

Kurze Mitteilung

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 7. Mitt.: Zum Absorptions- und Fluoreszenzverhalten sowie zur Laserfähigkeit von Cinnamoyl-benzoyl-methanen mit unterschiedlichen Amino-Substituenten

Klaus Gustav* und Ulrich Bartsch

Chemische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-O-6900 Jena,
Bundesrepublik Deutschland

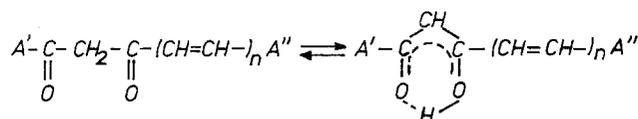
Spectroscopic Studies on Organic Carbonyl Compounds, VII: On the Absorption and Fluorescence Behaviour and on the Laser Ability of Cinnamoyl-benzoyl-methanes with Different Amino Substituents (Short Commun.)

Summary. Absorption, fluorescence and laser data of amino-substituted cinnamoyl-benzoyl-methanes are presented. The influence of the different donor strength and of the steric hindrance of the amino group on the fluorescence quantum yield and the laser efficiency is discussed.

Keywords. Diketones; Fluorescence; Laser efficiency.

Über die Synthese und Eigenschaften styryl-substituierter β -Diketone ist in letzter Zeit wiederholt berichtet worden [1–4]. Dabei wurde vor allem über die Darstellung und Komplexbildungseigenschaften symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierter 1,7-Diphenyl-hepta-1,6-dien-3,5-dione [1], aber auch über die wegen ihrer Fluoreszenz- und Lasereigenschaften bemerkenswerten Borkomplexe der Diketone informiert [2].

Eigene spektroskopische Untersuchungen an 1,5-Diaryl-pent-4-en-1,3-dionen sowie ihren vinylogenen Derivaten, für die das Keto-Enol-Gleichgewicht typisch ist,



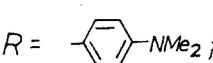
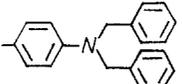
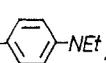
stellten insbesondere im Fall der Dimethylaminophenyl-Substitution ($A' = \text{C}_6\text{H}_5$; $A'' = \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) für $n = 1, 2, 3$ eine beachtliche Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz fest. Darüber hinaus wurden in polaren Medien große Stokes-Ver-

schiebungen und Laserfähigkeit beobachtet [3, 4]. ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen [5] belegen die vollständige Enolisierung dieser Verbindungen in Lösung, die naturgemäß die Ausbildung eines durchkonjugierten π -Elektronensystems zur Folge hat, was mit den elektronenspektroskopischen Befunden in Übereinstimmung steht. Wegen der gefundenen Fluoreszenz- und Lasereigenschaften der dimethylaminophenyl-substituierten Derivate war es naheliegend, die Aminogruppe durch Substituenten zu variieren und den Einfluß dieser Strukturmodifizierung auf das elektronische Spektralverhalten des substituierten Cinnamoyl-benzoyl-methans als Stammverbindung ($n = 1$) zu untersuchen.

Die Darstellung der Substanzen erfolgte in bekannter Weise durch eine Aldolkondensation an der acidifizierten Methylgruppe des bor-komplexierten β -Diketons mit den entsprechend substituierten *p*-Aminobenzaldehyden und nachfolgende Hydrolyse des Reaktionsproduktes [1, 6]. Die präparierten Verbindungen wurden elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden das UV-VIS-Spektrometer SPECORD M 40 (Carl Zeiß, Jena) und das Fluoreszenzspektrometer FICA 55 MK II (ARL, Frankreich) benutzt. Zur Messung der stimulierten Emission wurden Farbstofflösungen mit einer Extinktion $E_{337,1\text{nm}} = 15$ bei einer Schichtdicke $d = 1$ cm in Aceton verwendet. Als Anregungslichtquelle diente ein mit 1 Hz Folgefrequenz emittierender N_2 -Impulslaser NIL 1000 (Energie 3 mJ; Halbwertsbreite 5 ns).

In Tabelle 1 sind die analytischen und Absorptionsdaten der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten des 1-Phenyl-5-(4-dimethylaminophenyl)-pent-4-en-1,3-dions, das bereits früher Gegenstand von Untersuchungen war [3], der Vollständigkeit halber angegeben. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wird die farbbestimmende längstwellige Bande des Absorptionsspektrums mit zunehmender Donorstärke des Amino-Substituenten bathochrom verschoben, wobei sich für diesen Substituenten-Effekt erwartungsgemäß die abgestufte Reihe $\text{NMe}_2 \approx \text{NBz}_2 < \text{NEt}_2 < \text{Julolidyl}$ ergibt. Die gleichzeitig zu beobachtende geringfügige Abnahme der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^A$ der Absorptionsbande ist im Fall des Dibenzyl- und Diethylamino-Derivats mit einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten verbunden. Im Unterschied dazu wird beim

Tabelle 1. Analytische und Absorptionsdaten substituerter β -Diketone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH} = \text{CH-R}$ (UV-Daten in Cyclohexan)

R	M	M^+	% C	% H	% N	λ_{max}^A [nm]	ϵ_{max} [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^A$ [cm^{-1}]
	293.36	293	ber. 77.79 gef. 78.24	6.53 6.70	4.77 4.70	423	45000	3800
	445.56	445	ber. 83.57 gef. 83.06	6.11 6.77	3.14 2.93	423	50100	3600
	321.42	321	ber. 78.47 gef. 78.29	7.21 7.24	4.36 4.34	431	48900	3450
	345.44	345	ber. 79.79 gef. 80.67	6.71 6.90	4.05 3.80	444	42800	3550

verbrückten julolidyl-substituierten Derivat eine Verringerung des Absorptionskoeffizienten beobachtet, deren Ursache bislang unklar ist. Die Feinstruktur der längstwelligsten Bande erscheint gegenüber der dimethylamino-substituierten Verbindung bei den anderen Vertretern der Verbindungsreihe jedoch ausgeprägter.

Hinsichtlich der Fluoreszenz bestätigen die spektroskopischen Untersuchungen das beobachtete Spektralverhalten (Tab. 2), das bereits früher [3] für benzoylseitig donator-substituierte Verbindungen festgestellt wurde. So wird im unpolaren Cyclohexan eine Fluoreszenz mit nur geringer Quantenausbeute Φ_F erhalten, deren Effizienz kaum durch die Donorstärke des Amino-Substituenten beeinflusst wird. Wie erwartet ist die Fluoreszenzbande in diesem Lösungsmittel strukturiert und weist zwei Teilbanden auf, die um den Betrag $\tilde{\nu} = 1\,180\text{ cm}^{-1} - 1\,350\text{ cm}^{-1}$ auseinanderliegen. Die Stokes-Verschiebung ist gering. Demgegenüber sind in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Acetonitril große Stokes-Verschiebungen zu beobachten, deren Ursache in der energetischen Stabilisierung des polaren S_1 -Zustandes durch die Wechselwirkung mit dem ebenfalls polaren Lösungsmittel begründet ist [7]. Wie auch bei den benzoylseitig donator-substituierten Verbindungen verringert sich die Stokes-Verschiebung mit wachsender Donorstärke des Amino-Substituenten gegenüber der Stammverbindung merklich, wobei der Effekt innerhalb der Reihe NBz_2 - NEt_2 -Julolidyl nicht signifikant ist. Die radiative Desaktivierung durch Fluoreszenz erfolgt in polaren Lösungsmitteln generell mit größerer Effizienz. Allerdings sind für die Verbindungen mit den Substituenten NMe_2 , NBz_2 und NEt_2 nur geringe Unterschiede festzustellen. Im Vergleich zur dimethylamino-substituierten Verbindung ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F des donorstärk-

Tabelle 2. Fluoreszenzdaten der Verbindungen $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH=CH-R$ ($\Delta\tilde{\nu}_{ST} = \tilde{\nu}_{max}^A - \tilde{\nu}_{max}^F$; $\Delta\tilde{\nu}_{SL} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{cg}^F$; F-Anr.: Fluoreszenzanregungsbande; F: Fluoreszenzbande)

	R	Cyclohexan	Aceton	Acetonitril
$\lambda_{max}^{F-Anr.}$ [nm]	$C_6H_4-NMe_2$	423	440	440
	$C_6H_4-NBz_2$	423	441	442
	$C_6H_4-NEt_2$	431	455	454
	Julolidyl	444	475	475
λ_{max}^F [nm]	$C_6H_4-NMe_2$	457	570	580
	$C_6H_4-NBz_2$	458	548	560
	$C_6H_4-NEt_2$	462	570	581
	Julolidyl	479	600	623
$\Delta\tilde{\nu}_{ST}$ [cm^{-1}]	$C_6H_4-NMe_2$	1760 (1220)	5200 (2230)	5600 (2430)
	$C_6H_4-NBz_2$	1800 (1210)	4420 (2070)	4770 (2150)
$\Delta\tilde{\nu}_{SL}$ [cm^{-1}]	$C_6H_4-NEt_2$	1560 (1110)	4430 (2100)	4800 (2250)
	Julolidyl	1600 (1020)	4390 (2120)	5000 (2400)
Φ_F	$C_6H_4-NMe_2$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0.45	0.20
	$C_6H_4-NBz_2$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	0.35	0.41
	$C_6H_4-NEt_2$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0.39	0.30
	Julolidyl	$7.0 \cdot 10^{-2}$	0.15	$2.5 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3. Laserdaten der Verbindungen $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH=CH-R$ (λ_{max}^L : Laseremissionsmaximum; $\Delta\lambda_L$: Durchstimmbereich; η_L : Wirkungsgrad; Lösungsmittel: Aceton)

R	λ_{max}^L [nm]	$\Delta\lambda_L$ [nm]	η_L [%]
$C_6H_4-NMe_2$	585	558–633	7.5
$C_6H_4-NBz_2$	575	546–614	4.5
$C_6H_4-NEt_2$	585	555–627	7.0
Julolidyl	614	585–664	6.5

sten und struktur-fixierten Julolidyl-Derivats deutlich verringert. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, weil durch die Fixierung der Aminogruppe in vielen Fällen eine Vergrößerung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erzielt werden konnte [8]. Auch bei Verwendung von viskosen Lösungsmitteln werden für die julolidyl-substituierte Verbindung wesentlich kleinere Φ_F -Werte erhalten. So beträgt z. B. die Fluoreszenzquantenausbeute des dimethylamino-substituierten Derivats in Benzylalkohol $\Phi_F = 0.21$, während die amino-verbrückte, julolidyl-substituierte Substanz nur mit der Quantenausbeute $\Phi_F = 0.05$ fluoresziert. Die experimentellen Befunde machen deutlich, daß die mögliche Drehbarkeit der Aminogruppe um die $C_{(Phenyl)}-N$ -Bindung bzw. die Existenz von TICT-Zuständen [9] im vorliegenden Fall für das Desaktivierungsverhalten keine nennenswerte Rolle spielen sollte.

Es ist interessant, daß die unterschiedlichen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F , wie z. B. in Aceton, kaum verlässliche Rückschlüsse auf die Effizienz η_L der Laserfähigkeit dieser Verbindungen gestatten. Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Reihenfolge der laseraktiven Verbindungen in bezug auf den Substituenten gravierend von derjenigen auf der Basis von Φ_F (Tab. 2). Besonders bemerkenswert ist die Lasereffizienz η_L der strukturfixierten, julolidyl-substituierten Verbindung, die durchaus mit den Werten der diethylamino- bzw. dimethylamino-substituierten Derivate vergleichbar ist. Obgleich die η_L -Werte der untersuchten Substanzklasse insgesamt in einem durchschnittlichen Bereich liegen, zeichnen sich die Farbstoffe jedoch durch akzeptable Durchstimmbereiche $\Delta\lambda_L$ aus.

Dank

Für die Durchführung der Lasermessungen danken wir Frau Dipl.-Chem. U. Backhaus und Herrn Dr. G. Graneß.

Literatur

- [1] 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; Arrieta A., Dietze F., Mann G., Beyer L., Hartung J (1988) *J. prakt. Chem.* **330**: 111
- [2] Ilge H.-D., Hartmann H. (1986) *Z. Chem.* **26**: 399
- [3] Gustav K., Bartsch U. (1989) *Z. Chem.* **29**: 68
- [4] Gustav K., Bartsch U. (1991) *Monatsh. Chem.* **122**: 269
- [5] Gustav K., Bartsch U., Schütz H., Machinek R., Lüttke W. (1991) *J. prakt. Chem.* **333**

- [6] Pabon H. J. J. (1964) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**: 379
- [7] Staab H. A. (1962) *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim
- [8] Atkins R. L., Bliss D. E. (1978) *J. Org. Chem.* **43**: 1975; Drexhage K. H. (1973) *Laser Focus* **9**: 35; Reynolds A., Drexhage K. H. (1975) *Opt. Commun.* **13**: 222
- [9] Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R. (1973) *Chem. Phys. Lett.* **19**: 315; Rettig W. (1986) *Angew. Chem.* **98**: 969

Eingegangen 11. September 1990. Angenommen 14. Dezember 1990