

Betin, O.I., Nurmuchametov, R.N.

INTRAMOLEKULARER PROTONENTRANSFER UND DIE SPEKTRAL-LUMINESZENZEIGENSCHAFTEN VON AROMATISCHEN VERBINDUNGEN MIT WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG

Deutsche Vollübersetzung aus:

Elektronno-kolebatel'nye spektry nekotorych aromatičeskich soedinenij. Smolensk, 2(1978), S. 37 - 44

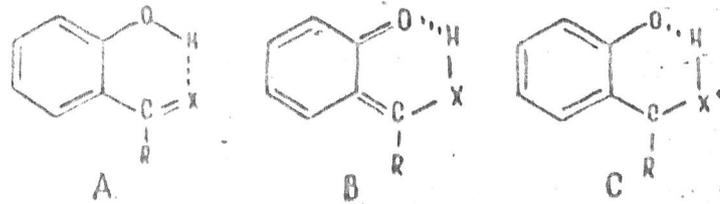
Russ.:

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ПРОТОНА  
И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Vnutrimolekuljarnyj perenos protona i spektral'no-  
ljuminescentnye svojstva aromatičeskich soedinenij  
s vodorodnoj svjaz'ju

Aromatische Verbindungen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung sind in der Regel lichtbeständiger als verwandte Verbindungen ohne Wasserstoffbrückenbindung. Oft zeichnen sie sich auch durch eigentümliche Eigenschaften aus, nämlich zu fluoreszieren mit anomal großer Stokes-Verschiebung, die Färbung unter Lichteinwirkung (Photochromie) oder unter Einwirkung eines Lösungsmittels (Solvatochromie) zu verändern. Aufgrund dieser optischen Eigenschaften werden sie sehr häufig als organische Luminophore, als Indikatoren, als photoempfindliche Elemente, als Stabilisatoren und dgl. benutzt. Alle diese Eigenschaften hängen damit zusammen, daß die genannten Verbindungen fähig sind, eine umgekehrte Reaktion des intramolekularen Protonentransfers im Grundzustand oder in den elektronisch angeregten Zuständen einzugehen.

Über die Tautomerstruktur, die sich durch den intramolekularen Protonentransfer aus der Form A bildet, gab es lange Zeit keine klaren Vorstellungen. Die meisten Verfasser nahmen an, diese Form stelle ein Tautomer mit chinoider Struktur dar, dem die Valenzstruktur B zugeschrieben wurde. Einige Wissenschaftler versuchten, die tautomere Form mit dem übertragenen Proton als Resonanz der Valenzstrukturen B und C zu beschreiben (chinoid und zwitterionisch).



Unlängst konnten wir begründen, warum die Vorstellung von einer chinoiden Struktur mit dem übertragenen Proton unhaltbar ist, und wir konnten ein neues Bild von der Tautomerie der aromatischen Verbindungen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung im Grundzustand und in den elektronisch angeregten Zuständen erzeugen: der intramolekulare Protonentransfer führt zur Bildung eines bipolaren Ions [1 - 4].

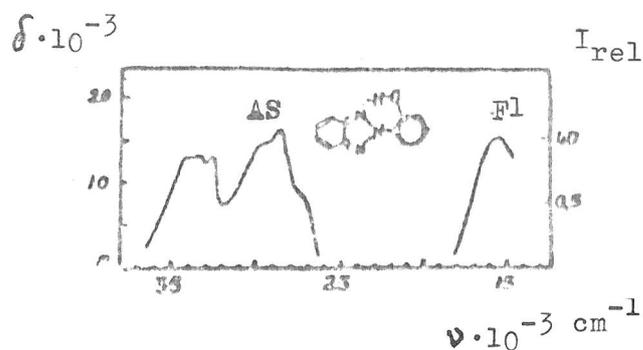
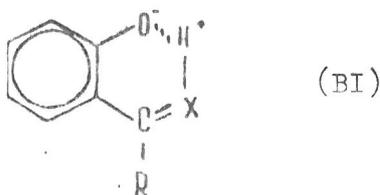


Abb. 1. Absorptionss (AS) und Fluoreszenzspektren (Fl) von 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl-)Benzotriazol in Isopeptan bei 77 K.

Die Unhaltbarkeit der Hypothese von der chinoiden Struktur mit dem übertragenen Proton kommt anschaulich zum Ausdruck am Beispiel von 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-Benzotriazol, dessen Ausgangsform chinoid ist. Die Lösung dieser Verbindung absorbiert nur im UV-Bereich des Spektrums und fluoresziert mit anomal großer Stokes-Verschiebung (Abb. 1). Letzteres beweist, daß auch in diesem Molekül der Protonentransfer im  $S_1$ -Zustand vonstattent geht.

Bei der Untersuchung der Struktur mit dem übertragenen Proton zogen wir in Betracht, daß die Reaktion des intramolekularen Protonentransfers im wesentlichen zwei protolytische Reaktionen einschließt: die protolytische Dissoziation und die Protonierung. Die Frage, welche Veränderungen das  $\pi$ -System des Moleküls infolge dieser oder jener Reaktion erfährt, scheint ziemlich klar zu sein. Die intermolekulare Photoübertragung des Protons erzeugt keinen Umbau des  $\pi$ -Systems der aromatischen Molekülkerne. Der Protonverlust der Elektronendonorguppe (ED) macht sie zu einem stärkeren Donor, verglichen mit dem aromatischen Kern, und die Protonierung führt zu einer Verstärkung der Elektronenakzeptoreigenschaft (EA) der Gruppe, die das Proton aufnimmt. Deshalb konnte gefolgert werden, daß der intramolekulare Protonentransfer zur Bildung eines bipolaren Ions (BI) führt:



Anzumerken ist, daß die Plus- und Minuszeichen nicht die wahre Verteilung der Ladungen wiedergeben, sondern nur formale Ladungen in der Valenzstruktur des BI sind. Die Verschiebung der Elektronenniveaus des Moleküls, die durch die Veränderung der ED- und EA-Eigenschaften der Substituenten hervorgerufen wird, kann durch die MO-Theorie über den Einfluß der Substituenten auf die Elektronenabsorptionsspektren aromatischer Verbindungen folgendermaßen erklärt werden. Der für den ED-Substituenten charakteristische Effekt der Energieverminderung des langwelligen Übergangs (verglichen mit dem entsprechenden Übergang des nichtsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs)

läßt sich dadurch erklären - wenn man von dieser Theorie ausgeht - , daß das Niveau des obersten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zunimmt, und der analoge Effekt, welcher durch den EA-Substituenten hervorgerufen wird, daß das Niveau des untersten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) abnimmt. Danach hängt die bathochrome Verschiebung der Spektren bei der Anionenbildung mit dem zunehmenden HOMO-Niveau zusammen, und die analoge Verschiebung bei der Protonierung mit dem abnehmenden LUMO-Niveau.

Bei den von uns untersuchten Verbindungen ist die Größe der Verschiebung des Fluoreszenzspektrums, das zu der Form mit dem übertragenen Proton gehört, annähernd gleich der Summe der Verschiebungen der Anionspektren und der protonierten Form der gleichen Verbindung, verglichen mit dem Absorptionsspektrum der Ausgangsform. Dies soll Abb. 2 illustrieren, in der die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der molekularen und ionischen Formen von 2-(2'-hydroxyphenyl)-Benzoxazol dargestellt sind.

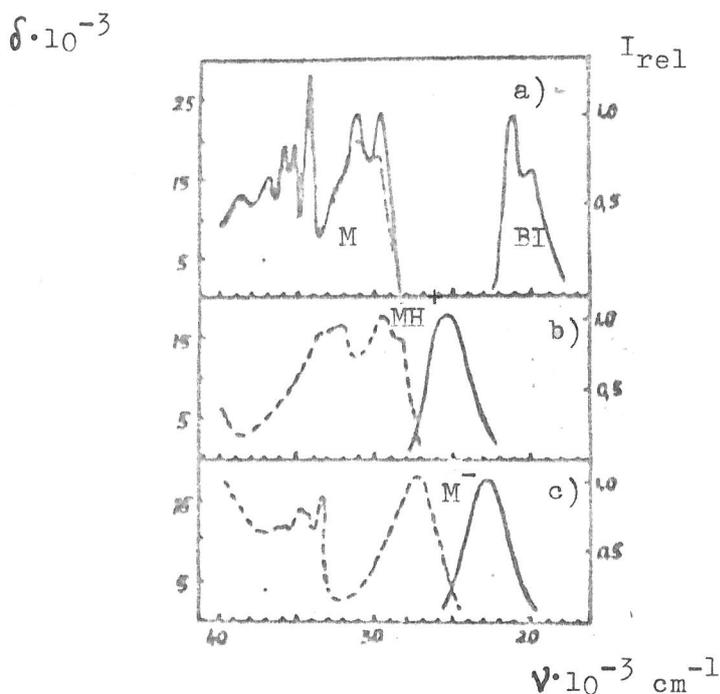


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Ausgangsform M, des bipolaren Ions  $^+BI$ , der anionischen Form  $M^-$  und der protonierten Form  $MH^+$  von 2-(2'-hydroxyphenyl-)Benzoxazol in den Lösungen: a) Isopeptan; b) 90%ige Schwefelsäure; c) Äthanol - konz. KOH. Durchgezogene Linie: bei 77 K; gestrichelte Linie: bei 20° C.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß die Schlußfolgerung richtig ist, die Form mit dem übertragenen Proton stelle ein bipolares Ion dar. Die charakteristischen Besonderheiten der Elektronenstruktur des bipolaren Ions sind: Beibehaltung des  $\pi$ -Systems der aromatischen Kerne, Verstärkung der Elektronendonoreigenschaft der Gruppe, die das Proton verliert, bei gleichzeitiger Verstärkung der Elektronenakzeptoreigenschaft derjenigen Gruppe, die das Proton anlagert.

Der intramolekulare Protonentransfer führt zur Annäherung der HOMO- und LUMO-Niveaus. Dies läßt sich durch den geringen Wert der Übergangsenergie des bipolaren Ions im Vergleich zur Energie des entsprechenden Übergangs des Moleküls in der Ausgangsform (A) erklären.

Die anomal große Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz hängt damit zusammen, daß im  $S_1$ -Zustand ein intramolekularer Protonentransfer und die Bildung eines elektronisch angeregten BI eintritt, zu dem auch die Fluoreszenz gehört. Das bipolare Ion ist im Elektronengrundzustand instabil und geht schnell in die Ausgangsform A über.

Unter bestimmten Bedingungen ist eine Stabilisierung des BI im Grundzustand jedoch möglich. In den Arbeiten [2, 3] wurde aufgezeigt, daß sich gerade die BI-Stabilisierung im Grundzustand durch die photo- und solvatochromatischen Eigenschaften der Arylazomethine und Arylazoverbindungen erklären läßt.

Schon in Arbeit [5] wurde ausgesagt, der primäre photochemische Schritt in der Anil-Photochromie sei der intramolekulare Protonentransfer im angeregten Zustand. Viele Wissenschaftler nahmen jedoch an, daß nach dem Protonentransfer ein Umbau des  $\pi$ -Systems des Moleküls eintrete, und schrieben der photoverfärbten Form eine chinoide Struktur zu. In diesem Zusammenhang wurden von uns die Spektraldaten analysiert, die sich auf die verfärbte Form der Photochromaniline bezieht. Abb. 3 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der ursprünglichen und photoverfärbten Salizylalanilinlösungen und das seine chinoide Form modellierenden 2-Phenylbenzotriazol, in denen keine Ähnlichkeit zu erwarten ist. Gleichzeitig ist das Fluoreszenzspektrum der verfärbten Form ähnlich dem Fluoreszenzspektrum des bipolaren Ions, das im  $S_1$ -Zustand entsteht.

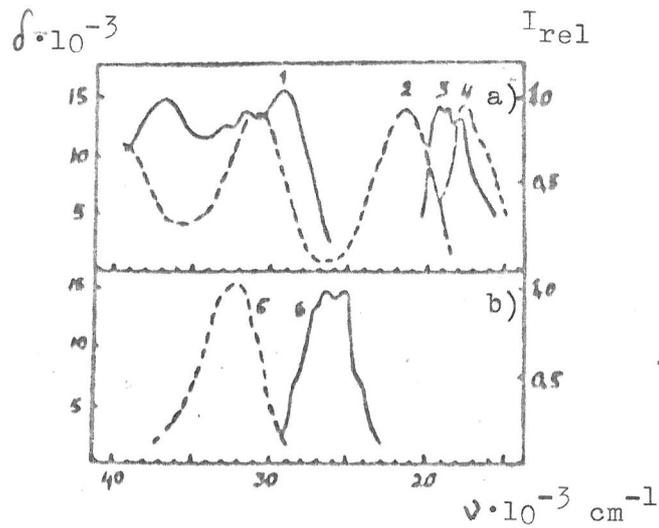
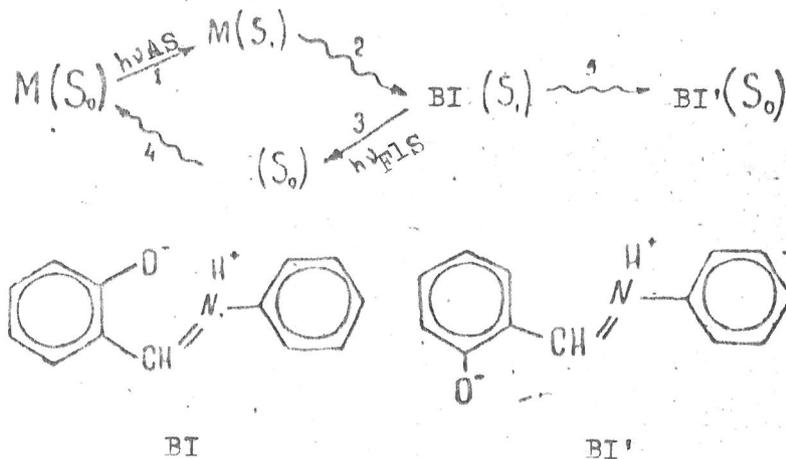


Abb. 3. Absorptions- (AS) und Fluoreszenzspektren (FLS) in Äthanollösungen (1, 2, 5, 6) und Oktanlösungen (3, 4): a) salizylalanilin; b) 2-Phenylbenzotriazol; 1, 2 AS bei 77 K bis (1) und nach 5 Stunden Bestrahlung (2) mit Licht  $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ; 3, 4 FLS bei 4,2 K bis zur Bestrahlung (3)  $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$  und nach 40 Bestrahlung (4) mit Licht  $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ; 5, 6 AS bei 20° C und FLS bei 77 K.

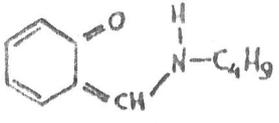
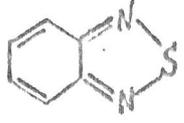
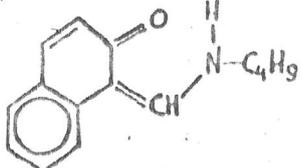
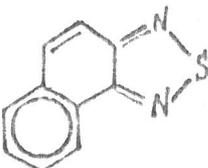
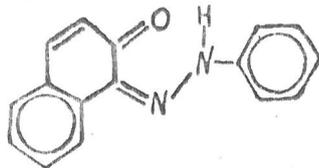
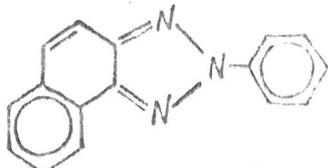
Auf dieser Grundlage kann man folgenden Mechanismus [2, 6] für die Photoverfärbung einer festen Salizylalanilin-Lösung annehmen. Aufgrund der Reaktion des Protonentransfers (2. Prozess), die im unteren angeregten Singulettzustand abläuft, bildet sich ein elektronisch angeregtes bipolares Ion (BI).



Die ursprüngliche Molekülkonfiguration der bipolaren Struktur des BI im Elektronengrundzustand ist instabil und geht in die Ausgangsform über (4. Prozeß). Ein Teil der Moleküle erfährt im  $S_1$ -Zustand bis zur Fluoreszenzemission eine Syn-Antiisomerisierung (5. Prozeß). Infolgedessen bildet sich die photoverfärbte Form BI', deren Rückbildung in die Ausgangsform in der festen Phase erschwert ist. Die Verfärbung der photobestrahlten Anilinlösung richtet sich nach der Stärke der sichtbaren Absorptionsbande und nach der Konzentration des angereicherten bipolaren Ions BI'.

Die solvatochromatischen Eigenschaften von aromatischen Azomethin- und Azoverbindungen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung sind auch geeignet zur Erklärung der Hypothese von der benzoid-chinoiden Tautomerie dieser Verbindungen. Die in polaren Lösungsmitteln beobachtete sichtbare Absorptionsbande wurde dem chinoiden Tautomer zugeschrieben. Um die Richtigkeit dieser Beziehung zu verifizieren, wählten wir solche Verbindungen aus, die das  $\pi$ -System der angenommenen chinoiden Tautomere modellieren. Es zeigte sich, daß die Modellverbindungen im sichtbaren Bereich des Spektrums nicht lichtabsorbierend sind und daß das Maximum ihrer langwelligen Absorptionsbande im UV-Bereich liegt (Tab. 1). Folglich kann der Übergang des Moleküls in die chinoid Form für die Verfärbungsbildung nicht verantwortlich sein.

T a b e l l e 1

Zugeschriebene chinoider struktur	Max. nm	Modell- verbindung	Max. nm
	395		306
	407		357
	490		336

Andererseits kann man sich leicht davon überzeugen, daß die zur verfärbten Form gehörigen Spektren gut übereinstimmen mit der Vorstellung von der bipolaren Struktur. Kennt man die Effekte der verschiedenen ED- und EA-Substituenten auf das spektrale Verhalten, kann man für das interessierende bipolare Ion die entsprechende Modellverbindung auswählen. Bei richtiger Wahl der Modellverbindung sind sich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des bipolaren Ions und der Modellverbindung äußerst ähnlich. Bekanntlich zeichnen sich die Amino- oder Alkylaminogruppe und die Anionenform der Hydroxygruppe (-O-) durch ein annähernd identisches ED-Vermögen bezüglich der aromatischen Molekülkerne aus. Das EA-Vermögen der protonierten Azomethingruppe ist etwas größer als bei der Carbonyl- oder Nitrogruppe.

Unter Berücksichtigung des Gesagten können o-Aminobenzaldehyde als Modell für die verfärbte Form der Salizylidenalkylamine dienen. Dies wird auch durch die Versuchsangaben bestätigt. Analoge Modelle können auch für andere solvatochromatische Verbindungen ausgewählt werden.

Die Ähnlichkeit der Spektraleigenschaften richtig gewählter Modellverbindungen und der entsprechenden solvatoverfärbten Formen der Azomethine und Azoverbindungen sind ein zusätzliches wichtiges Argument zugunsten dessen, daß die Interpretation der Solvatochromie dieser Verbindungen durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zum bipolaren Ion richtig ist.

In den Arbeiten [6, 7] wurde festgestellt, daß bei der Photoanregung von Molekülen mit einem Chelatring neben dem intramolekularen Protonentransfer auch Aufspaltungsvorgänge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung ablaufen. Diese Vorgänge besitzen umkehrbaren Charakter und spielen eine wichtige Rolle bei der strahlungslosen Desaktivierung der elektronisch angeregten Zustände. Ihre Effektivität hängt von der relativen Lage der Energieniveaus der unteren angeregten Zustände mit verschiedenartiger Orbitalnatur und Multiplett-aufspaltung ab.

L i t e r a t u r

1. O. I. Betin, P. N. Nurmuchametov, D. N. Šigorin, N. I. Černova.  
Докл. АН СССР, 227, 126, 1976.

Betin, O.I., Nurmuchametov, R.N., Šigorin, D.N., Černova, N.I.:  
Reakcija perenosa protona v vozbuždennom sostojanii i stoksovo  
smeščenie fluorescencii.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 227 (1976), Nr 1,  
S. 126 - 129.

Engl.: Proton transfer reaction in an excited state and the  
Stokes fluorescence shift.

In: Doklady physical chemistry. New York, 227 (1976), S. 212 - 215.

2. P. N. Nurmuchametov, O. I. Betin, D. N. Šigorin. Докл. АН СССР,  
230, 146, 1976.

Nurmuchametov, R.N., Betin, O.I., Šigorin, D.N.: Bipoljarnaja  
struktura okrašenoj formy foto- i sol'vatochromnyh azomethinov.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 230 (1976), Nr 1,  
S. 146 - 149.

Engl.: Zwitterionic structure of the colored form of photochromic  
and solvatochromic azomethines.

In: Doklady physical chemistry. New York, 230 (1976), S. 828 - 831.

3. P. N. Nurmuchametov, O. I. Betin, G. T. Chačaturova, D. N. Šigorin.  
Ж. прикл. спектр., 27, 464, 1977.

Nurmuchametov, R.N., Betin, O.I., Chačaturova, G.T., Šigorin, D.N.:  
Elektronnye spektry i tautomerija oksiazosoeđinenij.

In: Žurnal prikladnoj spektroskopii. Minsk, 27 (1977), Nr 3, S. 464  
bis 467.

Engl.: Electronic spectra and tautomerism of hydroxyazo compounds.

In: Journal of applied spectroscopy. New York, 27 (1977), Nr 3,  
S. 1156 - 1158.

4. O. I. Betin, P. N. Nurmuchametov, D. N. Šigorin, M. V. Loševa,  
N. I. Černova. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 533, 1978.

Betin, O.I., Nurmuchametov, R.N., Šigorin, D.N., Loševa, M.V.,  
Černova, N.I.: Perestrojka molekul v elektronno-vozbuždennom  
sostojanii i fluorescencija s anomal'no bol'sim stoksovim sdvigom.

In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Serija fizičeskaja. Moskva,  
42 (1978), S. 533 - 538.

Engl.: Rearrangement of molecules in an electronically excited  
state and fluorescence with an anomalously large Stokes shift.

In: Bulletin of the Academy of sciences of the USSR. Physical  
series. New York, 42 (1978), Nr 3, S. 73 - 76.

5. P. N. Nurmuchametov, Ju. I. Kozlov, D. N. Šigorin, V. A. Pučkov.  
Докл. АН СССР, 143, 1145, 1962; Ж. физ. химии, 37, 2432, 1963.

Nurmuchametov, R.N., Kozlov, Ju.I., Šigorin, D.N., Pučkov, V.A.:  
Spektry ljuminescencii azometinovyh soeđinenij.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. 143 (1962), Nr 5, S. 1145 - 1148.

Engl.: Luminescence spectra of methyleneimine compounds.

In: Doklady physical chemistry. New York, 143 (1962), S. 294 - 296.

Kozlov, Ju.I., Šigorin, D.N., Nurmuchametov, R.N., Pučkov, V.A.:  
Issledovanie fotoperenosa protona v kvaziaromatičeskom cikle s  
H-svjaz'ju.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 37 (1963), Nr 11, S. 2432  
bis 2444.

Engl.: Proton phototransfer in a quasiaromatic ring containig a hydrogen bond.

In: Russian journal of physical chemistry. London, 37 (1963), Nr 11, S. 1315 - 1321.

6. А. П. Симонов, Р. Н. Нурмухаметов, А. Л. Прохода. Докл. АН СССР, 230, 900, 1976.

Simonova, A.P., Nurmuchametov, R.N., Prochoda, A.L.: Obratimye fotochimičeskie reakcii i priroda fotochromii anilov.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 230 (1976), Nr 4, S. 900 - 903.

Engl.: Reversible photochemical reactions and the nature of the photochemistry of anils.

In: Doklady physical chemistry. New York, 230 (1976), S. 936 - 939.

7. Р. Н. Нурмухаметов, О. И. Бетин, Д. Н. Шигорин. Докл. АН СССР, 234, 1108, 1977.

Nurmuchametov, R.N., Betin, O.I., Šigorin, D.N.: Fotochimičeskie puti desaktivacii energii elektronogo vozbuždenija i mehanizm svetostabilizacii polimerov o-oksibenzofenonami.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 234 (1977), Nr 5, S. 1128 - 1131.

Engl.: Photochemical methods of deactivation of the energy of electron excitation and the mechanism of photostabilization of polymers by o-hydroxybenzophenones.

In: Doklady physical chemistry. New York, 234 (1977), S. 590 - 593.

---

Stuttgart, den 12. Oktober 1982

übersetzt von

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer