

Über die elektronischen Energieniveaus des N-Isopropylcarbazols und seiner Radikationen

2. Teil: Elektronenspinresonanzspektren

W. KLÖPFFER, G. KAUFMANN und G. NAUNDORF

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

(Z. Naturforsch. 26 a, 897—900 [1971]; eingegangen am 18. Februar 1971)

Well resolved spectra have been obtained from the radical anion of N-isopropylcarbazole (NIPCA). The splitting parameters have been evaluated by simulation of the spectrum. It is shown that in accordance with HMO calculations the spin density at the nitrogen atom is very small. The poorly resolved NIPCA^{•+} spectrum points to a high spin density at the nitrogen atom. The mean square zero field splitting parameter of NIPCA is identical with that reported for carbazole.

1. Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit¹ wurde über absorptionsspektroskopische Untersuchungen an N-Isopropylcarbazol (NIPCA) und den davon abgeleiteten Radikationen berichtet. Hier sollen die Ergebnisse einer ESR-Studie über die Radikationen vorgelegt werden. In guter Auflösung konnte nur das Spektrum des Radikalanions (NIPCA^{•-}) erhalten werden, so daß nur von diesem die Bestimmung aller Kopplungskonstanten und mithin der Vergleich mit den theoretischen Spindichten möglich ist. Dies ist im Hinblick darauf bedauerlich, daß die Carbazolgruppe ein nicht alternierender Aromat ist, der nach der HMO-Rechnung von SCHMID² sehr starke Differenzen in der Spindichteverteilung im Radikalkation und -anion erwarten läßt. Die Untersuchung des Radikalkations wird dadurch erschwert, daß die Verwendung von stark sauren Oxydationsmedien infolge der Basizität des Stickstoffatoms nicht möglich ist.

Im folgenden wird daher hauptsächlich vom ESR-Spektrum des NIPCA^{•-} und der Spindichteverteilung im niedrigsten, normalerweise unbesetzten Orbital des NIPCA berichtet werden. Darüberhinaus soll das ESR-Spektrum des optisch erzeugten Triplettzustandes von NIPCA diskutiert werden.

2. Experimentelles

Die Herstellung des reinen NIPCA und der Radikationen wurde bereits im 1. Teil¹ beschrieben. An Stelle

der Küvette zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden Quarzröhrchen an die Vakuumanlage angeschlossen, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in das ESR-Gerät (Varian E 3) überführt wurden. Die gewünschte Temperatur (meist zwischen -50 und -90 °C) wurde dann mit Hilfe des Temperatur-Variations-Zusatzes durch Kühlung mit trockenem Stickstoff eingestellt.

Zur Aufnahme des Triplett-ESR-Spektrums wurde eine „Optical Transmission Cavity“ verwendet, wobei das Licht einer 150 W-Xenonlampe durch eine geeignete Quarzoptik auf die Probe geleitet wurde. Als glasig erstarrendes Lösungsmittel diente frisch destilliertes 2-Methyltetrahydrofuran, die Temperatur lag bei etwa 80 °K und wurde ebenfalls mit Hilfe des oben erwähnten Zusatzgerätes erreicht. Außer der im 1. Teil¹ beschriebenen elektrochemischen Herstellung des Radikalkations wurden mehrere chemische Oxydationsverfahren, besonders Antimonpentachlorid in Methylenchlorid³ angewendet. Die Nachahmung der experimentellen Spektren geschah mit einem Spektrensimulationsgerät (Varian Spectro-System 100). Für die Erlaubnis, an diesem Gerät in Zürich arbeiten zu dürfen und für die freundliche Unterstützung danken wir der Firma Varian herzlich.

3. Resultate

3.1. Das Radikalanion NIPCA^{•-}

Ein Gesamt-Spektrum des NIPCA^{•-}-K⁺ in Dimethoxyäthan ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es hat große Ähnlichkeit mit dem von REMBAUM⁴ veröffentlichten Spektrum des N-Äthylcarbazolanions. Daraus geht bereits hervor, daß Hyperkonjugationseffekte mit dem Alkylrest keine bedeutende Rolle spielen soll-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KLÖPFFER, Battelle-Institut e.V., Abteilung Spektroskopie und Analytische Chemie, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 90-01-60.

¹ W. KLÖPFFER, Z. Naturforsch. 24 a, 1923 [1969].

² R. W. SCHMID, Helv. Chim. Acta 45, 1982 [1962].

³ I. C. LEWIS u. L. S. SINGER, J. Chem. Phys. 43, 2712 [1965].

⁴ A. REMBAUM, A. EISENBERG, R. HAACK u. R. F. LANDEL, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1062 [1967].



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.

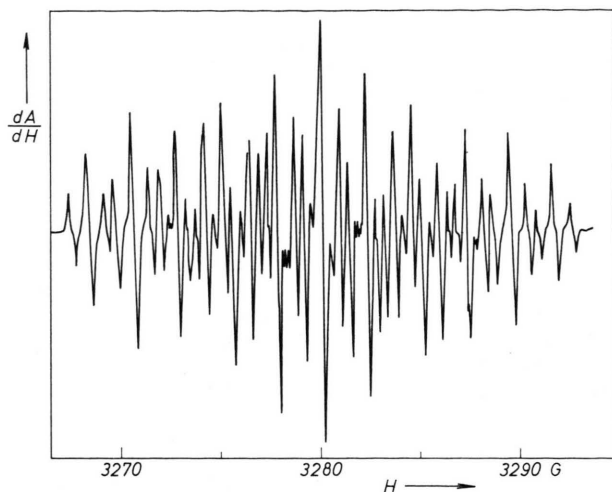
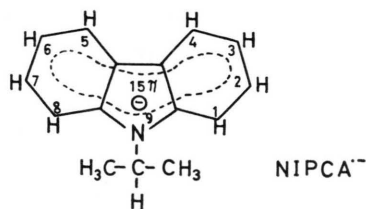


Abb. 1. ESR-Spektrum des NIPCA⁻ K⁺ (10^{-4} m) in Dimethoxyäthan bei -65°C ; Modulationsamplitude 0,065 G; Mikrowellenfrequenz 9,21 GHz.

ten und daher eine Interpretation der Hyperfeinstruktur durch ein System aus 4 Protonenpaaren (1–8, 2–7, 3–6, 4–5) und einem Stickstoff (9) versucht werden muß.



Die Auswertung des Spektrums wurde zunächst dadurch sehr erschwert, daß die zahlreichen Linien einige Regionen mit starker Überlappung völlig verzerren, was durch Spektrensimulation später bestätigt werden konnte. Einen Schlüssel zur Interpretation lieferte die Beobachtung, daß in manchen Spektren eine kleine Aufspaltung des äußersten Peaks

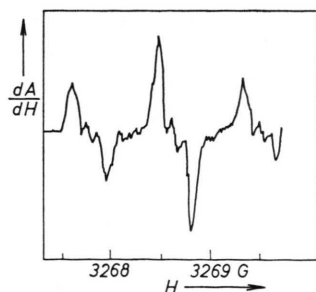


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum (Randgruppe) des NIPCA⁻ K⁺ (10^{-4} m) in Dimethoxyäthan; -65°C ; 9,21 GHz; 0,065 G Modulationsamplitude.

auftrat. Es gelang dann, das Randgebiet besser aufzulösen (Abb. 2) und durch Vergleich mit simulierten Spektren zu zeigen, daß es sich dabei nur um eine äußerst schwache Stickstoffaufspaltung handeln kann (Kopplungskonstante $a_N = 0,12$ G). Weiterhin stellte sich heraus, daß alle nicht äquivalenten Protonen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten zur Hyperfeinstruktur beitragen. Danach erwartet man ein Spektrum mit 243 Linien, die bei der von uns erzielten Linienbreite von rund 0,1 G nicht völlig auflösbar sind.

Die beste Simulation für das Übersichtsspektrum (Abb. 3) ergab sich mit Kopplungskonstanten für je 2 äquivalente Protonen von 0,86; 3,26; 4,56

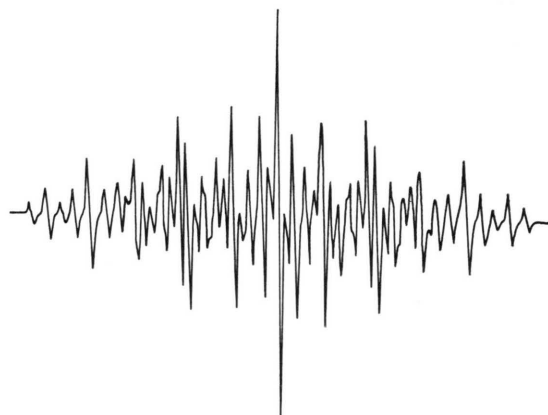


Abb. 3. Simuliertes ESR-Spektrum mit Kopplungskonstanten von 0,86; 2,26; 4,56 und 4,96 G für je 2 äquivalente Protonen und 0,12 G für N. Linienform: Lorenz, P/P Linienbreite 0,11 G.

und 4,96 G. Die Peak/Peak-Breite wurde zu 0,11 G vorgegeben. Unbefriedigend imitiert ist lediglich das Intensitätsverhältnis der peripheren Linien zum Zentralpeak. Keine andere Kombination von Kopplungskonstanten ergab eine auch nur annähernd so befriedigende Nachahmung des experimentellen Spektrums. Das in Abb. 1 dargestellte Spektrum war gut reproduzierbar; es war jedoch weder durch Variation der Konzentration, Temperatur und apparativer Faktoren eine weitergehende Auflösung zu erreichen.

3.2. Das Radikalkation NIPCA⁺

Die im 1. Teil¹ beschriebene elektrochemische Oxydation des NIPCA in Acetonitril lieferte eine grüne Lösung, deren ESR-Spektrum keine Hyperfeinstruktur, sondern nur ein Signal mit rund 8 G P/P Breite zeigte. Die Oxydation mit SbCl_5 in Me-

thylenchlorid erbrachte ebenfalls schlecht aufgelöste Spektren. In den meisten Fällen ist allerdings eine Aufspaltung in 3 breite Peaks zu erkennen (Abb. 4), die eine Gesamtbreite von rund 30 G ergeben. Es könnte sich dabei um eine sehr starke N-Aufspaltung ($a_N \approx 8$ G) handeln. Bei der Reaktion von Carbazolderivaten mit Oxydationsmitteln in Methylenchlorid muß allerdings eine Konkurrenzreaktion beachtet werden, die zur Bildung eines blauen Diarylmethan-Farbstoffes führt⁵. Die Ausbildung einer intensiv blaugrünen Farbe, die die unbeständige hellgrüne des Radikalkations ablöst, wurde auch von uns beobachtet. Es ist daher nicht völlig klar, ob das in Abb. 4 dargestellte Spektrum dem Radikalkation oder einem radikalischen Folgeprodukt des Farbstoffes zugehört. Da der Farbstoff jedoch 2 äquivalente Stickstoffatome aufweist, ist die Zuordnung des Spektrums zum NIPCA^{•+} doch wahrscheinlicher.



Abb. 4. ESR-Spektrum des SbCl_5 -oxydierten NIPCA ($2 \cdot 10^{-4}$ m) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur; 9,21 GHz.

3.3. Das Triplettpektrum des NIPCA

NIPCA zeigt bei Anregung mit UV-Licht intensive blaue Phosphoreszenz mit Banden bei 412, 424, 432, 441, 455, 463, 474 und etwa 486, 492, 500 und 512 nm. Die Lage der Banden, die bei 77 °K in 2-Methyltetrahydrofuran gemessen wurde, ist gegenüber den Carbazolwerten um 5–7 nm langwellig verschoben. Die Abklingzeit beträgt im selben Lösungsmittel $\tau_P = 7,8$ s, die Quantenausbeute $\eta_P \approx 0,1$.

Die große Lebensdauer des Triplettzustandes erlaubt es, mit einer einfachen Xenonlampe eine zum

Nachweis mit ESR genügende stationäre Konzentration zu erzeugen. In Abb. 5 ist die $\Delta M_s = \pm 2$ Absorptionsbande wiedergegeben, die in glasigen Lösungen die intensivste ist. Aus der Magnetfeldstärke,

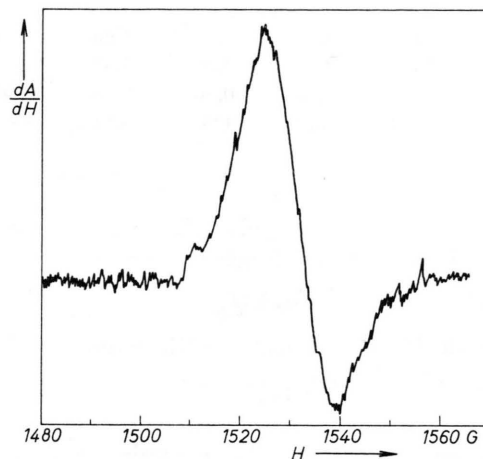


Abb. 5. $\Delta M_s = \pm 2$ -Triplett-ESR-Spektrum des NIPCA (10^{-3} m) in Methyltetrahydrofuran bei 80 °K. Mikrowellenfrequenz 9,265 GHz, Modulationsamplitude 1,6 G.

bei der sie auftritt und der Mikrowellenfrequenz läßt sich der mittlere Nullfeldaufspaltungsparameter (vgl. z. B. MCGLYNN, AZUMI und KINOSHITA⁶) berechnen. Er beträgt $D^* = 0,100 \text{ cm}^{-1}$, die für Carbazol angegebenen Werte⁶ liegen bei $D^* = 0,104 - 0,106 \text{ cm}^{-1}$. Daraus ist ersichtlich, daß die Alkyl-Substitution am N keinen wesentlichen Einfluß auf die Elektronenverteilung im Triplettzustand ausübt.

4. Diskussion

Das ESR-Spektrum der Radikalanionen wird durch die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons im niedrigsten, im neutralen Molekül leeren, Molekülorbital bestimmt. Die einfachste theoretische Berechnung der Spindichte (ρ) erlaubt die Hückelsche Molekülorbital(HMO)-Methode. Die Spindichte an einem gegebenen Atom (r) ist das Quadrat des Koeffizienten der Linearkombination (c) im Orbital (j)

$$\rho = c_r^2$$

Aus den von SCHMID² berechneten Koeffizienten für das 8. Molekülorbital wurden die in Tab. 1 angegebenen Spindichten für das Anion berechnet. Aus

⁵ A. LEDWITH, A. M. NORTH u. K. E. WHITELOCK, Europ. Pol. J. 4, 133 [1968].

⁶ S. P. MCGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New York 1969.

Tab. 1. Spindichten und Kopplungskonstanten für Radikalanionen des NIPCA und verwandter Substanzen.

Atom Nr. (r)	ρ (HMO) ^a	ρ exp. ^b	a (G)	a (G) ^c (Dibenzo- furan)	a (G) ^c (Dibenzo- thiophen)
1 (8)	0,104	0,09	2,26	1,96	1,46
2 (7)	0,138	0,18	4,56	4,87	5,16
3 (6)	0	0,03	0,86	0,98	0,86
4 (5)	0,154	0,20	4,96	4,87	4,48
9	0,016	0,005	0,12		

den experimentellen Kopplungskonstanten a wurden Spindichten nach der Beziehung von McCONNELL⁷ berechnet

$$a_r = Q \rho.$$

Q wurde für die aromatische CH-Gruppe und für Stickstoff⁸

$$Q_{CH} = Q_N = 25 \text{ G}$$

gesetzt.

Die so berechneten g -Werte wurden in Tab. 1 in der Reihenfolge der nach HMO berechneten angeordnet. Wie der Vergleich der Kopplungskonstanten mit den sicher zugeordneten Werten für Dibenzo-furan und Dibenzothiophen⁹ zeigten, ist diese Zu-

ordnung sehr wahrscheinlich richtig. Allerdings kann zwischen den Kohlenstoffatomen 4 (5) und 2 (7) wegen der ähnlichen Spindichten nicht unterschieden werden. Es kann nach unseren Versuchen auch nicht gesagt werden, ob in NIPCA⁻ negative Spindichten auftreten. Wenn dies nicht der Fall ist, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den C-Atomen des zentralen Pyrrol-ringes praktisch gleich Null.

Das Experiment bestätigt die von der Rechnung geforderte äußerst geringe Spindichte am Stickstoff. Für das Kation fordert die Theorie² eine sehr hohe Spindichte am Stickstoff

$$\rho(9) = 0,268,$$

was einer Kopplungskonstante von $a = 6,7 \text{ G}$ entspricht. Das teilweise aufgelöste Spektrum in Abb. 4 kommt daher sehr wahrscheinlich durch eine Stickstoffaufspaltung mit $a \approx 8 \text{ G}$ zustande.

Herrn Prof. W. LIPTAY sei an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen gedankt, Frl. I. NIES für die Aufnahme des Triplett-Spektrums und der Battelle-Stiftung für die Finanzierung der Arbeit.

⁷ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 632 [1956].

⁸ A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys. **5**, 21 [1962].

⁹ R. GERDIL u. E. A. C. LUCKEN, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 213 [1965].