

Parsorbitalmethode, 8. Mitt.¹

Anwendung der Charakterordnungen zur Interpretation von Absorptionsspektren (N-Acylcarbazole)

Filip Fratev * und Oskar E. Polansky

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

und Maximilian Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **30a**, 1704–1706 [1975]; eingegangen am 16. Juli 1975)

Application of Character Orders for the Interpretation of Absorption Spectra (N-Acyl-carbazoles)

For the first time character orders are applied to interpret absorption spectra: a high acetamid character order in N-acetylcarbazole explains the blue shift observed. The hypsochromic effect of acyl groups in such compounds is clarified. Also an explanation of the changes of CO stretch frequencies is given on the basis of character orders.

1. Einleitung

Im vorstehenden Beitrag² wurden die Absorptionsspektren von Fluoren, Carbazol und N-Acylcarbazol berichtet und mit CNDO-CI-Rechenergebnissen verglichen. Die zahlenmäßige Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten ist sehr gut. Die durch N-Acylierung des Carbazols bewirkte hypsochrome Verschiebung wird durch die Rechnung zwar gut reproduziert, die CNDO-CI-Daten ermöglichen aber nicht ihre physikalische Erklärung. Wie in der Folge gezeigt werden wird, ist eine solche unter Benutzung der Charakterordnungen verschiedener Bruchstücke des N-Acylcarbazol-Grundzustandes möglich.

Basierend auf dem Pars-Orbitalkonzept wurden ursprünglich Charakterordnungen im Rahmen der HMO-Methode für alternierende³, später auch für nicht-alternierende Systeme⁴ definiert und gezeigt, daß sie ein Maß für die chemische Analogie darstellen³. Die Pars-Orbitalvorstellungen wurden auf angeregte Zustände⁵ und kürzlich auch auf All-Valenz-Elektronen-Methoden¹ ausgedehnt. Die Charakterordnungen geben zahlenmäßig an, wie weit eine Teilstruktur *L* eines Moleküls *M* (z. B. die Formamideinheit im N-Formylcarbazol) sich dem dieser Teilstruktur entsprechenden Molekül *L* (im gegebenen Beispiel: Formamid) analog verhält. Die Charakterordnungen wurden bisher erfolgreich mit NMR-Kopplungskonstanten⁶, magnetischen Suszeptibili

täten⁷, Halbstufenpotentialen⁸, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten^{9, 10} u. a. m.⁸ korreliert. Kürzlich wurde ein „Pseudo-Pars-Orbitalverfahren“ zur Berechnung von Lokalisierungsenergien vorgeschlagen¹¹.

2. Charakterordnungen einiger Bruchstücke des N-Formyl- und des N-Acetylcarbazols sowie nahestehender Verbindungen und Erklärung der hypsochromen Verschiebung

Auf dem kürzlich beschriebenen Wege¹ haben wir für die in Tab. 1 angegebenen Bruchstücke des N-Formyl- bzw. N-Acetylcarbazols die Charakterordnungen mit Hilfe der CNDO/2-Methode in ihrer ursprünglichen Version¹² berechnet. Sie sind zusammen mit den Gesamtenergien *E* in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 1. Betrachtete Bruchstücke.

Nr.	Bruchstück	Zentren
1	int. CN-Bindung	(4, 5)
2	ext. CN-Bindung	(5, 22)
3	Form(acet) amid	(5, 22, 23, 24)
4	Carbazol	(1 bis 21)
5	Pyrrol	(1 bis 5)
6	cis-Butadien	(1, 2, 3, 4)
7	Form(acet) yl	(22, 23, 24)
8	Anilin	(1, 2, 13, 12, 11, 10, 5, 21 bis 18)
9	Benzol	(4, 3, 6, 7, 8, 9, 14 bis 17)
10	int. CC-Bindung	2, 3
11	Diphenyl	(1 bis 4, 6 bis 9, 10 bis 13)

* 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.



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.

Tab. 2. Bruchstückcharakterordnungen und Gesamtenergie E (eV).

Nr.	Formamid	Acetamid	Anilin	Carbazol	Formanilid	Formyl-Carbazol				Acetyl-carbazol
						0°	15°	30°	45°	
1	—	—	0,764	0,791	0,740	0,773	0,771	0,765	0,754	0,777
2	0,920	0,838	—	—	0,780	0,793	0,785	0,785	0,783	0,767
3	1	1	—	—	0,962	0,920	0,923	0,928	0,935	0,913
4	—	—	—	1	—	0,914	0,907	0,889	0,862	0,918
5	—	—	—	0,606	—	0,542	0,536	0,518	0,492	0,550
6	—	—	—	0,430	—	0,441	0,441	0,442	0,445	0,440
7	0,946	0,933	—	—	0,949	0,951	—	—	—	0,938
8	—	—	1	0,910	0,911	0,847	0,841	0,827	0,797	0,850
9	—	—	0,955	0,925	0,952	0,922	0,922	0,923	0,923	0,921
10	—	—	—	0,625	—	0,616	—	—	—	—
11	—	—	—	0,817	—	0,811	0,813	0,815	0,818	0,808

E -1069,465 -1306,274 -1619,631 -2824,686 -2312,086 -3516,955 -3516,928 -3516,885 -3516,819 -3752,277

Formylcarbazol haben wir in der planaren Konfiguration sowie in drei nichtplanaren ($\theta = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$) berechnet; die letzteren sind dadurch charakterisiert, daß die Atome 1 bis 21 in einer, die Atome 5, 22, 23 und 24 in einer anderen Ebene liegen und die beiden Ebenen sich in der X -Achse (Abb. 1) mit dem Neigungswinkel θ schneiden. Wir haben ferner in die Tab. 2 auch die Charakterordnungen entsprechender Bruchstücke von Carbazol, Formamid, Acetamid, Anilin und Formanilid aufgenommen.

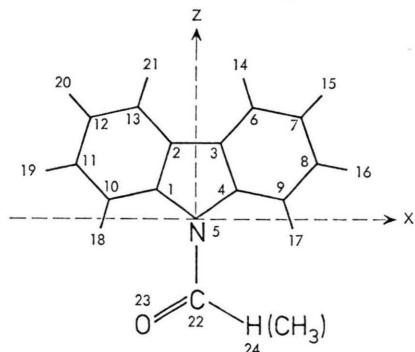


Abb. 1. Bezifferung der Atome im N-Formylcarbazol.

Wie in der vorangegangenen Arbeit² berichtet ist, bewirkt die N-Acylierung des Carbazols eine hypsochrome Verschiebung, und die Absorptionskante des N-Acetylcarbazols liegt zwischen denen des Fluorens und des Carbazols. Eine der möglichen Erklärungen hierfür wäre die Nicht-Planarität des N-Acylcarbazols. Durch sie wäre eine Umhybridisierung am N-Atom verursacht, welche die Konjugation dieses Zentrums mit den übrigen Carbazolzentren vermindern müßte. Die für N-Formylcarbazol in Abhängigkeit von θ erhaltenen Gesamtenergien E (Tab. 2) zeigen aber, daß dies nicht zutrifft.

Bei der Durchsicht der in Tab. 2 angegebenen Charakterordnungen fällt auf, daß der Form- bzw. Acetamidcharakter (Bruchstücke Nr. 3) in den untersuchten N-Acylcarbazolen besonders groß ist. Erwartungsgemäß steigt der Formamidcharakter mit zunehmendem θ an, während der Carbazolcharakter (Nr. 4) abnimmt. Dies bedeutet, daß im Wettstreit um die beiden vom N-Atom eingebrachten π -Elektronen die Acylgruppe obliegt, die Diphenylgruppierung unterliegt. Damit aber wird der im unsubstituierten Carbazol vorliegende Chromophor in seiner Konjugation geschwächt, was zu der beobachteten Blauverschiebung der Absorptionskante führen muß. Im Einklang damit steht, daß die interne CN-Bindung (Nr. 1) im Vergleich mit Carbazol durch die Acylierung geschwächt wird und ihre Bindungsordnung geringer als die der externen CN-Bindung (Nr. 2) ist. In gleicher Weise nimmt bei Acylierung der Pyrrolcharakter (Nr. 5) ab, der cis-Butadiencharakter (Nr. 6) hingegen zu.

Interessant ist ferner, daß der Formyl- bzw. Acetylcharakter (Nr. 7) in den Amiden geringer ist als in den N-Acylcarbazolen. Dies erklärt sich zwanglos wie folgt: In den Amiden wirkt das N-Atom als π -Donator auf die Acylgruppe, erhöht deren Polarität und schwächt dadurch den Acylcharakter; in den N-Acylcarbazolen wird die Donatorfunktion aber sowohl in Richtung auf die Acylgruppe als auch in Richtung auf die Diphenylgruppierung ausgeübt, der in der Acylgruppe erzielte Effekt ist dementsprechend vergleichsweise geringer, d. h. der Acylcharakter wird hier in geringerem Maße geschwächt. Dies spiegelt sich auch in den CO-Schwingungsfrequenzen wieder: Im Aceton bei 1720 cm^{-1} liegend, findet sie sich im Dimethylacetamid bei 1650 cm^{-1}

und im Methylphenylacetamid bei 1670 cm^{-1} , während sie im N-Acetylcarbazol bei 1705 cm^{-1} liegt.

Der oben als Wettstreit um die π -Elektronen des N-Atoms beschriebene Effekt ist bei allen Verbindungen zu erwarten, in denen das N-Atom unterschiedlich substituiert ist. So werden hypsochrome Verschiebungen auch bei den Acylderivaten von Anilinen¹³ und Indolen¹⁴ gefunden.

3. Zusammenfassung

Die im Parsorbitalkonzept definierten Charakterordnungen ermöglichen auch dort, wo ausführlichere

Rechendaten (CNDO-CI) versagen, eine Einsicht in die elektronischen Gründe für Änderungen der Bandenlage nach Substitution; bemerkenswerterweise reichen hierfür die Charakterordnungen des Grundzustandes aus. Sie gestatten ferner eine Interpretation bestimmter Schwingungsfrequenzen.

- ¹ 7. Mitt.: O. E. Polansky u. F. Fratev, *Chem. Phys. Lett.* im Druck.
- ² M. Zander, F. Fratev, G. Olbrich u. O. E. Polansky, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1700 [1975]; voranstehende Arbeit.
- ³ O. E. Polansky u. G. Derflinger, *Int. J. Quantum Chem.* **1**, 379 [1967].
- ⁴ G. Rasch, *Mh. Chem.* **100**, 1372 [1969].
- ⁵ O. E. Polansky, *Z. Naturforsch.* **29a**, 529 [1974].
- ⁶ H. Sofer u. O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **102**, 256 [1971].
- ⁷ G. Ege u. H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* **26**, 55 [1972].
- ⁸ H. Sofer, Dissertation, Universität Wien 1969.

Wir danken Herrn Dr. M. Arnaudov, Sofia, für

die Interpretation der IR-Spektren. — Der eine (F. F.) von uns dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

- ⁹ H. Sofer, O. E. Polansky u. G. Derflinger, *Mh. Chem.* **101**, 1318 [1970].
- ¹⁰ M. Zander, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 27 [1969].
- ¹¹ A. Golebiewski, *Acta Phys. Pol. A* **46**, 719 [1974].
- ¹² J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 5129 [1965]; J. A. Pople u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 5236 [1965].
- ¹³ *Organic Electronic Spectral Data*, Vol. 9, John Wiley, New York 1973.
- ¹⁴ J. Derkusch, O. E. Polansky, E. Rieger u. G. Derflinger, *Mh. Chem.* **92**, 1131 [1961].