

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 29. Mitt.¹:

Zur anaeroben Photochemie von Gallenpigmenten: Zum Mechanismus der photochemischen Isomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen

Heinz Falk* und Franz Neufingerl

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

(Eingegangen 30. Januar 1979. Angenommen 13. Februar 1979)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, IXXX: The Anaerobic Photochemistry of Bile Pigments: On the Mechanism of the Photoisomerization at Exocyclic Double Bonds

Studies of heavy atom effects as well as sensitization and quenching experiments with several model compounds suggested that in pyrromethenones and biladienes-ac the photoisomerization at exocyclic double bonds proceeds predominantly via the singlet path on direct irradiation. The energy of the triplet state of pyrromethenones and arylmethylenepyrrolinones was estimated by sensitization experiments to be in the region from 140 to 160 kJ/mol. On sensitization the reaction follows the triplet path. With bilatrienes-abc the situation is complicated by the fact that in homogenous phase there is only unidirectional isomerization but there is evidence that the direct process proceeds also via the singlet path. These experiments are supported by calculations using the *Formosinho* theory of radiationless deexcitation.

(Keywords: Bile pigments; Bilatrienes-abc; Biladienes-ac; Photoisomerization, mechanism of; Triplet energy)

Einleitung

In den bisherigen Mitteilungen über die anaerobe Photochemie von Gallenfarbstoffen^{2,3} haben wir jene Vorgänge untersucht, die ohne eine Isomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen ablaufen bzw. die Isomerisierung konkurrenzieren oder sogar verhindern. Es wurde gezeigt, daß es abhängig vom jeweiligen Strukturtyp auch zu einer bemerkenswerten Dichotomie im photochemischen Verhalten von Partialstruktursystemen und integralen Pigmenten kommt³, und daß es darüber hinaus in bifunktionellen Systemen eine ausgeprägte Selektivität gibt, deren Ursachen geklärt werden konnten⁴.

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit dem Mechanismus der photochemischen Isomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen, die wir erstmals an Arylmethylenpyrrolinonen⁵ und Pyrromethenonen⁶ nachgewiesen hatten; es soll also zur Klärung der Frage, welcher Weg (Singlett, Triplett) hierbei beschritten wird, beigetragen werden.

Methodik

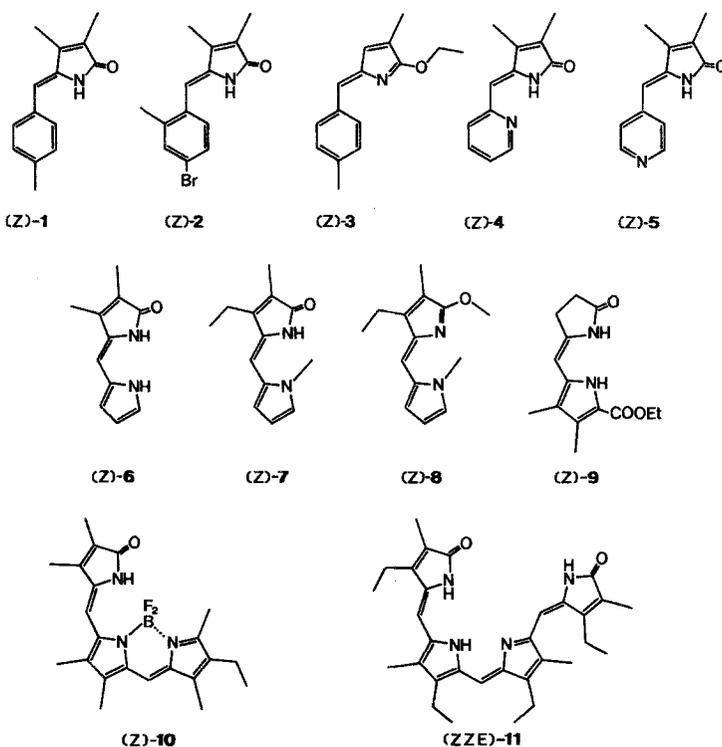
Die Diastereomeren der Verbindungen **1⁵**, **2⁷**, **3⁸**, **4⁹**, **5⁹**, **6⁶**, **7¹⁰**, **8³**, **9¹¹**, **10¹** und **11^{12,13}** sind bereits beschrieben und in der Formelübersicht zusammengefaßt.

Die Quantenausbeute für die einzelnen Isomerisierungsprozesse ermittelte man in folgender Weise: Als Lösungsmittel verwendete man solche „für Fluoreszenzspektroskopie“, die Lösungsmittel wurden einerseits in Gegenwart von Luftsauerstoff und andererseits entgast (10—15 Gefrier-Auftau-Zyklen am Hochvakuum) gemessen. Als Lichtquelle diente eine 150 W Xenonhochdrucklampe, deren Licht über den Monochromator eines Perkin-Elmer MPF-4 Fluoreszenzspektrometers monochromatisiert wurde (Einstrahlen in den Bereich des Absorptionsmaximums der betreffenden Substanz) — Wellenlängen höherer Ordnung wurden durch Verwendung von Filtern ausgeschaltet; die Halbwertsbreite der eingestrahlten Bande betrug 20 nm. Die Lösungen wurden in Quarzküvetten (3 ml, 1 × 1 cm), die mit Magnetrührstäbchen ausgerüstet waren, unter Rühren bestrahlt. Die Quantenausbeuten selbst (Fehler etwa ± 10%) ermittelte man (photometrische Messungen: CARY-15- und Beckmann Acta IV-Spektrometer) aus der Steigung der Anfangstangente im Extinktions-Zeit-Diagramm, der Extinktion zu Beginn des Versuchs und dem Quantenfluß¹⁴. Letzteren bestimmt man unterhalb 400 nm mit einem Eisenoxalat-Aktinometer¹⁵ und überlappend von 380—650 nm nach der Methode von *Wegner* und *Adamson*¹⁶ (*Reineckesalz*). Die Tieftemperaturmessungen führte man in Quarzröhrchen von 5 mm Durchmesser mit Hilfe eines optischen Dewargefäßes aus — die Analytik erfolgte bei Raumtemperatur.

Die Konzentrationsverhältnisse des Photostationärzustandes wurden durch HPLC bestimmt (*Hupe & Busch* — nunmehr *Hewlett-Packard* UFC-1000-Chromatograph; Sil-X-II Säule 1000 × 2 mm, Laufmittel: *n*-Hexan/CHCl₃ = 80/20 bzw. *n*-Hexan/CHCl₃/Ethanol = 200/50/2), wobei die Wellenlänge des Detektionsmonochromators auf den isosbestischen Punkt der betreffenden Umsetzung eingestellt war (Pye Unicam LC 3 UV-Detektor und Perkin-Elmer LC 55; der isosbestische Punkt wurde vorher durch Photoisomerisierung und Absorptionsspektroskopie ermittelt). Die Reaktion wurde in einzelnen Fällen in beiden Richtungen vermessen — das Ergebnis stimmte dabei mit jenem, das aus der Quantenausbeute in einer Richtung, dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge und dem Konzentrationsverhältnis im Photostationärzustand berechnet wurde, ausgezeichnet überein. Somit wurde in den meisten Fällen letzteres Verfahren angewendet.

Die für solche mechanistische Studien wichtigen Energieübertragungsreaktionen führte man nach Zusatz bis zu tausendfach molarer Mengen entsprechender Triplett-Quencher {1,4-Dichlor-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2,3-dioxid, I¹⁷, 1,4-Dichlor-2,3-diaza-hexacyclo[5.5.1.0^{4,11}.0^{5,13}.0^{6,10}.0^{8,12}]tridec-2-en-2,3-dioxid, II¹⁷ und Ferrocen, III} oder Sensibilisatoren (Rose Bengal, Methylenblau, Chlorophyll-a) wie oben beschrieben durch. Vor allem bei den Sensibilisierungsexperimenten stellte sich heraus, daß auf die Abwesenheit von

Sauerstoff besonders geachtet werden mußte — ein Umstand, auf den uns Prof. *Lightner* freundlicherweise hingewiesen hat¹⁸, und der auch der Grund dafür war, warum wir im Rahmen einer vorläufigen Mitteilung¹⁹ keine Sensitivierung beobachten konnten: Fünf Gefrier-Auftauzyklen im Hochvakuum waren nicht ausreichend, um z. B. die durch Rose Bengal bewirkte Isomerisierung von **1** oder **6** zu erreichen — erst ab zehn dieser Zyklen wurde eine konstante Quantenausbeute erzielt.



Die Abschätzung der Triplettenergien einzelner Systeme erfolgte über die *PPP-SCF-LCAO-MO-CI*-Methode²⁰ unter Verwendung der in vorangegangenen Mitteilungen²¹ abgeleiteten Parameter; für die Geometrie siehe Lit.²¹. Die Energie des tiefsten Triplett-niveaus von Bilirubin wurde aus Energieübertragungsreaktionen im Bereich um 12500 cm^{-1} gefunden²² — aus der Rechnung folgt ein Wert von etwa 9200 cm^{-1} , der zwar etwas tief ist, aber den Größenordnungsbereich einigermaßen reproduziert, vor allem wenn man bedenkt, daß hier das Experiment ebenfalls mit einem breiten Spielraum behaftet ist.

Für die Beschreibung der einzelnen strahlungslosen Übergänge verwendet man auch hier das Modell von *Formosinho*²³, das sich auch für die quantitative Beschreibung der Photoisomerisierung von Stilben und Retinal bewährt hatte²⁴. Über die Details haben wir in einer vorangegangenen Mitteilung³ referiert. Die dafür nötigen Potentialdiagramme wurden aus Meßdaten, *PPP*-Rechnungen und Abschätzungen abgeleitet.

Ergebnisse

Die folgenden Tab. 1—8 enthalten die für die Verbindungen 1—11 gemessenen Daten der Photoisomerisierung.

Tabelle 1. *Photostationärzustand (PSZ) und Quantenausbeuten für 1* (330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$)

Lösungsmittel	Temp. (°C)	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a	20	37	0,44	0,47
CHCl ₃	20	42	0,39	0,49
<i>n</i> -Hexan	20	42	0,36	0,60
CH ₃ OH + Rose Bengal ^b	20	85	0,068	—
EPA	20	40	0,45	0,50
EPA	— 196	—	<0,0005	<0,0005

^a Unverändert durch O₂ und die Quencher I—III.

^b 555 nm, $1,1 \cdot 10^{15}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, $\Phi_{Z \rightarrow E}$ ist in diesem Fall eine globale Quantenausbeute, in der ja auch jene für das „intersystem crossing“ des Sensibilisators und die Effizienz der Übertragungsreaktion enthalten ist. Für Rose Bengal dürfte die Effizienz dieser beiden Schritte um 0,7 liegen, wenn man an die Ergebnisse²⁵ bei der Sensibilisierung von Sauerstoff denkt. Durch Methylenblau und Chlorophyll-a wird keine Sensibilisierung erzielt.

Tabelle 2. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 2* (330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 20 °C)

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a	35	0,44	0,49
CHCl ₃	39	0,47	0,51

^a Unverändert durch O₂.

Tabelle 3. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 3* (330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 20°)

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a	48	0,017	0,040
CHCl ₃	50	0,006	—
<i>n</i> -Hexan	50	0,013	—
CH ₃ OH + Rose Bengal ^b	85	0,042	—

^a Unverändert durch O₂ und die Quencher I—III.

^b 555 nm, $1,1 \cdot 10^{15}$ Quanten \cdot s $^{-1}$; siehe Fußnote der Tab. 1.

Tabelle 4. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 4 und 5 (330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 20 °C)*

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a (4)	71	0,13	0,66
CH ₃ OH ^a (5)	40	0,41	0,58
CHCl ₃ (4)	70	0,17	—
<i>i</i> -Pentan (4)	74	0,24	—

^a Unverändert durch O₂.

Tabelle 5. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 6 (380 nm, $7,87 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$)*

Lösungsmittel	Temp. (°C)	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a	20	59	0,21	0,43
CHCl ₃	20	52	0,25	0,39
<i>n</i> -Hexan	20	90	0,002	0,29
CH ₃ I	20	63	0,25	0,72
CH ₃ OH + Rose Bengal ^b	20	78	0,056	—
EPA	20	63	0,22	0,40
EPA	— 196	—	< 0,0005	< 0,0005

^a Unverändert durch O₂ und die Quencher I—III.

^b 555 nm, $1,1 \cdot 10^{15}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, siehe Fußnote in Tab.1. Bei diesem Beispiel (wie auch bei 1) kann man gut durch wechselndes Einstrahlen bei 555 und dem Absorptionsmaximum von 1 bzw. 6 zwischen den korrespondierenden Photostationärzuständen „hin- und herpendeln“; es erfolgt keine Sensitivierung durch Methyleneblau oder Chlorophyll-a.

Tabelle 6. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 7, 8 und 9 [380 nm, $7,87 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (7, 8); 330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (9); 20 °C]*

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a (7)	44	0,37	0,60
CH ₃ OH ^a (8)	64	0,19	0,34
CH ₃ OH ^a (9)	60	0,27	0,38

^a Unverändert durch O₂ und den Quencher I.

Tabelle 7. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten von 10* [330 nm, $4,7 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (a); 580 nm, $9,5 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (b); 20 °C]

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a (a)	42	0,16	0,33
CH ₃ OH ^a (b)	48	0,13	0,46
CH ₃ I (b)	69	0,09	0,42

^a Unverändert durch O₂ und die Quencher I—III.

Tabelle 8. *Photostationärzustand und Quantenausbeuten für 11* [367 nm, $8 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (a); 600 nm, $9 \cdot 10^{14}$ Quanten \cdot s $^{-1}$ (b); 20 °C]

Lösungsmittel	PSZ (% Z)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
CH ₃ OH ^a (a)	100	0	0,002
CH ₃ OH ^a (b)	100	0	0,002
CH ₃ I (b)	100	0	0,002
CH ₃ OH + Rose Bengal ^b	100	0	0,37

^a Unverändert durch O₂ und die Quencher I—III.

^b 555 nm, $1,1 \cdot 10^{15}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, siehe Fußnote in Tab. 1; keine Sensitivierung durch Chlorophyll-a.

Diskussion

1. Der Triplettzustand

Zunächst schien es wünschenswert, die energetische Lage des Triplettzustandes für die einzelnen Systeme einzugrenzen, was experimentell am besten über Sensitivierungsexperimente erreicht wird. Es zeigte sich nämlich¹⁸, daß die Photoisomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung von Arylmethylenpyrrolinonen durch Rose Bengal sensibilisiert werden kann. Aus den Tabellen 1, 3 und 5 folgt für Systeme des Pyrromethenontyps, daß die Energie des tiefsten Triplets im Bereich zwischen etwa 160 und 140 kJ/mol liegt, da die Photoisomerisierung von Arylmethylenpyrrolinonen und Pyrromethenonen wohl durch Rose Bengal ($E_T = 163$ kJ/mol)¹⁷, nicht aber durch Methylenblau ($E_T = 142$ kJ/mol)¹⁷ sensibilisiert wird. Dieser Befund ist in bester Übereinstimmung mit Untersuchungen an Bilirubin, aus denen abgeleitet werden konnte, daß dessen Triplettzustand um 150 kJ/mol liegt²² — Bilirubin kann ja bezüglich seiner spektroskopischen Eigenschaften als ein „dimeres Pyrromethenon“ aufgefaßt werden.

Für die Lage des Triplettzustandes des (*Z, Z, E*)-Aetiobiliverdins **11** wird die Eingrenzung schwierig. Die obere Grenze ergibt sich aus der enorm effizienten Sensitivierung der Photoisomerisierung durch Rose Bengal (Tab. 8), die untere durch die Unwirksamkeit von Chlorophyll-a ($E_T = 117 \text{ kJ/mol}$)¹⁷. Untersuchungen an Biliverdin²⁶ lassen vermuten, daß dessen Triplett im Bereich des β -Carotin-Triplets ($E_T = 88\text{--}105 \text{ kJ/mol}$)²⁷ liegt — die Konversion von Triplett- zu Singlettsauerstoff (94 kJ/mol) wird durch Biliverdin nicht sensitiviert²⁶.

Insgesamt zeigen die Sensitivierungsexperimente (Tabelle 1, 3, 5, 8), daß es für die Photoisomerisierung von Pyrromethenonen und damit von Biladienen-ac sowie bei (*Z, Z, E*)-Bilatrienen-abc einen Weg der sensibilisierten Photoreaktion gibt, der über das Triplett abläuft.

2. Verläuft die direkte Umsetzung des Eduktes bei der Photoisomerisierung über einen Singlett- oder Triplettweg?

Die Antwort auf diese zentrale Frage folgt aus den Sensibilisierungs- und Quenchexperimenten bzw. dem Einfluß von Schweratomen auf das Isomerisierungs-geschehen.

a) Nach dem Vergleich der Quantenausbeuten der Tabellen 1 und 2 führt die Einführung des Schweratoms Brom zu keiner Beschleunigung der Photoisomerisierung durch verstärkte Spin-Bahn-Kopplung. Ein solch interner Schweratomeffekt²⁸ wäre ja im Falle eines Triplettweges zu erwarten.

b) Ein weiteres diesbezügliches Argument ergibt sich aus der Abwesenheit eines externen Schweratomeffektes²⁸ (CHCl_3 , CH_3I), (vgl. die Tabellen 1—5 und 7, 8). Lediglich für die Umsetzung (*E*) \rightarrow (*Z*)-**6** findet sich ein solcher Effekt, der auf eine Beteiligung des Triplets hinweisen könnte. Allerdings wird diese Reaktion durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht verlangsamt, so daß der Triplettanteil nicht sehr hoch sein kann.

c) Ferner wird die Quantenausbeute der Photoisomerisierung weder von den Triplettquenchern I—III (vor allem I und II quenchen noch das Triplett von Methylenblau sehr effizient)¹⁷ noch von Sauerstoff beeinflußt (Tabellen 1—5, 7, 8). Dies ist besonders wichtig: es ist bekannt, daß das Bilirubin-Triplett langlebig genug ist ($\tau \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$)²², um die Konversion von Triplett- zu Singlett-Sauerstoff zu sensitivieren ($k \approx 4 \text{ bis } 8 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^{22, 29}. Damit ist sichergestellt, daß gebildetes Triplett auch in der Lage ist, seine Energie auf einen Quencher zu übertragen. Wird also die Isomerisierung auf direktem Wege von Sauerstoff nicht merklich gehemmt, so kann dieser Weg kaum über das Triplett führen.

d) Die Quantenausbeute für das „intersystem crossing“ beim

Bilirubin wurde von *Land*²² als $< 0,1$ bestimmt. Vergleicht man diesen Wert mit den Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung auf direktem Weg (Tabellen 1—8), so folgt zwanglos, daß nur ein geringer Anteil über den Triplettweg ablaufen kann, da die beobachteten Quantenausbeuten durchwegs über 0,3 liegen. Entscheidend in diesem Zusammenhang ist auch der Befund, daß bei **11** die sensibilisierte Reaktion um zwei Größenordnungen effizienter ist, als die direkte Reaktion — was zusammen mit der relativ ineffizienten Sensibilisierung von Pyrromethenonen zu sehen ist. Hinsichtlich Bilatrienen-abc s. Lit.²⁶.

e) Die Lagen der Photostationärzustände für die direkte und die sensibilisierte Photoisomerisierung unterscheiden sich deutlich (Tabelle 1, 3, 5), was auf einen unterschiedlichen Mechanismus hinweisen könnte.

Aus den Befunden und Argumenten a) bis e) folgt, daß die direkte Isomerisierung auf photochemischen Weg praktisch über den Singlettweg abläuft — eine geringfügige Beteiligung des Triplett in der einen oder anderen Richtung läßt sich dabei selbstverständlich nicht ausschließen.

3. Besonderheiten

Drei Befunde ergeben sich aus den Tabellen 1—8: Einmal zeigt die Quantenausbeute für die Photoisomerisierung von Pyrromethenonen ebenso wie die der Emission² eine sehr starke Temperaturabhängigkeit (Tabellen 1 und 5), was auf eine thermische Barriere im angeregten Zustand hinweist. Weiters ist die Quantenausbeute der Umsetzung (*Z*)-**6** nach (*E*)-**6** im Gegensatz zu den anderen untersuchten Systemen in *n*-Hexan gerade noch nachweisbar. In früheren Arbeiten wurde gezeigt^{2,3,30}, daß die besonders ausgeprägte Dimerisierung von **6** in aploaren Lösungsmitteln Ursache dieses Verhaltens ist — die Quantenausbeute für die Rückreaktion ist ja gegenüber den anderen Lösungsmitteln praktisch unverändert. Schließlich herrscht bei den Biliverdinen (**11**) eine bemerkenswerte Selektivität, die weder die Bildung des (*Z, Z, E*)-Diastereomeren aus jenem der (*Z, Z, Z*)-Konfiguration noch der andern möglichen Diastereomeren zuläßt; dieses Problem haben wir bereits ausführlich untersucht⁴.

4. Hinweise auf den Mechanismus aus Modellbetrachtungen

a) Pyrromethenone (Biladiene-ac)

Für die direkte Photoisomerisierung der exocyclischen Doppelbindung von Pyrromethenonen als Repräsentanten des Biladien-ac-Strukturtyps läßt sich aus den bisherigen Daten das schematische Potentialdiagramm der Abb. 1 konstruieren:

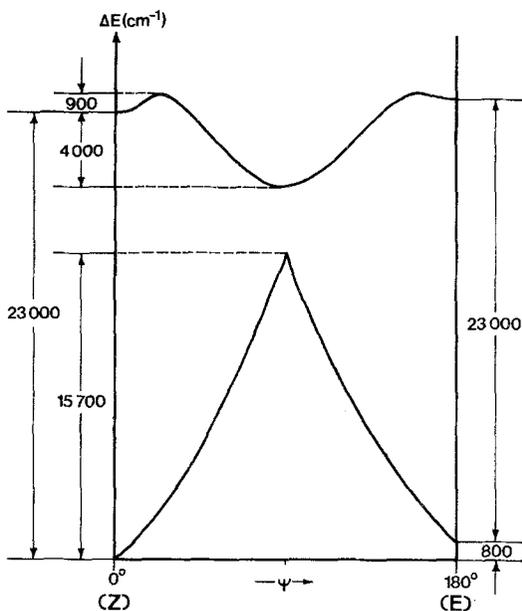


Abb. 1. Potentialdiagramm für die Photoisomerisierung von Pyrromethenonen auf dem Singlettweg (cm^{-1})

Dabei folgt die Energie des tiefsten angeregten Singletts aus den Absorptionsspektren³⁰, die Energiedifferenz zwischen den Diastereomeren aus Äquilibrierungsexperimenten³⁰. Für die Höhe der thermischen Singlettbarriere haben wir jene der Torsion einer unpolaren Doppelbindung (Stilben)³¹ angesetzt, da für das vorliegende Problem die Verwendung der gemessenen^{1,30} Aktivierungsenergie nicht sinnvoll ist — dafür wurde ja ein polarer, energetisch günstiger Mechanismus nachgewiesen (siehe Lit.¹ und die dort zitierte Lit.). Für die Verdrillung der Doppelbindung im angeregten Zustand gibt es eine thermische Barriere, die umso höher ist, je ebener das Molekül im Bereich der benachbarten Einfachbindung gebaut ist; dies wurde aus Experimenten zur Selektivität der Photoisomerisierung⁴ und der enormen Temperaturabhängigkeit der Isomerisierungsquantenausbeute ersichtlich. Die Höhe dieser Barriere haben wir Untersuchungen³² an Stilben und Styrol entnommen. Daß die Barriere beim korrespondierenden (*E*)-Derivat wegen der stärkeren Verdrillung in diesem System niedriger sein sollte⁴, wurde bereits angedeutet. Der Tiefe der den orthogonalen angeregten Zustand kennzeichnenden Energiemulde wurde ein plausibler Wert zugeordnet. Sie wurde so tief angesetzt, daß die Rückreaktion aus diesem Zustand gegenüber der Populierungsreaktion langsam ist, was bei einer Tiefe zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} der Fall sein sollte.

Setzt man nun dieses, im Prinzip sicherlich zutreffende Potentialdiagramm voraus, so kann man über die Geschwindigkeiten strahlungs-

loser Übergänge unter Verwendung der Theorie von *Formosinho*²³ für ausgewählte Punkte der Rotation um die Doppelbindung²⁴ Aussagen machen: Für die der Rechnung zugrunde liegenden Größen und Voraussetzungen siehe Lit.^{3,23}. Wie schon gezeigt³, ist im Bereich $\psi = 0$ und $\psi = 180^\circ$ der strahlungslose Übergang vom angeregten Singlett zum Grundzustand durch Tunneln gegenüber allen anderen Vorgängen

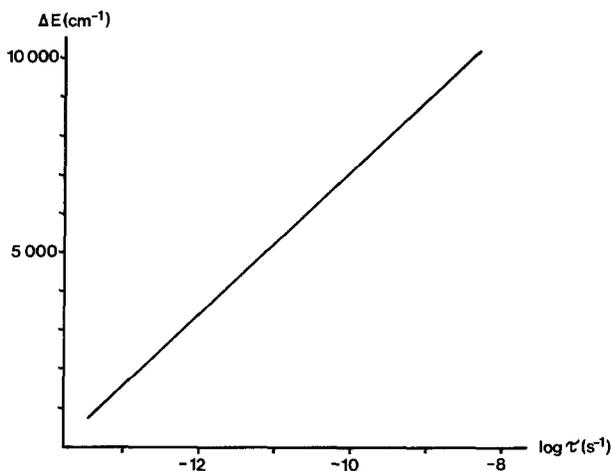


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes (τ) von dessen Abstand (ΔE) vom Grundzustand — diese berechnete man aus den graphisch ermittelten Abständen Δx_i für einzelne ΔE_i aus *Morse*potentials für die N—H-Schwingung³ durch Einsetzen in die Beziehung (1) der Lit.³

außerordentlich langsam, so daß er im photochemischen Geschehen keine Rolle spielen kann. Wie Abb. 2 zeigt, wird eine gegenüber der inhärenten Lebensdauer ($\tau_0 \approx 4,4 \cdot 10^{-9}$ s; vgl.³) vergleichbare mittlere Lebensdauer des betreffenden angeregten Zustandes erst erreicht, wenn der Abstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand (ΔE) unter 10000 cm^{-1} abgesunken ist.

Aus Abb. 2 ist aber auch evident, daß Quantenausbeuten der Photoisomerisierung in der beobachteten Größenordnung (siehe z. B. Tab. 5) ab einem ΔE von etwa 6000 cm^{-1} möglich werden. Im Potentialdiagramm der Abb. 1 beträgt die Entfernung zwischen den beiden orthogonalen Zuständen 3300 cm^{-1} , was eine mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa $8 \cdot 10^{-13}$ s bedeuten würde. Das zeigt aber auch, daß die Abschätzung der Potentialmuldentiefe für den

angeregten orthogonalen Zustand in Abb. 1 nicht kritisch ist. Die Annäherung von thermischer Grundzustands-Singlettbarriere und orthogonalem Zustand sollte innerhalb weiter Grenzen für eine wirkungsvolle strahlungslose Umwandlung und damit für die beobachtete Photoisomerisierung ausreichend sein. Die Isomerisierung über den Singlettweg ist demnach aus der Sicht dieses Modells sehr wirksam und deckt sich auch in quantitativer Hinsicht durchaus mit den Beobachtungen.

Wie sieht nun diese Betrachtungsweise für einen Triplettmechanismus aus? Das „intersystem crossing“ wird in der Theorie von *Formosinho*²³ über einen empirischen Faktor der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} beschrieben. Der tiefste Triplettzustand, wurde (wie oben gezeigt) im Bereich um $12\,500\text{ cm}^{-1}$ (150 kJ/mol) lokalisiert, wodurch aus dem energetischen Abstand zum tiefsten Singlett ($\Delta E = 10\,500\text{ cm}^{-1}$) ein $k = 3 \cdot 10^3\text{ s}^{-1}$ folgt — dieser Prozeß ist demnach unbedeutend. Eine Information über die ungefähre Lage der nächsthöheren Triplettzustände erhält man aus *PPP*-Rechnungen, aus denen für (*Z*)-Pyrromethenon eine Abfolge der Triplettenergien von $10\,000$, $20\,900$, $39\,600$, $\dots\text{ cm}^{-1}$ und von demgegenüber nur geringfügig geänderten ($\pm 500\text{ cm}^{-1}$) Niveaus für die (*E*)-konfigurierten Derivate erhalten wird.

Demnach hat auch das zum tiefsten angeregten Singlett nächstgelegene Triplettniveau immer noch einen zu großen Abstand: ein ΔE von $1\,000\text{ cm}^{-1}$ bringt bei einem Spinverbotsfaktor von 10^{-5} erst ein $k = 2,1 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$, so daß für effiziente Übergänge dieser Art, die dann zu den hohen beobachteten Quantenausbeuten der Isomerisierung führen sollten, ein $\Delta E < 1\,000\text{ cm}^{-1}$ auftreten müßte. Über die Änderung der Triplettenergien bei Torsion um die Doppelbindung haben wir keine Information, es läßt sich aber vermuten, daß sie analog zu jener in anderen konjugierten Doppelbindungssystemen gelagert ist^{24,32}. Dabei könnte es in speziellen Systemen durchaus zu einer Annäherung der Potentialflächen kommen, die den kritischen Abstand unterschreiten. Nichtsdestoweniger dürfte aber das Spinverbot eine wirksame Konkurrenz mit den außerordentlich rasch verlaufenden Singlettprozessen vereiteln.

b) Bilatriene-abc

Für das (*Z, Z, Z*)-System konnte in einer vorigen Mitteilung³ gezeigt werden, daß die sehr hohe Geschwindigkeit eines strahlungslosen Überganges vom angeregten Singlett in den Grundzustand die Ursache dafür ist, daß man weder Photoisomerisierung noch nennenswerte Emission beobachten kann. Dieser Prozeß hat seine Ursache in einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung.

Da im (*Z, Z, E*)-System die Wirksamkeit des Prozesses offenbar durch Verzerrung der Geometrie im Bereich dieser Bindung etwas vermindert wird, kommt auch der durch die Annäherung des tiefsten Singletts (gegenüber den Pyrromethenonen wesentlich längerwellige

Absorptionsbande!) an die Potentialfläche des Grundzustandes begünstigte Singlettweg der Isomerisierung etwas zum Zuge (siehe Tab. 8).

Bezüglich der Triplettwege wird hier wegen des „Eintauchens“ des tiefsten angeregten Singletts ($15\,400\text{ cm}^{-1}$)¹³ in die Abfolge der Triplett-niveaus [aus der PPP-Rechnung folgt für (Z, Z, Z) 8 100, 11 200, 14 400, 15 800, 19 000, .. cm^{-1} und für (Z, Z, E) 8 990, 10 900, 13 500, 14 900, 22 600, .. cm^{-1}] damit zu rechnen sein, daß abhängig von kleinen Änderungen am Molekül — sei es durch Substituenten oder externe Einflüsse — Triplettprozesse eine gewisse Bedeutung erlangen können.

5. Zusammenfassende Bemerkungen

Für Systeme mit Pyromethenonpartialstruktur (z. B. Biladiene-ac) konnte durch Sensitivierungsexperimente die Energie des Triplettzustandes in Übereinstimmung mit Studien am Bilirubin²² im Bereich zwischen 140 und 160 kJ/mol lokalisiert werden. Aus Triplettübertragungsreaktionen wird in allen Fällen ein sensitivierbarer Triplettweg für die Photoisomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung ersichtlich. Aus solchen Versuchen folgt auch, daß der direkte Photoisomerisierungsprozeß vor allem über den Singlettmechanismus abläuft. Diese überaus ergiebige Reaktion wird aber durch Wasserstoffbrückenbindungssysteme wirkungsvoll gehemmt³ — unterschiedliche Verdrillung an Einfachbindungen bifunktionaler Systeme führt zu hoher Selektivität⁴. Für die direkte Isomerisierung von (Z, Z, E) -Bilatrienen-abc ist ebenfalls ein überwiegender Singlettcharakter der Reaktion wahrscheinlich.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser danken wir für die Überlassung der Quencher I und II sehr herzlich. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. J. F. K. Huber (Institut für Analytische Chemie) für die leihweise Überlassung von HPLC-Detektoren, Herrn Dr. H. Kauffmann (Institut für Physikalische Chemie) für die Möglichkeit zur Benützung der Acta-IV- und MPF-4-Spektrometer und Herrn Mag. G. Höllbacher für die Durchführung von PPP-Rechnungen.

Literatur

- ¹ 28. Mitt.: H. Falk und K. Grubmayr, Mh. Chem. **110**, 1237 (1979).
- ² H. Falk und F. Neufingerl, Mh. Chem. **110**, 987 (1979).
- ³ H. Falk, K. Grubmayr und F. Neufingerl, Mh. Chem. **110**, 1027 (1979).
- ⁴ H. Falk, K. Grubmayr und T. Schlederer, Mh. Chem. **109**, 1191 (1978).
- ⁵ H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).

- ⁶ H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 559.
- ⁷ H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl, *Mh. Chem.* **106**, 991 (1975).
- ⁸ H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó, *Mh. Chem.* **107**, 831 (1976).
- ⁹ H. Falk und K. Grubmayr, *Mh. Chem.* **108**, 625 (1977).
- ¹⁰ H. Falk, A. Leodolter und G. Schade, *Mh. Chem.* **109**, 183 (1978).
- ¹¹ A. Gossauer, M. Blacha und W. S. Sheldrick, *J. C. S., Chem. Commun.* **1976**, 764; für die Überlassung von Substanzproben danken wir Herrn Prof. Gossauer herzlich.
- ¹² H. Falk und K. Grubmayr, *Ang. Chem.* **89**, 487 (1977).
- ¹³ H. Falk, K. Grubmayr, E. Haslinger, T. Schlederer und K. Thirring, *Mh. Chem.* **109**, 1451 (1978).
- ¹⁴ Siehe z. B.: D. O. Cowan und R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*. New York: Plenum Press. 1976; *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* IV/5 a. Stuttgart: G. Thieme. 1975.
- ¹⁵ C. G. Hatchard und C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* **235 A**, 518 (1956); J. Lee und M. M. Seliger, *J. Chem. Phys.* **40**, 2519 (1964).
- ¹⁶ E. F. Wegner und A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 947 (1972).
- ¹⁷ P. Singh und E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 3018 (1976).
- ¹⁸ Siehe auch D. A. Lightner und Y. T. Park, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2209; wir danken Herrn Prof. Lightner für anregende Diskussionen und die Bekanntgabe unpublizierter Ergebnisse.
- ¹⁹ H. Falk und F. Neufingerl, *Mh. Chem.* **108**, 1181 (1977).
- ²⁰ J. E. Bloor und N. Brearley, *Can. J. Chem.* **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2.
- ²¹ Siehe H. Falk und G. Höllbacher, *Mh. Chem.* **109**, 1429 (1978); und die dort zitierte Literatur.
- ²² E. J. Land, *Photochem. Photobiol.* **24**, 475 (1976).
- ²³ S. J. Formosinho, *J. C. S. Faraday II* **1974**, 605.
- ²⁴ S. J. Formosinho, in: *Excited States of Biological Molecules* (J. B. Birks, Hrsg.), S. 555. London: J. Wiley. 1976.
- ²⁵ K. Gollnick und G. O. Schenck, in: *1,4-Cycloaddition Reactions* (J. Hammer, Hrsg.), S. 255. New York: Acad. Press. 1967.
- ²⁶ Priv. Mitt. von E. J. Land an A. F. McDonagh: Bile Pigments, Bilatrienes and 5,15-Biladienes in, *The Porphyrins* (D. Dolphin, Hrsg.), im Druck; wir danken Herrn Prof. McDonagh sehr herzlich für einen Vorabdruck dieser Übersicht. Anm. b. d. Korr.: nunmehr ausführlich mitgeteilt: E. J. Land, *Photochem. Photobiol.* **29**, 483 (1979): Biliverdin- und Biliverdindimethylester-Triplett liegt um 90 kJ mol^{-1} . — $\Phi_{S-T} \leq 0,004$ und $\leq 0,001$.
- ²⁷ W. G. Herkstroeter, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4161 (1975).
- ²⁸ Siehe z. B.: J. C. Koziar und D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **11**, 334 (1978).
- ²⁹ C. S. Foote und T. Y. Ching, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6209 (1975).
- ³⁰ H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó, *Mh. Chem.* **108**, 1113 (1977).
- ³¹ J. B. Birks, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 437 (1976).
- ³² M. H. Hui und S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **61**, 833 (1974); M. C. Bruni, F. Momicchioli, I. Baraldi und J. Langlet, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 484 (1975); J. Saltiel und J. T. D'Agostino, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6445 (1972).