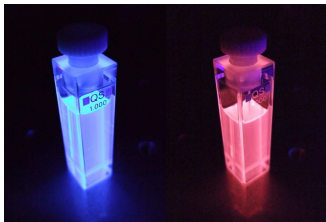


Neue H-Chelate mit dualer Fluoreszenz

Jochen Lipps

Fachbereich Chemie
Universität Konstanz

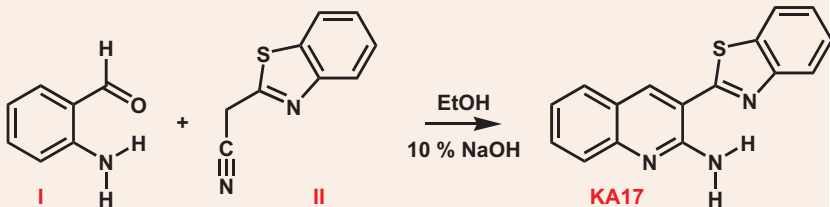
19.03.2008



Hintergrund

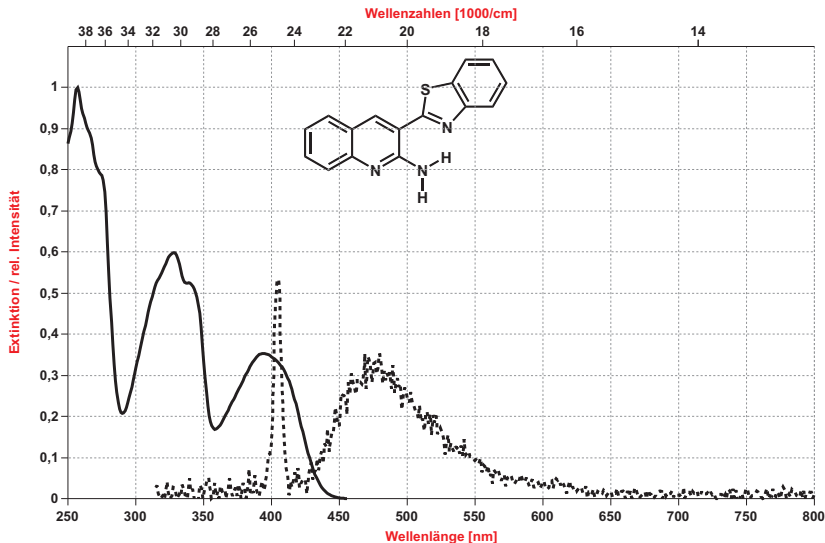
In der Diss. Kammerer¹: Erste Darstellung der H-Chelate

Synthese von 3-substituierten 2-Aminochinolin-Verbindungen, z. B. KA17 aus 2-Aminobenzaldehyd (I) und 2-Cyanmethylbenzothiazol (II):

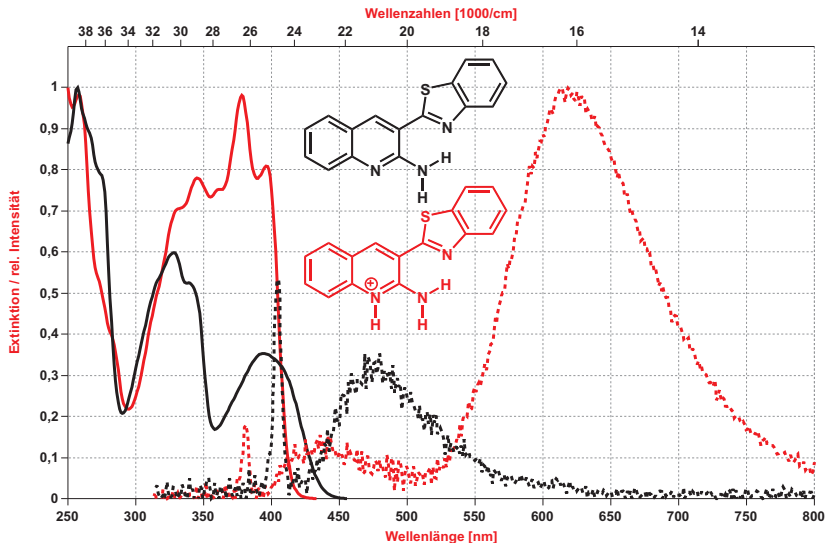


¹M. Kammerer, *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen neuer 3-substituierter 2-Aminoheterozyklen*, Universität Konstanz (2002)

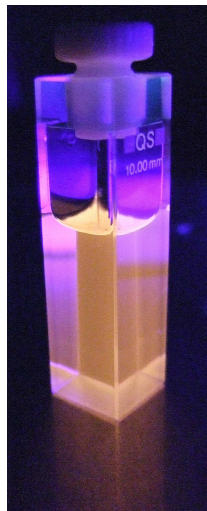
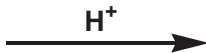
Abs/FI-Spektren KA17: FQ = 0,2 %



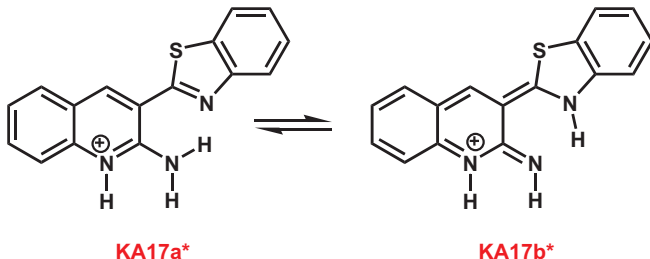
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+): FQ = 3 %



Fluoreszenz KA17 vor und nach Säurezugabe



Nach Protonierung...



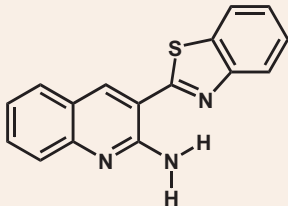
... zeigt KA17 im S_1 partiellen intramolekularen Protonentransfer²

- 1 Einstellung Tautomeren-Gleichgewicht **KA17a** $\rightleftharpoons$ **KA17b** im S_1
- 2 Beide Tautomerenformen zeigen Fluoreszenz
 $\Rightarrow$ duale Fluoreszenz

²ESIPT: Excited State Intramolecular Proton Transfer

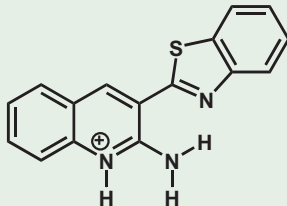
Warum ist Protonierung notwendig?

Nicht protoniert



Acidität des Amino-Stickstoff im S_1 nicht ausreichend
 $\Rightarrow$ kein Protonentransfer

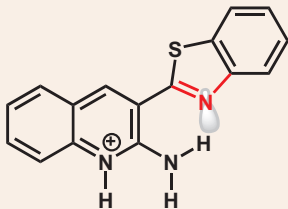
Protoniert



Acidität des Amino-Stickstoff im S_1 erhöht
 $\Rightarrow$ partieller Protonentransfer

Beeinflussung Protonentransfer im S_1

H-Akzeptor-Seite

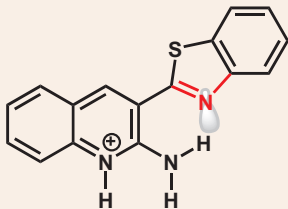


Azomethin-Stickstoff

Erhöhung Basizität

Beeinflussung Protonentransfer im S_1

H-Akzeptor-Seite

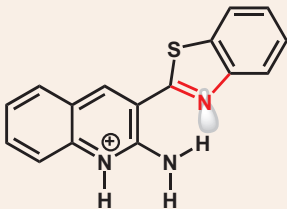


Azomethin-Stickstoff

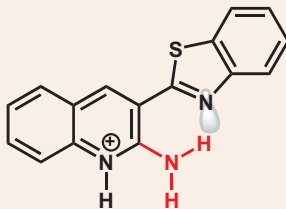
Erhöhung Basizität durch
Substitution zeigt kaum
Beeinflussung des
Protonentransfers

Beeinflussung Protonentransfer im S_1

H-Akzeptor-Seite



H-Donator-Seite



Azomethin-Stickstoff

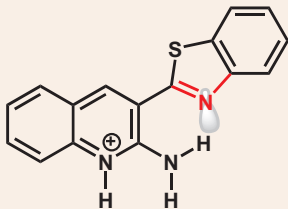
Erhöhung Basizität durch
Substitution zeigt kaum
Beeinflussung des
Protonentransfers

Amino-Stickstoff

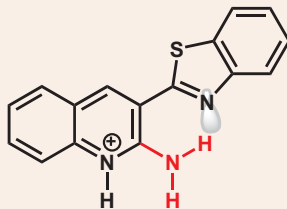
Erhöhung Acidität

Beeinflussung Protonentransfer im S₁

H-Akzeptor-Seite



H-Donator-Seite



Azomethin-Stickstoff

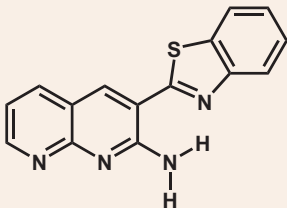
Erhöhung Basizität durch
Substitution zeigt kaum
Beeinflussung des
Protonentransfers

Amino-Stickstoff

Erhöhung Acidität durch
Substitution war Aufgabe
Diplomarbeit

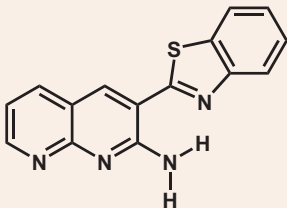
Protonentransfer im S_1 ohne Protonierung?

Stickstoff-Substitution



Protonentransfer im S_1 ohne Protonierung?

Stickstoff-Substitution

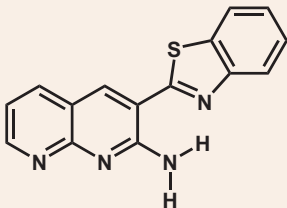


Neutrale Form

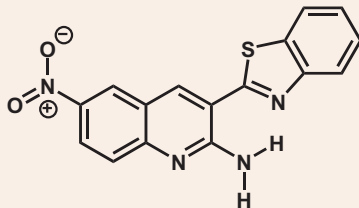
Keine duale Fluoreszenz

Protonentransfer im S_1 ohne Protonierung?

Stickstoff-Substitution



Nitro-Substitution

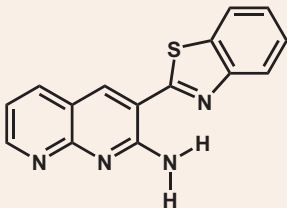


Neutrale Form

Keine duale Fluoreszenz

Protonentransfer im S_1 ohne Protonierung?

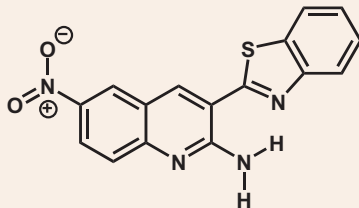
Stickstoff-Substitution



Neutrale Form

Keine duale Fluoreszenz

Nitro-Substitution

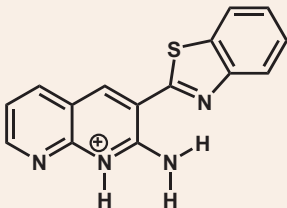


Neutrale Form

Keine duale Fluoreszenz

Protonentransfer im S_1 ohne Protonierung?

Stickstoff-Substitution



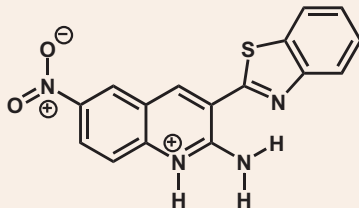
Neutrale Form

Keine duale Fluoreszenz

Protonierte Form

Duale Fluoreszenz

Nitro-Substitution



Neutrale Form

Keine duale Fluoreszenz

Protonierte Form

Duale Fluoreszenz

Zusammenfassung

Vorraussetzung für duale Fluoreszenz der H-Chelate im S_1

- Einstellung eines Tautomerengleichgewichts durch partiellen Protonentransfer
- Fähigkeit beider Tautomeren zu Fluoreszenz

Verhältnis von kurz- zu langwelliger Fluoreszenz

- Abhängig von Lage Tautomerengleichgewicht
- Abhängig von Fluoreszenzquantenausbeuten der Tautomeren

Aufgabenstellung

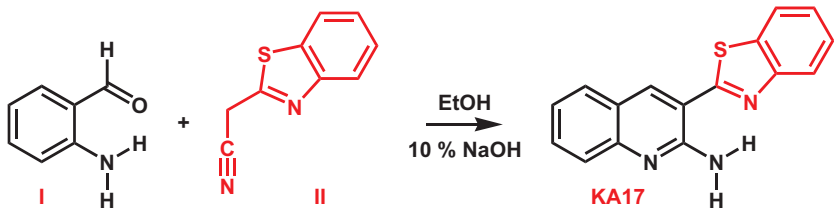
Ergebnisse Diss. Kammerer und Diplomarbeit Lipps

- Alle bisher dargestellten H-Chelate zeigen sehr schwache Fluoreszenzquantenausbeuten

Aufgabe: Substitution der H-Chelate

- Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeuten
- Beeinflussung Lage Tautomerengleichgewicht

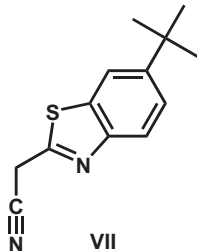
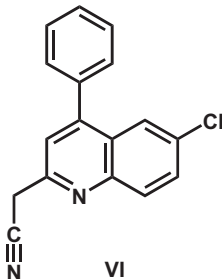
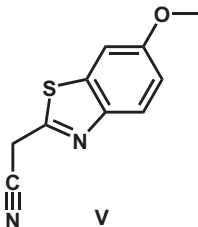
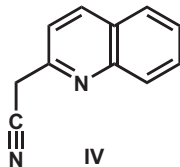
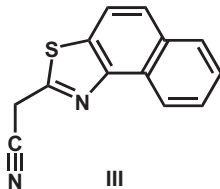
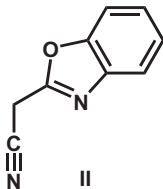
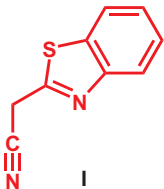
Substitution der H-Chelate



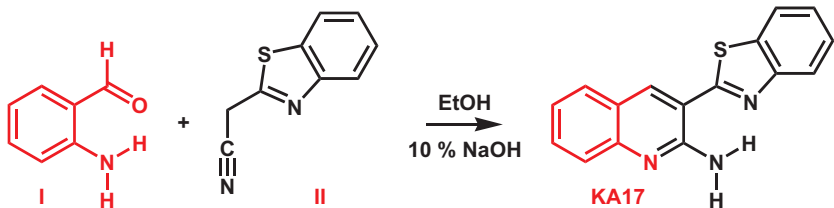
1. Substitution H-Akzeptor-Seite

Acetonitril-Derivate werden in der AG Daltrozso seit vielen Jahrzehnten als Edukte zur Farbstoffsynthese eingesetzt
⇒ große Auswahl steht zur Verfügung

H-Akzeptor-Seite: Verfügbare Acetonitril-Derivate



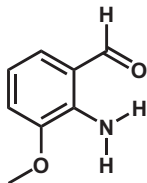
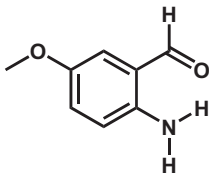
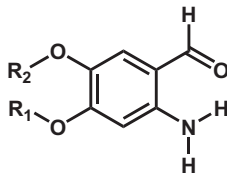
Substitution der H-Chelate



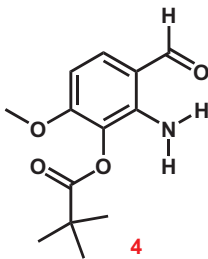
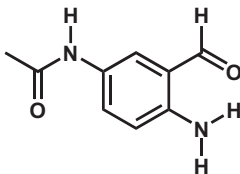
2. Substitution H-Donator-Seite

In der Diss. Kammerer und Diplomarbeit Lipps wurden bisher erst wenige Varianten dargestellt
⇒ Bedarf an weiteren Derivaten

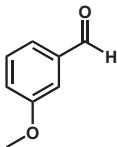
H-Donator-Seite: 2-Aminobenzaldehyd-Derivate

**1****2****3, 6-11**

$R_1, R_2 = \text{Me},$
 $n\text{-C}_4\text{H}_9,$
 $n\text{-C}_6\text{H}_{13},$
 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$

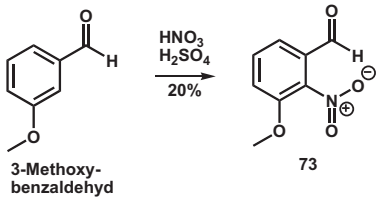
**4****5**

(1) 3-Methoxy-2-aminobenzaldehyd

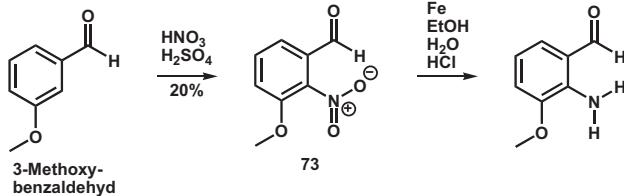


3-Methoxy-
benzaldehyd

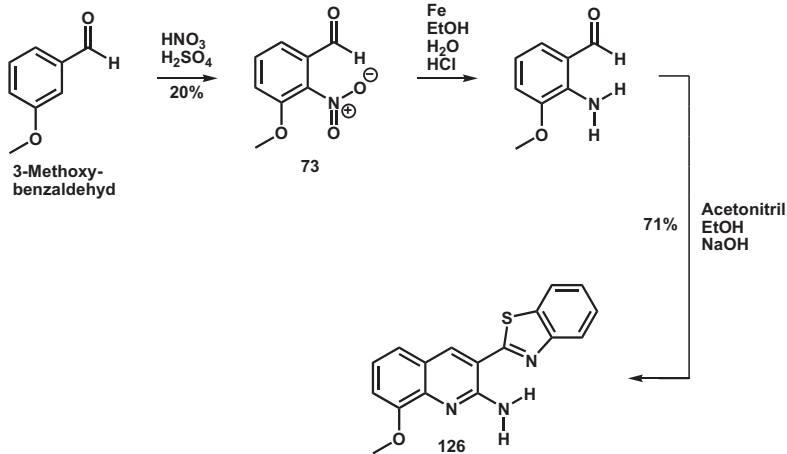
(1) 3-Methoxy-2-aminobenzaldehyd

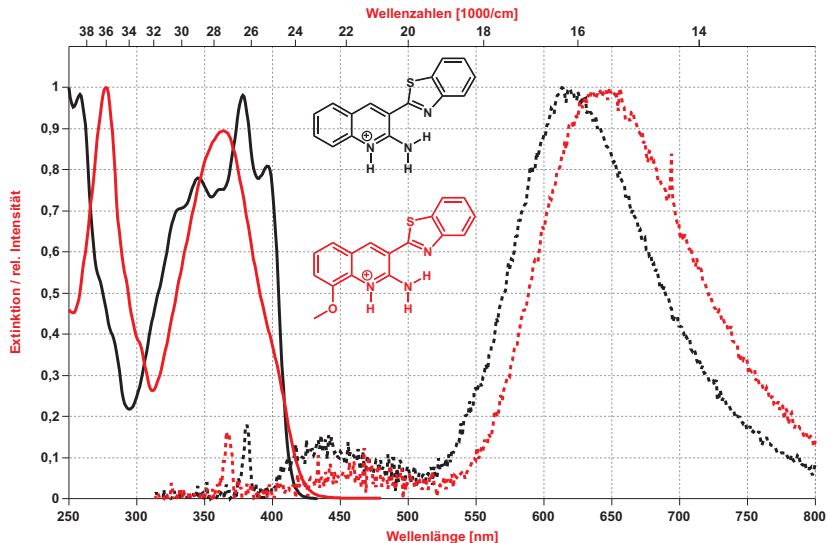


(1) 3-Methoxy-2-aminobenzaldehyd



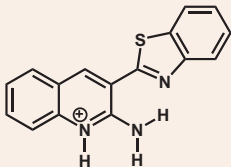
(1) 3-Methoxy-2-aminobenzaldehyd



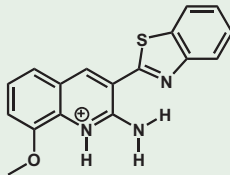
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 126 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 126 (H^+)

KA17 (H^+)



126 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

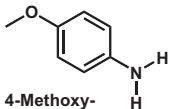
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 2 %

⇒ Anteil „Blau“: 0 %

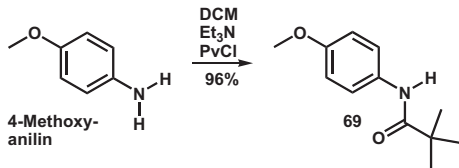
⇒ Anteil „Rot“: 2 %

(2) 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd

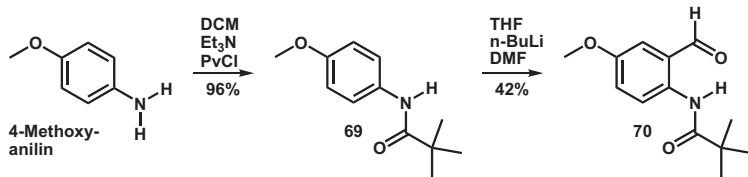


4-Methoxy-
anilin

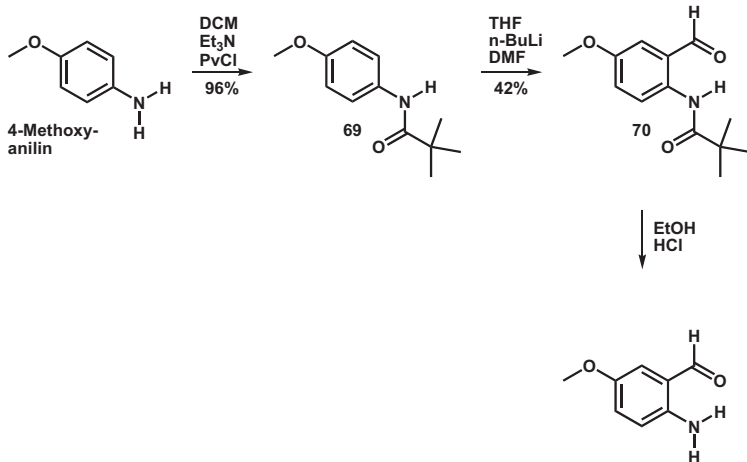
(2) 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd



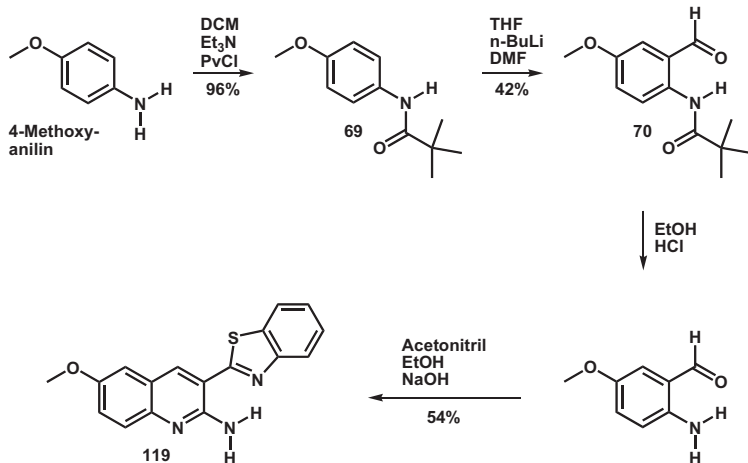
(2) 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd

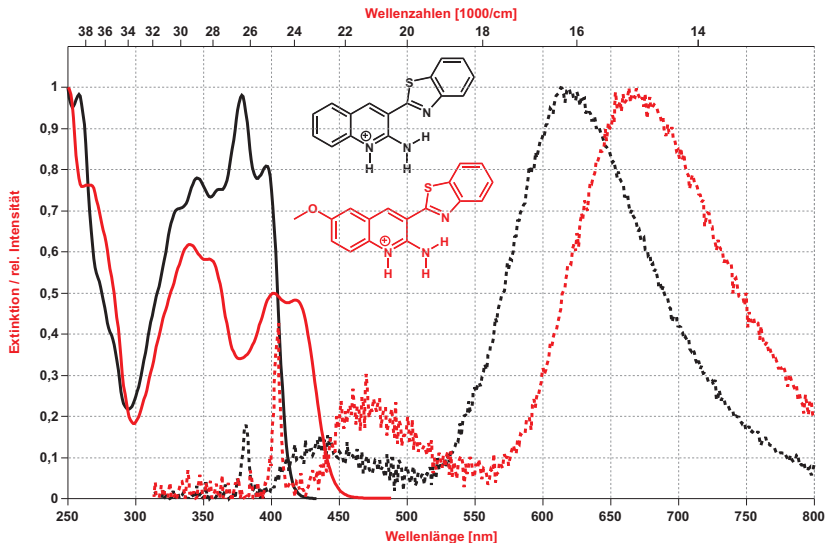


(2) 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd



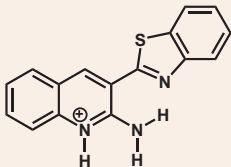
(2) 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd



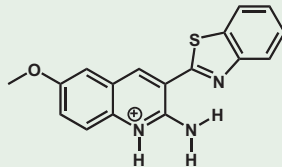
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 119 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 119 (H^+)

KA17 (H^+)



119 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

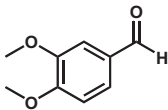
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,5 %

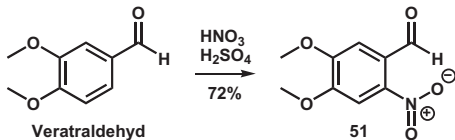
⇒ Anteil „Rot“: 2,5 %

(3) 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd

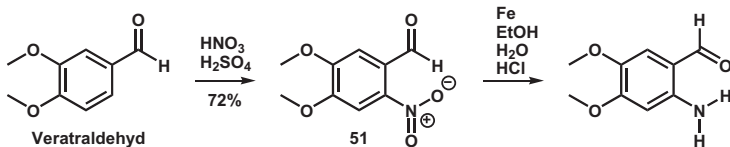


Veratraldehyd

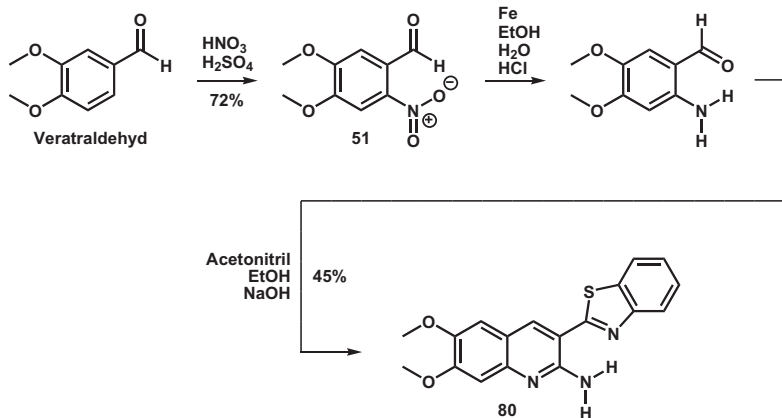
(3) 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd

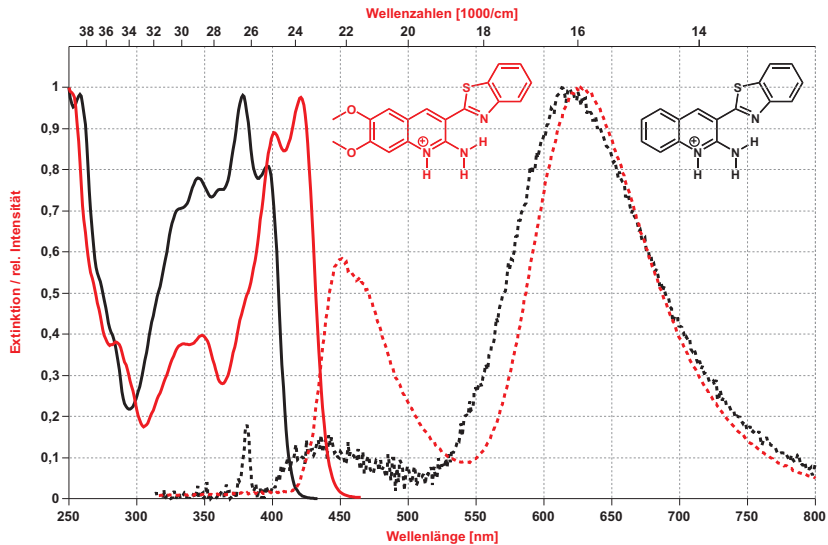


(3) 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd



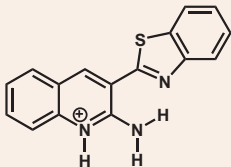
(3) 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd



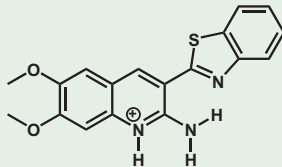
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 80 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 80 (H^+)

KA17 (H^+)



80 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

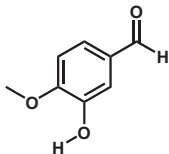
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 21 %

⇒ Anteil „Blau“: 5 %

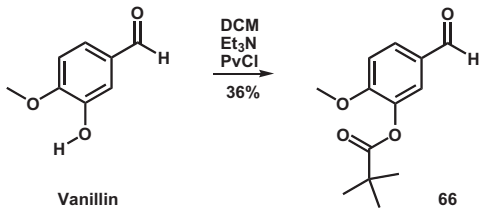
⇒ Anteil „Rot“: 16 %

(4) 4-Methoxy-2-amino-3-pivaloyloxybenzaldehyd

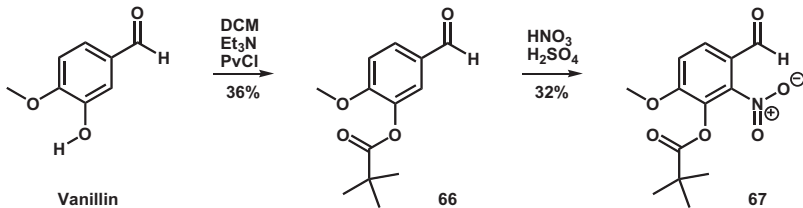


Vanillin

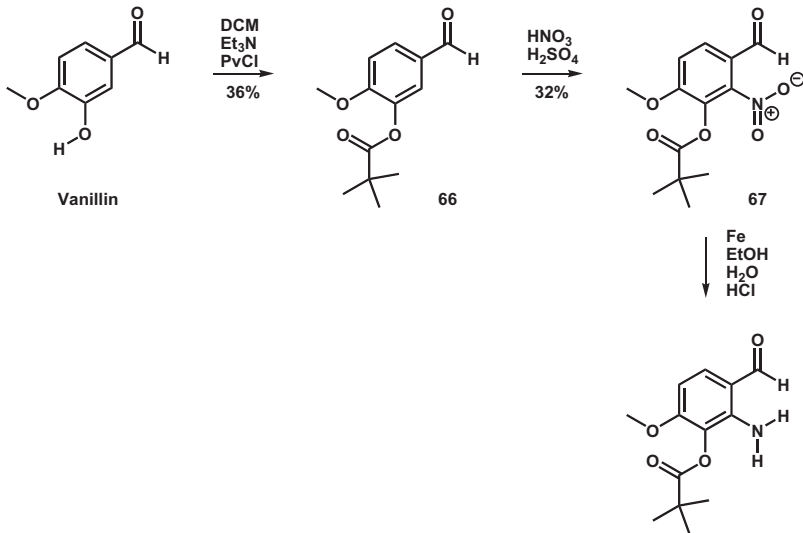
(4) 4-Methoxy-2-amino-3-pivaloyloxybenzaldehyd



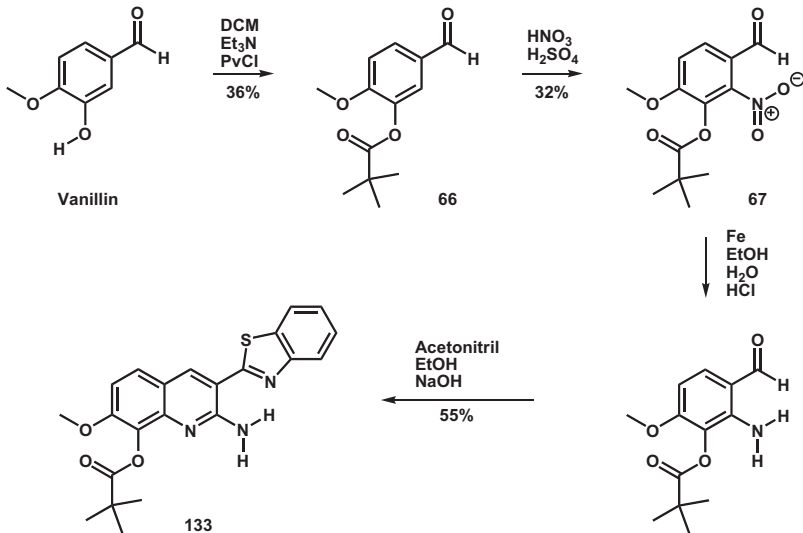
(4) 4-Methoxy-2-amino-3-pivaloyloxybenzaldehyd

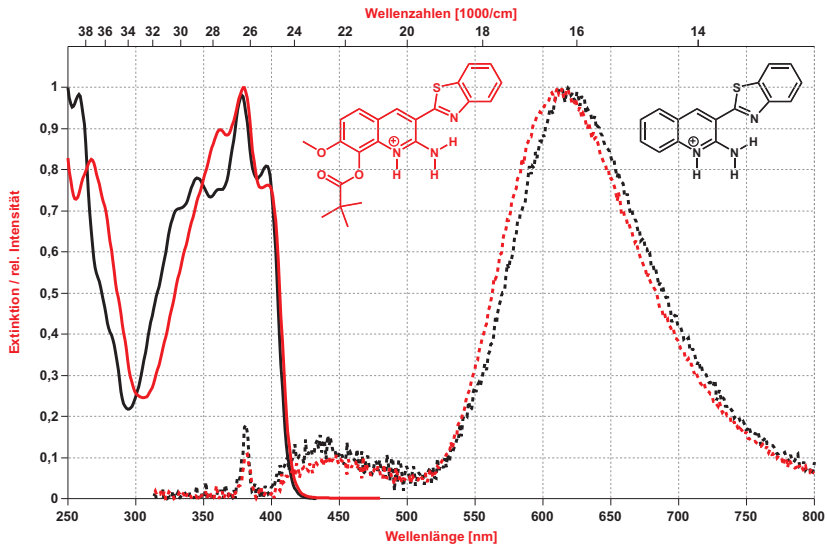


(4) 4-Methoxy-2-amino-3-pivaloyloxybenzaldehyd



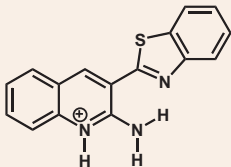
(4) 4-Methoxy-2-amino-3-pivaloyloxybenzaldehyd



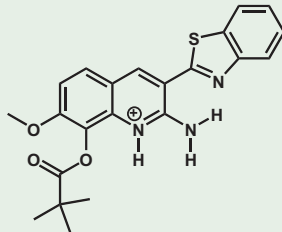
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 133 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 133 (H^+)

KA17 (H^+)



133 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

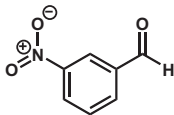
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 5 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,3 %

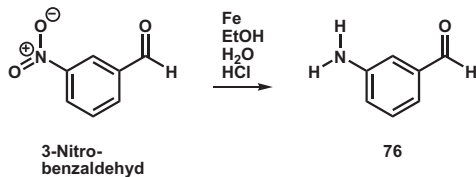
⇒ Anteil „Rot“: 4,7 %

(5) 5-Acetamino-2-aminobenzaldehyd

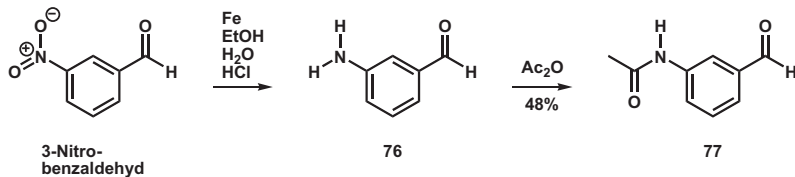


3-Nitro-
benzaldehyd

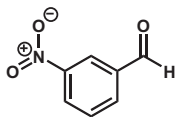
(5) 5-Acetamino-2-aminobenzaldehyd



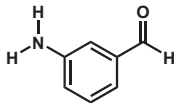
(5) 5-Acetamino-2-aminobenzaldehyd



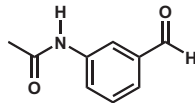
(5) 5-Acetamino-2-aminobenzaldehyd



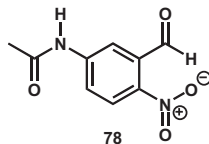
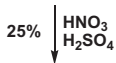
3-Nitro-
benzaldehyd



76

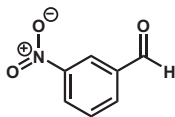


77

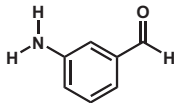


78

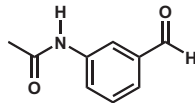
(5) 5-Acetamido-2-aminobenzaldehyd



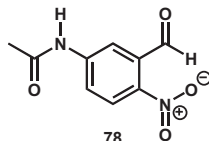
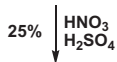
3-Nitro-
benzaldehyd



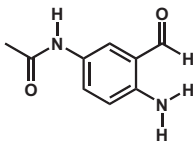
76



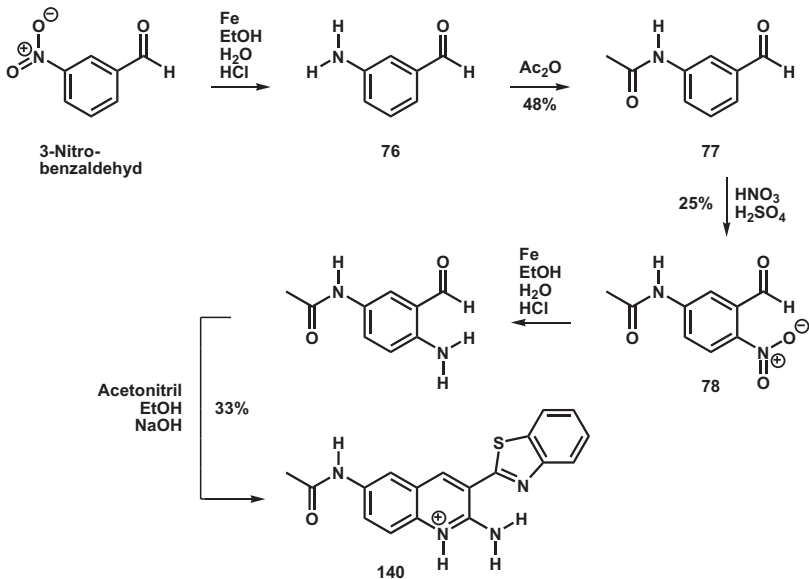
77

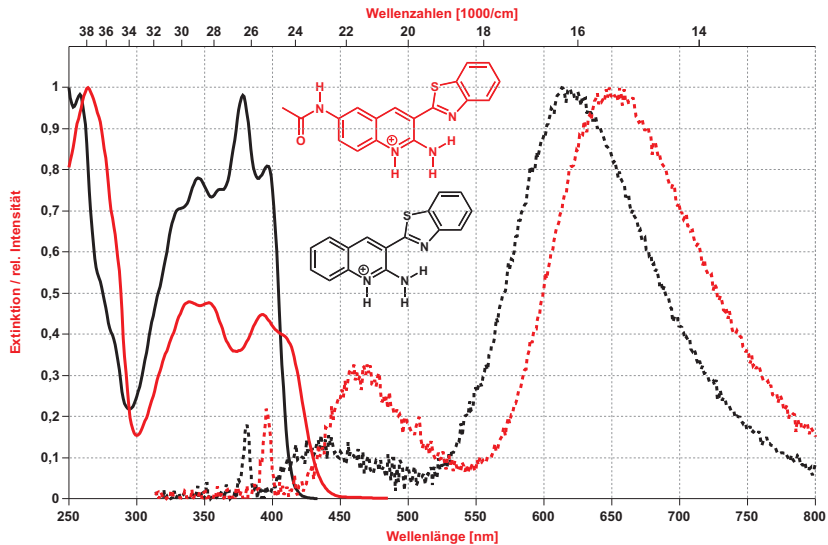


78



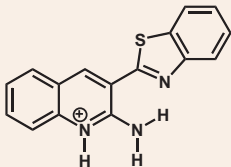
(5) 5-Acetamido-2-aminobenzaldehyd



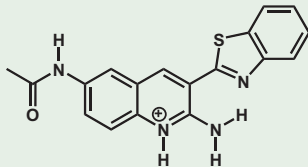
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 140 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 140 (H^+)

KA17 (H^+)



140 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

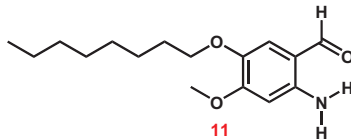
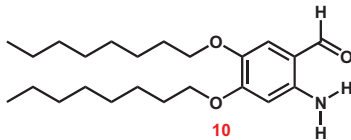
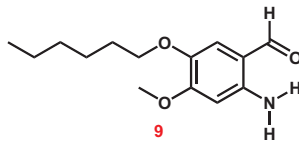
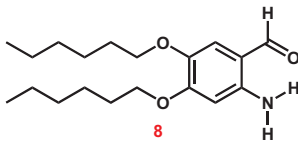
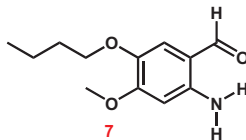
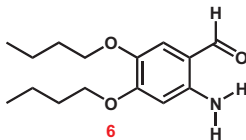
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 2 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,3 %

⇒ Anteil „Rot“: 1,7 %

Weitere 2-Aminobenzaldehyd-Derivate

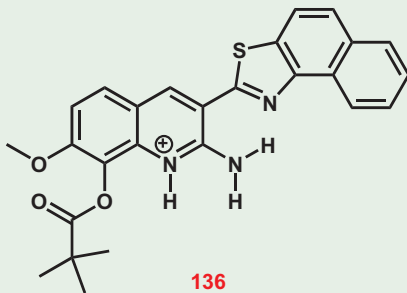


Zusammenfassung Synthese

H-Chelate

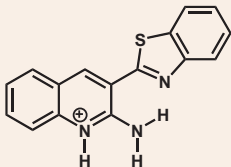
Dargestellt: 68 Verbindungen

Höchste erreichte FQ bei H-Chelat 136: 76,8 %



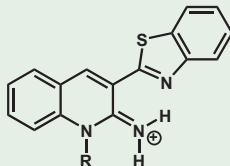
1-Alkylierung

H-Chelate



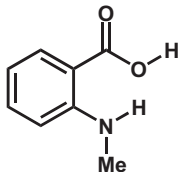
Duale Fluoreszenz nach
Protonierung

Blockade Protonierungsposition



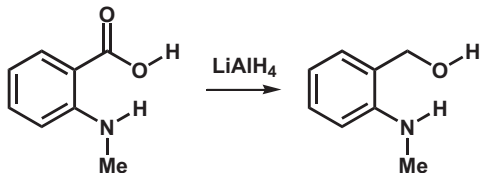
Auswirkung auf duale
Fluoreszenz?

Aus der Diss. Kammerer



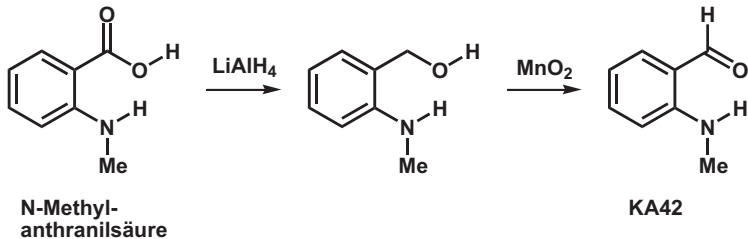
**N-Methyl-
anthranilsäure**

Aus der Diss. Kammerer

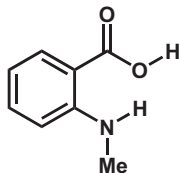
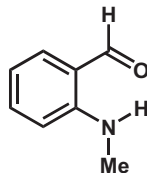
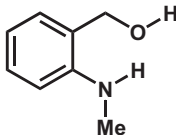


N-Methyl-
anthranilsäure

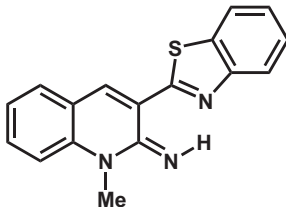
Aus der Diss. Kammerer



Aus der Diss. Kammerer

N-Methyl-
anthranilsäure

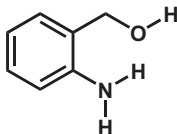
KA42



KA43

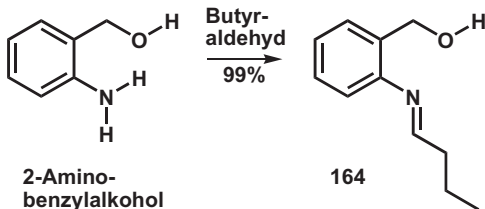
Acetonitril
EtOH
NaOH

Allgemeine Alkylierungsmethode

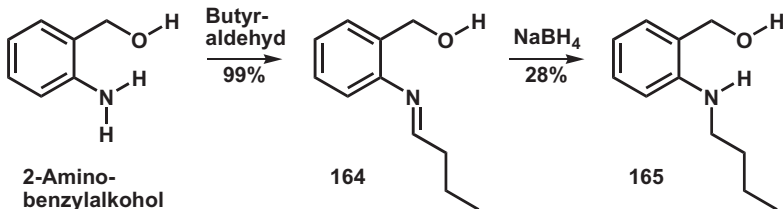


**2-Amino-
benzylalkohol**

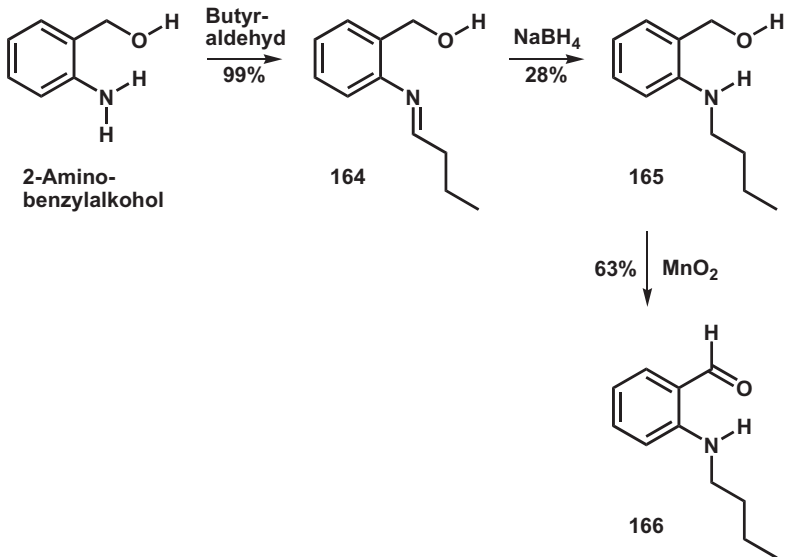
Allgemeine Alkylierungsmethode



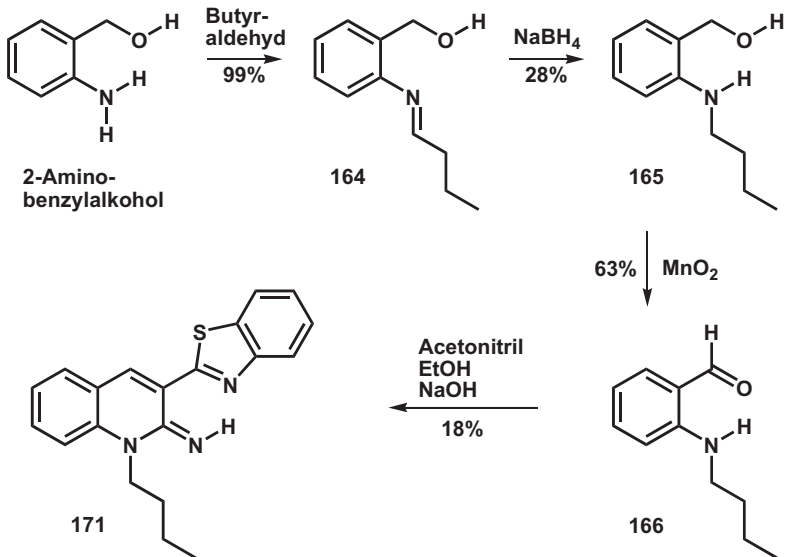
Allgemeine Alkylierungsmethode

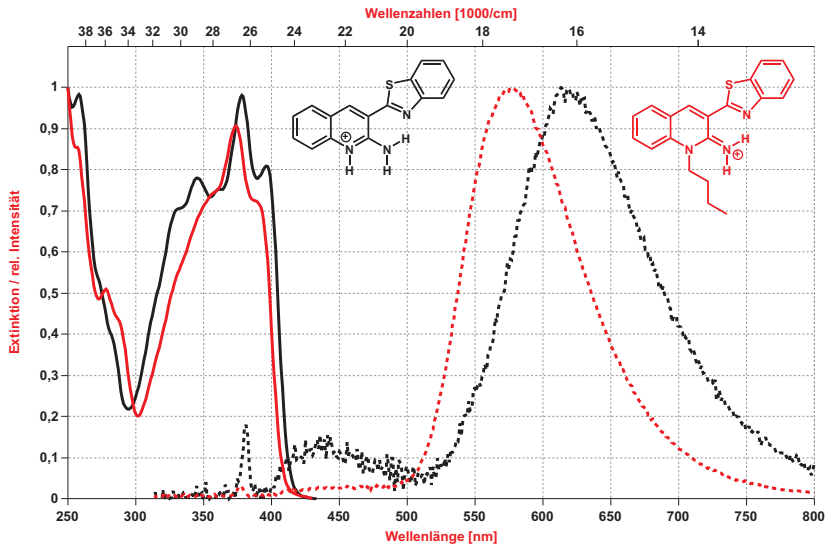


Allgemeine Alkylierungsmethode



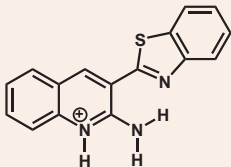
Allgemeine Alkylierungsmethode



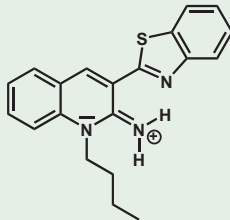
Abs/FI-Spektren KA17 (H^+) vs. 171 (H^+)

Spektroskopische Daten KA17 (H^+) vs. 171 (H^+)

KA17 (H^+)



171 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 3 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,2 %

⇒ Anteil „Rot“: 2,8 %

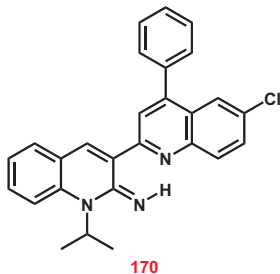
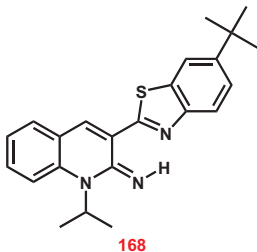
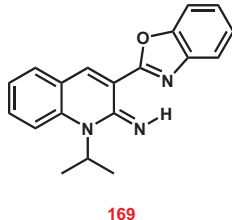
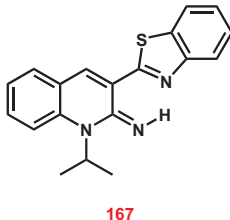
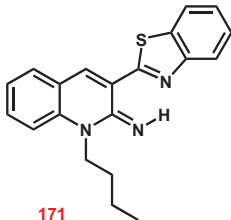
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 24 %

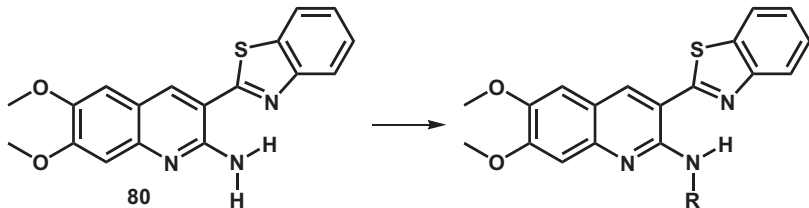
⇒ Anteil „Blau“: - %

⇒ Anteil „Rot“: 24 %

Zusammenfassung 1-Alkylierung: 5 H-Chelate dargestellt



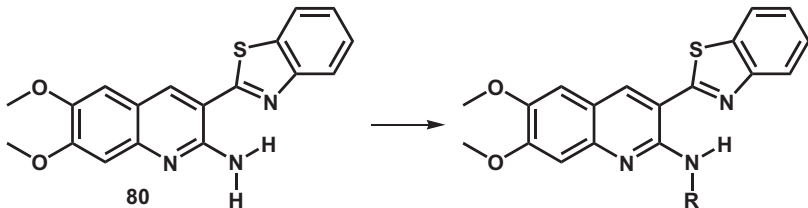
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



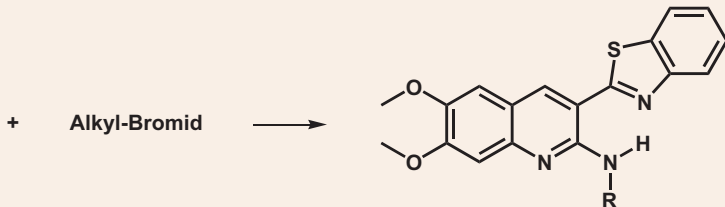
2-Amino-Gruppe zeigt Rotation

- Erschwerung der Rotation durch Alkylierung

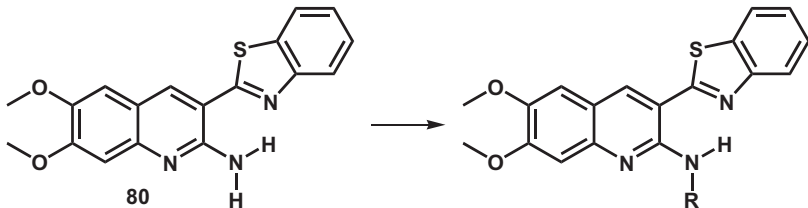
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



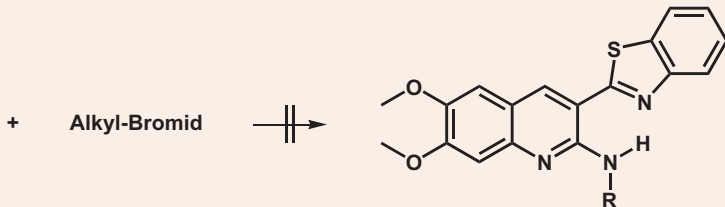
1.) Reaktion mit Alkyl-Bromiden



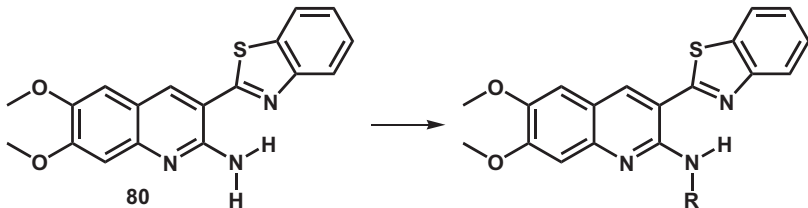
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



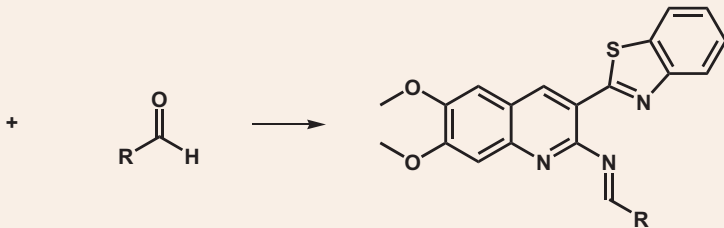
1.) Reaktion mit Alkyl-Bromiden $\Rightarrow$ keine Umsetzung



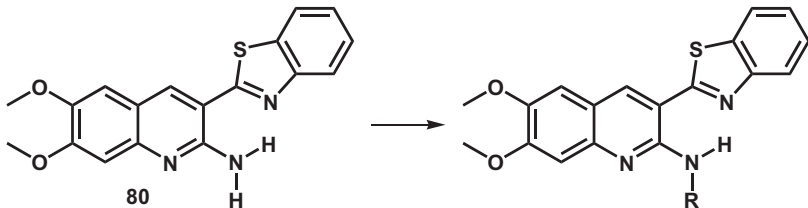
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



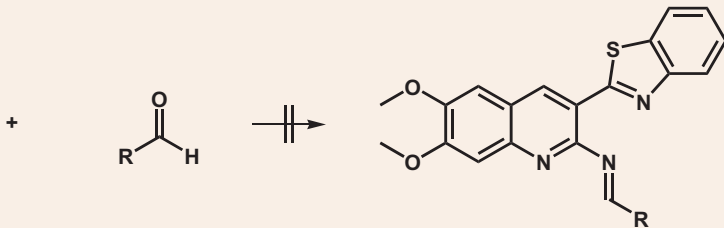
2.) Reaktion mit Alkyl-Aldehyden



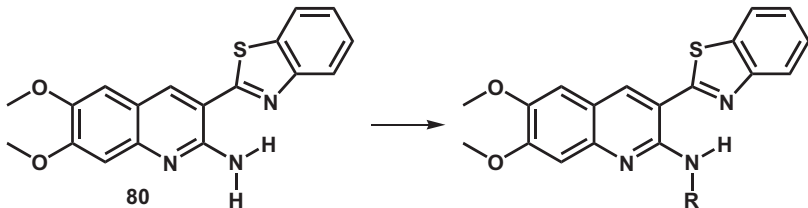
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



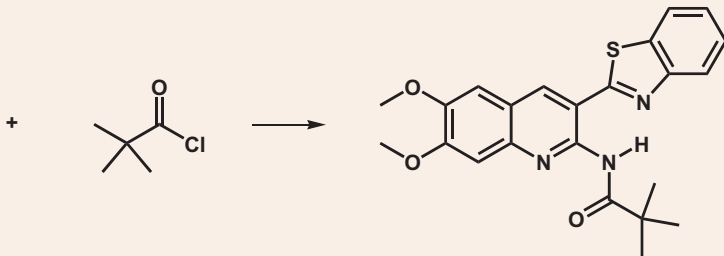
2.) Reaktion mit Alkyl-Aldehyden $\Rightarrow$ keine Umsetzung



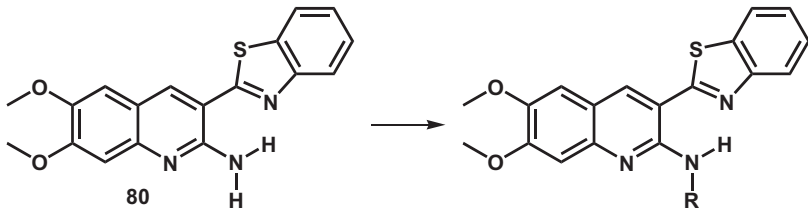
Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



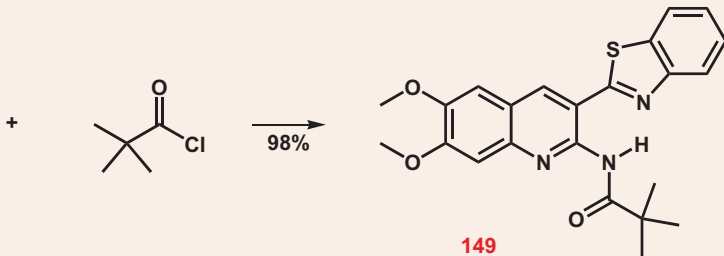
3.) Reaktion mit Säurechloriden

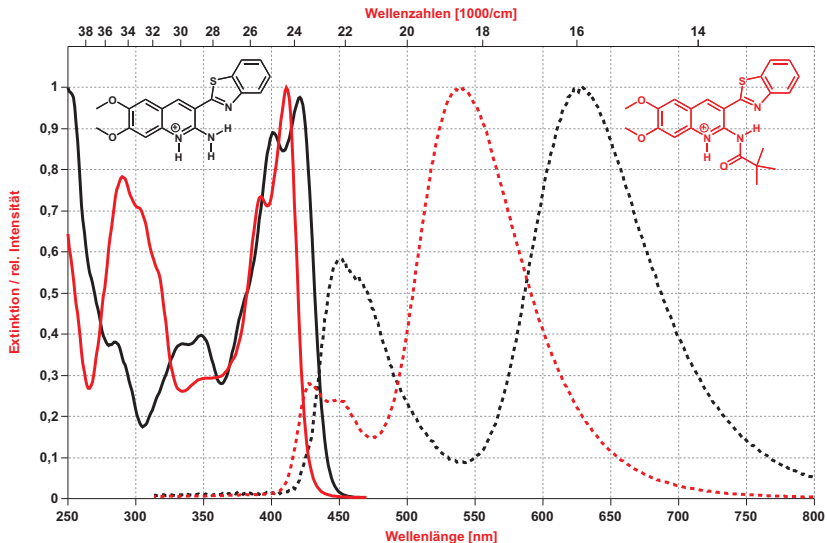


Alkylierung der 2-Amino-Gruppe



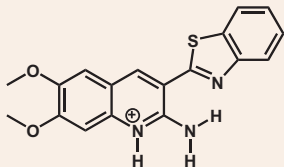
3.) Reaktion mit Säurechloriden $\Rightarrow$ „Quantitative“ Umsetzung



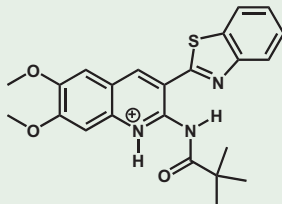
Abs/FI-Spektren 80 (H^+) vs. 149 (H^+)

Spektroskopische Daten 80 (H^+) vs. 149 (H^+)

80 (H^+)



149 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 21 %

⇒ Anteil „Blau“: 5 %

⇒ Anteil „Rot“: 16 %

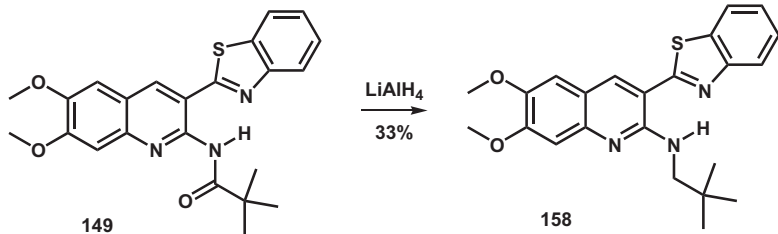
Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 60,5 %

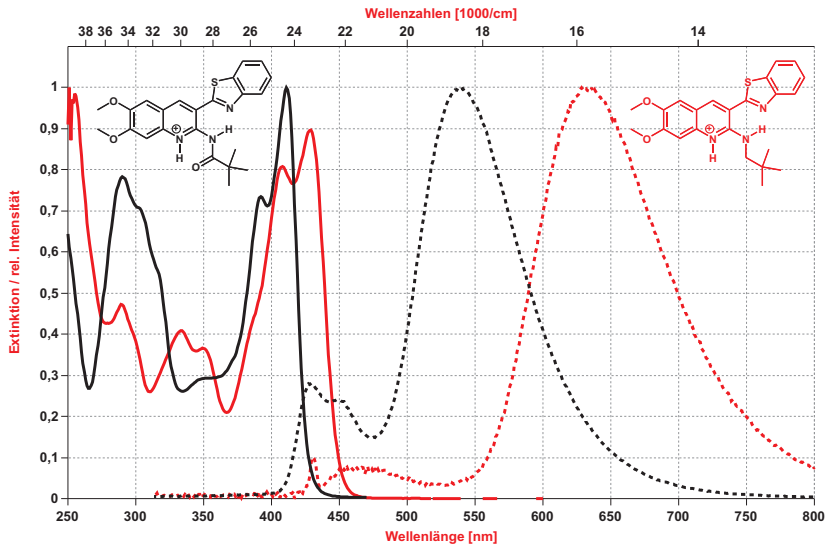
⇒ Anteil „Blau“: 7 %

⇒ Anteil „Rot“: 53,5 %

Alkylierung der 2-Amino-Gruppe

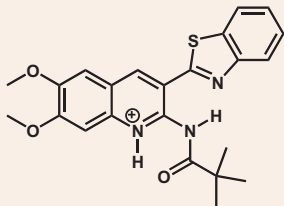


Abs/FI-Spektren 149 (H^+) vs. 158 (H^+)

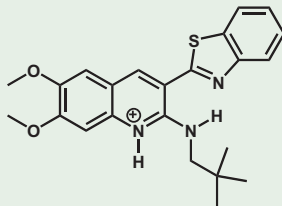


Spektroskopische Daten 149 (H^+) vs. 158 (H^+)

149 (H^+)



158 (H^+)



Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 60,5 %

⇒ Anteil „Blau“: 7 %

⇒ Anteil „Rot“: 53,5 %

Fluoreszenzquantenausbeute

Gesamt: 8 %

⇒ Anteil „Blau“: 0,5 %

⇒ Anteil „Rot“: 7,5 %

Zusammenfassung Alkylierung der 2-Amino-Gruppe

Acylierte H-Chelate

- Von 68 H-Chelaten wurden 11 acyliert

Alkylierte H-Chelate

- Von 11 acylierten H-Chelate wurden 2 alkyliert

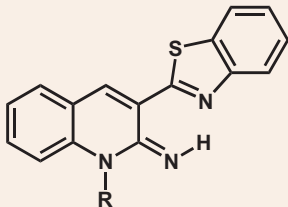
Zusammenfassung

H-Chelate

86 Verbindungen dargestellt

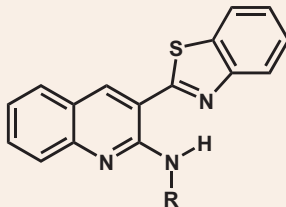
1-Alkylierung

Es konnte eine Methode entwickelt werden, um beliebige Alkylreste zu verknüpfen



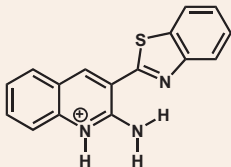
Alkylierung 2-Aminogruppe

Es konnte eine Methode entwickelt werden, um die 2-Aminogruppe zu alkylieren

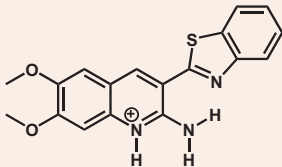


Zusammenfassung

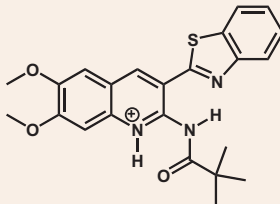
KA17 (H^+): FQ = 3%



80 (H^+): FQ = 21%



149 (H^+): FQ = 60,5%



Danksagungen

- Prof. Dr. E. Daltrozzo
⇒ Für die wissenschaftliche Betreuung
- Prof. Dr. G. Müller
⇒ Für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Prof. Dr. T. Exner
⇒ Für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission
- Peter Schneckenburger
⇒ Für die Durchführung ^1H -NMR-Experimente
- Meiner Arbeitsgruppe
⇒ Für die gute Arbeitsatmosphäre
- Meinen Praktikanten
⇒ Vor allem Hülya Dogan, Odin Keiper, Jörg Stumbaum, Steffen Lang und Florian Kessler.
- Allen meine Freunden
⇒ Für die gute Zeit