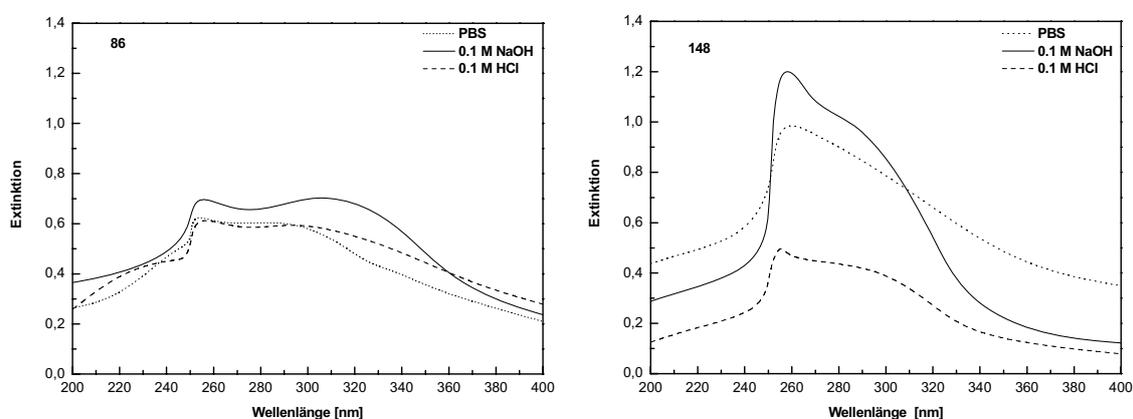


## 5 UV-spektroskopische Untersuchungen

Um die am Stickstoff unterschiedlich substituierten Pyrrole näher zu charakterisieren, wurden analoge Typ-1- und Typ-2-Pyrrole UV-spektroskopisch untersucht und deren Spektren verglichen. Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Substituenten auf den Spektrenverlauf untersucht. Dazu wurden die Verbindungen im neutralen (pH 7.4, PBS), sauren (pH 0.4, HCl) und basischen Milieu (pH 14.0, NaOH) über einen Wellenlängenbereich von 200 - 400 nm vermessen.

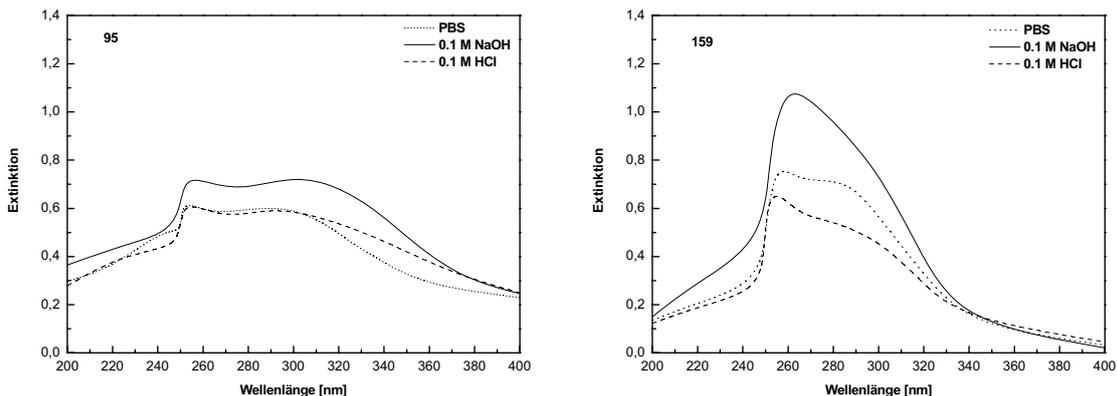
Beim Vergleich der methylsubstituierten Stellungsisomere **86** (Typ 1) und **148** (Typ 2) zeigten sich unterschiedliche Spektrenverläufe (Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1:** UV-Spektren der Verbindungen **86** und **148** in PBS (pH 7.4), in 0.1 M NaOH (pH 14.0) und in 0.1 M HCl (pH 0.4).

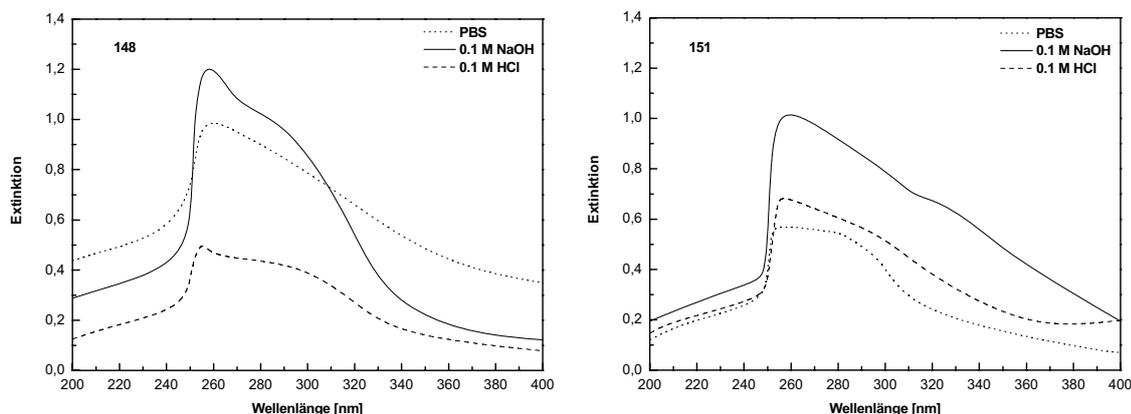
Bei Verbindung **86** war in den drei verwendeten Lösungsmitteln ein Maximum bei 254 nm messbar, wobei im basischen Milieu ein zusätzliches Maximum bei 317 nm auftrat. Dies konnte bei Verbindung **148** nicht beobachtet werden. Bei basischem und saurem pH war eine Schulterbildung erkennbar. Außerdem trat im Gegensatz zum analogen Typ-1-Derivat (**86**) im basischen und neutralen Milieu ein ausgeprägter hyperchromer Effekt auf. Im Säuren wurde ein hypochromer Effekt beobachtet.

Auch die Spektren der analogen propylsubstituierten Verbindungen **95** und **159** zeigten ein ähnliches Bild (Abbildung 5-2). Verbindung **95** wies neben seinem Maximum bei 254 nm in allen drei Lösungsmitteln nur im Basischen, bei höherer Extinktion als bei saurem bzw. neutralem pH-Wert, ein zusätzliches Maximum bei 315 nm auf. Bei seinem stellungsisomeren Typ-2-Pyrrol **159** trat im basischen Milieu bei  $\lambda_{\max}$  von 261 nm erneut ein deutlicher hyperchromer Effekt auf. Im neutralen und sauren Milieu trat eine Schulterbildung auf.



**Abbildung 5-2:** UV-Spektren der Verbindungen **95** und **159** in PBS (pH 7.4), in 0.1 M NaOH (pH 14.0) und in 0.1 M HCl (pH 0.4).

Bei Vermessung der chlorierten Verbindung **151** (Typ 2) konnte keine prinzipielle Änderung im Kurvenverlauf gegenüber der nicht chlorierten Verbindung **152** festgestellt werden. Die Lage der Maxima blieb erhalten. Allerdings konnte bei **151** ein hypochromer Effekt vor allem im basischen und neutralen Milieu beobachtet werden, der durch eine Verminderung der Elektronendichte durch den -I-Effekt des Chlorsubstituenten verursacht sein kann (Abbildung 5-3).



**Abbildung 5-3:** UV-Spektren der Verbindungen **148** und **151** in PBS (pH 7.4), in 0.1 M NaOH (pH 14.0) und in 0.1 M HCl (pH 0.4).

Gegenüber ihren Typ-1-analogen Verbindungen wiesen die untersuchten Typ-2-Verbindungen vor allem im basischen Milieu einen ausgeprägten hyperchromen Effekt auf, der in einer erhöhten Elektronendichte begründet sein kann. Die Lage der Maxima war vergleichbar.

Bei den 2,4,5-triarylierten Verbindungen **86** und **95** wurde bei pH 14 ein zusätzliches Maximum bei 317 nm bzw. 315 nm gefunden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Basischen ein geringer Teil des unsubstituierten Pyrrol-Stickstoffs deprotoniert vorliegt. Dadurch wäre ein zusätzliches Elektronenpaar am chromophoren System beteiligt, was Bathochromieeffekte bewirken könnte.

Verbindung	$\lambda_{\max}$ bei pH 7.4 [nm]	$\lambda_{\max}$ bei pH 14.0 [nm]	$\lambda_{\max}$ bei pH 0.4 [nm]
<b>86</b>	254	254, 317	254
<b>148</b>	258 <sup>b)</sup>	259 <sup>a), b)</sup>	254 <sup>a)</sup>
<b>95</b>	254	254, 315	254
<b>159</b>	254 <sup>a)</sup>	261 <sup>b)</sup>	255 <sup>a)</sup>
<b>151</b>	255 <sup>c)</sup>	257 <sup>c)</sup>	254 <sup>a)</sup>

**Abbildung 5-4:** UV-Maxima der Verbindungen **86**, **95**, **148**, **151**, **159** in PBS (pH 7.4), 0.1 M NaOH (pH 14.0) und 0.1 M HCl (pH 0.4). <sup>a)</sup> Schulter, <sup>b)</sup> hyperchromer Effekt, <sup>c)</sup> hypochromer Effekt

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurde für die Stabilitätsuntersuchungen mittels HPLC bei 255 nm detektiert.