

# CNDO-CI-Berechnungen zum Einfluß der N-Acylierung auf das Absorptions- und Phosphoreszenzspektrum von Carbazol

Maximilian Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Philip Fratev \*, Gottfried Olbrich und Oskar E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1700–1703 [1975]; eingegangen am 16. Juli 1975)

*CNDO-CI Calculations of the Effect of N-Acylation on the Absorption and Phosphorescence Spectra of Carbazole*

The observed blue shift of the carbazole chromophore by N-acylation has been verified by CNDO-CI-calculations of fluorene, carbazole and N-formyl-carbazole. From the CNDO-CI results which are in excellent agreement with the experimental data, a detailed analysis of the spectra is derived.

## 1. Einleitung

Zwischen den Elektronenspektren von Carbazol und Phenanthren sowie von anellierten Carbazolen und strukturanalogen anellierten Phenanthrenen bestehen sehr enge Beziehungen. So stimmen die Lagen der Absorptionsübergänge der strukturanalogen Hetero- und Carbocyclen weitgehend überein<sup>1</sup>. – Die Energie des Phosphoreszenzübergangs hängt bei anellierten Carbazolen von der Zahl und den Anellierungsrichtungen der Benzolkerne in sehr ähnlicher Weise ab wie bei den entsprechenden Phenanthrenbenzologen<sup>2</sup>. – Andererseits besteht keine Beziehung zwischen den Elektronenspektren von Carbazolen und Fluoren.

Wir fanden am Beispiel des Carbazols, 3,4-Benzo-carbazols und 2,3-Benzo-carbazols, daß N-Acylierung bei Carbazolen eine Blauverschiebung des ersten Absorptionsübergangs zur Folge hat. Dabei nähern sich die Lagen dieses Übergangs weitgehend denen strukturanalogen Fluoren. Wie aus der oberen Hälfte der Abb. 1 ersichtlich, hängt die Lage des ersten Absorptionsübergangs der N-Acetyl-carbazole in sehr ähnlicher Weise von Größe und Bauprinzip der Verbindungen ab wie bei den strukturanalogen Fluoren.

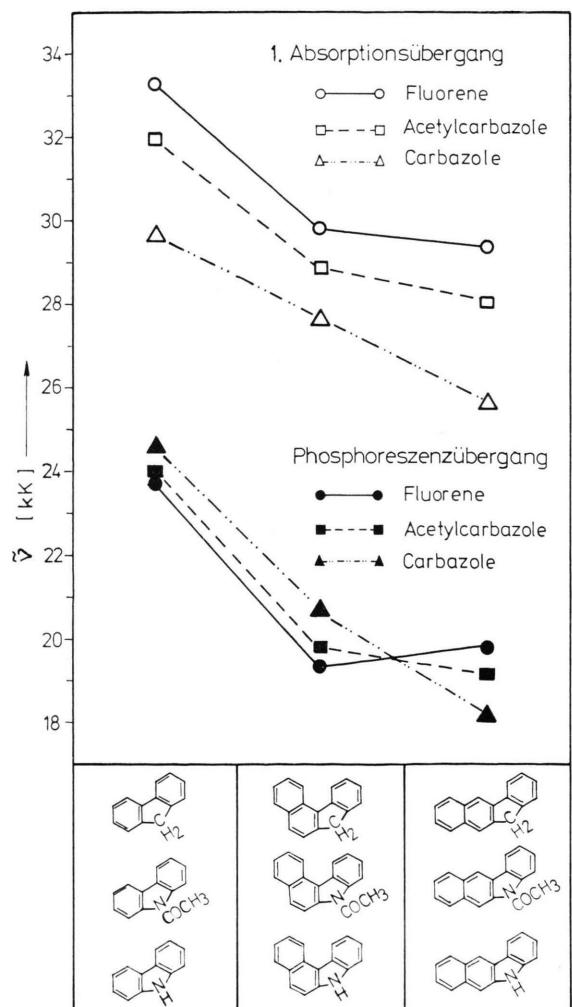


Abb. 1. Absorptions- und Phosphoreszenz-Übergänge (Erläuterung: siehe Text).

\* Ständige Anschrift: Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 13, Bulgarien.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34–36.

Für den Phosphoreszenzübergang ergibt sich durch die N-Acetylierung bei Carbazol und 3,4-Benzo-carbazol eine Rotverschiebung, beim 2,3-Benzo-carbazol hingegen eine Blauverschiebung. Hierdurch nähern sich die Lagen des Phosphoreszenzübergangs wieder weitgehend denen der entsprechenden Fluorene (Abb. 1, untere Hälfte). — Sowohl die Absorptions- wie die Phosphoresenzspektren lassen den Schluß zu, daß der Carbazolchromophor durch N-Acetylierung „fluorenähnlich“ wird.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Versuch, mit CNDO-CI-Berechnungen der Singlett- und Tripletzustände von Carbazol, N-Formyl-carbazol und Fluoren zu einer physikalischen Interpretation der experimentell beobachteten Analogie zwischen den Spektren von N-Acetyl-carbazolen und Fluoren zu gelangen. Dabei wurde die sicherlich berechtigte Annahme gemacht, daß der Rest R in der Acyl-Gruppe  $R - C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$  ohne Einfluß auf die spektralen Effekte ist. In der Tat wurde schon früher beobachtet, daß sowohl die Absorptions- wie Phosphoresenzspektren von N-Acetyl- und N-Benzoyl-carbazol resp. -2,3-Benzo-carbazol nahezu identisch sind<sup>3</sup>.

## 2. Rechenmethode

Zur Interpretation der Spektren von Fluoren (F), Carbazol (C) und Formylcarbazol (FC) wurden semiempirische SCF-Rechnungen mit dem CNDO/S-Verfahren von Del Bene und Jaffé<sup>4</sup> mit anschließender Konfigurationswechselwirkung durchgeführt. Bei den CI-Rechnungen wurden nur einfach angeregte Konfigurationen (SCI) berücksichtigt. Wegen der Größe der Moleküle konnten von diesen nicht alle möglichen Konfigurationen mitgenommen werden; durch Versuchsrechnungen mit schrittweiser Vergrößerung des MO-Basisatzes mit variabler Besetzungszahl in der Konfigurationswechselwirkung wurde die Konvergenz der Zustandsenergien gesichert. Aus diesen Versuchsrechnungen kann man abschätzen, daß die Energiewerte etwa 0.01–0.03 eV über denjenigen einer vollständigen SCI-Rechnung liegen.

## 3. Diskussion

In Tab. 1 sind die gemessenen Spektraldaten und die Rechenergebnisse zum Vergleich gegenübergestellt; die Polarisierungsrichtungen X und Z sind in Abb. 2 dargestellt. Wie man aus der Tab. 1 sieht, besteht sehr gute Übereinstimmung zwischen den

Tab. 1. Berechnete und experimentelle  $S_0 \rightarrow S_n$  und  $S_0 \rightarrow T_n$  Übergänge.

Über- gang	Sym- metrie	berechnet $E$ (eV)	Polarisie- rung	experimentell $E$ (eV) <sup>a</sup>	Polari- sierung
Fluoren					
$S_1$	$B_1$	4,288	X	4,12–4,28	X <sup>b</sup>
$S_2$	$A_1$	4,331	Z	4,34 (verb.)	Z
$S_3$	$B_1$	4,521	X	4,54	
$S_4$	$A_1$	4,990	Z	4,83	
$S_5$	$B_1$	5,649	X	5,62	
$S_6$	$B_1$	5,945	X	5,94	
$S_7$	$A_1$	6,243	Z	6,07	
$T_1$	$B_1$	2,843			2,95 <sup>d</sup>
$T_2$	$A_1$	3,261			
$T_3$	$B_1$	3,798			
Carbazol					
$S_1$	$A_1$	4,080	Z	3,68–4,02	Z <sup>c</sup>
$S_2$	$B_1$	4,160	X	4,22	X
$S_3$	$B_1$	4,496	X	4,44	X
$S_4$	$A_1$	4,870	Z	4,82	Z
$S_5$	$B_1$	5,387	X	5,30	X
$S_6$	$A_1$	5,902	Z	5,85	
$T_1$	$B_1$	2,863			3,04 <sup>d</sup>
$T_2$	$A_1$	3,189			
$T_3$	$A_1$	3,579			
Formyl-Carbazol					
$S_1$	$A'$	4,140	Z (10°)	3,96	
$S_2$	$A'$	4,210	X (10°)	4,09	
$S_3$	$A'$	4,512	X (11°)	4,34	
$S_4$	$A'$	4,809	Z (11°)	4,75	
$S_5$	$A'$	5,409	X (10°)	5,37	
$S_6$	$A'$	5,635	Z (10°)	5,59	
$T_1$	$A'$	2,845			2,96 <sup>d</sup>
$T_2$	$A'$	3,174			
$T_3$	$A'$	3,698			

<sup>a</sup> Lit. <sup>3, 12</sup>.

<sup>b</sup> Polarisierungsdaten für Diphenyl <sup>14</sup>.

<sup>c</sup> Lit. <sup>5, 13</sup>.

<sup>d</sup> Lit. <sup>3, 15</sup>.

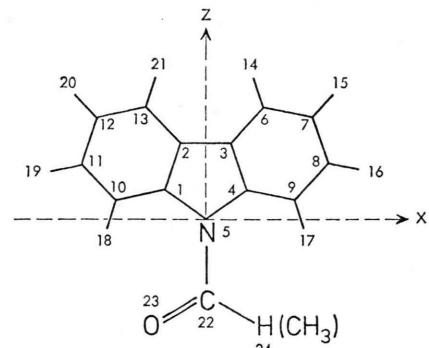


Abb. 2. Polarisationsachsen.

berechneten Übergangssenergien und den experimentellen Werten. Unsere Rechenergebnisse für (C) sind wesentlich besser im Vergleich mit bis jetzt bekannten<sup>5–10</sup>. Qualitativ konnten bei allen drei Verbindungen die Lagen der ersten drei Elektronenübergänge richtig durch die Rechnung wiedergegeben werden, quantitative Abweichungen findet man jeweils bei den ersten Absorptionsbanden, die um etwa 0,1–0,2 eV zu kurzwellig berechnet wurden. Die hypsochrome Verschiebung der ersten Bande des FC relativ zum C wird von der Rechnung ebenfalls nicht quantitativ wiedergegeben, die Verschiebung kommt zu klein heraus.

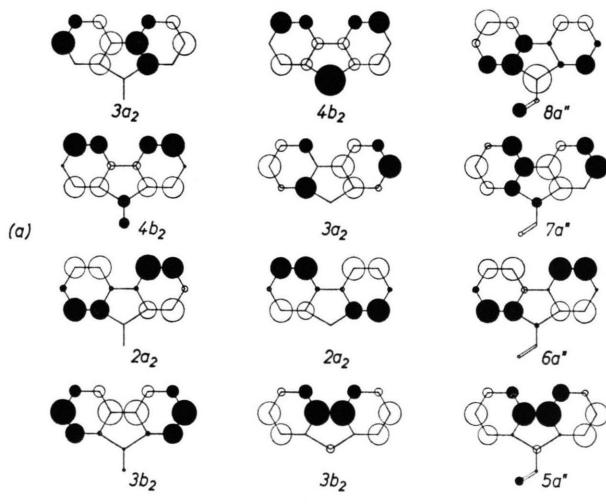


Abb. 3 a

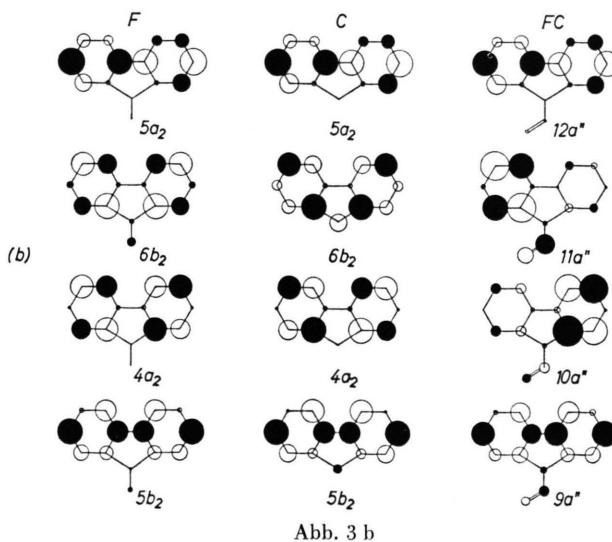


Abb. 3 b

Abb. 3. Die vier obersten besetzten MO (a) und die vier untersten unbesetzten MO (b) des Fluorens (F), Carbazols (C) und N-Formylcarbazols (FC).

Die Spektraldaten von C und FC sind einander sehr ähnlich, die Diskussion der geringen Unterschiede wird daher vorerst aufgeschoben und näher auf die Spektren der Verbindungen F und C eingegangen, welche die gleiche Anzahl von Valenzelektronen besitzen. Der auffälligste Unterschied in den Spektren von F und C ist darin zu sehen, daß die Symmetrie der beiden ersten Zustände von C vertauscht ist gegenüber der Folge der Zustände in F. In C ist die Symmetriespezies des ersten Singulettzustandes  $A_1$ , während der entsprechende  $A_1$ -Zustand in F als zweiter Zustand berechnet wird. Eine Untersuchung der SCF-Wellenfunktionen für die Grundzustände der beiden Moleküle (Abb. 3 a, b) zeigt, daß eine gleiche Vertauschung bei den Einelektronenzuständen auftritt. Die Symmetriebezeichnungen für die jeweils vier höchsten besetzten und vier tiefsten unbesetzten MO's der beiden Moleküle sind in Abb. 3 a, b aufgeführt. Wie man sieht, ist im F die Abfolge der Zustände 3 a<sub>2</sub> über 4 b<sub>2</sub>, 2 a<sub>2</sub> und 3 b<sub>2</sub>. Demgegenüber findet man beim C die Folge 4 b<sub>2</sub> über 3 a<sub>2</sub>, 2 a<sub>2</sub> und 3 b<sub>2</sub>. Die Orbitalenergien der Einelektronenzustände 3 a<sub>2</sub>, 2 a<sub>2</sub> und 3 b<sub>2</sub> bei beiden Molekülen unterscheiden sich um Werte von 0,0–0,03 eV, dagegen ist das MO 4 b<sub>2</sub> in Carbazol und mehr als 0,7 eV destabilisiert im Vergleich mit dem entsprechenden Orbital im Fluoren. Die Analyse der Einelektronenfunktionen zeigt eine bemerkenswerte Gleichheit der LCAO-Koeffizienten in den Orbitalen 3 a<sub>2</sub>, 2 a<sub>2</sub> und 3 b<sub>2</sub> bei beiden Molekülen. Daraus folgt, daß die Form entsprechender Einelektronenzustände in beiden Molekülen gleich ist. Sehr stark unterscheiden sich dagegen die 4 b<sub>2</sub>-Molekülorbitale von F und C. Das 2 p<sub>z</sub>-Atomorbital des Methylenkohlenstoffatoms in Fluoren hat nur im 4 b<sub>2</sub>-Orbital einen merklich von Null verschiedenen Koeffizienten, dieser beträgt 0,19. Die  $\pi$ -Elektronenstruktur des Fluorens läßt sich daher als diejenige eines schwach gestörten Biphenyls betrachten. Diese Tatsache wird durch die von Nurmuchametov<sup>11</sup> durchgeführten Lumineszenzuntersuchungen bestätigt. Im Carbazol dagegen ist im 4 b<sub>2</sub>-Orbital der LCAO-Koeffizient des 2 p<sub>z</sub>-Atomorbitals mit 0,51 der weitaus größte. Es ist also ein erheblicher Teil der Elektronendichte dieses Orbitals am N-Atom lokalisiert, und man kann von einem partiellen „lone-pair-Charakter“ sprechen. Dieser „lone-pair-Charakter“ erklärt die starke Destabilisierung dieses Einelektronenzustandes, der dadurch über dem 3 a<sub>2</sub>-Zustand zu liegen kommt.

Tab. 2. Konfigurationsanalyse der vier niedrigsten Elektronenübergänge.

## A) Fluoren

1B <sub>1</sub>	0,85 (3a <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )	+0,29 (4b <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	+0,27 (2a <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )
2A <sub>1</sub>	0,65 (3a <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	-0,62 (4b <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )	+0,32 (2a <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> ) + 0,28 (3b <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )
2B <sub>1</sub>	0,72 (3a <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )	+0,24 (4b <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	+0,46 (2a <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> ) - 0,33 (4b <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> )
3A <sub>1</sub>	0,55 (3a <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> )	+0,56 (4b <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )	-0,47 (2a <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> ) + 0,34 (3b <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )

## B) Carbazol

2A <sub>1</sub>	0,71 (4b <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )	-0,59 (3a <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	+0,27 (2a <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> )
1B <sub>1</sub>	0,74 (3a <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )	+0,51 (4b <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	+0,26 (2a <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )
2B <sub>1</sub>	0,38 (4b <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> )	-0,59 (3a <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )	+0,41 (4b <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> ) + 0,44 (2a <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )
3A <sub>1</sub>	0,64 (4b <sub>2</sub> → 6b <sub>2</sub> )	+0,51 (3a <sub>2</sub> → 5a <sub>2</sub> )	+0,43 (2a <sub>2</sub> → 4a <sub>2</sub> ) + 0,33 (3b <sub>2</sub> → 5b <sub>2</sub> )

## C) Formyl-carbazol

2A'	0,68 (8a'' → 9a'')	-0,54 (7a'' → 10a'')	+0,23 (7a'' → 11a'')
3A'	0,76 (7a'' → 9a'')	+0,41 (8a'' → 10a'')	+0,22 (8a'' → 11a'')
4A'	0,35 (7a'' → 10a'')	-0,24 (8a'' → 11a'')	+0,51 (7a'' → 11a'') + 0,45 (6a'' → 9a'')
5A'	0,20 (7a'' → 10a'')	-0,24 (8a'' → 10a'')	-0,26 (5a'' → 10a'')
		+0,40 (8a'' → 12a'')	+0,66 (8a'' → 11a'') + 0,38 (7a'' → 12a'')
		+0,36 (6a'' → 10a'')	+0,29 (5a'' → 9a'')

Benutzt man dieses Bild, das aus der Analyse der Elektronenstruktur folgt, zur Interpretation der UV-Spektren von F und C, so lassen sich die Unterschiede in den Spektren leicht verstehen. Der 2 A<sub>1</sub>-Zustand im F besteht zu etwa gleichen Anteilen aus den Konfigurationen (4 b<sub>2</sub> → 5 b<sub>2</sub>) und (3 a<sub>2</sub> → 4 a<sub>2</sub>) (Tabelle 2). Da A<sub>1</sub>-Zustände entlang der kurzen Molekülachse polarisiert sind, ist zu erwarten, daß sie geringere Intensitäten aufweisen, als die B<sub>1</sub>-Zustände, deren Übergangsmoment entlang der langen Achse gerichtet ist. Tatsächlich findet man den 2 A<sub>1</sub>-Zustand im Fluoren als Schulter (36 000 cm<sup>-1</sup>) an der langwelligen Seite der Bande, die dem S<sub>0</sub> → 2 B<sub>1</sub>-Übergang zuzuordnen ist. Im Carbazol ist das Gewicht der Konfiguration (4 b<sub>2</sub> → 5 b<sub>2</sub>) im 2 A<sub>1</sub>-Zustand noch höher als beim Fluoren, dieser starke Beitrag von n → π\*-Charakter führt zu der beobachteten bathochromen Verschiebung dieser Bande. Im Spektrum von Carbazol ist bei 36 000 cm<sup>-1</sup> keine Andeutung einer Schulter zu entdecken, dafür ist bei etwa 30 000 cm<sup>-1</sup> eine neue Bande entstanden, die

- 1 M. Zander u. W. H. Franke, Chem. Ber. **97**, 212 [1964]; ebenda **98**, 588 [1965].
- 2 M. Zander, Chem. Ber. **97**, 2695 [1964].
- 3 M. Zander, Ber. Bunsenges. **72**, 1161 [1968].
- 4 J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **48**, 1807 [1968]; ebenda **49**, 1221 [1968].
- 5 L. I. Lagut-Skaya, Theor. i Eksperim. Khim. **9**, 159 [1973].
- 6 I. Fischer-Hjalmars, Pure Appl. Chem. **11**, 571 [1965]; Acta Chem. Scand. **22**, 607 [1968].
- 7 P. Chirboli, A. Rastelli u. F. Momicchioli, Theor. Chim. Acta **11**, 325 [1968].
- 8 I. P. Batra, P. S. Bagus, E. Chementi u. H. Seki, Theor. Chim. Acta **32**, 279 [1974].

auch deutlich geringere Intensität als die folgenden Übergänge aufweist.

Ein Vergleich der Spektren von C und FC zeigt sehr starke Ähnlichkeiten. Die höheren Zustände 3 A', 4 A' und 5 A', die den Zuständen 1 B<sub>1</sub>, 2 B<sub>1</sub> und 3 A<sub>1</sub> im C entsprechen, bleiben fast unverändert, nur der tiefste Zustand 2 A' ist relativ zum 2 A<sub>1</sub>-Zustand Carbazol hypsodrom verschoben (Tabelle 1). Die CI-Wellenfunktion dieses 2 A'-Zustandes besteht aus den gleichen Konfigurationstypen wie der 2 A<sub>1</sub>-Zustand des Carbazols (Tab. 2), d. h. daß auch hier die HOMO-LUMO-Konfiguration mit größtem Gewicht in die Wellenfunktion eingeht. Im FC ist das HOMO durch die Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe stabilisiert worden gegenüber der Lage des 4 b<sub>2</sub>-Orbitals im C, und entsprechend wird die Übergangsenergie zum ersten angeregten Zustand größer. Qualitativ läßt sich der skizzierte Sachverhalt dadurch ausdrücken, daß der Pyrrolcharakter im FC abgenommen hat, dafür das Stickstoffatom mehr demjenigen eines Amids ähnelt.

Die berechneten Energiewerte für die ersten Triplet-Zustände (Tab. 1) stimmen bei allen drei Molekülen recht gut mit den beobachteten Phosphoreszenzübergängen überein. Die Rechenergebnisse bestätigen vollkommen die experimentell beobachtete langwellige Verschiebung in der Reihe (C), (AC), (F) (Abbildung 1). In Tab. 1 haben wir neben den mit experimentellen Daten vergleichbaren Energien des T<sub>1</sub>- auch die des T<sub>2</sub>- und T<sub>3</sub>-Zustandes angegeben.

## 4. Experimentelles

Alle untersuchten Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rüttgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz der Ultravioletten- und Phosphoreszenzspektren gereinigt. Die Phosphoreszenzmessungen wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter, in EPA bei 77 K durchgeführt.

Der Eine von uns (F. F.) dankt der A. v. Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Der Andere (M. Z.) dankt Herrn K. Bullik für wertvolle experimentelle Hilfe.

- 9 N. Mataga, Y. Torhashi u. K. Ezumi, Theor. Chim. Acta **2**, 158 [1964].
- 10 A. Pinkham u. S. C. Wait Jr., J. Mol. Spectr. **27**, 326 [1968].
- 11 R. N. Nurmuchametov u. G. W. Gobov, Opt. i Spektroskopija **18**, 227 [1965]; ebenda **13**, 676 [1962].
- 12 DMS UV Atlas Organischer Verbindungen, Vol. III, Butterworts-Verlag Chemie, 1967.
- 13 H. U. Schütt u. H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. **67**, 54 [1963].
- 14 D. S. McClure, Can. J. Chem. **36**, 59 [1958].
- 15 M. Zander, „Phosphorimetry“, Academic Press, New York 1968, Seite 68 und 100.