

Zum spektroskopischen Verhalten ausgewählter 1,2-Diazepine

W. Abraham, M. Kupfer, K. Buck und D. Kreysig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, WB Organische Chemie

Z. Naturforsch. **36a**, 1213–1216 (1981); eingegangen am 31. August 1981

On the Spectroscopic Behaviour of Selected 1,2-Diazepines

The absorption and emission spectra of three aryl-1,2-diazepines are discussed in comparison to arylcycloheptatrienes. The nitrogen atoms in the seven membered ring increase the acceptor strength of this ring system. The solvatochromism of absorption and fluorescence is discussed by multiple correlation of transition energies with solvent parameters π^* and α . Like cycloheptatrienes the diazepines show dual fluorescences with quantum yields depending on excitation energy. The ratio of the intensities of short wavelength emission and long wavelength emission depends strongly on the solvent.

1. Einleitung

Photoangeregte Arylcycloheptatriene weisen einige Besonderheiten in ihrem Desaktivierungsverhalten auf, die in der Abhängigkeit der Quantenausbeuten photochemischer [1a–b] und photo-physikalischer [1c–d] Prozesse von der Anregungsenergie zum Ausdruck kommen. An einigen Derivaten ist Dualfluoreszenz zu beobachten [1e].

Nach Untersuchungen zur Spektroskopie und Photochemie von Arylcycloheptatrienen [2] war es von Interesse, zu überprüfen, welchen Einfluß die endocyclische Azasubstitution im Siebenring auf die eingangs erwähnten Anomalien im Desaktivierungsverhalten hat. Zu diesem Zweck werden Absorption und Fluoreszenz der Verbindungen 1–4 verglichen.

2. Experimentelles

Verbindung 1 wurde nach [3] synthetisiert. Verbindung 2a erhält man nach einem Verfahren analog der Darstellung von 2b [4] durch Reaktion von 1 mit Acetylchlorid [5]. Alle Substrate wurden durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. UVASOL-Lösungsmittel sind ohne weitere Reinigung verwendet worden.

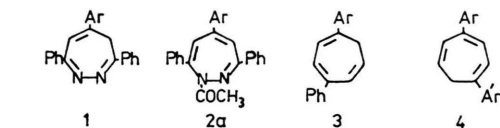
Für die Absorptionsmessungen stand ein Perkin-Elmer 556 Spektrophotometer zur Verfügung. Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem Perkin-Elmer-Hitachi MPF 2A Spektrophotometer.

Die multiplen Regressionsrechnungen wurden mit einem Rechenprogramm (SESA 1) für das INTERDATA Modell 6/16 realisiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

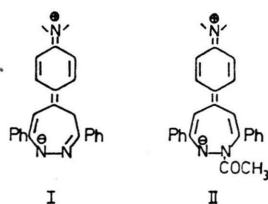
3.1. Absorption

Die Energie des längstwelligsten Elektronenübergangs in den Spektren der Verbindungen 1, 2a, 3 und 4 unterscheidet sich nur unwesentlich (Tabelle 1). Darin kommt zum Ausdruck, daß vor allem der p-Dimethylaminophenylsubstituent und weniger Anzahl und Anordnung der weiteren Arylreste das Absorptionsmaximum bestimmen. Triaryldiazepinen vom Typ 1 bzw. 2 ohne diesen starken Donator fehlt der längstwellige Übergang um $27 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Daher kann wie bei den Cycloheptatrienen [2] davon ausgegangen werden, daß in 1 bzw. 2a Ladungsübertragung im Sinne der Grenzstruktur I bzw. II am Elektronenübergang beteiligt ist.



Ar = p-Me₂NC₆H₄
Ar = p-MeOC₆H₄

2b: Ar = Ph



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Kreysig, Humboldt-Universität, Sektion Chemie, WB Organische Chemie, Hessische Straße 1/2, DDR-1040 Berlin.

0340-4811 / 81 / 1100-1213 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nr.	Verb.	Y	Y_0	s	α	r	SD	n
(2)	1	$\bar{\nu}_A$	28,52	-1,99	-1,30	0,9904	0,12	10
(3)	2a	$\bar{\nu}_A$	27,17	-1,78	-0,93	0,9676	0,19	10
(4)	3	$\bar{\nu}_A$	27,71	-1,11	0,49	0,9250	0,17	10
(5)	4	$\bar{\nu}_A$	28,33	-1,09	0,54	0,9588	0,11	15
(6)	1	$\bar{\nu}_F$	26,69	-6,70	-1,39	0,9903	0,35	11
(7)	3	$\bar{\nu}_F$	25,80	-3,93	-0,68	0,9893	0,22	10

Tab. 1. Regressionsgeraden (1) für die Solvatochromie (in 10^5 m^{-1}) r = multipler Korrelationskoeffizient, SD = Standardabweichung, n = Meßwertanzahl.

Die endocyclischen Stickstoffatome in 1 und 2a sollten die Acceptorereigenschaften des Siebenringes gegenüber den Arylcycloheptatrienen 3 und 4 verstärken. Andererseits wird sich im Ergebnis der Elektronenanregung die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen, wodurch die Möglichkeit zu spezifischen „solute-solvens“-Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken am endocyclischen Stickstoffatom im angeregten Zustand Gewicht bekommt. Im Unterschied dazu können in den Cycloheptatrienen 3 und 4 Wasserstoffbrücken allein zum Stickstoff der Dimethylaminogruppe ausgebildet werden.

Die Trennung der auf Polaritäts- und Wasserstoffbrückenbindungseinfluß zurückführbaren Anteile an der Solvatochromie der Absorption gelingt gut mit dem Zwei-Parameter-Modell nach Taft und Kamlet [6].

Aus den in Tab. 1 aufgeführten Ausgleichsgeraden für Y

$$Y = Y_0 + s\pi^* + \alpha\alpha \quad (1)$$

ist erkennbar, wie sich die Azasubstitution im Siebenring auf die Absorptionseigenschaften auswirkt:

1. Der Regressionskoeffizient für π^* der Diazepine weist gegenüber den Cycloheptatrienen auf eine deutlich gestiegene Polarität des Franck-Condon-Anregungszustandes verglichen mit dem Grundzustand hin. Dadurch wird die Solvatochromie insgesamt verstärkt.
2. Die negativen Regressionskoeffizienten für α , d.h. für den Wasserstoffbrückeneinfluß auf die Absorption von 1 und 2a, belegen eine zusätzliche energetische Absenkung des Franck-Condon-Anregungszustandes durch verstärkte H-Brücken im Anregungszustand. In 3 und 4 ist erwartungsgemäß der umgekehrte Trend sichtbar [Tab. 1 (2)–(5)].

In keinem Triaryldiazepin vom Typ 1 ist ein n, π^* -Übergang zu erkennen. Dagegen besitzt 1-

Acetyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,2-diazepin 2b einen deutlich abgesetzten, durch seine geringe Intensität und die negative Solvatochromie identifizierbaren n, π^* -Übergang um 375 nm. Da in diesem Bereich in 2a der längstwellige π, π^* -Übergang liegt, ist es nicht ausgeschlossen, daß hier der schwache n, π^* -Übergang überlagert wird und dieser sich somit der Beobachtung entzieht.

Entsprechend der postulierten Donator-Acceptor-Wechselwirkung beim Elektronenübergang in 2a und der damit verbundenen Dipolmomentänderung, wird im Spektrum von 2b, in dem der starke Donator fehlt, ein Lösungsmiteleinfluß auf die π, π^* -Absorption nicht registriert.

3.2. Emission

Die Fluoreszenz der Arylcycloheptatriene 3 und 4 hat nur sehr geringe Quantenausbeuten [1c–d] und ist durch zwei Emissionsbanden mit unterschiedlichen Anregungsspektren charakterisiert [1e, 2]. Die Dualfluoreszenz kann für 4 in allen, für 3 nur in hochviskosen Lösungsmitteln beobachtet werden. Die energiereichere Fluoreszenz (short wavelength emission SE) wird bevorzugt durch S_2 -Anregung, die energieärmere Fluoreszenz (long wavelength emission LE) bevorzugt durch S_1 -Anregung hervorgerufen. Dieses anomale Verhalten ist auch in den Diazepinen 1 und 2a zu beobachten und daher als eine Besonderheit des donatorsubstituierten Siebenringesystems anzusehen.

Im 4H-Diazepin 1 tritt die LE zusätzlich nur in Alkoholen als Lösungsmittel auf. Die SE wird wie in den Cycloheptatrienen 3 bzw. 4 erst durch $S_{n>1}$ -Anregung initiiert (s. Anregungsspektrum Abbildung 1). Dagegen wird die LE auch durch S_1 -Anregung hervorgerufen. Damit wird die Analogie zwischen dem Diazepin 1 und dem verwandten Cycloheptatrien 3 deutlich.

Das 1H-Diazepin 2a ist strukturell dem Cycloheptatrien 4 verwandt, weil beide Verbindungen den Donator Dimethylanilin in analoger Position tragen. Auch an diesen beiden Siebenringssystemen

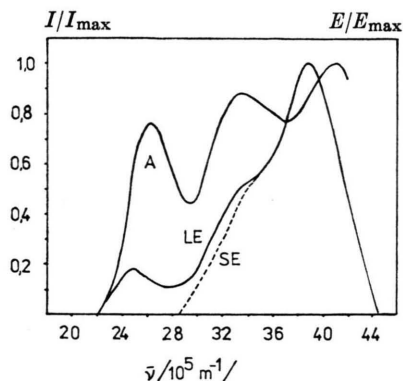


Abb. 1. Absorptions- und Fluoreszenzanregungsspektren der Verbindung 1 in Ethanol.

äußert sich die spektroskopische Verwandtschaft in der dualen Fluoreszenz, wobei wiederum das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten von LE und SE stark vom Lösungsmittel beeinflusst wird. In unpolaren Lösungsmitteln wie aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist nur die SE registrierbar, deren Fluoreszenzanregungsspektrum (Abb. 2) die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute der SE von der Anregungsenergie ausweist. Im Unterschied zu 1 wird in 2a in polaren Lösungsmitteln (Ether, Chloroform, Alkohole, DMSO) ausschließlich die LE beobachtet, während einzig in Acetonitril beide Emissionen nebeneinander auftreten. Das Anregungsspektrum der LE zeigt die bevorzugte Besetzung des fluoreszierenden LE-Zustandes über S_1 -Anregung (Abbildung 3).

Die duale Fluoreszenz ist an die Anwesenheit des Donatorsubstituenten gebunden, denn 2b weist unabhängig von der Art des Lösungsmittels nur eine

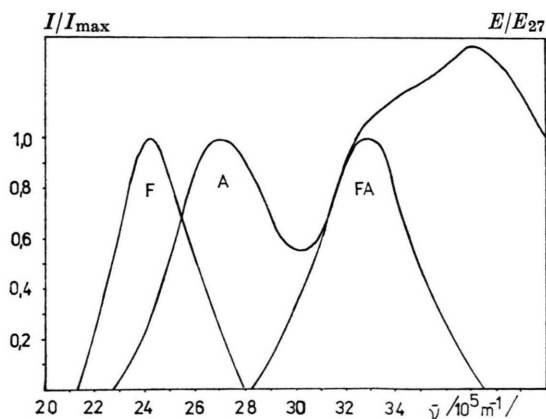


Abb. 2. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum (FA) der Verbindung 2a in Cyclohexan.

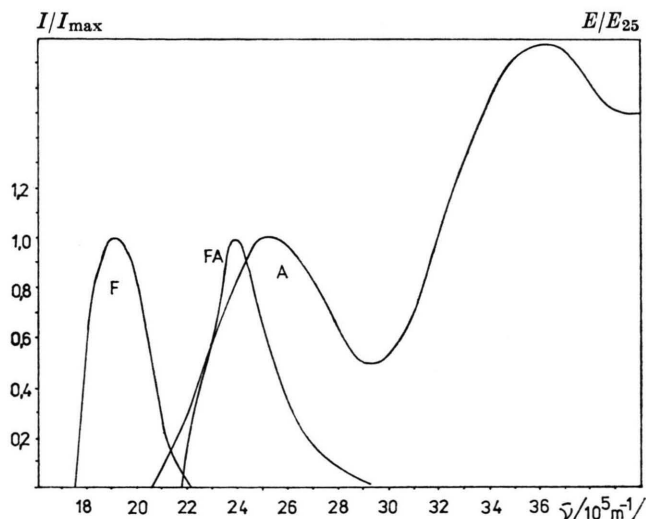


Abb. 3. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum (FA) der Verbindung 2a in n-Propanol.

identische Emission auf, deren Energie praktisch nicht vom Lösungsmittel beeinflusst wird (Abbildung 4). Dagegen bleibt die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie bestehen (Abbildung 4).

Entsprechend der Grenzstruktur I ist der fluoreszierende SE-Zustand im Diazepin 1 stark polar, so daß das Ausmaß der Solvatochromie der Fluoreszenz noch das vom Cycloheptatrien 3 übersteigt [vgl. (6) und (7)]. Wasserstoffbrückenbindungen bewirken in 1 und 3 eine zusätzliche energetische Absenkung des relaxierten Anregungszustandes.

Die Ergebnisse der exemplarischen Fluoreszenzuntersuchungen an Diazepinen lassen erkennen, daß das anomale Emissionsverhalten der diskutierten Diazepine und Cycloheptatriene unter einem ge-

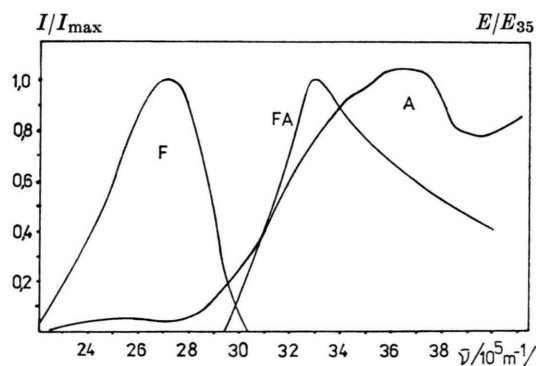


Abb. 4. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum der Verbindung 2b in Cyclohexan.

meinsamen Gesichtspunkt diskutabel sind. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen handelt es sich um die Besetzung unterschiedlicher spektroskopischer Minima in der Hyperfläche des Anregungszustandes, wobei die Geometrie des Siebenringes im LE-Minimum starken Veränderungen unterliegt [1e, 2]. Dementsprechend hängt z.B. die LE-Energie in 2a wie von 4 [1e] auch von der Viskosität des Lösungsmittels ab. Dieser Fakt dokumentiert sich in einer Verbesserung der Korrelation der Fluoreszenzenergie unter Einbeziehung eines Viskositätsparameters [vgl. (7a) und (7b)].

$$\bar{\nu}_{\text{LE}} = 20,92 - 2,54\pi^* - 1,30\alpha + 0,61\hat{\eta},$$

$$r = 0,971; \quad (7a)$$

$$\bar{\nu}_{\text{LE}} = 21,36 - 2,57\pi^* - 1,05\alpha,$$

$$r = 0,852. \quad (7b)$$

Zunehmende Viskosität des Mediums behindert die vollständige Relaxation in den LE-Zustand.

Im Unterschied zu anderen Desaktivierungsmodellen für duale Fluoreszenzen wird die Effektivität der Population der Minima von der Anregungsenergie bestimmt.

4. Zusammenfassung

Das spektroskopische Verhalten der untersuchten Triaryldiazepine gleicht dem der verwandten Cycloheptatriene. Durch die Azasubstitution im Siebenring wird die Acceptorstärke erhöht, wodurch infolge Ladungsübertragung das Dipolmoment im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand deutlich zunimmt. Damit geht eine verstärkte Solvatochromie von Absorption und Fluoreszenz einher. Gleichzeitig bewirken Wasserstoffbrückenbindungen zum endocyclischen Stickstoff in den azaanalogen Cycloheptatrienen eine zusätzliche energetische Absenkung vom Franck-Condon- bzw. relaxierten Anregungszustand.

Die Analogie zwischen Arylcycloheptatrienen und Aryldiazepinen kommt auch in der Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie sowie im Auftreten dualer Fluoreszenzen zum Ausdruck. Das Verhältnis der Quantenausbeuten der beiden Fluoreszenzen hängt stark von den Lösungsmittleigenschaften ab. Das Solvationsverhalten von Absorption und Fluoreszenz wird mit Multiparameteransätzen erfaßt.

- [1a] W. Abraham, W. Paulick u. D. Kreysig, *Tetrahedron* **35**, 2269 (1979).
- [1b] W. Abraham, H. Otto u. D. Kreysig, *J. Photochem.* **16**, 261 (1981).
- [1c] W. Abraham, C. Csongár u. D. Kreysig, *Acta Phys. Chem. Szeged* **24**, 465 (1978).
- [1d] W. Abraham, C. Csongár u. D. Kreysig, *Z. phys. Chem. Leipzig* **261**, 666 (1980).
- [1e] W. Abraham, M. Kupfer u. D. Kreysig, in *Vorbereitung*.
- [2] W. Abraham, Dissertation B, Humboldt-Universität, Berlin 1980.
- [3] D. J. Harris, G. Y.-P. Kan u. V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **52**, 2798 (1974).
- [4] D. J. Harris, G. Y.-P. Kan u. V. Snieckus, *Synthesis* **1975**, 603.
- [5] W. Abraham, K. Buck u. D. Kreysig, in *Vorbereitung*.
- [6] M. J. Kamlet u. R. W. Taft, *J. C. S. Perkin Trans. II* **1979**, 337.