

8 UV-Spektren und Extinktionskoeffizienten von 1,2,4-tri- und 1,2,4,5-tetraarylierten 1*H*-Imidazolen und 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-4*H*-indeno[2,3-*d*]imidazol

Zur Charakterisierung der 1*H*-Imidazole wurden UV-Spektren im sauren, neutralen und basischen Medium in einem Wellenlängenbereich von 230 - 400 nm aufgenommen (Abb. 24 - 26). Die Kurvenverläufe spiegeln den Einfluss der einzelnen Strukturelemente der verschiedenen Verbindungen sowie der Protonierung auf das UV-Spektrum wieder.

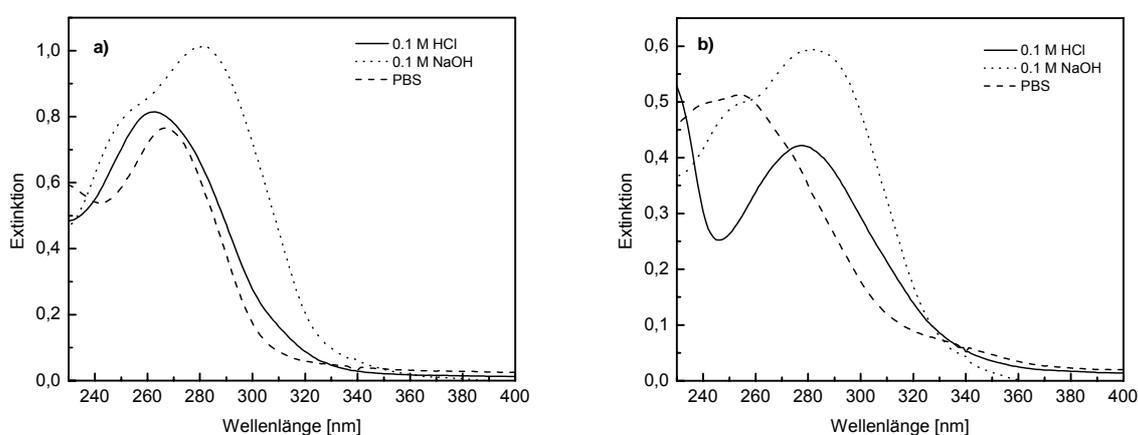


Abbildung 24. UV-Spektren der Verbindung **116** (a) und **19** (b) bei pH 7.3 in PBS, pH 0.4 in 0.1M HCl und bei pH 14.0 in 0.1 M NaOH.

Für das chlorierte 1,2,4-Triaryl-1*H*-imidazol **116** wurde im alkalischen Medium ein Maximum bei 282 nm und eine Schulter bei 254 nm beobachtet, die im sauren und im neutralen Bereich zu einem Maximum bei 263 nm und 268 nm übergehen (Abb. 24). Beim trifluormethylierten 1,2-Diaryl-1*H*-imidazol **19** tritt im protonierten Zustand ein Maximum bei 278 nm auf, das auch im Alkalischen erhalten bleibt (281 nm). Darüber hinaus wurde eine Schulter bei 255 nm beobachtet, die im neutralen Bereich das Maximum (254 nm) darstellt (Abb. 24). Dies Maximum zeigt eine charakteristische hypsochrome Verschiebung gegenüber den Verbindungen **18** und **123** um 14 nm (268 nm → 254 nm) und 15 nm (269 nm → 254 nm) im neutralen Medium.

Die in Position 5 ethylierten 1,2,4-Triaryl-1*H*-imidazole **18** und **123** zeigten im neutralen Milieu identische Maxima (268 nm **18**, 269 nm **123**). Bei pH 14.0 wurde gegenüber dem neutralen Medium ein deutlicher hypochromer Effekt beobachtet. Die protonierten Verbindungen zeigten zwei Maxima (252 nm und 283 nm; **123**) bzw. ein Maximum (251 nm; **18**) mit einer deutlichen Schulter bei 278 nm (Abb. 25).

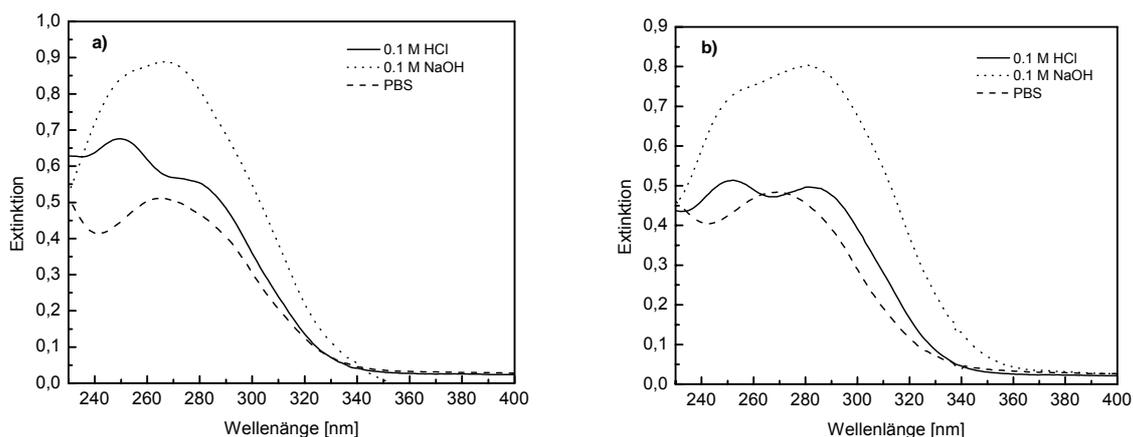


Abbildung 25. UV-Spektren der Verbindung **18** (a) und **123** (b) bei pH 7.3 in PBS, pH 0.4 in 0.1M HCl und bei pH 14.0 in 0.1 M NaOH.

Beim 1,2,4,5-tetraarylierten *1H*-Imidazol **127** zeigte das Spektrum im sauren Medium einen starken hyperchromen Effekt gegenüber den Spektren im neutralen und alkalischen Milieu. Im Gegensatz zu den alkylierten Triaryl-*1H*-imidazolen **18** und **123** wurden für das Spektrum bei pH 14.0 zwei Maxima bei 253 nm und 293 nm beobachtet (Abb. 26).

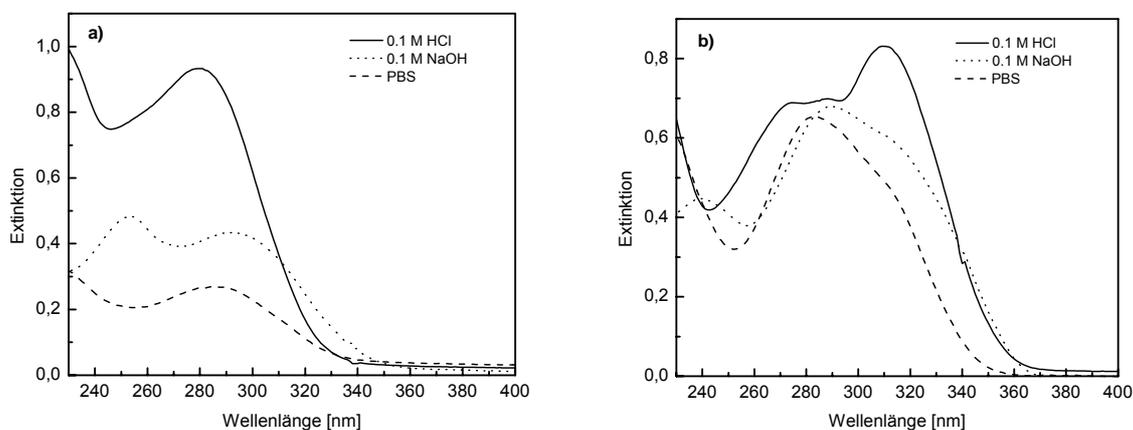


Abbildung 26. UV-Spektren der Verbindung **127** (a) und **144** (b) bei pH 7.3 in PBS, pH 0.4 in 0.1M HCl und bei pH 14.0 in 0.1 M NaOH.

Das Diaryl-*1H*-imidazol **144** mit anelliertem Ringsystem zeigte für alle Maxima in den verschiedenen Medien eine teilweise deutliche bathochrome Verschiebung auf 310 nm im sauren, auf 284 nm im neutralen und auf 290 nm im alkalischen Medium (Abb. 26). Alle Banden waren deutlich ausgeprägt und zeigten annähernd identische Intensität (Tab. 7).

Für alle hier untersuchten Verbindungen konnte im neutralen Milieu keine Veränderung der Absorptionsbanden über einen Zeitraum von 50 h bei 37°C festgestellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen keiner Hydrolyse unterliegen und unter den gewählten Bedingungen stabil sind.

Tabelle 7. UV-Maxima der *1H*-Imidazole **18**, **19**, **116**, **123**, **127** und **144** und in 0.1 M HCl, PBS und 0.1 M NaOH.

Verbindung	λ_{\max} bei pH 0.4 [nm]	λ_{\max} bei pH 7.3 [nm]	λ_{\max} bei pH 14.0 [nm]
116	263	268	282, 254 ^{a)}
18	251, 278 ^{a)}	265	268, 255 ^{a)}
123	252, 283	269	282
144	310, 200 ^{a)} , 276 ^{a)}	284, 312 ^{a)}	290, 241, 310 ^{a)}
19	278	254, 243 ^{a)}	281, 255 ^{a)}
127	280	253, 293	286

^{a)} Schulter.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von 230 - 400 nm in Methanol bestimmt (Abb. 27). In Abbildung 27 a) sind die Spektren der 1,2,4-Triaryl-*1H*-imidazole **18**, **116** und **123** dargestellt.

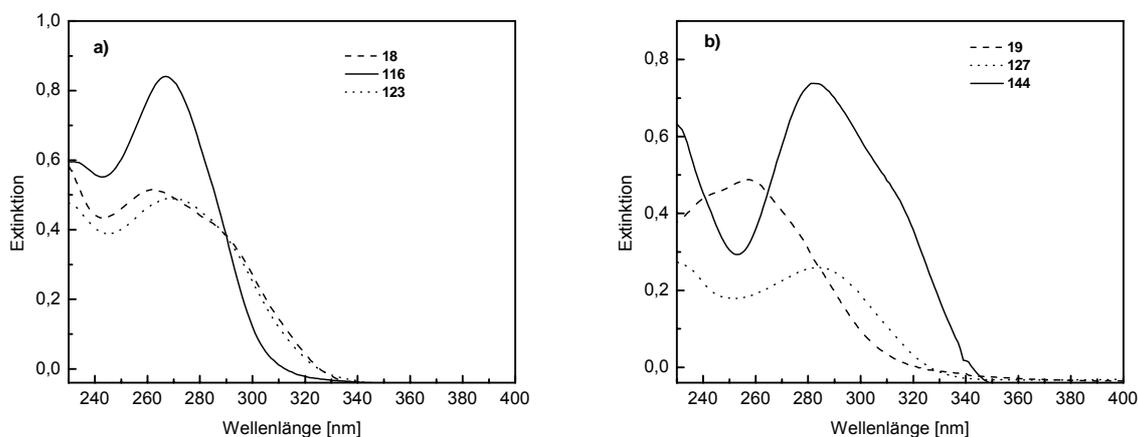


Abbildung 27. UV-Spektren der *1H*-Imidazole **18**, **116** und **123** (a) und **19**, **144** und **127** (b) in Methanol im Wellenlängenbereich von 230 - 400 nm.

Die UV-Maxima liegen zwischen 262 nm und 270 nm. Das chlorierte Derivat **116** zeigt gegenüber den alkylierten Verbindungen **18** und **123** einen hyperchromen Effekt. Die UV-Maxima der Verbindung **144** und des 1,2,4,5-Tetraaryl-1*H*-imidazols **127** sind gegenüber dem trifluormethylierten 1,2-Diaryl-1*H*-imidazol **19** bathochrom um 31 nm (245 nm → 276 nm) bzw. 39 nm (245 nm → 284 nm) verschoben. Die Intensität der Absorptionsbande der Diaryl-Verbindung **19** zeigt einen starken hypochromen Effekt gegenüber der stark konjugierten Verbindung **144**. Verbindung **127** zeigt den kleinsten Extinktionskoeffizienten mit 7800 cm² mmol⁻¹, mit 25200 cm² mmol⁻¹ und 21500 cm² mmol⁻¹ wurden die größten Koeffizienten für das 1,2,4-Triaryl-1*H*-imidazol **116** und **144** ermittelt (Tab. 8).

Tabelle 8. UV-Maxima und Extinktionskoeffizienten der Verbindungen **18**, **19**, **116**, **123**, **127** und **144** in Methanol.

Verbindung	λ_{\max} [nm]	ϵ [cm ² mmol ⁻¹]
116	267	25200
18	262	15400
123	270	14700
144	276, 318 ^{a)}	21500, 10500 ^{a)}
19	245	13200
127	284	7800

^{a)} Schulter.