

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 116¹ ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZ VON ART UND STELLUNG DER SUBSTITUENTEN AM NAPHTHALINGERÜST

Leopold Horner^a; Hans-Wolfram Flemming^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Flemming, Hans-Wolfram(1985) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 116¹ ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZ VON ART UND STELLUNG DER SUBSTITUENTEN AM NAPHTHALINGERÜST', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 2, 161 — 167

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073443

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073443>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 116¹

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZ VON ART UND STELLUNG DER SUBSTITUENTEN AM NAPHTHALINGERÜST

LEOPOLD HORNER und HANS-WOLFRAM FLEMMING

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D 6500 Mainz*

(Received October 24, 1984)

Data for the UV-absorption and the fluorescence of 48 donor-acceptor substituted naphthaline derivatives are published. The dependence of the nature and the locus for fixation of the substituents is discussed.

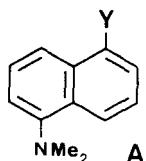
UV-Absorptions- und Fluoreszenzdaten von 48 Donor-Acceptor substituierten Naphthalinderivaten werden mitgeteilt. Ihre Abhängigkeit von der Natur der Substituenten und deren Verknüpfungsstelle wird besprochen.

Fluoreszierende Verbindungen mit chemoselektiven Ankergruppen gewinnen in der Analytik wegen ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit und Selektivität für bestimmte funktionelle Gruppen (OH, SH, NHR) eine steigende Bedeutung.¹⁻⁶ Über Beispiele ihres praktischen Einsatzes bei einigen Biopolymeren (Serinenzyme^{1,7,8} und Insulin⁹) haben wir bereits an anderer Stelle berichtet. In der vorliegenden Veröffentlichung geben wir eine Reihe von Spektraldaten für Absorption und Fluoreszenz bekannt mit dem Ziele, empirische Regeln über die im Titel genannten Abhängigkeiten abzuleiten. Die Synthese der 48 Modellverbindungen, denen alle das Naphthalingerüst gemeinsam ist, haben wir bereits beschrieben.⁵ Gleichermaßen gilt für die fluoreszierenden SH-selektiven Naphthalin-vinylsulfonverbindungen und die fluoreszierenden Acridinderivate mit chemoselektiven Ankergruppen.^{4,6} Leitmodell bei unseren Untersuchungen war das Dansylchlorid **1** [1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-sulfonsäurechlorid], das fluoresziert, sich aber durch eine nur geringe Chemoselективität auszeichnet.

Die Mehrzahl der hergestellten Naphthalinderivate zeigt das in den Abbildungen **1** und **2** dargestellte Absorptions- und Fluoreszenzverhalten.

In Abhängigkeit von der Art der Substituenten und ihrer Verknüpfungsart am Naphthalin haben wir die 48 von uns hergestellten Verbindungen in sieben Gruppen aufgeteilt.

1. Gruppe: 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phosphonsäure-(bzw. sulfonsäure)-derivate



A: Y = SO₂Cl **1**; SO₂-NHBu(n) **2**;
P(O)(OH)₂ **3**; P(O)(OEt)₂ **4**; P(O)(NHBu)₂ **5**

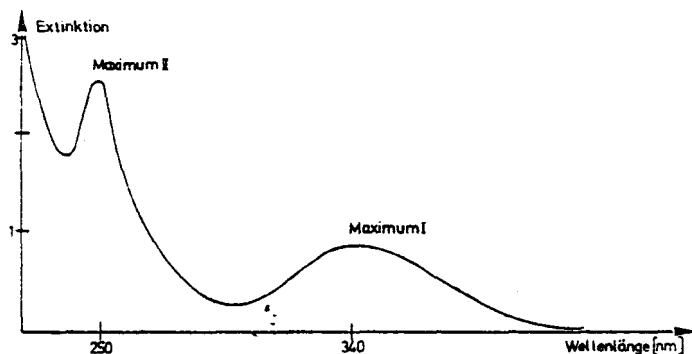


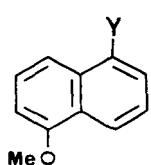
ABBILDUNG 1 Typisches Absorptionsspektrum der Naphthalinderivate Extinktion als Funktion der Wellenlänge (nm).



ABBILDUNG 2 Typisches Fluoreszenzspektrum der Naphthalinderivate Relative Fluoreszenzintensität I_{Rel} als Funktion der Wellenlänge (nm); Lösungsmittel: Isopropanol; Spaltbreite des Anregungsmonochromators: 2 nm; Spaltbreite des Emissionsmonochromators: 2 nm.

2. Gruppe: 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phosphinsäurederivate A: Y = MeP(O)OH **6**; MeP(O)OEt **7**; MeP(O)F **8**; PhP(O)OH **9**; PhP(O)OEt **10**; PhP(O)F **11**; PhP(O)NHBu(n) **12**; PhP(O)OBu(n) **13**; PhP(O)OC₆H₄NO₂(p) **14**; PhP(O)-OCH₂CH(NH₂)CO₂H **15**

3. Gruppe: 1-(5-Methoxynaphthalin)phosphonsäurederivate



B: Y = P(O)(OEt)₂ **16**; P(O)(OEt)OH **17**;
P(O)(OEt)Cl **18**; P(O)(OEt)F **19**;
P(O)(OEt)NHBu **20**

B

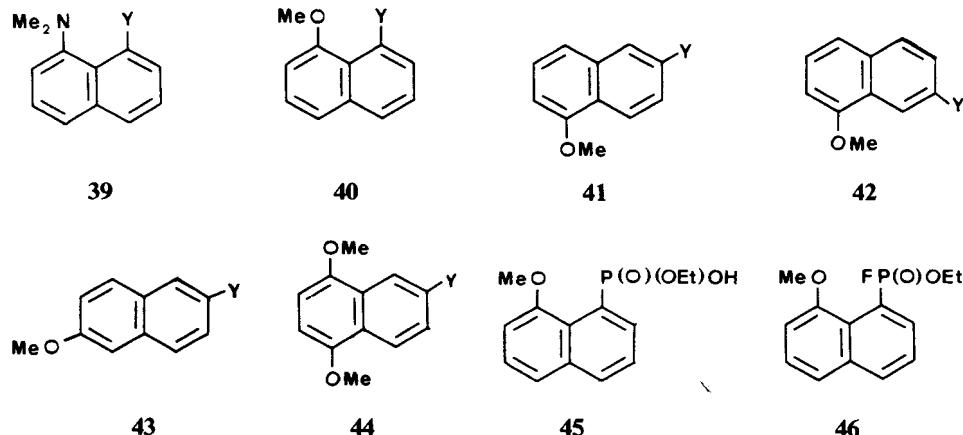
4. Gruppe: 1-(5-Methoxynaphthalin)-phosphinsäurederivate B: Y = MeP(O)OH **21**; MeP(O)OEt **22**; MeP(O)F **23**; MeP(O)OC₆H₄NO₂(p) **24**; MeP(O)NHBu(n) **25**; PhP(O)OH **26**; PhP(O)OEt **27**; PhP(O)F **28**

5. Gruppe: 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phosphorverbindungen (A: Y = P(O)R¹R²) Y = PMe₃]Br⁻ 29; PPh₃]Br⁻ 30; PPh₂(CH₂Ph)]Br⁻ 31; PPh₂ 32; SiMe₂(OMe) 33

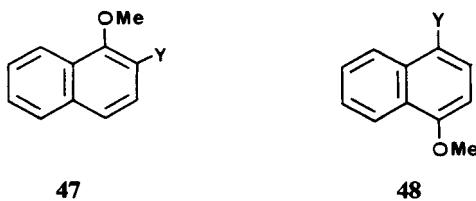
6. Gruppe: Naphthalinderivate mit anderen Substituenten in 1-5-Stellung als in A und B (C: R ≠ NMe₂, OMe)

	R	Y
	SMe	P(O)(OEt) ₂ 34
C	+ PMe ₂ CH ₂ Ph]Br ⁻	CO ₂ Et 35
	+ PPh ₂ (CH ₂ Ph)]Br ⁻	CO ₂ Et 36
	PMe ₂	CO ₂ Et 37
	PPh ₂	CO ₂ Et 38

7. Gruppe: Naphthalinderivate mit Donator- und Acceptorgruppen in anderen als den 1,5-Positionen a) in verschiedenen Ringen (Y = P(O)(OEt)₂)



(b) im gleichen Ring (Y = P(O)(OEt)₂)



Für die Gruppen 1 bis 7 haben die im Kopf der Tabelle angegebenen Symbole folgende Bedeutung: λ_1 = Absorptionsmaximum I (nm); ϵ_1 = mol. Extinktionskoeffizient (l/mol cm) in λ_1 ; λ_2 = Absorptionsmaximum II (nm); ϵ_2 = mol. Extinktionskoeffizient (l/mol cm) in λ_2 ; λ_A = Anregungsmaximum der Fluoreszenz (nm); λ_E = Emissionsmaximum der Fluoreszenz (nm); I_{Rel} = Relative Flu-

TABELLE I

Gruppe 1 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)phosphonsäure (bzw. sulfonsäure-derivate)

	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_A	λ_E	I_{Rel}	Fluors. Farbe
1	367	3745	264	13 500	355	525	0.03	grün
2	338	4850	252	15 100	350	500	0.75	grün
3	323	3650	244	13 100	337	465	0.58	blau-grün
4	338	4400	250	13 400	348	486	1	grün
5	328	5800	249	14 800	340	472	1	grün-blau
2. Gruppe: 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phosphinsäurederivate								
6	328	3800	250	11 600	348	465	0.56	blau
7	334	4400	251	13 200	350	478	1	grün
8	336	4100	254	12 600	340	506	0.68	gelb
9	328	3800	250	11 600	348	465	0.55	blau
10	336	4600	254	14 600	349	487	0.96	grün
11	334	4500	250	13 800	340	520	0.66	gelb
12	333	5400	252	15 400	348	480	1	grün-blau
13	337	4600	254	14 600	350	487	0.96	grün
14	—	—	263	27 700	—	—	—	keine
15	334	4700	258	14 500	345	488	0.98	grün
3. Gruppe: 1-(5-Methoxynaphthalin)phosphonsäurederivate								
16	298	9200	218	27 500	332	396	2	blau
17	298	9100	216	24 300	330	386	0.7	blau
18	296	8300	214	21 000	330	380	0.2	blau
19	296	8900	219	26 000	340	410	0.54	blau
20	300	10 000	226	28 800	330	397	2	blau
4. Gruppe: 1-(5-Methoxynaphthalin)-phosphinsäurederivate								
21	299	7300	216	26 400	333	388	0.8	blau
22	299	9000	220	28 000	335	390	1.9	blau
23	295	9000	218	26 500	333	410	0.5	blau
24	289	12 200	—	—	—	—	—	keine
25	280	9800	218	28 900	338	382	1.9	blau
26	298	7400	217	26 800	335	386	0.9	blau
27	296	8900	218	27 000	330	396	1.9	blau
28	298	9400	216	26 000	336	408	1.3	blau
5. Gruppe: 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phosphorverbindungen (A: Y ≠ P(O)R ¹ R ²)								
29	365	4840	263	16 700	390	530	0.6	grün-gelb
30	364	4980	260	17 000	400	550	0.55	gelb
31	366	4900	262	16 600	380	540	0.57	gelb
32	330	6100	—	—	370	453	0.18	blau
33	316	5520	244	14 680	340	443	1.2	blau
6. Gruppe: Naphthalinderivate mit unterschiedlichem Substituenten in 1,5-Stellung								
34	300	9800	222	28 500	340	422	2.1	blau
35	—	—	298	10 800	—	—	0	keine
36	—	—	300	10 300	—	—	0	keine
37	—	—	257	5080	324	373	0.03	blau
38	—	—	250	15 200	324	373	0.03	grün-blau
7. Gruppe: Naphthalinderivate mit Donator- und Acceptorgruppen in anderen als den 1,5-Positionen (a) in verschiedenen (b) im gleichen Ring								
39	340	4500	254	14 000	348	490	0.1	gelb-grün
40	298	9300	219	27 500	335	398	2	blau
41	292	9000	215	28 300	334	360	2	blau
42	292	9100	216	29 000	335	372	2.1	blau
43	—	—	236	7850	301	352	0.2	blau
44	300	16 000	224	27 500	348	430	2.2	blau
45	294	6460	240	33 590	340	386	2.1	blau
46	305	5540	244	33 300	336	410	1.4	blau
47	—	—	210	29 000	—	—	0	keine
48	—	—	212	28 500	—	—	0	keine

oreszenzintensität mit der Verbindung **4** als Standard (= 1). Konz.: 10^{-4} mol/l in Isopropanol.

Kommentare zu den in den Verbindungsgruppen 1 bis 7 aufgeteilten Verbindungen

Zur Gruppe 1 und 2

Die Lage der Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 der Phosphon- und Phosphinsäurederivate unterscheiden sich nur wenig voneinander. Bei den Fluoriden **8** und **11** liegen die Fluoreszenzmaxima längerwellig als bei den entsprechenden Estern und Amiden bei gleichzeitig verringelter Fluoreszenzintensität. Bei den Zielverbindungen, den Estern und Amiden, liegt die Fluoreszenzintensität relativ hoch.

Zur Gruppe 3 und 4

Bei den 5-Methoxyphosphon- und phosphinsäurederivaten sind im Vergleich zu den entsprechenden Dimethylaminoderivaten alle λ_1 -, λ_2 und λ_E -Werte zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Intensitätsmaxima I_{Rel} liegen aber bei den Estern und Amiden etwa doppelt so hoch wie bei den analogen Dimethylaminoderivaten. Wiederum sind die I_{Rel} -Werte bei den Fluoriden **19** und **23** besonders niedrig.

Zur Gruppe 5

Die λ_1 -, λ_2 - und λ_E -Werte zeigen eine relativ große Ähnlichkeit zu den Werten der Verbindungsgruppen 1 und 2 bei im allgemeinen verkleinerten I_{Rel} -Werten.

Zur Gruppe 6

Nur die Verbindung **34** zeigt eine große Ähnlichkeit zu den Methoxyverbindungen in den Verbindungsgruppen 3 und 4. Verbindungen mit der Carboxyethylgruppe in 1-Stellung und einer tertiären Phosphinogruppe in 5-Stellung fluoreszieren nur schwach und zeigen ein unterschiedliches Absorptionsverhalten.

Zur Gruppe 7

Die λ - und I_{Rel} -Werte für die Kombinationen von OCH_3 und $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ mit variablen Substitutionsorten sind ähnlich wie für die Verbindungen der Gruppen 3 und 4 mit OCH_3 in 5- und der Phosphorylgruppe in 1-Stellung, solange sich die Substituenten nicht im gleichen Ring befinden.

DISKUSSION

Bei der zusammenfassenden Diskussion wird unterschieden

- (a) zwischen Elektronendonatoren (z.B. NMe_2 , OMe und SMe) und
- (b) den Elektronenacceptoren SO_2X , $\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$, Me_2SiOMe und CO_2R .

Für den Zusammenhang zwischen Art und Verknüpfungsstelle der Substituenten am Naphthalingerüst zeichnen sich folgende Regeln ab:

1. Fluoreszenz wird beobachtet, wenn Elektronendonatoren und Elektronenacceptoren nicht im gleichen Ring gebunden sind.

2. Intensität und Lage des Fluoreszenzmaximums sind abhängig von der Art des Donatorsubstituenten. Bei den Methoxynaphthalinderivaten liegt das Fluoreszenzmaximum um 400 nm, bei den Dimethylaminoverbindungen bei ca. 500 nm. Die Fluoreszenzintensität ist jedoch bei den Methoxyverbindungen doppelt so groß wie bei den Dimethylaminoverbindungen, deren Fluoreszenz allerdings besser vom menschlichen Auge wahrgenommen wird.

3. Für das Auftreten der Fluoreszenz ist die Anregung im längerwelligen Absorptionsbereich 350 nm (NMe_2) und 300 nm (OMe) verantwortlich. Nicht oder nur schwach fluoreszierende Verbindungen absorbieren in diesem Bereich nicht.

4. In Übereinstimmung mit bereits vorliegenden Beobachtungen¹⁰ wird die Fluoreszenz durch Einführung einer Nitroarylgruppe gelöscht. Die Fluoreszenz stellt sich jedoch wieder ein nach einer nukleophilen Verdängung des Nitrophenolats, z.B. aus den Verbindungen **14** und **24**. Diese Eigenschaft hat sich als nützlich für Reaktionsstudien im aktiven Zentrum von Esterasen erwiesen.¹¹

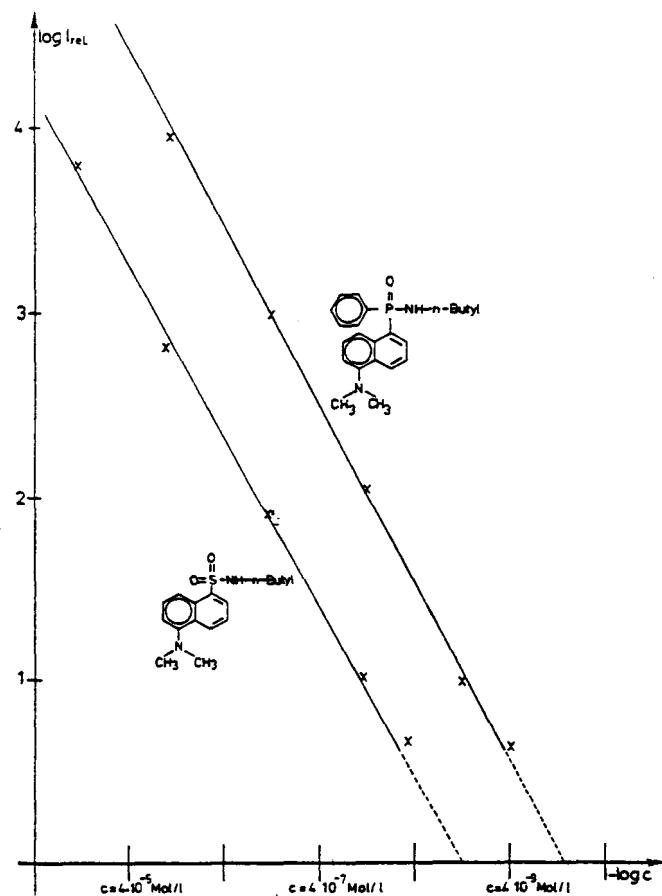


ABBILDUNG 3 Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität am Beispiel des Dansyl-*n*-butylamids **2** und des 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)-phenylphosphinsäure-*n*-butylamids **12**.

5. Wie bekannt, nimmt die Fluoreszenzausbeute in der Reihe F, Cl, Br, J ab (Schwerioneneffekt). Diese Regel gilt auch für die Verbindungen **18** und **19**.

6. Variation der Substituenten im Esterteil der Phosphorderivate beeinflussen die Fluoreszenz nur unwesentlich.

*Vergleichende Bestimmung der Fluoreszenzintensität der Amide **2** und **12***

In Abhängigkeit von der Konzentration wurde die Fluoreszenzausbeute des Dansyl-*n*-butylamids **2** und von 1-(5-Dimethylaminonaphthalin)phenylphosphinsäure-*n*-butylamid **12** bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3. Die Phosphylverbindung **12** fluoresziert stärker als die analoge Dansylverbindung. Die Erfassungsgrenze für die Dansylverbindung **2** liegt bei ca. 10^{-8} mol/l, für die Phosphylverbindung **12** bei 10^{-9} mol/l.

EXPERIMENTELLES

Folgende Geräte wurden verwendet: Für die UV-Spektren: Beckman DB-GT. Für die Fluoreszenzspektren: Hitachi-Perkin-Elmer MPF-2A. Alle Spektren wurden energiekorrigiert aufgenommen. Die Synthese der 48 Modellverbindungen haben wir bereits beschrieben.⁵

DANK

Der Fraunhofer Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. 115. Mitteilung, L. Horner und W. Hallenbach, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 301 (1984).
2. L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 157 (1981); **12**, 295 (1982).
3. L. Horner, R. Gehring und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 349 (1981).
4. L. Horner und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 1 (1983).
5. L. Horner und H.-W. Flemming, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 345 (1984).
6. L. Horner und W. Hallenbach, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 173 (1984).
7. L. Horner und H.-W. Flemming, *Liebigs Ann. Chem.*, z.Z. im Druck.
8. L. Horner und W. Hallenbach, *Liebigs Ann. Chem.*, z.Z. im Druck.
9. L. Horner und H. Lindel, *Liebigs Ann. Chem.* z.Z. im Druck.
10. E. L. Wehry und L. B. Rogers in Guiltbault, *Fluorescence*, Marcel Dekker Inc. New York 1967.
11. Dissertation H.-W. Flemming, Mainz 1983.