

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 26. Mitt.¹

**Zur anaeroben Photochemie von Gallenpigmenten:
Die Lumineszenz von Gallenpigment-Partialstruktursystemen und integralen Farbstoffen**

Heinz Falk* und Franz Neufingerl

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 16. November 1978. Angenommen 30. November 1978)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XXVI: The Anaerobic Photochemistry of Bile Pigments: The Luminescence of Bile Pigment Partial Structures and Integral Pigments

The luminescence properties of about twentyfive model compounds representing the three main partial structures of bile pigments (namely pyrromethenes, pyrromethenones and methylenepyrrolylmethylenepyrrolinones) as well as tripyrrines and the geometrical isomers of aetiobiliverdin-IV- γ are reported. In these compounds there is usually only a very faint or even no fluorescence and phosphorescence as the pathway of deexcitation. Vibrational internal conversion and photoisomerizations at the exocyclic double bonds are the main anaerobic paths of radiationless decay of the excited states.

(Keywords: Anaerobic photochemistry; Bile pigments; Luminescence; Radiationless deexcitation)

Einleitung

Die Entdeckung einer anaeroben Photoreaktion von Gallenpigment-Partialstruktursystemen^{2,3} und in der Folge von Pigmenten des rubinoiden⁴ und verdinoiden^{1,5} Strukturtyps, die zu Isomeren an exocyclischen Doppelbindungen führt, ist sowohl für den Mechanismus

* Herrn Professor Dr. O. E. Polansky mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

der Bilirubinausscheidung^{6,7} als auch in Hinblick auf das Phytochromproblem⁸ von großem Interesse. Die wesentlichen Gesichtspunkte und die Mechanistik dieser Reaktion haben wir in zwei vorläufigen Mitteilungen^{9,10} dargelegt; nunmehr sollen unsere Ergebnisse ausführlich präsentiert werden.

Zur Klärung des Verlaufs einer solchen Reaktion sind drei Fragen zu beantworten: 1. Welches Schicksal erfährt die Anregungsenergie? 2. Was sind die strukturellen Voraussetzungen und Grenzen dieser Reaktion und worauf lassen sich diese zurückführen? 3. Aus welchem Zustand führt die Reaktion zum Produkt?

Das Studium der Lumineszenz gibt *eine* Antwort auf die erste Frage, indem es zeigt, welcher Anteil der Anregungsenergie wieder emittiert wird. Darüber soll in der ersten Mitteilung dieser Reihe über die anaerobe Photochemie von Gallenpigmenten berichtet werden.

Methodik

1. Verbindungen

Die in den Formelübersichten enthaltenen Verbindungen sind in der Literatur beschrieben: **1**¹¹, **2**¹³, **3**¹⁴, **4**¹⁴, **5**¹⁵, **6**¹⁵, **7**¹⁶, **8**², **9**¹⁷, **10**¹⁸, **11**¹⁹, **12**²⁰, **13**³, **14**¹⁶, **15**²¹, **16**²², **17**²³, **18**¹⁶, **19**²⁴, **20**²⁴, **21**²⁵, **22**²⁶, **23**²⁶, **24**¹⁷, **25**²⁷, **26**²⁸, **27**²⁸, **28**²⁹, **29**⁵.

2. Reinigung

Die Verbindungen **1**—**16** und **18**—**21** reinigte man durch zweimaliges Kristallisieren aus Uvasol-Lösungsmitteln und anschließende iterierende Hochvakuumsublimation³⁰ (etwa 20 Sublimationsschritte). Dabei achtete man insbesondere darauf, daß sich beobachtete Lumineszenzerscheinungen durch nachfolgende Reinigungsschritte nicht mehr änderten. In jenen Fällen, in denen keine Sublimation möglich war (**17**, **22**—**29**), schlossen wir zwei weitere Kristallisationen aus Lösungsmitteln für die Fluoreszenzspektroskopie an.

3. Messungen

Die Lösungsmittel waren entweder von Uvasolqualität für die Fluoreszenzspektrometrie (Ethanol, Ether, Methanol, *n*-Hexan), Uvasol-Qualität (Isopentan, Chloroform, Dimethylformamid) oder aber p. A. (Methanol-*d*₄, Essigsäure, Glycerin). Chloroform wurde vor Verwendung über neutrales Al₂O₃ filtriert.

Die Lösungen (deren Konzentration durch Messen einer Konzentrationsreihe so lange reduziert wurde, bis es zu keinen Artefakten aus Selbstabsorptionseffekten mehr kam) wurden entweder unmittelbar gemessen oder vorher an einer Öldiffusionspumpe über zwei mit flüss. N₂ gekühlte Fallen entgast (8 bis 10 Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen). Die Messung der jeweils frisch bereiteten Lösungen erfolgte in Quarzküvetten von 1 cm² Querschnitt oder in Quarzröhrchen von 4 mm Durchmesser.

Die Quantenausbeuten der Fluoreszenz (Φ_F) und Phosphoreszenz (Φ_P) bestimmte man durch den Vergleich mit Lösungen von Chinin in 1N-H₂SO₄ und Rhodamin B in Ethanol ($\Phi_F = 0,55$ bzw. $0,69$)³¹. Die Angaben über die

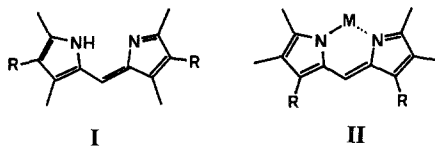
Phosphoreszenz beziehen sich auf entgaste Lösungen bei 77 K ($\tau \geq 1$ ms; 300–800 nm als Meßbereich).

Als Meßgerät diente ein Perkin Elmer Hitachi MPF 4 Spektrometer mit einem Hamamatsu R 446 F bzw. R 928 (Phosphoreszenzmessungen) Photomultiplier.

Durch Aufnahme der Excitationsspektren und Vergleich mit den Absorptionsspektren wurde jeweils sichergestellt, daß die beobachtete Emission ihren Ursprung auch in der untersuchten Spezies hatte ($\lambda_{\text{max.}}^{\text{Abs.}} = \lambda_{\text{max.}}^{\text{Exct.}} \pm 10$ nm).

Ergebnisse

1. Pyrromethene



	<i>R</i>		<i>R</i>	<i>M</i>
1	CH ₃	3	CH ₃	Zn/2
2	COOC ₂ H ₅	4	CH ₃	Ni/2
		5	CH ₃	BF ₂
		6	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	BF ₂

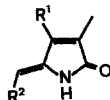
Bei Raumtemperatur zeigen weder **1**, **1** · HBr noch **2** in *EPA* (Ether, Isopentan, Ethanol), Ethanol, Chloroform oder Isopentan Fluoreszenz ($\Phi_F \leq 5 \cdot 10^{-4}$; **1** · HBr war aber in Isopentan nicht ausreichend löslich). Ebensowenig konnten wir bei 77 K für **1** oder **2** in *EPA* eine Emission beobachten.

Das Zinkchelate **3** zeigte in *EPA* eine Emission bei 511 nm (Excitations- = Absorptionsmaximum = 502 nm) mit einer Quantenausbeute $\Phi_F = 7 \cdot 10^{-3}$, die etwas abhängig vom Lösungsmittel ($\Phi_F = 2 \cdot 10^{-3}$ in Chloroform) aber praktisch unabhängig von der Temperatur ist ($\Phi_F \approx 7 \cdot 10^{-3}$, 77 K). Hingegen konnte beim Nickel-Chelate **4** keine Emission festgestellt werden ($\Phi_F \leq 3 \cdot 10^{-4}$). Wiederum in starkem Gegensatz dazu steht der Difluorborylkomplex **5**, der in *EPA* (Raumtemperatur) bei 537 nm (Excitations- = Absorptionsmaximum = 529 nm) sehr stark emittiert ($\Phi_F = 0,82$). Diese Emission ist kaum temperaturabhängig ($\Phi_F \approx 0,83$, 77 K), wird aber vom Lösungsmittel beeinflusst: Φ_F (Ethanol) = 0,67, Φ_F (Chloroform) = 0,54. Im naturstoffähnlicheren System **6** findet man unter vergleichbaren Bedingungen eine Abschwächung der Emission: $\Phi_F = 0,3$ (Raumtemperatur, Ethanol). Sämtliche Beobachtungen wurden durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht beeinflusst.

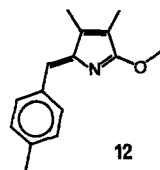
Bei den Festkörpern von **1** und **1**·HBr beobachtet man eine kräftige Emission bei 630 bzw. 649 nm (Excitationsmaxima hiezu 608 bzw. 633 nm).

Für **1**, **1**·HBr und **2**—**5** konnte keine Phosphoreszenz ($\Phi_P \leq 5 \cdot 10^{-4}$) nachgewiesen werden.

2. Methylenpyrrolinone



	R^1	R^2
7	CH ₂ CH ₃	Br
8	CH ₃	<i>p</i> -Tolyl
9	CH ₃	2-Pyridyl
10	CH ₃	4-Pyridyl
11	H	Ferrocenyl



In *EPA* als Lösungsmittel erhielten wir für das Brommethylenderivat **7** weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K (entgast) eine meßbare ($\Phi_F \leq 5 \cdot 10^{-4}$) Emission. Auch im Falle von **8** war bei Raumtemperatur keine Emission in *EPA*, Hexan, Ether, Chloroform und Methanol ($\Phi_F \leq 3 \cdot 10^{-4}$) festzustellen, desgleichen wurde kein Effekt bei 77 K in *EPA* gemessen. Lediglich in Chloroform und Methanol trat eine Emission an der Nachweisgrenze auf, deren Excitationsmaximum (342 nm) nicht in Übereinstimmung mit dem Absorptionsmaximum (332 nm) war. Für den korrespondierenden Lactim-ether **12**, (*E*)-**9**, das 4-Pyridylderivat **10** und das Ferrocenylkondensat **11** (sowohl *Z*- als auch *E*-konfiguriert) konnte unter denselben Bedingungen keine Emission nachgewiesen werden.

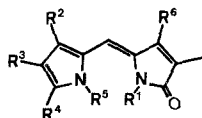
Hingegen emittiert das 2-Pyridylkondensat **9** (Tab.1):

Tabelle 1. Emission von **9** (entgast, Raumtemperatur)

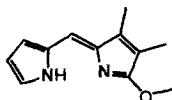
Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max.}}^{\text{Abs.}} \approx \lambda_{\text{max.}}^{\text{Excit.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max.}}^{\text{Emiss.}}$ (nm)	$\Phi_F \cdot 10^4$
Isopentan	346	517	380
Ether	345	520	200
Chloroform	345	525	100
Dimethylformamid	345	522	30
Methanol	341	530	30
Methanol (9 ·H ⁺)	350	—	≤ 4
Methanol- <i>d</i> ₄ (9 - <i>d</i> ₁)	341	530	30
Glycerin	340	525	70

7—11 weisen keine Phosphoreszenz ($\Phi_F \leq 5 \cdot 10^{-4}$) auf. Auch der Versuch, bei **8** und **12** durch Rose Bengal eine Phosphoreszenz zu induzieren (entgast, EPA, 77 K), brachte keinen meßbaren Erfolg.

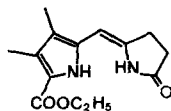
3. Pyrromethenone



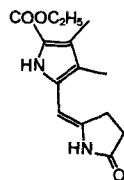
	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
13	H	H	H	H	H	CH ₃
14	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
15	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
16	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
17	H	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
18	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
19	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
20	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃



21



22



23

Für die Pyrromethenone **13—20** und den Lactim-ether **21** sind die Fluoreszenzquantenausbeuten in einer Reihe von Lösungsmitteln in Tab. 2 enthalten:

Tabelle 2. Quantenausbeuten ($\Phi_F \cdot 10^4$) von **13—21** bei Raumtemperatur (entgast)

Lösungsmittel	13*	14	15	16	17	18	19	20	21
<i>n</i> -Hexan	2	—	2	2	—	—	80	4	7
Ether	30	10	10	5	20	10	30	—	3
Chloroform	9	4	5	4	20	5	10	2	5
Dimethylformamid	20	8	10	10	30	10	20	—	4
Methanol	6	4	3	2	10	5	5	2	3
Glycerin	50	30	—	—	—	—	—	—	—
Essigsäure	10	6	4	3	10	5	5	2	1

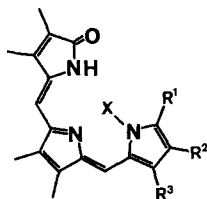
* Das (*E*)-Isomere von **13** zeigt zum (*Z*)-Derivat vergleichbare Eigenschaften (CHCl₃, CH₃OH); da aber das Meßlicht immer zu einer Kontamination des (*E*)- mit dem (*Z*)-Isomeren führte, nehmen wir von einer quantitativen Angabe Abstand.

Die Fluoreszenz von **13** und **14** wurde auch bei 77 K (*EPA*) beobachtet; man erhielt dabei Werte für Φ_F von etwa 0,33 und 0,22. Diese dramatische Erhöhung der Fluoreszenz ist offenbar an den glasartigen Zustand gebunden, da mit Verflüssigung des Glases bei Temperaturerhöhung die mit dem freien Auge sichtbare Fluoreszenz erlischt. **22** und **23** gaben keine (mit dem verfügbaren Gerät) nachweisbare Emission. Weiters haben Stichproben ergeben, daß die Anwesenheit von Luftsauerstoff die Beobachtungen nicht verändert. Phosphoreszenz konnte in keinem der Fälle (**13**–**23**) beobachtet werden ($\Phi_P \leq 5 \cdot 10^{-4}$).

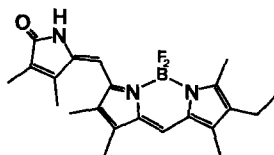
Tab. 3 zeigt die Lagen der Maxima von Absorption, Excitation und Emission der Verbindungen **13**–**21**.

Bei **13** und **14** wurde auch erfolglos versucht, durch Rose Bengaleine Phosphoreszenz zu induzieren.

4. Tripyrrine und tetrapyrrolische Systeme



	X	R ¹	R ²	R ³
24	CH ₃	H	H	H
25	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃
26	BF ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃



27

Das Tripyrrin **24** zeigt ebenso wie **25** in CHCl₃ und CH₃OH bei Raumtemperatur und in *EPA* auch bei 77 K praktisch keine Fluoreszenz (entgast, $\Phi_F \leq 3 \cdot 10^{-4}$). Hingegen emittiert **26** in Methanol bei Raumtemperatur mit einer Quantenausbeute $\Phi_F = 0,13$ bei 600 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs.}} \approx \lambda_{\text{max}}^{\text{Excit.}} \approx 575$ nm). Das (*E*)-Isomere **27** emittiert hingegen unter diesen Bedingungen praktisch nicht ($\Phi_F \leq 8 \cdot 10^{-4}$) — eine Aussage, die durch die Reversion von **27** zu **26** durch das Anregungslicht nur in gewissen Grenzen möglich ist. Jedenfalls ist aber sicher, daß **27**

Tabelle 3. $\lambda_{\text{Abs.}} \approx \lambda_{\text{max.}}$ Excit. (a) und $\lambda_{\text{max.}}$ Emiss. (b) der Verbindungen 13—21

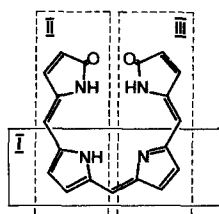
Lösungs- mittel	13		14		15		16		17		18		19		20		21	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
n-Hexan	372	—	—	—	390	—	—	—	—	—	—	—	367	420	357	425	380	515
Ether	365	421	405	455	375	435	397	446	370	430	403	450	370	425	—	—	375	515
CHCl ₃	370	430	410	465	393	448	400	460	383	450	407	465	375	435	367	455	380	515
DMF	375	435	408	461	390	445	400	455	395	455	405	460	375	436	—	—	380	515
Methanol	379	440	413	475	396	457	403	461	380	455	400	467	383	440	374	459	377	510
Glycerin	387	447	418	480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Essigsäure	385	438	423	475	403	455	403	470	391	463	419	480	390	450	377	455	437	475

mindestens um zwei Größenordnungen schwächer fluoresziert als das (Z)-Isomere **26**.

(Z,Z,Z)-Aetiobiliverdin-IV- γ (**28**) und dessen (E,Z,Z)-Isomeres **29** zeigen bei Raumtemperatur (Methanol, entgast) ebensowenig Fluoreszenz ($\Phi_F \leq 5 \cdot 10^{-4}$), wie das Protonierungsprodukt $28 \cdot H^+$. In keinem Fall (**24**—**29**) ließ sich Phosphoreszenz ($\Phi_P \leq 5 \cdot 10^{-4}$) oder durch Rose Bengal (77 K, EPA, entgast) sensitivierte Phosphoreszenz nachweisen.

Diskussion

Wie einleitend bemerkt, soll in dieser Mitteilung in Hinblick auf die anaerobe Photochemie von Gallenpigmenten festgestellt werden, wie hoch jener Anteil an Excitationsenergie ist, der bei Partialstruktursystemen und auch integralen Pigmenten unter Abgabe von Strahlung umgesetzt wird. Darüber hinaus bietet die Untersuchung der Emission auch die Möglichkeit, auf andere Mechanismen der Deexcitation zu schließen, wenn dabei auch der quantitative Charakter der Aussagen in den Hintergrund tritt. Im folgenden seien nun an den einzelnen Partialstruktursystemen, nämlich Pyrromethen (I), Pyrrolinon- bzw. Pyrromethenon (II) und Methylenpyrrolylmethylenpyrrolinon (III) die Lumineszenzeigenschaften diskutiert, um dann im Sinne unseres Partialstruktursystem-Konzeptes^{3, 12, 32, 33, 17} zu tripyrrinischen und tetrapyrrolischen Verbindungen überzugehen. Vorweg sei aber noch festgestellt, daß wir sämtliche beobachtete Emissionen als Fluoreszenzen einstufen — einmal auf Grund des meist geringen Abstandes zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum und zum anderen wegen einer mittleren Lebensdauer des emittierenden Zustandes, die offensichtlich wesentlich kürzer als 1 ms ist.



Pyrromethene (I)

In der klassischen Literatur³⁴ findet sich die Angabe, daß Pyrromethene unabhängig vom Substitutionstyp oder der Protonierung sowohl im gelösten Zustand als auch als Festkörper fluoreszieren. In einer Folgearbeit³⁵ wurde einschränkend festgestellt, daß Lösungen von Pyrromethenen in Salzsäure nicht fluoreszieren.

Diese Befunde können wir hinsichtlich der Fluoreszenz des Festkörpers (**1**, $1 \cdot \text{HBr}$) bestätigen. Selbst bei extrem gereinigten Proben ist die Emission schon mit freiem Auge zu beobachten. In Lösung liegt aber die Emission bei Raumtemperatur unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Meßanlage.

Wir vermuten, daß die Beobachtung³⁴ einer Emission auf die Verunreinigung mit geringen Mengen von Metallchelaten zurückzuführen ist, was man an „rohen“ Pyrromethenen über das stark bathochrom verschobene Excitationsspektrum wahrscheinlich machen kann. Da in Salzsäure diese Chelate dekomplexieren, wird die nachfolgende Beobachtung³⁵ leicht verständlich. Für ein zu **1** analoges Pyrromethen wurde kürzlich gefunden³⁶, daß es bei Raumtemperatur ein $\Phi_F = 2,6 \cdot 10^{-4}$ aufweist, ein Wert, der durch Temperaturniedrigung auf 77 K auf etwa das Zwanzigfache erhöht wird. Die protonierte Form zeigt bei Raumtemperatur ein $\Phi_F = 4,3 \cdot 10^{-4}$, wobei bei Temperaturniedrigung ein Anstieg um etwa das Zweihundertfache erfolgt.

Insgesamt zeigt sich deutlich, daß bei den Pyrromethenen die Deexcitation bei Raumtemperatur praktisch fluoreszenzfrei erfolgt.

Die untersuchten Chelate folgen dem bekannten Verhalten von Chelaten im allgemeinen³⁷, d. h. sie emittieren wohl mit Zn oder BF_2 als Partner, Ni löscht aber über seine ungefüllten d-Schalen die Fluoreszenz vollständig. Die Intensität der Emission ist — wie dies auch von anderen Arbeitsgruppen^{36, 38} festgestellt wurde — für Bor als Chelat-Partner am größten. Ein Vergleich von **5** und **6** lehrt, daß die Flexibilität von Seitenketten offenbar einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Deexcitation auf strahlungslosen Wegen (d. h. der Schwingungsrelaxation) hat. Einen unter Umständen größeren Anteil an der strahlungslosen Deexcitation hat aber sicherlich die Torsionsmöglichkeit an der Methineinfachbindung der freien Basen und vor allem der protonierten Formen. Für letzteren Strukturtyp wurde ausführlich belegt³⁹, daß die intramolekulare Beweglichkeit am Methinfragment entscheidenden Einfluß auf die Fluoreszenzquantenausbeute hat. Der oben genannte dramatische Anstieg der Fluoreszenz beim Abkühlen der protonierten Pyrromethene³⁶ gegenüber den freien Basen läßt aber auch noch den Schluß auf einen weiteren strahlungslosen Deexcitationsmechanismus zu; dieser könnte eine intramolekulare Protonentransfer-Reaktion (denkbar als ein „überdehnter“ Schwingungsvorgang oder auch ein Tunnelungsprozeß) sein.

Dieses Problem, auf das wir schon früher verwiesen haben^{9, 10} und für das wir hinsichtlich des Grundzustandes auch einen Beleg erbracht haben³³, soll aber in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Die ausgeprägte Fluoreszenz der Festkörper ist ebenfalls ein wichtiges Zeugnis für die Ursachen der praktisch strahlungslosen Deexcitation von Pyrromethenen in Lösung.

Pyrrolinone und Pyrromethenone (II)

Von den substituierten Methylenpyrrolinonen **7**—**11** weist nur das 2-Pyridylkondensat **9** eine nachweisbare Emission auf, die sich in ihren Charakteristika aber von den unter bestimmten Bedingungen schwach emittierenden Pyrromethenonen **13**—**20** abhebt. Einerseits zeigt sie eine bemerkenswert hohe *Stokes*-Verschiebung, die um etwa $9\,600\text{ cm}^{-1}$ (Isopentan) liegt. Zum anderen zeigt diese — wohl als Fluoreszenz einzustufende Emission — eine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Lösungsmittel. Φ_F ist in apolaren Systemen ein Maximum und fällt in Lösungsmitteln großer Wasserstoffbrückenbindungstendenz um eine Größenordnung ab, d. h. die früher nachgewiesene starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung¹⁷, die zu einer gewissen Starrheit des Systems führt, wird aufgebrochen. Protonierung führt zu einem Absinken der Fluoreszenz unter die Nachweisgrenze, was in die gleiche Richtung weist, wie das Fehlen einer Emission bei (*E*)-**9** und beim 4-Pyridylkondensat **10**. Isotopensubstitution des aciden H in **9** läßt die Emissionscharakteristika innerhalb der Meßfehler unverändert. Die Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels bedingt einen mäßigen Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute, was auch hier auf die Konkurrenzierung der Strahlungsdeexzitation durch schwingungsinduzierte interne Konversion hinweist (vgl.³⁹). Die besondere Stellung von **9** zeigt sich aber auch in der schon kurz mitgeteilten und in einer folgenden Mitteilung ausführlich zu belegenden „Überkreuzung“ von Acidität und Basizität von angeregtem Zustand und Grundzustand¹⁰. Daraus wird die enorme *Stokes*-Verschiebung erklärlich — die emittierende Spezies ist in diesem Fall offensichtlich das Zwitterion von **9**; die geringe Solvatochromie von Absorption und Emission deutet allerdings darauf hin, daß sich die nicht allzu große Polarität des Grundzustandes auch im emittierenden angeregten Zustand nicht wesentlich geändert hat.

Daß **7** keinerlei Emission zeigt, liegt wohl daran, daß ebenso wie bei allen anderen Verbindungen dieser Verbindungsklasse die Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung als vorrangige Photoreaktion abläuft²⁴; auch dieser Aspekt soll in der folgenden Mitteilung behandelt werden.

Ebensowenig wie die Pyrromethenone emittiert das fixierte Lactimderivat **12**, d. h. der Einfluß der Tautomerie im Bereich des Laktamfragmentes ist für die Lumineszenzeigenschaften offenbar nicht von Bedeutung. Insgesamt weisen die Befunde an Methylenpyrrolinonen auf zwei wesentliche, strahlungslose Deexzitationsweisen hin: einerseits die Schwingungsrelaxation und andererseits die gesondert leicht nachweisbare² photochemische Isomerisierungsreaktion.

Die Situation bei den Pyrromethenonen **13**—**20** und **22**, **23** ist im

Prinzip analog zu jener der Methylenpyrrolinone, wird aber durch das früher dokumentierte²⁴ Dimerisierungs-gleichgewicht im gelösten Zustand etwas komplexer. Die Dimeren von **13**—**16** in Hexan zeigen praktisch keine Fluoreszenz — assoziatbrechende Lösungsmittel lassen die Fluoreszenz erkennbar werden, ebenso wie die Blockierung der Dimerisierung durch Methylierung (**19**, **20**). Daß wiederum ein Teil der Excitation über Schwingungsvorgänge abgebaut wird, wird durch die ausgeprägte Erhöhung der Emission beim Übergang zu Lösungsmitteln hoher Viskosität, aber insbesondere durch die sehr hohe Emissionsintensität dieser Verbindung in Gläsern bei 77 K⁴⁰ nahegelegt. Der zweite dominierende Anteil an der strahlungslosen Desaktivierung ist wiederum die Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung, deren Quantenausbeute (wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden wird) bei Temperaturerniedrigung komplementär zur Erhöhung der Emission gegen Null hin abfällt. Da bei den Dimeren in Kohlenwasserstoffen gleichfalls keine Isomerisierung eintritt, liegt der Schluß nahe, daß es für die strahlungslosen Deexcitationsvorgänge noch einen weiteren Mechanismus geben könnte, nämlich die Phototautomerisierung.

Die „fixierte“ Lactimform **21** zeigt keine Abweichung von den Lactamen, bemerkenswert ist aber die große Stokes-Verschiebung, die sehr an jene des Pyridylkondensates **9** erinnert. Darüber hinaus ist aber **21** ein Bindeglied zur Partialstruktur der Pyrromethene, wodurch mit dieser Verbindung auch ein Beispiel der Emissionscharakteristika dieser Gruppe vorliegt.

Methylenpyrrolyl-methylenpyrrolinone (III)

Ein annäherndes Modellsystem für dieses Partialstruktursystem liegt sicherlich schon im 2-Pyridylkondensat **9** vor, ein wesentlich verbessertes aber in **24**. Das besondere Merkmal dieses Partialstruktursystems ist die ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung zwischen Laktam-NH und Pyrroleninstickstoff, die zu einer Einebnung des Moleküls führt¹⁷. Damit wird in diesem System sowohl die Möglichkeit zu Rotationsbewegungen um das Methinfragment eingeschränkt, als auch — offenbar wegen der Analogiesituation zu den Pyrromethenen — die Photoisomerisierung unterdrückt. In diesem Fall bleibt dann als strahlungslose Deexcitationsweise nur die intramolekulare Bewegung des aciden Protons übrig — Lumineszenz ist ja in diesem System keine zu beobachten.

Tripyrrine und tetrapyrrolische Verbindungen

Die Erwartungen, die man auf Grund des Studiums der Partialstrukturen I, II und III in bezug auf die Lumineszenzeigenschaften von integralen Systemen haben kann, erfüllen sich: Das Tripyrrin **25** kann in der einen tautomeren Form als ein mit einem Laktamring

substituiertes Pyrromethen (I) aufgefaßt werden — in der anderen Form als Überlagerung eines Pyrromethens (I) mit einem Methylenpyrrolylmethylenpyrrolinon (III), bzw. als Pyrrolylsubstitutionsprodukt der Partialstruktur III: Erwartungsgemäß findet die Deexzitation ohne merkliche Emission statt.

Besonders klar differenziert wird das Wechselspiel der einander konkurrenzierenden Deexzitationsprozesse beim Tripyrrinchelat **26** und dessen Photoisomeren **27**: Die Blockierung beider Protonentransfermöglichkeiten im Molekül läßt nur mehr die Wege der Emission, der Schwingungsrelaxation und der Photoisomerisierung offen. Die Quantenausbeute Φ_F von **26** ist gegenüber dem Pyrromethenchelat **5** stark abgesenkt und verschwindet beim (*E*)-Isomeren **27** praktisch vollständig. Über die Messung der chemischen Quantenausbeute wird dann sogar eine Abschätzung des Anteils der Schwingungsdeexzitation möglich, worüber in einer folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

Die Emission des Bilirubins war wiederholt Gegenstand intensiver Untersuchungen. Das Emissionsverhalten dieses Systems ist aus den oben gegebenen Ergebnissen bei Pyrromethenonen ohne weiteres verständlich. Hinsichtlich der Details sei auf die einschlägige Literatur verwiesen⁴¹.

Demnach emittieren erwartungsgemäß die isomeren Biliverdine **28** und **29** bei Raumtemperatur nicht.

Jüngste Messungen³⁶ an Biliverdindimethylester bei 298 und 77 K ergaben ein unseren Messungen vergleichbares Resultat ($\Phi_F = 1,1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$). Da in Lösungen keine Photoisomerisierung eintritt^{5,1}, kommen als Deexzitationswege wiederum nur jene der Schwingungsrelaxation und der „Protonentransferreaktion“ in Frage.

Zum Problem der Phosphoreszenz

Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, bei den Partialstrukturen und integralen Systemen eine Emission mit einer mittleren Lebensdauer über 1 ms aufzufinden, wobei natürlich der zugängliche Wellenlängenbereich eine starke zusätzliche Einschränkung auferlegt. Darauf deuten vor allem auch orientierende PPP-SCF-LCAO-MO-CI-Rechnungen⁴² über die Lage der Triplettzustände tiefer Energie hin. So erhält man z. B. für den niedrigsten *S*—*T*-Übergang von **8** einen Wert, der eine auftretende Phosphoreszenz im Bereich oberhalb 925 nm erwarten ließe. Analoge Ergebnisse gibt es für Pyrromethene und auch die integralen Systeme: weitgehend unabhängig von der Struktur ergibt sich ein „Erwartungsgebiet“ für diesen Emissionstyp von 900 bis 1200 nm.

Eine sichere Antwort auf die Frage, wie hoch der über den Triplettzustand abgegebene Emissionsanteil ist, ist also nicht möglich. Die Abschätzung der Quantenausbeute für das *S*—*T*-intersystem crossing von Bilirubin⁴³ brachte einen Wert von $\leq 0,1$, d. h. der Anteil an Emission über diesen Weg sollte in seiner Größenordnung kaum jene der Fluoreszenz übersteigen.

Zusammenfassende Bemerkungen

Wie für die grundlegenden Partialstruktursysteme von Gallenpigmenten (Pyrromethen, Pyrromethenon, Methylenpyrrolylmethylenpyrrolinon) gilt auch für die integralen Systeme, daß die Anregungsenergie nur zu einem ganz geringen bis verschwindenden Teil emittiert wird. Aus dem Emissionsverhalten von Modellsystemen läßt sich ableiten, daß entsprechend den jeweiligen strukturellen Möglichkeiten die strahlungslose Deexcitationsart der durch Schwingungen vermittelten internen Umwandlung und der Photoisomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen beschränkt werden. Dieses Wechselspiel sollte auch den Schlüssel zum Verständnis der Verhaltensdichotomie bezüglich der anaeroben Photoreaktion (Isomerisierung) von Gallenfarbstoff-Partialstruktursystemen und integralen Pigmenten darstellen, über deren Untersuchung später berichtet werden soll.

Dank

Unser Dank gilt vor allem Herrn Dr. *H. Kauffmann* (Institut für Physikalische Chemie der Univ. Wien) für die Möglichkeit, daß aus den Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angekaufte Spektrofluorimeter benützen zu können. Die vorliegende Untersuchung wurde vom genannten Fonds finanziell unterstützt.

Literatur

- ¹ *H. Falk, K. Grubmayr, E. Haslinger, T. Schlederer und K. Thirring*, Mh. Chem. **109**, 1451 (1978).
- ² *H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- ³ *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- ⁴ *H. Falk, K. Grubmayr und T. Schlederer*, Mh. Chem. **109**, 1191 (1978).
- ⁵ *H. Falk und K. Grubmayr*, Angew. Chem. **89**, 487 (1977).
- ⁶ *R. Schmid*, Gastroenterol. **74**, 1307 (1978).
- ⁷ *A. F. McDonagh und L. M. Ramonas*, Science **201**, 829 (1978).
- ⁸ S. z. B. die Übersichten: *R. E. Kendrick und C. J. P. Spruit*, Photochem. Photobiol. **26**, 201 (1977) und *L. H. Pratt*, Photochem. Photobiol. **27**, 81 (1978).
- ⁹ *H. Falk und F. Neufingerl*, Mh. Chem. **108**, 1181 (1977).
- ¹⁰ *H. Falk, K. Grubmayr und F. Neufingerl*, Mh. Chem. **108**, 1185 (1977).
- ¹¹ *A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price und K. B. Shaw*, J. Chem. Soc. **1959**, 3416; zur Freisetzung der Basen s. Lit.¹².
- ¹² *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).

- ¹³ *F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Ferguson und W. T. Robinson*, J. Chem. Soc. **1971 A**, 440.
- ¹⁴ *H. Fischer und B. Walach*, Ann. Chem. **450**, 109 (1926).
- ¹⁵ Darstellung in Analogie zu Lit.¹², Spektroskopische Daten im Einklang mit der Struktur.
- ¹⁶ *J. O. Grunwald, R. Cullen, J. Bredfeldt und E. R. Strobe*, Org. Prep. & Proc. Int. **7**, 103 (1975).
- ¹⁷ *H. Falk und K. Grubmayr*, Mh. Chem. **108**, 625 (1977).
- ¹⁸ Darstellung in Analogie zu Lit.¹⁷: Schmp. 246—247 °C; MS: $M^+ = 200$ (100%); UV (EtOH): 322 (24 600), 238 (4 300), 215 (6 300) nm (ϵ); NMR im Einklang mit der Struktur (Darstellung und Daten: Diss. *K. Grubmayr*, 1978).
- ¹⁹ *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl*, Mh. Chem. **106**, 991 (1975).
- ²⁰ Durch Methylierung von **8** mit Meerweinsalz: Schmp. 64 °C; MS: $M^+ = 227$ (40%); sonstige spektroskop. Daten im Einklang mit der Struktur (Darstellung und Daten: Diss. *K. Grubmayr*, 1978).
- ²¹ *H. Dobeneck, W. Graf und W. Ettel*, Z. Physiol. Chem. **329**, 168 (1962).
- ²² *H. Falk, A. Leodolter und G. Schade*, Mh. Chem. **109**, 183 (1978).
- ²³ *H. Plieninger und M. Decker*, Ann. Chem. **598**, 198 (1956).
- ²⁴ *H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó*, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- ²⁵ *H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer*, Ann. Chem. **1977**, 565.
- ²⁶ *A. Gossauer, M. Blacha und W. S. Sheldrick*, J. C. S. Chem. Commun. **1976**, 764; für die Überlassung von **22** und **23** danken wir Herrn Prof. Gossauer sehr herzlich.
- ²⁷ *H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer*, Z. Naturforsch. **32 b**, 299 (1977).
- ²⁸ *H. Falk, K. Grubmayr und F. Neufingerl*, Mh. Chem., im Druck.
- ²⁹ *H. Falk und K. Grubmayr*, Synthesis **1977**, 614.
- ³⁰ Zur Reinigung durch Sublimation s. *H. Falk, S. Gergely und O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 853 (1974). Iterativ wird das Verfahren so geführt, daß man ein Sublimationsrohr schrittweise in einen Metallheizblock einführt.
- ³¹ *J. G. Calvert und J. N. Pitts*, Photochemistry, S. 799. New York: J. Wiley. 1966.
- ³² *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- ³³ *H. Falk, S. Gergely und O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 853 (1974).
- ³⁴ *A. Stern und H. Molvig*, Z. Physikal. Chem. **A 175**, 38 (1935).
- ³⁵ *A. Stern und H. Molvig*, Z. Physikal. Chem. **A 176**, 209 (1936).
- ³⁶ *A. R. Holzwarth, H. Lehner, S. E. Braslavsky und K. Schaffner*, Ann. Chem. **1978**, 2002; wir danken Herrn Prof. Schaffer für die Übersendung eines Manuskriptes dieser Arbeit sehr herzlich.
- ³⁷ Für eine Übersicht über Porphinchelate s. *F. R. Hopner und D. G. Whitten* in Porphyrins and Metalloporphyrins (*K. M. Smith*, Hrsg.), S. 668. Amsterdam: Elsevier. 1975; vgl. hierzu z.B. auch die Photochemie der Secocorrin-corrincyclisierung in *A. Eschenmoser*, XXIIIrd Internat. Congress of Pure & Appl. Chem., Bd. **2**, 69 (1971).
- ³⁸ *E. Vos de Wael, J. A. Pardoën, J. A. van Koeveeringe und J. Lugtenburg*, Rec. Trav. Chim. **96**, 306 (1977).
- ³⁹ *G. Calzaferri, H. Gugger und S. Leutwyler*, Helv. Chim. A. **59**, 1969 (1976).
- ⁴⁰ Diese Erhöhung der Emissionsintensität wurde auch für andere Pyrromethenone erhalten: *J. Kossanyi und S. Sabbah*, J. Photochem. **9**, 282 (1978) und

- Lit.³⁶, sie wurde aber auch beim Bilirubin beobachtet: *R. Bonnett, J. Dalton* und *D. E. Hamilton*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1975**, 639; *I. B. C. Matheson, G. J. Faini* und *J. Lee*, *Photochem. Photobiol.* **21**, 135 (1975).
- ⁴¹ Für eine Übersicht s. *A. F. McDonagh* in: *The Porphyrins* (*D. Dolphin*, Hrsg.), im Druck; wir danken Prof. *McDonagh* für die Übersendung eines Manuskriptes sehr herzlich.
- ⁴² *J. E. Bloor* und *N. Brearley*, *Can. J. Chem.* **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2 — zur Parametrisierung s. *H. Falk* und *G. Höllbacher*, *Mh. Chem.* **109**, 1429 (1978).
- ⁴³ *E. J. Land*, *Photochem. Photobiol.* **24**, 475 (1976).