

EPR- UND EMISSIONSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHINOXALINEN UND s-TRIAZOLO-[4,3-a]CHINOXALINEN

R. STÖSSER,* M. SIEGMUND und G. WESTPHAL

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-108 Berlin, Bunsenstrasse 1, DDR

(Received in Germany 20 February 1978; Received in the UK for publication 31 March 1978)

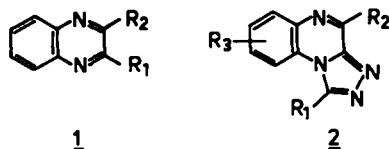
Zusammenfassung—An elektronisch angeregten Zuständen von Chinoxalinen und s-Triazolo[4,3-a]chinoxalinen wurden EPR-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzuntersuchungen durchgeführt. Die Nullfeldparameter D^* und die Emissionsmaxima der untersuchten Verbindungen werden angegeben sowie deren Emissionsverhalten diskutiert. Anhand vereinfachter Termschemata und Analogiebetrachtungen wird der Einfluss von Substitution und Anellierungsgrad auf Relaxationsprozesse nach optischer Anregung sowie auf die elektronischen Wechselwirkungen in den energetisch niedrigsten Triplettzuständen der Verbindungen erläutert.

Abstract—The electronic excited states of quinoxalines and s-triazolo[4,3-a]quinoxalines have been investigated by EPR and emission spectroscopy. The zero-field parameters D^* and the maxima of emission of the studied substances are stated and their emission behaviour is discussed. On the basis of simplified term schemes and by the aid of analogue considerations a discussion is given of the influence of substitution and the rate of condensation on relaxation processes after optically excitation and on the electronic interactions in the lowest triplet states.

Für die Untersuchung der Nullfeldaufspaltung sowie der energetischen und Relaxationsverhältnisse besitzen einige Verbindungsklassen Modellcharakter. Dazu sind bezüglich der organischen Verbindungen Aromaten, Heteroaromaten und ein Teil der entsprechenden Derivate zu zählen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, der Frage nachzugehen, welchen Einfluss das Pyrazinringsystem¹ auf den angeregten Zustand von substituierten Aromaten, speziell in den Chinoxalinen hat. Es sei bemerkt, dass Chinoxalin und 2,3-Dichlorchinoxalin für optische Pump- und Doppelresonanzexperimente von Bedeutung sind.^{2,3}

Die Analyse derartiger Experimente in bezug auf die Be- und Entvölkerung von Triplettzustand zeigt, dass aus diesen Prozessen auch Rückschlüsse auf die Lage und Symmetrie weiterer angeregter Zustände möglich sind.

Die in dieser Arbeit untersuchten Chinoxaline 1 und s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline 2 sind zunächst wegen ihrer potentiellen virostatischen Wirksamkeit von Interesse.^{4,5} Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von EPR- und emissionspektroskopischen Ergebnissen Informationen über die elektronische Struktur und die Lumineszenzprozesse elektronisch angeregter Chinoxalinderivate zu gewinnen. Es bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, Zusammenhänge zwischen biologischer Wirkung dieser Stoffklasse und den hier zu diskutierenden spektroskopischen Daten aufzufinden.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Moleküle mit einem tiefsten n, π^* -Singulettanregungszustand zeigen gewöhnlich eine sehr schwache Fluoreszenz und ausgeprägte Phosphoreszenz. Bei Azaaromaten ist weiterhin der effektivste ISC-Prozess vom S_1 -Zustand in den Triplettzustand derjenige, bei dem die Spinumkehr mit einem Wechsel des Orbitaltyps verbunden ist.^{6,7}

In Abb. 1 wird schematisch ein Vergleich der energetischen Lage und Symmetrie der elektronisch angeregten Zustände von Naphthalin, Chinoxalin, 2,3-Dichlorchinoxalin und 2-(2'-Furyl)chinoxalin angegeben. Auf der Basis dieser Termschemata kann qualitativ das Lumineszenzverhalten dieser Verbindungsreihe erklärt werden.

Nach Abb. 1 ist der unterste Triplettzustand des Chinoxalins (1a) (vgl. Spalte 1 in Tabelle 1) vom π, π^* -Typ und der S_1 -Zustand im Unterschied zum Naphthalin vom n, π^* -Typ. Unter Berücksichtigung der Lage und Symmetrie der Triplettzustände und der ISC-Auswahlregeln für N-Heterozyklen ist somit für 1a nur eine sehr geringe Fluoreszenz und eine ausgeprägte Phosphoreszenz zu erwarten, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen steht.⁸ Durch das Halogen in 2- und 3-Position des Chinoxalins tritt eine kurzwellige Verschiebung des $^1B_1(n, \pi^*)$ -Zustandes und eine langwellige Verschiebung des $^1A_1(\pi, \pi^*)$ -Zustandes auf.⁹ Damit ergibt sich die in Abb. 1 gezeigte Reihenfolge der Terme für das 2,3-Dichlorchinoxalin (1d). Der energetisch tiefste Singulettanregungszustand von 1d besitzt demzufolge π, π^* -Charakter.

Auf dieser Basis lassen sich zwei experimentelle Befunde deuten: Erstens die relative Intensität der Fluoreszenz von 1d aus dem $S_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand, da für diesen Zustand die Strahlungsübergangswahrscheinlichkeit grösser als für einen entsprechenden $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand ist, und zweitens ein im Vergleich zu 1a veränderter ISC-Prozess.

Aufgrund der ISC-Auswahlregeln für N-Heteroaromaten^{6,8}

$$S(n, \pi^*) \longleftrightarrow T(\pi, \pi^*) \text{ bzw. } S(\pi, \pi^*) \longleftrightarrow T(n, \pi^*)$$

und

$$S(\pi, \pi^*) \longleftrightarrow T(\pi, \pi^*) \text{ bzw. } S(n, \pi^*) \longleftrightarrow T(n, \pi^*)$$

wird zunächst der $T_2(n, \pi^*)$ -Zustand bevorzugt aus dem $S_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand besetzt. Aus dem T_2 -Zustand relaxiert das System dann in den $T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand. Die für 1a und 1d beobachtete Phosphoreszenz resultiert in beiden Fällen aus π, π^* -Triplettzuständen, die auf unterschiedlichem Wege besetzt werden. Weiterhin tritt bei

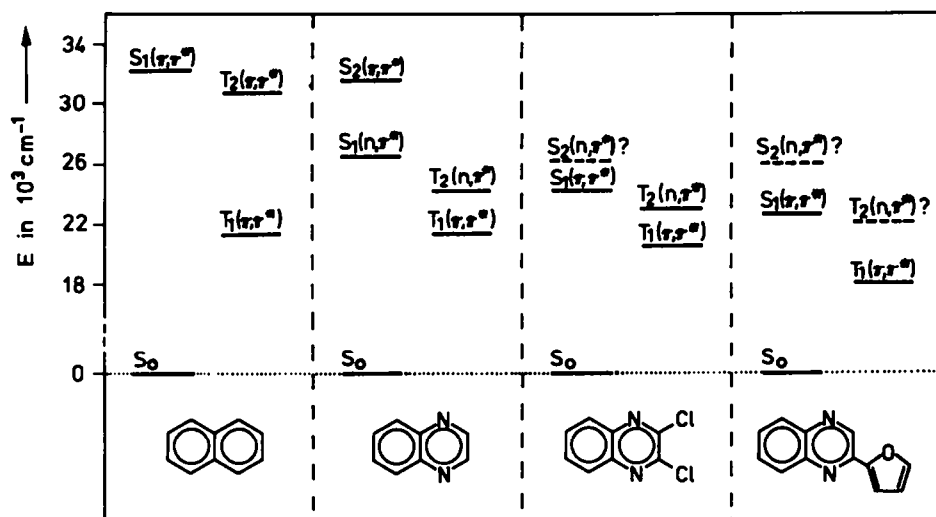


Abb. 1. Vereinfachte Termschemata von Naphthalin, Chinoxalin (1a), 2,3-Dichlorchinoxalin (1d) und 2-(2'-Furyl)chinoxalin (1f).

1d infolge der Substitution eine Absenkung des T₁-Zustandes (s. Tabelle 1) auf.

Die bisher beschriebenen Phänomene sollten sich auch in den EPR-Nullfeldparametern widerspiegeln. Entsprechend Tabelle 1 ist der D*-Wert für das 2,3-Dichlorchinoxalin¹¹ gegenüber dem des Chinoxalins¹⁰ erniedrigt ($\Delta D^* = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Die Analyse der Feinstrukturparameter^{10,11} zeigt, dass folgende Relation besteht:

$$\Delta D = 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}; \Delta E = 0.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Somit wird die Verringerung des D*-Parameters im wesentlichen durch D bewirkt. Die daraus ableitbaren geringen Wechselwirkungen im π -Elektronensystem von 1d stehen in Übereinstimmung mit den in Abb. 1 dargestellten energetischen Veränderungen des π -Systems.

Mit diesen Vorstellungen ergibt sich für das 2-(2'-Furyl)chinoxalin (1f) unter Verwendung der experimentell ermittelten S₁- und T₁-Energien sowie des positiven D*-Wertes das in Abb. 1 gezeigte qualitative Termschema.

In Tabelle 1 wurden zur Erleichterung der Übersicht die substituierten Chinoxaline 1a–1g bezüglich der langwelligen Verschiebung ihrer Fluoreszenzmaxima geordnet. Es konnte beobachtet werden, dass die relative Intensität der Fluoreszenz in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Die Phosphoreszenzintensität zeigt erwartungsgemäß die entgegengesetzte Tendenz. Die Zunahme der relativen Fluoreszenzintensität mit der langwelligen Verschiebung des entsprechenden Fluoreszenzmaximums steht in Übereinstimmung mit der in Abb. 1 dargestellten Absenkung der S₁(π, π^*)-Zustände infolge Substitution. Eine relativ intensive Fluoreszenz konnte beim 2,3-Distyrylchinoxalin (1g) beobachtet werden. Phosphoreszenz sowie EPR-Halbfeldresonanzen waren für diese Verbindung nicht nachweisbar.

Es erscheint bei Verwendung der vereinfachten Termschemata und der bisher diskutierten experimentellen Befunde gerechtfertigt anzunehmen, dass bei den Chinoxalinderivaten 1b–1g der S₁-Zustand π, π^* -Charakter besitzt und unterhalb bzw. in der Nähe des energetisch tiefsten n, π^* -Triplettzustandes liegt. Damit liesse sich, entsprechend den ISC-Auswahlregeln, eine immer geringer werdende Population des untersten π, π^* -Triplettzustandes mit der sukzessiven Absenkung des

$$^* \Delta D^* = D^*_{\text{Chinoxalin}} - D^*_{\text{Chinoxalinderivat}}; \text{ desgl. für } \Delta D \text{ und } \Delta E^*.$$

Tabelle 1. UV-Absorptions- und Emissionsdaten ($\bar{\nu}_{\text{max}}$) sowie EPR-Nullfeldparameter (D*) der untersuchten Chinoxaline 1 in Äthanol (sämtliche Werte in cm⁻¹)

Verbindung Nr.	R₁	R₂	$\bar{\nu}_{\text{abs max}}$ (293K)	$\bar{\nu}_{\text{flu max}}$ (293K)	$\bar{\nu}_{\text{pho max}}$ (77K)	D* (77K)
1a	H	H	31700	27000 ^{a)}	21000	0,1055 ^{b)}
1b	4-Thiazolyl	H	29300	25100	20000	0,1003
1c	Phenyl	H	29700	25000	20000	0,1064
1d	Cl	Cl	29700	24200	20600	0,1020 ^{c)}
1e	2-Thienyl	H	27200	23700	19000	0,1031
1f	2-Furyl	H	27100	22700	18100	0,0941
1g	Styryl	Styryl	25400	21800	—	—

^{a)} n, π^* -Übergang des Absorptionsspektrums in Äthanol¹⁵. ^{b)} s.¹⁰. ^{c)} s.¹¹.

$S_1(\pi, \pi^*)$ -Zustandes erklären. Der π, π^* -Charakter des T_1 -Zustandes wird nicht zuletzt durch die EPR-Halbfeldresonanzen angezeigt, da deren Beobachtung mit der konventionellen EPR-Technik eine entsprechend hohe Lebensdauer der Zustände erfordert.¹² Die Beiträge der D^* -Parameter sprechen ebenfalls für den π, π^* -Charakter der T_1 -Zustände.¹³

Innerhalb der Gruppe der Chinoxaline 1b–1g ist zu erkennen, dass deren D^* -Werte mit Ausnahme des 2-Phenylchinoxalins (1c) gegenüber dem Wert von 1a erniedrigt werden. Diese Reduktionen von D^* werden, wie bereits bei 1d gezeigt, im wesentlichen durch eine Reduktion von D bewirkt. Auf der Basis eines klassischen Modells für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann aus der Reduktion von D auf eine Erweiterung des π -Systems geschlossen werden. Derartige Erscheinungen wurden bereits an Naphthalin-, Dipyridyl- und Phenanthrolinderivaten beobachtet.^{9,14}

Zur Erklärung der Vergrößerung von D^* bei 1e wurden zusätzlich 1- und 2-Phenyl-naphthalin ($D^* = 0.0928$ bzw. 0.1058 cm^{-1}) untersucht. Bezieht man noch die D^* -Werte für Benzol (0.1593 cm^{-1}) und Diphenyl (0.1130 cm^{-1}) in die Diskussion ein, so ergibt sich folgendes Bild: Der Nullfeldparameter des Benzols wird beim Übergang zum Diphenyl bzw. Naphthalin ($D^* = 0.1048 \text{ cm}^{-1}$) erwartungsgemäss erniedrigt. Die stärkere Reduktion erfolgt beim Übergang zum Naphthalin und lässt sich in der Reihe der kondensierten Aromaten weiterverfolgen. Die Substitution des Naphthalins in 2-Position durch den Phenylkern liefert ein Derivat, dem im Unterschied zum 1-Phenyl-naphthalin noch ein partieller Diphenylcharakter zugeordnet werden kann. Damit weist der gegenüber Naphthalin bzw. Chinoxalin erhöhte D^* -Wert sowohl für das 2-Phenyl-naphthalin als auch für das 2-Phenylchinoxalin eine partielle Lokalisierung der Triplettanregung im Phenylsubstituenten aus. Die anderen Substituenten der untersuchten Reihe zeigen diesen Effekt nicht, da bereits für die isolierten Substi-

tuentensysteme keine Phosphoreszenz beobachtet wurde⁷ und somit die für die EPR notwendige Lebensdauer der phosphoreszierenden Zustände nicht zu erwarten ist.

Zur Interpretation des Lumineszenzverhaltens der s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline 2a–2n können die bisher dargelegten Vorstellungen nur bedingt herangezogen werden. Hier sind durch Anellierung mit der Inanspruchnahme des Ringstickstoffs im Chinoxalingerüst stärkere Einflüsse auf die ursprünglich nichtbindenden Zustände zu erwarten. Spektroskopisches Material liegt für diese Stoffklasse bisher nur in sehr geringem Umfang vor.^{5,16} Beobachtet wurde, dass die langwelligsten Absorptionsmaxima verglichen mit den Chinoxalinen 1a–1g hypsochrom verschoben sind (s. Tabelle 2). Phosphoreszenz und EPR-Halbfeldresonanzen konnten nur bei 2h, 2l, 2m und 2n nachgewiesen werden. 2l zeigt demgegenüber nur eine relativ kurzweilige Lumineszenz bei 77 K, jedoch weder Fluoreszenz noch EPR-Halbfeldresonanz. Von den Verbindungen 2a–2g liessen sich nur Fluoreszenzerscheinungen beobachten.

Insgesamt deuten die Befunde für die s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline darauf hin, dass der n, π^* -Triplettzustand aufgrund seiner energetischen Lage und durch weitere Mischungen von Zuständen nicht mehr wie in den Chinoxalinen den ISC-Prozess bestimmt. Die D^* -Werte für die s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline liegen bis auf den für die Verbindung 2a oberhalb des Chinoxalinwertes. Dadurch wird eine stärkere Wechselwirkung der Triplettelektronen angezeigt, deren Lokalisierung nicht mehr auf das π -System des Chinoxalins beschränkt werden kann und somit verstärkt Anteile des Triazolopyrazinteils repräsentiert.

EXPERIMENTELLES

1a stand als handelsübliches Produkt (Fluka AG, Buchs) zur Verfügung. 1d, 1g und 2l wurden nach bekannten Verfahren^{17–19} synthetisiert. Die 2-substituierten Chinoxaline stellte uns

Tabelle 2. UV-Absorptions- und Emissionsdaten ($\bar{\nu}_{\max}$) sowie EPR-Nullfeldparameter (D^*) der untersuchten s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline 2 in Athanol (sämtliche Werte in cm^{-1})

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	$\bar{\nu}_{\max}^{\text{abs}}$ (293K)	$\bar{\nu}_{\max}^{\text{flu}}$ (293K)	$\bar{\nu}_{\max}^{\text{pho}}$ (77K)	D^* (77K)
2a	NH ₂	CH ₃	H	30300	23300	—	—
2b	NH ₂	Phenyl	H	28600	20600	—	—
2c	OH	CH ₃	H	29500	24100	—	—
2d	OH	Phenyl	H	27500	21800	—	—
2e	OH	Phenyl	Cl	27300	21600	—	—
2f	SH	CH ₃	H	27200	21200	—	—
2g	SH	Phenyl	H	25700	19500	—	—
2h	CO·OC ₂ H ₅	CH ₃	H	31300	26100	19700	C, 1223
2i	CH ₂ CO·OC ₂ H ₅	CH ₃	H	31300	28400	21000	C, 1210
2k	SCH ₂ CO·OH	CH ₃	H	27500	23100	19800	— ^{a)}
2l	CH ₃	Phenyl	H	37500	—	(23800)	—
2m	2,3-Dichlor-anilino	CH ₃	H	31100	24100	20700	C, 1190
2n	2,3-Dichlor-anilino	Phenyl	H	28500	22000	19800	C, 1007

a) EPR-spektroskopisch nicht gemessen

dankenswerterweise Dr. Sarodnik von der Pädagogischen Hochschule "Karl Liebknecht" in Potsdam zur Verfügung. Die Darstellung und Reinigung der s-Triazolo[4,3-a]chinoxaline 2a-2k ist in Lit. 5 bzw.²⁰ für die 4-substituierten 1 - (2,3 - Dichloranilino) - s - triazolo[4,3-a]chinoxaline 2m und 2n beschrieben.

Sämtliche spektroskopische Untersuchungen wurden nach sorgfältiger Reinigung der Untersuchungssubstanzen bei 77 und 293 K in Äthanol durchgeführt. Für die Aufnahme der UV-Absorptions- und Emissionsspektren standen die Spektrometer SP 1750 (Pye Unicam Ltd., Cambridge) und MPF-2A (Hitachi Ltd., Tokyo) zur Verfügung. Die EPR-Messungen erfolgten an einem Spektrometer vom Typ E4 (Varian Ltd., Palo Alto) bei gleichzeitiger Bestrahlung der Messprobe mit einer HBO 500 Quecksilberhochstdrucklampe (VEB Narva, Berlin). Für die Wellenlängenselektierung wurden Metallinterferenzfilter (UV-KSIF 290 und 313, UVIF 365) vom VEB Carl Zeiss Jena bzw. optische Glasfilter (UD-32-93) vom VEB Jenaer Glaswerke Schott & Gen. verwendet.

LITERATUR

- ¹N. Nishis, M. Kinoshita, T. Nakashima, R. Shimada und Y. Kanda, *Molecular Physics* 33, 31 (1977).
- ²M. S. de Groot, I. A. M. Hesselman, J. Schmidt und J. H. van der Waals, *Ibid.* 15, 17 (1968).
- ³M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 4, 23 (1971).
- ⁴G. Westphal, H. Wasicki, U. Zielinski, F. G. Weber, M. Tonew und E. Tonew, *Pharmazie* 32, 570 (1977).
- ⁵G. Westphal, H. Wasicki, A. Esser, U. Zielinski, F. G. Weber, M. Tonew und E. Tonew, *Ibid.* 32, 687 (1977).
- ⁶F. Wilkinson In *Organic Molecular Photophysics* (Ed. J. B. Birks), Vol. 2, pp. 95-159. Wiley, New York (1975).
- ⁷S. G. Schulman, In *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* (Ed. A. R. Katritzky), Vol. 6, pp. 147-197. Academic Press, New York (1974).
- ⁸D. S. Tinti und M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* 54, 2529 (1971).
- ⁹R. Stösser, W.-H. Böhmer, D. Kohler und K. Madeja, *Z. Chem.* 18, (1978) Heft 5.
- ¹⁰J. S. Vincent und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* 42, 865 (1965).
- ¹¹D. S. Tinti, M. A. El-Sayed, A. H. Maki und C. B. Harris, *Chem. Phys. Letters* 3, 343 (1969).
- ¹²I. V. Aleksandrov und K. V. Pukhov, *Opt. Spectrosc.* 17, 513 (1964).
- ¹³A. Chodkowska, A. Grabowska und J. Hebrich, *Chem. Phys. Letters* 51, 365 (1977).
- ¹⁴S. Yamanashi und K. W. Bowers, *J. Magn. Resonance* 5, 109 (1971).
- ¹⁵F. Dörr, H. Gropper und N. Mika, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 202 (1963).
- ¹⁶K. T. Potts und S. W. Schneller, *J. Heterocycl. Chem.* 5, 485 (1970).
- ¹⁷O. Hinsberg und J. Pollak, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29, 784 (1896).
- ¹⁸G. H. Bennett und G. H. Willis, *J. Chem. Soc.* 1960 (1928).
- ¹⁹Sh. Tagumi und D. Shiho, *Yakugaku Zasshi* 84, 1085 (1964).
- ²⁰G. Westphal et al., in Vorbereitung.