.7)$$

Damit erhält man aus Gleichung (9.6):

$$\delta E_i = 2 (c_{\alpha i} c_{\alpha' i} \beta' - c_{\alpha i} c_{\omega' i} \beta' - c_{\omega i} c_{\alpha' i} \beta' + c_{\omega i} c_{\omega' i} \beta') \quad (9.8)$$

Aus Symmetriegründen müssen die vier in der obigen Gleichung auftretenden LCAO-Koeffizienten den gleichen Betrag besitzen:

$$|c_{\alpha i}| = |c_{\omega i}| = |c_{\alpha' i}| = |c_{\omega' i}| = |c| \quad (9.9)$$

Entscheidend für die Frage, ob es zu einer Wechselwirkung zwischen zwei Molekülorbitalen kommt, ist die Symmetrie dieser Orbitale. Abbildung 9.2a zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten, die π -Orbitale der beiden Teilsysteme zu π -Orbitalen der Spiroverbindung zu verknüpfen. Die Spiroverbindung ist dabei in einer Newman-Projektion entlang der S_4 -Achse dargestellt. Die Molekülorbitale der Teilsysteme können anhand ihres Verhaltens unter Spiegelung an den beiden Spiegelebenen σ_v und σ'_v (siehe Abbildung 9.1) klassifiziert werden: a_2 -Orbitale der Punktgruppe C_{2v} sind antisymmetrisch bezüglich beider Ebenen, b_1 -Orbitale nur bezüglich einer der Ebenen. Aus der Abbildung ist klar zu erkennen, daß nur im Fall von a_2 -Symmetrie eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen möglich ist. Unter diesen Umständen ergeben sich in der Spiroverbindung zwei energetisch aufgespaltene Molekülorbitale, die Basis zu den irreduziblen Darstellungen a_2 und b_1 der Punktgruppe D_{2d} sind (siehe Abbildung 9.2b). Das a_2 -MO besitzt Knotenflächen zwischen den spiroverknüpften Zentren und weist somit gegenüber dem b_1 -MO eine höhere Energie auf. Orbitale der Teilsysteme von b_1 -Symmetrie werden demgegenüber durch die konjugative Wechselwirkung nicht aufgespalten und bilden in der Spiroverbindung Paare von entarteten e-symmetrischen Orbitalen.

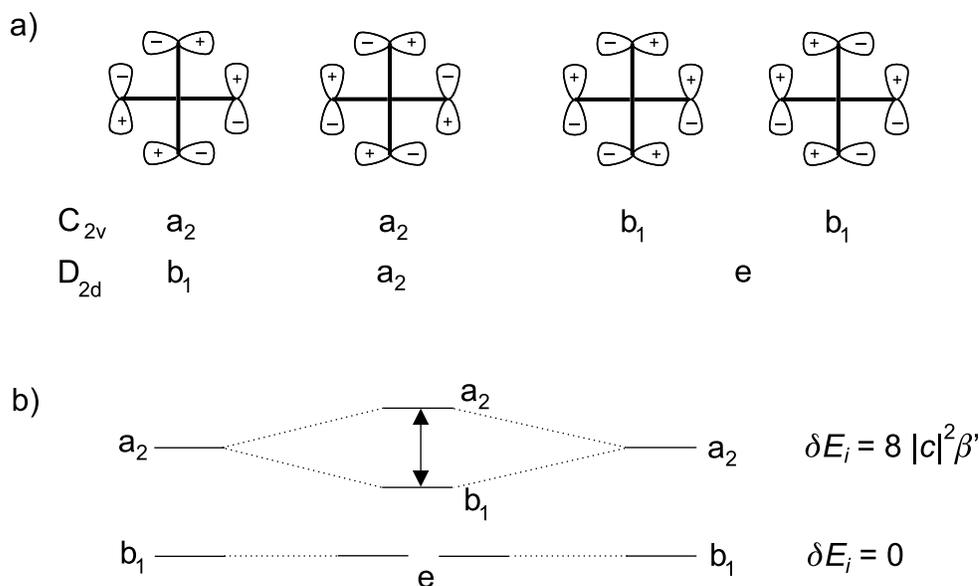
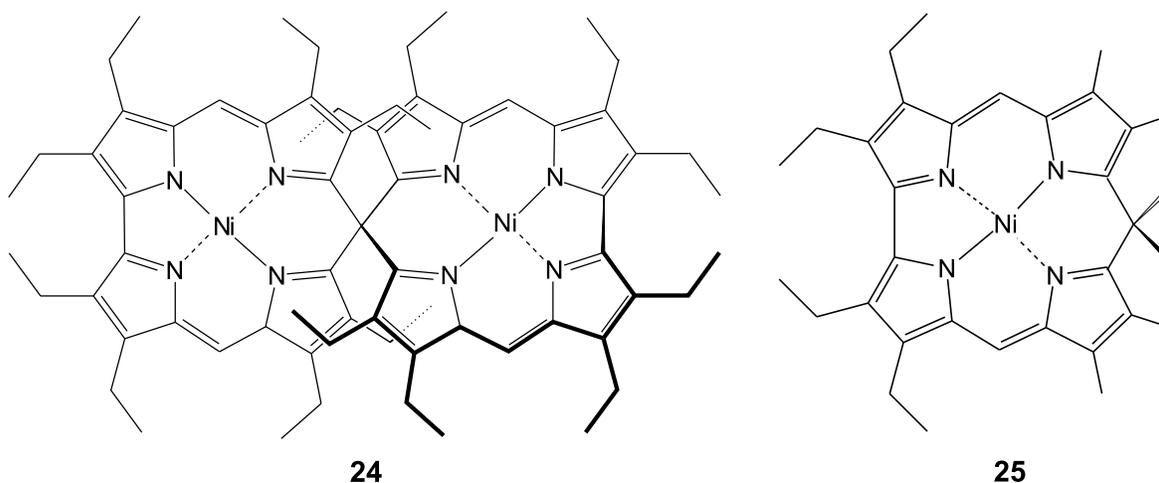


Abbildung 9.2: a) Molekülorbitale der Spiroverbindung in der Newman-Projektion. b) Aufspaltung der MOs der beiden Teilsysteme.

Anhand der obigen gruppentheoretischen Überlegungen kann eine qualitative Aussage darüber getroffen werden, ob es in der Spiroverbindung zu einer Aufspaltung entarteter Orbitale der beiden Teilsysteme kommt oder nicht. Um die Größe dieser Aufspaltung zu bestimmen, müssen aber zusätzlich der Betrag der LCAO-Koeffizienten an den endständigen C-Atomen ($|c|$) und das Resonanzintegral β' bekannt sein.

9.2 Molekülstruktur

Die Verbindung **22** ist bislang nur in Form ihres Hexadecaethyl-Derivates **24** bekannt. Bei der Suche nach einer geeigneten Referenzverbindung wurde zunächst das Octaethylderivat von **23** ins Auge gefaßt. Die Darstellung dieser Verbindung gelang jedoch bisher nicht. Da das entsprechende Tetraethyl-Tetramethyl-Derivat **25** leicht synthetisiert werden konnte [351], wurde dieses anstelle des Octaethylderivates als Bezugssubstanz herangezogen.



Für beide hier untersuchte Verbindungen, **24** und **25**, konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden [350, 351]. Die aus diesen ermittelten Bindungslängen und -winkel sind in den Abbildungen 9.3 und 9.4 wiedergegeben, wobei die Alkylsubstituenten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden. Im Vergleich mit den experimentellen Strukturen sind in den Abbildungen außerdem die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierten Geometrien der Stammsysteme **22** und **23** dargestellt. Während die Stammsysteme gemäß den quantenchemischen Rechnungen jeweils die maximal mögliche Symmetrie D_{2d} bzw. C_{2v} aufweisen, ist dies bei den substituierten Verbindungen nicht der Fall. Dies liegt einerseits daran, daß die Enden der Ethylsubstituenten aus der Ebene der Makrozyklen, an die sie gebunden sind, herausragen, wodurch zwangsläufig ein Teil der Spiegelebenen der Moleküle verschwindet. Andererseits ist bei **24** aber auch das makrozyklische Gerüst selbst nicht vollständig D_{2d} -symmetrisch. Die beiden Corrol-Subsysteme weisen eine leichte Verdrillung auf, und außerdem zeigen sich recht deutliche Unterschiede bei einigen Bindungsabständen, die im Fall von D_{2d} -Symmetrie äquivalent

sind. Höchstwahrscheinlich lassen sich beide Phänomene auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückführen. Die Tatsache, daß bei **25** ein vollständig planares und nahezu C_{2v} -symmetrisches Gerüst gefunden wird, spricht dafür, daß es sich nicht um Effekte handelt, die auf intramolekulare Wechselwirkungen in den Corrol-Subeinheiten zurückgehen.

Der Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Daten zeigt, daß die Bindungsparameter von **25** durch die Rechnung gut wiedergegeben werden. Die mittleren quadratischen Abweichungen betragen 0.011 \AA bei den Bindungslängen und 1.0° bei den Bindungswinkeln. Auch bei den Strukturdaten von **22** und **24** sind die mittleren quadratischen Abweichungen mit 0.013 \AA bzw. 1.2° relativ gering. Bei einzelnen Bindungslängen und -winkeln zeigen sich jedoch recht deutliche Unterschiede zwischen Experiment und Theorie. Insbesondere läßt sich in der Röntgenstruktur eine Bindungslängenalternanz in den Methinbrücken erkennen, die sich in der DFT-Struktur nicht wiederfindet. Außerdem werden die Bindungslängen des äußeren Perimeters mit Ausnahme der $C_{\text{spiro}}-C_\alpha$ -Bindungen durch die Rechnung generell etwas überschätzt. Als wahrscheinlichste Ursache für diese Abweichungen zwischen Theorie und Experiment lassen sich wiederum Festkörpereffekte anführen.

Ein interessanter Aspekt der Spirokonjugation ist die mögliche Beeinflussung der Bindungslängen am Spiroatom durch die Wechselwirkung der beiden π -Systeme. In enger Verbindung dazu steht die Frage, ob die konjugative Wechselwirkung einen stabilisierenden oder destabilisierenden Beitrag zur Gesamtenergie des Systems liefert. Theoretische Untersuchungen am Modellsystem Spiro[4.4]nonatetraen haben gezeigt, daß bei dieser Verbindung eine Destabilisierung eintritt [346]. In diesem Fall ist eine Vergrößerung der $C_{\text{spiro}}-C_\alpha$ -Abstände energetisch vorteilhaft, da hierdurch die Überlappung der π -Orbitale an den α -ständigen C-Atomen herabgesetzt wird. Tatsächlich konnte mittels Röntgenbeugung für das Spiro[4.4]nonatetraen im Vergleich zur Referenzverbindung Spiro[4.4]nona-1,3,7-trien eine geringfügige Vergrößerung dieser Bindungslängen nachgewiesen werden [347].

Im Fall von **25** und **24** zeigt die Analyse der Röntgenstrukturen, daß der Abstand der α -ständigen C-Atome von C-10 im Mittel 1.512 \AA respektive 1.527 \AA beträgt, was einer Aufweitung dieser Bindungen um 0.015 \AA in der Spiroverbindung entspricht. In Anbetracht der Tatsache, daß Packungseffekte offensichtlich einen wesentlichen Einfluß auf die Struktur der Verbindungen im Kristall haben, erscheint es allerdings fraglich, ob sich dieser Effekt eindeutig der Spirowechselwirkung zuschreiben läßt. Die quantenchemisch berechneten Strukturen, welche eine Vergrößerung der Bindungslängen um 0.009 \AA prognostizieren, sind hier aussagekräftiger. Bei der Interpretation ist jedoch Vorsicht angebracht, da neben dem Einfluß der $\pi-\pi$ -Wechselwirkung auch die Veränderung der Geometrie des σ -Gerüsts an der Verknüpfungsstelle der beiden Ringe zu beachten ist. Ein Vergleich der DFT-Geometrien von **23** und **22** zeigt, daß der Bindungswinkel zwischen den Substituenten an C-10 beim Einbau in die Spiroverbindung um 8.1° aufgeweitet wird. Eine solche Aufweitung sollte aufgrund der Zunahme bzw. Abnahme des s-Charakters der jeweiligen Molekülorbitale einerseits zu einer Verkürzung der Bindungen

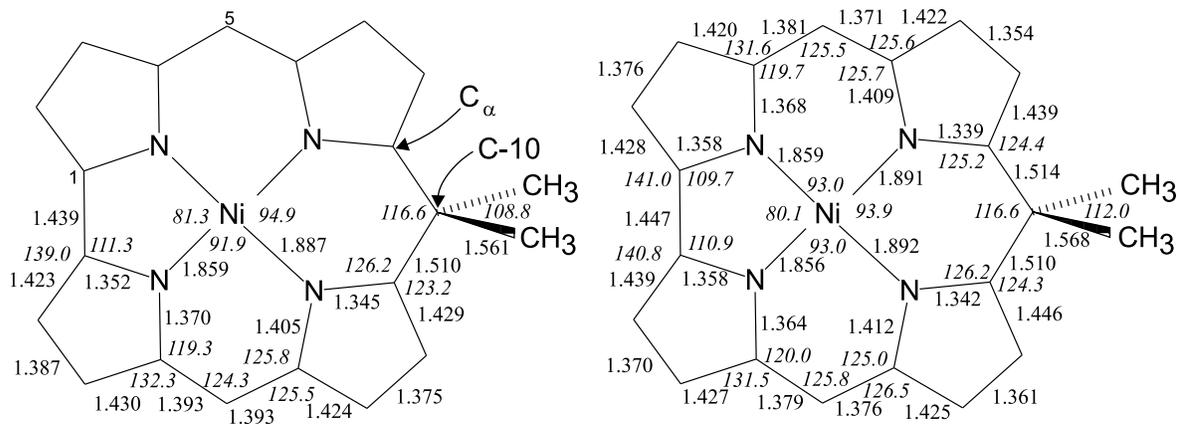


Abbildung 9.3: Links: Berechnete Struktur von **23** (B3LYP/6-31G*). Rechts: Röntgenstruktur von **25**. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel (kursiv) in Grad.

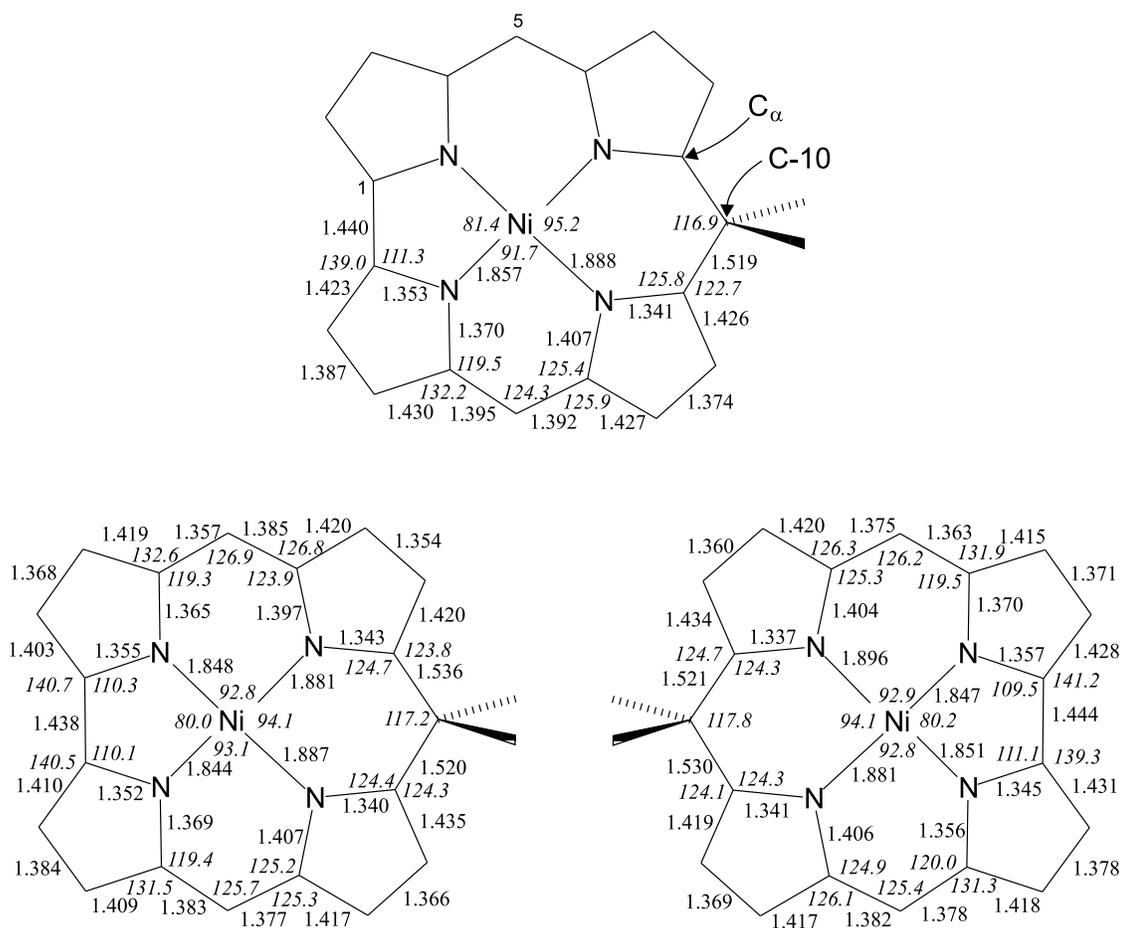


Abbildung 9.4: Oben: Berechnete Struktur von **22** (B3LYP/6-31G*). Unten: Röntgenstruktur von **24**. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel (kursiv) in Grad.

zu den Alkyl-Substituenten und andererseits zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen C-10 und C $_{\alpha}$ führen. Um den Einfluß dieser Geometrieänderung zu ermitteln, wurde eine Modellrechnung durchgeführt, bei der der Winkel zwischen den Methylsubstituenten auf den für **23** gefundenen Wert von 116.9° fixiert wurde. Dies führte zu einer Verlängerung der Bindungen zu den α -ständigen C-Atomen um 0.006 Å. Die beobachtete Zunahme dieser Bindungslängen in der Spiroverbindung läßt sich demnach größtenteils der Rehybridisierung am spiro-Zentrum zuschreiben, während der Einfluß der konjugativen Wechselwirkung offensichtlich äußerst gering ist.

9.3 Elektronenspektren

Wie weiter oben erwähnt wurde, wird die für die Stammverbindungen **22** und **23** zu erwartende D $_{2d}$ - bzw. C $_{2v}$ -Symmetrie von den im Experiment untersuchten Derivaten **24** und **25** aufgrund der Störung durch die Alkylseitenketten nicht erreicht. Da die Interpretation der Elektronenspektren wesentlich komplizierter wird, wenn man die niedrigere Symmetrie von **24** und **25** berücksichtigt, erschien es als sinnvoll, der theoretischen Analyse die unsubstituierten Verbindungen als Modellsysteme zugrunde zu legen. Die Elektronenspektren dieser Moleküle wurden mittels des INDO/S-CIS-Verfahrens auf der Grundlage der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten B3LYP/6-31G(d)-Geometrien durchgeführt. Um herauszufinden, ob die unsubstituierten Verbindungen tatsächlich geeignete Modellsysteme darstellen, d.h. ob die Vernachlässigung der Alkylgruppen gerechtfertigt ist, wurden darüberhinaus auch Rechnungen für **24** und **25** ausgehend von den jeweiligen Röntgenstrukturen vorgenommen (Abbildung F.1 und F.2, Anhang). Der Vergleich der Spektren von substituierten und unsubstituierten Verbindungen zeigt, abgesehen von einer durch die Symmetrierniedrigung bedingten Aufspaltung entarteter Übergänge bei **24**, nur geringfügige Unterschiede, so daß es als gerechtfertigt erscheint, für die theoretischen Betrachtungen die Moleküle **22** und **23** als Modelle zu verwenden.

Bevor auf die Elektronenspektren der Verbindungen eingegangen wird, ist es angebracht, zunächst die aus den INDO/S-Rechnungen resultierenden MO-Energiediagramme zu analysieren. Der für die Elektronenspektren interessante Bereich in der Nähe der Besetzungsgrenze ist in Abbildung 9.5 dargestellt. Es zeigt sich, daß das HOMO und das LUMO+1 der Referenzverbindung **23** a $_2$ -Symmetrie besitzen, während das HOMO-1 und das LUMO b $_1$ -symmetrisch sind. Wie es gemäß der Theorie der Spirokonjugation zu erwarten ist, werden die erstgenannten Molekülorbitale in der Spiroverbindung in Paare von a $_2$ - und b $_1$ -symmetrischen Orbitalen aufgespalten, wohingegen das HOMO-1 und das LUMO in ein Paar entarteter e-symmetrischer Orbitale von **22** übergehen. Die Aufspaltungsenergie des HOMO beträgt 0.9 eV, die des LUMO+1 0.8 eV.

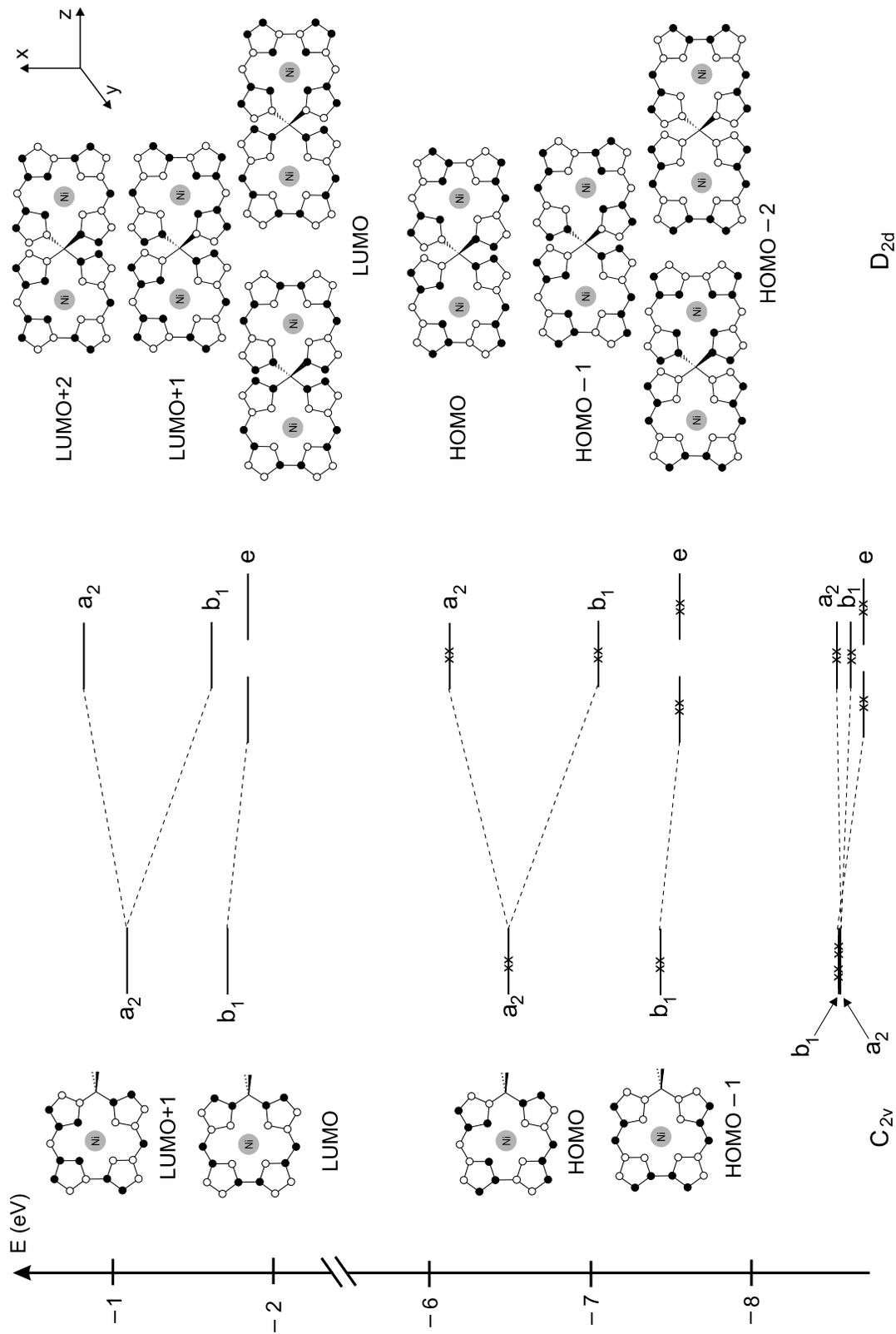


Abbildung 9.5: MO-Korrelationsdiagramm (INDO/S) für **23** und **22** im Bereich der Grenzorbitale.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden auch in Hartree-Fock-Rechnungen mit einer 6-31G(d)-Basis gefunden. Die Aufspaltungen betragen in diesem Fall 0.8 eV beim HOMO und 1.1 eV beim LUMO+1. Aufgrund der quantenchemischen Rechnungen läßt sich somit erwarten, daß die Spirokonjugation einen erheblichen Einfluß auf die MO-Energien hat, welcher sich auch in den Elektronenspektren manifestieren sollte.

Ein erster Hinweis darauf, daß die obigen theoretischen Ergebnisse – soweit sie die Aufspaltung des HOMO betreffen – korrekt sind, ergibt sich aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen, welche im Arbeitskreis von *J.-P. Gisselbrecht* (Universität Louis Pasteur, Strasbourg) durchgeführt wurden [351]. Diese Messungen zeigen, daß sich der HOMO-LUMO-Abstand in der Spiroverbindung gegenüber der Referenzverbindung verringert, wie es aufgrund der Aufspaltung des HOMO durch die Spirokonjugation zu erwarten ist.

Abbildung 9.6 gibt die UV/Vis/NIR-Spektren von **25** und **24** und die Ergebnisse der INDO/S-CIS-Rechnungen für die zugehörigen Stammsysteme **23** und **22** wieder. Die Anregungsenergien und die Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 aufgelistet. Neben den hier dargestellten, bei Raumtemperatur gewonnenen Messungen wurden auch Spektren bei 77 K in einem 3-Methylpentan-Glas aufgenommen (siehe Anhang, Abbildungen F.3 und F.4). Diese weisen eine etwas verbesserte Auflösung auf, eignen sich jedoch aufgrund der durch die Volumenkontraktion verursachten Konzentrationsänderung der untersuchten Spezies nicht zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten bzw. der Oszillatorstärken der Banden. Den weiteren Betrachtungen werden daher die Raumtemperatur-Spektren zugrundegelegt.

Es zeigt sich, daß die Struktur der Spektren beider Moleküle durch die Rechnungen generell gut wiedergegeben wird, wobei die berechneten Anregungsenergien allerdings durchgängig etwas zu hoch liegen. Für die weitere Diskussion wird anhand der Lage und der Intensität der Banden eine grobe Einteilung in drei Bereiche vorgenommen, die in Abbildung 9.6 mit den Buchstaben A, B und C markiert sind. Die Banden aller drei Teilbereiche erscheinen bei der Spiroverbindung im Vergleich zur Referenzverbindung bathochrom verschoben.

Die Banden der Region A lassen sich anhand des Vergleichs mit den theoretischen Daten eindeutig einem Übergang von B_1 -Symmetrie bei **23** bzw. E-Symmetrie bei **22** zuordnen, der in beiden Fällen durch die jeweilige HOMO→LUMO-Anregung dominiert wird. Bei den energieärmsten Absorptionsmaxima des Bereiches dürfte es sich um die 0-0-Komponenten handeln, während die übrigen Signale wahrscheinlich als Schwingungsseitenbanden dieses Zustandes zu interpretieren sind². Mit dieser Zuordnung ergibt sich für den Bandenursprung in der Spiroverbindung im Vergleich zur Referenzverbindung eine bathochrome Verschiebung von 1900 cm^{-1} , ein Wert, der gut mit der berechneten Energiedifferenz der beiden elektronischen Zustände von

²Neben dem $1 B_2$ -Übergang zeigen die Rechnungen bei **23** im Bereich zwischen etwa 15000 cm^{-1} und 19000 cm^{-1} drei weitere elektronische Übergänge mit äußerst geringer Intensität. Es ist möglich, daß einige der schwachen Signale im Spektrum auf diese Übergänge zurückzuführen sind.

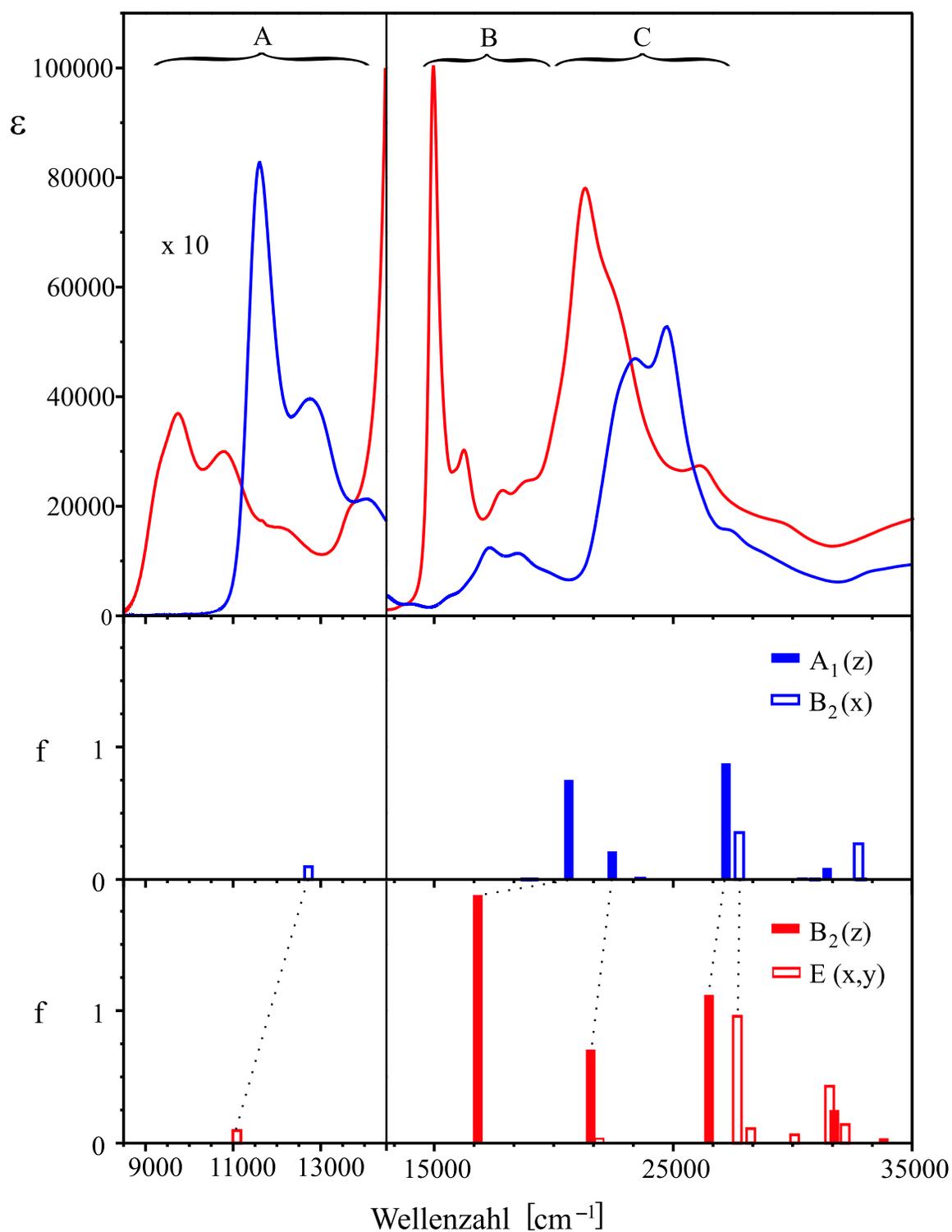


Abbildung 9.6: Oben: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von **25** (blau) und **24** (rot) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Mitte: INDO/S-CIS-Spektrum von **23**. Unten: INDO/S-CIS-Spektrum von **22**. Punktuelle Linien geben die Korrelation zwischen den Übergängen von **23** und **22** wieder.

Tabelle 9.1: Daten der INDO/S-CIS-Rechnung für **23** sowie des UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrums von **25**.

Zustand	Theorie			Experiment ^a			
	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	f		
1 B ₂	12720	0.097	HOMO → LUMO (87.3%)	11600	0.041 ^c		
2 B ₂	14920	0.000	HOMO-4 → LUMO+4 (93.3%)				
1 B ₁	18860	0.000	HOMO-3 → LUMO+4 (55.0%) HOMO-10 → LUMO+4 (31.3%)	17320	0.14 ^d		
1 A ₂	19110	0.000	HOMO-2 → LUMO+4 (56.5%) HOMO-9 → LUMO+4 (29.0%)				
2 A ₁	20630	0.752	HOMO → LUMO+1 (81.8%)				
3 A ₁	22450	0.212	HOMO-1 → LUMO (79.7%)				
2 B ₁	24190	0.012	HOMO-4 → LUMO (93.4%)				
3 B ₂	25300	0.000	HOMO-3 → LUMO (72.3%) HOMO-1 → LUMO+1 (16.3%)				
4 B ₂	25550	0.001	HOMO-11 → LUMO+4 (84.2%)				
4 A ₁	27210	0.877	HOMO-2 → LUMO (71.3%) HOMO-1 → LUMO (13.1%)				
5 B ₂	27770	0.354	HOMO-1 → LUMO+1 (52.7%) HOMO-3 → LUMO (16.5%)			24740	0.61 ^e
6 B ₂	30410	0.017	HOMO-2 → LUMO+1 (45.3%) HOMO-5 → LUMO (25.5%) HOMO-1 → LUMO+1 (18.0%)				
2 A ₂	30930	0.000	HOMO-4 → LUMO+1 (97.4%)				
5 A ₁	31440	0.087	HOMO-3 → LUMO+1 (83.1%) HOMO-7 → LUMO (11.0%)				
7 B ₂	32760	0.270	HOMO → LUMO+2 (82.8%)				
3 B ₁	32860	0.001	HOMO → LUMO+4 (94.7%)				
7 B ₂	35070	0.035	HOMO-5 → LUMO (47.6%) HOMO-2 → LUMO+1 (29.2%)				
6 A ₁	35340	0.001	HOMO → LUMO+3 (60.5%)				
8 B ₂	36230	0.286	HOMO-6 → LUMO (44.3%) HOMO → LUMO+5 (19.4%)				
7 A ₁	36290	0.0325	HOMO-5 → LUMO+1 (28.1%) HOMO → LUMO+3 (19.6%) HOMO-7 → LUMO (17.9%)				

^a in CH₂Cl₂, 298 K. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht von mehr als 10% aufgeführt. ^c

Spektralbereich von 10800 bis 14800 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 14800 bis 20700 cm⁻¹. ^e Spektralbereich von 20700 bis 27000 cm⁻¹.

Tabelle 9.2: Daten der INDO/S-CIS-Rechnung für **22** sowie der UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von **24**.

Zustand	$\tilde{\nu} [cm^{-1}]$	f	Theorie	Experiment ^a	
			wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu} [cm^{-1}]$	f
1 E	11090	0.095	HOMO → LUMO (75.7%) HOMO-1 → LUMO (13.3%)	9740	0.030 ^c
1 B ₂	16820	1.872	HOMO → LUMO+1 (86.1%)	14970	0.31 ^d
2 E	17000	0.000	HOMO-3 → LUMO+5 (24.0%) HOMO-13 → LUMO+5 (18.6%) HOMO-4 → LUMO+5 (17.1%)		
3 E	19250	0.000	HOMO-5 → LUMO+5 (40.3%) HOMO-15 → LUMO+5 (21.3%) HOMO-5 → LUMO+6 (10.4%)		
4 E	19290	0.001	HOMO-7 → LUMO+5 (49.4%) HOMO-7 → LUMO+5 (14.3%) HOMO-7 → LUMO+6 (13.6%)		
2 A ₁	21400	0.000	HOMO → LUMO+2 (44.1%) HOMO-1 → LUMO+1 (38.7%)		
2 B ₂	21550	0.706	HOMO-2 → LUMO (80.8%)	17860 ?	
5 E	21910	0.017	HOMO-1 → LUMO (52.2%) HOMO → LUMO (15.3%) HOMO-3 → LUMO (13.7%)		
3 A ₁	22500	0.000	HOMO-2 → LUMO (71.6%) HOMO-5 → LUMO (16.8%)		
6 E	22990	0.001	HOMO-16 → LUMO+5 (31.5%) HOMO-17 → LUMO+5 (24.6%)		
7 E	24730	0.001	HOMO-2 → LUMO+1 (26.8%) HOMO-3 → LUMO (26.3%) HOMO-4 → LUMO (21.0%)		
3 B ₂	26500	1.119	HOMO-5 → LUMO (78.6%)		
4 A ₁	26510	0.000	HOMO → LUMO+2 (49.0%) HOMO-1 → LUMO+1 (35.8%)	} 21320	0.85 ^e
8 E	27690	0.958	HOMO-2 → LUMO+1 (28.6%) HOMO-1 → LUMO (21.2%)		
5 A ₁	27800	0.000	HOMO-5 → LUMO (55.1%) HOMO-2 → LUMO (18.6%)		
1 A ₂	28200	0.000	HOMO-2 → LUMO (18.6%)		

^a in CH₂Cl₂, 298 K. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht von mehr als 10% aufgeführt. ^c Spektralbereich von 8400 bis 14000 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 14000 bis 27040 cm⁻¹. ^e Spektralbereich von 19200 bis 25100 cm⁻¹.

1600 cm^{-1} übereinstimmt. Die Oszillatorstärke des Bereichs A nimmt gemäß der Messung bei **24** im Vergleich zu **25** geringfügig ab, während in den Rechnungen an den unsubstituierten Verbindungen eine nahezu gleichbleibende Intensität des energieärmsten Überganges gefunden wird.

Im Bereich B zeigen sich die deutlichsten Unterschiede zwischen den Spektren der Spiroverbindung und der Referenzverbindung. Während dieser Teil des Spektrums bei **25** durch eine breite Bande mittlerer Intensität mit einem Absorptionsmaximum bei 17320 cm^{-1} eingenommen wird, beobachtet man für **24** einen scharfen Peak hoher Intensität bei 14970 cm^{-1} gefolgt von einigen schwächeren Banden. Die Rechnungen weisen in diesem Bereich zwei Zustände von A_1 -Symmetrie bei **23** bzw. B_2 -Symmetrie bei **22** auf, die sich wie in der Abbildung gezeigt korrelieren lassen. Wahrscheinlich sind bei der Referenzverbindung beide Übergänge unter der breiten Absorptionsbande verborgen, wobei die Lage des Bandenmaximums im wesentlichen durch den intensiveren $2 A_1$ -Übergang bestimmt sein dürfte. Bei der Spiroverbindung wird in der Rechnung ein etwas größerer Abstand zwischen den beiden angeregten Zuständen gefunden als bei der Referenzverbindung, was sich gut mit der Beobachtung deckt, daß die Absorptionsbanden der Region B bei **24** im Vergleich zu **25** stärker aufgespalten sind. Der scharfe Peak bei 14970 cm^{-1} läßt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dem intensiven $1 B_2$ -Übergang zuordnen, während der Ursprung des schwächeren $2 B_2$ -Überganges bei etwa 18000 cm^{-1} vermutet werden kann. Die berechnete langwellige Verschiebung des ersten Überganges korreliert mit der im Experiment beobachteten bathochromen Verlagerung des Absorptionsmaximums, allerdings ist die berechnete Energiedifferenz mit 3800 cm^{-1} im Vergleich zum experimentellen Wert von 2300 cm^{-1} deutlich zu groß. Die Zunahme der Oszillatorstärke bei **25** im Vergleich zu **24** um einen Faktor von etwa 2.5 wird durch die Rechnungen gut reproduziert. Die Absolutwerte der Oszillatorstärken werden jedoch sehr stark überschätzt, nämlich um etwa das sechs- bis siebenfache. Eine Abweichung in dieser Größenordnung ist nicht ungewöhnlich für das INDO/S-CIS-Verfahren und wurde auch früher schon bei Übergängen mittlerer bis hoher Intensität beobachtet [165]. In geringerem Maße tritt dieser Effekt auch in den Spektralbereichen A und C auf.

Im Bereich C weisen beide Spektren eine breite, intensive Bande auf, die gemäß den INDO/S-CIS-Ergebnissen durch zwei Übergänge von A_1 - und B_2 -Symmetrie (Referenzverbindung) bzw. B_2 - und E-Symmetrie (Spiroverbindung) verursacht wird. Eine genaue Zuordnung ist nicht möglich, da die beiden Übergänge zu dicht beieinander liegen, als daß man davon ausgehen könnte, daß die berechnete Reihenfolge korrekt ist. Außerdem erscheint es als fraglich, ob Rechnungen unter ausschließlicher Berücksichtigung einfach angeregter Zustände diesen relativ hochenergetischen Teil der Spektren gut reproduzieren können. Um diesen Spektralbereich näher zu analysieren, könnten polarisationsspektroskopische Untersuchungen von Nutzen sein, mit Hilfe derer die beiden elektronischen Übergänge prinzipiell unterschieden werden können. Für **24**, welches eine recht ausgeprägte lange Molekülachse besitzt, wurde eine

Messung des Lineardichroismus unter Verwendung einer gestreckten PE-Folie versucht. Dabei gelang es zwar, aus einer PE-Schmelze eine dotierte Folie herzustellen, jedoch konnte nach Streckung kein Lineardichroismus an dieser Probe beobachtet werden, was darauf schließen läßt, daß die Moleküle nicht ausgerichtet wurden. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Beobachtung besteht darin, daß die Substanz nicht durch das Polyethylen gelöst wurde, sondern in mikrokristallinen Bereichen in der Folie vorlag. Eine ähnliche Untersuchung bei **25** erschien aussichtslos, da aufgrund der nahezu kreisförmigen Gestalt des Moleküls keine Orientierung erwartet werden kann.

Zumindest für die beiden Spektralbereiche A und B erlauben die quantenchemischen Rechnungen eine recht klare Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß der Einfluß der Spirokonjugation auf das Spektrum von **24** im Vergleich zu **25** analysiert werden kann. Dabei ist zu beachten, daß Änderungen der spektroskopischen Parameter nicht allein durch diese spezielle Art der konjugativen Wechselwirkung verursacht werden können. Andere Effekte, die berücksichtigt werden müssen, sind die Excitonkopplung, der induktive Effekt am Spirozentrum sowie der Feldeffekt. Eine Through-Bond-Wechselwirkung zwischen den beiden π -Systemen kann dagegen aus Symmetriegründen bei Spiroverbindungen von D_{2d} -Symmetrie ausgeschlossen werden [331]. Um einen möglichen Einfluß des induktiven Effektes des zweiten spiroverknüpften Teilsystems auf das Elektronenspektrum der Referenzverbindung zu untersuchen, wurde eine Modellrechnung auf INDO/S-CIS-Niveau für die Verbindung 10,10-Difluorocorrol (**23** mit Fluoratomen anstelle der Methylgruppen) durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß auch mit Fluor als stark elektronegativen Liganden nur Verschiebungen der Bandenlagen von maximal 900 cm^{-1} auftreten. Der induktive Effekt, den die beiden Moleküleinheiten der Spiroverbindung aufeinander ausüben, ist sicherlich wesentlich geringer als der der Fluoratome und kann demnach die beobachteten Verschiebungen der Banden von etwa 2000 cm^{-1} nicht erklären. Der Feldeffekt sollte ebenfalls von untergeordneter Bedeutung sein, da die Ladungsverteilung in den beiden spiroverknüpften Teilsystemen weitgehend homogen ist. Neben der Spirokonjugation verbleibt somit als einziger weiterer Wechselwirkungsmechanismus von Bedeutung nur die Excitonkopplung.

Wie in Kapitel 2.5 dargelegt wurde, wird die Größe der Excitonkopplung zwischen zwei Chromophoren durch die Orientierung der beiden wechselwirkenden Übergangsmomente relativ zueinander bestimmt. Bei den $\pi-\pi^*$ -Übergängen D_{2d} -symmetrischer Spiroverbindungen sind zwei Fälle zu unterscheiden (Abbildung 9.7): Besitzen die Übergänge der Teilchromophore B_2 -Symmetrie, so sind die Übergangsmomente orthogonal zueinander orientiert, woraus folgt, daß keine Excitonwechselwirkung möglich ist. In diesem Fall läßt sich für die Spiroverbindung ein zweifach entarteter Übergang bei der gleichen Anregungsenergie wie in der Referenzverbindung und mit verdoppelter Intensität erwarten. Bei A_1 -symmetrischen Übergängen der Teilchromophore liegen die Übergangsmomente antiparallel zueinander, und es kommt zu einer symmetrischen Aufspaltung in zwei Komponenten. Der energieärmere der beiden Ex-

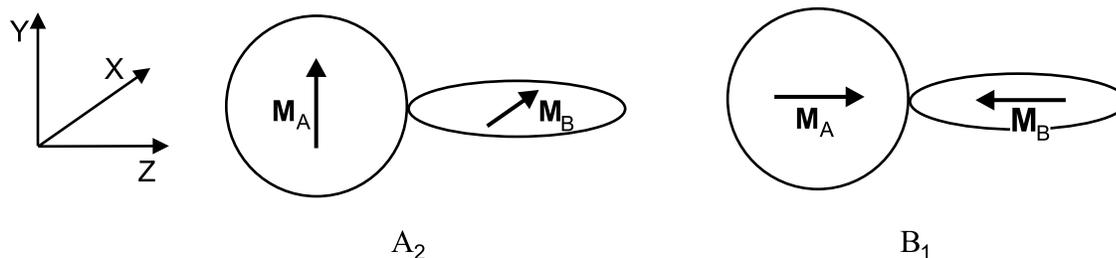


Abbildung 9.7: Mögliche Orientierungen der Übergangsmomente der C_{2v} -symmetrischen Subeinheiten in Spiroverbindungen von D_{2d} -Symmetrie.

citonübergänge besitzt im Vergleich zum entsprechenden Übergang der Teilchromophore die zweifache Intensität, während der höherenergetische verboten ist.

Da der energieärmste Übergang der Spiroverbindung B_2 -symmetrisch ist, wird er durch die Excitonkopplung nicht beeinflusst, und die beobachtete langwellige Verschiebung der Banden des Spektralbereichs A kann somit eindeutig der Spirokonjugation zugeschrieben werden. Die Verschiebung läßt sich leicht verstehen, wenn man berücksichtigt, daß dieser Übergang im wesentlichen als HOMO–LUMO-Übergang aufzufassen ist und daß sich die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO in Folge der Spirokonjugation verringert. Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Spirokonjugation für diesen Übergang ist die im Experiment beobachtete Abnahme der Intensität dieses Bereiches, welche im Gegensatz zu der ohne die konjugative Wechselwirkung erwarteten Verdopplung der Oszillatorstärke steht.

Im Bereich B der Spektren gestaltet sich die Analyse etwas schwieriger. Beide Übergänge, die den Banden dieser Region zugeordnet werden, besitzen A_1 -Symmetrie und können somit sowohl durch die Spirokonjugation als auch durch die Excitonkopplung beeinflusst werden. Um zu ermitteln, ob die beobachtete langwellige Verlagerung des Absorptionsmaximums allein durch die Excitonkopplung verursacht sein könnte, wurde die Wechselwirkungsenergie mit Hilfe der Gleichung (3.110) berechnet. Der Abstand der Übergangsdipole wurde mit der Entfernung der Schwerpunkte der beiden Corrol-Subsysteme in der Röntgenstruktur gleichgesetzt. Da dieser Abstand nicht wesentlich kleiner als der Durchmesser der Corrol-Ringe ist, erscheint die Verwendung von Gleichung (3.110), welche auf der Dipol-Näherung beruht, für eine grobe Abschätzung gerechtfertigt. Für die Oszillatorstärke wurde der im Spektrum von **25** gefundene Wert des gesamten Bereiches B verwendet. Damit ergab sich eine Excitonaufspaltung von nur 550 cm^{-1} . Dies stellt sicherlich eine obere Grenze dar, weil im Bereich B zwei Übergänge auftreten, deren Gesamtintensität für die Berechnung verwendet wurde. Somit wird klar, daß die im Experiment beobachtete Verschiebung von etwa 2400 cm^{-1} nur zu einem kleinen Teil durch die Excitonkopplung verursacht wird. Berücksichtigt man zusätzlich auch die Spirokonjugation, so wird die starke Verschiebung verständlich: Bei der Referenzverbindung wie auch bei der Spiroverbindung wird der zweite elektronische Übergang ($2 A_1$ bzw. $1 B_2$), der den Absorpti-

onsmaxima bei 17320 cm^{-1} bzw. 14970 cm^{-1} zugeordnet wurde, durch die jeweilige HOMO \rightarrow LUMO+1-Anregung dominiert. Aufgrund der Spirokonjugation wird einerseits das HOMO energetisch angehoben und andererseits das LUMO+1 abgesenkt (siehe Abbildung 9.5). Beides führt zu einer Verringerung der Übergangsenergie.

Interessant ist auch eine Betrachtung des zweiten Überganges im Bereich B (3 A_1 bzw. 2 B_2), welcher im wesentlichen als HOMO-1 \rightarrow LUMO-Anregung beschrieben werden kann. Da beide Orbitale durch die konjugative Wechselwirkung nicht beeinflußt werden, sollte eine wesentlich geringere Verschiebung als im Fall des ersten Überganges beobachtet werden. Dies wird durch die INDO/S-CIS-Rechnungen bestätigt, welche zeigen, daß der zweite Übergang der Region B in der Spiroverbindung relativ zur Referenzverbindung um lediglich etwa 900 cm^{-1} verschoben auftritt.

Auf eine Analyse des Spektralbereichs C wird verzichtet, da die Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen unklar ist.

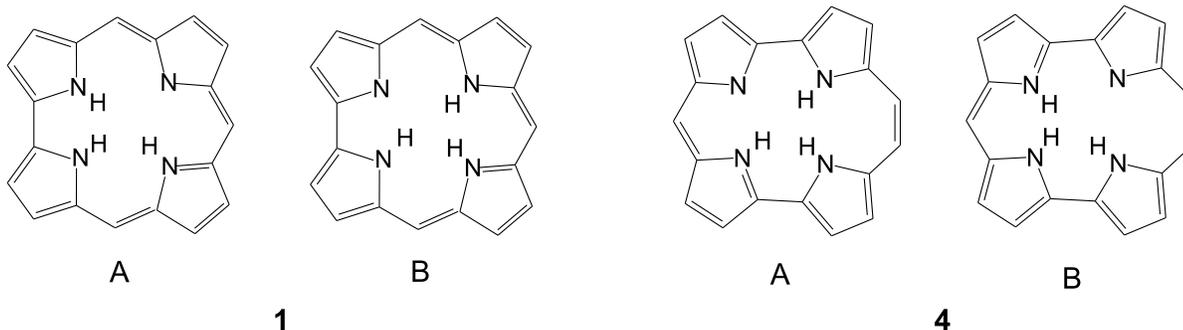
Kapitel 10

Zusammenfassung

Die Porphyrinoide stellen eine faszinierende Stoffklasse der organischen Chemie dar, die nicht zuletzt aufgrund ihrer außergewöhnlichen optischen Eigenschaften ein besonderes Interesse verdient. Die Untersuchung ihrer Elektronenspektren ist einerseits unter dem Gesichtspunkt der Grundlagenforschung, andererseits aber auch in Hinblick auf mögliche technische oder pharmazeutische Anwendungen dieser Verbindungen von wesentlicher Bedeutung. In der vorliegenden Dissertation wurde eine Reihe strukturverwandter Porphyrinoide mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, Lumineszenzspektroskopie und Polarisationspektroskopie untersucht. Zur Unterstützung und Interpretation der spektroskopischen Befunde wurden Elektronenstrukturechnungen für die Grundzustände und die angeregten Zustände der Moleküle durchgeführt.

Den ersten Schwerpunkt der Arbeit stellen Studien zur Molekülstruktur und zu den Elektronenspektren der kontrahierten Porphyrine Corrol (**1**) und Isocorrol (**4**) dar. Im Experiment wurden diese Verbindungen in Form ihres Octaethyl-Derivates bzw. des Tetra-*n*-propyl-Derivates verwendet. Mittels Photospektromessungen in glasartig erstarrten Lösungen konnte zum einen die Lage der Q- und B-Übergänge in beiden Molekülen bestimmt und zum anderen eine Abschätzung für die Winkel zwischen den zugehörigen Übergangsmomenten erhalten werden. Außerdem wurden einige Schwingungsübergänge der Q-Zustände anhand des Vergleichs zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum und aufgrund ihrer Lösungsmittelshifts zugeordnet. Aus der Polarisation der Fluoreszenz ergibt sich, daß ein Teil dieser Schwingungsseitenbanden auf Herzberg-Teller-Übergänge zurückzuführen ist.

Ein besonders interessanter Aspekt der spektroskopischen Untersuchungen an den beiden kontrahierten Porphyrinen ist die NH-Tautomerie dieser Verbindungen. Durch eine Kombination von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen konnte gezeigt werden, daß beim Isocorrol neben der Majoritätsform A, die bereits früher NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [249, 251], auch das zweite mögliche Tautomer B in geringer Menge vorliegt. Die Banden dieses Tautomers konnten sowohl in Lösungen der Verbindung als auch bei einer matrixisolierten Probe in Argon-Umgebung beobachtet werden. Während der Messungen zeigte es sich, daß die



Tautomeriereaktion einem starken Einfluß durch das Solvens unterworfen ist: In einem aprotischen Lösungsmittel wie 2-Methyl-THF ist die Tautomeriereaktion unterhalb etwa 200 K so langsam, daß die Einstellung des Gleichgewichtes im Zeitrahmen des Experimentes (ca. 30 Minuten) nicht mehr möglich ist. In ethanolischer Lösung dagegen läßt sich die Äquilibrierung der beiden Tautomere bis hinab zu einer Temperatur von etwa 100 K beobachten. Dieser Befund kann erklärt werden, wenn eine Beteiligung des Lösungsmittels Ethanol an der Tautomeriereaktion im Sinne eines solvens-katalysierten Protonentransfers angenommen wird.

Um das Phänomen näher zu untersuchen, wurden quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau zur Energetik der Reaktion für den Fall eines direkten, d.h. nicht-katalysierten Austausches des Iminoprotons und eines durch ein Alkohol-Molekül katalysierten Mechanismus vorgenommen. Die berechnete Energiedifferenz zwischen den beiden Tautomeren von 5.8 kJ/mol für das Vakuum bzw. 3.5 kJ/mol für eine ethanolische Lösung (SCRF-Rechnung) stimmt gut mit dem aus der van't Hoff-Gleichung bestimmten experimentellen Wert der Reaktionsenthalpie von 5.1 kJ/mol (in Ethanol) überein. Für die Aktivierungsenergien des direkten Protonenaustausches werden Werte von 93.5 kJ/mol bzw. 87.4 kJ/mol (Hin- bzw. Rückreaktion) gefunden. Eine Analyse der berechneten Geometrien zeigt, daß diese im Vergleich zur verwandten Verbindung Porphyrin recht hohen Energiebarrieren darauf zurückzuführen sind, daß das makrozyklische Gerüst deutlich verzerrt werden muß, um den Übergangszustand der Reaktion zu erreichen. Bei der theoretischen Untersuchung des solvens-katalysierten Reaktionsmechanismus wurden zwei unterschiedliche Reaktionspfade berücksichtigt, welche beide eine Überführung einer tautomeren Form in die andere ermöglichen, nämlich ein Protonenaustausch zwischen zwei benachbarten und zwischen zwei gegenüberliegenden Pyrrolringen. In beiden Fällen wird eine Aktivierungsenergie gefunden, die weniger als die Hälfte des Wertes für den direkten Transfer beträgt, wobei der zweite solvens-katalysierte Mechanismus energetisch etwas günstiger ist. Gemäß der quantenchemischen Rechnungen läßt sich somit bei Katalyse durch ein Alkohol-Molekül eine wesentliche Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Tautomeren erwarten, womit die experimentellen Befunde qualitativ richtig wiedergegeben werden.

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, in ähnlicher Weise wie im Fall des Isocorrols auch für das Corrol mittels der Elektronenspektroskopie einen Nachweis für die Existenz zweier Tautomere zu erbringen. In den bisherigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen

konnte gezeigt werden, daß die Form A im Überschuß vorliegen muß, jedoch ergaben sich auch hier keine Hinweise auf das Vorhandensein des zweiten Tautomers B [250]. Eine erneute Analyse der Ergebnisse temperaturabhängiger ^1H -NMR-Messungen in Kombination mit DFT-Rechnungen zur Energetik der Tautomeriereaktion führte zu dem Ergebnis, daß die Detektion von Signalen der zweiten Form vermutlich deshalb nicht möglich war, weil auch bei den tiefsten im Experiment erreichten Temperaturen ein schneller Protonentransfer stattfindet, der die beiden Tautomere ineinander überführt. Gelingt es, durch eine weitere Verringerung der Temperatur oder durch Austausch der Imino-Wasserstoffatome gegen schwerere Isotope, die Tautomeriereaktion hinreichend zu verlangsamen, könnte eine Detektion des zweiten Tautomers mittels der NMR-Spektroskopie möglich werden.

Corrol und Isocorrol lassen sich durch Zusatz von Säure unter Protonierung der freien Iminoposition leicht in die zugehörigen Kationen überführen. Diese Verbindungen zeichnen sich gegenüber den entsprechenden freien Basen durch deutlich vereinfachte Elektronenspektren aus. Mittels Photoelektronenmessungen bei Tieftemperatur konnten die beiden Q- und die beiden B-Übergänge des Corrol-Kations eindeutig identifiziert werden. Die beobachtete Polarisierung der Banden läßt sich gut mit einer C_2 -Symmetrie des Moleküls vereinbaren, wie sie gemäß quantenchemischer Rechnungen für das energieärmste Konformer des Corrol-Kations erwartet wird. In einer angesäuerten Lösung des Isocorrols bildet sich bei Tieftemperatur neben dem Monokation auch ein Dikation aus. Um das Monokation der Verbindung zu untersuchen, mußte bei sehr geringen Säurekonzentrationen gearbeitet werden. Während kein reines Absorptionsspektrum dieser Spezies bei Tieftemperatur erhalten wurde, gelang es, das Anregungsspektrum der monoprotinierten Verbindung aufzunehmen und Photoelektronenmessungen durchzuführen, anhand derer auch in diesem Fall die Lage der elektronischen Übergänge bestimmt werden konnte.

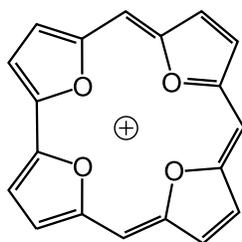
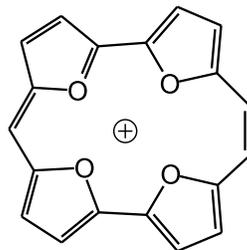
Corrol stellt im ersten angeregten Zustand eine stärkere Base dar als im Grundzustand und wird in ethanolischer Lösung bereits durch das Solvens protoniert. Der Nachweis dieses Protonentransfers im angeregten Zustand gelang mittels der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren und des Isotopeneffektes, welcher beobachtet wird, wenn deuteriertes Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Vergrößerung der Basizität von **1** beim Übergang in den ersten angeregten Zustand läßt sich gemäß der Förster-Gleichung erwarten [285], da die erste Absorptionsbande des Monokations gegenüber der der freien Base rotverschoben auftritt.

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit den Elektronenspektren des Tetraoxacorrol-Kations **13** und des Tetraoxaisocorrol-Kations **14**. Die Spektren dieser Porphyrinoide zeigen generell einen ähnlichen Habitus wie die der Monokationen von **1** und **4**, besitzen jedoch eine bessere Auflösung und weisen ein kleineres Intensitätsverhältnis $I(Q)/I(\text{Soret})$ auf. Die letztgenannte Beobachtung läßt sich auf die verringerte Störung des Perimeters durch die Sauerstoff-Brücken im Vergleich zu den Iminobrücken der Aza-Analoga zurückführen. Anhand von Polarisationsmessungen konnten in den Spektren von **13** und **14** die Ursprünge der vier

elektronischen Übergänge des niederenergetischen Bereiches eindeutig identifiziert werden. Darüberhinaus ließen sich auch einige der Schwingungsseitenbanden zuordnen. Die Anisotropie der Fluoreszenzbanden zeigt, daß auch bei diesen Verbindungen die Herzberg-Teller-Kopplung für die Schwingungsübergänge der Q-Zustände eine wichtige Rolle spielt. Bei **13** konnte neben der Fluoreszenz auch die Phosphoreszenz detektiert werden. Es wurde nur ein Signal bei 13700 cm^{-1} beobachtet, das sich eindeutig zuordnen ließ. Wie im Fall des Porphyrins [301] ist die Phosphoreszenz äußerst schwach.

Sowohl bei **13** als auch bei **14** treten neben der S_1 -Emission (erster Q-Zustand) im Fluoreszenzspektrum weitere Banden im kurzwelligen Bereich auf, die anhand von Anregungsspektren und aufgrund ihrer Anisotropie eindeutig als die Emission aus dem ersten B-Zustand identifiziert werden können. Aus den Bedingungen der Messung läßt sich ableiten, daß es sich um eine „echte“ anormale Fluoreszenz handeln muß, die durch eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit strahlungsloser Desaktivierungsprozesse und die hohe Oszillatorstärke des ersten B-Überganges bedingt ist. Neben dieser Fluoreszenz aus dem ersten B-Niveau tritt bei beiden Molekülen auch eine Emission aus dem zweiten Q-Zustand auf. Hierbei handelt es sich um den „äquilibrierten“ Fall der anormalen Fluoreszenz, bei dem die Emission durch eine Besetzung des höheren angeregten Zustandes (Q_2) im Gleichgewicht mit dem S_1 -Zustand (Q_1) ermöglicht wird. Der Nachweis der Fluoreszenz aus dem zweiten Q-Zustand gelang mittels temperaturabhängiger Messungen und anhand der Anisotropie der Fluoreszenzspektren.

Die beiden Tetraoxacorrole **13** und **14** weisen insbesondere in wäßriger Lösung eine ausgeprägte Tendenz zur Aggregation auf. Die Bildung der Aggregate gibt sich in den Spektren hauptsächlich durch die Entstehung neuer Banden auf der kurzwelligen Seite des Soret-Bereiches bei Erhöhung der Konzentration zu erkennen. Da eine hypsochrome Verschiebung relativ zu den Soret-Banden des Monomers beobachtet wird (H-Aggregate), ergibt sich aus der Theorie der Exciton-Kopplung [113], daß die makrozyklischen Ringe in einer „face-to-face“ Geometrie vorliegen müssen, wobei die einzelnen Moleküle nur wenig gegeneinander verschoben sein können. Aus der Tatsache, daß mehrere Banden auftreten, welche bei Konzentrationsänderung ein unterschiedliches Verhalten zeigen, läßt sich schließen, daß nacheinander mehrere Oligomere mit wachsender Kettenlänge gebildet werden. Eine Bestimmung der Anzahl der Monomere, aus denen sich die einzelnen Spezies zusammensetzen, anhand kon-

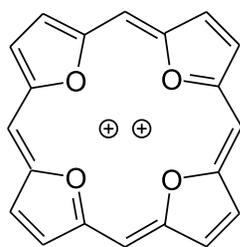
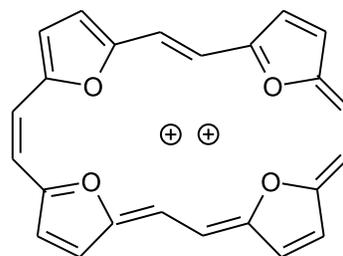
**13****14**

zentrationsabhängiger Meßreihen gelang bisher aufgrund von Problemen mit der Adsorption der Verbindungen an den Gefäßwänden und der daraus resultierenden Konzentrationänderung nicht. Es konnte aber zumindest ein plausibler Vorschlag für eine Zuordnung der einzelnen Banden gemacht werden. Neben der Ausbildung von Exciton-Banden im Soret-Bereich sind bei Aggregation zwei weitere Änderungen in den UV/Vis-Spektren von **13** und **14** zu beobachten: Einerseits werden die Q-Banden der Moleküle schwächer und andererseits gewinnen Übergänge in elektronische Zustände oberhalb der B-Niveaus an Intensität. Beide Phänomene können mittels eines störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung erklärt werden.

Weitere Untersuchungen im experimentellen Teil dieser Arbeit befassen sich mit dem Tetraoxa[18]porphyrin-Dikation **16** und dem Tetraoxa[22]porphyrin-Dikation **18** (in Form ihrer Octaethylderivate). Tieftemperatur-Messungen an **16** ergeben gegenüber den Raumtemperaturspektren eine starke Verbesserung der Auflösung des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums, die es ermöglicht, neben den 0-0-Komponenten der elektronischen Übergänge eine große Zahl von Schwingungsseitenbanden zu identifizieren. Der Soret-Bereich der Verbindung erscheint bei Tieftemperatur in zwei Signale vergleichbarer Intensität aufgespalten. Dies deutet darauf hin, daß die beiden B-Zustände nicht vollständig entartet sind und daß das Molekül nicht gänzlich die maximal mögliche D_{4h} -Symmetrie erreicht. Die wahrscheinlichste Ursache für diesen Symmetriebruch ist in der Wechselwirkung des Moleküls mit der Lösungsumgebung zu sehen. Bei **18** kann mittels Photoselektionsmessungen in glasartig erstarrter Lösung die Lage der vier elektronischen Übergänge im niederenergetischen Bereich des Spektrums ermittelt werden.

Wie bei **13** und **14** werden auch bei **16** und **18** neben der S_1 -Emission (erster Q-Zustand) Fluoreszenzsignale im kurzwelligen Spektralbereich detektiert, die sich anhand von Anregungsspektren und aufgrund des Vergleichs mit den Absorptionmessungen eindeutig der Emission eines B-Zustandes zuordnen lassen. Daneben kann bei **18** die Emission des thermisch populierten zweiten Q-Zustandes nachgewiesen werden, welcher eine nur wenig höhere Energie besitzt als der erste Q-Zustand. Bemerkenswert ist weiterhin die Beobachtung zweier heißer Fluoreszenzbanden im Spektrum von **16**.

Für alle oben genannten Verbindungen wurden Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau mit B3LYP-Funktional durchgeführt, welche in den meisten Fällen mit den Daten von Röntgen-

**16****18**

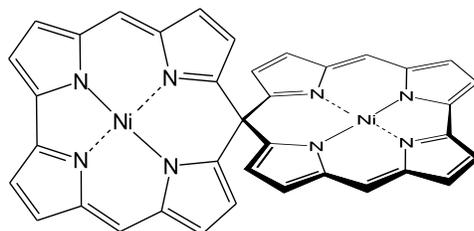
strukturanalysen verglichen werden konnten. Wie schon in früheren Arbeiten [27, 71, 258, 352] festgestellt wurde, zeigt es sich, daß Dichtefunktionalrechnungen in der Lage sind, die experimentellen Geometrien der Porphyrinoide sehr gut zu reproduzieren. Abweichungen einzelner Bindungsparameter können durch Festkörpereffekte oder den Einfluß der Alkyl-Substituenten, die in den meisten Fällen in den Rechnungen unberücksichtigt blieben, erklärt werden. Die Verwendung der 6-31G(d,p)-AO-Basis erweist sich für die Geometrieoptimierung als ausreichend. Mit dem wesentlich größeren cc-pVTZ-Basissatz ergeben sich gegenüber diesen Rechnungen nur geringfügige Änderungen der Bindungsparameter.

Corrol und Isocorrol weisen sowohl gemäß der Rechnung wie auch in den Röntgenstrukturen nichtplanare Geometrien auf, bei denen einzelne Pyrrolringe aus der mittleren Molekülebene ausgelenkt sind. Die Abweichung von der Planarität kann auf nichtbindende Wechselwirkungen der Iminoprotonen innerhalb der Kavität zurückgeführt werden. Im Fall des Corrols, bei dem die Lage der Iminoprotonen in der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig bestimmt werden konnte, zeigt der Vergleich mit den berechneten Geometrien der beiden Tautomere, daß im Festkörper wahrscheinlich die Form A vorliegt. Die Protonierung des Corrols und des Isocorrols unter Bildung der zugehörigen Monokationen führt zu einer Vergrößerung der sterischen Wechselwirkung zwischen den Protonen der Kavität, woraus sich im Vergleich zu den Stammverbindungen stärkere Abweichungen von der Planarität ergeben. In den quantenchemischen Rechnungen werden für jedes der beiden Kationen mehrere lokale Minima gefunden, die unterschiedlichen Konformationen der Moleküle entsprechen. Für die Tetraoxacorrole und die Tetraoxaporphyrine ergeben sich in den theoretischen Studien planare Geometrien. Die erstgenannten Verbindungen sind C_{2v} -symmetrisch, während das Tetraoxa[18]porphyrin und das Tetraoxa[26]porphyrin D_{4h} -Symmetrie und das Tetraoxa[22]porphyrin C_{2h} -Symmetrie aufweisen. In allen Fällen kann mittels Kraftfeldrechnungen gezeigt werden, daß es sich bei den optimierten Geometrien um Minima und nicht um Sattelpunkte der Potentialhyperflächen handelt.

Auf der Basis der quantenchemisch optimierten Molekülstrukturen wurden die Elektronenspektren der untersuchten Verbindungen unter Verwendung des TD-DFRT-Verfahrens mit B3LYP-Funktional berechnet. Dabei gelang es in allen Fällen den Habitus der Spektren korrekt wiederzugeben. Die theoretisch bestimmten Anregungsenergien der Q-Übergänge liegen um etwa 2000 cm^{-1} , die der B-Übergänge um 4000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} über den experimentellen Werten. Die Oszillatorstärken der B-Übergänge werden generell durch die Rechnungen etwas überschätzt. Auch bei diesen Rechnungen erwies sich der 6-31G(d,p)-Basissatz als ausreichend. Bei Verwendung einer cc-pVTZ-Basis änderten sich die Ergebnisse nicht wesentlich. Mittels INDO/S-CISD-Rechnungen war eine adäquate Wiedergabe der Elektronenspektren des Corrols und des Isocorrols nicht möglich. Dagegen wurden für die übrigen Verbindungen Ergebnisse erhalten, deren Qualität ungefähr der der TD-DFRT-Rechnungen entspricht. Bei den Kationen des Corrols und des Isocorrols sowie den Tetraoxacorrolen stimmen die berechneten Anregungsenergien sogar wesentlich besser als die TD-DFRT-Werte mit den experimentellen

Daten überein. Eine Zuordnung der beiden Q- und B-Übergänge anhand der quantenchemischen Rechnungen und eine Bestimmung der absoluten Polarisationsrichtungen kann nur im Fall von **18** vorgenommen werden. Bei den anderen Molekülen ist dies mit den bisherigen theoretischen Ergebnissen nicht möglich.

Das letzte Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß der Spirokonjugation auf das Elektronenspektrum der kürzlich in Form ihres Hexadecaethylderivates synthetisierten Verbindung 10,10-Spirodicorrolato-dinickel(II) **22**. Unter der Spirokonjugation versteht man eine spezielle Form einer homokonjugativen Wechselwirkung, welche zwischen zwei π -Systemen auftreten kann, die über ein gemeinsames tetraedrisches Zentralatom in Spiro-Geometrie verknüpft sind. Bei einem Vergleich zwischen den UV/Vis/NIR-Spektren des Hexadecaethyl-Derivates von **22** und der Referenzverbindung 10,10-Dimethylcorrolatonickel(II) (als Tetraethyl-Tetramethyl-Derivat) werden für die Spiroverbindung charakteristische langwellige Verschiebungen der Spektralbanden des niederenergetischen Bereiches sichtbar. Nach einer Zuordnung der elektronischen Übergänge unter Verwendung von INDO/S-CIS-Rechnungen konnte gezeigt werden, daß die beobachteten Verschiebungen im wesentlichen auf die durch die Spirokonjugation bewirkte Aufspaltung von Molekülorbitalen zurückgehen, während ein maßgeblicher Beitrag anderer Effekte, wie z.B. der Excitonkopplung, auszuschließen ist. Somit gelingt ein eindeutiger Nachweis der Spirokonjugation mittels der Elektronenspektroskopie. Diese Untersuchung belegt in eindrucksvoller Weise die Nützlichkeit einfacher bindungstheoretischer Konzepte für ein Verständnis der Elektronenstruktur komplexer Moleküle.

**22**

Anhang A

Ergänzungen zu Kapitel 4

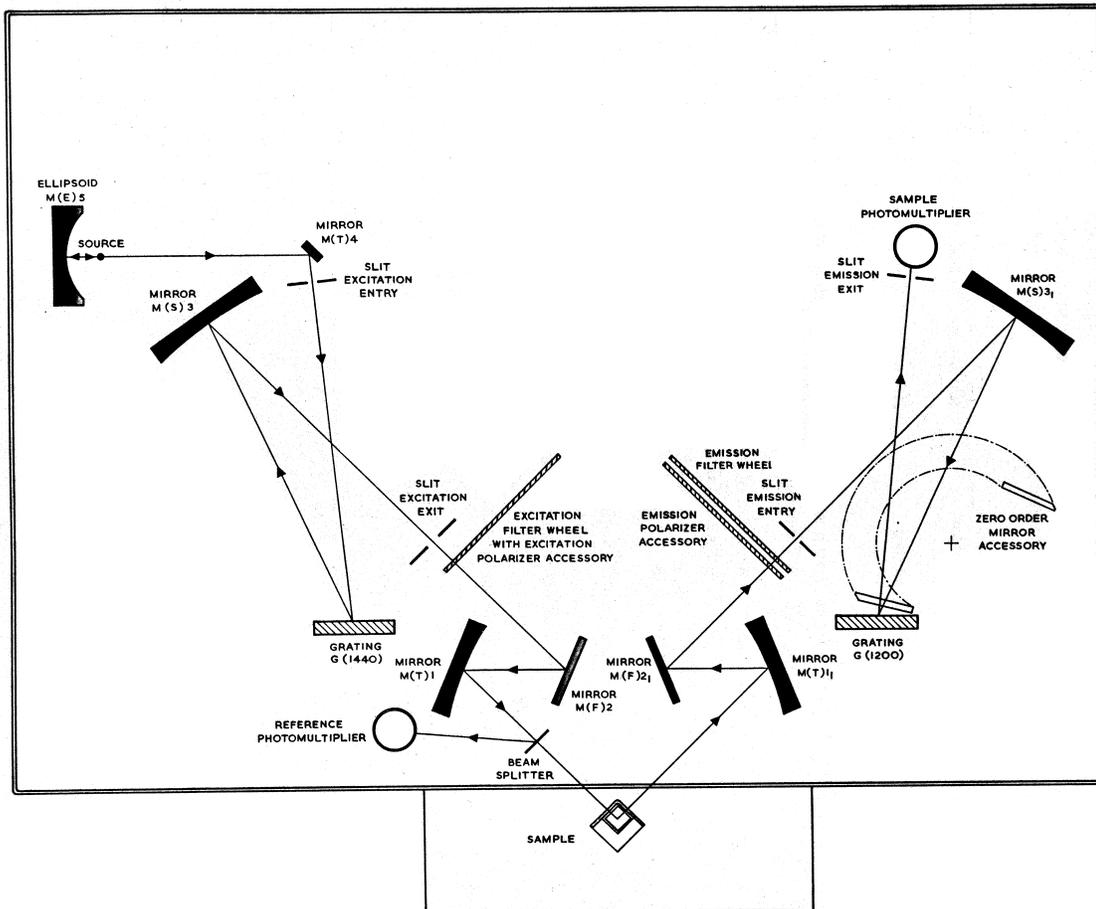


Abbildung A.1: Aufbau des optischen Systems des Lumineszenzspektrometers LS50B. Aus [353].

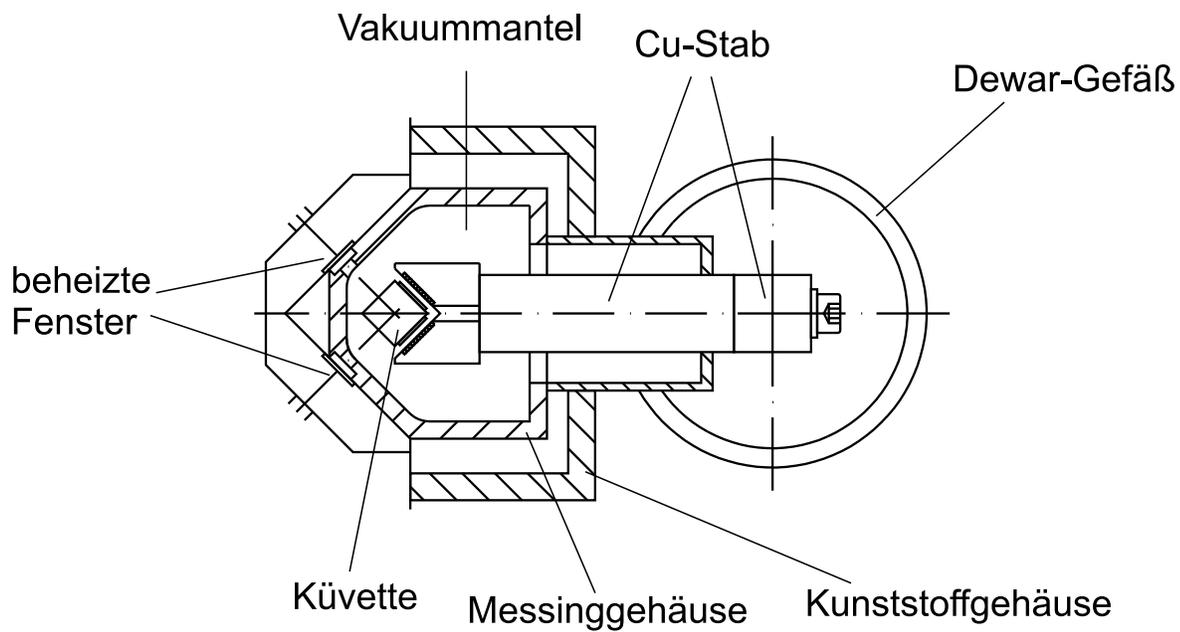


Abbildung A.2: Aufbau der für die Fluoreszenzmessungen benutzten Tieftemperatur-Apparatur (Aufsicht). Anmerkung: Zwischen dem Messinggehäuse und dem gekühlten Kupferstab wurde mittlerweile eine zusätzliche thermische Isolierung durch thermostatisiertes Wasser eingeführt.

Anhang B

Ergänzungen zu Kapitel 5

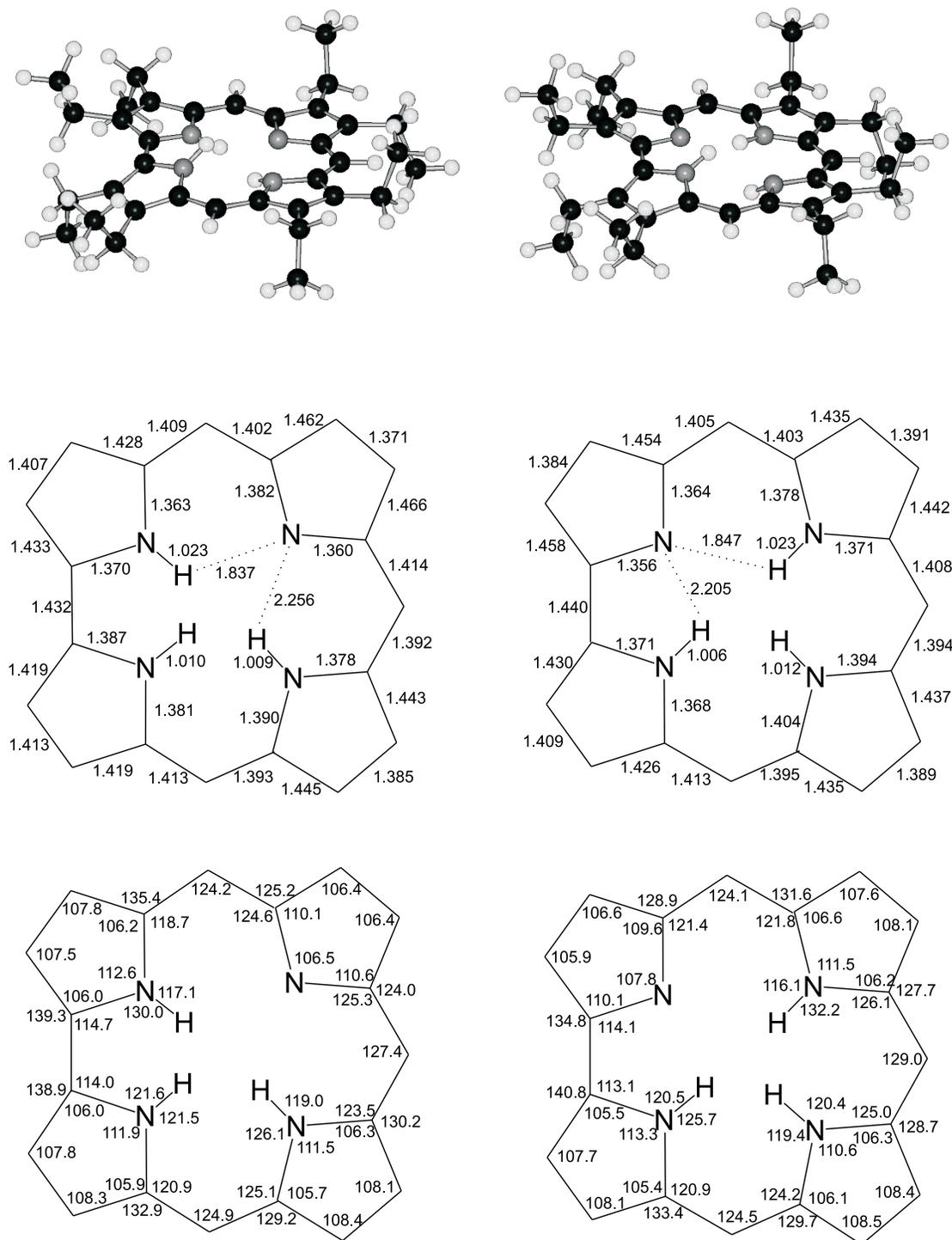


Abbildung B.1: Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2**. Links: Tautomer A. Rechts: Tautomer B. B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

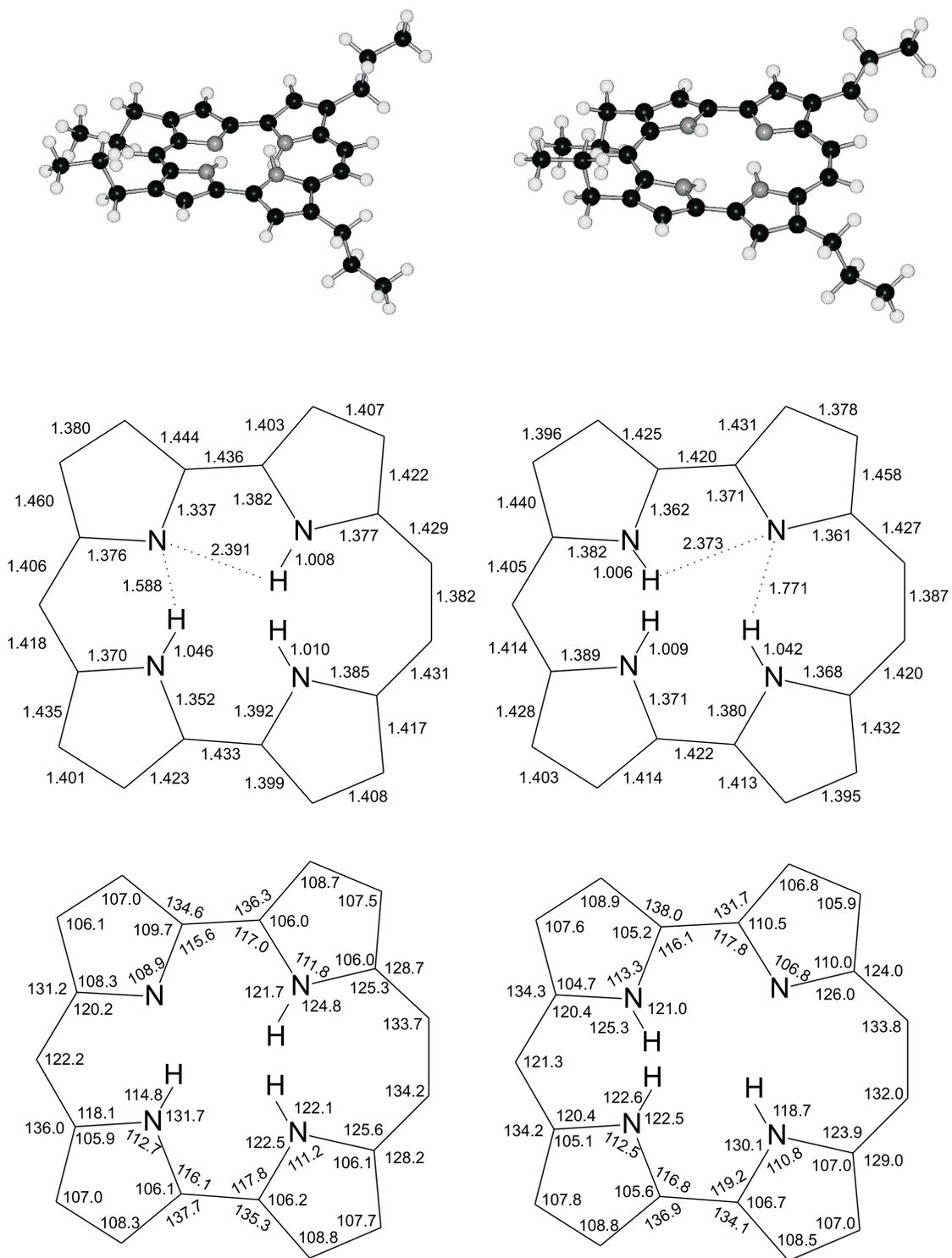


Abbildung B.2: Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **5**. Links: Tautomer A. Rechts: Tautomer B. B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

Tabelle B.1: TD-DFRT Spektren von **1**. B3LYP-Funktional, cc-pVTZ-Basissatz.

	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	ϕ [°]	wichtigste Konfigurationen
1	19500	0.0326	0	HOMO-1 → LUMO (42.5%) HOMO → LUMO+1 (33.1%) HOMO → LUMO (17.1%)
2	19880	0.0645	73.8	HOMO → LUMO (46.3%) HOMO-1 → LUMO+1 (22.5%) HOMO-1 → LUMO (15.5%) HOMO → LUMO + 1 (11.0%)
3	28100	0.5399	96.2	HOMO-1 → LUMO+1 (22.7%) HOMO-2 → LUMO (17.7%) HOMO → LUMO+1 (12.8%)
4	28420	0.6383	164.2	HOMO → LUMO+1 (25.6%) HOMO-2 → LUMO (21.2%) HOMO-1 → LUMO (13.3%)
5	29310	0.4266	36.8	HOMO-2 → LUMO (53.1%) HOMO-1 → LUMO+1 (22.4%)
6	32670	0.1240	106.3	HOMO-2 → LUMO+1 (84.7%)
7	33380	0.0039	17.7	HOMO-3 → LUMO (73.3%) HOMO-4 → LUMO (12.7%)
8	34320	0.0248	38.1	HOMO-4 → LUMO (50.2%) HOMO-3 → LUMO (16.3%)
9	35180	0.0203	144.3	HOMO → LUMO+2 (69.9%) HOMO-5 → LUMO (14.2%)
10	36050	0.0198	61.3	HOMO-6 → LUMO (46.0%) HOMO-5 → LUMO (21.2%) HOMO → LUMO+2 (10.9%) HOMO-8 → LUMO (10.1%)

Tabelle B.2: TD-DFRT Spektren von **4**. B3LYP-Funktional, cc-pVTZ-Basissatz.

	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	ϕ [°]	wichtigste Konfigurationen
1	20220	0.0804	0	HOMO-1→LUMO (68.1%) HOMO→LUMO+1 (24.1%)
2	20590	0.1011	84.7	HOMO → LUMO (64.1%) HOMO-1→LUMO+1 (24.8%)
3	27560	0.0510	138.0	HOMO-2→LUMO (74.8%)
4	29240	0.5950	173.1	HOMO→LUMO+1 (51.2%) HOMO-2→LUMO (11.1%)
5	29700	0.6992	90.5	HOMO-1→LUMO (52.1%)
6	32030	0.0367	66.8	HOMO-3→LUMO (64.2%) HOMO-7→LUMO (25.7%)
7	33580	0.0650	160.2	HOMO-4→LUMO (37.1%) HOMO-7→LUMO (31.0%) HOMO-3→LUMO (22.8%)
8	34680	0.0154	156.0	HOMO-4→LUMO (52.2%) HOMO-7→LUMO (37.2%)
9	35790	0.0209	67.0	HOMO-2→LUMO+1 (87.1%)
10	35840	0.0337	105.3	HOMO-6→LUMO (77.6%) HOMO-5→LUMO (11.0%)

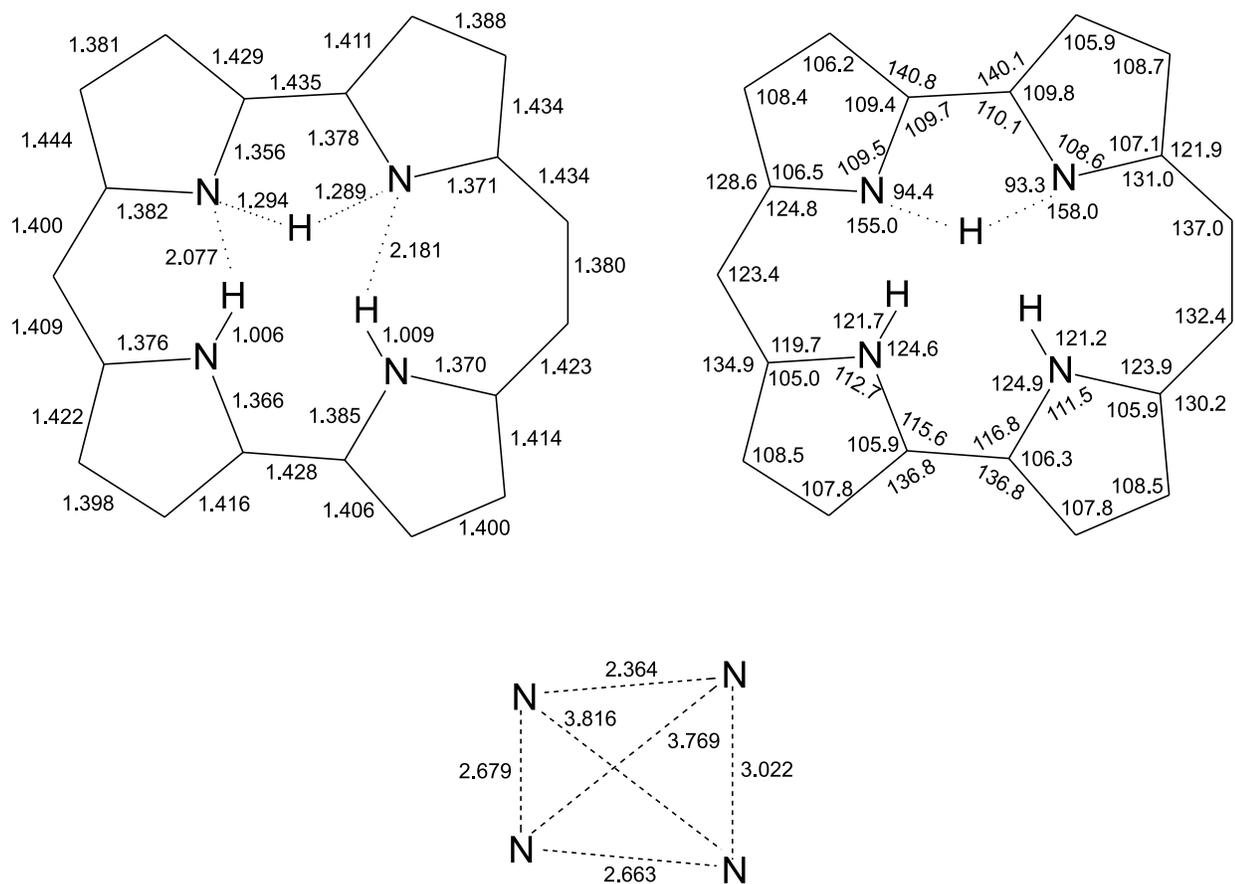


Abbildung B.3: Berechnete Übergangsstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des direkten Protonen-transfers im Isocorrol. Oben: Bindungslängen (links, in Å) und -winkel (rechts, in °). Unten: Geometrie der N₄-Kavität.

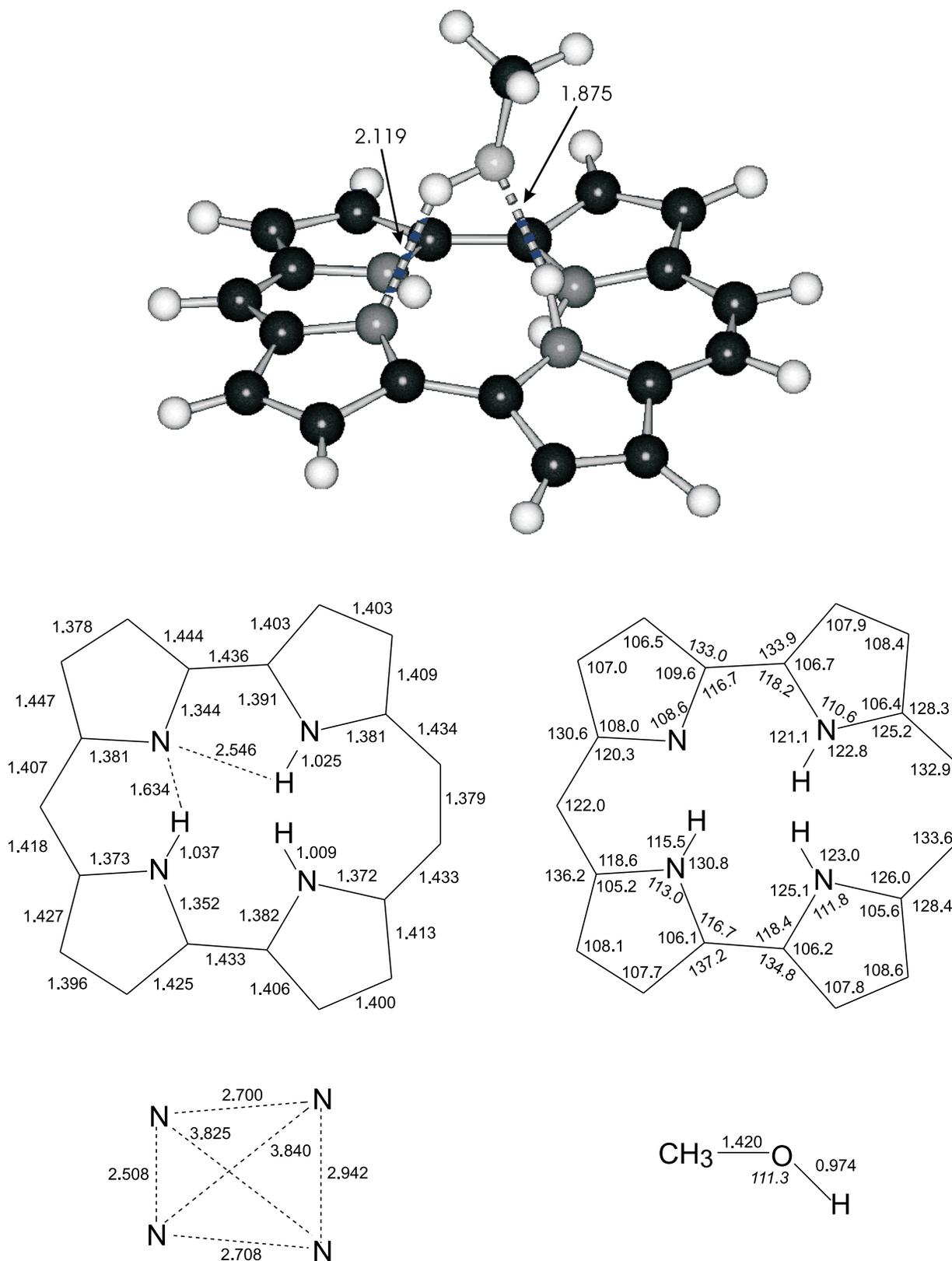


Abbildung B.4: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad i, Tautomer A. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N₄-Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

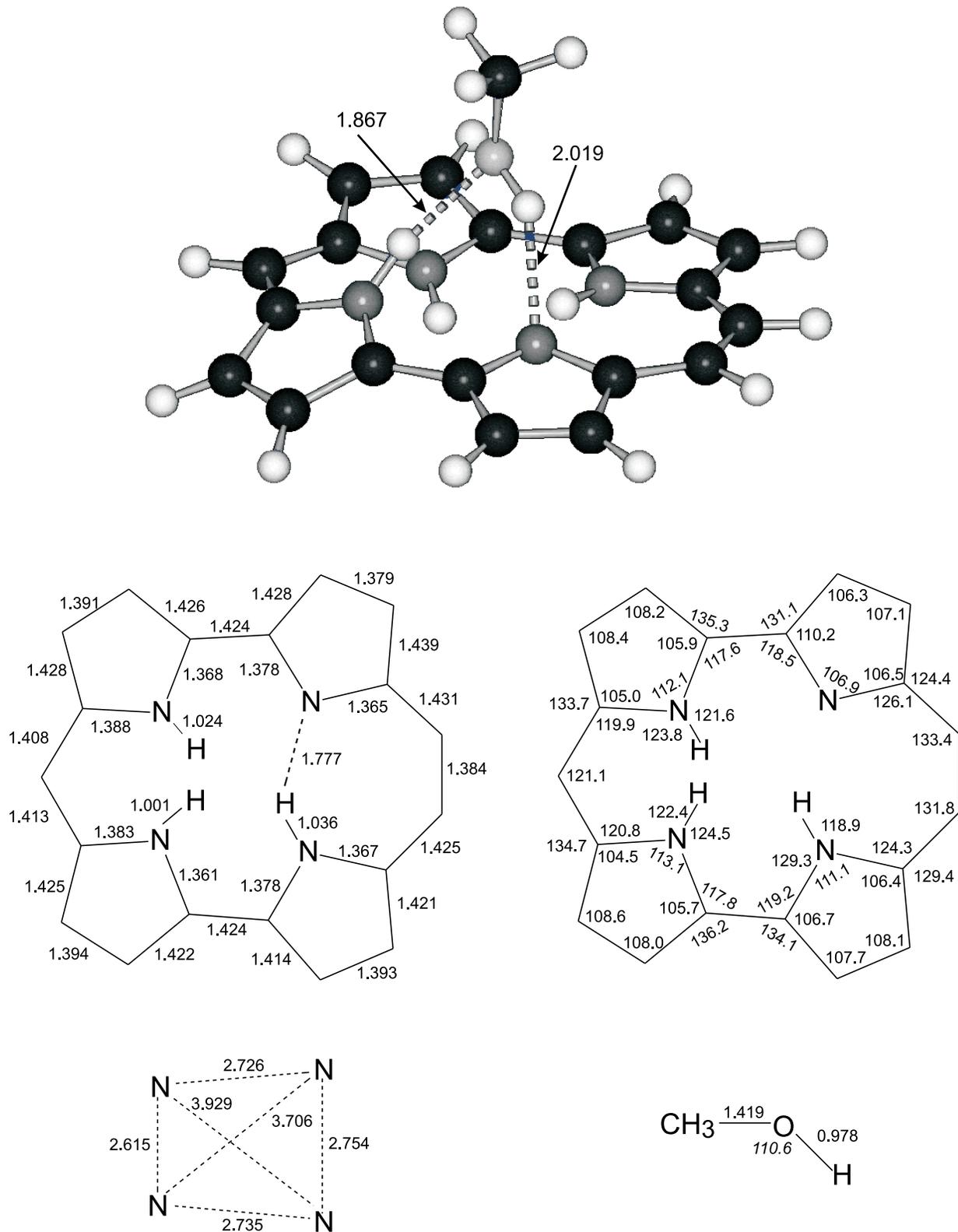


Abbildung B.5: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad i, Tautomer B. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N₄-Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

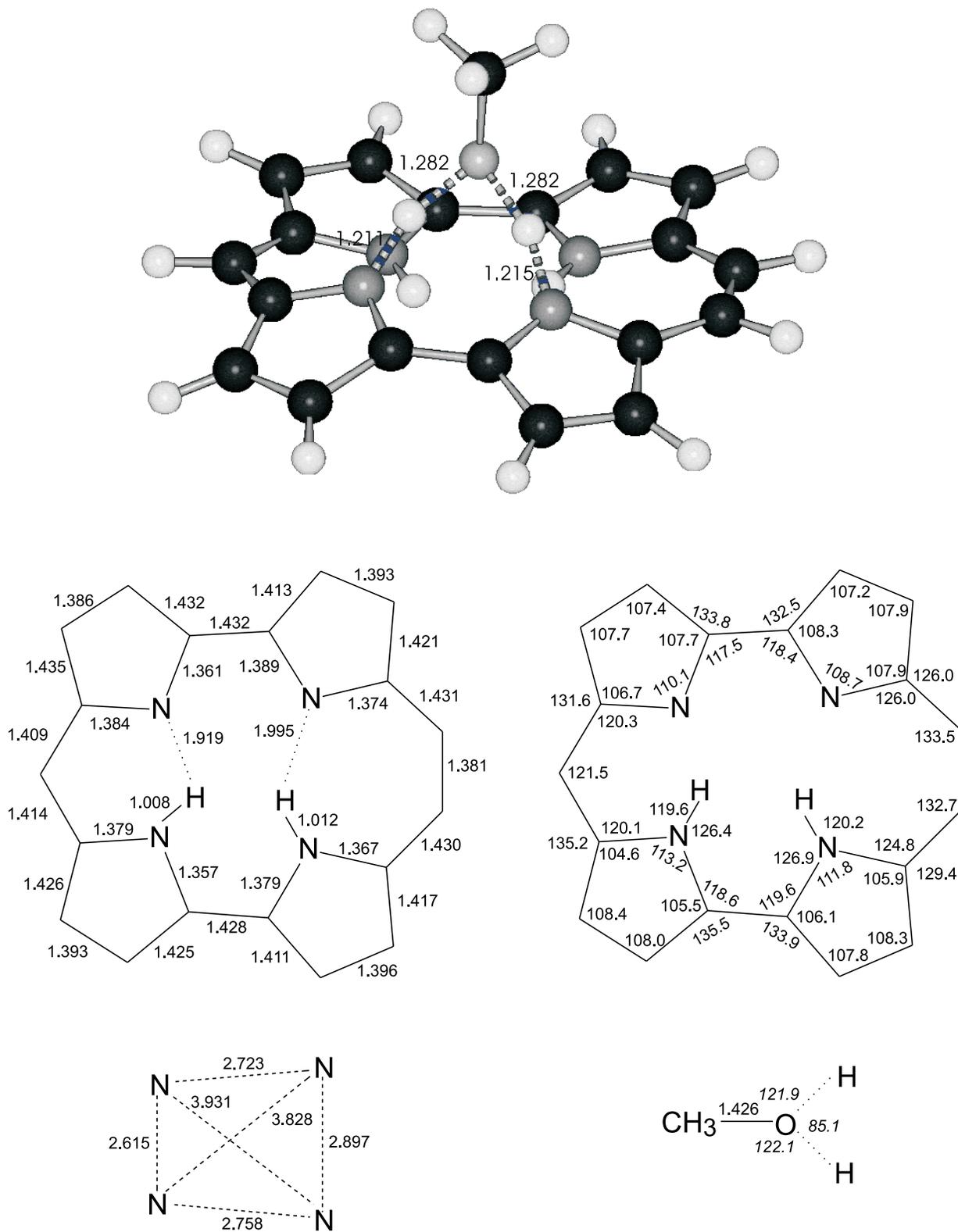


Abbildung B.6: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad **i**, Übergangszustand. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N₄-Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

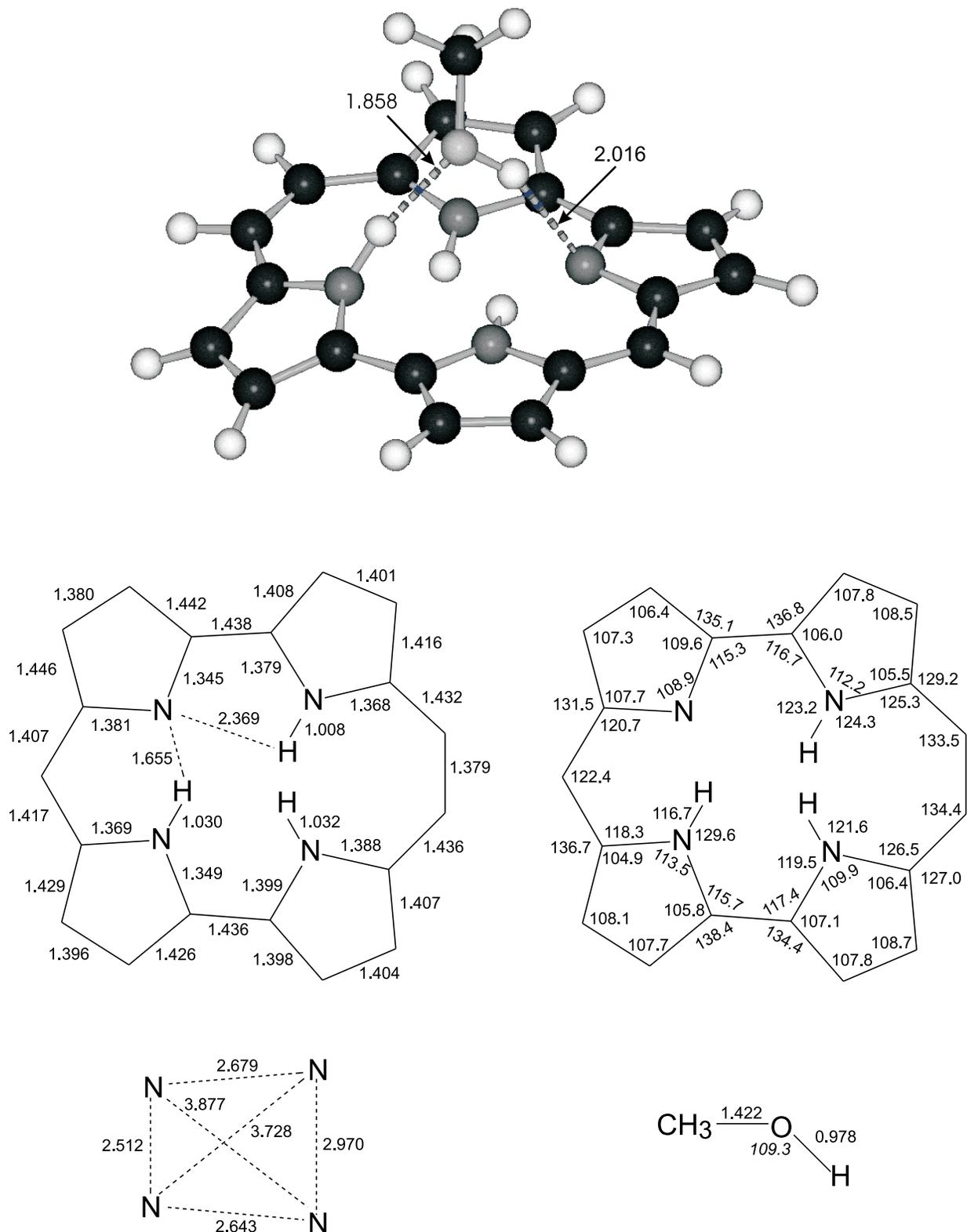


Abbildung B.7: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad **ii**, Tautomer A. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N₄-Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

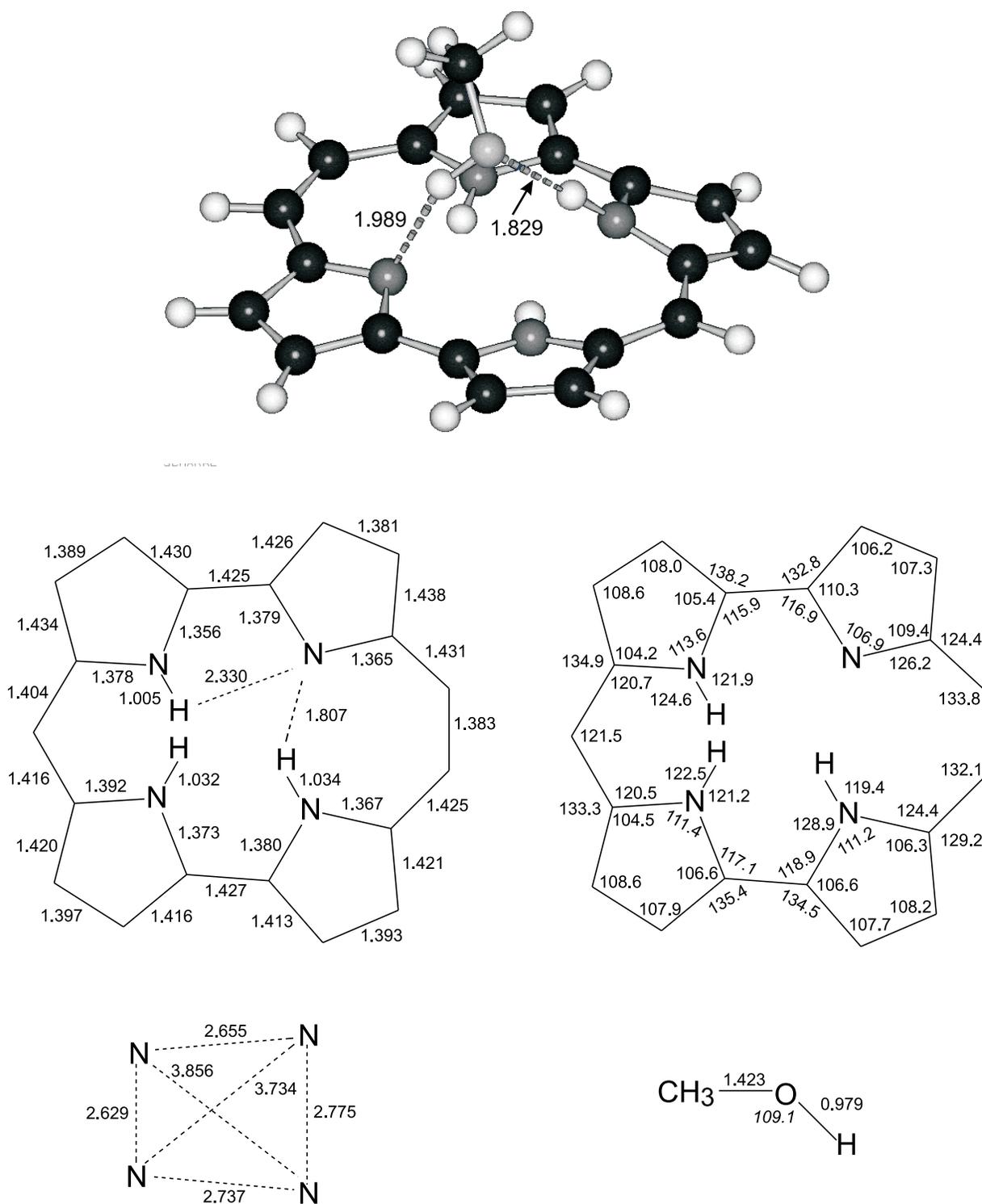


Abbildung B.8: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad **ii**, Tautomer B. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N_4 -Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

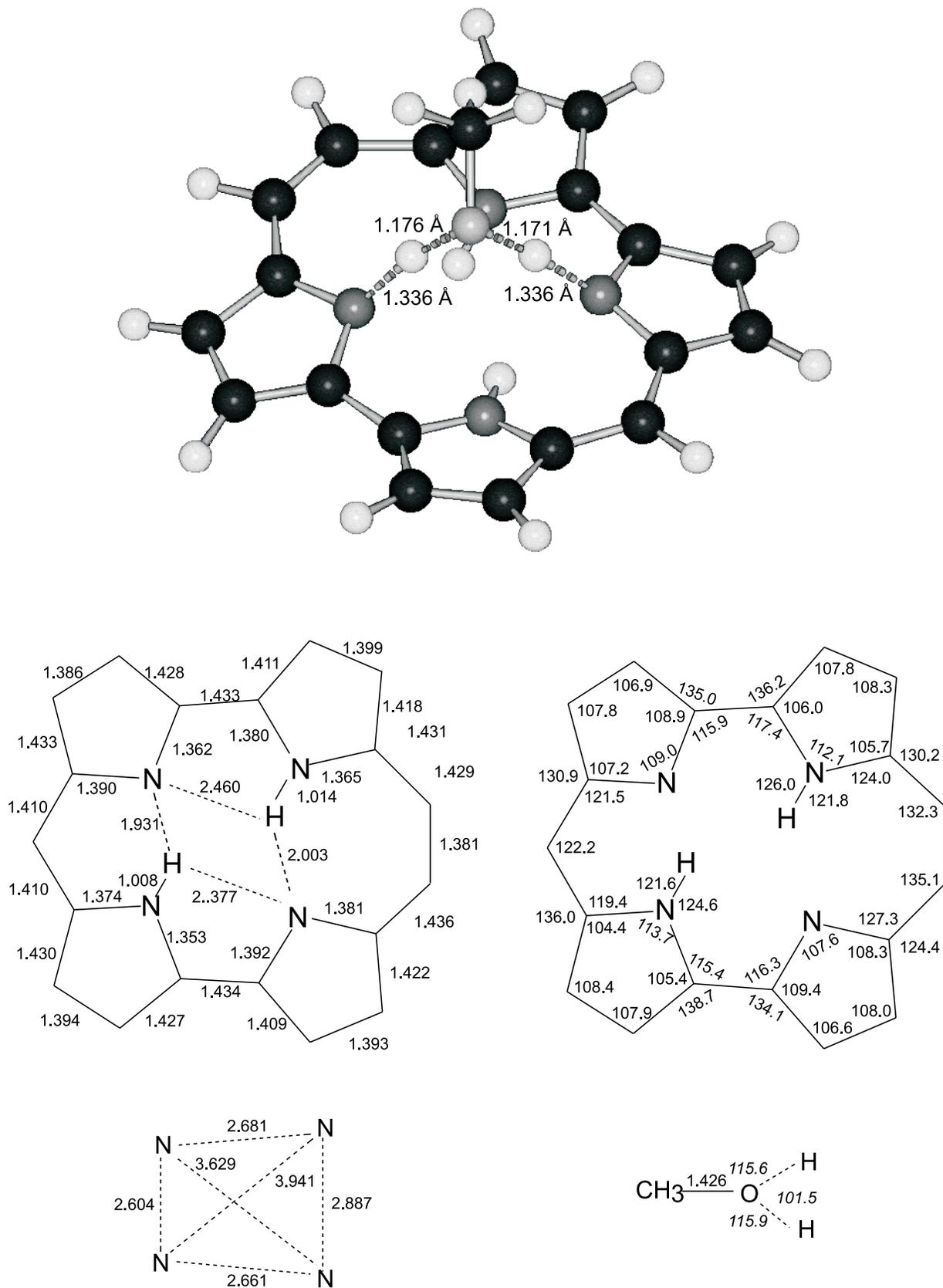


Abbildung B.9: Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-31G(d,p)) des 1:1-Adduktes von Methanol und Isocorrol. Reaktionspfad ii, Übergangszustand. Oben: Dreidimensionale Darstellung. Mitte: Bindungslängen (rechts, in Å) und -winkel (links, in °) des Isocorrol-Systems. Unten: Geometrie der N₄-Kavität (links) und Geometrie des Methanol-Moleküls (rechts).

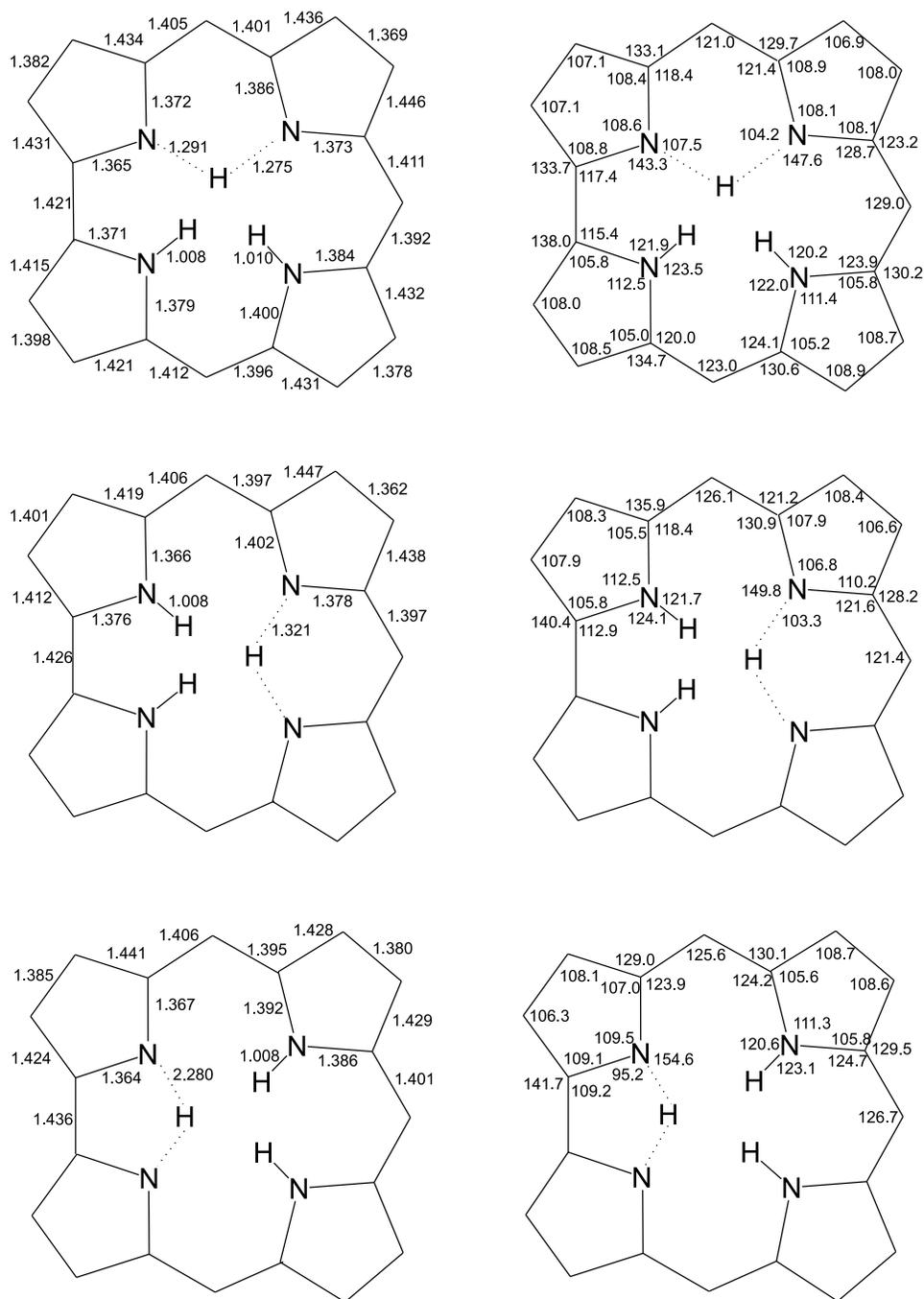


Abbildung B.10: Berechnete Übergangsstrukturen (B3LYP/6-31G(d,p)) der Protonentransferreaktionen **i**, **ii** und **iii** des Corrols. Die Übergangsstrukturen der Reaktion **ii** und **iii** besitzen C_2 -Symmetrie.

Tabelle B.3: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) des Tautomers A von **1**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1	67.40	2.585	36	776.63	11.566	71	1338.69	6.701
2	74.36	0.044	37	779.09	5.284	72	1341.05	37.834
3	92.32	0.023	38	787.03	5.829	73	1366.24	6.320
4	116.90	0.061	39	796.51	28.682	74	1387.80	8.325
5	137.16	1.433	40	802.03	6.254	75	1398.04	1.500
6	165.18	0.593	41	818.66	1.784	76	1413.73	20.351
7	183.16	0.862	42	822.92	59.943	77	1422.75	10.837
8	201.03	0.261	43	826.74	28.558	78	1434.72	4.2918
9	222.34	0.699	44	840.63	7.436	79	1436.66	8.648
10	240.18	0.500	45	849.39	102.137	80	1444.68	18.140
11	306.56	1.225	46	886.21	4.366	81	1453.74	12.547
12	342.19	1.950	47	888.38	3.476	82	1478.92	4.568
13	345.38	1.911	48	889.51	1.022	83	1497.48	12.462
14	364.95	6.613	49	908.00	0.092	84	1520.62	19.333
15	373.53	4.712	50	917.71	0.092	85	1545.63	7.561
16	377.67	9.202	51	975.32	85.421	86	1553.74	1.146
17	399.14	6.081	52	984.02	17.858	87	1564.93	9.939
18	431.50	1.413	53	992.94	5.558	88	1579.91	16.939
19	455.68	0.137	54	1025.36	1.298	89	1611.73	30.431
20	466.89	1.856	55	1028.94	5.593	90	1636.97	20.524
21	485.02	36.515	56	1034.34	1.708	91	1660.42	13.062
22	515.75	49.916	57	1052.23	7.687	92	3197.56	7.135
23	629.85	2.828	58	1061.42	87.302	93	3208.97	3.423
24	651.13	1.012	59	1076.51	9.234	94	3241.07	1.549
25	673.92	0.131	60	1085.31	23.959	95	3229.34	4.182
26	676.79	3.226	61	1092.04	12.206	96	3245.72	1.086
27	684.22	0.875	62	1124.70	3.993	97	3249.54	28.975
28	692.08	11.044	63	1168.21	15.850	98	3250.77	3.415
29	705.26	0.892	64	1179.90	20.231	99	3251.50	0.326
30	711.88	2.918	65	1208.23	0.638	100	3258.71	114.892
31	715.80	3.595	66	1238.08	18.256	101	3262.91	6.757
32	729.41	24.090	67	1274.24	31.142	102	3266.37	4.633
33	732.64	0.390	68	1287.00	7.280	103	3267.13	9.844
34	757.75	8.431	69	1297.40	26.960	104	3627.58	32.348
35	765.08	30.979	70	1316.19	4.527	105	3632.35	14.708

Tabelle B.4: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) des Tautomers B von **1**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1	69.76	2.336	36	778.66	3.300	71	1318.61	26.754
2	75.85	0.527	37	783.29	13.389	72	1339.28	7.077
3	94.03	0.158	38	787.75	11.683	73	1366.68	34.221
4	118.47	1.076	39	794.44	10.450	74	1380.44	11.831
5	141.80	0.131	40	804.18	3.161	75	1391.52	20.985
6	156.34	0.262	41	816.59	11.534	76	1412.20	19.650
7	187.20	1.810	42	819.28	37.784	77	1415.41	6.8449
8	199.36	0.096	43	827.27	14.427	78	1419.44	0.530
9	230.24	0.317	44	838.41	73.477	79	1430.60	2.968
10	234.71	0.221	45	854.23	57.164	80	1442.37	3.691
11	304.42	2.761	46	886.20	2.913	81	1451.48	19.153
12	340.54	3.266	47	888.53	3.986	82	1471.99	20.863
13	342.85	1.877	48	890.56	2.300	83	1481.47	8.671
14	356.94	0.716	49	905.89	1.187	84	1522.77	15.005
15	369.51	4.180	50	917.91	0.221	85	1545.12	16.008
16	380.03	6.819	51	974.58	36.707	86	1548.62	4.418
17	399.56	6.484	52	990.36	7.663	87	1564.89	79.221
18	429.60	0.650	53	991.53	36.086	88	1567.93	2.315
19	453.70	0.356	54	1012.02	13.970	89	1607.66	17.332
20	468.49	2.126	55	1019.20	11.056	90	1624.19	6.821
21	494.91	48.958	56	1032.46	14.396	91	1647.54	9.744
22	512.02	38.992	57	1043.08	12.409	92	3200.64	4.393
23	642.36	0.774	58	1064.57	21.876	93	3204.46	4.747
24	650.03	1.246	59	1078.65	80.188	94	3213.48	2.034
25	662.49	1.098	60	1085.07	27.981	95	3231.77	4.861
26	676.07	5.086	61	1091.49	5.769	96	3244.39	0.825
27	676.74	3.973	62	1125.29	2.545	97	3245.83	2.088
28	680.24	0.901	63	1177.84	27.409	98	3250.87	2.383
29	704.04	6.280	64	1182.32	2.127	99	3252.18	21.415
30	706.28	4.562	65	1201.36	9.041	100	3261.23	7.726
31	716.12	0.229	66	1239.78	1.105	101	3262.61	10.335
32	722.99	14.620	67	1258.59	5.180	102	3266.79	8.924
33	745.17	5.333	68	1298.42	23.421	103	3347.48	89.626
34	763.88	22.463	69	1310.55	28.773	104	3603.79	16.120
35	766.02	27.606	70	1317.28	9.416	105	3674.07	25.033

Tabelle B.5: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) des Tautomers A von **4**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1	47.40	2.043	36	772.33	1.734	71	1349.67	30.389
2	73.90	0.035	37	782.30	2.220	72	1355.04	25.260
3	84.91	1.61	38	804.33	7.547	73	1357.79	23.426
4	115.08	0.336	39	809.94	39.138	74	1391.01	5.891
5	119.16	0.620	40	816.63	23.032	75	1397.87	69.766
6	149.41	0.135	41	830.99	42.691	76	1415.50	17.748
7	185.68	0.745	42	859.03	21.000	77	1423.82	24.754
8	198.94	1.796	43	881.03	0.920	78	1427.96	7.816
9	225.09	1.229	44	882.26	0.222	79	1442.62	20.829
10	229.47	1.563	45	883.88	0.702	80	1447.45	20.913
11	287.30	3.819	46	886.34	2.662	81	1460.12	0.567
12	335.75	2.096	47	897.63	5.426	82	1473.92	12.823
13	346.62	1.468	48	899.38	4.536	83	1488.42	39.163
14	355.42	0.152	49	932.15	60.905	84	1504.13	29.375
15	374.61	0.090	50	955.52	1.502	85	1538.58	5.862
16	397.98	7.002	51	974.29	74.961	86	1555.09	43.628
17	402.93	4.597	52	991.40	6.183	87	1563.07	40.731
18	446.12	61.993	53	1010.01	8.200	88	1572.77	87.572
19	460.18	37.744	54	1018.49	21.433	89	1602.40	17.842
20	477.41	4.397	55	1025.67	3.403	90	1623.51	4.654
21	501.16	0.985	56	1042.01	7.949	91	1650.83	7.643
22	517.02	7.204	57	1062.15	41.477	92	2941.45	222.370
23	614.38	2.649	58	1070.86	43.058	93	3162.59	0.805
24	632.12	5.295	59	1074.72	74.106	94	3179.83	23.889
25	642.21	0.959	60	1086.80	29.136	95	3208.40	3.408
26	652.09	5.882	61	1113.07	2.223	96	3234.05	4.315
27	655.29	0.410	62	1124.34	15.485	97	3249.06	4.392
28	673.04	0.506	63	1184.19	35.830	98	3249.36	2.305
29	691.04	0.555	64	1208.36	11.208	99	3250.57	2.271
30	696.46	6.863	65	1244.95	9.523	100	3254.02	17.777
31	704.74	5.223	66	1250.23	0.420	101	3265.05	5.807
32	716.62	0.492	67	1266.29	27.137	102	3265.81	5.988
33	736.66	30.968	68	1290.03	14.978	103	3266.31	9.411
34	765.76	70.380	69	1323.39	140.548	104	3633.65	22.715
35	766.90	2.459	70	1338.33	34.781	105	3666.08	27.757

Tabelle B.6: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) des Tautomers B von **4**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1	66.24	1.188	36	781.22	29.606	71	1336.17	4.515
2	74.99	0.069	37	784.27	2.491	72	1336.77	10.491
3	93.37	0.462	38	793.62	13.129	73	1375.55	15.936
4	120.82	3.766	39	819.04	53.647	74	1385.19	36.714
5	129.19	0.082	40	821.48	51.263	75	1386.25	42.545
6	152.10	0.058	41	832.73	9.903	76	1415.26	1.259
7	190.54	1.614	42	851.83	6.108	77	1423.62	17.021
8	208.36	0.185	43	880.31	4.042	78	1438.68	6.938
9	233.81	0.444	44	883.17	1.050	79	1441.32	69.679
10	241.77	0.228	45	886.74	13.431	80	1455.22	44.529
11	276.55	4.147	46	891.32	7.162	81	1465.89	18.673
12	330.65	7.659	47	894.35	5.866	82	1488.20	1.076
13	343.52	6.880	48	900.43	2.241	83	1501.51	8.636
14	354.34	1.602	49	906.90	65.772	84	1511.64	36.241
15	369.69	1.220	50	958.63	3.051	85	1523.51	29.720
16	401.39	14.358	51	973.32	153.838	86	1554.01	6.161
17	417.53	5.345	52	988.82	54.481	87	1556.17	70.959
18	445.75	12.994	53	1005.42	11.680	88	1588.53	35.811
19	469.73	75.515	54	1012.46	30.213	89	1608.99	121.788
20	469.95	6.027	55	1017.37	12.254	90	1632.42	20.309
21	503.83	2.510	56	1034.35	0.496	91	1667.81	11.252
22	512.24	22.918	57	1062.72	154.738	92	3002.75	216.470
23	616.11	0.232	58	1076.57	29.631	93	3156.26	7.154
24	630.28	3.504	59	1079.84	46.493	94	3178.23	30.176
25	641.01	0.826	60	1086.25	11.775	95	3217.15	0.532
26	657.64	1.326	61	1130.14	8.883	96	3230.75	5.551
27	667.61	9.311	62	1132.95	1.614	97	3248.32	2.366
28	668.32	2.217	63	1185.54	38.550	98	3250.55	7.039
29	679.02	19.667	64	1210.71	1.209	99	3251.38	14.902
30	692.13	2.452	65	1247.91	4.113	100	3251.80	0.846
31	713.15	0.466	66	1253.23	6.665	101	3264.25	8.749
32	719.05	0.826	67	1275.14	0.727	102	3267.61	7.414
33	743.42	47.939	68	1286.97	36.353	103	3268.10	5.554
34	759.05	31.135	69	1292.03	95.507	104	3644.65	25.391
35	772.86	1.150	70	1323.15	23.082	105	3684.70	26.328

Anhang C

Ergänzungen zu Kapitel 6

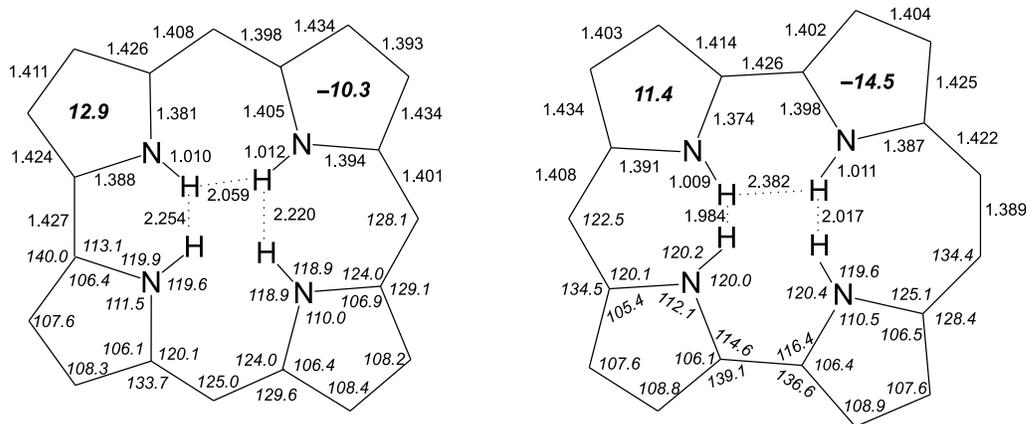


Abbildung C.1: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (kursiv, in °) von **8** und **11**; B3LYP/6-31G**. Die Alkylsubstituenten wurden weggelassen.

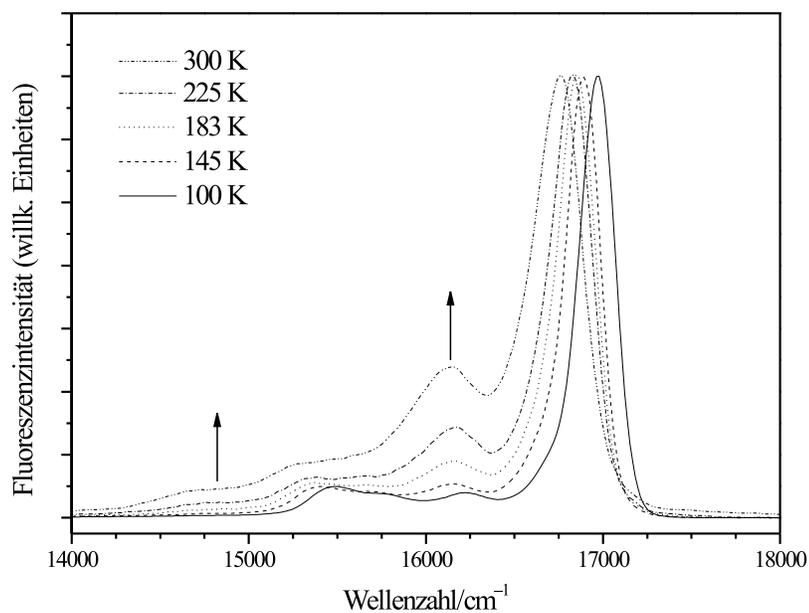


Abbildung C.2: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **2** in 2-MTHF, $\nu_{\text{exc}} = 25130 \text{ cm}^{-1}$.

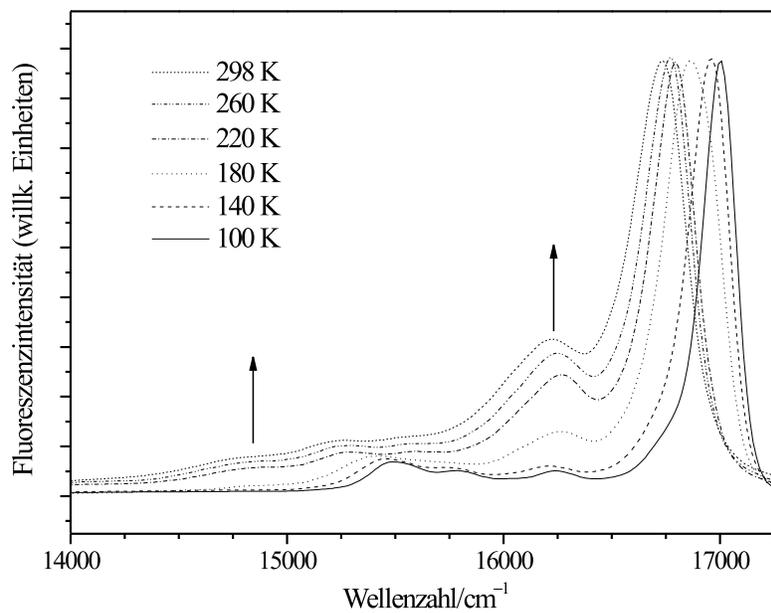


Abbildung C.3: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **2** in 3-MP, $\nu_{\text{exc}} = 25450 \text{ cm}^{-1}$.

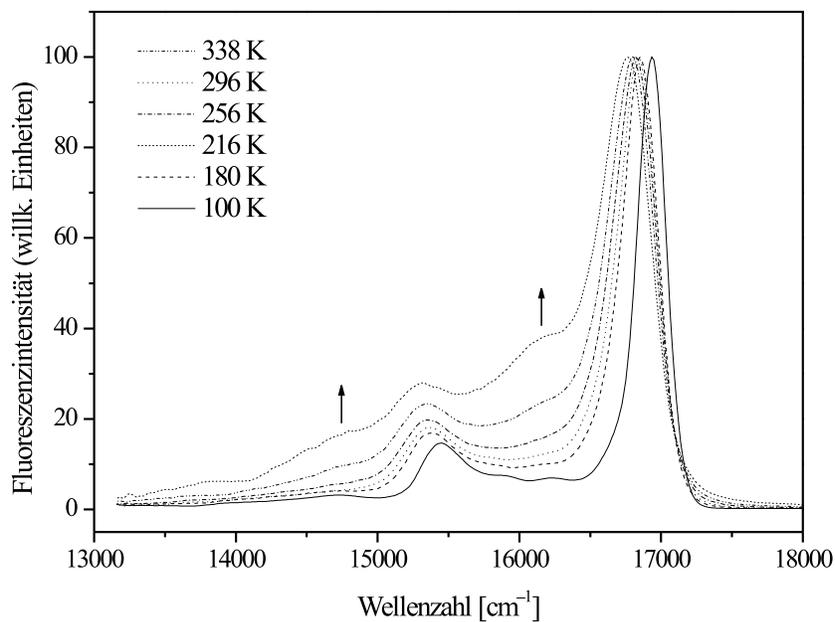


Abbildung C.4: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von **2** in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, $\nu_{\text{exc}} = 25190 \text{ cm}^{-1}$, $T = 100 \text{ K}, 180 \text{ K}, 216 \text{ K}, 256 \text{ K}, 296 \text{ K}, 338 \text{ K}$.

Table C.1: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **8**. TD-DFRT-Rechnung mit B3LYP-Funktional und 6-31G(d,p)-Basissatz.

	Theorie			Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
1 B	18700	0.0558	HOMO → LUMO (61.4%) HOMO-1 → LUMO+1 (38.9%)	16570	0.31 ^c	
2 A	19004	0.0282	HOMO-1 → LUMO (60.2%) HOMO → LUMO+1 (41.3%)	17330		⊥
3 A	27752	1.2885	HOMO → LUMO+1 (42.3%) HOMO-1 → LUMO (20.7%)	23840	1.39 ^d	⊥
2 B	27799	1.0605	HOMO-1 → LUMO+1 (46.1%) HOMO → LUMO (16.8%)	24480		
4 A	29910	0.0004	HOMO-2 → LUMO (93.7%)			
3 B	29910	0.0693	HOMO-3 → LUMO+1 (89.4%)			
5 A	31113	0.0064	HOMO-4 → LUMO (91.8%)			
4 B	31422	0.0784	HOMO-5 → LUMO (85.4%)			
5 B	33992	0.0152	HOMO-2 → LUMO+1 (88.5%)			
6 A	34269	0.0035	HOMO-3 → LUMO+1 (76.4%) HOMO-5 → LUMO+1 (14.2%)			
6 B	34271	0.0049	HOMO-4 → LUMO+1 (85.6%)			
7 A	34591	0.0650	HOMO-5 → LUMO+1 (74.5%) HOMO-4 → LUMO+1 (13.9%)			
7 B	36150	0.0115	HOMO-6 → LUMO (81.8%)			
8 A	36343	0.0001	HOMO → LUMO+2 (77.8%)			
8 B	37730	0.0523	HOMO-1 → LUMO+2 (70.2%) HOMO → LUMO+3 (18.6%)			
9 A	38181	0.0018	HOMO-8 → LUMO (57.3%) HOMO-6 → LUMO+1 (32.8%)			
10 A	40288	0.0019	HOMO-1 → LUMO+3 (48.5%) HOMO-6 → LUMO+1 (38.6%)			
9 B	40482	0.0246	HOMO-7 → LUMO+1 (47.9%)			

^a In 2MTHF, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messungen. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 15200 cm⁻¹ bis 22000 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 22000 cm⁻¹ bis 27650 cm⁻¹.

Tabelle C.2: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **8** (Konformer A). INDO/S-CISD-Rechnung.

		Theorie		Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
2 A	16006	0.0355	HOMO-1 → LUMO (51.0%) HOMO → LUMO+1 (26.7%)	16570	0.31 ^c	
1 B	16176	0.0602	HOMO → LUMO (51.5%) HOMO-1 → LUMO+1 (30.4%)	17330		⊥
2 B	24216	0.7414	HOMO-1 → LUMO+1 (28.9%) HOMO → LUMO (19.3%)	23840	1.39 ^d	⊥
3 A	25229	0.8356	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (15.5%) HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 HOMO → LUMO+1 (26.1%) HOMO-1 → LUMO (18.8%)	24480		
3 B	27405	0.0289	HOMO, HOMO → LUMO, LUMO HOMO-3 → LUMO (21.5%) HOMO → LUMO+3 (20.9%)			
4 A	27871	0.0179	HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (13.4%) HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (12.4%) HOMO → LUMO+2 (37.1%)			
4 B	29070	0.0069	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (18.6 %) HOMO-1 → LUMO+2 (31.7%) HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (23.0%)			

Fortsetzung Tabelle C.2

			HOMO → LUMO+2 (12.2%)
5 A	29262	0.0170	HOMO-1 → LUMO+3 (40.7%)
			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (21.3%)
6 A	31082	0.0822	HOMO-2 → LUMO (21.6%)
			HOMO-3 → LUMO+1 (17.1%)
			HOMO, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (10.6%)
5 B	31556	0.0363	HOMO-1, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (22.7%)
			HOMO-2 → LUMO+1 (19.1%)
7 A	32627	0.1504	HOMO-4 → LUMO (43.4%)
6 B	33492	0.0341	HOMO-5 → LUMO (45.87%)
7 B	33648	0.2274	HOMO-4 → LUMO+1 (12.1%)
			HOMO-1 → LUMO+1 (11.0%)
8 A	34413	0.2028	HOMO-2 → LUMO (18.1%)
			HOMO-7 → LUMO (12.3%)
			HOMO, HOMO → LUMO, LUMO (11.5%)
9 A	34855	0.1982	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (12.4%)
			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO+1, LUMO+1 (11.7%)
			HOMO → LUMO+1 (10.2%)
			HOMO-7 → LUMO (10.2%)
8 B	35615	0.1582	HOMO-4 → LUMO+1 (12.6%)
			HOMO-1 → LUMO+4 (12.3%)

^a In 2MTHF, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 15200 cm⁻¹ bis 22000 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 22000 cm⁻¹ bis 27650 cm⁻¹.

Tabelle C.3: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **11** (Konformer A). TD-DFRT-Rechnung mit B3LYP-Funktional und 6-31G(d,p)-Basissatz.

		Theorie		Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
2 A	18774	0.1992	HOMO → LUMO (69.1%) HOMO-1 → LUMO+1 (24.7%)	16670	0.28 ^c	
1 B	19533	0.0640	HOMO-1 → LUMO (64.2%) HOMO → LUMO+1 (33.8%)	16950		
2 B	28360	0.8691	HOMO → LUMO+1 (46.7%) HOMO-1 → LUMO (13.5%)	24210	0.97 ^d	⊥
3 A	29568	0.5675	HOMO-1 → LUMO+1 (48.1%) HOMO-3 → LUMO (14.1%)	25870		
3 B	29991	0.1078	HOMO-2 → LUMO (88.0%)			
4 A	30484	0.1658	HOMO-5 → LUMO (83.9%)			
4 B	30619	0.0306	HOMO-4 → LUMO (87.1%)			
5 A	30654	0.3126	HOMO-3 → LUMO (74.3%) HOMO → LUMO+1 (11.1%)			
5 B	34606	0.0034	HOMO-6 → LUMO (84.2%)			
6 A	34966	0.0592	HOMO → LUMO+2 (84.3%)			
6 B	36726	0.0089	HOMO-1 → LUMO+2 (58.9%) HOMO → LUMO+3 (29.3%)			
7 A	36898	0.0047	HOMO-2 → LUMO+1 (80.3%) HOMO-7 → LUMO (11.8%)			
7 B	37293	0.0070	HOMO-3 → LUMO+1 (77.3%)			
8 A	37616	0.0566	HOMO-4 → LUMO+1 (43.6%) HOMO-7 → LUMO (37.7%)			
8 B	38374	0.0668	HOMO-5 → LUMO+1			

^a In 2MTHF, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 14400 cm⁻¹ bis 22100 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 21900 cm⁻¹ bis 28300 cm⁻¹.

Tabelle C.4: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **11** (Tautomer A). INDO/S-CISD-Rechnung.

Theorie			Experiment ^a		
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
2 A	0.200	HOMO → LUMO (62.8%) HOMO-1 → LUMO+1 (14.8%)	16670	0.28 ^c	
1 B	0.1101	HOMO-1 → LUMO (61.6%) HOMO → LUMO+1 (21.4%)	16950		⊥
3 A	0.5203	HOMO-1 → LUMO+1 (35.7%) HOMO → LUMO (11.0%)	24210	0.97 ^d	⊥
2 B	0.49854	HOMO → LUMO+1 (31.8%) HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (21.4%) HOMO, HOMO → LUMO, LUMO	25870		
3 B	0.2572	HOMO-1 → LUMO (11.7%) HOMO-2 → LUMO (17.1%) HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (15.7%)			
4 A	0.05771	HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (12.8%) HOMO → LUMO+2 (32.2%)			
4 B	0.0031	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (25.7%) HOMO → LUMO+3 (23.7%) HOMO-1 → LUMO+2 (21.4%)			
5 A	0.0051	HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (18.4%) HOMO-1 → LUMO+3 (35.2%)			

Fortsetzung Tabelle C.4

			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (27.7%)
6 A	32375	0.0412	HOMO, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (14.7%)
			HOMO-2 → LUMO+1 (14.0%)
			HOMO-3 → LUMO (13.2%)
			HOMO → LUMO+5 (12.3%)
5 B	33082	0.04026	HOMO-2 → LUMO (23.5%)
			HOMO-1 → LUMO+2 (11.6%)
			HOMO-3 → LUMO+1
6 B	33702	0.1199	HOMO-4 → LUMO (33.7%)
7 A	34234	0.0047	HOMO-5 → LUMO (34.4%)
8 A	35280	0.0682	HOMO-3 → LUMO (26.9%)
			HOMO-5 → LUMO (22.3%)
7 B	35489	0.0469	HOMO-6 → LUMO (34.8%)
8 B	36023	0.13672	HOMO-1, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (18.8%)
			HOMO-4 → LUMO (13.8%)
9 A	36114	0.3571	HOMO-1 → LUMO+1 (22.0%)
			HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (19.8%)
			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (13.6%)
10 A	36899	0.0391	HOMO-4 → LUMO+1 (11.7%)

^a In 2MTHF, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 14400 cm⁻¹ bis 22100 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 21900 cm⁻¹ bis 28300 cm⁻¹.

Anhang D

Ergänzungen zu Kapitel 7

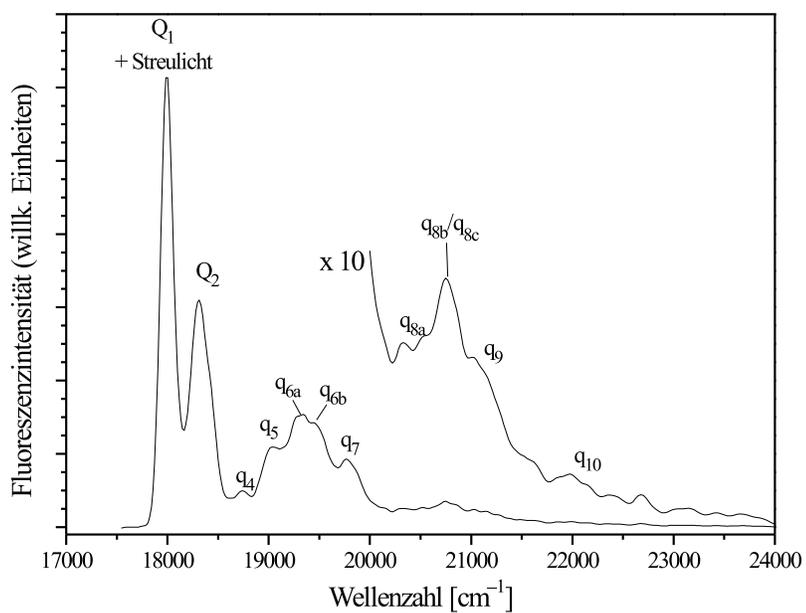


Abbildung D.1: Fluoreszenz-Anregungsspektrum des Tetraoxacorrols **13** im Bereich der Q-Banden. Ethanol, 100 K.

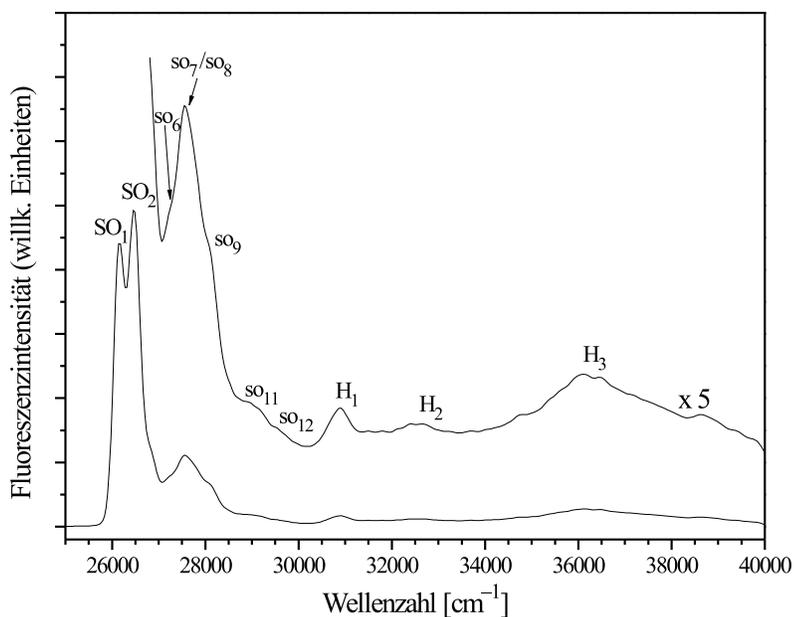


Abbildung D.2: Fluoreszenz-Anregungsspektrum des Tetraoxacorrols **13** im Bereich der Soret-Banden. Ethanol, 100 K.

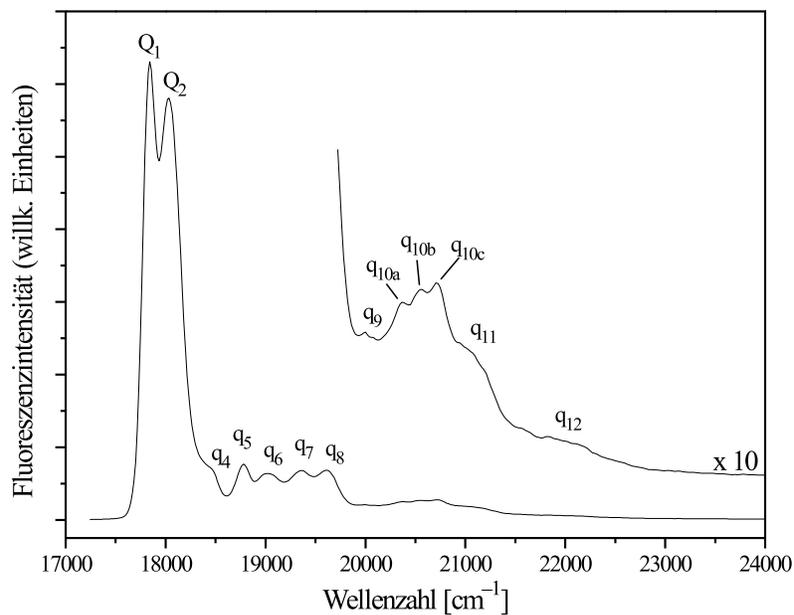


Abbildung D.3: Fluoreszenz-Anregungsspektrum des Tetraoxaisocorrols **14** im Bereich der Q-Banden. Ethanol, 100 K.

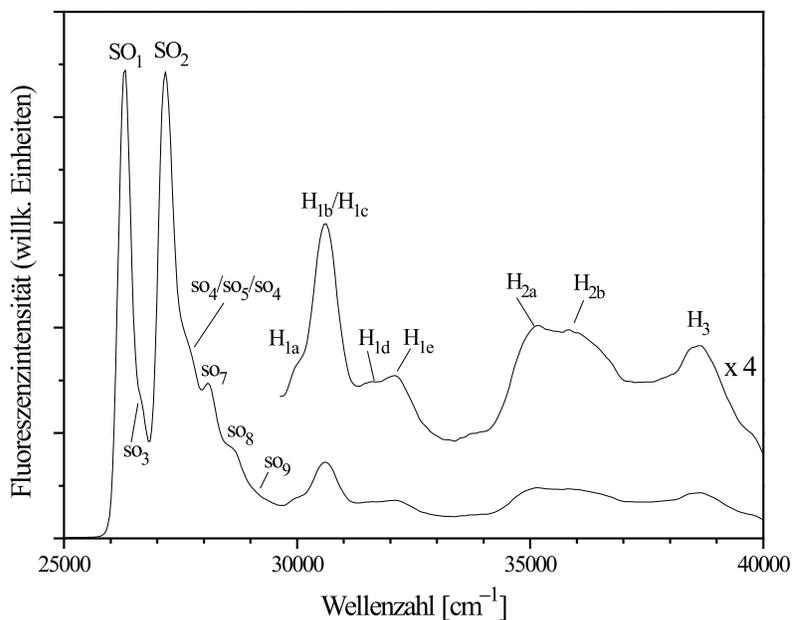


Abbildung D.4: Fluoreszenz-Anregungsspektrum des Tetraoxaisocorrols **14** im Bereich der Soret-Banden. Ethanol, 100 K.

Table D.1: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **13**. TD-DFRT-Rechnung mit B3LYP-Funktional und cc-pVTZ-Basissatz.

	Theorie			Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
1 B ₂	19848	0.0277	HOMO → LUMO (57.8%) HOMO-1 → LUMO+1 (44.2%)	18010	0.12 ^c	
2 A ₁	20006	0.0127	HOMO-1 → LUMO (57.0%) HOMO → LUMO+1 (45.7%)	18400		⊥
2 B ₂	30533	1.2521	HOMO-1 → LUMO+1 (40.0%) HOMO → LUMO (20.6%)	26120	1.17 ^d	⊥
3 A ₁	30642	1.3174	HOMO → LUMO+1 (37.2%) HOMO-1 → LUMO (22.8%)	26450		
4 A ₁	36769	0.0026	HOMO-3 → LUMO (64.0%) HOMO → LUMO+2 (28.9%)			
3 B ₂	37188	0.0348	HOMO-2 → LUMO (80.1%)			
5 A ₁	37803	0.0022	HOMO-4 → LUMO (88.9%)			
6 A ₁	38180	0.0061	HOMO → LUMO+2 (54.6%) HOMO-2 → LUMO+1 (17.8%) HOMO-3 → LUMO (15.6%)			
4 B ₂	38785	0.0248	HOMO-1 → LUMO+2 (59.5%) HOMO-3 → LUMO+1 (28.3%)			
5 B ₂	39361	0.0248	HOMO-5 → LUMO (88.6%)			
7 A ₁	40129	0.0015	HOMO-2 → LUMO+1 (49.1%) HOMO-7 → LUMO (32.3%)			
6 B ₂	40186	0.0030	HOMO-3 → LUMO+1 (40.2%) HOMO → LUMO+3 (40.0%)			
7 B ₂	40785	0.0485	HOMO-4 → LUMO+1 (60.8%) HOMO-6 → LUMO (26.1%)			
8 B ₂	41053	0.0000	HOMO-4 → LUMO+1 (60.8%) HOMO-6 → LUMO (26.1%)			
8 A ₁	41965	0.0000	HOMO-7 → LUMO (43.8%) HOMO-1 → LUMO+3 (38.4%)			

^a In Ethanol, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messungen. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29580 cm⁻¹.

Tabelle D.2: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **13**. INDO/S-CISD Rechnung.

		Theorie		Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
2 A ₁	17761	0.0485	HOMO → LUMO (53.4%) HOMO-1 → LUMO+1 (25.5%)	18010	0.12 ^c	
1 B ₂	17983	0.0387	HOMO-1 → LUMO (47.2%) HOMO → LUMO+1 (33.8%)	18400		⊥
2 B ₂	26309	0.9145	HOMO → LUMO+1 (27.3%) HOMO-1 → LUMO (22.9%) HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (13.6%)	26120	1.17 ^d	⊥
3 A ₁	27491	0.9066	HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (10.6%) HOMO-1 → LUMO+1 (28.8%) HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (16.3%)	26450		
4 A ₁	31065	0.0232	HOMO → LUMO (16.0%) HOMO-1 → LUMO+2 (41.8%)			
3 B ₂	31066	0.0421	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (19.7%) HOMO-2 → LUMO (18.7%) HOMO → LUMO+2 (16.4 %) HOMO-1 → LUMO+2 (15.2%) HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (10.9%)			
4 B ₂	32351	0.0023	HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (10.1%) HOMO → LUMO+2 (26.6%)			

Fortsetzung Tabelle D.2

			HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (21.3%)
			HOMO-1 → LUMO+3 (15.5%)
			HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (10.2%)
5 A ₁	33021	0.0396	HOMO → LUMO+2 (26.6%)
			HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (21.3%)
			HOMO-1 → LUMO+3 (15.5%)
			HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (10.2%)
6 A ₁	34760	0.0598	HOMO → LUMO+3 (35.9%)
			HOMO, HOMO → LUMO, LUMO (29.8%)
5 B ₂	35044	0.0034	HOMO-2 → LUMO+1 (22.4%)
			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (10.1%)
7 A ₁	37140	0.3998	HOMO-1, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (29.0%)
			HOMO-3 → LUMO+1 (20.1%)
6 B ₂	37864	0.5972	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (15.0%)
			HOMO-1 → LUMO+1 (14.2%)
7 B ₂	39048	0.0020	HOMO → LUMO+1 (19.9%)
			HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (16.1%)
			HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (12.7%)
8 A ₁	39247	0.0595	HOMO → LUMO+4 (39.2%)
9 A ₁	40388	0.0010	HOMO → LUMO+5 (27.3%)
			HOMO-4 → LUMO (10.4%)

^a In 2MTHF, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29580 cm⁻¹.

Tabelle D.3: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von **14**. TD-DFRT-Rechnung mit B3LYP-Funktional und cc-pVTZ-Basissatz.

		Theorie		Experiment ^a		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
2 A ₁	20001	0.0789	HOMO → LUMO (62.2%) HOMO-1 → LUMO+1 (37.5%)	17830	0.17 ^c	
1 B ₂	20042	0.0569	HOMO-1 → LUMO (61.7%) HOMO → LUMO+1 (38.4%)	18050		⊥
2 B ₂	30970	1.2085	HOMO → LUMO+1 (46.5%) HOMO-1 → LUMO (16.3%)	26320	0.91 ^d	⊥
3 A ₁	31039	1.1378	HOMO-1 → LUMO+1 (48.4%) HOMO → LUMO (14.8%)	27140		
4 A ₁	35854	0.0399	HOMO-2 → LUMO (86.0%)			
3 B ₂	36231	0.0111	HOMO-4 → LUMO (46.0%) HOMO-3 → LUMO (45.7%)			
4 B ₂	36430	0.0160	HOMO-4 → LUMO (44.6%) HOMO-3 → LUMO (38.2%)			
5 B ₂	38019	0.0003	HOMO-5 → LUMO (91.0%)			
5 A ₁	38226	0.0825	HOMO → LUMO+2 (60.0%) HOMO-6 → LUMO (19.4%) HOMO-1 → LUMO+3 (12.4%)			
6 A ₁	38999	0.0288	HOMO → LUMO+2 (43.5%) HOMO-6 → LUMO (34.7%)			
6 B ₂	39118	0.0060	HOMO-1 → LUMO+2 (50.9%) HOMO → LUMO+3 (42.5%)			
7 A ₁	40494	0.0000	HOMO-7 → LUMO (75.5%) HOMO-3 → LUMO+1 (11.4%)			
7 B ₂	40576	0.0001	HOMO-2 → LUMO+1 (64.6%) HOMO → LUMO+3 (18.3%) HOMO-1 → LUMO+2 (14.6%)			
8 A ₁	41051	0.0126	HOMO-1 → LUMO+2 (46.9%) HOMO-3 → LUMO+1 (46.0%)			
8 B ₂	42794	0.0163	HOMO-4 → LUMO+1 (85.3%)			

^a In Ethanol, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29600 cm⁻¹.

Tabelle D.4: Theoretische und experimentelle Spektraldaten von 14. INDO/S-CISD Rechnung.

Theorie			Experiment ^a		
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	Pol.
1 B ₁	0.1718	HOMO-1 → LUMO (64.2%)	17830	0.17 ^c	
		HOMO → LUMO+1 (16.8%)			
2 A ₁	0.1518	HOMO → LUMO (56.5%)	18050		⊥
		HOMO-1 → LUMO+1 (19.8%)			
3 A ₁	0.7333	HOMO-1 → LUMO+1 (32.5%)	26320	0.91 ^d	⊥
		HOMO → LUMO (14.7%)			
2 B ₂	0.6474	HOMO, HOMO → LUMO, LUMO (10.9%)	27140		
		HOMO → LUMO+1 (35.7%)			
3 B ₂	0.0693	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (17.8%)			
		HOMO-2 → LUMO (21.5%)			
4 A ₁	0.0295	HOMO-1 → LUMO+2 (12.5%)			
		HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (12.1%)			
4 A ₁	0.0295	HOMO → LUMO+3 (11.8%)			
		HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (11.1%)			
4 A ₁	0.0295	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO (10.8%)			
		HOMO-1 → LUMO+3 (19.8%)			
4 A ₁	0.0295	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (18.3%)			
		HOMO-3 → LUMO (14.7%)			
4 A ₁	0.0295	HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (11.6%)			
		HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (11.6%)			

Fortsetzung Tabelle D.4

			HOMO → LUMO+2 (11.5%)
5 A ₁	31828	0.0134	HOMO → LUMO+2 (27.0%) HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO (21.5%) HOMO-1 → LUMO+3 (14.8%)
4 B ₂	32396	0.0058	HOMO → LUMO+3 (26.0%) HOMO-1 → LUMO+2 (24.7%) HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 (13.8%)
			HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (12.8%)
5 B ₂	36032	0.0858	HOMO-2 → LUMO (15.2%) HOMO-3 → LUMO+1 (14.9%) HOMO-1, HOMO → LUMO+1, LUMO+1 (10.2%)
6 A ₁	36043	0.1172	HOMO-2 → LUMO+1 (19.9%) HOMO-3 → LUMO (16.1%) HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (11.6%)
6 B ₂	37758	0.2499	HOMO-4 → LUMO (14.8%) HOMO → LUMO+1 (13.5%)
7 A ₁	38261	0.3492	HOMO-1 → LUMO+1 (16.5%) HOMO → LUMO+4 (12.4%) HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 (11.5%)
8 A ₁	38729	0.1580	HOMO → LUMO+4 (14.2%)
7 B ₂	39882	0.2258	HOMO, HOMO → LUMO, LUMO+1 (12.5%) HOMO → LUMO+1 (11.9%)

^a In Ethanol, 100 K; Oszillatorstärken aus Raumtemperatur-Messung. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹. ^d Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29600 cm⁻¹.

Tabelle D.5: Energien der Triplet-Zustände von **13** und **14**. TD-DFRT-Rechnung mit B3LYP-Funktional und 6-31G(d,p)-Basissatz.

13		14	
Bezeichnung	Energie	Bezeichnung	Energie
1 ³ B ₂	13215	1 ³ A ₁	12745
1 ³ A ₁	14283	1 ³ B ₂	13510
2 ³ A ₁	16949	2 ³ B ₂	18395
2 ³ B ₂	18509	2 ³ A ₁	20098
3 ³ A ₁	30942	3 ³ A ₁	30229
3 ³ B ₂	31321	3 ³ B ₂	30252
4 ³ A ₁	31964	4 ³ B ₂	31787
4 ³ B ₂	32884	5 ³ B ₂	33201
5 ³ B ₂	34083	4 ³ A ₁	33223
5 ³ A ₁	34386	5 ³ A ₁	33576

Table D.6: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) von **13**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1 A ₂	62.56	0.000	6 B ₂	790.23	3.656	17 A ₁	1260.25	3.584
1 B ₁	78.93	12.51	11 B ₁	796.37	55.551	18 A ₁	1318.87	1.472
2 B ₁	89.79	1.886	11 A ₂	808.05	0.000	18 B ₂	1321.10	0.024
2 A ₂	120.59	0.000	12 B ₁	814.41	17.476	19 A ₁	1349.52	3.551
3 B ₁	121.66	1.770	7 B ₂	815.53	0.813	19 B ₂	1351.89	0.283
1 A ₁	153.47	0.023	8 A ₁	821.56	0.450	20 A ₁	1364.40	0.814
1 B ₂	157.86	0.065	12 A ₂	824.10	0.000	21 A ₁	1386.21	7.19
3 A ₂	185.63	0.000	13 B ₁	866.91	9.940	20 B ₂	1388.37	2.517
4 B ₁	220.61	0.531	13 A ₂	872.91	0.000	21 B ₂	1392.36	4.822
4 A ₂	222.59	0.000	14B ₁	879.70	143.678	22 A ₁	1440.56	0.247
2 A ₁	293.24	1.954	8 B ₂	890.19	7.620	22 B ₂	1445.19	26.135
5 A ₂	330.34	0.000	14 A ₂	926.22	0.000	23 B ₂	1469.85	0.002
3 A ₁	342.44	3.852	15 B ₁	926.62	2.489	23 A ₁	1476.61	0.080
2 B ₂	344.92	0.007	15 A ₂	940.44	0.000	24 B ₂	1500.77	45.295
5 B ₁	366.46	1.756	16 B ₁	942.54	0.034	24 A ₁	1535.89	3.519
3 B ₂	381.06	8.358	9 A ₁	954.06	42.367	25 B ₂	1558.76	8.592
4 A ₁	393.66	6.220	9 B ₂	959.65	24.865	25 A ₁	1574.74	0.002
5 A ₁	436.66	0.171	10 A ₁	969.15	68.762	26 A ₁	1588.89	1.009
6 A ₂	440.40	0.000	10 B ₂	1009.46	31.747	26 B ₂	1605.58	36.776
6 B ₁	455.36	0.066	11 A ₁	1011.33	0.911	27 A ₁	1659.82	0.147
4 B ₂	499.66	2.502	11 B ₂	1015.22	2.834	27 B ₂	1663.03	21.178
7 B ₁	624.91	0.411	12 A ₁	1025.97	0.370	28 A ₁	3212.35	0.713
7 A ₂	657.86	0.000	13 A ₁	1069.23	50.591	28 B ₂	3228.23	5.734
8 B ₁	665.36	0.006	12 B ₂	1076.83	1.813	29 A ₁	3228.25	0.236
8 A ₂	678.64	0.000	13 B ₂	1082.81	6.115	29 B ₂	3265.59	1.210
9 A ₂	689.97	0.000	14 A ₁	1091.34	10.949	30 A ₁	3265.62	0.792
9 B ₁	696.78	0.812	14 B ₂	1133.00	17.049	30 B ₂	3269.05	1.865
10 B ₁	699.44	0.501	15 A ₁	1174.32	34.620	31 A ₁	3269.73	0.024
10 A ₂	700.28	0.000	15 B ₂	1174.83	1.876	31 B ₂	3279.83	3.669
6 A ₁	728.08	8.781	16 B ₂	1220.57	2.871	32 A ₁	3279.92	3.469
5 B ₂	730.77	0.585	16 A ₁	1234.90	0.264	32 B ₂	3282.11	2.383
7 A ₁	785.79	23.173	17 B ₂	1253.00	45.157	33 A ₁	3282.90	6.655

Tabelle D.7: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) von **14**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1 A ₂	62.51	0.000	11 B ₁	792.65	15.771	17 B ₂	1262.61	26.213
1 B ₁	69.6434	10.360	12 B ₁	804.91	47.585	18 A ₁	1311.00	0.021
2 B ₁	89.953	3.920	7 A ₁	805.28	2.031	18 B ₂	1327.17	1.835
2 A ₂	97.02	0.000	11 A ₂	817.72	0.000	19 A ₁	1343.74	2.016
3 B ₁	122.24	1.065	12 A ₂	819.63	0.000	19 B ₂	1347.45	0.682
1 B ₂	141.21	0.048	7 B ₂	830.52	1.654	20 B ₂	1357.00	3.474
1 A ₁	166.33	0.077	13 B ₁	847.22	96.931	20 A ₁	1394.32	0.022
3 A ₂	173.43	0.000	14 B ₁	872.68	53.401	21 B ₂	1403.66	11.773
4 A ₂	214.89	0.000	8 B ₂	887.75	0.194	21 A ₁	1413.84	34.632
4 B ₁	228.14	0.329	8 A ₁	894.37	15.047	22 A ₁	1431.87	18.993
2 B ₂	269.28	4.340	13 A ₂	922.61	0.000	22 B ₂	1442.75	14.775
2 A ₁	333.72	1.552	15 B ₁	925.37	0.871	23 A ₁	1470.99	0.865
5 A ₂	335.11	0.000	14 A ₂	926.29	0.000	23 B ₂	1481.68	9.263
5 B ₁	342.04	1.256	16 B ₁	930.18	2.891	24 B ₂	1492.45	1.038
3 A ₁	365.57	0.265	9 B ₂	964.94	181.864	24 A ₁	1501.03	45.054
3 B ₂	398.91	10.208	9 A ₁	965.13	30.158	25 A ₁	1561.22	22.867
4 A ₁	414.23	4.369	15 A ₂	977.40	0.000	25 B ₂	1575.48	32.343
6 B ₁	439.77	0.299	10 A ₁	980.26	31.567	26 A ₁	1580.57	92.866
5 A ₁	473.74	6.469	10 B ₂	998.65	0.000	26 B ₂	1615.45	14.308
6 A ₂	489.25	0.000	11 A ₁	1008.74	20.659	27 B ₂	1645.67	8.922
4 B ₂	502.69	0.071	11 B ₂	1009.74	0.076	27 A ₁	1649.02	3.488
7 A ₂	626.27	0.000	12 B ₂	1069.06	96.614	28 B ₂	3181.77	0.235
7 B ₁	627.19	1.182	12 A ₁	1069.35	27.125	28 A ₁	3195.86	0.530
5 B ₂	633.98	3.067	13 B ₂	1076.14	2.567	29 A ₁	3237.00	5.801
8 B ₁	657.14	1.187	13 A ₁	1083.28	2.599	29 B ₂	3267.99	0.019
8 A ₂	660.20	0.000	14 B ₂	1128.39	2.082	30 A ₁	3268.16	2.792
6 A ₁	663.08	0.639	14 A ₁	1142.75	21.060	31 A ₁	3268.80	2.034
9 B ₁	689.81	1.547	15 B ₂	1195.84	28.920	30 B ₂	3268.89	0.066
9 A ₂	693.66	0.000	15 A ₁	1215.78	8.481	32 B ₂	3281.23	2.550
10 B ₁	698.86	0.038	16 A ₁	1228.16	4.907	32 A ₁	3281.30	2.994
10 A ₂	711.29	0.000	16 B ₂	1230.07	0.316	32 B ₂	3282.49	9.763
6 B ₂	763.95	30.716	17 A ₁	1256.26	46.358	33 A ₁	3282.52	0.970

Anhang E

Ergänzungen zu Kapitel 8

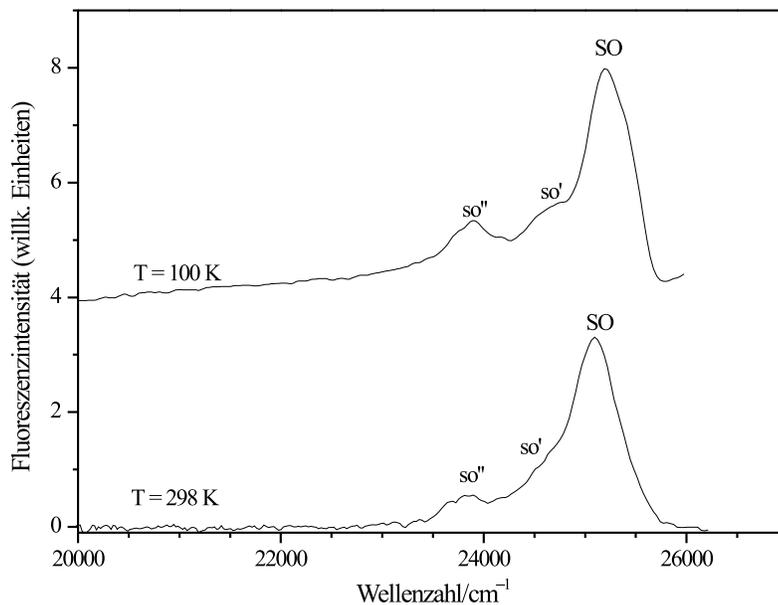


Abbildung E.1: Anormale Fluoreszenz von **17** bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur.

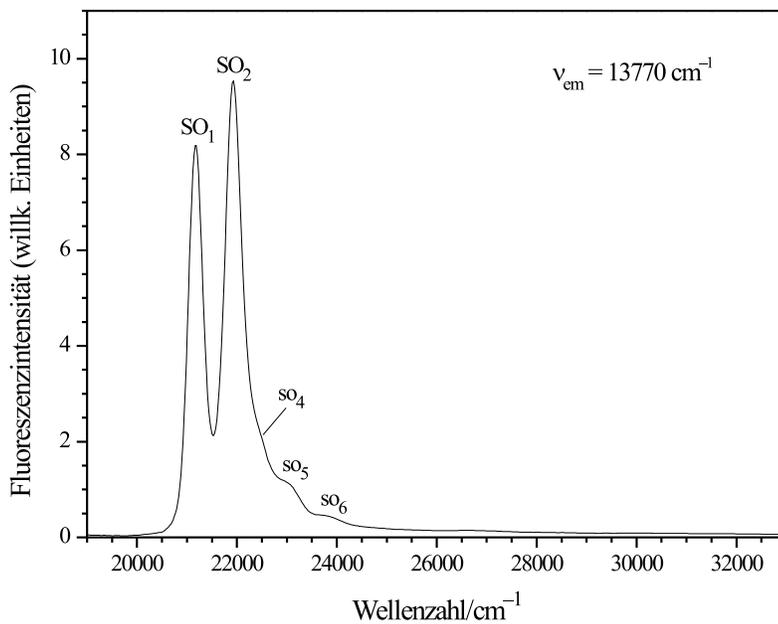


Abbildung E.2: Fluoreszenz-Anregungsspektrum von **19** in H₃PO₄ bei 100 K.

Tabelle E.1: Ergebnisse der TD-DFRT-Rechnung für **16** und experimentelle Spektraldaten für **17**. B3LYP-Funktional, 6-31+G(d,p)-Basissatz.

	Theorie			Experiment ^a	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f
1 E _u	18900	0.0014	HOMO-1 → LUMO (52.9%) HOMO → LUMO (52.2%)	17010 (17580)	0.076 ^c
2 E _u	30076	3.1026	HOMO → LUMO (28.9%) HOMO-1 → LUMO (28.4%)	25450 (27030)	2.2 ^d
1 A _{2g}	33493	0.0000	HOMO-2 → LUMO (96.4%)		
2 A _{1g}	34105	0.0000	HOMO-2 → LUMO (96.1%)		
1 B _{2g}	34320	0.0000	HOMO-2 → LUMO (80.3%)		
1 B _{2g}	34648	0.0000	HOMO-2 → LUMO (62.5%) HOMO-1 → LUMO+1 (35.1%)		
3 E _u	34651	0.0608	HOMO-3 → LUMO (88.6%)		
4 E _u	37016	0.0000	HOMO-4 → LUMO (88.4%)		
2 B _{2g}	37389	0.0000	HOMO → LUMO+1 (67.7%) HOMO-5 → LUMO (24.7%)		
3 B _{2g}	37455	0.0000	HOMO-1 → LUMO+1 (44.3%) HOMO-2 → LUMO (19.9%) HOMO → LUMO+2 (19.5%)		
2 A _{2g}	38439	0.0000	HOMO-5 → LUMO (97.6%)		
2 B _{1g}	40123	0.0000	HOMO-5 → LUMO (61.5%) HOMO → LUMO+3 (35.1%)		
3 A _{1g}	40202	0.0000	HOMO-5 → LUMO (92.3%)		
4 B _{2g}	41665	0.0000	HOMO-1 → LUMO+2 (52.4%) HOMO-5 → LUMO (38.0%)		
5 B _{2g}	46861	0.0000	HOMO-1 → LUMO+2 (37.3%) HOMO-5 → LUMO (21.2%)		
5 E _u	46892	0.0000	HOMO-6 → LUMO (89.2%)		

^a In HCOOH, 298 K; Die Werte in Klammern sind die Übergangsenergien der unsubstituierten Verbindung **16**. ^b

Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponente beträgt 0.0014. ^d Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29580 cm⁻¹.

Table E.2: Ergebnisse der TD-DFRT-Rechnung für **18** und experimentelle Spektraldaten von **19**. B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

	Theorie			Experiment ^a	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f
1 B _u	15139	0.0212	HOMO-1 → LUMO (52.8%) HOMO → LUMO+1 (42.6%)	13670 (13790)	} 0.14 ^c
2 B _u	15247	0.0451	HOMO → LUMO (50.5%) HOMO-1 → LUMO+1 (44.4%)	13830 (14040)	
3 B _u	25028	1.0096	HOMO → LUMO+1 (31.1%) HOMO-1 → LUMO (14.3%)	21070 (21740)	} 2.1 ^d
4 B _u	26753	2.3554	HOMO-1 → LUMO+1 (29.0%) HOMO → LUMO (14.4%)	21880 (22830)	
2 A _g	28757	0.0000	HOMO-3 → LUMO (61.4%) HOMO-2 → LUMO (18.2%) HOMO-2 → LUMO+1 (11.3%)		
3 A _g	29078	0.0000	HOMO-2 → LUMO (59.7%) HOMO-3 → LUMO (17.6%)		
4 A _g	30277	0.0000	HOMO → LUMO+2 (62.1%) HOMO-1 → LUMO+3 (29.2%)		
5 A _g	31566	0.0000	HOMO-1 → LUMO+2 (65.8%) HOMO → LUMO+3 (16.4%) HOMO-3 → LUMO+1 (11.6%)		
6 A _g	32183	0.0000	HOMO-2 → LUMO+1 (52.3%) HOMO-1 → LUMO+3 (28.4%)		
5 B _u	32294	0.0000	HOMO-4 → LUMO (92.9%)		
7 A _g	32327	0.0000	HOMO-5 → LUMO (88.4%)		
8 A _g	32612	0.0000	HOMO-3 → LUMO+1 (52.5%) HOMO → LUMO+3 (36.1%)		
6 B _u	32682	0.0013	HOMO-6 → LUMO (94.0%)		
9 A _g	34680	0.0000	HOMO-7 → LUMO (83.5%)		
7 B _u	3666	0.0000	HOMO-4 → LUMO+1 (90.3%)		
8 B _u	36942	0.0331	HOMO-6 → LUMO+1 (90.7%)		

^a In HCOOH, 298 K; die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die unsubstituierte Verbindung **18**. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 13200 cm⁻¹ bis 17200 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponenten beträgt 0.06. ^d Spektralbereich von 19000 cm⁻¹ bis 27000 cm⁻¹.

Tabelle E.3: Ergebnisse der TD-DFRT-Rechnung für **20** und experimentelle Spektraldaten von **21**. B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p)-Basissatz.

	Theorie			Experiment ^a	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^b	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f
1 E _u	12888	0.00134	HOMO → LUMO (55.0%) HOMO-1 → LUMO (52.9%)	11750	0.086 ^c
2 E _u	23666	4.817	HOMO-1 → LUMO (28.3%) HOMO → LUMO (22.0%)	19050	3.3 ^d
1 A _{2g}	25954	0.0000	HOMO-2 → LUMO (101.3%)		
1 B _{1g}	26160	0.0000	HOMO → LUMO+1 (75.6%) HOMO-2 → LUMO (21.2%)		
1 B _{2g}	26224	0.0000	HOMO-1 → LUMO+1 (69.3%) HOMO → LUMO+2 (29.4%)		
2 A _{1g}	26582	0.0000	HOMO-2 → LUMO (99.1%)		
2 B _{2g}	28020	0.0000	HOMO-2 → LUMO (50.8%) HOMO → LUMO+2 (43.1%)		
2 B _{1g}	29375	0.0000	HOMO-1 → LUMO+2 (62.7%) HOMO-2 → LUMO (33.0%)		
3 E _u	34190	0.0048	HOMO-3 → LUMO (79.2%)		
3 B _{1g}	34918	0.0000	HOMO-5 → LUMO (88.3%)		
2 A _{2g}	35132	0.0000	HOMO-5 → LUMO (95.2%)		
4 E _u	35410	0.0248	HOMO-4 → LUMO (83.8%)		
3 B _{2g}	35720	0.0000	HOMO-5 → LUMO (94.0%)		
3 A _{1g}	36075	0.0000	HOMO-5 → LUMO (94.0%)		
4 B _{1g}	36883	0.0000	HOMO-2 → LUMO (24.4%) HOMO-1 → LUMO+2 (23.8%) HOMO → LUMO+1 (10.0%)		
5 E _u	36980	0.0006	HOMO-6 → LUMO (77.9%)		

^a In HCOOH, 298 K. ^b Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^c Spektralbereich von 11400 cm⁻¹ bis 16700 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponente beträgt 0.0025. ^d Spektralbereich von 17600 cm⁻¹ bis 26500 cm⁻¹.

Table E.4: INDO/S-CISD-Ergebnisse für **16**, **18** und **20**
und experimentelle Spektraldaten von **17**, **19** und **21**.

			Theorie ^a	Experiment ^b	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f	wichtigste Konfigurationen ^c	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	f
<i>Tetraoxa[18]porphyrin</i>					
1 E _u	17210	0.0073	HOMO → LUMO (48.0%) HOMO-1 → LUMO (35.0%)	17010 (17580)	0.076 ^d
2 E _u	29446	3.6506	HOMO-1 → LUMO (45.2%) HOMO → LUMO (31.5%)	25450 (27030)	2.2 ^e
3 E _u	37917	0.0179	HOMO-3 → LUMO (33.0%) HOMO → LUMO+3 (23.7%)		
4 E _u	40369	0.0508	HOMO-3 → LUMO (17.0%) HOMO → LUMO+3 (16.3%) HOMO-9 → LUMO (11.3%)		
<i>Tetraoxa[22]porphyrin</i>					
1 B _u	15140	0.0193	HOMO-1 → LUMO (43.4%) HOMO → LUMO+1 (33.0%)	13670 (13790)	} 0.14 ^f
2 B _u	15776	0.0479	HOMO → LUMO (44.1%) HOMO-1 → LUMO+1 (32.7%)	13830 (14040)	
3 B _u	25995	1.4014	HOMO → LUMO+1 (38.8%) HOMO-1 → LUMO (30.6%)	21070 (21740)	} 2.1 ^g
4 B _u	33847	0.0106	HOMO → LUMO+4 (33.5%) HOMO-4 → LUMO (11.5%)	21880 (22830)	
5 B _u	34276	0.0032	HOMO-1 → LUMO+4 (23.5%) HOMO → LUMO+5 (17.3%)		
6 B _u	36473	0.0078	HOMO-1 → LUMO+5 (22.9%) HOMO → LUMO+4 (11.8%)		
<i>Tetraoxa[26]porphyrin</i>					
1 E _u	13997	0.0059	HOMO-1 → LUMO (42.1%) HOMO → LUMO (41.6%)	11750	0.0086 ^h
2 B _u	25443	6.3380	HOMO-1 → LUMO (37.7%) HOMO → LUMO (37.4%)	19050	3.3 ⁱ

 Fortsetzung von Tabelle E.4.

3 E _u	32057	0.0234	HOMO → LUMO+3 (33.6%) HOMO-3 → LUMO (15.9%)
4 E _u	33330	0.0095	HOMO-1 → LUMO+3 (42.6%)
5 E _u	33586	0.0147	HOMO-4 → LUMO (19.7%) HOMO-3 → LUMO (12.2%) HOMO-1 → LUMO+4 (11.4%)

^a Es wurden nur erlaubte Übergänge aufgeführt. ^b In HCOOH, 298 K. Werte in Klammern beziehen sich auf die unsubstituierten Verbindungen **16** bzw. **18**. ^c Es wurden nur Konfigurationen mit einem Gewicht größer als 10% aufgelistet. ^d Spektralbereich von 17000 cm⁻¹ bis 21700 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponente beträgt 0.0014. ^e Spektralbereich von 24800 cm⁻¹ bis 29600 cm⁻¹. ^f Spektralbereich von 13200 cm⁻¹ bis 17200 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponenten beträgt 0.06. ^g Spektralbereich von 19000 cm⁻¹ bis 27000 cm⁻¹. ^h Spektralbereich von 11400 cm⁻¹ bis 16700 cm⁻¹; die Oszillatorstärke der 0-0-Komponente beträgt 0.0025. ⁱ Spektralbereich von 17600 cm⁻¹ bis 26500 cm⁻¹.

Tabelle E.5: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) von **16**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1 B _{2u}	44.41	0.000	4 E _u	808.08	14.918	6 B _{2g}	1333.81	0.000
1 B _{1u}	58.69	0.000	3 A _{2u}	817.56	69.606	5 A _{2g}	1338.68	0.000
1 A _{2u}	102.02	23.529	2 A _{2g}	820.36	0.000	10 E _u	1349.55	0.230
1 B _{2g}	106.22	0.000	3 B _{2g}	824.17	0.000	5 A _{1g}	1394.41	0.000
1 E _g	122.14	0.000	6 E _g	831.25	0.000	11 E _u	1405.79	0.018
1 B _{1g}	140.30	0.000	4 B _{2u}	845.91	0.000	6 B _{1g}	1410.98	0.000
2 E _g	192.30	0.000	4 B _{1u}	894.50	0.000	6 A _{2g}	1417.68	0.000
1 B _{2u}	195.92	0.000	7 E _g	906.09	0.000	6 A _{1g}	1460.98	0.000
1 A _{1u}	283.70	0.000	4 A _{2u}	916.10	176.538	12 E _u	1489.82	139.682
1 E _u	292.18	0.924	3 A _{2g}	952.27	0.000	7 B _{1g}	1519.30	0.000
1 A _{1g}	301.99	0.000	5 E _u	956.41	202.602	7 B _{2g}	1533.42	0.000
2 A _{2u}	326.78	5.994	3 A _{1u}	964.39	0.000	13 E _u	1536.35	95.15
2 E _u	363.85	8.320	8 E _g	967.01	0.000	7 A _{1g}	1577.50	0.000
1 A _{2g}	390.80	0.000	5 B _{1u}	969.13	0.000	14 E _u	1611.60	26.39
3 E _g	421.77	0.000	3 B _{1g}	985.05	0.000	7 A _{2g}	1649.03	0.000
2 B _{2g}	430.82	0.000	6 E _u	1003.98	19.528	8 B _{1g}	1688.79	0.000
2 B _{1u}	464.94	0.000	3 A _{2g}	1004.50	0.000	15 E _u	3214.10	44.61
3 B _{2u}	659.48	0.000	4 B _{2g}	1008.92	0.000	8 A _{1g}	3214.15	0.000
4 E _g	668.16	0.000	7 E _u	1095.07	33.160	8 B _{2g}	3214.20	0.000
2 A _{1u}	680.88	0.000	4 B _{1g}	1099.54	0.000	8 A _{2g}	3267.13	0.000
3 B _{1u}	693.85	0.000	4 A _{1g}	1101.17	0.000	16 E _u	3267.20	27.706
5 E _g	702.26	0.000	4 A _{2g}	1172.13	0.000	9 B _{2g}	3267.30	0.000
3 A _{2u}	707.51	3.062	8 E _u	1181.17	32.64	9 B _{1g}	3279.92	0.000
2 A _{1g}	711.33	0.000	5 B _{2g}	1225.73	0.000	17 E _u	3280.02	121.712
2 B _{1g}	744.05	0.000	5 B _{1g}	1227.02	0.000	9 A _{1g}	3280.23	0.000
3 E _u	750.94	9.389	9 E _u	1257.79	23.41			

Tabelle E.6: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) von **18**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1 A_u	31.22	0.022	10 A_g	796.85	0.000	22 A_g	1299.64	0.000
2 A_u	46.50	0.011	9 B_u	805.50	22.547	23 A_g	1308.41	0.000
1 B_g	61.45	0.000	13 B_g	809.32	0.000	23 B_u	1308.62	6.894
3 A_u	76.65	14.529	14 A_u	811.64	24.446	24 A_g	1327.09	0.000
1 A_g	383.75	0.000	15 A_u	831.45	0.593	24 B_u	1358.11	3.811
2 B_g	89.27	0.000	10 B_u	832.61	3.149	25 A_g	1372.46	0.000
2 A_g	102.65	0.000	14 B_g	834.95	0.000	26 A_g	1389.34	0.000
3 B_g	130.92	0.000	11 A_g	844.94	0.000	25 B_u	1390.37	0.505
1 B_u	147.40	1.084	15 B_g	863.45	0.000	26 B_u	1413.22	11.460
4 A_u	150.17	0.926	16 A_u	866.08	169.211	27 A_g	1422.72	0.000
4 B_g	165.467	0.000	16 B_g	894.40	0.000	28 A_g	1428.48	0.000
2 B_u	191.95	0.036	17 A_u	900.90	17.464	27 B_u	1432.12	20.175
5 A_u	194.94	0.169	11 B_u	942.04	225.902	28 B_u	1469.38	59.926
3 A_g	209.63	0.000	17 B_g	947.81	0.000	29 B_u	1484.48	5.677
6 A_u	240.50	8.538	18 A_u	951.16	4.644	29 A_g	1491.06	0.000
5 B_g	276.53	0.000	18 B_g	955.26	0.000	30 B_u	1501.60	16.246
3 B_u	294.96	1.402	19 A_u	956.80	9.651	30 A_g	1513.77	0.000
6 B_g	313.21	0.000	12 A_g	957.61	0.000	31 A_g	1514.89	0.000
7 A_u	323.40	3.816	12 B_u	963.14	210.222	31 B_u	1559.76	76.580
4 A_g	323.89	0.000	19 B_g	963.15	0.000	32 B_u	1588.35	42.826
5 A_g	345.39	0.000	13 A_g	969.83	0.000	32 A_g	1596.89	0.000
7 B_g	356.20	0.000	20 A_u	976.27	56.365	33 B_u	1610.85	83.494
4 B_u	375.66	4.326	14 A_g	983.78	0.000	33 A_g	1616.92	0.000
8 A_u	385.56	0.027	13 B_u	988.57	4.463	34 B_u	1627.43	27.391
9 A_u	481.00	0.126	20 B_g	992.42	0.000	34 A_g	1627.60	0.000
8 B_g	488.58	0.000	21 A_u	992.60	0.757	35 A_g	1635.27	0.000
5 B_u	501.35	4.300	14 B_u	1000.49	13.216	35 B_u	3190.85	0.032
6 A_g	503.75	0.000	15 A_g	1008.66	0.000	36 A_g	3190.96	0.000
6 B_u	609.07	11.634	15 B_u	1081.49	65.320	36 B_u	3202.61	12.711
7 A_g	621.16	0.000	16 B_u	1087.46	53.926	37 A_g	3202.62	0.000
7 B_u	636.60	13.580	16 A_g	1092.08	0.000	37 B_u	3210.43	0.262
9 B_g	644.41	0.000	17 A_g	1097.16	0.000	38 A_g	3210.51	0.000
10 A_u	649.04	0.275	17 B_u	1183.62	0.055	38 B_u	3231.79	0.700
8 A_g	655.68	0.000	18 A_g	1188.98	0.000	39 A_g	3235.21	0.000
10 B_g	660.45	0.000	18 B_u	1201.97	41.793	39 B_u	3268.52	12.070
11 A_u	660.91	3.240	19 A_g	1209.27	0.000	40 A_g	3268.53	0.000
12 A_u	693.27	0.579	19 B_u	1215.74	27.533	40 B_u	3268.96	9.105
11 B_g	694.79	0.000	20 A_g	1216.22	0.000	41 A_g	3268.99	0.000
13 A_u	708.81	0.019	20 B_u	1221.34	22.502	41 B_u	3281.22	47.197
12 B_g	709.13	0.000	21 A_g	1232.70	0.000	42 A_g	3281.25	0.000
9 A_g	719.72	0.000	21 B_u	1239.41	2.995	42 B_u	3282.67	32.495
8 B_u	740.69	5.814	22 B_u	1279.06	59.690	43 A_g	3282.69	0.000

Tabelle E.7: Berechnete IR-Frequenzen (in cm^{-1}) und -Intensitäten (in km/mol) von **20**; B3LYP/6-31G(d,p).

Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität	Nr.	$\tilde{\nu}$	Intensität
1 B _{1u}	23.07	0.000	3 A _{1g}	799.69	0.000	7 A _{2g}	1298.20	0.000
1 B _{2u}	34.60	0.000	5 B _{1u}	823.54	0.000	8 A _{2g}	1327.83	0.000
1 B _{1g}	54.47	0.000	8 E _g	827.4400	0.0000	14 E _u	1329.13	128.103
1 B _{2g}	56.11	0.000	5 A _{2u}	831.80	125.831	7 A _{1g}	1333.22	0.000
1 A _{2u}	74.60	13.948	6 E _u	838.15	7.969	8 B _{1g}	1345.06	0.000
1 E _g	75.17	0.000	4 B _{1g}	853.25	0.000	15 E _u	1365.87	11.577
2 E _g	125.03	0.000	4 A _{1u}	889.30	0.000	8 B _{2g}	1383.56	0.000
2 B _{1u}	143.30	0.000	9 E _g	894.69	0.000	16 E _u	1401.36	15.572
1 E _u	143.64	0.817	6 B _{1u}	901.57	0.000	8 A _{1g}	1402.11	0.000
1 A _{1u}	155.04	0.000	5 B _{2u}	913.30	0.000	9 B _{1g}	1438.01	0.000
1 A _{1g}	208.53	0.000	10 E _g	918.69	0.000	9 B _{2g}	1460.52	0.000
2 A _{2u}	209.68	9.780	6 A _{2u}	922.29	34.781	17 E _u	1465.49	322.217
1 A _{2g}	213.85	0.000	7 E _u	944.44	80.739	18 E _u	1507.26	116.580
2 B _{2u}	242.60	0.000	6 B _{2u}	954.20	0.000	9 A _{1g}	1520.60	0.000
3 E _g	251.62	0.000	11 E _g	954.94	0.000	10 B _{2g}	1525.54	0.000
2 E _u	259.57	8.897	4 B _{2g}	955.04	0.000	9 A _{2g}	1531.56	0.000
3 A _{2u}	294.30	1.173	5 A _{1u}	955.69	0.000	19 E _u	1581.44	1.123
4 E _g	300.66	0.000	4 A _{1g}	964.40	0.000	10 A _{2g}	1607.32	0.000
2 B _{1g}	310.81	0.000	4 A _{2g}	994.22	0.000	11 B _{2g}	1617.85	0.000
2 A _{1g}	326.39	0.000	8 E _u	1007.43	150.896	10 A _{1g}	1651.49	0.000
3 B _{1u}	358.11	0.000	7 A _{2u}	1010.97	190.620	10 B _{1g}	1651.74	0.000
3 B _{2u}	385.88	0.000	12 E _g	1011.21	0.000	20 E _u	1654.51	25.899
3 E _u	391.16	1.377	7 B _{2u}	1012.31	0.000	12 B _{2g}	3192.15	0.000
5 E _g	431.28	0.000	5 B _{1g}	1025.21	0.000	21 E _u	3192.20	0.121
2 A _{1u}	451.82	0.000	9 E _u	1074.86	2.179	11 A _{2g}	3192.28	0.000
3 B _{1g}	455.48	0.000	5 B _{2g}	1088.61	0.000	22 E _u	3192.48	0.042
2 B _{2g}	522.67	0.000	5 A _{1g}	1095.12	0.000	11 B _{1g}	3192.51	0.000
4 E _u	558.25	1.746	10 E _u	1181.12	133.249	11 A _{1g}	3192.53	0.000
2 A _{2g}	579.35	0.000	6 B _{1g}	1183.75	0.000	12 B _{1g}	3212.23	0.000
3 B _{2g}	654.01	0.000	5 A _{2g}	1184.65	0.000	23 E _u	3212.39	2.126
4 A _{2u}	668.41	0.166	11 E _u	1186.92	3.325	12 A _{1g}	3212.76	0.000
6 E _g	672.15	0.000	6 B _{2g}	1212.57	0.000	24 E _u	3267.37	13.172
4 B _{2u}	676.90	0.000	12 E _u	1247.48	5.523	13 B _{1g}	3267.37	0.000
3 A _{1u}	685.46	0.000	6 A _{2g}	1256.66	0.000	12 A _{2g}	3267.42	0.000
7 E _g	687.39	0.000	7 B _{2g}	1257.57	0.000	13 B _{2g}	3280.57	0.000
4 B _{1u}	688.31	0.000	6 A _{1g}	1270.52	0.000	25 E _u	3280.58	71.610
5 E _u	701.84	13.140	13 E _u	1292.91	22.821	13 A _{1g}	3280.62	0.000
3 A _{2g}	777.54	0.000	7 B _{1g}	1297.50	0.000			

Anhang F

Ergänzungen zu Kapitel 9

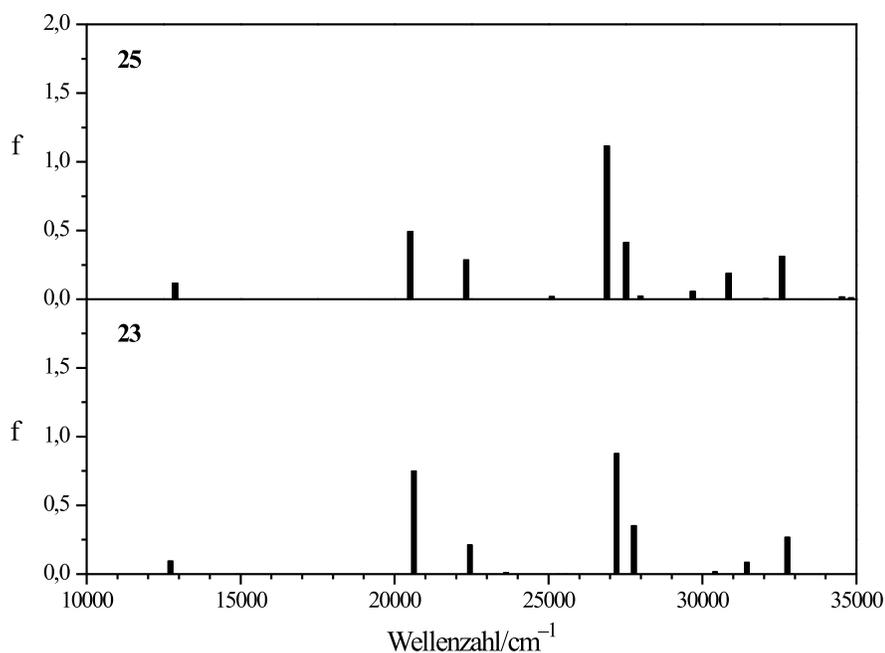


Abbildung F.1: Oben: Auf Grundlage der Röntgenstruktur berechnetes INDO/S-CIS-Spektrum von **25**. Unten: Auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrie berechnetes Spektrum von **23**.

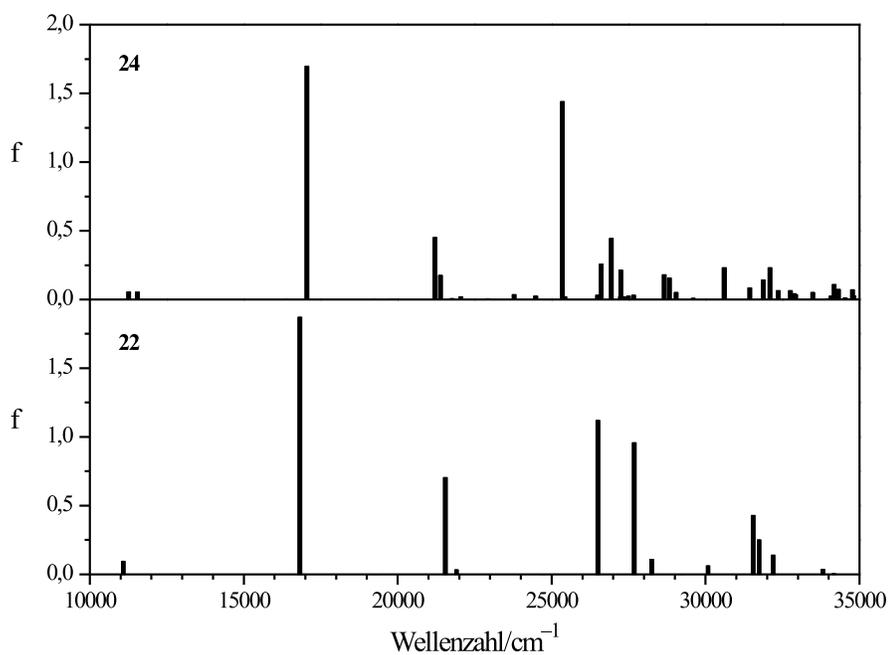


Abbildung F.2: Oben: Auf Grundlage der Röntgenstruktur berechnetes INDO/S-CIS-Spektrum von **24**. Unten: Auf Grundlage der B3LYP/6-31G(d)-Geometrie berechnetes Spektrum von **22**.

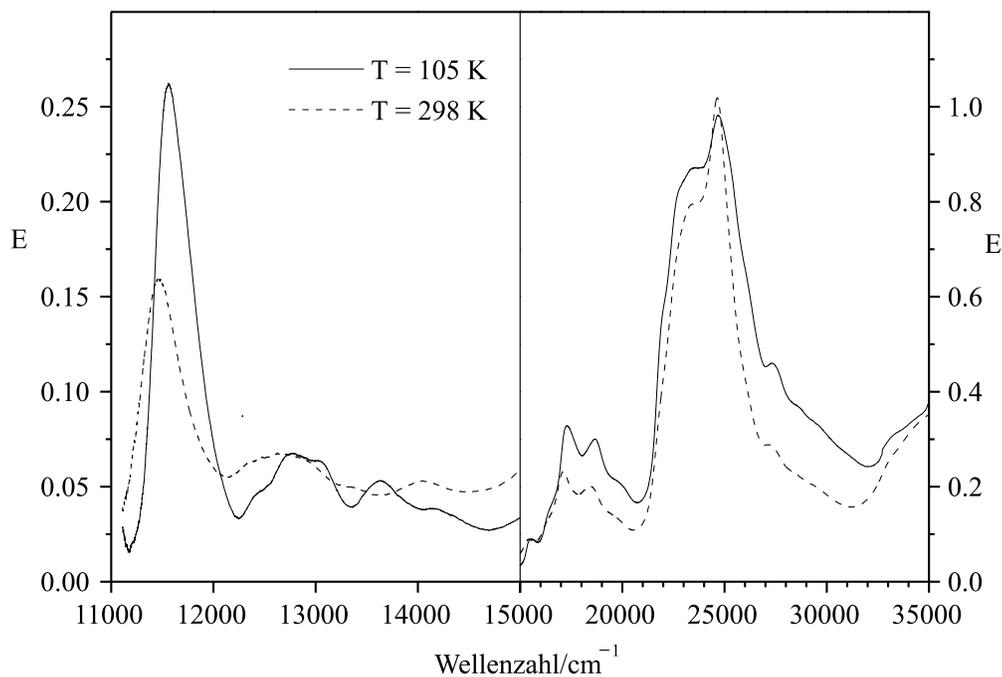


Abbildung F.3: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **25** bei Tieftemperatur und bei Raumtemperatur. Lösungsmittel: 3-Methylpentan. E = Absorbanz (bzw. Extinktion).

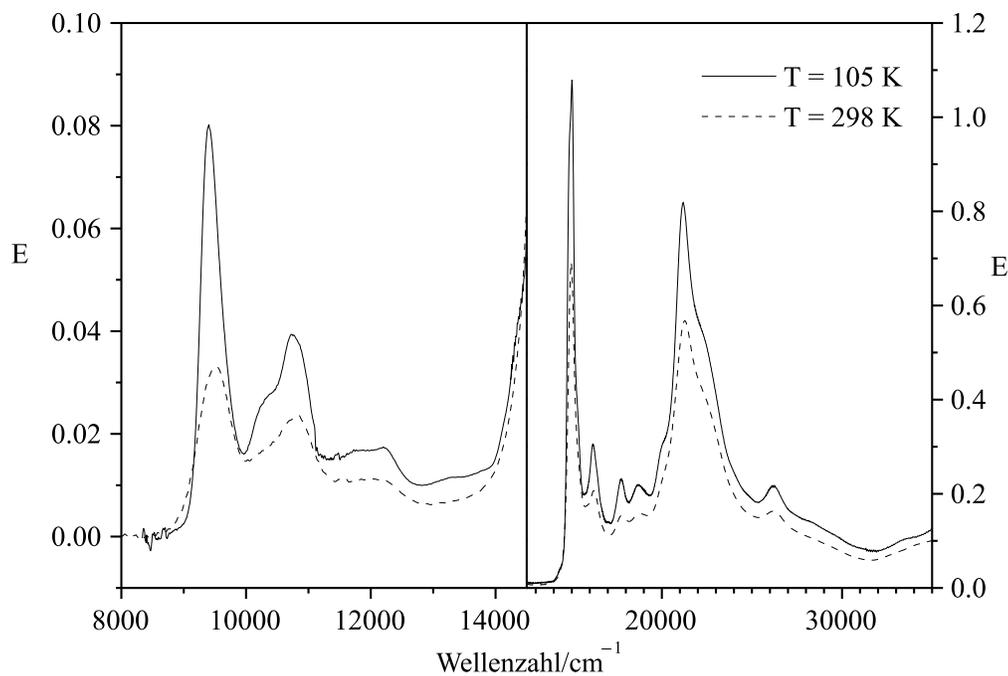


Abbildung F.4: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **24** bei Tieftemperatur und bei Raumtemperatur. Lösungsmittel: 3-Methylpentan. E = Absorbanz (bzw. Extinktion).

Literaturverzeichnis

- [1] D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York (1978/1979).
- [2] K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier, Amsterdam (1975).
- [3] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press (1999).
- [4] A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J Matcham, E. McDonald, *Nature* **285**, 17 (1980).
- [5] H. Scheer (Hrsg.), *Chlorophylls*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1991).
- [6] F. G. Guengerich, T. L. McDonald, *Acc. Chem. Res.* **17**, 9 (1984).
- [7] J. H. Dawson, M. Sono, *Chem. Rev.* **87**, 1255 (1987).
- [8] A. Pfaltz, B. Jaun, A. Fässler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Diekert, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* **65**, 828 (1982).
- [9] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **107**, 1941 (1995).
- [10] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins*, Pergamon, New York (1997).
- [11] A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **97**, 2267 (1997).
- [12] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **65**, 143 (1993).
- [13] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **68**, 1355 (1996).
- [14] E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiß, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **108**, 1677 (1996).
- [15] A. W. Johnson, I. T. Kay, *Proc. Chem. Soc* p. 89 (1964).
- [16] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* p. 1620 (1965).
- [17] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **98**, 1107 (1986).

- [18] M. Michels, *Dissertation*, Universität zu Köln (1999).
- [19] R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* **44**, 4225 (1978).
- [20] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **98**, 262 (1986).
- [21] J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **106**, 2402 (1994).
- [22] H. J. Callot, A. Rohrer, T. Tschamber, B. Metz, *New. J. Chem.* **19**, 155 (1995).
- [23] E. Vogel, M. Bröring, S. J. Weghorn, P. Scholz, R. Deponte, J. Lex, H. Schmickler, K. Schaffner, S. E. Braslavsky, M. Müller, S. Pörting, C. Fowler, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **109**, 1725 (1997).
- [24] E. Vogel, P. Scholz, R. Demuth, C. Erben, M. Bröring, H. Schmickler, J. Lex, G. Hohlneicher, D. Bremm, Y.-D. Wu, *Angew. Chem.* **111**, 3100 (1999).
- [25] K. Malsch, G. Hohlneicher, *J. Phys. Chem.* **101**, 8409 (1997).
- [26] K. Malsch, M. Roeb, V. Karuth, G. Hohlneicher, *Chem. Phys.* **227**, 331 (1998).
- [27] D. Bremm, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln (1997).
- [28] A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1975).
- [29] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Kendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **107**, 2705 (1995).
- [30] M. Bröring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **107**, 2709 (1995).
- [31] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **112**, 1833 (2000).
- [32] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **100**, 445 (1988).
- [33] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, J. Lex, *Angew. Chem.* **101**, 1683 (1989).
- [34] E. Vogel, C. Fröde, A. Breihan, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **109**, 2722 (1997).
- [35] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **52**, 1981 (1996).
- [36] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **80**, 14 (1997).

- [37] T. Wiß, *Dissertation*, Universität zu Köln (1995).
- [38] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **100**, 450 (1988).
- [39] F. Stuhlmann, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [40] F. Behrens, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [41] F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanins*, CRC Press, Boca Raton (1983).
- [42] P. J. Chielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **106**, 805 (1994).
- [43] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 767 (1994).
- [44] E. Vogel, S. Will, A. Schulze-Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **106**, 771 (1994).
- [45] S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J. P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem.* **109**, 367 (1997).
- [46] A. K. Burell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4690 (1991).
- [47] L. Zander, *Dissertation*, Universität zu Köln (1998).
- [48] M. Hanack, *Chimia* **37**, 238 (1983).
- [49] T. J. Marks, *Science* **227**, 881 (1985).
- [50] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* p. 477 (1986).
- [51] J. P. Collman, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7847 (1986).
- [52] A. Ruhe, L. Walden, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **68**, 1301 (1985).
- [53] F. C. Anson, C.-L. Ni, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3442 (1985).
- [54] B. A. White, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2576 (1987).
- [55] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **3**, 129 (1991).
- [56] M. Hanack, A. Beck, H. Lehmann, *Synthesis* p. 703 (1987).
- [57] B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* p. 1134 (1987).

- [58] M. J. Cook, M. F. Daniel, K. J. Harrison, N. B. McKeown, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* p. 1086 (1987).
- [59] B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.-J. Andre, J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6193 (1987).
- [60] A. Renn, A. J. Meixner, U. Wild, F. A. Burkhalter, *Chem. Phys.* **93**, 167 (1985).
- [61] J. G. Radziszewski, F. A. Burkhalter, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 61 (1987).
- [62] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **96**, 96 (1984).
- [63] M. Müller, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [64] K. Schaffner, E. Vogel, G. Jori, in E. G. Jung, M. Hollick (Hrsg.), *Biologic Effects of Light*, de Gruyter, Berlin (1994).
- [65] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* pp. 19–33 (1995).
- [66] E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Bruckner, *Tetrahedron* **54**, 4151 (1998).
- [67] J. L. Matthews, J. T. Newsam, F. Sogandares-Bernal, M. L. Judy, H. Skiles, J. E. Levenson, A. J. Marengo-Rowe, T. C. Chanh, *Transfusion* **28**, 81 (1988).
- [68] B. Meunier, *Chem. Rev.* **92**, 1411 (1992).
- [69] J. Waluk, M. Müller, P. Swiderek, M. Köcher, E. Vogel, G. Hohlneicher, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5511 (1991).
- [70] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **56**, 2729 (1991).
- [71] M. Roeb, *Dissertation*, Universität zu Köln (1996).
- [72] E. Vogel, N. Jux, J. Dörr, T. Pelster, T. Berg, H.-S. Böhm, F. Behrens, J. Lex, D. Bremm, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* **112**, 1101 (2000).
- [73] J. A. Shelnut, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **5**, 300 (2001).
- [74] U. Even, J. Magen, J. Jortner, J. Friedman, H. Levanon, *J. Chem. Phys.* **77**, 4373 (1982).
- [75] J. Dobkowski, V. Galievsky, A. Starukhin, E. Vogel, J. Waluk, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4966 (1998).
- [76] J. Dobkowski, V. Galievsky, A. Starukhin, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 79 (2000).
- [77] J. S. Baskin, H.-Z. Yu, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9837 (2002).

- [78] S. H. Lin, C. H. Chang, K. K. Liang, R. Chang, Y. J. Shiu, J. M. Zhang, T. S. Yang, M. Hayashi, F. C. Hsu, *Adv. Chem. Phys.* **121**, 1 (2002).
- [79] D. K. Maity, T. N. Truong, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **5**, 289 (2001).
- [80] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London (1980).
- [81] U. Langer, C. Hoelger, B. Wehrle, L. Latanowicz, E. Vogel, H.-H. Limbach, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, 23 (2000).
- [82] J. Sepiol, Y. Stepanenko, A. Vdovin, A. Morzinski, E. Vogel, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 549 (1998).
- [83] T. K. Chandrashekar, H. van Willigen, M. H. Ebersole, *J. Phys. Chem.* **88**, 4326 (1984).
- [84] D. L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **98**, 3612 (1994).
- [85] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **99**, 4128 (1993).
- [86] M. Y. Choi, J. A. Pollard, M. A. Webb, J. L. McHale, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 810 (2003).
- [87] K. Birklund-Andersen, E. Vogel, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 341 (1997).
- [88] G. Barth, R. E. Linder, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* pp. 696–699 (1974).
- [89] J. G. Radziszewski, J. Waluk, J. Michl, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 373 (1990).
- [90] H. Levanon, M. Toporowicz, H. Ofir, R. W. Fessenden, P. K. Das, E. Vogel, M. Köcher, K. Pramod, *J. Phys. Chem.* **92**, 2429 (1988).
- [91] S. Voelker, R. M. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, J. H. van der Waals, *J. Chem. Phys.* **67**, 1759 (1977).
- [92] A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **31**, 189 (1998).
- [93] J. Almlöf, T. H. Fischer, P. G. Gassmann, A. Ghosh, M. Häser, *J. Phys. Chem.* **97**, 10964 (1993).
- [94] A. Ghosh, J. Almlöf, P. G. Gassmann, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 113 (1991).
- [95] D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2275 (2000).
- [96] M. Harzheim, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [97] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics Vol. I*, Wiley-Interscience, New York (1977).

- [98] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, First Edition Revised*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [99] A. C. Hurley, *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, New York (1976).
- [100] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester (1999).
- [101] I. Shavitt, *The Method of Configuration Interaction*, in: H.F. Schaefer III (Hrsg.), *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York (1977).
- [102] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [103] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [104] J. Almloef, P. Taylor, *Adv. Quantum Chem.* **22**, 301 (1991).
- [105] J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P.von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5609 (1981).
- [106] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- [107] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [108] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [109] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [110] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [111] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [112] A. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **388**, 339 (1997).
- [113] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin (2000).
- [114] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [115] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [116] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [117] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [118] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962).

- [119] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 9113 (2001).
- [120] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **116**, 7372 (2002).
- [121] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).
- [122] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Theor. Chim. Acta* **99**, 83 (1998).
- [123] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [124] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [125] K. Burke, J. P. Perdew, M. Levy, *Semilocal Density Functionals for Exchange and Correlation: Theory and Applications*, in J. M. Seminario, P. Politzer (Hrsg.): *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [126] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [127] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [128] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).
- [129] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [130] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [131] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [132] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 255 (1990).
- [133] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, U.J. Gossmann, in E. K. U. Gross und R. M. Dreizler (Hrsg.), *Density Functional Theory*, Nato ASI Series B (1995).
- [134] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Topics in Current Chemistry* **181**, 81 (1996).
- [135] M. E. Casida, in D. P. Chong (Hrsg.), *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, World Scientific, Singapore (1995).
- [136] M. E. Casida, in J. M. Seminario (Hrsg.), *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Elsevier Science, Amsterdam (1996).
- [137] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [138] R. E. Stratmann, G. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).
- [139] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).

- [140] D. Mearns, W. Kohn, *Phys. Rev. A* **35**, 4796 (1987).
- [141] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985), Erratum, *ibid* **57**, 923 (1985).
- [142] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, J. Wiley & Sons, Chichester (2000).
- [143] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, Springer Verlag, Berlin (2000).
- [144] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, Verlag Chemie, Weinheim (1972).
- [145] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 128 (1996).
- [146] S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999).
- [147] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
- [148] G. Klopman, R. C. Evans, *The Neglect-of-Differential-Overlap Methods of Molecular Orbital Theory*, in G. A. Segal (Hrsg.), *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Part A: Techniques*, Plenum Press, New York (1977).
- [149] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S136 (1965).
- [150] M. Goeppert-Maier, A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* **6**, 645 (1938).
- [151] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966).
- [152] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56**, 792 (1952).
- [153] M. Scholz, H.-J. Köhler, *Quantenchemie — Ein Lehrgang. Band 3.*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1981).
- [154] D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **47**, 158 (1967).
- [155] H. J. Freund, G. Hohlneicher, *Theor. Chim. Acta* **51**, 145 (1979).
- [156] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **53**, 21 (1979).
- [157] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, New York (1960).
- [158] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [159] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [160] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).

- [161] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 221 (1989).
- [162] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
- [163] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 4050 (1968).
- [164] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **49**, 1221 (1968).
- [165] J. E. Ridley, M. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
- [166] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *J. Mol. Spectrosc.* **50**, 457 (1974).
- [167] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953).
- [168] K. Nishimoto, N. Mataga, *Z. Phys. Chem. N.F.* **12**, 335 (1957).
- [169] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [170] K. Ohno, *Theor. Chim. Acta* **2**, 219 (1964).
- [171] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4550 (1964).
- [172] J. E. Ridley, M. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **42**, 223 (1976).
- [173] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589 (1980).
- [174] H. B. Schlegel, *Adv. Phys. Chem.* **67**, 249 (1987).
- [175] J. D. Head, M. C. Zerner, *Adv. Quantum Chem.* **20**, 239 (1989).
- [176] J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983).
- [177] C. J. Cerjan, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **75**, 2800 (1981).
- [178] P. Culot, G. Dive, V. H. Nguyen, J. M. Ghuysen, *Theor. Chim. Acta* **82**, 189 (1992).
- [179] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).
- [180] J. Baker, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **12**, 606 (1991).
- [181] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [182] A. Frisch, M. J. Frisch, *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh (1998).
- [183] H. B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta* **66**, 33 (1984).
- [184] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).

- [185] A. Jensen, *Theor. Chim. Acta* **63**, 269 (1983).
- [186] C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **33**, 449 (1994).
- [187] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [188] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1983).
- [189] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford (1983).
- [190] D. P. Craig, T. Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, Academic Press, London (1984).
- [191] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH Publishers, New York (1986).
- [192] J. Wolf, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [193] K. P. Geigle, *Dissertation*, Universität zu Köln (1999).
- [194] A. C. Albrecht, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 84 (1961).
- [195] A. C. Albrecht, *Progr. React. Kinet.* **5**, 301 (1970).
- [196] J. Czekalla, W. Liptay, E. Döllefeld, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **68**, 80 (1964).
- [197] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- [198] A. H. Kalantar, A. C. Albrecht, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **68**, 361 (1964).
- [199] J. R. Platt, in: A. Hollaender (Hrsg.), *Radiation Biology Vol. III*, Mc Graw Hill, New York (1956).
- [200] L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, A. D. Adler, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 16 (1971).
- [201] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **30**, 1139 (1959).
- [202] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- [203] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- [204] M. Gouterman, G. H. Wagniere, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 108 (1963).
- [205] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 415 (1965).
- [206] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6801 (1978).

- [207] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6812 (1978).
- [208] J. Michl, M. Klessinger, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York (1995).
- [209] H. B. Klevens, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949).
- [210] D. E. Mann, J. R. Platt, H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.* **17**, 481 (1949).
- [211] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).
- [212] W. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **22**, 320 (1954).
- [213] W. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **22**, 1820 (1954).
- [214] K. Tomono, K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1179 (1976).
- [215] K. L. Yip, C. B. Duke, W. R. Salaneck, E. W. Plummer, G. Loubriel, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 530 (1977).
- [216] J. D. Petke, G. M. Maggiora, L. L. Shipman, R. E. Christoffersen, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 64 (1978).
- [217] D. C. Rawlings, E. R. Davidson, M. Goutermann, *Theor. Chim. Acta* **61**, 227 (1982).
- [218] D. C. Rawlings, E. R. Davidson, M. Gouterman, *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 251 (1984).
- [219] D. C. Rawlings, M. Gouterman, E. R. Davidson, D. Feller, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 773 (1985).
- [220] D. C. Rawlings, M. Gouterman, E. R. Davidson, D. Feller, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 797 (1985).
- [221] D. C. Rawlings, M. Gouterman, E. R. Davidson, D. Feller, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 823 (1985).
- [222] M. B. Masthay, L. A. Finsen, B. M. Pierce, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, R. R. Birge, *J. Chem. Phys.* **84**, 3901 (1985).
- [223] J. D. Baker, M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 192 (1990).
- [224] I. Baraldi, A. Carnevali, G. Ponterini, D. Vanossi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **333**, 121 (1995).
- [225] Y. Yamamoto, T. Noro, K. Ohno, *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1563 (1992).

- [226] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [227] M. Merchan, E. Orti, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 136 (1994).
- [228] H. Nakatsuji, J. Hasegawa, M. Hada, *J. Chem. Phys.* **104**, 2321 (1995).
- [229] M. Nooijen, P. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **106**, 6494 (1997).
- [230] L. Serrano-Andres, M. Merchan, M. Rubio, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 195 (1998).
- [231] Y. Tokita, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1843 (1998).
- [232] S. R. Gwaltney, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **108**, 6790 (1998).
- [233] S. J. A. van Gisbergen, A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **111**, 2499 (1999).
- [234] O. Kitao, H. Ushiyama, N. Miura, *J. Chem. Phys.* **110**, 2936 (1999).
- [235] A. B. J. Parusel, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2504 (2000).
- [236] A. B. J. Parusel, S. Grimme, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **5**, 225 (2001).
- [237] U. Nagashima, T. Takada, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **85**, 4524 (1986).
- [238] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids, Second Revised Printing*, John Wiley and Sons, New York (1987).
- [239] A. S. Davydov, *The Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [240] M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 162 (1959).
- [241] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965).
- [242] P. Leighton, J. A. Cowan, R. J. Abraham, J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.* **53**, 733 (1987).
- [243] D. Henseler, *Dissertation*, Universität zu Köln (2000).
- [244] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov,

- G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc, Pittsburgh PA (1998).
- [245] P. Csaszar, P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **114**, 31 (1984).
- [246] B. Dick, *Dissertation*, Universität zu Köln (1981).
- [247] N. S. Gokhova, T. A. Melent'eva, V. M. Berezovskii, *Russ. Chem. Rev.* **49**, 1056 (1980).
- [248] E. Vogel, B. Binsack, Y. Hellwig, C. Erben, A. Heger, J. Lex, Y.-D. Wu, *Angew. Chem.* **109**, 2725 (1997).
- [249] Y. Hellwig, *Dissertation*, Universität zu Köln (1993).
- [250] S. Will, *Dissertation*, Universität zu Köln (1995).
- [251] B. Binsack, *Dissertation*, Universität zu Köln (1995).
- [252] H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. B* pp. 640–645 (1971).
- [253] L. E. Webb, E. B. Fleischer, *J. Chem. Phys.* **43**, 3100 (1965).
- [254] B. M. L. Chen, A. Tulinski, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4144 (1972).
- [255] N. S. Hush, J. M. Dyke, M. L. Williams, I. S. Woolsey, *Mol. Phys.* **17**, 559 (1969).
- [256] J. M. Dyke, N. S. Hush, M. L. Williams, I. S. Woolsey, *Mol. Phys.* **20**, 1149 (1971).
- [257] A. Ghosh, K. Jynge, *Chem. Eur. J.* **3**, 823 (1997).
- [258] K. Malsch, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln (1996).
- [259] V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh, G. Bergman, *Acta Cryst.* **12**, 600 (1959).
- [260] T. J. Butenhoff, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 8336 (1988).
- [261] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Elsevier, New York (1971).
- [262] A. Starukhin, E. Vogel, J. Waluk, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9999 (1998).
- [263] N. S. Hush, J. M. Dyke, M. L. Williams, I. S. Woolsey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 395 (1974).
- [264] O. Bensaude, M. Dreyfus, G. Dodin, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4438 (1977).

- [265] O. Bensaude, M. Chevrier, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2423 (1979).
- [266] E. Grunwald, K. C. Chang, P. L. Skipper, V. K. Anderson, *J. Phys. Chem.* **80**, 1425 (1976).
- [267] C. Adamo, V. Barone, in: C. Adamo, V. Barone in D.P. Chong (Hrsg.), *Recent Advances in Density Functional Theory*, World Scientific, Singapore (1997).
- [268] V. Barone, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 429 (1995).
- [269] V. Barone, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **105**, 11007 (1996).
- [270] J. Baker, P. M. Kozłowski, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *Theor. Chim. Acta* **97**, 59 (1997).
- [271] D. K. Maity, R. L. Bell, T. N. Truong, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 897 (2000).
- [272] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- [273] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **65**, 239 (1982).
- [274] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 327 (1996).
- [275] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1995 (1998).
- [276] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, 2224 (1995).
- [277] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5074 (1998).
- [278] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **107**, 3210 (1997).
- [279] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim (1985).
- [280] E. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, 3. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [281] M. H. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Bekker Inc., New York (1974).
- [282] B. F. Anderson, T. J. Bartczak, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* pp. 977–980 (1974).
- [283] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [284] S. Tobita, Y. Kajii, I. Tanaka, in: M. Gouterman, P. M. Rentzepis, K. D. Straub, *Porphyrins, Excited States and Dynamics*, ACS Symposium Series **321** (1986).
- [285] L. M. Tolbert, K. M. Solntsev, *Acc. Chem. Res.* **35**, 19 (2002).
- [286] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* pp. 23–24 (1969).

- [287] M. J. Broadhurst, R. Grigg, G. Shelton, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* pp. 143–151 (1972).
- [288] M. K. Cyranski, P. von R. Schleyer, T. M. Krygowski, H. Jiao, G. Hohlneicher, *Tetrahedron* (in Druck).
- [289] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [290] C. E. Easterly, L. G. Christophorou, J. G. Carter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69**, 471 (1973).
- [291] C. E. Easterly, L. G. Christophorou, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **70**, 267 (1974).
- [292] J. B. Birks, C. E. Easterly, L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.* **66**, 4231 (1977).
- [293] B. Nickel, *Helv. Chim. Acta* **61**, 198 (1978).
- [294] G. F. Stelmakh, M. P. Tsvirko, *Metalloporphyrin Dimeric S₂ Emission Resulting from Triplet-Triplet Annihilation*, in: M. Gouterman, P.M. Rentzepis, K.D. Straub (ed.), *Porphyrins, Excited States and Dynamics*, ACS Symposium Series, Washington, DC (1986).
- [295] L. Bajema, M. Gouterman, C.B. Rose, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 421 (1971).
- [296] L. A. Martarano, C.-P. Wong, W. DeW. Horrocks, Jr., A. M. Ponte Goncalves, *J. Phys. Chem.* **80**, 2389 (1976).
- [297] Y. Kurabayashi, K. Kikuchi, H. Kokubun, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem.* **88**, 1308 (1984).
- [298] Y. Kaizu, N. Misu, K. Tsuji, Y. Kaneko, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 103 (1985).
- [299] M. P. Tsvirko, K. N. Solovev, G. F. Stelmakh, V. E. Pyatosin, T. F. Kachura, *Optics and Spectroscopy* **50**, 300 (1981).
- [300] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **18**, 145 (1970).
- [301] M. Gouterman, G.-E. Khalil, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 88 (1974).
- [302] F. W. Langkilde, E. W. Thulstrup, J. Michl, *J. Chem. Phys.* **78**, 3372 (1983).
- [303] J. M. Ribo, J. Crusats, J.-A. Farrera, M. L. Valero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 681 (1994).
- [304] J. S. Briggs, A. Herzenberg, *Mol. Phys.* **21**, 865 (1971).

- [305] A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Chem. Phys.* **281**, 61 (2002).
- [306] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
- [307] W. I. White in D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York (1979).
- [308] J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem.* **88**, 4988 (1984).
- [309] K. Kano, T. Nakajima, M. Takei, S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1281 (1987).
- [310] K. Kano, M. Takei, S. Hashimoto, *J. Phys. Chem.* **94**, 2181 (1990).
- [311] H. Kano, T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **116**, 184 (2001).
- [312] N. C. Maiti, M. Ravikanth, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem.* **99**, 17192 (1995).
- [313] D. Bremm, *Bericht zum Spezialpraktikum in Physikalischer Chemie*, Universität zu Köln (1995).
- [314] M. Gouterman, D. Holten, E. Lieberman, *Chem. Phys.* **25**, 139 (1977).
- [315] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990).
- [316] A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4454 (1988).
- [317] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3054 (1990).
- [318] T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, P. Maillard, M. Momenteau, J.-M. Lopez-Castillo, J.-P. Jay-Gerin, *J. Phys. Chem.* **96**, 1073 (1992).
- [319] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **105**, 1667 (1993).
- [320] T. Pelster, *Dissertation*, Universität zu Köln (1992).
- [321] B. Knipp, *Dissertation*, Universität zu Köln (1992).
- [322] H.-S. Böhm, *Dissertation*, Universität zu Köln (1993).
- [323] J. Dörr, *Dissertation*, Universität zu Köln (1994).
- [324] M. Bröring, H.-J. Dietrich, J. Dörr, G. Hohlneicher, J. Lex, N. Jux, C. Pütz, M. Roeb, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **112**, 1147 (2000).
- [325] E. Rodriguez-Val, *Dissertation*, Köln (1994).
- [326] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5208 (1967).

- [327] R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5215 (1967).
- [328] R. Gleiter, H. Hoffmann, H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **127**, 2215 (1994).
- [329] M. S. Gudipati, *J. Phys. Chem.* **98**, 9750 (1994).
- [330] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- [331] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **86**, 770 (1974).
- [332] A. Schweig, U. Weidner, R. K. Hill, D. A. Cullison, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5426 (1973).
- [333] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel, W. Krapp, *Angew. Chem.* **85**, 360 (1973).
- [334] A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger, W. Grahn, *Tetrahedron Lett.* **8**, 557 (1973).
- [335] C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack, J. S. Foss, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7662 (1974).
- [336] A. D. Baker, M. A. Brisk, T. J. Venanzi, Y. S. Kwon, S. Sadka, D. C. Liotta, *Tetrahedron Lett.* **38**, 3415 (1976).
- [337] M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz, U. Stein, *Tetrahedron* **33**, 433 (1977).
- [338] R. Gleiter, R. Haider, H. Quast, *J. Chem. Research (S)* pp. 138–139 (1978).
- [339] R. Gleiter, J. Uschmann, *J. Org. Chem.* **51**, 370 (1986).
- [340] K. Banert, F. Köhler, K. Kowski, B. Meier, B. Müller, P. Rademacher, *Chem. Eur. J.* **8**, 5089 (2002).
- [341] R. Boschi, A. S. Dreiding, E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 123 (1970).
- [342] M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7325 (1973).
- [343] S. Smolinski, M. Balazy, H. Iwamura, T. Sugawara, Y. Kawada, M. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1106 (1982).
- [344] J. Spanget-Larsen, J. Uschmann, R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* **94**, 2334 (1990).
- [345] B. H. Boo, Y. S. Choi, T.-S. Kim, S. K. Kang, Y. H. Kang, S. Y. Lee, *J. Mol. Struct.* **377**, 129 (1996).
- [346] J. Kao, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 760 (1978).
- [347] T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **374**, 299 (1996).

- [348] J. V. Raman, K. E. Nielsen, L. H. Randall, L. A. Burke, G. I. Dmitrienko, *Tetrahedron Lett.* **35**, 5973 (1994).
- [349] M. D. Gordon, T. Fukunaga, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8401 (1976).
- [350] E. Vogel, M. Michels, L. Zander, J. Lex, N. S. Tuzun, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **115**, 2964 (2003).
- [351] G. Hohlneicher, D. Bremm, J. Wytko, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, M. Michels, J. Lex, E. Vogel, *Chem. Eur. J.* **9**, 5636 (2003).
- [352] V. Karuth, *Dissertation*, Universität zu Köln (1995).
- [353] Perkin Elmer Inc., Beaconsfield, *The Perkin Elmer Model LS 50B Luminescence Spectrometer User's Manual* (1991).

Kurzzusammenfassung

Es wurde eine Reihe neuartiger Porphyrinoide mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Polarisationspektroskopie untersucht. Weiterhin kamen quantenchemische Methoden zum Studium der Molekülstruktur und der angeregten Zustände der Verbindungen zum Einsatz. Mittels der Technik der Photoselektion konnten die Bandenlagen der elektronischen Übergänge des niederenergetischen Spektralbereiches bei den beiden kontrahierten Porphyrinen Corrol und Isorrol, sowie deren Kationen, den Oxa-Analoga Tetraoxacorrol und Tetraoxaisocorrol und dem Tetraoxa[22]porphyrin bestimmt werden. Beim Isocorrol gelang mittels Elektronenspektroskopie der Nachweis, daß die zwei für dieses Molekül möglichen Tautomere in Lösung nebeneinander vorliegen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Spektren in unterschiedlichen Solventien ergab, daß in ethanolischer Lösung eine Einstellung des Gleichgewichtes bis hinunter zu einer Temperatur von 100 K stattfindet, während in aprotischen Lösungsmitteln die Gleichgewichtsreaktion unterhalb von etwa 200 K nicht mehr mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Dieser Befund läßt sich durch die Annahme eines solvensvermittelten Protonentransfers erklären. Die Hypothese einer Katalyse durch das Lösungsmittel ließ sich durch quantenchemische Rechnungen bestätigen. Aus den in Ethanol gewonnenen Messungen konnte gemäß der van't Hoff Methode die Enthalpie der Tautomeriereaktion zu 5.1 kJ/mol bestimmt werden.

Tetraoxacorrol und Tetraoxaisocorrol wie auch die verwandten Verbindungen Tetraoxa[18]porphyrin und Tetraoxa[22]porphyrin zeigen ungewöhnliche Fluoreszenzeigenschaften. Bei allen vier Verbindungen wird neben der Emission aus dem ersten Q-Zustand eine anormale Fluoreszenz im kurzwelligen Spektralbereich gefunden, die sich dem energieärmsten B-Zustand zuordnen läßt. Es handelt sich dabei um eine „echte“ anormale Fluoreszenz, die durch eine außergewöhnlich lange nichtradiative Lebensdauer dieses Zustandes bedingt ist. Mit Ausnahme des Tetraoxa[18]porphyrins kann außerdem bei allen Verbindungen die Emission aus dem thermisch populierten zweiten Q-Niveau detektiert werden.

Tetraoxacorrol und Tetraoxaisocorrol bilden in wäßrigen Lösungen bei hohen Konzentrationen H-Aggregate aus, die sich UV/Vis-spektroskopisch nachweisen lassen. Im Soret-Bereich werden mehrere hypsochrom verschobene Banden beobachtet, die Oligomeren unterschiedlicher Größe zugeordnet werden können. Zwei weitere Effekte in den Spektren, welche bei Aggregation beobachtet werden, nämlich ein Rückgang der Intensität der Q-Banden und ein Anstieg der Intensität von Banden im hochenergetischen Teil der Spektren, konnten im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung erklärt werden.

In einer Studie unter Verwendung der UV/Vis-Spektroskopie und semiempirischer Rechnungen ließ sich die Bedeutung des Effektes der Spirokonjugation für die Elektronenstruktur der vor kurzem synthetisierten Verbindung 10,10-Spirodicorrolato-Dinickel(II) nachweisen. Die im Elektronenspektrum dieses Moleküls im Vergleich zur Referenzverbindung 10,10-Dimethylcorrolato-Nickel(II) gefundenen bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden lassen sich zum Großteil eindeutig auf den Einfluß der Spirokonjugation zurückführen.

Abstract

Several novel porphyrinoids were investigated by UV/Vis-absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and polarization spectroscopy. Quantum chemical methods were employed to study the molecular structure and the excited states of the compounds on the theoretical level. Using the method of photoselection the positions of the electronic transitions in the low energy spectral region of corrole and isocorrole, the corresponding cations, the analogous oxa-compounds tetraoxacorrole and tetraoxaisocorrole, and of tetraoxa[22]porphyrin could be determined. In the case of isocorrole the presence of two tautomeric forms of the compound in solution could be demonstrated by electronic spectroscopy. A study of the temperature dependence of the spectra in different solvents yielded the result, that the tautomeric equilibrium can be attained down to a temperature of 100 K in ethanolic solution, while in aprotic solvents no equilibration was observed below approximately 200 K. This observation can be explained by the assumption of a solvent mediated proton transfer. The hypothesis of a catalysis by the solvent was confirmed by quantum chemical calculations. The enthalpy of the tautomerization reaction obtained from the measurement in ethanol by the van't Hoff method is 5.1 kJ/mol.

Tetraoxacorrole and tetraoxaisocorrole as well as the related compounds tetraoxa[18]porphyrin and tetraoxa[22]porphyrin show unusual fluorescence properties. Besides the emission from the first Q-state a further fluorescence band is detected at shorter wavelength which can be assigned to the first B-state. This is a „true” anomalous fluorescence which is due to an exceptionally long nonradiative lifetime of the B-states of these compounds. In addition to this, a fluorescence from the thermally populated second Q-state was also observed for all of the oxa-compounds mentioned above with the exception of tetraoxa[18]porphyrin.

In aqueous solutions containing high concentrations of tetraoxacorrole and tetraoxaisocorrole the formation of H-aggregates could be observed by UV/Vis absorption spectroscopy. Several blue shifted bands appear in the Soret region of the spectra which were assigned to oligomers of different chain length. By an application of first order perturbation theory two other spectral effects, which are observed on aggregation – the reduction of the Q-band intensity and the growth of electronic bands in the high energy part of the spectra – could be explained.

In a study combining UV/Vis-spectroscopic investigations and semiempirical calculations, the importance of the effect of spiroconjugation for the electronic structure of the recently synthesized metal complex 10,10-spirocorrolato-dinickel(II) was demonstrated. The major part of the bathochromic band shifts which are observed in the electronic spectrum of this molecule in relation to the spectrum of the reference compound 10,10-dimethylcorrolato-nickel(II) could be unambiguously attributed to the influence of spiroconjugation.