

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 10. Mitt.: Vergleichende Absorptions-, Fluoreszenz- und NMR-Messungen an ausgewählten β -Diketonen und ihren BF_2 - und Be-Komplexen

K. Gustav, U. Bartsch und W. Günther

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-07743 Jena, Bundesrepublik Deutschland

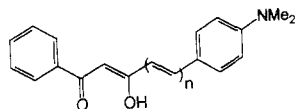
Spectroscopic Studies on Organic Carbonyl Compounds, X: Comparative Absorption, Fluorescence, and NMR Measurements on Selected β -Diketones and their BF_2 - and Be-Complexes

Summary. Be complexes of selected styryl-substituted β -diketones were prepared and their absorption, fluorescence, and NMR spectra were measured. The data of these compounds are presented and compared with those of the analogous free ligands and their BF_2 -complexes.

Keywords. β -Diketone; Complexes; Spectral behaviour; Electronic structure.

Einleitung

Über die spektroskopischen Eigenschaften und die Elektronenstruktur styryl-substituierter β -Diketone ist in letzter Zeit wiederholt berichtet worden, wobei die zentrale Bedeutung der intramolekularen Donor-Akzeptor-Verhältnisse hervorgehoben wurde. Neben den substituierten 1,7-Diphenylhepta-1,6-dien-3,5-dionen (Curcuminoiden) [1] wurden in eigenen Arbeiten die Synthese, Elektronenspektroskopie und Laserfähigkeit substituiertes 1,5-Diphenyl-pent-4-en-1,3-dione sowie ihrer vinylogenen Derivate (Verbindung 1; $n = 1 \dots 4$) untersucht [2], die in Lösung



weitgehend enolisiert vorliegen. Da wegen dieser Eigenschaft die Komplexierung die Möglichkeit bietet, das Donor-Akzeptor-Vermögen zu modifizieren, standen auch die Spektroskopie und photophysikalische Chemie von B-Komplexen dieser Verbindungen mit unterschiedlichen Zweitliganden im Mittelpunkt des Interesses [3].

Anliegen dieser Mitteilung ist es, die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen zur Elektronen- und NMR-Spektroskopie im Hinblick auf die Elektronenstruktur sowohl der freien Liganden als auch ihrer BF_2 - und erstmalig gewonnener Be-Komplexe vorzustellen, welche exemplarisch am 1-Phenyl-5-(4-dimethylamino-phenyl)-pent-4-en-1,3-dion ($n = 1$) und 1-Phenyl-7-(4-dimethylaminophenyl)-hepta-4,6-dien-1,3-dion ($n = 2$) sowie den entsprechenden Komplexen durchgeführt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzdaten der untersuchten Verbindungen aufgeführt. Zum Vergleich sind die bereits publizierten Ergebnisse für die freien Liganden ($n = 1$; $n = 2$) [2] nochmals angegeben.

Im Gegensatz zu den BF_2 -Komplexen ist die längstwellige Absorptionsbande der Be-Komplexe gegenüber dem freien Liganden unwesentlich verschoben. Die Fluoreszenzbanden unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lage ebenfalls nur wenig.

Tabelle 1. Absorptions- und Fluoreszenzdaten der untersuchten Verbindungen (A: Absorptionsbande; F: Fluoreszenzbande; $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}} = \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{A}} - \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{F}}$)

		n	Cyclohexan	Toluen	Dichlorethan	Aceton	DMSO
$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ [nm]	Ligand	1	423	440	450	440	453
	Be-Komplex	1	423	446	460	452	469
	BF_2 -Komplex	1	501	519	536	530	553
	Ligand	2	444	460	466	463	461
	Be-Komplex	2	444	457	470	459	480
	BF_2 -Komplex	2	538	555	578	563	580
	Ligand	1	457	504	560	570	593
	Be-Komplex	1	460	500	564	570	585
	BF_2 -Komplex	1	515	571	635	640	660
$\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ [nm]	Ligand	2	525	560	630	633	645
	Be-Komplex	2	522	553	630	635	650
	BF_2 -Komplex	2	603	640	712	725	770
	Ligand	1	1760	2890	4360	5180	5210
	Be-Komplex	1	1900	2420	4010	4580	4230
	BF_2 -Komplex	1	540	1750	2910	3240	2930
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}}$ [cm^{-1}]	Ligand	2	3470	3880	5590	5800	6190
	Be-Komplex	2	3360	3800	5400	6040	5450
	BF_2 -Komplex	2	2000	2390	3260	3970	4250
	Ligand	1	3.6×10^{-2}	8.4×10^{-2}	0.44	0.45	0.24
	Be-Komplex	1	0.22	0.58	5.5×10^{-2}	6.3×10^{-3}	1.9×10^{-3}
	BF_2 -Komplex	1	0.40	0.80	2.5×10^{-2}	2.2×10^{-3}	2.0×10^{-3}
ϕ_{F}	Ligand	2	3.0×10^{-2}	5.7×10^{-2}	0.18	0.24	0.21
	Be-Komplex	2	7.7×10^{-2}	0.13	4.3×10^{-2}	2.1×10^{-2}	2.2×10^{-3}
	BF_2 -Komplex	2	0.16	0.35	7.1×10^{-2}	$\approx 7.0 \times 10^{-3}$	$\approx 3.0 \times 10^{-3}$

Da die BF_2 -Komplexe generell längerwellig fluoreszieren als die analogen Be-Komplexe bzw. die freien Liganden, ihre längstwellige Absorptionsbande aber stark bathochrom verschoben ist, ergibt sich für die Stokes-Verschiebung $\Delta\bar{\nu}_{\text{ST}}$ in der Regel die Reihenfolge $\Delta\bar{\nu}_{\text{ST}}(\text{Ligand}) > \Delta\bar{\nu}_{\text{ST}}(\text{Be-Komplex}) > \Delta\bar{\nu}_{\text{ST}}(\text{BF}_2\text{-Komplex})$.

Mit wachsender Kettenlänge n ist sowohl für die freien Liganden als auch für die Komplexe eine Zunahme der Stokes-Verschiebung zu beobachten, die in charakteristischer Weise von der Polarität des Lösungsmittels abhängt und in polaren Medien am größten ist.

Hinsichtlich des Polaritätseinflusses auf die Fluoreszenzquantenausbeute zeigen die BF_2 - und Be-Komplexe einerseits und die freien Liganden andererseits ein entgegengesetztes Verhalten. Während die strahlende Desaktivierung der freien Diketone in polaren Medien begünstigt ist, zeigen die Komplexe vor allem in unpolaren Lösungsmitteln gute Fluoreszenz. Dieses Verhalten der Komplexverbindungen ähnelt dem des benzoylseitig NO_2 -substituierten freien Liganden, für den ebenfalls in unpolaren Medien größere Werte für die Fluoreszenzquantenausbeute gefunden werden als in polaren Lösungsmitteln [6]. Darin spiegelt sich der früher beschriebene dominierende Einfluß des intramolekularen Donor-Akzeptor-Verhaltens auf die strahlende Desaktivierung der angeregten Spezies wider, das sowohl durch geeignete Substitution am Liganden als auch durch Komplexierung mit Zentralatomen unterschiedlicher Akzeptorstärke gesteuert werden kann.

Einen tieferen Einblick in die Struktur der untersuchten Verbindungen vermitteln die durchgeführten NMR-Messungen.

In Abb. 1 und Abb. 2 sind die gemessenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der BF_2 - und Be-Komplexe ($n = 1, 2$) sowie der freien Diketone aufgeführt, wobei die genaue Signallage der Dimethylamino-C-Atome ($\delta \approx 40$ ppm) wegen der in diesem Bereich ebenfalls auftretenden Lösungsmittel-Absorptionen nicht angegeben werden

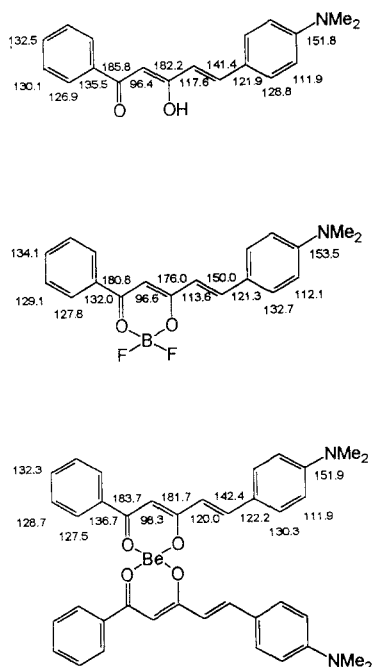


Abb 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen der untersuchten Verbindungen ($n = 1$) in ppm (Lösungsmittel: DMSO-d_6)

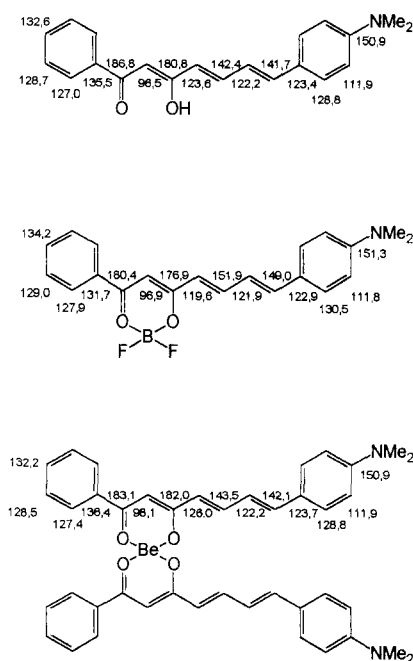


Abb 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen der untersuchten Verbindungen ($n = 2$) in ppm (Lösungsmittel: DMSO-d_6)

kann. Die Signalzuordnung erfolgte auf der Grundlage von DEPT- und 2D-Experimenten [7] und in Anlehnung an die bereits publizierten Ergebnisse [8] zur zweidimensionalen NMR-Spektroskopie dimethylaminophenyl-substituierter β -Diketone unterschiedlicher Kettenlänge.

Während die Signalpositionen der C-Atome im Dimethylaminophenylring bei den Komplexen gegenüber den freien Liganden nur gering verschoben sind, weichen die Signallagen der Carbonyl-C-Atome in den BF_2 - und Be-Komplexen naturgemäß deutlich von denen der freien Liganden ab. Auffällig ist besonders die weitgehende Annäherung der chemischen Verschiebungen dieser beiden Atome in den Be-Komplexen, wobei in diesem Fall auch die umgekehrte Zuordnungs-Variante denkbar ist, deren endgültige experimentelle Klärung aussteht. Gleichzeitig ist im Falle den BF_2 -Komplexe eine starke Veränderung der Signallagen der Vinylen-C-Atome zu beobachten. So beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen der Ketten-C-Atome im BF_2 -Komplex ($n = 1$) 36.4 ppm, während für den analogen Be-Komplex ein Wert von 22.4 ppm gefunden wird, der nur unwesentlich von dem des freien Liganden ($\Delta\delta = 23.8$ ppm) abweicht. Für die kettenverlängerten Verbindungen ($n = 2$) läßt sich eine ähnliche Aussage treffen. So sind für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der untersuchten Be-Komplexe im chromophorbestimmenden Molekülteil nur geringe Veränderungen gegenüber den freien Liganden zu beobachten, während sich die BF_2 -Komplexe durch eine starke Zunahme der Alternanz in den Vinylengruppierungen auszeichnen, die als Hauptursache für das unterschiedliche elektronenspektroskopische Verhalten anzusehen ist.

Experimentelles

Die Darstellung der Liganden und ihrer BF_2 -Komplexe erfolgte nach bekannten Methoden [1–3]. Die Be-Komplexe wurden durch mehrstündiges Erhitzen von $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit den entsprechenden

Liganden im Molverhältnis 1:2 in Ethylenglykoldimethylether unter Zusatz von Piperidin erhalten, wobei zur Reinigung nochmals aus getrocknetem Toluol umkristallisiert wurde. Die kristallinen Be-Komplexe enthielten für $n = 1$ Kristall-Toluol, das NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurde. Sämtliche untersuchten Verbindungen wurden massenspektroskopisch charakterisiert. Die Massenspektren der BF_2 -Komplexe zeigten neben dem Molpeak ($M^{+\cdot} = 340$ für $n = 1$ bzw. $M^{+\cdot} = 366$ für $n = 2$) den zu erwartenden intensiven $M + 1$ -Peak (Isotop ^{11}B) sowie intensive Fragmentpeaks bei $M^{+\cdot} - 19$ (F-Abspaltung) bzw. $M^{+\cdot} - 105$ (Benzoyl-Abspaltung) und bestätigten die an ähnlichen Verbindungen gewonnenen Ergebnisse [4].

Für die Be-Komplexe sind neben dem Molpeak ($M^{+\cdot} = 593$ für $n = 1$ bzw. $M^{+\cdot} = 645$ für $n = 2$) ebenfalls intensive Fragmentpeaks bei $M^{+\cdot} - 105$ (Benzoyl-Abspaltung) bzw. $M^{+\cdot} - L$ (Ligand-Abspaltung) charakteristisch. Das für einfache Be- β -diketonate beobachtete Fragmentierungsverhalten [5] ist auch für styryl-substituierte Verbindungen dieser Klasse zutreffend.

Für Fluoreszenzmessungen wurde das Fluoreszenzspektrometer FICA 55 MK II (ARL, Frankreich) verwendet. Die Absorptionsspektren sind mit dem UV/Vis-Spektrometer SPECORD M40 (Carl Zeiß) aufgenommen worden. Die NMR-Messungen erfolgten in DMSO-d_6 am Spektrometer AMX 400 der Firma Bruker bei 400.13 MHz (^1H) bzw. 100.6 MHz (^{13}C). Die gegen HMDS als innerem Standard gemessenen chemischen Verschiebungen wurden auf TMS umgerechnet.

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; Arrieta A., Beyer L., Kleinpeter E., Lehmann J., Dargatz M. (1992) *J. Prakt. Chem.* **334**: 696
- [2] Gustav K., Bartsch U. (1991) *Monatsh. Chem.* **122**: 269; 565; (1994) *Monatsh. Chem.* **125**: 43
- [3] Ilge H.-D., Faßler D., Hartmann H. (1984) *Z. Chem.* **24**: 218; 292; Ilge H.-D., Hartmann H. (1986) *Z. Chem.* **26**: 399
- [4] Schade W., Ilge H.-D., Hartmann H. (1986) *J. Prakt. Chem.* **328**: 941
- [5] Kunz J. C., Das M., Haworth D. T. (1986) *Inorg. Chem.* **25**: 3544
- [6] Gustav K., Bartsch U. (1989) *Z. Chem.* **29**: 68
- [7] Kessler H., Gehrke M., Griesinger C. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 507
- [8] Gustav K., Bartsch U., Günther W., Letsch C. (1993) *Monatsh. Chem.* **124**: 1177

Received November 17, 1993. Accepted June 2, 1994