

# Über die elektronischen Energieniveaus des N-Isopropylcarbazols und seiner Radikationen

## 1. Teil: Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und Radikationenspektren

WALTER KLÖPPER

Battelle-Institut e. V., Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1923—1930 [1969]; eingegangen am 20. September 1969)

The first two ionization energies of N-isopropyl carbazole (NIPCA) have been determined to be 7.4 and 8.0 eV. The electron affinity amounts to 0 eV. The energy gap of solid NIPCA is estimated to be about 4.4 eV. Positive and negative radical ions of NIPCA have been prepared by electrochemical oxidation and alkali metal reduction respectively; electronic absorption spectra of the radical ions are presented.

Die Untersuchung der Ladungsträgererzeugung und des Ladungsträgertransports in photoleitenden organischen Substanzen erfordert genaue Kenntnis von deren molekularen Eigenschaften, da diese das photoelektrische Verhalten im kondensierten Zustand wesentlich bestimmen. So hängt beispielsweise der Abstand der Energieniveaus ( $\Delta E$ ) für positive und negative Ladungsträger (Löcher und Elektronen) von der Differenz zwischen Ionisierungsenergie ( $I$ ) und Elektronenaffinität ( $A$ ) der freien Moleküle ab. Diese Differenz wird im Festkörper durch die Polarisationsenergie ( $P$ ) des Elektrons und Loches erniedrigt ( $\Delta E = I - A - 2P$ ). Die Polarisierungsenergie hängt wiederum von der Polarisierbarkeit der freien Moleküle ab<sup>1</sup>. Im Hopping-Modell sind die Ladungsträger Radikationen (Loch = Radikalkation, Elektron = Radikalanion), die sich von den neutralen Molekülen durch das Fehlen eines Elektrons im höchsten besetzten Molekülorbital bzw. durch die Besetzung des niedrigsten leeren Molekülorbitals durch ein zusätzliches Elektron unterscheiden und sich im elektrischen Feld durch Elektronensprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen fortbewegen.

Auch im Bändermodell sind die Energieniveaus der Ladungsträger von denen der Radikationen abgeleitet<sup>2</sup>; allerdings sind in diesem Fall die Ladungsträger im Kristall durch die Aufspaltung dieser Niveaus zu schmalen Energiebändern delokalisiert.

Im Rahmen von Arbeiten über den Mechanismus von Ladungsträgererzeugung und -transport in Poly-N-vinylcarbazol (PVCA) und N-Isopropylcarbazol (NIPCA) wurden einige Moleküleigenschaften des NIPCA untersucht, die, wie oben angedeutet, im Zusammenhang mit elektrischen Leitungsprozessen stehen. Die Molekülstruktur des NIPCA und der Grundeinheit des PVCA unterscheiden sich von der des bestbekannten organischen Photoleiters Anthracen (Übersichtsarbeiten<sup>3, 4</sup>) durch die Anwesenheit eines Heteroatoms im aromatischen Ringsystem, das durch den zentralen Fünfring ein nicht alternierendes System ist. Das hat zur Folge, daß die Wellenfunktionen des höchsten besetzten und niedrigsten leeren MO einander nicht mehr entsprechen, wie dies bei den alternierenden Kohlenwasserstoffen theoretisch gefordert wird<sup>5</sup> und experimentell in der großen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren und Elektronenspinresonanzspektren von Radikalkation und -anion zum Ausdruck kommt. Auch der für alternierende Kohlenwasserstoffe geforderte einfache Zusammenhang zwischen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität ( $I + A = \text{const}$ )<sup>6</sup> gilt für derartige Substanzen nicht.

In dieser Arbeit wird über die Bestimmung der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität des NIPCA, über die Reduktion bzw. Oxydation von NIPCA zu den entsprechenden Radikationen sowie über die Absorptionsspektren dieser Ionen berichtet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KLÖPPER, Battelle-Institut e.V., Hauptabteilung Chemie, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 90 01 60.

<sup>1</sup> L. E. LYONS u. J. C. MACKIE, Proc. Chem. Soc. London **1962**, 71.

<sup>2</sup> O. H. LEBLANC JR., J. Chem. Phys. **35**, 1275 [1961].

<sup>3</sup> F. GUTMANN u. L. E. LYONS, Organic Semiconductors, Wiley & Sons, New York 1967.

<sup>4</sup> H. BAUSER, Naturwiss. **54**, 505 [1967].

<sup>5</sup> C. A. COULSON u. G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36**, 193 [1940].

<sup>6</sup> R. S. BECKER u. W. E. WENTWORTH, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2210 [1963].



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.

## 1. Experimentelles

### 1.1. Synthese und Reinigung des NIPCA

Zur Gewinnung von anthracenfreiem Carbazol wurde Tetrahydrocarbazol (Fluka, purum) mit Raney-Nickel nach BADCOCK<sup>7</sup> katalytisch dehydriert. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Äthanol bei Zimmertemperatur extrahiert, aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und anschließend nochmals mit Methanol extrahiert. Fp: 248 °C.

Die Umsetzung zum NIPCA erfolgte mit Isopropyljodid nach der von STEVENS<sup>8</sup> vorgeschlagenen allgemeinen Methode zur Herstellung N-alkylierter Carbazol-derivate. Das Rohprodukt wurde zunächst zweimal aus Methanol umkristallisiert und mit Cyclohexan extrahiert, wobei das nicht umgesetzte Carbazol ungelöst zurückbleibt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Carbazol mehr nachweisen ließ. Schließlich wurde das Produkt zonengereinigt (50 bis 100 Zonenpassagen bei einem Verhältnis Schmelzzonenhöhe zu Gesamtlänge 1 : 10, Zuggeschwindigkeit 2 mm/h aufsteigend, Gerät der Fa. Desaga Heidelberg).

### 1.2. Herstellung der Radikationen

Die Radikationen des NIPCA sind sehr empfindlich gegen Wasser und Sauerstoff und müssen daher im Hochvakuum und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel hergestellt werden. Dazu dient eine auf  $15^{-5}$  Torr evakuierbare Vakuumanlage (Abb. 1).

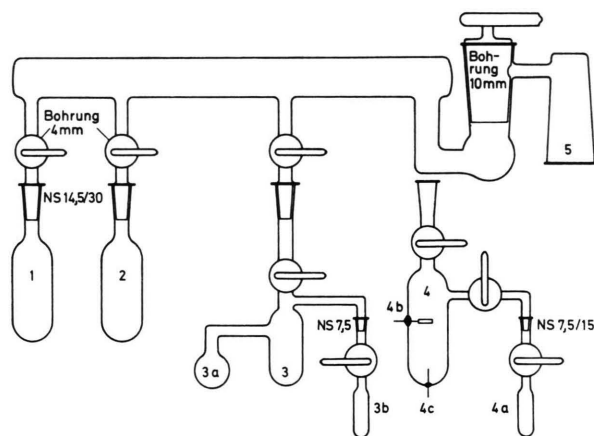


Abb. 1. Vakuumanlage zur Herstellung von Radikationen. 1, 2 Lösungsmittelgefäße; 3 Reduktionsgefäß; 3 a Nebenarm für Kalium; 3 b Küvette; 4 Oxydationsgefäß; 4 a Küvette; 4 b Platinnetz; 4 c Anschluß an Öldiffusions- und Kreiselpumpe.

Zur Reduktion des NIPCA zum NIPCA<sup>-</sup> wird 1,2-Dimethoxyäthan (DMÄ; Fluka, purum) als Lösungs-

mittel verwendet. Es wird zunächst unter Stickstoff über Kalium in Kölbchen 1 destilliert, das dann an die Apparatur angeschlossen und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Apparatur wird sodann evakuiert und das Lösungsmittel durch mehrmaliges Auftauen entgast. Dann wird Kölbchen 2 gekühlt, das ebenso wie 1 Kalium enthält, wobei das Lösungsmittel nach 2 überdestilliert. Die Reduktion geschieht an einem Kaliumspiegel, der im Hauptraum von Gefäß 3 durch Destillation des Kaliums aus dem Ansatzstück 3 a heraus hergestellt wird. Die Substanz befindet sich in einem Röhrchen im Hauptraum. Dann wird Gefäß 3 gekühlt und das Lösungsmittel überdestilliert. Beim Auftauen bildet sich in der Kälte zunächst eine blaue Lösung von Kalium in DMÄ. NIPCA löst sich auf und reagiert mit Kalium zum blauen Radikalanion, dessen Lösung dann in das als Küvette dienende Anschlußstück 3 b überführt wird. Verdünnungen können durch Kühlung der Küvette mit flüssigem Stickstoff durchgeführt werden, wobei Lösungsmittel aus dem Hauptraum übergeht.

Zur elektrochemischen Oxydation des NIPCA wird Acetonitril (Fluka, puriss.) als Lösungsmittel verwendet, das durch mehrmalige Destillation über Phosphor-pentoxyd (zuletzt in der Vakuumapparatur) entwässert wird. Die Oxydation findet im Gefäß 4 statt, in dem Natriumperchlorat als Leitelektrolyt und NIPCA vorgelegt werden. Acetonitril wird im Vakuum und unter Kühlung des Gefäßes hineindestilliert, worauf mehrere Stunden elektrolysiert wird. Gefäß 4 wird dann abgetrennt und die grüne Lösung aus dem Hauptraum in die seitlich angebrachte Küvette überführt.

### 1.3. Aufnahme der Spektren

Alle Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Beckman-DK-2A-Spektralphotometer aufgenommen. Die effektive Schichtdicke der runden Küvetten, bestimmt durch Vergleich der Extinktion einer Lösung mit der in 1 cm-Küvetten gemessenen, betrug 1,1 cm.

### 1.4. Aufnahme der Polarogramme

Die Polarogramme wurden mit einem Gerät der Fa. Methrom (Polarecord E 261) aufgenommen. Reduziert wurde mit einer Quecksilbertropfkathode in wasserfreiem Dimethylformamid gegen eine gesättigte Kalomelektrode, die vom Hauptgefäß durch eine mit Agar-Agar/DMF/Tetrabutylammoniumperchlorat (Leitelektrolyt) gefüllte Brücke getrennt war. Die Konzentration des Leitelektrolyten war 0,1 molar. Die  $2 \cdot 10^{-3}$  molare NIPCA-Lösung wurde vor Aufnahme des Polarogramms etwa 10 Minuten mit Stickstoff gespült, der durch BTS-Katalysator (BASF) bei 70 °C sauerstofffrei gemacht wurde.

Die Oxydation erfolgte an einer rotierenden Platin-elektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode in wasserfreiem Acetonitril. Natriumperchlorat diente in 0,1 molarer Lösung als Leitelektrolyt, die NIPCA-Konzentration betrug  $10^{-4}$  Mol/l.

<sup>7</sup> W. E. BADCOCK u. K. H. PAUSACKER, J. Chem. Soc. London **1951**, 1371.

<sup>8</sup> T. S. STEVENS u. S. H. TUCKER, J. Chem. Soc. London **123**, 2140 [1923].

## 2. Die Ionisierungsenergie des NIPCA

Zur Bestimmung der Ionisierungsenergie gibt es direkte und indirekte Verfahren. Die direkten Bestimmungsmethoden sind Photoionisation (PI), Vakuumultraviolett-spektroskopie (UV), Photoelektronenspektroskopie (PES) und Massenspektrometrie ("electron impact"). Die drei erstgenannten Verfahren liefern ausgezeichnet übereinstimmende Werte, während die nach der vierten Methode von verschiedenen Arbeitsgruppen erhaltenen Ergebnisse kaum miteinander vergleichbar sind. Die indirekten Verfahren beruhen auf der Messung oder Berechnung von Größen, die von der Ionisierungsenergie abhängig sind und an den direkten Verfahren geeicht werden. Diese Größen sind die Absorptionsmaxima von Charge-Transfer(CT)-Komplexen, die Halbstufenpotentiale der polarographischen Oxydation und die Hückel-Koeffizienten der höchsten besetzten Molekülorbitale.

In dieser Arbeit wurden die indirekten Verfahren angewendet, wobei teilweise neue Eichfunktionen für die von der Ionisierungsenergie abhängigen Werte erstellt wurden; hierzu wurden ausschließlich verlässliche PI-, UV- und PES-Werte herangezogen (Tab. 1).

Zwischen Ionisierungsenergie und polarographischem Halbstufenoxydationspotential ( $E_{1/2}^{Ox}$ ) ist eine annähernd lineare Beziehung zu erwarten<sup>9</sup>, was durch eine Arbeit von PYSH<sup>10</sup> experimentell bestätigt wurde. Die  $E_{1/2}^{Ox}$ -Werte von Pysh wurden unter Zugrundelegung neuerer experimenteller Ionisierungsenergien zur Aufstellung einer linearen Eichfunktion benutzt (Abb. 2, Tab. 1), die von der von PYSH<sup>10</sup> angegebenen nur unwesentlich abweicht.

$$I = 5,75 + 1,50 E_{1/2}^{Ox} \text{ (eV)}. \quad (1)$$

Der für NIPCA experimentell gefundene Wert beträgt  $E_{1/2}^{Ox} = 1,15$  eV, womit sich nach (1) ergibt:

$$I \text{ (NIPCA)} = 7,47 \text{ eV}.$$

Dieser Wert liegt deutlich niedriger als der bisher auf Grund von CT-Spektren für NIPCA<sup>11</sup> bzw. N-Äthylcarbazol<sup>12</sup> angenommene Wert von  $I = 7,8$  eV. Die Photonenenergie im Maximum der CT-Absorption ( $h\nu_{CT}$ ) hängt nach BRIEGLEB<sup>13,14</sup> von der

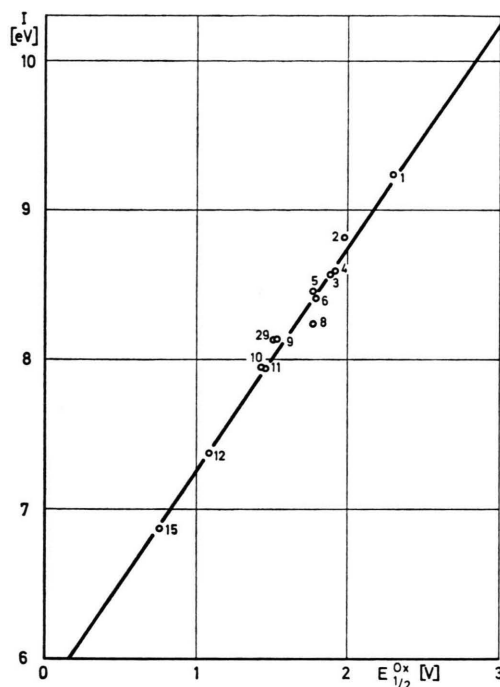


Abb. 2. Abhängigkeit des Halbstufenoxydationspotentials von der Ionisierungsenergie. Werte und Numerierung nach Tab. 1. Die beste Gerade, berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ist  $I = 5,75 + 1,50 E_{1/2}^{Ox}$ .

Ionisierungsenergie des Donators wie folgt ab:

$$h\nu_{CT} = I - c_1 + c_2 / (I - c_1). \quad (2)$$

Dabei sind  $c_1$  und  $c_2$  Konstanten, die für einige Elektronenakzeptoren von BRIEGLEB und CZEKALLA (l. c.<sup>14</sup>) ermittelt wurden.

In Abb. 3 und 4 sind die CT-Spektren des NIPCA mit den Akzeptoren Tetracyanäthylen und Chloranil dargestellt. Die CT-Banden können in je zwei Einzelbanden aufgelöst werden. Die bei niedrigerer Frequenz liegende, schwächere Teilbande sollte einem Elektronenübergang vom höchsten besetzten MO des NIPCA zum jeweiligen Akzeptor entsprechen und daher nach Beziehung (2) zur Bestimmung der Ionisierungsenergie ( $I_1$ ) benutzt werden. Aus der Frequenz der intensiveren Teilbande ergibt sich dann nach derselben Beziehung die dem zweithöchsten MO entsprechende Ionisierungsenergie ( $I_2$ ).

Die Werte sind in Tab. 2 angegeben. Die für  $I_1$  bestimmten Werte stimmen mit dem polarographisch

<sup>9</sup> A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley & Sons, New York 1962.

<sup>10</sup> E. S. PYSH u. N. C. YANG, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2124 [1963].

<sup>11</sup> J. H. SHARP, J. Phys. Chem. **70**, 584 [1966].

<sup>12</sup> W. KLÖPFER u. W. WILCKES, Makromol. Chem. **115**, 156 [1968].

<sup>13</sup> G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961.

<sup>14</sup> G. BRIEGLEB u. J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **63**, 6 [1959].

Nr.	Substanz	$I^a$ (Methode) <sup>b</sup> eV	Ref.	$E_{1/2}^{ox}$ V	$m_m^e$	$A^h$ eV	Ref.	$-E_{1/2}^{Red}$ <sup>j</sup> V	$m_{m+1}^e$
1	Benzol	9,245 ± 0,01 (PI) 9,24 ± 0,02 (PI) 9,247 (UV) 9,24 (UV)	15 16 17 18	2,30	1,000				— 1,000
2	Toluol	8,82 ± 0,01 (PI) 8,822 (UV)	15 19	1,98					
3	o-Xylol	8,81 ± 0,02 (PI) 8,56 ± 0,01 (PI) 8,56 ± 0,02 (PI) 8,58 (UV)	16 15 16 19	1,89					
4	m-Xylol	8,56 ± 0,01 (PI) 8,59 ± 0,02 (PI)	15 16	1,91					
5	p-Xylol	8,445 ± 0,01 (PI) 8,48 (UV) 8,44 ± 0,02 (PI)	15 20 16	1,77					
6	Mesitylen	8,40 ± 0,01 (PI) 8,41 ± 0,02 (PI)	15 16	1,80					
7	Triphenylen			1,55	0,684	0,284 ± 0,020	25	2,49	— 0,684
8	Biphenyl	8,27 ± 0,01 (PI) 8,20 ± 0,05 (PES)	15 21	1,78 <sup>d</sup>	0,705			2,70	— 0,705
9	Naphthalin	8,12 ± 0,01 (PI) 8,14 ± 0,02 (PI) 8,12 ± 0,05 (PES) 8,136 ± 0,005 (UV)	15 16 21 22	1,54	0,618	0,152 ± 0,016	25	2,50	— 0,618
10	1-Methyl-naphthalin	7,96 ± 0,01 (PI)	15	1,43					
11	2-Methyl-naphthalin	7,955 ± 0,01 (PI)	15	1,45					
12	Anthracen	7,38 ± 0,03 (PI)	16	1,09	0,414	0,552 ± 0,061 0,57 ± 0,02	25 26	1,96	— 0,414
13	Phenanthren			1,50	0,605	0,308 ± 0,074	25	2,46	— 0,605
14	Pyren			1,16	0,445	0,579 ± 0,064 0,50 ± 0,03	25 26	2,11	— 0,445
15	Tetracen	6,88 ± 0,03 (PI)	16	0,77	0,295	0,88 ± 0,04	26	1,58	— 0,295
16	Benz-a-anthracen			1,18	0,452	0,696 ± 0,045	25	2,00	— 0,452
17	Benz-c-phe-nanthren				0,568	0,542 ± 0,040	25	2,27	— 0,568
18	Chrysen			1,35	0,520	0,419 ± 0,036	25	2,30	— 0,520
19	Dibenz-a,h-anthracen			1,19	0,473	0,676 ± 0,122	25	2,03	— 0,473
20	Dibenz-a,j-anthracen			1,26	0,492	0,686 ± 0,155	25	2,03	— 0,492
21	Benz-a-pyren			0,94	0,372 <sup>f</sup>	0,829 ± 0,121	24	1,85	— 0,372 <sup>f</sup>
22	Picen			1,33	0,502	0,490 ± 0,110	24	2,25 <sup>k</sup>	— 0,502
23	Azulen	7,431 ± 0,006 (UV) 7,42 ± 0,05 (PES)	23 21		0,477	0,656	24	1,64	— 0,400
24	Styrol	8,47 ± 0,02 (PI)	15		0,662			2,37	— 0,662
25	t-Stilben	7,5 (PI)	24		0,504			2,16	— 0,504
26	Diphenyl-butadien	7,3 (PI)	24		0,385 <sup>g</sup>			2,00	— 0,385 <sup>g</sup>
27	Anilin	7,70 ± 0,02 (PI) 7,69 ± 0,02 (PI)	15 16		(0,544) <sup>f</sup>				
28	p-Benzo-chinon	9,68 ± 0,03 (PI)	16			1,37 ± 0,08 <sup>i</sup>	26	0,51 <sup>l</sup>	

Tab. 1.

<sup>a</sup>  $I$  = Ionisierungsenergie. <sup>b</sup> PI = Photoionisationsmethode; UV = Bestimmung aus der Konvergenzwellenlänge von Rydberg-Serien im fernen Ultraviolett; PES = Photoelektronenspektroskopie; die ausgezeichnete Übereinstimmung von PES- und PI-Werten geht aus einer neuen Arbeit von DEWAR<sup>27</sup> hervor.

<sup>c</sup> Polarographische Halbstufen-Oxydationspotentiale, gemessen von PYSH und YANG<sup>10</sup> in Acetonitrillösung mit rotierender Platinelektrode, gegen eine gesättigte Kalomelektrode.

<sup>d</sup> Halbstufenpotential nach H. LUND (Acetonitril, 0,1 Ag<sup>+</sup>/Ag), umgerechnet auf gesättigte Kalomelektrode (+0,30 V)<sup>10</sup>.

<sup>e</sup>  $m_m$  und  $m_{m+1}$  sind die Hückel-Koeffizienten des höchsten besetzten und des niedrigsten leeren Molekülorbitals<sup>9</sup> nach HEILBRONNER und STRAUB<sup>28</sup>.

<sup>f</sup> s. Literaturzitat<sup>29</sup>. <sup>g</sup> s. Literaturzitat<sup>30</sup>.

<sup>h</sup>  $A$  = Elektronenaffinität, experimentelle Werte nach der Elektroneneinfangmethode ("determined intercept"-Werte).

<sup>i</sup> Experimenteller Wert nach der Magnetrontechnik von FARRAGHER und PAGE<sup>31</sup>.

<sup>j</sup> Polarographische Halbstufenreduktionspotentiale, gemessen in Dioxan/Wasser (75/25) gegen eine gesättigte Kalomelektrode<sup>9, 32</sup>.

<sup>k</sup> In 2-Methoxyäthanol gegen Bodenquecksilber gemessenes Halbstufenpotential +0,46 V zur Umrechnung auf die Kalomelektrode.

<sup>l</sup> Lösungsmittel Acetonitril, Halbstufenpotential gemessen von DAVIS<sup>33</sup>.



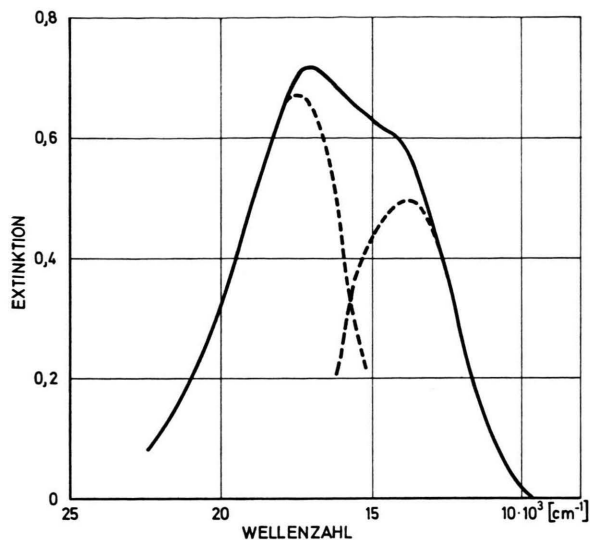


Abb. 3. Charge-Transfer-Spektrum des Komplexes N-Isopropylcarbazol/Tetracyanäthylen (10 g/l bzw. 0,5 g/l) in Methylenchlorid.

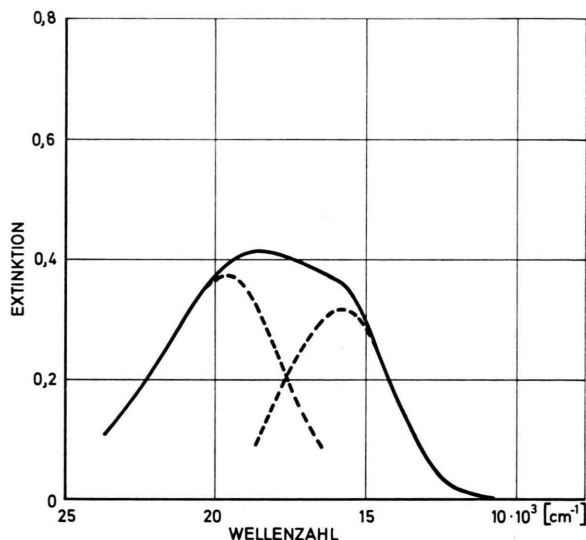


Abb. 4. Charge-Transfer-Spektrum des Komplexes N-Isopropylcarbazol (20 g/l)/p-Chloranil (1 g/l) in Methylenchlorid.

Acceptor	$h\nu_{CT}(1)$	$I_1$	$h\nu_{CT}(2)$	$I_2$	$\Delta I$
Tetracyan- äthylen	1,68	7,34	2,16	7,99	0,65
p-Chloranil	1,95	7,39	2,41	7,91	0,52

Tab. 2. Charge-Transfer-Maxima und Ionisierungsenergien des NIPCA. Alle Zahlenangaben in eV;  $I_1$  und  $I_2$  berechnet mit den Brieglebschen Werten für  $c_1$  und  $c_2$ <sup>13, 14</sup>.

ermittelten Wert soweit überein, als es die Genauigkeit dieser indirekten Verfahren (etwa  $\pm 0,1$  eV) erwarten läßt. Die erste Ionisierungsenergie des NIPCA beträgt also  $I_1 = 7,4$  eV. Der oben genannte höhere Wert ergibt sich, wenn man der Auswertung das Maximum der Gesamtbande zugrunde legt.

Nach der Hückel-Molekülorbital-Theorie (HMO), aus der sinnvolle Werte allerdings nur durch Korre-

lation mit Meßergebnissen gewonnen werden können, ist die erste Ionisierungsenergie bis auf das Vorzeichen identisch mit der Energie des höchsten gefüllten MO, die zweite mit der Energie des zweithöchsten, also allgemein:

$$-I_i = E_i = \alpha + m_i \beta; \quad (3)$$

$\alpha$  = Coulomb-Integral,  $\beta$  = Austauschintegral,  $m_i$  = Hückel-Koeffizient des  $i$ -ten Orbitals.

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen werden die  $\alpha$  und  $\beta$  für alle Kohlenstoffatome und Bindungen gleichgesetzt. Für diese Verbindungen ist die lineare Beziehung für die Koeffizienten der höchsten besetzten MO ( $m_m$ ) recht gut erfüllt (Abb. 5). Bei Anwesenheit von Heteroatomen müssen für das Heteroatom und seine Bindungen Werte für  $\alpha$  und  $\beta$  ge-

#### Fußnoten zu Tabelle 1:

- <sup>15</sup> K. WATANABE, T. NAKAYANA u. J. MOTTLE, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **2**, 369 [1962].
- <sup>16</sup> A. TEREININ u. F. VILESSOV, Advan. Photochem. (herausgegeben von W. A. NOYES JR., G. S. HAMMOND u. J. N. PITTS JR.), Wiley & Sons, New York 1964, Band **2**, 385.
- <sup>17</sup> P. G. WILKINSON, Can. J. Phys. **34**, 596 [1956].
- <sup>18</sup> W. C. PRICE, J. Chem. Phys. **3**, 439 [1935].
- <sup>19</sup> W. C. PRICE u. A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. London A **191**, 22 [1947].
- <sup>20</sup> V. J. HAMMOND, W. C. PRICE, J. P. TEEGAN u. A. D. WALSH, Discussions Faraday Soc. **9**, 53 [1950].
- <sup>21</sup> J. H. D. ELAND u. C. J. DANBY, Z. Naturforsch. **23a**, 355 [1968].
- <sup>22</sup> J. G. ANGUS, B. J. CHRIST u. G. C. MORRIS, Austral. J. Chem. **21**, 2153 [1968].

- <sup>23</sup> L. B. CLARK, J. Chem. Phys. **43**, 2566 [1965].
- <sup>24</sup> A. TEREININ, Proc. Chem. Soc. **1961**, 321.
- <sup>25</sup> R. S. BECKER u. E. CHEN, J. Chem. Phys. **45**, 2403 [1966].
- <sup>26</sup> L. E. LYONS, G. C. MORRIS u. L. J. WARREN, J. Phys. Chem. **72**, 3677 [1968].
- <sup>27</sup> M. J. S. DEWAR u. S. D. WORBEY, J. Chem. Phys. **50**, 654 [1969].
- <sup>28</sup> E. HEILBRONNER u. P. A. STRAUB, Hückel Molecular Orbitals, Springer, Berlin 1966.
- <sup>29</sup> R. BEUKERS u. A. SZENT-GYÖRGYI, Rev. Trav. Chim. **81**, 255 [1962].
- <sup>30</sup> J. KONTECKÝ, Z. Phys. Chem. Frankfurt **52**, 8 [1967].
- <sup>31</sup> A. L. FARRAGHER u. F. M. PAGE, Trans. Faraday Soc. **62**, 3072 [1966].
- <sup>32</sup> R. POINTEAU, Ann. Chim. Paris (13) **7**, 669 [1962].
- <sup>33</sup> K. M. C. DAVIS, P. R. HAMMOND u. M. E. PEOVER, Trans. Faraday Soc. **61**, 1516 [1965].

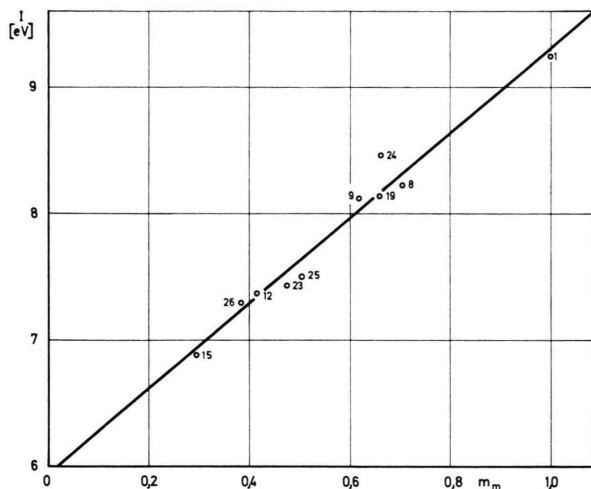


Abb. 5. Beziehung zwischen dem Hückel-Koeffizienten des höchsten besetzten Molekülorbitals ( $m_m$ ) und der Ionisierungsenergie; Werte und Numerierung nach Tab. 1. Die beste Gerade wird durch  $I = 5,93 + 3,39 m_m$  ausgedrückt.

schätzt werden, wodurch weitere Fehlermöglichkeiten in die HMO-Methode eingebracht werden. Eine HMO-Rechnung für Carbazol mit den Schätzungen  $\alpha_N = \alpha + \beta$  und  $\beta_{CN} = \beta$  wurde von SCHMID<sup>34</sup> veröffentlicht. Mit seinen Werten für  $m_m = 0,511$  und  $m_{m+1} = 0,705$  erhalten wir nach der Eichfunktion (Abb. 5) für  $I_1 = 7,66$  eV und für  $I_2 = 8,32$  eV. Die Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien ergibt sich demnach zu  $\Delta I = 0,66$  eV. Dieser Wert stimmt gut überein mit der aus den CT-Spektren abgeleiteten Energiedifferenz von 0,52 bzw. 0,65 eV und erhärtet somit die Annahme, daß die in den CT-Spektren beobachtete Bandenaufspaltung durch zwei benachbarte Ionisierungsenergien hervorgerufen wird, wobei die zweite Ionisierungsenergie

$$I_2 \approx 8,0 \text{ eV}$$

beträgt.

### 3. Die Elektronenaffinität des NIPCA

Experimentelle Werte der Elektronenaffinität ( $A$ ) mehrerer aromatischer Moleküle wurden neuerdings mit der Elektroneneinfangmethode<sup>25</sup> erzielt. Auch hier können Größen, die von  $A$  abhängen, durch Eichung an den experimentellen Werten zur Bestimmung der Affinität herangezogen werden. Solche Größen sind das Halbstufenpotential ( $E_{1/2}^{\text{Red}}$ ) und der Hückel-Koeffizient des niedrigsten leeren MO ( $m_{m+1}$ )<sup>9</sup>.

<sup>34</sup> R. W. SCHMID, Helv. Chim. Acta **45**, 1982 [1962].

Die in Tab. 1 gesammelten experimentellen Werte der Elektronenaffinitäten und die graphischen Darstellungen (Abb. 6 und 7) zeigen, daß die Messung

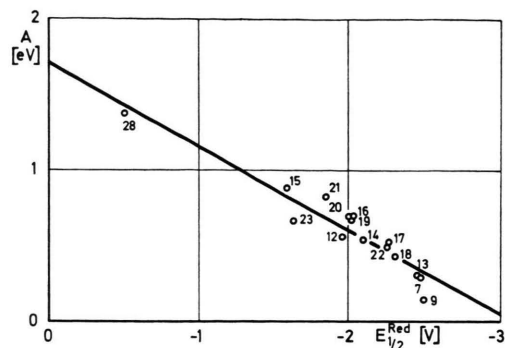


Abb. 6. Elektronenaffinität als Funktion des Halbstufenreduktionspotentials; Werte nach Tab. 1. Beste Gleichung:

$$A = 1,71 + 0,55 E_{1/2}^{\text{Red}}$$

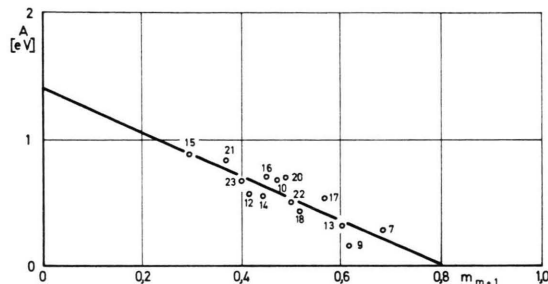


Abb. 7. Beziehung zwischen Hückel-Koeffizienten des niedrigsten leeren Molekülorbitals ( $m_{m+1}$ ) und Elektronenaffinität; Werte nach Tab. 1. Beste Gerade:  $A = 1,40 + 1,74 m_{m+1}$ .

der Elektronenaffinität mit noch größerer Unsicherheit (etwa  $\pm 0,2$  eV) behaftet ist als die der Ionisierungsenergie. Entsprechend muß man den indirekt bestimmten Elektronenaffinitäten eine höhere Fehlerbreite zumessen. Das Halbstufenreduktionspotential des NIPCA beträgt  $E_{1/2}^{\text{Red}} = -3,1$  eV, was nach Abb. 6 bedeutet, daß die Elektronenaffinität des NIPCA  $A = 0,0$  eV beträgt. Aus dem Hückel-Koeffizienten des niedrigsten leeren MO ( $m_{m+1} = 0,792$ )<sup>34</sup>, der mit der Elektronenaffinität in gleicher Weise zusammenhängt wie der des höchsten gefüllten MO mit der Ionisierungsenergie (vgl. Abschnitt 2), errechnet sich die Elektronenaffinität des Carbazols ebenfalls zu  $A = 0,0$  eV.

### 4. Radikalionenspektren

#### 4.1. Radikalanion

Die Reduktion von NIPCA mit Kalium in Dimethoxyäthan (vgl. Abschnitt 1.2) liefert eine blaue

Lösung, deren gut aufgelöstes ESR-Spektrum die Bildung des  $\text{NIPCA}^{\cdot-}$  beweist. Das Absorptionsspektrum einer solchen Lösung ist gemeinsam mit dem des neutralen Moleküls in Abb. 8 dargestellt. Es zeigt drei ausgeprägte Banden bei 7500, 14 900

9) ist von dem des Anions deutlich unterschieden und weist zwei gut ausgeprägte Banden bei 9500 und 23 500  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im Minimum zwischen den beiden starken Banden (15 000 bis 20 000  $\text{cm}^{-1}$ ) liegen drei Schultern, die eventuell einem dritten,

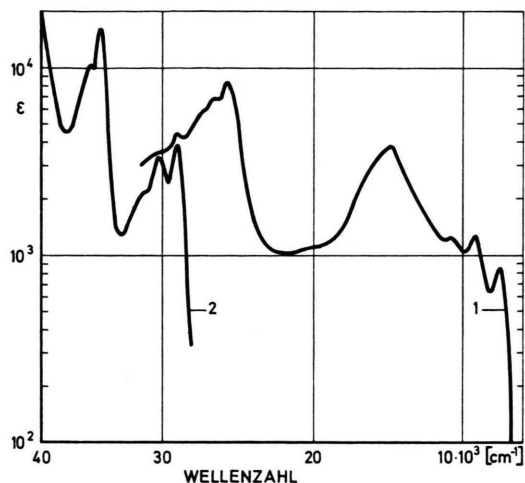


Abb. 8. Absorptionsspektren des Radikalanions  $\text{NIPCA}^{\cdot-}$  (1) und des neutralen Moleküls  $\text{NIPCA}$  (2) in 1,2-Dimethoxyäthan. Der molare dekadische Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  ist für das Ion unter der Annahme quantitativer Reduktion berechnet.

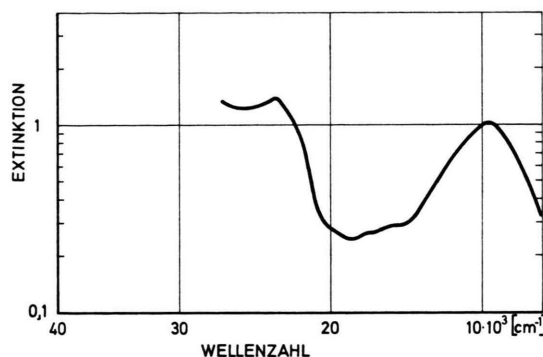


Abb. 9. Absorptionsspektren des Radikalkations  $\text{NIPCA}^{\cdot+}$  in Acetonitril (Gesamtkonzentration  $= 5 \cdot 10^{-3}$  m.).

schwachen Übergang des Kations zugerechnet werden können. Die Extinktionskoeffizienten konnten nicht ermittelt werden, da der Oxydationsgrad nicht bekannt ist. Sie liegen im Maximum der beiden starken Banden sicher über 1000 l/Mol cm.

und 25 600  $\text{cm}^{-1}$ . Ob im infraroten Bereich unter 6000  $\text{cm}^{-1}$  eine elektronische Absorptionsbande auftritt, kann infolge der Absorption des Lösungsmittels nicht entschieden werden. Die im Spektrum der reduzierten Lösung vorhandene Absorption bei 29 000  $\text{cm}^{-1}$  dürfte auf Reste von nicht reduziertem  $\text{NIPCA}$  zurückzuführen sein, da die Intensität dieser Bande, bezogen auf die sicher zum Ion gehörige Bande bei 25 600, bei verschiedenen Ansätzen (Reduktionszeit einige Minuten bis zu einer Stunde) zwar ähnlich, aber nicht völlig identisch ist, wie die der anderen Banden des Spektrums.

Der kurzwellige Teil des Spektrums entspricht dem von REMBAUM und Mitarbeitern<sup>35</sup> publizierten Spektrum ( $-88^\circ\text{C}$ ) des mit Natrium in Tetrahydrofuran reduzierten N-Äthylcarbazols.

#### 4.2. Radikalkation

Bei der elektrochemischen Oxydation des  $\text{NIPCA}$  in Acetonitril färbt sich die Lösung grün; das ESR-Spektrum zeigt die radikalische Natur des Oxydationsproduktes an. Das Absorptionsspektrum (Abb.

#### 5. Diskussion

$\text{NIPCA}$  kann man sich formal durch Einführung der Isopropylaminogruppe in das Biphenyl entstanden denken. Der Carbazolteil des Moleküls, der 14  $\pi$ -Elektronen aufweist und somit mit Phenanthren und Anthracen iso- $\pi$ -elektronisch ist, hat auf Grund seiner hohen Mesomerieenergie von etwa 4 eV<sup>36</sup> rein aromatischen Charakter. Es ist daher sinnvoll, Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität mit den entsprechenden Werten der aromatischen Verbindungen Biphenyl, Phenanthren und Anthracen zu vergleichen, wie dies in Abb. 10 dargestellt ist. Die Gegenüberstellung zeigt, daß  $\text{NIPCA}$  gemeinsam mit Anthracen die geringste Ionisierungsenergie in dieser Reihe aufweist. Bemerkenswert ist die kleine Elektronenaffinität, die nicht wie bei den alternierenden Kohlenwasserstoffen mit einer hohen Ionisierungsenergie gekoppelt ist. Die Einführung des Stickstoffatoms bewirkt also im Vergleich mit ähnlichen aromatischen Systemen eine Erniedrigung sowohl der Ionisierungsenergie als auch der Elek-

<sup>35</sup> A. REMBAUM, A. EISENBERG, R. HAACK u. R. F. LANDEL, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1062 [1967].

<sup>36</sup> H. ZIMMERMANN u. H. GEISENFELDER, Z. Elektrochem. **65**, 368 [1961].

tronenaffinität. Eine ähnlich drastische Erniedrigung der Ionisierungsenergie bewirkt die Einführung der Amino- bzw. Methylaminogruppe in Benzol (Abb. 10 und Tab. 1<sup>37</sup>), wodurch N-Methylanilin etwa

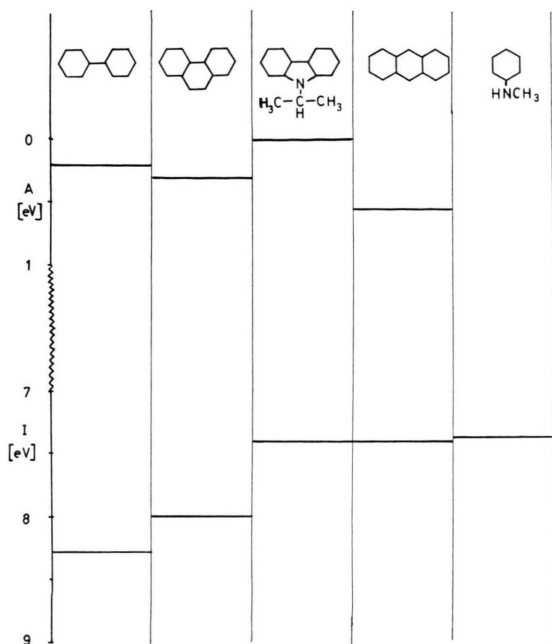


Abb. 10. Vergleich der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität des NIPCA (3) mit den Verbindungen Biphenyl (1), Phenanthren (2), Anthracen (4) und N-Methylanilin (5). Die Werte für  $I$  und  $A$  sind teils direkt experimentell bestimmt (Tab. 1), teils mit den Eichfunktionen dieser Arbeit aus Halbstufenpotentialen und Hückel-Koeffizienten (Tab. 1) berechnet.

dieselbe Ionisierungsenergie hat wie NIPCA. Daß die „Amingruppe“ auch in anderen Carbazolderivaten als Donatorgruppe fungiert, zeigte LIPTAY<sup>38</sup> durch elektrooptische Messungen am 3,6-Dinitrocarbazol.

Die Lage der leitfähigen Niveaus im festen Zustand („Valenzband“ für Löcher, „Leitungsband“

für Elektronen) läßt sich mit den Werten für  $I$  und  $A$  nach den folgenden Beziehungen abschätzen:

$$I_t = I - P; \quad A_t = A + P;$$

$I_t$  = Ionisierungsenergie im festen Zustand  
 = Energieniveau des Valenzbandes;  
 $A_t$  = Elektronenaffinität im festen Zustand  
 = Energieniveau des Leitungsbandes.

Die Polarisierungsenergie  $P$  des NIPCA-Kristalls wurde von SHARP<sup>39</sup> zu 1,5 eV abgeschätzt. Mit diesem Wert ergibt sich  $I_t = 5,9$  eV,  $A_t = 1,5$  eV und  $\Delta E = I_t - A_t = 4,4$  eV.

Nach diesen Werten, die die molekularen Eigenschaften des NIPCA widerspiegeln, erwartet man für den Kristall ein hochliegendes Leitungsband und einen großen Bandabstand.

Die Absorptionsspektren von NIPCA<sup>•-</sup> und NIPCA<sup>•+</sup> zeigen ähnlich wie die entsprechenden Spektren von Kohlenwasserstoffionen mehrere Banden im Sichtbaren und im nahen Infrarot, die teilweise den Elektronenübergängen des Überschusselektrons bzw. Lochs zuzuordnen sind. Anders als in den alternierenden Systemen, bei denen sich die Übergänge für Elektronen und Loch streng entsprechen (McLACHLAN<sup>40</sup>), sind die Absorptionsspektren von Anion und Kation des NIPCA deutlich verschieden.

Eine ausführliche Diskussion dieser Spektren an Hand von Näherungsrechnungen wird demnächst veröffentlicht.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Professor W. LIPTAY für Diskussionen, ferner Frau G. KAUFMANN und Herrn G. NAUNDORF für die Durchführung der experimentellen Arbeiten, sowie der Battelle-Stiftung für die Finanzierung der Arbeit.

<sup>37</sup> F. I. VILESOV, Soviet Phys.-Uspekhi **6**, 888 [1964].

<sup>38</sup> W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 548 [1967].

<sup>39</sup> J. H. SHARP, J. Phys. Chem. **71**, 2587 [1967].

<sup>40</sup> McLACHLAN, Mol. Phys. **4**, 49 [1961].