

Teilprojekt B9: **Modellverbindungen für die Photosynthese – Synthese, Struktur, Ladungstransfer**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Harry Kurreck**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Organische Chemie
Takustr. 3, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8382638/8155496 Fax: 0049 30 8384248
Email: kurreck@chemie.fu-berlin.de
Internet: <http://www.chemie.fu-berlin.de/ag/kurreck/index.html>

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Organische Chemie, EPR-Spektroskopie, Photosynthese**

Keywords: **Porphyrine, Chinone, Elektronentransfer, EPR**

Summary of results in the period 1995 – 1998

In the photosynthetic reaction centers the choice and arrangement of the participating pigments ensures a "down-hill" ET. After photoexcitation of the donor, the "special pair", an electron is transferred stepwise via the intermediate pheophytin acceptor to the primary and secondary quinone acceptors. Since the early eighties the synthesis of biomimetic model compounds has been the subject of increasing interest because they offer the advantage that specific properties of the complex electron transfer (ET) reactions can be tuned by designing and preparing suitable organic molecules consisting of donor(s), bridge(s), and quinone acceptor(s) /1-4, KuH/.

Since 1995 we have synthesized a vast body of porphyrin quinone model compounds that closely resemble the natural pigments of the reaction centers, focusing on systems with well-defined geometrical arrangements of donor, bridge and acceptor /SGS 95, SNT 96, DSK 97, WSK 97/. In order to simulate stepwise ET of the reaction center charge separation, we have recently prepared so-called "triads", i.e., molecules bearing three redox active components, specifically, covalently linked porphyrin-porphyrin-quinone and porphyrin-quinone-quinone moieties /KEG 98, EFM 98, EWM 98/. Our spectroscopic studies of the ET properties focused on time-resolved EPR in liquid crystalline solution. These experiments were performed in strong collaboration with the Möbius group (TP B4). The polarization signatures

of the transient EPR spectra revealed interesting details about the ET mechanisms. This will be demonstrated in detail in the following using a porphyrin-quinone-quinone triad (Fig. 1).

Fig. 1, top, depicts the different charge-separation and –recombination pathways, the favored ones determining the polarization signatures of the EPR spectra: Appr. 250 ns after laser irradiation of the porphyrin donor the spin-polarized EPR spectrum of the triplet state of the donor is observed which is born via spin-orbit intersystem crossing (**aa/ee**, not shown in the Figure, **a**: absorption, **e**: emission). 400 ns after the laser flash the triplet spectrum of the charge-separated biradical evolves, bearing the second electron on the distal quinone. In this situation the spin-polarization of the porphyrin moiety is transferred to the biradical (**a/e**). ET after a 750 ns delay-time creates a biradical with the second electron on the vicinal quinone. The inversed polarization of the EPR spectrum (**e/a**) indicates that the polarization of the precursor has decayed by T_1 relaxation before the ET reaction takes place. Finally, after a delay-time of $>5\mu\text{s}$ the EPR spectrum clearly reveals the presence and thus spectral superposition of both biradicals, both exhibiting a polarization pattern of **e/a** with an excellent signal-to-noise ratio, Fig. 1, bottom. If the cyclohexylene bridge is replaced by a *para*-phenylene spacer, opposite polarization signatures are observed. It is assumed that a different ET channel, specifically, singlet ET is the preferred pathway. It is to be noted that the latter behavior resembles more closely the situation found in the native systems, since it is well-established that in native photosynthesis, assuming regular conditions, no triplet states are involved in the charge-separation steps.

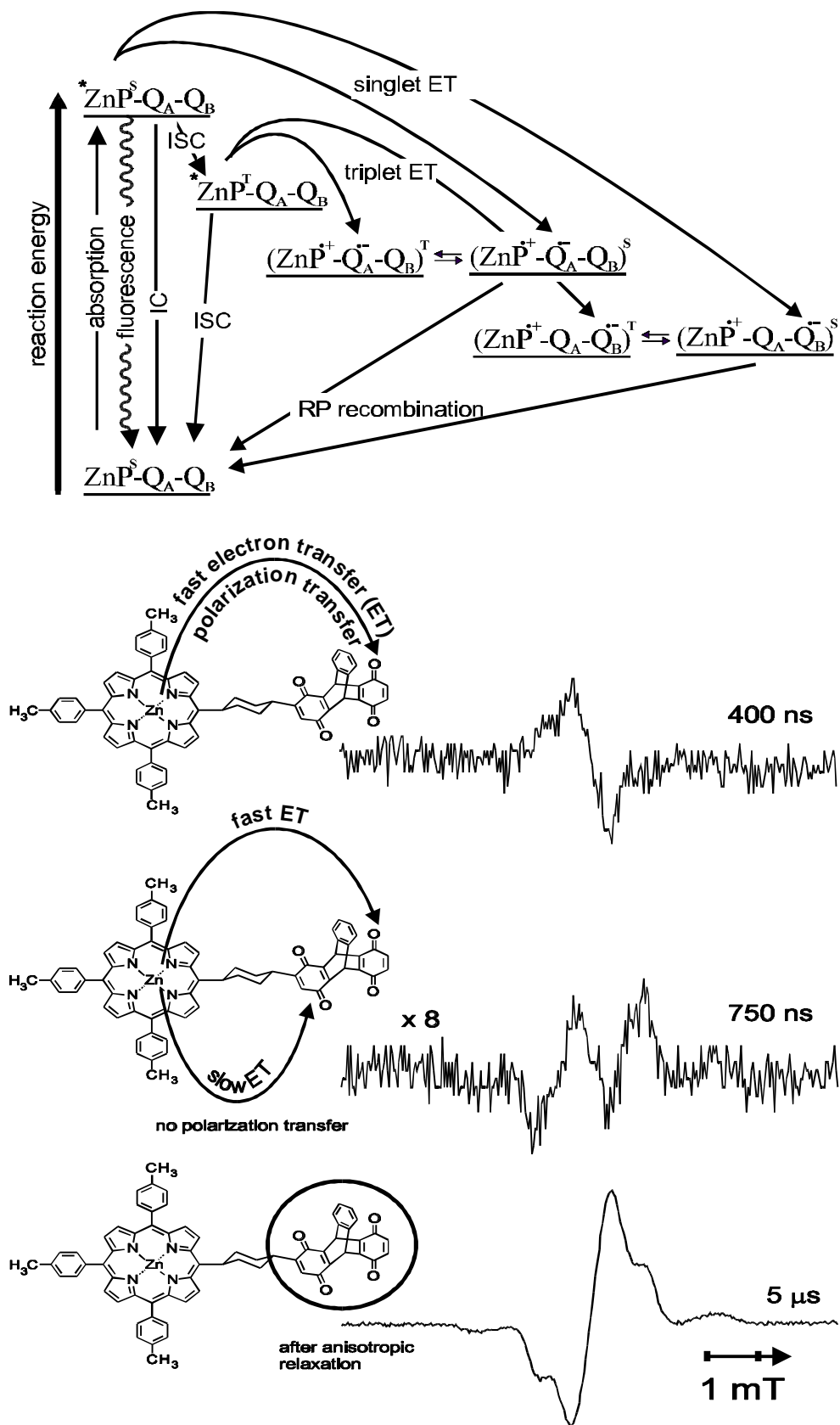


Fig. 1: Reaction scheme for ET processes in porphyrin quinones and spin polarized EPR spectra

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995-98

In den photosynthetischen Reaktionszentren wird durch Auswahl und Orientierung der beteiligten Pigmente für einen "downhill"-Elektronentransfer (ET) gesorgt, in dem ein Elektron nach Lichtanregung vom Donator, dem "special pair", stufenweise über den intermediären Phaeophytinacceptor zum primären und sekundären Chinonacceptor transferiert wird. Etwa seit den achtziger Jahren ist der Aufbau von biomimetischen Modellverbindungen von erheblichem Interesse, da diese den Vorteil haben, daß sich spezifische Eigenschaften der äußerst komplexen ET-Reaktionen der Primärprozesse durch gezielten Aufbau von Donator, Brücke und Acceptor einstellen und separat studieren lassen /1-4, KuH/.

Wir haben im Berichtszeitraum eine Vielzahl neuer Porphyrinchinon-Modellverbindungen mit relativ starrer und somit wohldefinierter relativer Orientierung von Donator, Brücke und Acceptor synthetisiert und zusätzlich durch unterschiedliche Substitution der redoxaktiven Komponenten die Redoxpotentiale und damit die jeweilige "Triebkraft" für den ET variiert /SGS 95, SNT 96, DSK 97, WSK 97/. Um den stufenweisen ET im Reaktionszentrum zu simulieren, haben wir in jüngster Zeit komplexere Strukturen, sogen. "Triaden", das sind Aggregate mit drei redoxaktiven Komponenten, aufgebaut /KEG 98, EFM 98, EWM 98/. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Donator/Donator/Acceptor (Porphyrin-Porphyrin-Chinon)- und Donator/Acceptor/Acceptor (Porphyrin-Chinon-Chinon)-Systemen.

Schwerpunkt der spektroskopischen Untersuchungen der ET-Eigenschaften war die zeitaufgelöste EPR in flüssigkristalliner Lösung, die in Kooperation mit der AG Möbius (TP B4) durchgeführt wurde; aus den Polarisationssignaturen der transienten EPR-Spektren waren interessante Aussagen über den ET-Mechanismus möglich, was an einem Beispiel im Detail dokumentiert sei:

Von den im Reaktionsschema der Abb. 1 (siehe summary of results, Fig. 1) skizzierten Ladungs-Separations- und -Rekombinationspfaden bestimmen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen folgende Schritte die Polarisationsmuster der Spektren: Etwa 250 ns nach Laser-Anregung des Porphyrin-Donators erscheint das spinpolarisierte EPR-Spektrum des durch spin/orbit-intersystem crossing (ISC) gebildeten Triplettzustandes des Porphyrins (**aa/ee**, in der Abb. nicht gezeigt, **a**: Absorption, **e**: Emission). Nach 400 ns Verzögerungszeit entwickelt sich das Triplettpektrum des durch ET gebildeten, ladungsseparierten Biradikals

mit dem zweiten Elektron auf dem distalen Chinon, wobei die Spinpolarisation des Donators auf das Biradikal transferiert wird (**a/e**), Abb. 1, oberes Spektrum. ET nach 750 ns führt zu dem Biradikal mit dem zweiten Elektron auf dem vicinalen Chinon; die entgegengesetzte Spinpolarisation des EPR-Spektrums (**e/a**) zeigt an, daß die Polarisation des Donators durch T_1 -Relaxation nach dieser langen Verzögerungszeit vor dem ET zerfallen ist und daß der ET aus dem Boltzmann-relaxierten Zustand des Donators erfolgt. Schließlich ($>5\mu\text{s}$ Verzögerungszeit, Abb. 1, unten) zeigt das EPR-Spektrum in sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis die Anwesenheit beider Biradikale mit gleichartiger Polarisation (**e/a**) an. Wird die Cylohexylenbrücke in dieser Triade durch *para*-Phenylen ersetzt, so erhält man entgegengesetzte Polarisationsmuster, was mit einem anderen ET-Mechanismus, nämlich Singulett-ET, gedeutet werden kann. Es sei betont, daß dieser Mechanismus den Verhältnissen, wie sie bei den nativen Systemen auftreten, nahekommt, da der ausschließliche Singulett-ET in den Reaktionszentren gesichert ist. Triplettzustände sind unter regulären Bedingungen in der Photosynthese nicht beteiligt.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 – 31.12.1998)

Synthese von Photosynthese-Modellverbindungen

(Kurreck, Senge, Aguirre, Buchner, Dieks, Gätschmann, von Gersdorff, Kalisch, Speck, Schubert, Sun, Szelinski, Wiehe, Mößler, Newman, Rößler, Stabingis)

Dieses Unterprojekt hatte zum Ziel, durch die gezielte, nach einem Baukastenprinzip realisierte Synthese einer ganzen Serie von Porphyrinchinonen dem Spektroskopiker die Möglichkeit zu eröffnen, systematisch den Einfluß der strukturellen und energetischen Faktoren auf die ET-Eigenschaften zu studieren. Das nachstehende Syntheschema soll beispielhaft den Weg zu einer Porphyrin-Chinon-Chinon-Triade demonstrieren (Abb. 2, Porphyrin-Teil nur als Ausschnitt gezeigt, vgl. auch Formelbilder in Abb. 1). Die Synthesen wurden zwar im wesentlichen nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt; in kritischen Einzelschritten, wie z.B. der Schutzgruppeneinführung und -abspaltung, waren jedoch zur Optimierung erhebliche Modifizierungen erforderlich /SGS 95, SNT 96, DSK 97, WSK 97, vgl. auch die entsprechenden Dissertationen/.

Für die eindeutige Strukturbestimmung ist neben der spektroskopischen Analytik die Röntgenstrukturanalyse von unschätzbarem Wert, zumal sie auch die für die quantenmechanischen Interpretationen der spektroskopischen Daten erforderlichen genauen

Molekülkoordinaten liefert. Die in Kooperation mit J. Fajer /FBM 96/, insbesondere aber von M. Senge durchgeführten kristallographischen Untersuchungen einer Vielzahl von Porphyrinquinonen erlaubten Einblicke in den Einfluß verschiedener Brückentypen auf Packung, konformelle Störung und geometrische Parameter der Donator-Acceptor-Orientierung /DSK 97, unveröf./.

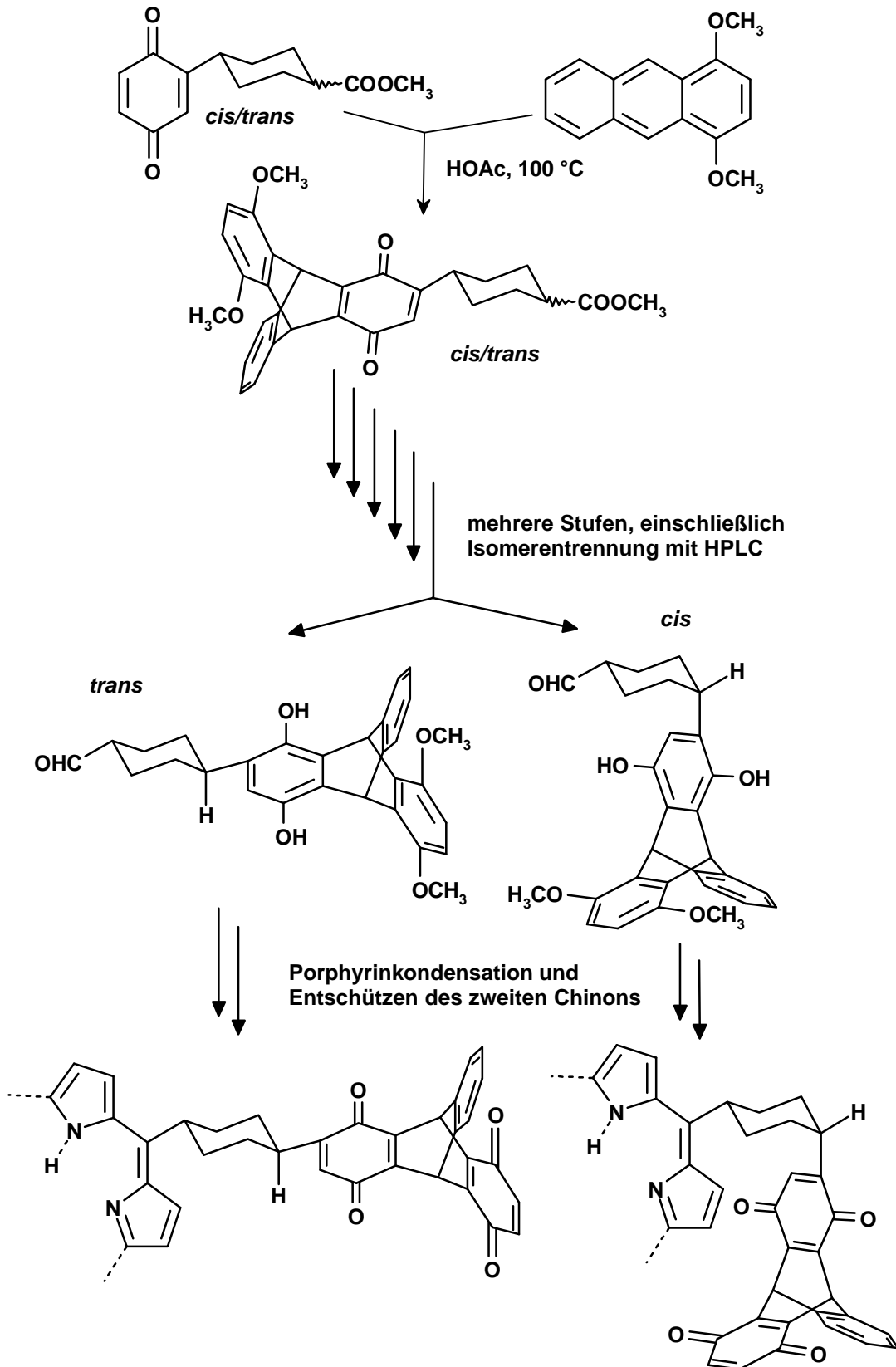


Abb. 2: Allgemeines Syntheschema zum Aufbau von Modellaggregaten

Moderne NMR-spektroskopische Verfahren waren nicht nur von Wert für die Struktursicherung, sie ergaben auch zu den kristallographischen komplementäre Informationen und erlaubten den Vergleich der strukturellen Feinheiten (Konformationen) von Kristall und Lösung.

(Zeitaufgelöste) EPR-Spektroskopie

(Kurreck, Tian, Niethammer; AG Möbius: Möbius, Elger, Fuhs, Fuchs, Müller, Prisner)

Die photoaktiven Pigmente der photosynthetischen Reaktionszentren sind in Membranproteine eingebettet. Es erschien daher interessant, auch Modellverbindungen vom Typ der kovalent verknüpften Porphyrinchinone (P-Qs) in anisotropen Medien zu studieren. Bei stationärer in situ Bestrahlung von invers-micellaren Lösungen der P-Qs mit einer 1000 W-Lampe werden EPR-Spektren von Dublettradikalen erhalten, deren Bildung mit Hilfe von Elektronentransfer-, Protonentransfer- und Redoxreaktionen gedeutet werden kann. Dabei ist von besonderem Interesse, daß auch bei der stationären cw-EPR-Spektroskopie spinpolarisierte EPR-Spektren erhalten werden, Abb. 3.

Die minimale Lebensdauer eines lichtinduzierten, paramagnetischen Zustandes muß einige ms betragen, damit eine ausreichend große stationäre Lebensdauer für ein cw-EPR-Experiment gewährleistet ist. Für die hier beobachteten, spinpolarisierten Radikalspektren kann die Signalintensität bei gegebener stationärer Radikalkonzentration größer sein, so daß diese Empfindlichkeitssteigerung auch den Nachweis paramagnetischer Zustände mit kürzeren Lebensdauern zuließe. In jedem Falle wäre aber die apparativ bedingte (d.h. durch die Nachweiselektronik gegebene) Zeitkonstante von ca. 200 μ s als untere Grenze für die Lebensdauer anzusetzen. Unter Einschluß von zeitaufgelösten EPR-Untersuchungen läßt sich dieses Ergebnis mit Hilfe des Radikal/Triplettpaar-Mechanismus deuten, nach dem zunächst bei der Bestrahlung photochemisch Dublettradikale gebildet werden, die dann mit Triplettzuständen des Porphyrins mit "inaktiviertem" (möglicherweise reduziertem) Chinonteil zum Dublett- und Quartettzuständen koppeln. Weil die Effekte *intermolekulare* Wechselwirkungen einschließen, sind sie in inversen Micellen besonders ausgeprägt, in denen die räumliche Beziehung zwischen zwei in einer Micelle lokalisierten Komponenten über einen längeren Zeitraum fixiert ist als in isotroper flüssiger Lösung /KAB 95, KuH 95, KKB 95, Kur 96/.

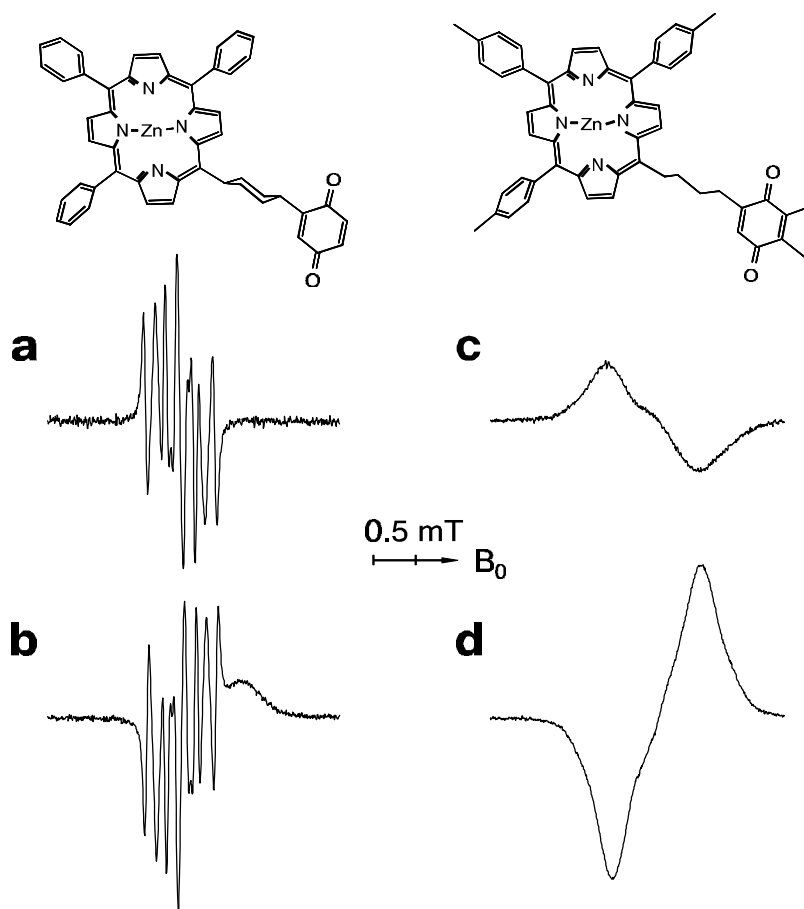


Abb. 3: EPR-Spektren von photochemisch, in situ im Resonator in inversen Micellen als Lösungsmittel, erzeugten Radikalmolekülen aus den (nach Alchemy III) abgebildeten P-Qs (Ausgangskonzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M; Lichtquelle: 1000 W Hg/Xe Lampe (Oriol), 395 nm Steilkantenfilter). **a**, **b**: inverse CTAB Micellen, **a**: P-Q, **b**: hydrochinoide Form; **c**: EPR-Dunkelspektrum des rechts oben abgebildeten P-Qs in inversen TX-100 Micellen nach Bestrahlen und Ausschalten der Lichtquelle, **d**: während der Bestrahlung beobachtetes, emissives EPR-Spektrum (CTAB: Cetyltrimethylammoniumbromid; TX-100: ein nichtionischer Polyether).

In zeitaufgelösten EPR-Experimenten, die in enger Kooperation mit der AG Möbius, TP B4, durchgeführt wurden (ca. 10-100 ns Auflösung), können transiente Radikalspezies studiert werden, wenn die Lebensdauer groß genug ist, um die zum Nachweis erforderliche Stationärkonzentration aufzubauen. In isotropen Lösungen ist meist nur ein kleiner Temperaturbereich von etwa 10-20 K für ein brauchbares Signal/Rausch-Verhältnis geeignet. Interessanterweise werden die ET-Reaktionen in nematischen Phasen von Flüssigkristallen so verlangsamt, daß die Messungen über weite Temperaturbereiche (mehr als 100 K) möglich werden. Besonders in der Spektroskopie von Triplettzuständen ist bei

Flüssigkristalluntersuchungen noch die einkristallähnliche Ordnung der spektroskopisch aktiven Moleküle von Vorteil, da die Spektrenqualität nicht unerheblich verbessert wird.

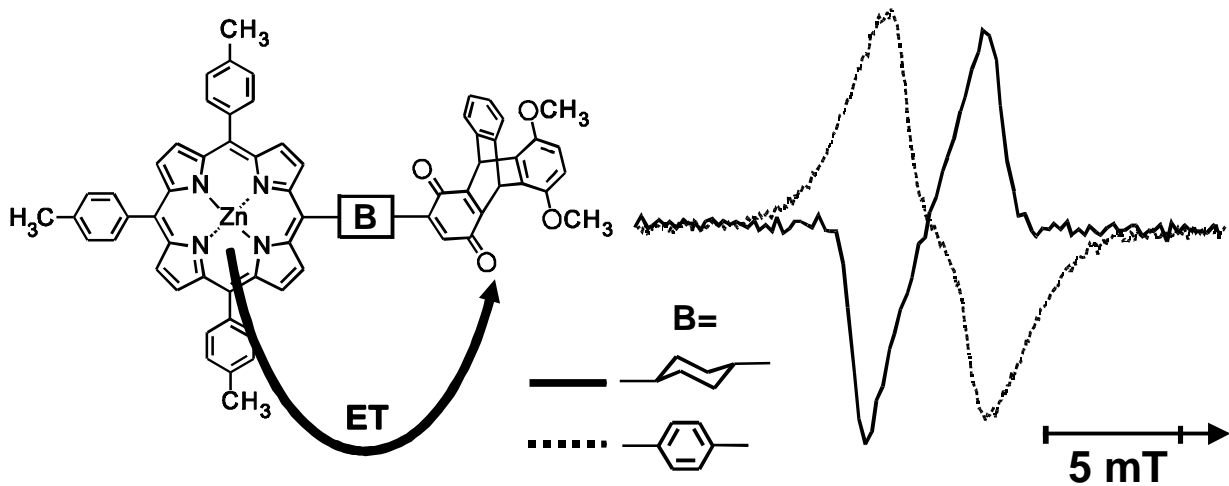


Abb. 4: Transienten-EPR-Spektren zweier Porphyrinquinon-Modellverbindungen; man beachte die Abhängigkeit der Polarisationsmuster von der Natur der Brücke zwischen Donator und Acceptor (**ea** versus **ae**).

Beispielhaft sollen hier die zeitaufgelösten EPR-Spektren des transienten, ladungsseparierten Zustandes zweier Modellaggregate vorgestellt werden. Die Verbindungen sind strukturell ähnlich aufgebaut; lediglich die Brücken zwischen Donator und Acceptor unterscheiden sich, denn das eine System enthält die Cyclohexylen-, das andere die *para*-Phenylene-Brücke. Wegen der ähnlichen Geometrie erhält man unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen (Flüssigkristall, Temperatur, Verzögerungszeit nach der Laseranregung) auch ähnliche Spektren mit dem Unterschied, daß genau die entgegengesetzte Spinpolarisation (**ea** versus **ae**) beobachtet wird, Abb. 4 [EFM 98, KEG 98, EWM 98]. Zur Deutung dieses Effektes wurde geschlossen, daß im Falle der aliphatischen Brücke der Triplett-ET-Kanal (siehe Reaktionsschema Abb. 1) dominiert, während – wohl bedingt durch die stärkere elektronische Kopplung zwischen Donator und Acceptor – im Falle der aromatischen Brücke der den nativen ET-Kanälen ähnliche Singulett-ET bevorzugt wird (trotz der aus sterischen Gründen annähernden Senkrechtstellung der π -Systeme von Donator, Brücke und Acceptor sollte die elektronische Kopplung bei der ungesättigten Brücke durch die Beteiligung energetisch tiefliegender antibindender Orbitale ("super-exchange") im Falle der phenylenverbrückten Verbindung stärker sein).

Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen liefern (u.a. aus dem Spektrenhabitus) nicht nur Informationen über die ET-Mechanismen, sie sind darüber hinaus auch von großem diagnostischen Wert. So läßt sich für das Biradikal im Rahmen des Punkt/Dipol-Modells der Mittelpunktsabstand von Porphyrin-Kation und Chinon-Anion bestimmen und mit Werten der Röntgenstruktur und aus molecular modelling Rechnungen vergleichen. In den hier geschilderten Beispielen ist die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Abstandsdaten der in Spindichteschwerpunkten lokalisiert gedachten Elektronen hervorragend. Es sei noch auf weitere, im Bericht des Teilprojektes B4 beschriebene Ergebnisse zu den zeitaufgelösten EPR-Untersuchungen verwiesen.

Literatur

- 1 D. Gust, T.A. Moore, Adv. Photochem., **16**, 1 (1991)
- 2 D. Gust, T.A. Moore, Top. Curr. Chem., **159**,103 (1991)
- 3 M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J.H. Freed, D.A. Gamliel, A.J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J.R. Norris, A. Scherz, J.L. Sessler, D. Stehlik, Isr. J. Chem., **32**, 449 (1992)
- 4 M.R. Wasielewski, Chem. Rev., **92**, 435 (1992)

Publikationen

- BSM 95 S. N. Batchelor, L. Sun, K. Möbius, H. Kurreck
Time-Resolved EPR Studies of Covalently Linked Porphyrin-Crown Ether-Quinones Dissolved in Liquid Crystals
Magn. Reson. Chem. **33**, 28 (1995)
- HLG 95 K. Hasharoni, H. Levanon, J. Gätschmann, H. Schubert, H. Kurreck, K. Möbius
Molecular Architecture and Environmental Effects in Intramolecular Electron Transfer: An Electron Paramagnetic Resonance Study
J. Phys. Chem. **99**, 7514 (1995)
- ISS 95 M. Isaac, M. O. Senge, K. M. Smith
Synthesis and Characterization of Model Bilins for Chlorophyll Catabolites from Metallo- β -oxochlorins and -benzo[at]chlorins - Comparison of Macrocyclic Cleavage versus meso-Oxochlorin Formation
J. Chem. Soc. Perkin Trans.1 705 (1995)

- KAB 95 H. Kurreck, S. Aguirre, S. N. Batchelor, H. Dieks, J. v. Gersdorff, C. W. M. Kay, H. Möbller, H. Newman, D. Niethammer, J. Schlüpmann, J. Sobek, M. Speck, T. Stabingis, L. Sun, P. Tian, A. Wiehe, K. Möbius
Mimicking Primary Processes in Photosynthesis - Photochemistry of Covalently Linked Porphyrin Quinones Studied by EPR Spectroscopy
Sol. Energy Mater. Sol. Cells **38**, 91 (1995)
- KAD 95 H. Kurreck, S. Aguirre, H. Dieks, J. Gätschmann, J. v. Gersdorff, H. Newman, H. Schubert, M. Speck, T. Stabingis, J. Sobek, P. Tian, A. Wiehe
Mimicking Primary Processes in Photosynthesis - Covalently Linked Porphyrin Quinones
Radiat. Phys. Chem. **45**, 853 (1995)
- KTK 95 B. Kirste, P. Tian, W. Kalisch, H. Kurreck
Continuous-wave electron spin resonance studies of porphyrin and porphyrin-quinone triplet states
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2147 (1995)
- KuH 95 H. Kurreck, M. Huber
Modellreaktionen für die Photosynthese - Photoinduzierter Ladungs- und Energietransfer zwischen verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten
Angew. Chem. **107**, 929 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 849 (1995)
- NSS 95 L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith
One-pot synthesis of regiochemically pure porphyrins from two different pyrroles
Tetrahedron Lett. **35**, 7581 (1995)
- SGS 95 L. Sun, J. von Gersdorff, J. Sobek, H. Kurreck
Novel Biomimetic Models for Photosynthesis: Porphyrins Covalently Linked to Redox-Active Crown Ether Quinones
Tetrahedron **51**, 3535 (1995)
- SeS 95 M. O. Senge, K. M. Smith
Structure and Biosynthesis of Bacteriochlorophylls, in: Anoxygenic Photosynthetic Bacteria
R. E. Blankenship, M. T. Madigan, C. E. Bauer, eds., Advances in Photosynthesis, Kluwer Academic Publ. Dordrecht, 1995, pp. 137.
- SFN 95 M. O. Senge, T. P. Forsyth, L. T. Nguyen, K. M. Smith
Sterically Strained Porphyrins. Influence of Core Protonation Versus Peripheral Substitution on the Conformation of Tetra-meso-, Octa- β -, and Dodecasubstituted Porphyrin Dications
Angew. Chem. **106**, 2554 (1995), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33**, 2485 (1995)
- SRS 95 M. O. Senge, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Smith
Structure and Conformation of Photosynthetic Pigments and Related Compounds. 8. Molecular Structure of an Iron(III) Chlorophyll Derivative - Chloro(phytychlorinato methyl ester)iron(III)
Z. Naturforsch. **50b**, 139 (1995)
- SVG 95 M. O. Senge, M. G. H. Vicente, K. R. Gerzevske, T. P. Forsyth, K. M. Smith
Models for the Photosynthetic Reaction Center - Preparation, Spectroscopy, Crystal and Molecular Structures of Cofacial Bisporphyrins Linked by cis-1.2- and trans-1.2-Ethene Bridges, and of 1.1-Carbinol Bridged Bisporphyrins
Inorg. Chem. **33**, 5625 (1995)

- FBM 96 J. Fajer, K. M. Bargigia, D. Melamed, R. M. Sweet, H. Kurreck, J. von Gersdorff, M. Plato, H.-C. Rohland, G. Elger, K. Möbius
Molecular Structures of Porphyrin-Quinone Models for Electron Transfer
J. Phys. Chem., **100**, 14236 (1996)
- FGD 96 M. Fuchs, J. von Gersdorff, H. Dieks, H. Kurreck, K. Möbius, Th. Prisner
Transient Optical Absorption and Time Resolved Resonance Raman Experiments on Covalently Linked Porphyrin-Quinones
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 949 (1996)
- KaS 96 W. W. Kalisch, M. O. Senge
Synthesis and Structural Characterization of Nonplanar Tetraphenylporphyrins with Graded Degree of b-Ethyl Substitution
Tetrahedron Letters **37**, 1183 (1996)
- Kur 96 H. Kurreck
EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions of Cyclohexylene and Butylene Linked Porphyrin Quinones in Reversed Micelles and Liquid Crystals
Mol. Phys. Rep., **13**, 37 (1996)
- SNT 96 H. Szelinski, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck
Models for the Photosynthetic Reaction Center: Synthesis and Spectroscopic Characterization of Porphyrins Linked to High Acceptor Strength Cyano Quinones
Tetrahedron **52**, 8497 (1996)
- SKR96 M. O. Senge, W. W. Kalisch, K. Ruhlandt-Senge
Synthesis and crystal structures of cofacial bischlorins - Octaethylchlorin-based structural models for the special pair in photosynthesis
Chemical Communications 2149 (1996)
- SPF96 M. O. Senge, G. V. Ponomarev, T. P. Forsyth, K. M. Smith
Synthesis, Solution, Molecular and Crystal Structure of Bis[5-(Coproporphyrinato I tetraethylester)nickel(II)]1,2-ethane s
Z. Naturforsch. **51b**, 1644 (1996)
- DSK 97 H. Dieks, M. O. Senge, B. Kirste, H. Kurreck
Cyclohexylene Bridged Porphyrin Quinones With Variable Acceptor Strength as Biomimetic Models for Photosynthesis: Evidence for Twist-Boat-Conformation
J. Org. Chem. **62**, 8666 (1997)
- EMT 97 G. Elger, H. Möbler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius
EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions in Cyclohexylene Linked Chlorin-Quinones
Nukleonika **42**, 293 (1997)
- EWK 97 G. Elger, A. Wiehe, H. Kurreck, E. Johnen, M. Fuhs, T. Prisner, J. Vrieze
Models for Photosynthesis: EPR Studies of Cyclohexylene Linked Porphyrin Quinones
Acta Chem. Scand. **51**, 593 (1997)
- SeK 97 M. O. Senge, W. W. Kalisch
Synthesis and Structural Chemistry of Nonplanar Tetraphenylporphyrin and Their Metal Complexes with Graded Degree of b-Ethyl Substitution
Inorg. Chem. **36**, 6103 (1997)
- SMF 97 M. O. Senge, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, D. A. Lee, M. M. Olmstead, W. Jentzen, R. K. Pandey, J. A. Shelnut, K. M. Smith

- Comparative Analysis of the Conformations of Symmetrically and Asymmetrically Deca- and Undeca-substituted Porphyrins Bearing Meso-Alkyl or -Aryl Groups*
Inorg. Chem. **36**, 1149 (1997)
- SSS 97 M. Speck, M. O. Senge, A. Schäfer, H. Kurreck
Novel Oxidation Reactions of Sterically Demanding 3,6-Di-tert-butyl Porphyrin-o-quinones to Muconic Anhydride Derivatives
Bioorg. Med. Chem. Lett. **7**, 2589 (1997)
- WSK 97 A. Wiehe, M. O. Senge, H. Kurreck
One-step Synthesis of Functionalized Triptycene-Quinones as Acceptors for Electron-transfer Compounds
Liebigs Ann./Recueil 1951 (1997)
- ZGK 97 J. Zimmermann, J. von Gersdorff, H. Kurreck, B. Röder
Determination of Electron Transfer Parameters of a Covalently Linked Porphyrin Quinone with Mesogenic Substituents - Optical Spectroscopic Studies in Solution
J. Photochem. Photobiol. B: Biology **40**, 209 (1997)
- EFM 98 G. Elger, M. Fuhs, P. Müller, J. von Gersdorff, A. Wiehe, H. Kurreck, K. Möbius
Time-Resolved EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions in Photosynthetic Model Porphyrin-Quinone Triads
Mol. Phys. in press (1998)
- EWM 98 G. Elger, A. Wiehe, K. Möbius, H. Kurreck
Time-Resolved EPR Spectroscopy of Electron Transfer in a Covalently Linked Porphyrin-Quinone Triad
Z. Phys. Chem. in press (1998)
- KEG 98 H. Kurreck, G. Elger, J. von Gersdorff, A. Wiehe, K. Möbius
EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer in Triad Model Compounds of Photosynthesis
Appl. Magn. Reson. **14**, 203 (1998)
- KSR 98 W. W. Kalisch, M. O. Senge, K. Ruhlandt-Senge
Synthesis and Structural Characterization of Cofacial Bis(octaethylchlorins) as Models for the Special Pair
Photochem. Photobiol. **67**, 312 (1998)
- RuS 98 S. Runge, M. O. Senge
Electron Donor-Acceptor Compounds. Synthesis of 5-(1,4-Benzoquinone-2-yl)-10,15,20-trialkylporphyrins
Z. Naturforsch. B, in press (1998)
- Sen 98 M. O. Senge
Axial Ligand Effects in Sterically Strained Porphyrins. A Crystallographic Study of Five- and Six-Coordinated Metal Complexes of 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrin
J. Porphyrins Phthalocyanines **2**, 107 (1998)

- SeR 98 M. O. Senge, S. Runge
Structure and Conformation of Photosynthetic Pigments and Related Compounds. 11. 5,10,15,20-Tetrabutylbacteriochlorin
Acta Crystallogr. C, in press (1998)
- SKR 98 M. O. Senge, W. W. Kalisch, S. Runge
Conformationally Distorted Chlorins via Diimide Reduction of Nonplanar Porphyrins
Tetrahedron **54**, 3781 (1998)

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98

Professor Harry Kurreck, Priv.-Doz. Dr. Martina Huber, Priv.-Doz. Dr. Burkhard Kirste, Priv.-Doz. Dr. Mathias Senge, Dr. Santiago Aguirre, Dr. Jochen Buchner, Dr. Henrik Dieks, Dr. Werner Kalisch, Dr. Dominique Niethammer, Dr. Jens Sobek, Dr. Markus Speck, Dr. Licheng Sun, Dr. Helga Szelinski, Dr. Peizhu Tian, Dr. Arno Wiehe, Dipl.-Chem. Hans Mößler, Dipl.-Chem. Hans Newman, Dipl.-Chem. Beatrice Rößler, Dipl.-Chem. Thomas Stabingis.