

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, I. Mitt.:

Der induzierte Circular dichroismus einiger Pyrromethen-
derivate in cholesterischer Mesophase

Von

H. Falk, O. Hofer und H. Lehner

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1973)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, I.:
The Cholesteric Mesophase-Induced Circular Dichroism of Some
Dipyrromethene Derivatives*

The electron absorption spectra of some symmetrically substituted alkyl-dipyrromethene derivatives were analyzed by means of a liquid-crystal-induced circular dichroism technique. The "main band" (440 nm) was found to be polarized parallel, whereas all short-wavelength bands (including one hidden by the main band) are polarized perpendicular to the "long" axis of the molecule.

Einleitung

Pyrrolpigmente, wie die prosthetische Gruppe des Phytochroms, regeln vermöge der unterschiedlichen Lichtabsorption diskreter Pigmentzustände wichtige Lebensfunktionen im Pflanzenreich¹. Es werden gelegentlich Hypothesen diskutiert², nach denen diesen Zuständen bevorzugte Konfigurationen, Konformationen, tautomere Formen oder auch Oxidationsstufen des betreffenden Pigmentes zuzuordnen sind.

Beim Studium der Literatur stellt man fest, daß das Verständnis des Zusammenhanges zwischen Lichtabsorption und Konstitution bzw. Konformation auf dem Gebiete makrocyclischer Pyrrolpigmente wohl sehr weitreichend ist³, auf dem der offenkettigen jedoch kaum Ansätze zu erkennen sind.

In dieser und den folgenden Untersuchungen soll versucht werden, durch Anwendung experimenteller und quantenchemischer Methoden Beiträge zu dem oben angedeuteten Aspekt der Chemie von (offenkettigen) Pyrrolpigmenten zu leisten.

Zunächst schien es wesentlich, die Lichtabsorption einfachster Modellverbindungen — wie z. B. symmetrisch substituierter Pyrromethene — genauer zu studieren, um auf dieser Basis die Eichung eines semiempirischen, quantenmechanischen Rechenverfahrens zu ermöglichen. Außer Lage und relativer Intensität von Absorptionsbanden ist auch ihre Polarisation ein Kriterium für die Güte solcher Modellrechnungen.

In der Literatur⁴ finden sich Daten über die Absorptionsspektren symmetrisch alkylierter Pyrromethene: Auf eine sehr intensive, breite Bande um 440 nm folgen (bis etwa 200 nm) einige mehr oder minder ausgeprägte Absorptionsmaxima. Durch Protonierung oder Chelierung erfolgt eine bathochrome Verschiebung, die manchmal auch von einer Umstrukturierung des Spektrentyps begleitet wird.

In der vorliegenden Mitteilung soll über Untersuchungen des „Phänotyps“ der Absorptionsspektren symmetrisch substituierter Alkylpyrromethene mit Hilfe des Flüssigkristall-induzierten Circular-dichroismus (*LCICD*) berichtet werden.

Methodisches

Die üblichen, z. T. recht aufwendigen Verfahren zur Auffindung verdeckter Absorptionsbanden* und zur Bestimmung von Bandenpolarisationen wurden in jüngster Zeit^{5, 6, 7} durch eine einfach auszuführende Methode ergänzt: achirale, optisch und räumlich anisotrope Moleküle zeigen — in einer cholesterischen Mesophase gelöst — einen Circular-dichroismus (*CD*). Dieser korreliert primär mit dem Linear-dichroismus des betreffenden Moleküls und daher auch mit der Polarisation der Absorptionsbanden. Ein zweiter Effekt, der dem ersten gegenüber meist vernachlässigbar ist, resultiert aus der hohen circularen Doppelbrechung der cholesterischen Mesophase⁷.

Es konnte gezeigt werden^{5, 6, 7}, daß in einer Phase mit „rechts-Helicität“ bei paralleler Orientierung von Bandenübergangsmoment und molekularer „Vorzugsachse“, *V* (diese fällt zumeist mit der Richtung größter Polarisierbarkeit, d. i. der größten räumlichen Ausdehnung des Moleküls, zusammen⁶) ein *CD* mit negativem Vorzeichen beobachtet wird. Orthogonal zu dieser Achse polarisierte Banden liefern einen positiven, manchmal kaum meßbaren Anteil. Die Definition der „Vorzugsachse“ ist bei hochsymmetrischen Molekülen problemlos, ebenso ist deren bevorzugte Orientierung zur Richtung der lokalen nematischen Schichtung der Mesophase (Spur der *Saube*-Matrix⁶) leicht zugänglich. Für Moleküle niederer Symmetrie (*C_s* für Pyrromethene) ist das jedoch kaum voraussetzungslos möglich.

* An dieser Stelle sei erwähnt, daß ein äußerst empfindliches Verfahren, nämlich die Messung des magnetischen *CD*, in der vorliegenden Verbindungsklasse bei einer Feldstärke von zirka 67 kG (!) im Bereich von 600—200 nm kaum meßbare Effekte zeigte.

Ebene Moleküle, die innerhalb der Molekülebene über keine Vorzugsachse verfügen (oder nicht vorzugsweise orientiert werden), sollten wegen dieser „Isotropie“ lediglich einen zum Absorptionsspektrum deckungsgleichen *LCICD* ergeben — und zwar mit negativem Vorzeichen, da ja „isotrope Scheibchen“ hinsichtlich der auf die Ebene senkrecht stehenden Achse orientiert werden.

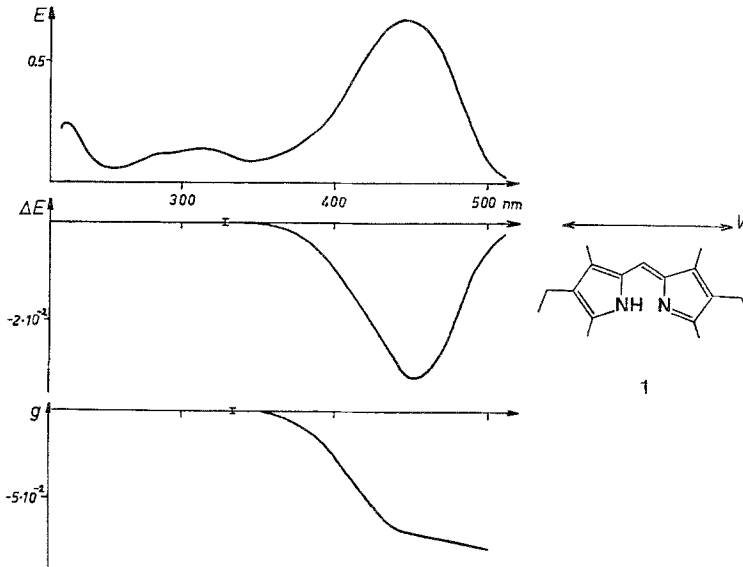
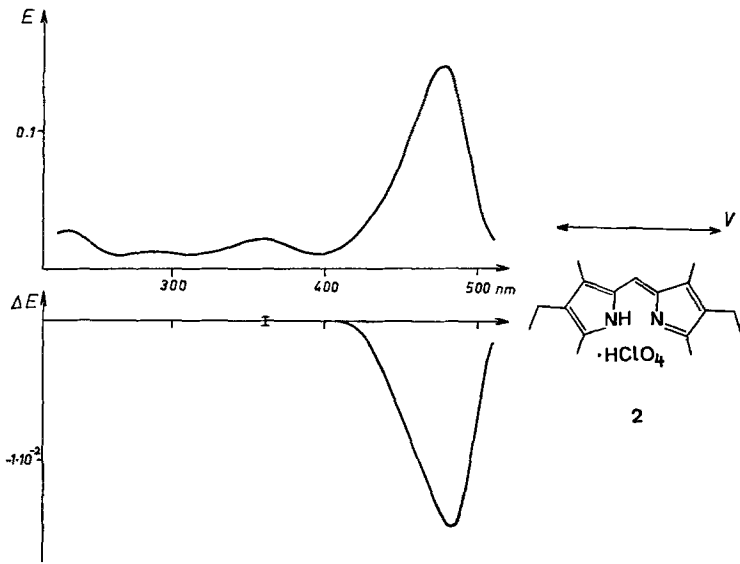
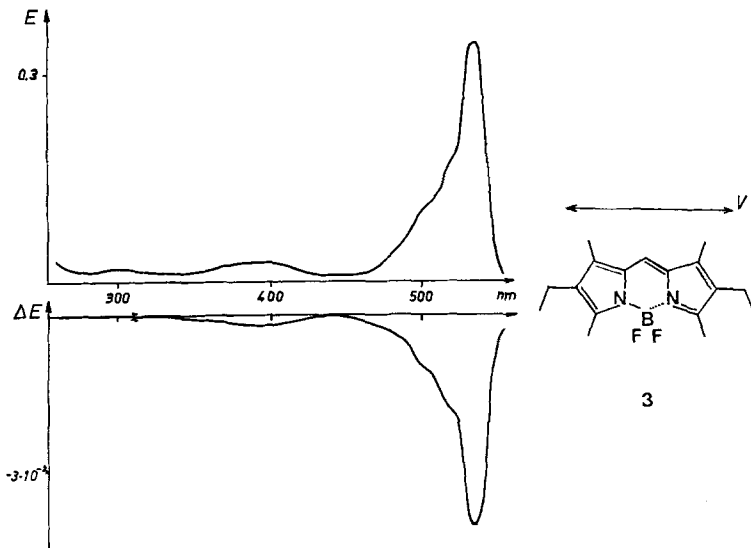


Abb. 1. UV, *LCICD* und *g* von **1***

Dies konnten wir beim Coronen beobachten: der Anisotropiefaktor ändert sich über das gesamte Bandensystem von 420—240 nm monoton ($g = \Delta \epsilon / \epsilon : 5 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-2}$). Einen Beweis für das Vorliegen dieses „Scheibchen-Effektes“ (der ja nur die Aussage erlaubt, daß ein Übergang *innerhalb der Molekülebene stattfindet*) ergibt demnach die Monotonie von *g*: sie tritt bei Pyrromethenderivaten nicht auf.

Auf dieser Basis wird eine qualitativ-empirische Deutung des *LCICD* von Pyrromethenderivaten hinsichtlich der Polarisation von

* Diese Daten sind stellvertretend für die analogen Ergebnisse, die für 3,3',4,4',5,5'-Hexamethyl-dipyrpyl-(2,2')-methen, 3,3'-Di-(β -carbäthoxyäthyl)-4,4',5,5'-tetramethyldipyrpyl-(2,2')-methen, 3,3',5,5'-Tetramethyl-dipyrpyl-(2,2')-methen und 4,4',5,5'-Tetramethyl-dipyrpyl-(2,2')-methen erhalten werden konnten. In diesen Fällen sind die Ergebnisse jedoch nicht so ausgeprägt, da die 4,4'-Diäthyl-Gruppierung in **1** eine weitgehende Orientierung in der Phase erlaubt. Entsprechendes gilt für die Chelate.

Abb. 2. UV und LCIOD von **2**Abb. 3. UV und LCIOD von **3**

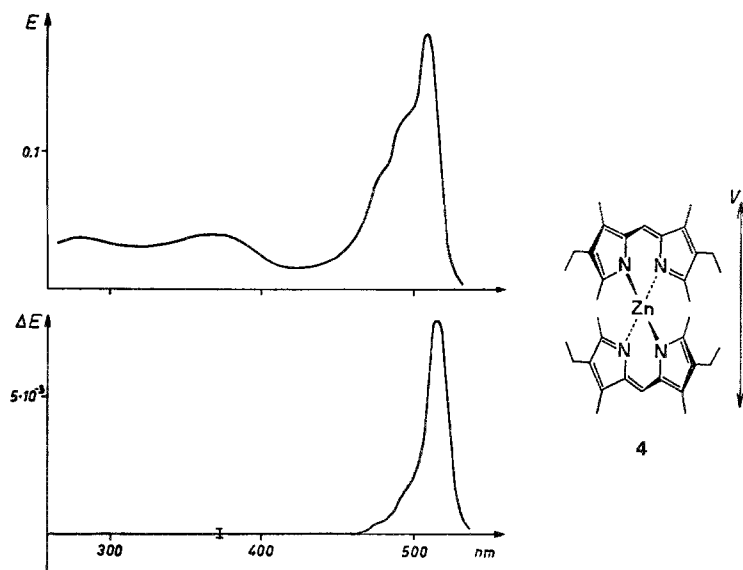


Abb. 4. UV und LCICD von 4

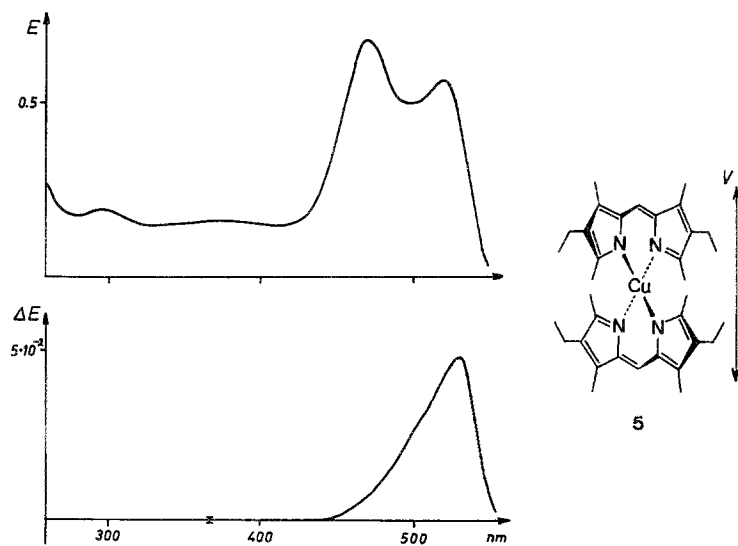


Abb. 5. UV und LCICD von 5

Übergängen möglich. Zur Lokalisierung verdeckter Banden kann man sowohl die Form des *LCICD* als auch die Abhängigkeit des Anisotropiefaktors von der Wellenlänge heranziehen.

Ergebnisse

In den voranstehenden Abbildungen sind die Absorptionsspektren, der *LCICD* der Verbindungen 1—5 und für 1 auch der Anisotropiefaktor unter dem Gesichtspunkt: freie Methenbase — Protonierung — Chelierung zusammengestellt.

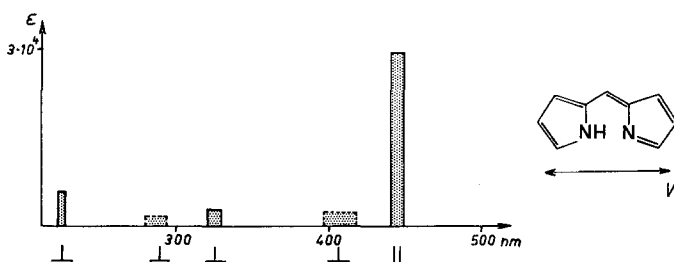


Abb. 6. Der „Phänotyp“ des Elektronenabsorptionsspektrums symmetrisch substituierter Alkyl-pyrromethene

Diskussion

Die „Hauptbande“ freier Pyrromethene stellt — wie Abb. 1 zeigt — einen parallel zur „Vorzugsachse“ (*V*) polarisierten Übergang dar. Der nicht-spiegelbildliche Verlauf von *LCICD* und Absorptionsspektrum im kurzwelligen Bereich dieser Bande legt jedoch, zusammen mit dem Verhalten des Anisotropiefaktors, den Schluß nahe, daß in diesem eine zur „Hauptbande“ orthogonal polarisierte Bande geringer Intensität maskiert ist. Daß diese verdeckte Bande kaum einem Solvations- oder Assoziationszustand zuzuordnen ist, zeigt die Messung der Bandenform in Abhängigkeit von der Konzentration in Cyclohexan: Die Gestalt des Spektrums ändert sich zwischen 550 und 300 nm in einem Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-3} Mol/l nicht.

Zwischen 350 und 230 nm wird der *LCICD* innerhalb der Meßgenauigkeit Null: Dies weist darauf hin, daß in diesem Bereich sämtliche Banden orthogonal zur „Hauptbande“ polarisiert sind. Der so erhaltene „Phänotypus“ symmetrisch substituierter Alkyl-pyrromethene ist schematisch in Abb. 6 wiedergegeben.

Wie Abb. 2 zeigt, ändert sich bei der Protonierung der Verlauf der Absorptionskurve nur wenig. Wegen der geringen Löslichkeit des Pyrro-

methen-Salzes in der cholesterischen Phase ist jedoch bei der Feststellung verdeckter Banden Vorsicht geboten.

Die Chelate 3—5 unterscheiden sich voneinander vor allem durch ihre Geometrie: Wird im Komplex 3 an der Topologie des Liganden (ähnlich wie bei der Protonierung) wenig geändert, so hat man es bei 4

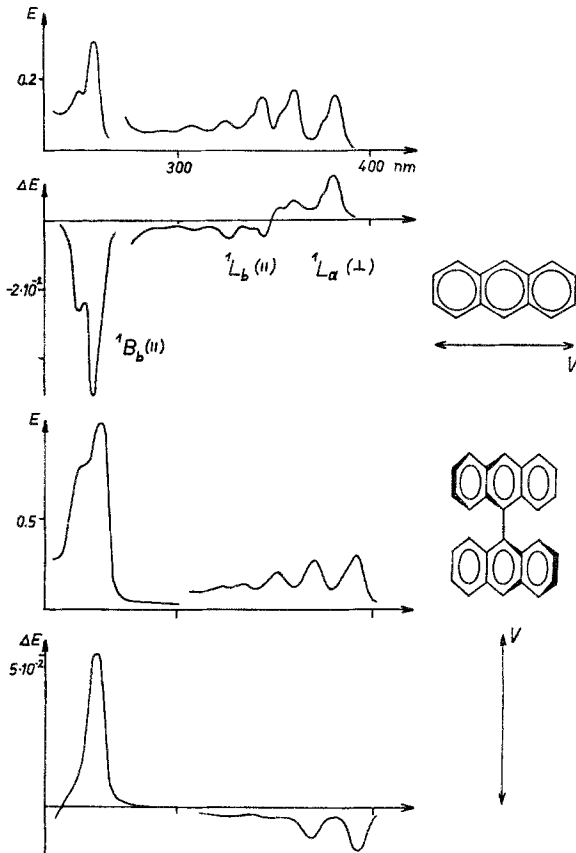


Abb. 7. UV und LCICD von Anthracen und 9,9'-Bianthryl

mit einer Ligandenanordnung weitgehend tetraedrischer Geometrie und beim Kupferchelate 5 mit einer (wahrscheinlich digonal) verzerrten tetraedrischen Anordnung ($\mu = 2,14 \mu_B$) zu tun⁸.

Dementsprechend ist bei 3 das Vorzeichen des LCICD wie bei 1 und 2 negativ; der Kurvenverlauf der „Hauptbande“ wird spiegelbildlich wiedergegeben, wie dies für Schwingungs-Progressionsbanden typisch ist (vgl. z. B. den LCICD der 1L_b -Bande eines Pyrrolderivates⁶).

Bei der Komplexbildung mit Zink (zu 4) wird die Achse größter Polarisierbarkeit (geometrischer Längenausdehnung) zur ursprünglichen Achse des freien Liganden etwa rechtwinklig „verdreht“ (s. Abb. 1 und 4). Die Polarisation der „Hauptbande“ (Abb. 4) ist nun senkrecht zur „Vorzugsachse“; die Progressionsbanden sind ebenfalls ausgeprägt (geringfügige Verschiebung von *UV*- und *LCICD*-Maximum gegeneinander!), jedoch zeigt sich deutlich, daß im kurzwelligen Teil derselben eine zweite Bande verdeckt wird. Dies tritt im Kupferkomplex 5 deutlich zutage, da hier die beiden Banden gut getrennt erscheinen.

Dieses „Invertieren der Vorzugsachse“ hat eine eindrucksvolle Analogie im Verbindungspaar Anthracen — 9,9'-Bianthryl*.

Die im Anthracen (vgl. 7) parallel zu *V* polarisierten 1L_b - und 1B_b -Banden (negativer *LCICD*!) zeigen bei der „Inversion der Vorzugsachse“ (im 9,9'-Bianthryl) einen kaum meßbaren (1L_b) bzw. einen positiven *LCICD* (1B_b). Bemerkenswert ist — wie man auch bei der „Hauptbande“ von 4 beobachtet — das „Fehlen“ des kurzwelligen Teils des Bandensystems im Bianthryl, das von der 1B_b -Bande des Anthracens abstammt. Das im Anthracen quer zu *V* polarisierte 1L_a -Bandensystem (positiver *LCICD*) wird im Bianthryl zu einem parallel zu *V* polarisierten System (negativer *LCICD*).

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien verdanken wir die finanzielle Förderung des Projektes. Für die Aufnahme von *NMR*-, Massen- und *MCD*-Spektren danken wir Fr. *H. Martinek*, Herrn Dr. *A. Nikišorov* (Univ. Wien) sowie Herrn Dr. *W. Guschlbauer* (Service de Biochimie, Centre d'Études Nucl. de Saclay, F.). Dichrograph und Flüssigkeitschromatograph wurden aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, das Spektralphotometer aus solchen der Stiftung Volkswagenwerk erworben. Für die großzügige Überlassung von *N,N*-Dimethylamino-methyl-polystyrol danken wir Herrn Dr. *J. Schreiber*, ETH-Zürich; die vorliegenden Untersuchungen erfreuen sich des steten und fördernden Interesses von Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl*.

Experimenteller Teil

UV- und *LCICD*-Messungen wurden jeweils an derselben Probe mit den Geräten, *CARY*-15-Spektrophotometer (Eichung: Benzolbanden) und Roussel-Jouan-Dichrograph, Mod. B (Eichung: Epiandrosteron und *W*-Linie: 4861 Å) vorgenommen: 5—25 µ dicke Schichten einer zirka 1proz. Lösung der Substanz in cholesterischer Mesophase (Cholesterylchlorid-

* Diese Erscheinung beobachtet man auch bei den Verbindungsparen Naphthalin und 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren⁹ sowie Naphthalin und 1,1'-Binaphthyl; jedoch liegt hier die 1B_b -Bande an der Grenze der Eigenabsorption des Lösungsmittels, so daß nur ein Teil davon gemessen werden konnte.

Cholesterin-nonanoat, 60/40 Gew%) zwischen Quarzplatten; Temp. des Küvettenträgers 30°. Die Eigenabsorption bzw. das *CD*-Signal des Lösungsmittels wurde bei der Auswertung der Daten (Abb. 1—5, 7) berücksichtigt. Die Aufnahme der *NMR*- und Massenspektren erfolgte auf einem Varian-A-60-A-Spektrometer bzw. dem Massenspektrometer Varian-MAT-CH-7.

Die Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5** stellte man nach den Angaben der Literatur¹⁰ dar. Ihre Reinheit wurde durch *MS*, *NMR*, Analyse und Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (*Hupe* und *Busch* — UFC-1000/06, Säule: 2 mm × 2 m Carbowax-400 auf Corasil, Laufmittel: Isooctan + 1% n-Butanol) kontrolliert. Für die Freisetzung von Pyrromethenen, wie **1**, hat sich das folgende Verfahren sehr gut bewährt¹¹:

Eine Lösung von 2 mMol **2** (oder einem entsprechenden, protonierten Pyrromethen) in 20 ml frisch über bas. Al₂O₃ filtriertem und mit Ar gespültem CH₂Cl₂ versetzt man unter Ar-Schutz (*Schlenk*-Gefäß) mit 1 g N,N-Dimethylaminomethyl-polystyrol (vorher mit CH₂Cl₂ digeriert und gewaschen, entsprechend 0,0027 Äquiv. Base) und rührt zwei Stdn. bei Raumtemp. Nach Filtrieren, Einengen und Zusatz von Cyclohexan kristallisiert das Pyrromethen in Ausbeuten um 80%.

N,N-Difluorborryl-3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-diäthyl-dipyrryl-(2,2')-methen (**3**)

Zu einer Lösung von 0,38 g **2** (1,06 mM) in 50 ml Benzol (p. A. Merck) gab man nacheinander 3 ml Äthyl-diisopropyl-amin und 1,5 ml (12 mM) BF₃ · O(C₂H₅)₂. Nach 10 Min. Kochen unter Rückfluß ließ man erkalten. Waschen mit ges. NaCl-Lösung (3×), Trocknen der org. Phase (Na₂SO₄) und Abdampfen im Vak. ergab nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther (5 : 1) 250 mg (77,5% d. Th.) **3**. Schmp. (*Kofler*) 191° (Subl. ab 120°).

C₁₇H₂₃BF₂N₂. Ber. C 67,12, H 7,62, N 9,21%.

Gef. C 67,08, H 7,59, N 9,15%.

NMR (CDCl₃, δ): 7,16 (s, 1 H), 2,50 (s, 6 H), 2,40 (q, *J* = 7,5 Hz, 4 H), 2,20 (s, 6 H), 1,05 (t, *J* = 7,5 Hz, 6 H).

MS (70 eV, 20°): 305 (7), 304 (43, *M*⁺), 303 (15), 390 (19), 398 (100, *M*—CH₃), 288 (26), 274 (11), 269 (10), alle anderen, bei kleinerer Massenzahl liegenden Fragmentierungsgruppen sind schwächer als 10%.

Eine Bestimmung des magnetischen Momentes für den Cu-Komplex **5** nach¹² in CHCl₃ gab 2,14 μ_B.

9,9'-Bianthryl stellten wir nach¹³ dar, mehrfaches Umkristallisieren aus Ac₂O gab eine analysenreine Probe.

Literatur

¹ z. B.: *S. B. Hendricks* und *H. W. Siegelman* in *Comprehensive Biochemistry* (*M. Florkin* und *E. H. Stotz*, Hrsg.), Vol. 27, S. 211. Elsevier. 1967; *H. Smith*, *Nature* **227**, 665 (1970); *H. Mohr*, *Lectures on Photomorphogenesis*. Springer. 1972; *R. E. Kendrick* und *C. J. P. Spruit*, *Photochem. Photobiol.* **18**, 139, 145 und 153 (1973).

² z. B.: *R. K. Clayton*, *Light and Living Matter*, Bd. 2, S. 160. McGraw-Hill. 1971; *W. Rüdiger*, *Fortschr. Chem. org. Naturst.* **29**, 60 (1971).

³ Siehe z. B.: *C. Weiss, Jr.*, *J. Mol. Spect.* **44**, 37 (1972).

⁴ *F. Pruckner* und *A. Stern*, *Z. Physikal. Chem. A* **180**, 25 (1937); *R. W. Gwy* und *R. A. Jones*, *Austral. J. Chem.* **18**, 363 (1965).

⁵ *R. A. Levenson, H. B. Gray und G. P. Ceasar, J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3653 (1970); *F. D. Saeva, J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5135 (1972).

⁶ *E. Sackmann und J. Voss, Chem. Phys. Lett.* **14**, 528 (1972); *E. Sackmann und H. Möhwald, J. Chem. Phys.* **58**, 5407 (1973).

⁷ *S. F. Mason und R. D. Peacock, Chem. Phys. Lett.* **21**, 406 (1973) und *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 712.

⁸ *M. Elder und B. R. Penfold, J. Chem. Soc. A* **1969**, 2556; *F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Ferguson und W. T. Robinson, J. Chem. Soc. A* **1971**, 440.

⁹ Darstellung von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren: soll von *H. L.* in anderem Zusammenhange mitgeteilt werden.

¹⁰ *H. Fischer, P. Halbig und B. Walach, Ann. Chem.* **452**, 268 (1927).

¹¹ Vgl. hierzu z. B. die Deprotonierung von Corrinderivaten: *H. U. Blaser, Diss. Nr. 4662, ETH-Zürich, 1971*, 75.

¹² *J. Lölliger und R. Scheffold, J. Chem. Educ.* **49**, 646 (1972).

¹³ *F. Bell und D. H. Waring, J. Chem. Soc.* **1949**, 267.

*Doz. Dr. H. Falk
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich*