

Diss. ETH Nr. 7492

PHOTOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN SYNTHETISCHEN METALLFREIEN ISOBACTERIOCHLORINEN
UND AN CHLORIN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
Fritz Adolf Burkhalter
Dipl. Chem. ETH
geboren am 5. Juli 1952
von Heimiswil (BE)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U.P. Wild, Referent
Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

Zürich 1984

Zusammenfassung

A) 5-CN-2,2,8,8,12,13,17,18-octamethylisobacteriochlorin (1)
und 2,2,8,8,12,13,17,18-octamethylisobacteriochlorin (3) wurden mit
verschiedenen photophysikalischen Methoden untersucht:

- Raumtemperatur-Lumineszenzspektroskopie:

Beide Verbindungen haben eine rote ($\lambda_{\max} \approx 635$ nm) und eine gelbe ($\lambda_{\max} \approx 585$ nm) Emission. Die langwelligste Absorptionsbande liegt bei 632 nm. Die Anregungsspektren der gelben Emissionen sind praktisch identisch, diejenigen der roten Emissionen sind sich ähnlich. Die gelbe Emission ist bei beiden Verbindungen in Alkohol stärker als in Alkanen. Bei der Verbindung 1 dominiert die rote, bei der Verbindung 3 die gelbe Emission.

- Lumineszenz und Absorptionsspektroskopie an Shpol'skii Matrizen

bei ≈ 4 K, stationär und zeitaufgelöst im ms-Bereich:

Bei der Verbindung 1 wird direkt nachgewiesen, dass eine kurzweilig emittierende Form durch Bestrahlung aus der langweilig emittierenden Form entsteht und sich spontan wieder in diese zurückverwandelt. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse ist stark siteabhängig, die Rückverwandlung geschieht in 10-1000 ms. Zwischen den Sitestrukturen der beiden Formen bestehen komplexe Beziehungen. Bei der Verbindung 3 wird die transiente Form indirekt nachgewiesen, zusätzlich existiert eine permanente, ebenfalls gelb emittierende Form.

Bei den langweilig absorbierenden Formen treten aus unbekannter Ursache zwei verschiedene Typen von Sitestrukturen auf. Der Effekt ist schlecht reproduzierbar.

Bei metallfreien Isobacteriochlorinen sind drei chemisch verschiedene NH-Tautomere denkbar. Semiempirische Rechnungen ergeben, dass eines davon langweilig absorbiert, die andern beiden ein ähnliches Absorptionsspektrum haben und kurzweilig absorbieren. Die Identifizierung der drei emittierenden Formen mit den drei Tautomeren drängt sich auf. Man erwartet aber, dass die Tautomeren alle ineinander

umwandelbar sind. Das Experiment zeigt nur zwei ineinander wandelbare Formen, es stellen sich also neue Fragen nach den Eigenschaften der Tautomeren und dem Mechanismus der Umwandlung.

- Hochaufgelöstes Hole Burning:

Die Sites der langwellig absorbierenden Formen sind mit wenigen Ausnahmen gegen Bestrahlung stabil. Trotzdem können photochemisch schmalbandige Löcher gebrannt werden. Es wird postuliert, dass ein Mechanismus zugrunde liegt, welcher die Absorptionsfrequenz in den Grenzen der inhomogenen Breite eines Sites verändert.

B) Weiter wird mit Hole Burning die Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite des S_1-S_0 -Übergangs von Chlorin in einem Polyvinylbutyralfilm im Bereich von 0.4-6 K untersucht. Die homogene Linienbreite scheint für $T \rightarrow 0K$ gegen den durch die Lebenszeit begrenzten Wert zu konvergieren.

Am selben System wurde der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Linienform der photochemisch erzeugten Löcher untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur wird die Differenz der Dipolmomente des S_0 - und S_1 -Zustandes zu ≈ 0.25 D bestimmt.

Abstract

A) 5-CN-2,2,8,8,12,13,17,18-octamethylisobacteriochlorin (1) and 2,2,8,8,12,13,17,18-octamethylisobacteriochlorin (3) were investigated with several photophysical methods.

- Room temperature luminescence spectroscopy:

Both compounds show a red ($\lambda_{\max} \approx 635$ nm) and a yellow ($\lambda_{\max} \approx 585$ nm) emission. The first absorption band is at 632 nm. The excitation spectra of the yellow emission, of both compounds, are almost identical, whilst those of the red emissions are similar. The yellow emissions are stronger in alcohol than in alkanes. The red emission dominates in compound 1, the yellow in compound 3.

- Luminescence and absorption spectroscopy in Shpol'skii matrices at ≈ 4 K, steady state and time resolved in the ms time scale:

Compound 1 exhibits two forms: a permanent red emitting and a transient yellow emitting form. The transient form is created from the permanent form by irradiation and relaxes back in the absence of light. The kinetics are strongly site dependent; the back conversion takes place between 10 and 1000 ms. The site patterns of the two forms are connected by complicated relationships. The transient form of compound 3 is shown indirectly, whereas a permanent form with a yellow emission additionally exists.

In the long wave absorption band of both compounds, two different types of sitestructures are observed. The cause of this behaviour is not known and the effect is difficult to reproduce.

In free-base isobacteriochlorins, three chemically different NH-Tautomers are possible. Semiempirical calculations show that one tautomer absorbs at long wavelengths whereas the other two, which generally have very similar absorption spectra, absorb at higher energies. The assignment of the three emissions with the three NH-Tautomers is suggested. It is expected that all three forms should be interconvertible. However, only two of them are. New questions

concerning the properties of the forms and the mechanism of the tautomerization are raised.

- High resolution Hole Burning

The majority of the long wave absorbing sites are photostable. Nevertheless, narrow holes can be burnt. It is suggested that the underlying mechanism changes the absorption frequency within one Shpol'skii band.

- B) Furthermore the hole burning technique was used to investigate the temperature dependence of the homogenous linewidth of the S_1-S_0 transition of chlorin. The amorphous matrix used was a polyvinylbutanal film, the temperature range 0.4-6 K. The results suggest that the linewidth at $T=0K$ approximates the lifetime-limited value. The same system was used to investigate the effect of a static electric field on photochemically induced holes. The difference of the dipole moments of the S_1 and S_0 state of chlorin was determined to be 0.25 Debye.