

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 5. Mitt.: Zum Einfluß des π -Chromophors auf das elektronische Spektralverhalten von dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketonen bei Kettenverlängerung und Variation der Arylsubstituenten

Klaus Gustav und Ulrich Bartsch

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-O-6900 Jena,
Bundesrepublik Deutschland

Spectroscopic Studies on Organic Carbonyl Compounds, V: On the Influence of the π -Chromophore upon the Electronic Spectral Behaviour of Dimethylaminophenyl-Substituted β -Diketones Due to Chain Lengthening and the Variation of Aryl Substituents

Summary. Absorption and fluorescence data of dimethylaminophenyl-substituted β -dicarbonyl compounds are discussed in dependence on the size of the π -electronic system. The variation of the chain length and of the aryl moiety shows the strong influence of the intramolecular donor-acceptor properties on the deactivation processes. The stabilization of the S_1 -state in polar solvents gives rise to fluorescences with large Stokes shifts.

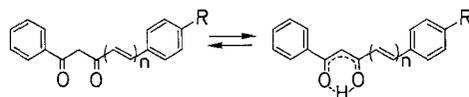
Keywords. β -Dicarbonyl compounds; Absorption; Fluorescence.

Einleitung

Organische β -Dicarbonylverbindungen gehören zu den bekannten Komplexliganden der Koordinationschemie. Sie besitzen aber auch als präparative Zwischenstufen Bedeutung und sind darüber hinaus ebenso in spektroskopischer und photochemischer Hinsicht von Interesse. So sind auf Grund des unterschiedlichen Desaktivierungsverhaltens Anwendungsmöglichkeiten als absorptive Lichtschutzsubstanzen oder Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe denkbar. Bereits bekannt ist der Einsatz von substituierten Dibenzoylmethanen in Sonnenschutzmitteln [1] und ihrer Borkomplexe als Laserfarbstoffe [2].

Andererseits liegen bislang keinerlei spektroskopische Ergebnisse über die zu erwartenden Konsequenzen einer Vergrößerung des π -Elektronensystems der substituierten β -Diketone bei Einführung einer Vinylengruppe oder Variation der Arylsubstituenten vor, obwohl über die Synthese z. B. der symmetrisch- wie unsymmetrisch-substituierten 1,7-Diphenyl-hepta-1,6-dien-3,5-dione wiederholt berichtet wurde [3].

Im Rahmen eigener Untersuchungen zum elektronischen Spektralverhalten von substituierten Cinnamoyl-benzoyl-methanen (1,5-Diphenyl-pent-4-en-1,3-dionen), die dem angegebenen Gleichgewicht entsprechend



jedoch weitgehend in der Enolform existent sind, wurde ein starker Substituenten- und Lösungsmiteleinfluß auf die Absorption und Fluoreszenz beobachtet [4]. In diesem Zusammenhang sind die effiziente Fluoreszenz insbesondere der dimethylaminostyryl-substituierten Derivate bei Raumtemperatur und die in polaren Lösungsmitteln festgestellte große Stokes-Verschiebung bemerkenswert.

Anliegen dieser Mitteilung ist es daher, die experimentellen Ergebnisse zum Einfluß der Größe des π -Chromophors auf das elektronische Spektralverhalten der dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketone der Zusammensetzung $A - CO - CH_2 - CO - (CH = CH -)_n C_6H_4 - NMe_2$ vorzustellen, wobei das π -Elektronensystem sowohl durch die Anzahl n der Vinylgruppen als auch durch die Arylsubstituenten A verändert wird.

Experimentelles

Die seit längerem bekannte Darstellung der styryl-substituierten 1,3-Dicarbonylverbindungen ($n = 1$) erfolgte durch eine Aldolkondensation mit aromatischen Aldehyden an der Methylgruppe des entsprechenden β -Diketonato-Borkomplexes, wobei der freie Ligand durch nachfolgende Hydrolyse des nunmehr modifizierten Borkomplexes erhalten wurde [3]. Die kettenverlängerten Verbindungen wurden völlig analog durch Umsetzung mit den jeweiligen vinylogenen Aldehyden dargestellt. Das 4-Dimethylamino-dibenzoylmethan ($n = 0$) wurde aus 3-(4-Dimethylaminophenyl)-1-phenyl-propenon gewonnen [5].

Sämtliche Verbindungen wurden elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die in Tabelle 1 zusammengefaßten analytischen Daten bestätigen in jedem Fall die Zusammensetzung der dargestellten Substanzen. Durchgeführte 1H - sowie ^{13}C -NMR-Experimente belegen das Vorliegen der substituierten β -Diketone als Enol. Über die Details der NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist eine Mitteilung in Vorbereitung. Die Massenspektren wurden am Massenspektrometer Finnigan MAT 312 von Herrn Manfred Küpper, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, gemessen, dem an dieser Stelle herzlich gedankt wird. Die Fluoreszenzmessungen erfolgten am Fluoreszenzspektrometer FICA 55 MK II (ARL, Frankreich), Absorptionsspektren wurden mit dem UV/VIS-Spektrometer SPECORD M40 (Carl Zeiß Jena) aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Für das elektronische Absorptionsverhalten der untersuchten dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketone ist die starke, längstwellige Bande charakteristisch, die dem $\pi\pi^*$ -Übergang des durchkonjugierten Enolautomeren zugeordnet wird. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, wird die Lage dieser Bande mit wachsender Zahl n an Vinylgruppen erwartungsgemäß bathochrom verschoben. Die in Tabelle 2 angegebenen Absorptionsdaten zeigen ebenso wie Abb. 1, daß die kettenverlängerten β -Diketone eine mit n ansteigende molare Absorption aufweisen. Dieser Befund spricht für die zunehmende π -Konjugation bei der sukzessiven Einführung

Tabelle 1. Analytische Daten der β -Diketone $A-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2$

<i>A</i>	<i>n</i>	MG/g mol ⁻¹	<i>M</i> ⁺	C %	H %	N %
Phenyl	0	267.33	267	ber. 76.38 gef. 77.94	6.41 7.24	5.24 5.20
Phenyl	1	293.36	293	ber. 77.79 gef. 78.24	6.53 6.70	4.77 4.70
Phenyl	2	319.40	319	ber. 78.97 gef. 78.83	6.63 6.68	4.38 4.35
Phenyl	3	345.44	345	ber. 79.79 gef. 80.48	6.71 6.97	4.05 3.97
2-Naphthyl	1	343.43	343	ber. 80.43 gef. 80.60	6.16 6.76	4.08 3.84
9-Anthranyl	1	393.49	393	ber. 82.41 gef. 82.49	5.89 5.56	3.56 3.45
1-Pyrenyl	1	417.50	417	ber. 83.43 gef. 84.55	5.55 5.97	3.35 3.04

der Vinylengruppen, die zu einem Anstieg des Übergangsmomentes führt. Sowohl die wachsende Halbwertsbreite der längstwelligeren Absorptionsbande bei Kettenverlängerung als auch die Gültigkeit der Beziehung $\lambda_{\text{max}}^A \sim \sqrt{n}$ favorisieren eindeutig mehr den polyenischen Charakter dieser Farbstoffklasse.

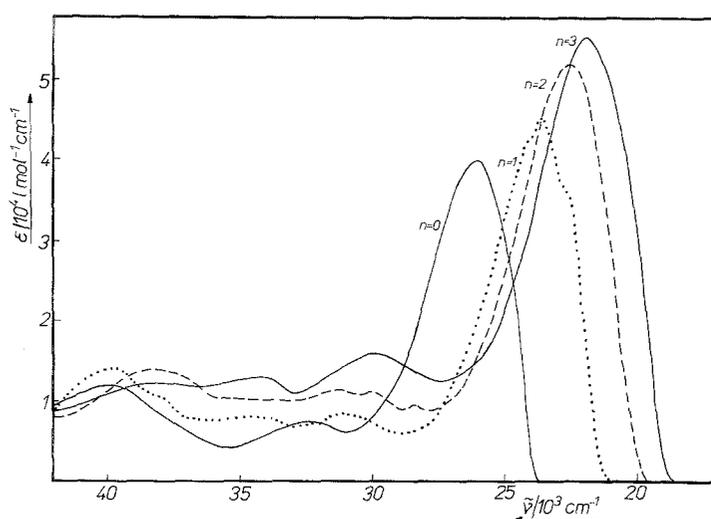


Abb. 1. Absorptionsspektren von dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketonen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2$ ($n=0$ —; $n=1$ ···; $n=2$ ---; $n=3$ —·—; Lösungsmittel: Cyclohexan)

Tabelle 2. Absorptionsdaten der β -Diketone (Lösungsmittel: Cyclohexan)

<i>A</i>	<i>n</i>	$\lambda_{\max}^A/\text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}/\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max}/\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Phenyl	0	382	3 700	39 900
Phenyl	1	423	3 800	45 000
Phenyl	2	444	4 200	51 800
Phenyl	3	456	4 400	55 700
9-Anthranyl	1	425	4 100	44 500
2-Naphthyl	1	428	3 700	49 600
1-Pyrenyl	1	434	4 000	55 500

Demgegenüber hat die Vergrößerung des π -Elektronensystems durch Variation des Arylsubstituierten *A*, d. h. durch die Einführung kondensierter Aromaten anstelle des Phenylrestes, auf die Lage und Gestalt der längstwelligsten Absorptionsbande lediglich einen geringen Einfluß (Tab. 2). Allerdings ist einschränkend anzumerken, daß bislang weder die Synthese der kettenverlängerten β -Diketone für $n \geq 2$ mit höher-kondensierten Arylsubstituenten, noch die der „einfachen“ β -Diketone mit kondensierten Arylresten in anderen Substitutionspositionen als den in Tabelle 2 angegebenen gelungen ist, so daß spektroskopische Untersuchungen hierzu nicht vorliegen. Die beobachteten relativ geringen Bandenverschiebungen (Tab. 2) sind offensichtlich eine Konsequenz der intramolekularen Donor-Akzeptor-Eigenschaften. Tatsächlich bewirkt die aroylseitige Einführung des 9-Anthranylrestes trotz seines im Vergleich zum Phenylsubstituenten größeren π -Elektronensystems lediglich eine unmerkliche Bathochromie der längstwelligsten Absorptionsbande. Ein ähnliches Ergebnis wird für das elektronische Absorptionsverhalten des 1-pyrenyl-substituierten β -Diketons erhalten, dessen gegenüber dem Anthranylrest größeres π -Elektronensystem auch ein stärkeres Donorvermögen aufweisen sollte, das jedoch wegen der fixierten Akzeptorstärke der benachbarten Carbonylgruppe nicht in dem Ausmaß spektroskopisch wirksam wird. Andererseits nimmt das 2-naphthyl-substituierte Derivat trotz des kleineren π -Elektronensystems in dieser Hinsicht eine mittlere Position ein (Tab. 2), so daß sich für den bathochromen aroylseitigen Substituenteneinfluß auf das elektronische Absorptionsverhalten dieser Verbindungsklasse für $n=1$ die Abstufung Phenyl < 9-Anthranyl < 2-Naphthyl < 1-Pyrenyl ergibt. Die im kürzerwelligsten Spektralbereich vorhandenen Absorptionen weisen nicht die für kondensierte Aromaten typische Substrukturierung auf, so daß insgesamt von einem gemeinsamen π -Chromophor auszugehen ist.

Wie das Dimethylaminocinnamoyl-benzoyl-methan [4] zeigen auch die anderen dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketone in Lösung bei Raumtemperatur eine z. T. effiziente Fluoreszenz, die durch die Polarität des Lösungsmittels deutlich beeinflusst wird. Die entsprechenden Fluoreszenzdaten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für die Benzoylderivate unterschiedlicher Kettenlänge werden in Cyclohexan schwingungsstrukturierte Fluoreszenzbanden beobachtet, wobei mit zunehmender Kettenverlängerung der kürzestwellige Fluoreszenzpeak Intensität verliert, während der nachfolgende Peak dominant wird. In polaren Lösungsmitteln wird keinerlei Schwingungsstrukturierung der Fluoreszenz festgestellt. Während

Tabelle 3. Fluoreszenzdaten der Verbindungen $A-CO-CH_2-CO-(CH=CH-)_n C_6H_4-NMe_2$
 ($\Delta\tilde{\nu}_{ST} = \tilde{\nu}_{max}^A - \tilde{\nu}_{max}^F$; $\Delta\tilde{\nu}_{SL} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{cg}^F$; F-Anr.: Fluoreszenzanregungsbande; F: Fluoreszenzbande)

	<i>A</i>	<i>n</i>	Cyclohexan	Aceton	Acetonitril
$\lambda_{max}^{F-Anr.}$	Phenyl	0	382	400	400
	Phenyl	1	423	440	440
	Phenyl	2	444	463	460
	Phenyl	3	456	472	472
[nm]	9-Anthranyl	1	425	443	—
	2-Naphthyl	1	428	449	445
	1-Pyrenyl	1	434	453	—
λ_{max}^F	Phenyl	0	415	495	505
	Phenyl	1	457	570	580
	Phenyl	2	525	633	642
	Phenyl	3	560	695	720
[nm]	9-Anthranyl	1	500	615	—
	2-Naphthyl	1	465	582	598
	1-Pyrenyl	1	485	650	—
$\Delta\tilde{\nu}_{ST}$ [cm ⁻¹]	Phenyl	0	2 080 (1 150)	4 800 (2 800)	5 200 (3 270)
	Phenyl	1	1 760 (1 220)	5 200 (2 230)	5 600 (2 430)
	Phenyl	2	3 420 (1 850)	5 800 (2 530)	6 350 (2 660)
	Phenyl	3	4 070 (2 110)	6 800 (2 900)	7 250 (3 150)
$(\Delta\tilde{\nu}_{SL})$ [cm ⁻¹]	9-Anthranyl	1	3 530 (2 070)	6 300 (3 860)	—
	2-Naphthyl	1	1 860 (1 150)	5 090 (2 360)	5 500 (2 550)
	1-Pyrenyl	1	2 570 (1 270)	6 700 (3 900)	—
Φ_F	Phenyl	0	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
	Phenyl	1	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0.45	0.20
	Phenyl	2	$3.0 \cdot 10^{-2}$	0.24	0.19
	Phenyl	3	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$
	9-Anthranyl	1	0.12	$4.0 \cdot 10^{-3}$	—
	2-Naphthyl	1	$6.0 \cdot 10^{-2}$	0.34	0.14
	1-Pyrenyl	1	0.24	$1.5 \cdot 10^{-2}$	—

der Polaritätseinfluß der untersuchten Lösungsmittel auf die Fluoreszenzquantenausbeute im Falle des Dimethylamino-dibenzoylmethans ($n = 0$) im wesentlichen unspezifisch ist, wird die radiative Singulett-desaktivierung der übrigen Benzoylverbindungen ($n > 0$) in polaren Lösungsmitteln begünstigt (Tab. 3). Andererseits ist die bei Kettenverlängerung dieser Verbindungen zu erwartende Konkurrenz der nicht-radiativen Desaktivierungskanäle gegenüber der Fluoreszenz an der Abnahme ihrer Effizienz ohne weiteres zu erkennen und verständlich. Interessant ist in diesem Zusammenhang das entgegengesetzte Verhalten der 9-anthranyl- und 1-pyrenyl-substituierten Derivate ($n = 1$), die in polaren Lösungsmitteln faktisch keine bzw.

nur eine geringe Fluoreszenz zeigen, während in Cyclohexan Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_F > 0.1$ beobachtet werden. Im Unterschied dazu verhält sich das 2-naphthyl-substituierte β -Diketon in dieser Hinsicht wie die Benzoyl-Derivate. Die bei den Benzoyl-Verbindungen auftretenden großen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{ST}$ bzw. $\Delta\tilde{\nu}_{SL}$ werden vorrangig durch die starke energetische Absenkung des S_1 -Zustandes, dagegen weniger durch eine Beeinflussung des Grundzustandes verursacht. So ist die Lage der Fluoreszenzanregungsbande wesentlich geringer von der Polarität des Lösungsmittels abhängig als die der Fluoreszenzbande. Dieser Effekt ist jedoch seit längerem bekannt [6].

Besonders bemerkenswert erscheint die beträchtliche Vergrößerung der Stokes-Verschiebung bei Kettenverlängerung. Allerdings bleibt die unerwartete Ausnahmestellung des Dimethylamino-dibenzoylmethans ($n = 0$) als dem einfachsten Vertreter der Substanzklasse in diesem Zusammenhang nach wie vor unklar. Andererseits wird gerade dadurch wiederum die Rolle des intramolekularen Donor-Akzeptor-Verhaltens und seiner vielfältigen Modifizierung auf die Spektroskopie und Photophysik der dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketone verdeutlicht.

Literatur

- [1] Welters R., Gehlhaus J., Moeschl G. (1975) Patentschrift DE 2544180
- [2] Ilge H. D., Faßler D., Hartmann H. (1984) Z. Chem. **24**: 218; Hartmann H., Hultsch R., Ilge H. D., Friedrich B., Hebenstreit J., Faßler D., Meinel U. (1984) Patentschrift DD 225884
- [3] Pabon H. J. J. (1964) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **83**: 379; Pedersen U., Rasmussen P. B., Lawesson S. O. (1985) Liebigs Ann. Chem. **1985**: 1557; Mann G., Beyer L., Arrieta A. (1987) Z. Chem. **27**: 172
- [4] Gustav K., Bartsch U. (1988) Z. Chem. **28**: 444; Gustav K., Bartsch U. (1989) Z. Chem. **29**: 68
- [5] Lang G., Malaval A. (1982) Patentschrift BE 889869
- [6] Staab H. A. (1962) Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim

Eingegangen 4. Juli 1990. Angenommen 11. Oktober 1990