

Elektronenaffinitäten organischer Moleküle

VON PROF. DR. G. BRIEGLB

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bildung organischer Radikal-Ionen durch direkten Elektronenaustausch zwischen einem Donator-Molekül D und einem Akzeptor-Molekül A gewinnt zunehmend an Bedeutung, besonders auch durch die Frage nach Reaktionsmechanismen mit intermediären Radikal-Ionen. Zudem schließen alle Redoxprozesse Elektronenaustauschvorgänge ein. Nicht zuletzt sind Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien für eine quantitative theoretische Behandlung des intermolekularen Elektronenaustausches und der Halbleitereigenschaften kristallisierter organischer Verbindungen und Molekülverbindungen wichtig.

Die Elektronen-Donatoreigenschaften organischer Moleküle können nach den Ionisierungsenergien, die für einige organische Moleküle direkt meßbar sind, bewertet werden. Dagegen waren die für die Elektronen-Akzeptoreigenschaften maßgebenden Elektronenaffinitäten organischer Moleküle noch bis vor wenigen Jahren nicht experimentell bestimmbar. Im folgenden sollen die Methoden und Möglichkeiten zur Ermittlung der Elektronenaffinitäten organischer Moleküle behandelt werden. Wir müssen uns dabei auf Neutralmoleküle beschränken und schließen vorerst auch Radikale als Elektronen-Donatoren und -Akzeptoren aus. Über die Elektronen-Donator- und -Akzeptoreigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe wird im Kapitel II besonders berichtet. In Tabelle 1 sind sämtliche in dieser Arbeit besprochenen Elektronen-Donatoren zusammengestellt.

Die Elektronenaffinität EA eines Elektronen-Akzeptor-Moleküls A ist die Energie E_j des niedrigsten unbesetzten Orbitals von A im Grundzustand, oder gleich der Energiedifferenz ($E_{A^-} - E_A + e^-$) zwischen Anion A⁻ und Molekül A + e⁻.

$$(1) \quad E_j = -EA = E_{A^-} - E_A + e^-$$

Die Ionisierungsenergie I eines Elektronen-Donator-Moleküls D ist gleich der Energie E_i des höchsten besetzten Orbitals von D im Grundzustand, oder gleich der Energiedifferenz ($E_D - E_{D^+} + e^-$) zwischen Kation D⁺ + e⁻ und Molekül D.

$$(2) \quad E_i = -I = E_D - E_{D^+} + e^-$$

Die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Schwingungsniveau des Grundzustands des Neutralmoleküls und dem entsprechenden Niveau des Ions ist die sogenannte adiabatische Ionisierungsenergie, respektive adiabatische Elektronenaffinität. Die Energiedifferenz zwischen dem Energieniveau des Grundzustands und dem Teil der Potentialkurve des ionisierten Zustandes, zu dem – unter Einbeziehung des Franck-

Condon-Prinzips – der Übergang am wahrscheinlichsten ist, wird als vertikale Ionisierungsenergie, respektive vertikale Elektronenaffinität bezeichnet.

I. Organische Elektronen-Akzeptoren, mit Ausnahme aromatischer Kohlenwasserstoffe

1. Elektronenaffinitäten aus dem Elektronen-Absorptionskoeffizienten

Lovelock [1] bestimmte die Elektronen-Absorptionskoeffizienten χ

$$(3) \quad [e^-] = [e^-]_o e^{-\chi[A]}$$

der Anlagerung thermischer Elektronen e⁻ an einige organische Moleküle A. Dies ist die einzige experimentelle Möglichkeit, die relative Abstufung der Elektronenaffinitäten kennenzulernen. Unter experimentellen Bedingungen, unter denen $[e^-] \gg [A]$ ist, wird der absolute Elektronen-Absorptionskoeffizient χ mit der Gleichgewichtskonstanten K_A identisch [2]:

$$(4) \quad K_A = \frac{g_{A^-}}{g_A \cdot g_{e^-}} e^{\frac{EA/RT}{[A][e^-]}} = \frac{[A^-]}{[A][e^-]}$$

[1] J. E. Lovelock u. R. S. Lipsky, J. Amer. chem. Soc. 82, 431 (1960); J. E. Lovelock, Nature (London) 187, 49 (1960); 188, 401 (1960); 189, 729 (1961).

[2] $[e^-]$: Stationäre Elektronen-Konzentration im Gleichgewicht; $[e^-]_o$: Elektronenkonzentration vor Zutritt des Akzeptors A zum Elektronengas; g: Zahl der realisierbaren Quantenzustände („Quantengewicht“). Für e⁻ ist g = 2 ($s = \pm \frac{1}{2}$). (Siehe z. B. T. L. Hill: Introduction in Statistical Thermodynamic. Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass. (USA) 1960.) Für Gl. (3) kann in guter Näherung $[e^-] = [e^-]_o - [A^-] = [e^-]_o(1 - \chi[A])$ gesetzt werden. Für den Fall $[e^-] \gg [A]$ oder $[A^-] \ll [e^-]_o$ ist dann

$$(3a) \chi = \frac{[A^-]}{[e^-]_o [A]} \approx \frac{[A^-]}{[e^-] [A]}$$

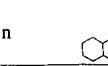
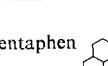
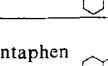
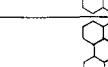
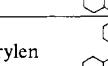
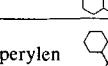
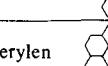
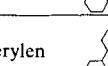
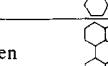
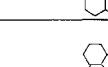
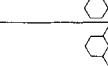
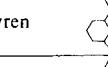
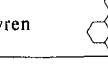
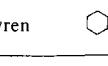
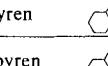
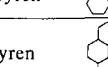
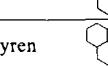
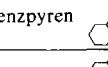
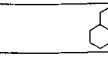
[2a] Ist KCIBz die Elektronenanlagerungs-Gleichgewichtskonstante des Chlorbenzols, so gilt für einen Akzeptor A:

$$K_A/K_{CIBz} = K'_A \text{ und } K_{Anthracen}/K_{CIBz} = 12$$

also: (4') $K_A = (K'_A/12) \cdot K_{Anthracen}$

Definitionsgemäß ist die Änderung der freien Enthalpie der Elektronenanlagerung an A: $-EA = -RT \ln K_A$, woraus mit (4') Gl. (5) folgt.

Tabelle 1. Sämtliche in dieser Arbeit besprochenen Elektronen-Donatoren. (Die Numerierung wird im Text, den Abbildungen 1, 2, 3, 7, 8, 9 und den Tabellen 3, 5, 6, 7, 8 einheitlich verwendet. Die Nummern 66, 85 und 87 fehlen aus technischen Gründen.)

Nr.	Name	Formel	Nr.	Name	Formel	Nr.	Name	Formel
1	Benzol		35	Hexaphen		65	Azulen	
2	Naphthalin		36	3.4-Benzpentaphen		67	p-Terphenyl	
3	Anthracen		37	3.4:9.10-Dibenzpentaphen		68	Fluoren	
4	Tetracen		38	Naphtho[2.3-c]pentaphen		69	Acenaphthylen	
5	Pentacen		39	1.2-Benzperylen		70	Acenaphthen	
6	Phenanthren		40	1.2:7.8-Dibenzperylen		71	3.4-Benztetraphen	
7	1.2-Benzanthracen		41	1.2:10.11-Dibenzperylen		72	Toluol	
8	1.2-Benztetracen		42	1.12:2.3-Dibenzperylen		73	m-Xylool	
9	1.2-Benzpentacen		43	1.12:2.3:8.9-Tribenzperylen		74	Mesitylen	
10	Triphenylen		44	2.3:8.9-Dibenzperylen		75	Durol	
11	1.2:3.4-Dibenzanthracen		45	1.14-Benzbianthen		76	Pentamethylbenzol	
12	1.2:3.4-Dibenztetracen		46	7.8-Benzterylen		77	Hexamethylbenzol	
13	1.2:3.4-Dibenzpentacen		47	Pyren		78	20-Methylcholanthren	
14	Chrys'en		48	1.2-Benzpyren		79	9.10-Dimethyl-1.2-benzanthracen	
15	trans-Stilben		49	3.4-Benzpyren		80	Anilin	
16	1.2:5.6-Dibenzanthracen		50	1.2:3.4-Dibenzpyren		81	N-Dimethylanilin	
17	1.2:7.8-Dibenztetracen		51	1.2:4.5-Dibenzpyren		82	1-Naphthylamin	
18	1.2:8.9-Dibenzpentacen		52	1.2:6.7-Dibenzpyren		83	2-Naphthylamin	
19	3.4-Benzphenanthren		53	3.4:8.9-Dibenzpyren		84	Indol	
20	1.2:7.8-Dibenzanthracen		54	3.4:9.10-Dibenzpyren		86	N,N'-Tetramethyl-p-phenylenediamin	
21	Picen		55	Naphtho[2.3-a]pyren		88	1.12-Benzperylen	
22	Pentaphen		56	Naphtho[2.3-d]pyren		89	1.2:4.5:8.9-Tribenzpyren	
23	Perylen		57	Dinaphtho-[2.3-a:2'.3'-h]pyren		90	Fluoranthen	
24	1.12-Benzperylen		58	Dinaphtho-[2.3-a:2'.3'-i]pyren		91	2.3-Benzfluoren	
25	Coronen		59	1.2:4.5:8.9-Tribenzpyren		92	3.4-Benzfluoren	
26	Biphenyl		60	Peropyren		93	9-Benzylidenfluoren	
27	m-Terphenyl		61	4.5:11.12-Dibenzperopyren		94	Benzo[m-n-o]fluoranthen	
28	Diphenylen		62	Anthanthren		95	3.4-Benzfluoranthen	
29	o-Terphenyl		63	1.2:7.8-Dibenzanthanthren		96	11.12-Benzfluoranthen	
30	1.2-Benzchrys'en		64	2.3:8.9-Dibenzanthanthren		97	Rubicen	
31	1.2:3.4:7.8-Tribenzanthracen					98	Rubren	
32	1.2:7.8-Dibenzchrys'en					99	Phenothiazin	
33	5.6-Benzchrys'en							
34	1.2-Benztetraphen							

Aus Gl. (4) kann mit $g_{A^-}/g_A = 2$, also $g_{A^-}/g_A \cdot g_{e^-} = 1$, die Elektronenaffinität EA berechnet werden. Lovelock gibt die auf Chlorbenzol bezogenen relativen Elektronen-Absorptionskoeffizienten $\chi' = K'_A$ an (Tab. 6, Spalte 2). Wentworth und Becker [3] bestimmen die absolute Gleichgewichtskonstante der Elektronenanlagerung an Anthracen und daraus nach Gl. (4) die Elektronenaffinität des Anthracens zu 0,42 eV. Für einen bestimmten Akzeptor A gilt dann mit $K'_{\text{Anthracen}} = 12$ [2a]:

$$(5) \quad RT \ln K_A = EA_A = RT \ln K'_A + 0,42 - RT \ln 12$$

Die nach Gl. (5) für einige organische Akzeptoren aus $\chi' = K'_A$ berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 5, Spalte 3 zusammengestellt.

2. Elektronenaffinitäten aus der Elektronenüberführungsenergie und aus der Ionisierungssnergie des Elektronen-Donators

Auf der Grundlage einer von Mulliken [4] entwickelten Theorie der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Elektronen-Akzeptor- und -Donator-Molekülen läßt sich eine Beziehung zwischen der Energie \tilde{v}_{CT} der Elektronenüberführung von D nach A, der Ionisierungsenergie I des Elektronen-Donators und der Elektronenaffinität EA des Akzeptors ableiten [5, 6]:

$$(6) \quad \tilde{v}_{CT} = I - (EA - E) + \frac{C_2}{1 - (EA - E)}$$

E ist zum überwiegenden Anteil die Energie der Coulombischen Anziehung zwischen D^+ und A^- nach Überführung eines Elektrons von D auf A. E enthält außerdem die Polarisationsenergie [6, 7] und den Energieanteil ΔH der intermolekularen Bindung $D \cdots A$ im Grundzustand. C_2 ist theoretisch berechenbar [6].

Theoretisch liegt Gl. (6) die adiabatische Ionisierungsenergie zugrunde. Es ist aber nicht ganz geklärt, wie weit die verschiedenen Methoden (u. a. Elektronenstoß- und Photoionisations-Methode) zur Bestimmung der Ionisierungsenergie organischer Moleküle die adiabatische oder die vertikale Ionisierungsenergie ergeben.

[3] E. W. Wentworth u. R. S. Becker, J. Amer. chem. Soc. 84, 4263 (1962).

[4] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952); J. chem. Physics 19, 514 (1951); J. physic. Chem. 56, 801 (1952).

[5] S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller u. F. A. Matsen, J. Amer. chem. Soc. 75, 2900 (1953); G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 184 (1955); 63, 6 (1959); Angew. Chem. 72, 401 (1960); R. Foster, Nature (London) 181, 337 (1958).

[6] Nähere Einzelheiten siehe G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1961.

[7] Ein geringer Anteil einer Valenzbindungsenergie E_{val} kann in die Polarisationsenergie E_{pol} mit eingeschlossen werden und umgekehrt. E_{pol} dürfte im allgemeinen etwa 0,1 E_{coul} betragen. Nur bei J_2 -Komplexen der Amine ist, infolge des relativ kleinen intermolekularen Abstandes (ca. 2,3 Å), der Anteil von E_{val} vermutlich größer [8, 8a]. Nach Person [9] ist bei den Jod-Amin-Komplexen $E_{\text{val}} \approx 0,25$ E_{coul} . Die Konstanten C_1 und C_2 in Gl. (6) sind in n, σ -Komplexen, z. B. des Jods mit Aminen, erheblich verschieden von denen der π, π - oder π, σ -Komplexe. H. Yada, J. Tanaka u. S. Nagakura, Bull. chem. Soc. Japan 33, 1660 (1960), zeigen dies an den Jod-Amin-Komplexen. Siehe auch [8a].

[8] Siehe [6], S. 7, 18, 76, 79, 81, 132, 173.

[8a] R. S. Mulliken, Annual Rev. physic. Chem. 13, 107 (1962).

[9] W. B. Person, J. chem. Physics 38, 109 (1963).

Es hat sich gezeigt, daß für Elektronen-Donator-Akzeptor(-EDA-) Komplexe vom gleichen Bindungstypus [10] E und C_2 in guter Näherung als konstant angesehen werden können, so daß sich Gl. (6) für Komplexe des gleichen Akzeptors zu Gl. (7) vereinfacht.

$$(7) \quad \tilde{v}_{CT} = I - C_1 + \frac{C_2}{1 - C_1}$$

C_1 läßt sich aus einer Darstellung \tilde{v}_{CT} gegen I für EDA-Komplexe eines bestimmten Akzeptors mit verschiedenen Donatoren durch Normieren von Gl. (7) auf einen Standard, z. B. Naphthalin, experimentell bestimmen [11].

Bei der Berechnung der in Tab. 6, Spalte 4 aufgeführten Elektronenaffinitäten aus C_1 nach Gl. (6) und (7) wird bei den π, π -Komplexen $E \approx E_{\text{coul}} \approx -4,3$ eV gesetzt. Hierbei wird angenommen, daß bei den π, π -Komplexen der intermolekulare Abstand im Mittel ungefähr konstant ist, was durch die an einer großen Anzahl von EDA-Komplexen überprüfte Gültigkeit von Gl. (6) und (7) bestätigt wurde [11]. Die Ladung in D^+ und A^- wird in den Molekülmittelpunkt verlegt. Die Näherungen bedeuten für die aus C_1 berechneten Elektronenaffinitäten (Tab. 6, Spalte 4) eine Unsicherheit von näherungsweise $\pm 0,2$ eV.

Zum Vergleich mit den Elektronenaffinitäten organischer Akzeptoren sind in Tabelle 2 die von Person [9] sowie Jortner und Sokolov [12] berechneten Elektronenaffinitäten der Halogene und des Jodchlorids zusammengestellt; die Abstufung scheint sinnvoll.

Bei den Komplexen des Jods und der Halogene mit π -Donatoren, in Sonderheit mit Benzol, ist nach röntgenographischen Untersuchungen [13] eine Konfiguration, bei der die Figurenachse des Halogen-Moleküls senkrecht zur Benzolebene steht, wahrscheinlicher als ein Modell mit parallelen Figurenachsen [13]. In Gl. (6) oder (7) unterscheiden sich E_1 und E_{\parallel} um etwa 1 eV [14].

Tabelle 2. Elektronenaffinitäten in [eV] der Halogene und des Jodchlorids.

	J_2	Br_2	Cl_2	JCl
C_1 Gl. (6) u. (7) [9]	5,2	5,1	5,0	4,9
EA aus C_1 [9]	2,0 I II	1,7 I II	1,5 I II	1,7 I II
EA vertikal [**]	1,7 ± 0,5	1,2 ± 0,5	1,3 ± 0,4	1,7 ± 0,6
EA nach Gl. (25)				
[**] [12, 16]	1,56	1,48	1,3	1,43

[*] Theoretisch berechnet aus den Potentialkurven von Hal_2 und Hal^- unter Verwendung der Morse-Funktion mit Hilfe des interatomaren Gleichgewichtsabstands, der Dissoziationsenergie und der Grundschatzschwingungsfrequenz.

[**] Bezogen auf das Jod-Atom, mit EA = 3,23 eV [15].

[10] π, σ ; π, π ; n, σ ; σ, σ -Komplexe. Näheres [6], S. 5 ff.

[11] G. Briegleb u. J. Czekalla [5]; ferner [6], S. 74 ff.

[12] J. Jortner u. U. Sokolov, Nature (London) 190, 1 (1961).

[13] O. Hassel, Molecular Physics 1, 241 (1958); O. Hassel u. K. O. Stromme, Acta chem. scand. 12, 1146 (1958).

[14] Der von Briegleb und Czekalla [5] angegebene Wert EA = 0,8 eV für J_2 entsprach dem Parallel-Modell, das ursprünglich auf Grund quantenmechanisch-gruppentheoretischer Symmetriebetrachtungen [4] angenommen wurde.

[15] O. H. Pritchard, Chem. Reviews 52, 529 (1953).

[16] Es ist nicht anzunehmen, daß E für die EDA-Komplexe des atomaren Jods, der Halogen-Moleküle und des JCl den gleichen Betrag hat. Immerhin entspricht die Abstufung der von Jortner und Sokolov [12] berechneten Elektronenaffinitäten in den Genauigkeitsgrenzen den von Person [9] berechneten Elektronenaffinitäten des Senkrecht-Modells.

Bei genügend großen Ionisierungsenergien ($I > 7,5$ eV) kann der dritte Term von Gl. (6) vernachlässigt werden:

$$(8) \quad \tilde{v}_{CT} = I \cdot EA + E$$

Es wird daher häufig für EDA-Komplexe des gleichen Akzeptors mit verschiedenen Donatoren in Näherung

$$(9) \quad \tilde{v}_{CT} = aI + b$$

gesetzt [17].

b in Gl. (9) enthält, wie ein Vergleich mit Gl. (6) zeigt, die Elektronenaffinität des Akzeptors und die Coulomb-Energie E , so daß bei näherungsweise konstantem E der Term b als Maß für die Elektronenaffinität angesehen werden kann und daher oft als scheinbare Elektronenaffinität bezeichnet wird. a wird für EDA-Komplexe des gleichen Bindungstyps [10] als konstant, d. h. als vom Akzeptor weitgehend unabhängig angesehen; dies ist aber, insbesondere bei Wechselwirkung mit schwächeren Donatoren nicht immer der Fall [18] (vgl. dazu Tab. 3, in der für einige Akzeptoren die a - und b -Werte zu Gl. (9) aufgeführt sind). Bei Tetracyanäthy-

Gl. (8) läßt sich mit Gl. (2) schreiben:

$$(10) \quad \tilde{v}_{CT} = -E_i - EA + E$$

Es gibt verschiedene, im folgenden zu besprechende Möglichkeiten, I respektive E_i durch andere Größen auszudrücken.

3. Die Elektronenüberführungsenergie als Funktion der Ionisierungsenergie des Donators

Für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Donatoren) ist nach der einfachen Hückelschen AMO-Theorie

$$(11) \quad E_i = -I = \alpha_o + f_H \cdot \beta$$

α_o ist das Coulomb-Integral, β das Resonanz-Integral für zwei benachbarte Atome (k, l) und f_H der Hückel-Koeffizient, der die Anteiligkeit von β an der Gesamtenergie E_i wiedergibt. Das Elektronen-Überlappungsintegral wird Null gesetzt und die Elektronenabstoßung vernachlässigt.

Die Verringerung der Elektronenabstoßung beim Übergang von D zu D^+ kann durch eine Verkleinerung der Coulombischen Anziehung in α_o berücksichtigt werden [20]. In einer

Tabelle 3. a - und b -Werte in [eV] nach Gl. (9) für Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe.

	Tetracyanäthylen	Chloranil	Bromanil	2,6-Dichlor-p-benzochinon	Chlor-p-benzochinon	p-Benzochinon	1,3,5-Trinitrobenzol	2,4,6-Trinitrotoluol	m-Dinitrobenzol	J_2
a	0,87 [*] 0,72 [**]	0,90	0,93 [*] 0,97 [**]	0,85	0,85	0,85	0,97 0,85	0,85	0,85	0,94 0,87
b	4,86 [*] 3,48 [**]	4,5	4,94 [*] 5,27 [**]	4,36	4,19	3,89	4,5 3,9	3,68	3,47	4,2 3,6
	[19] [18a]	[18b, 19]	[18b]	[18b]	[18]	[18]	[18c] [18]	[18]	[18]	[18c] [8a]

[*] Für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.

[**] Gemittelt für substituierte Benzole. Genau genommen müßten noch unterschieden werden: Methoxybenzole ($a = 0,74$; $b = 3,64$), Methylbenzole ($a = 0,68$; $b = 3,01$) und Halogenbenzole ($a = 0,60$; $b = 2,34$) [18a].

len sowie Bromanil als besonders starken Elektronen-Akzeptoren sind die a und b für Komplexe mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und für substituierte Benzole verschieden [18a, 19].

Aus Tabelle 3 ergibt sich aus b bei Zugrundelegung von EDA-Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen folgende Abstufung für die Elektronenaffinitäten: Bromanil > Tetracyanäthylen > Chloranil = 1,3,5-Tinitrobenzol > 2,6-Dichlor-p-chinon > Chlor-p-benzochinon > p-Benzochinon > 2,4,6-Trinitrotoluol > m-Dinitrobenzol.

Diese Abstufung der Elektronenaffinitäten stimmt nicht mit der relativen Abstufung der Elektronenaffinität nach Gl. (5), (7), (14), (23) und (25) (Tab. 6) überein. Es scheint ganz offenbar die Konstante b aus Gl. (9) zur Festlegung einer relativen Reihenfolge der Elektronenaffinitäten weniger geeignet zu sein.

[17] H. McConnel, J. S. Ham u. J. F. Platt, J. chem. Physics 21, 66 (1953).

[18] R. Foster, Tetrahedron 10, 96 (1960).

[18a] E. M. Voigt, Dissertation, University British Columbia, 1963.

[18b] M. Kinoshita, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1609 (1962).

[18c] Siehe [6]; S. 79 ff.

[19] H. Kuroda, M. Kubayashi, M. Kinoshita u. S. Takemoto, J. chem. Physics 36, 457 (1962).

kürzlich von Ehrenson [22] vorgeschlagenen Vereinfachung wird für α in Einheiten von β

$$(12) \quad \alpha = \alpha_o - (1 - 1/n)\omega\beta$$

gesetzt (α, α_o und β sind negativ; $|\alpha| < |\alpha_o|$).

ω ist ein empirischer Proportionalitätsfaktor und n die Zahl der konjugierten π -Elektronen im aromatischen Kohlenwasserstoff.

Gl. (11) lautet mit Gl. (12), wenn man in Gl. (11) α für α_o setzt:

$$(13) \quad -E_i = I = -\alpha_o - (f_H - \frac{n-1}{n}\omega)\beta = -\alpha_o - x\beta$$

Gl. (13) gibt mit $\alpha = -9,878$ eV, $\beta = -2,11$ eV und $\omega = 1,4$ [21] die Ionisierungsenergie aromatischer Kohlenwasserstoffe befriedigend wieder [22].

[20] G. W. Wheland u. D. E. Mann, J. chem. Physics 17, 264 (1949), nehmen an, daß die Zunahme von α , in Einheiten von β ausgedrückt, proportional der positiven Ladung $(1-q)\beta$ am C-Atom ist. (q ist die relative negative Ladung am C-Atom).

[21] A. Streitwieser u. P. M. Nair, Tetrahedron 5, 149 (1959); A. Streitwieser, J. Amer. chem. Soc. 82, 4123 (1960). Hoijink [31] berechnete aus dem Einelektron-Halbwellen-Reduktionspotential aromatischer Kohlenwasserstoffe (S. 334 u. S. 337) in Kombination mit der Hückel-Gleichung (15b) und den f' -Werten nach Wheland [20] im Mittel: $\beta = -2,26$ eV. Siehe auch P. Balk, S. De Bruyn u. G. J. Hoijink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 860 (1957).

[22] S. E. Ehrenson, J. physic. Chem. 66, 706 (1961).

Es kann Gl. (10) mit (13) in folgender Weise geschrieben werden:

$$(14) \quad \tilde{v}_{CT} = (-EA - \alpha_0 + E) - \alpha\beta = k - \alpha\beta$$

$$(14a) \quad k = -EA - \alpha_0 + E$$

Es wird dabei davon ausgegangen, daß erfahrungsgemäß bei EDA-Komplexen homologer Donatoren (z. B. polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe) mit dem gleichen Akzeptor EA und E in guter Näherung konstant gesetzt werden können.

Nach Gl. (14) müßte \tilde{v}_{CT} linear proportional α sein. Dies ist, wie Abb. 1 am Beispiel der EDA-Komplexe des

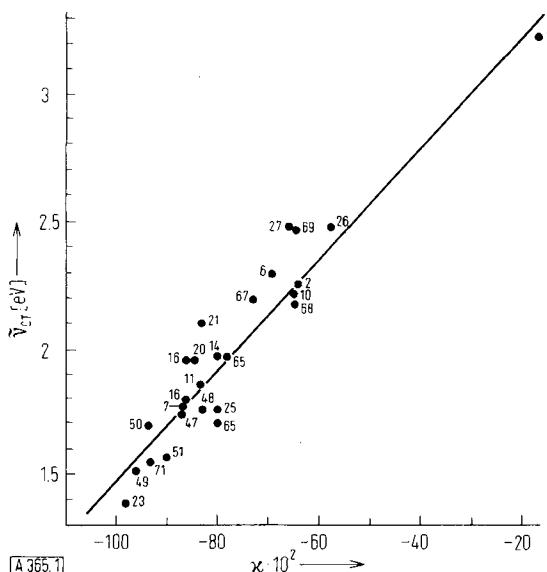


Abb. 1. Lineare Abhängigkeit der Elektronenüberführungsenergie \tilde{v}_{CT} vom α -Wert nach Gl. (14) für Tetracyanäthylen-Kohlenwasserstoff-Komplexe. (Die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe der Tabelle 1).

Tetracyanäthylen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigt, befriedigend erfüllt – innerhalb der Schwankungen von E, von \tilde{v}_{CT} und der Unsicherheit der nach Gl. (13) berechneten I. (Die f_{H^-} - und α -Werte der Abb. 1 sind in Tabelle 4, Spalte 5 bzw. 6 enthalten.)

Tabelle 4. Elektronenaffinitäten einiger typischer organischer Elektronen-Akzeptoren und des Jods, berechnet aus den k-Werten nach Gl. (14) und (14a) [*].

	Tetracyanäthylen	Chloranil	2,4,7-Tri-nitro-9-fluoren	s-Tri-nitrobenzol	Jod [**]
$-\beta$ [eV]	2,2	2,3	2,6	2,3 ₅	1,9
k [eV]	3,6 ₇	4,1	4,6	4,8 ₆	4,5 ₅
EA [eV]	1,9	1,5	1,0	0,7	1,0 () 1,9,5 (⊥)

[*] Für J₂ ist, je nach dem Parallel- oder Vertikal-Modell, E = -4,3 bzw. -3,5 eV.

Die CT-Banden-Maxima \tilde{v}_{CT} der EDA-Komplexe der in Tab. 4 angegebenen Akzeptoren mit den Donatoren in Tab. 6, Spalte 5a, und deren α -Werte werden durch die lineare Funktion Gl. (14) dargestellt. Die aus der \tilde{v}_{CT} - α -Linearität berechneten β - und k-Werte und die aus den k-Werten nach Gl. (14a) mit E = -4,3 eV und $\alpha_0 = -9,88$ eV berechneten Elektronenaffinitäten sind

für die Elektronen-Akzeptoren Tetracyanäthylen, Chloranil, 2,4,7-Trinitro-9-fluoren, s-Trinitrobenzol und Jod in Tabelle 4 wiedergegeben [23].

Die nach Gl. (14) berechneten Elektronenaffinitäten sind in den Grenzen der Genauigkeit ($\pm 0,2$ eV) in guter Übereinstimmung mit den aus C₁ der Gl. (7) berechneten EA (vgl. in Tab. 6 Spalte 4 mit Spalte 5). Die β -Werte der Tabelle 4 beziehen sich auf die in Tab. 6, Spalte 5a, angegebenen aromatischen Kohlenwasserstoffe und entsprechen den von Streitwieser [21] und Hoijtink [31] angegebenen β -Werten.

4. Ionisierungs- und intermolekulare Elektronenüberführungsenergie als Funktion der Elektronen-anregungsenergie aromatischer Kohlenwasserstoffe

Setzt man allgemein für ein bestimmtes Molekül

$$(15a) \quad E_i = \alpha + f\beta \quad \text{und}$$

$$(15b) \quad E_j = \alpha + f'\beta,$$

so gilt für die Energiedifferenz des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Orbitals

$$(16) \quad E_j - E_i = \tilde{v}_o = (f' - f)\beta$$

Aus (15a), (15b) und (16) folgt:

$$(17) \quad E_j = \alpha + \frac{f}{f-f'} \cdot \tilde{v}_o.$$

Tabelle 5, Spalte 6 zeigt für einige aromatische Kohlenwasserstoffe, für die f und f' theoretisch berechnet wurden [26], daß $f/(f-f')$ in grober Näherung konstant ist. Es kann daher unter Zugrundelegen der Gl. (17) die Ionisierungsenergie allgemein in der Form

$$(18) \quad I = C + \gamma \tilde{v}_o$$

geschrieben werden.

Eine Darstellung der Gl. (18) an Hand experimenteller Daten ist nur mit begrenzter Genauigkeit möglich. Es sind nur von wenigen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Ionisierungsenergien genauer als allenfalls auf 0,1 bis 0,2 eV bekannt.

[23] Dewar u. Lepley [24] setzen statt Gl. (10)

$$(10') \quad \tilde{v}_{CT} = I - EA = E_j - E_i$$

Es wird also der Energieterm E vernachlässigt. Ferner setzen Dewar und Lepley für I die einfache Hückel-Gleichung (11) und bekommen an Stelle von Gl. (14) eine lineare Abhängigkeit \tilde{v}_{CT} von f_{H^-} :

$$(14) \quad \tilde{v}_{CT} = k' - f_{H^-}\beta$$

$$(14a') \quad k' = -EA - \alpha_0$$

Die einfache, unkorrigierte Hückel-Gleichung (11) gibt aber die Ionisierungsenergien schlechter wieder als Gl. (13) [21]. Zudem unterscheiden sich die von Dewar und Lepley nach Gl. (14') berechneten k'-Werte von den nach (14) berechneten k'-Werten um E. Das hat zur Folge, daß die aus k' berechneten EA um ca. 3,5 bis 4,5 eV zu groß sind.

[24] M. J. S. Dewar u. A. R. Lepley, J. Amer. chem. Soc. 83, 4560 (1961); M. J. S. Dewar u. H. Rodgers, ibid. 84, 395 (1962); A. R. Lepley, ibid. 84, 3577 (1962).

[25] Die 0,0-Frequenz ist die Elektronenanregungsenergie vom Schwingungsenergieniveau Null im Grundzustand zum Schwingungsniveau Null im angeregten Zustand.

[26] u. a. F. A. Matsen, J. chem. Physics 24, 602 (1956); G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 63, 2025 (1941).

Tabelle 5. Korrigierte und unkorrigierte Hückel-Koeffizienten und χ -Werte aromatischer Kohlenwasserstoffe.

1	2	3	4	5	6
Nr. [*]	f [26] Gl. (15a)	$-f'$ [26] Gl. (15b)	$\frac{f}{f-f'}$	f_H	$-\chi$ Gl. (13)
1	0,800	1,333	0,37	1,000	0,167
2	0,535	0,731	0,45	0,618	0,642
3	0,375	0,462	0,45	0,414	0,887
4	0,275	0,369	0,42		
5	0,208	0,232		0,220	1,117
6	0,526	0,713	0,40	0,605	0,696
7	0,406	0,510	0,44	0,452	0,870
10	0,584	0,825	0,42	0,684	0,648
11	0,444	0,570	0,43	0,499	0,838
14	0,460	0,598	0,44	0,520	0,802
16	0,423	0,587	0,42	0,473	0,864
19	0,497	0,662	0,42		
20	0,438	0,561	0,44	0,491	0,846
21	0,446	0,574	0,44	0,501	0,836
22	0,394	0,49	0,45		
23	0,320	0,38	0,46	0,347	0,983
24				0,439	0,898
25	0,475	0,632	0,46	0,539	0,802
26	0,599	0,855	0,41	0,704	0,580
47	0,401	0,501	0,44	0,445	0,868
48	0,406	0,501	0,50	0,497	0,833
49				0,371	0,959
50				0,398	0,943
51				0,442	0,899
65				0,477	0,783
66				0,662	0,660
67				0,592	0,730
68				0,635	0,649
69				0,637	0,647
71				0,405	0,932
87				0,400	0,947
89				0,405	0,945
90				0,618	0,695
91				0,520	0,793
92				0,505	0,808
93				0,650	0,680
94				0,630	0,702
95				0,600	0,730
96				0,500	0,830
97				0,410	0,937
98				0,230	1,136

[*] Die Nummern beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe in Tabelle 1.

Außerdem ist die erste Anregungsenergie der aromatischen Kohlenwasserstoffe in vielen Fällen nicht übermäßig genau festzulegen; zudem gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:
a) Man identifiziert $\tilde{\nu}_o$ mit dem Maximum der langwelligsten Absorptionsbande, b) man legt die 0,0-Frequenz $\tilde{\nu}_{oo}$ zugrunde, soweit diese überhaupt identifizierbar ist [25].

Matsen [26] setzt für $\tilde{\nu}_o$ die Frequenz des langwelligsten Absorptionsmaximums nach Clar [27] (Tab. 8, Spalte 6) und erhält

$$(19) \quad I = 4,39 + 0,857 \tilde{\nu}_o [\text{eV}] \text{ (Abb. 2, II).}$$

Becker und Wentworth [28] legen die 0,0-Frequenz zugrunde und setzen

$$(20) \quad I = 5,156 + 0,775 \tilde{\nu}_{oo} [\text{eV}] \text{ (Abb. 2, III)}$$

[27] E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe. Springer, Berlin 1941.

[28] R. S. Becker u. W. E. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. 85, 4263 (1963).

Unter Berücksichtigung der einigermaßen gesicherten Ionisierungsenergien für leider nur relativ wenige aromatische Kohlenwasserstoffe (Tab. 8, Spalte 4) setzen wir

$$(21) \quad I = 5,11 + 0,701 \tilde{\nu}_o [\text{eV}] \text{ (Abb. 2, I)}$$

unter Zugrundelegung der Frequenzen $\tilde{\nu}_o$ (Tab. 8, Spalte 6). Die nach Gl. (21) berechneten Ionisierungsenergien sind in Tabelle 8, Spalte 5 aufgeführt.

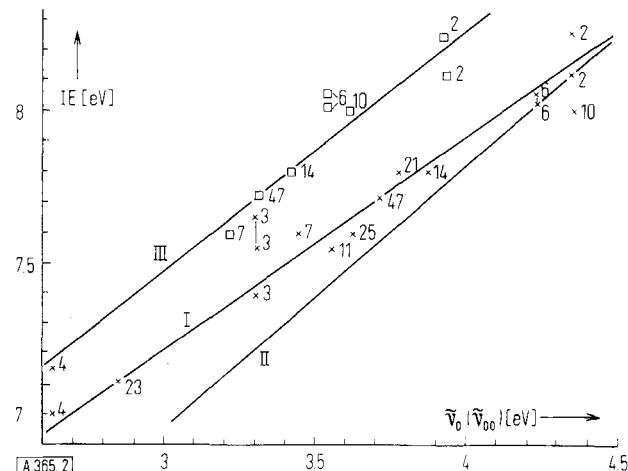


Abb. 2. Die experimentell ermittelten Ionisierungsenergien I_{exp} (Tabelle 8, Spalte 4) einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von deren erster Anregungsenergie $\tilde{\nu}_o$ (Tabelle 8, Spalte 6). (Die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe der Tabelle 1). Für Nr. 2, 3, 4 und 6 wurden von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden unterschiedliche Ionisierungsenergien gemessen. I: Gl. (21); II: Gl. (19); III: Gl. (20).

(18) in (10) liefert, da $I = -E_i$:

$$(22) \quad \tilde{\nu}_{CT} = \gamma \tilde{\nu}_o + C - EA + E$$

Wir betrachten EDA-Komplexe vom gleichen Bindungstyp [10] eines Akzeptors mit homologen Donatoren (z. B. angular kondensierte, nichtsubstituierte Aromate), so daß $E = -4,3 \text{ eV}$ [29] näherungsweise als konstant angenommen werden kann.

Es ist dann

$$(23) \quad \tilde{\nu}_{CT} = \gamma \tilde{\nu}_o + C'$$

$$C' = C - EA + E$$

Mit Gl. (18) und (21) wird (23) zu

$$(23') \quad \tilde{\nu}_{CT} = 0,701 \tilde{\nu}_o + 0,81 - EA [\text{eV}] \quad [29]$$

Einer Berechnung der Elektronenaffinität nach Gl.(23') sind Grenzen gesetzt durch die Ungenauigkeit von I nach Gl. (18) respektiv (21). Die Unsicherheiten in I_{exp} und $\tilde{\nu}_o$ oder $\tilde{\nu}_{oo}$ wirken sich stark auf die Elektronenaffinität aus (Schwankungen von 0,2 bis 0,3 eV). Nach Gl. (23') können die Elektronenaffinitäten von Akzeptoren in EDA-Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannter Anregungsfrequenz $\tilde{\nu}_o$ berechnet werden, soweit die $\tilde{\nu}_{CT}$ der EDA-Komplexe

[29] Für die Halogene und Halogen-Verbindungen XY muß $E = -3,5 \text{ eV}$ gesetzt werden, entsprechend dem Vertikal-Modell (S. 328); Gl. (23') lautet dann:

$$\tilde{\nu}_{CT} = 0,701 \tilde{\nu}_o + 1,61 - EA.$$

bekannt sind. Die aus den EDA-Komplexen verschiedener Donatoren (Tab. 6, Spalte 6a) nach Gl. (23') berechneten Elektronenaffinitäten eines bestimmten Akzeptors wurden gemittelt und sind in Tabelle 6, Spalte 6, aufgeführt.

In Abbildung 3 sind für die EDA-Komplexe von s-Tri-nitrobenzol, Chloranil und Tetracyanäthylen die Elektronenüberführungsenergien $\tilde{\nu}_{CT}$ gegen die ersten Anregungsenergien $\tilde{\nu}_o$ einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgetragen. Den ausgezogenen experimen-

Tabelle 6. Energie-Daten zu organischen Elektronen-Akzeptoren [**].

Nr.	1 Akzeptoren	2 $\log \chi'$ Gl. (3)	3 EA [eV] Gl. (5)	4 EA [eV] Gl. (7)	5 EA [eV] Gl. (14)	6a Donato- ren [**]	6 EA [eV] Gl. (23')	6a Donato- ren [**]	7 EA [eV] Gl. (25)	7a Donato- ren I [*]	7 EA [eV] Gl. (25)	8 E_A [eV]	9 $E_{Red}^{I_2}$ [31,34,35]	10 ΔF_{Solv} [eV]	11 EA [eV] Gl. (28)	12 EA [eV] Gl. (32)	12a Donato- ren [**]
1	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon						1,91	47	1,95							1,71	47
2	Tetracyanäthylen		1,7	1,9	[a]	1,53	[d]	2,2	1,80							1,50	[c]
3	2,6-Dinitro-p-benzochinon					1,66	[e]	1,75	[l]	1,75						1,60	[e]
4	Tetracyan-p-benzochinon							1,8	[m]	1,8							
5	2,3-Dicyan-p-benzochinon							1,7	[l]	1,7							
6	7,7,8,8-Tetracyan-p-chinondimethan							1,7	[l]	1,7							
7	o-Bromanil							1,6	23	1,6							
8	o-Chloranil							1,55	23	1,55							
9	p-Bromanil							1,37	[n]	1,37							
10	p-Chloranil							1,37		1,37							
11	p-Jodanil							1,26	77,86	1,26							
12	Trichlor-p-benzochinon							1,27	47	1,3	47,86	1,3	+0,08			3,59	47
13	2,6-Dibrom-p-benzochinon									1,2	86	1,2				1,08	
14	2,6-Dichlor-p-benzochinon									1,2	47	1,2	+0,18			3,64	47
15	2,5-Dichlor-p-benzochinon									1,1	47	1,1	+0,18			3,67	47
16	2,3-Dichlor-p-benzochinon									1,1	47	1,1	+0,18			3,67	47
17	1,2-Dicyan-1,2-dicarboxäthylen									1,1	86	1,1					
18	Chlor-p-benzochinon									1,0	47	1,0	+0,34			3,67	
19	1,8-Dihydroxy-9,10-anthrachinon									0,9	47	0,9	+0,34			3,67	
20	9,10-Phenanthrenchinon									0,9	86	0,9	+0,66			3,71	
21	1,4-Naphthochinon									0,7	86	0,7	+0,71			3,66	
22	Dimethylphthalochinon	3,61	0,63							0,7	86	0,7	+0,71			3,66	
23	Methyl-p-benzochinon						0,6	47	0,66	47,77	0,66	+0,58			3,78	47	
24	1,2-Naphthochinon						0,6	47	0,6	47	0,6	+0,51			3,86	47	
25	p-Benzochinon	3,69	0,64				0,46	[g]	0,77	[o]	0,6	+0,84			3,63		
26	Durochinon									0,6	77	0,6	+0,77			3,70	
27	2,6-Dimethyl-p-benzochinon									0,6	77	0,6	+0,77			3,74	
28	1-Hydroxy-9,10-anthrachinon									0,7	47,86	0,58	+0,67			0,30	47
29	2,5-Dimethyl-p-benzochinon									0,6	47	0,55	+0,92			0,40	47
30	2-Hydroxy-1,4-naphthochinon										0,5	86	0,5	+0,94		3,63	
31	Zimtaidehyd														0,5	0,94	
32	9,10-Anthrachinon														0,5	+0,50	
33	2,5-Di-t-butyl-p-benzochinon														0,5	+0,67	
34	p-Xylo-1,4-benzochinon														0,67	+0,75	
35	Trimethyl-p-benzochinon														0,66	+0,75	
36	2-Methyl-1,4-naphthochinon														0,64	+0,77	
37	Tetramethyl-p-benzochinon														0,57	+0,84	
38	2-Amino-1,4-naphthochinon														0,50	+0,92	
39	2,4,7-Trinitro-9-fluoren															0,88	
40	1,3,5-Trinitrobenzol														0,50	0,50	
41	1,4-Dinitrobenzol																
42	1,3-Dinitrobenzol																

tellen Geraden der Abb. 3 entsprechen die eingeklammerten Werte in Gl. (24a) bis (24c).

(24a) Tetracyanäthylen: $\tilde{\nu}_{CT} = 0,701 \tilde{\nu}_o - 0,99$ (0,72) [eV]
(EA = 1,8 eV)

(24b) Chloranil: $\tilde{\nu}_{CT} = 0,701 \tilde{\nu}_o - 0,56$ (0,37) [eV]
(EA = 1,37 eV)

(24c) Trinitrobenzol: $\tilde{\nu}_{CT} = 0,701 \tilde{\nu}_o - 0,10$ (0,3) [eV]
(EA = 0,7 eV)

X	NO ₂	CN	CH ₃ CO	F	Cl	J	CH ₃
43 Nitrobenzol							
44 1,2-Dinitrobenzol	2,59	0,54					
45 2,4,6-Trinitrotoluol							
46 2,4,6-Trinitro-m-xylol							
47 2,4-Dinitrotoluol							
48 Dinitrophenol	3,16	0,59					
49 Chlorbenzol	0,00	0,40					
50 Brombenzol	0,78	0,39					
51 Jodbenzol	2,57	0,54					
52 Hexachlorbenzol	3,00	0,58					
53 Azobenzol	0,95	0,40					
54 1,4-Dicyanbenzol							
55 1,3,5-Tricyanbenzol							
56 1,2,4,5-Tetracyanbenzol							
57 Dibrom-pyromellitsäureanhydrid							
58 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon							
59 Pyromellitsäureanhydrid							
60 Diacetyl	3,30	0,60					
61 Brenztraubensäureäthylester	3,23	0,60					
62 Maleinsäureäthylester	3,23	0,60					
63 Fumarsäureäthylester	3,18	0,59					
64 Oxalessigäuredimethylester	3,10	0,59					
65 Tetrachlorphthaltsäureanhydrid							
66 Maleinsäureanhydrid							
67 Acetamid	1,08	0,42					
68 Acetylacetone	0,08	0,34					
69 Acetessigäureäthylester	-0,15	0,32					
70 Acrylsäureäthylester	-1,00	0,25					
71 Phthsäureanhydrid							
72 Tetrachlorkohlenstoff	3,84	0,65					
73 Hexachlorbenzol	3,00	0,58					
74 Chloroform	2,90	0,57					

[f] Nr. 2—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49.

[g] Nr. 2, 3, 6, 23, 47, 49.

[h] Nr. 2, 3, 5—7, 10, 11, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49—51, 71.

[i] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47—49, 71.

[k] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 26, 47, 49, 72—77.

[l] Nr. 73—75, 77.

[m] Nr. 2, 3, 6, 10, 25, 26, 47, 85.

[n] Nr. 1—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 26, 47, 49, 72—86, 99.

[o] Nr. 1—3, 6, 23, 47, 49, 72—74, 77, 80—82, 84, 99.

[p] Nr. 2—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 68.

[q] Nr. 1—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 72—75, 77, 79—84, 99.

[r] Nr. 2, 3, 6, 26, 47.

[s] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 51, 71.

[*] Zur Numerierung der Donatoren siehe Tabelle 1.

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Auf Grund einer soeben erschienenen Arbeit von P. R. Hammond [J. chem. Soc. (London) 1964, 471] ergeben sich aus den gemessenen $\tilde{\nu}_{CT}$ -Werten der EDA-Komplexe mit Hexamethylbenzol nach Gl. (25) folgende Elektronenaffinitäten monosubstituierter (X)-p-Benzochinone. (Die Werte passen sich denen in Tabelle 6 sinnvoll an):

[f] Nr. 2—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49.

[g] Nr. 2, 3, 6, 23, 47, 49.

[h] Nr. 2, 3, 5—7, 10, 11, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49—51, 71.

[i] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47—49, 71.

[k] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 26, 47, 49, 72—77.

[l] Nr. 73—75, 77.

[m] Nr. 2, 3, 6, 10, 25, 26, 47, 85.

[n] Nr. 1—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 26, 47, 49, 72—86, 99.

[o] Nr. 1—3, 6, 23, 47, 49, 72—74, 77, 80—82, 84, 99.

[p] Nr. 2—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 68.

[q] Nr. 1—4, 6, 7, 10, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 72—75, 77, 79—84, 99.

[r] Nr. 2, 3, 6, 26, 47.

[s] Nr. 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 16, 21, 23, 25, 47, 49, 51, 71.

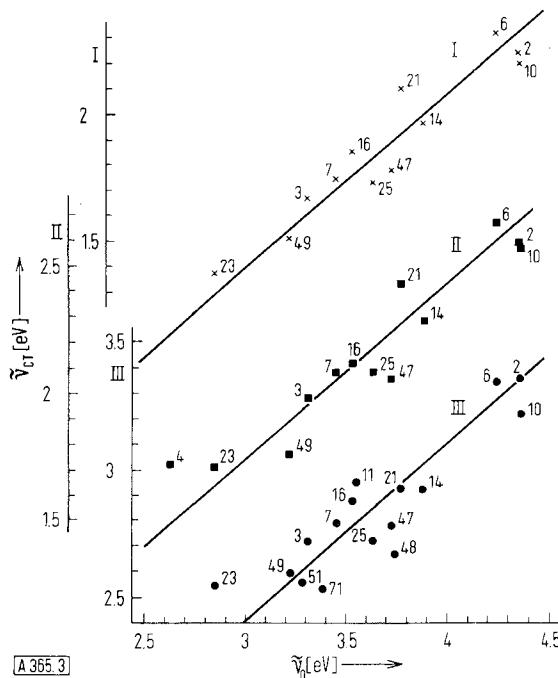


Abb. 3. Beziehung zwischen der Elektronenüberführungsenergie \bar{v}_{CT} und der ersten Donator-Anregungsenergie \bar{v}_o einiger EDA-Komplexe der Akzeptoren Tetracyanäthylen (I), Chloranil (II) und Trinitrobenzol (III). [Die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe (Donatoren) der Tabelle 1].

Die Abweichungen der eingeklammerten Werte von den nach Gl. (23') zu erwartenden liegen im Bereich der Ungenauigkeit von ca. 0,2 eV.

Die nach den verschiedenen Verfahren Gl. (5), (7), (14), (23') und (25) berechneten und gemittelten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 6, Spalte 8, zusammengestellt. Für EDA-Komplexe desselben Akzeptors ($EA = \text{konst}$) mit homologen Donatoren ($E = \text{konst}$) folgt aus Gl. (22)

$$(23'') \quad \bar{v}_{CT} - \bar{v}_o = (\gamma - 1) \bar{v}_o + C''$$

(23''a) $C'' = C - EA + E = 0,81 - EA$ und mit (21):

$$(23'') \quad \bar{v}_o - \bar{v}_{CT} = 0,299 \bar{v}_o - 0,81 + EA \text{ [eV]}$$

$(\bar{v}_o - \bar{v}_{CT})$ ist also für Komplexe des gleichen Akzeptors nicht konstant, wie es bei Gültigkeit der einfachen Hückelschen Ansätze [Gl. (15a) und (15b); $f = f'$] zu erwarten wäre, sondern $(\bar{v}_o - \bar{v}_{CT})$ ist umso kleiner, je langwelliger die erste Anregungsenergie des Donators ist. Die empirisch gefundene näherungsweise Konstanz von $(\bar{v}_o - \bar{v}_{CT})$ ([6], S. 74) gilt nur für aromatische Kohlenwasserstoffe mit nahezu gleichem \bar{v}_o , im Bereich, in dem Gl. (23'') auf ca. $\pm 0,2$ eV genau ist.

5. Relative Elektronenaffinitäten, normiert auf Chloranil

Unter der in guter Näherung zutreffenden Voraussetzung, daß für EDA-Komplexe vom gleichen Bindungstypus [10] und analoger Konfiguration [6, 13] (z. B. π, π -Komplexe) E näherungsweise als konstant angesehen werden kann, gilt nach Gl. (8) für zwei Akzeptoren, bezogen auf den gleichen Donator:

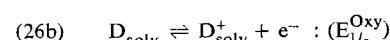
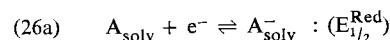
$$(25) \quad (\bar{v}_{CT})_i - (\bar{v}_{CT})_k = EA_k - EA_i$$

Es ist daher möglich, auf einen bestimmten Akzeptor zu normieren und mit Gl. (25) die Elektronenaffinitäten anderer Akzeptoren gleichen Typs zu ermitteln [30]. Bei den in Tabelle 6, Spalte 7, aufgeführten, aus Gl. (25) berechneten Elektronenaffinitäten ist auf Chloranil ($EA = 1,37$ eV) bezogen worden.

Die Übereinstimmung der nach Gl. (25) berechneten Elektronenaffinitäten mit den nach Gl. (5), (7), (14) und (23') berechneten (Tab. 6, Spalte 3, 4, 5 und 6) ist befriedigend. (Die Genauigkeit der Absolutwerte der Elektronenaffinität ist sicher nicht besser als ca. 0,2 eV. Die relative Abstufung, innerhalb dieser Genauigkeit, dürfte richtig sein.)

6. Elektronenaffinitäten aus dem polarographischen Halbwellen-Reduktionspotential

Der erste Schritt einer reversiblen polarographischen Reduktion eines Elektronen-Akzeptors oder Oxydation eines Elektronen-Donators verläuft gemäß:



MacColl [31] zeigte erstmals, daß für angular kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe eine Beziehung zwischen den polarographischen Einelektronen-Reduktions-Halbwellenpotentialen $E_{1/2}^{\text{Red}}$ und der Energie des höchsten unbesetzten Orbitals, E_i , besteht.

Es gilt für das Reduktionspotential, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode:

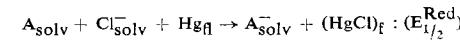
$$(27) \quad -E_{1/2}^{\text{Red}} = EA - \Delta F_{\text{solv}} - 5,07 = EA' - 5,07 \text{ [eV]} [32, 33]$$

[30] M. Batley u. L. E. Lyons, Nature (London) 196, 573 (1962), wählen J_2 als Standard-Akzeptor und berechnen nach Gl. (25) mit J_2 ($EA = 1,8$ eV) die EA von π -Akzeptoren (Chinone, Trinitrobenzol, Tetracyanäthylen usw.). Da aber bekannterweise die EDA-Komplexe mit Jod als σ -Akzeptor eine ganz andere Konfiguration haben als die entsprechenden Komplexe der π -Akzeptoren (Trinitrobenzol, Chloranil usw.) [6], so ist mit Sicherheit für die Komplexe des Jods und die der π -Akzeptoren E [Gl. (8)] verschieden. (Vgl. die S. 330 angegebenen E-Werte für das Parallel- und Senkrechtkonzept von Jod-Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.) E für J_2 ist in EDA-Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen um ca. 0,8 bis 1 eV kleiner als die E-Werte von π -Akzeptoren. Entsprechend dürften die von Batley und Lyons berechneten relativen Elektronenaffinitäten von π -Akzeptoren, die auf Jod bezogen sind, etwa um diesen Betrag zu groß sein.

[31] A. MacColl, Nature (London) 163, 178 (1949); L. E. Lyons, ibid. 166, 193 (1950). Ferner A. Pullman, B. Pullman u. G. Berthier, Bull. Soc. chim. France 591 (1950); G. J. Hoijting, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1525 (1955); G. J. Hoijting, E. de Boer, P. H. van der Meij u. W. P. Weijland, ibid. 75, 487 (1956); P. Balk, S. de Bruyn u. G. J. Hoijting, ibid. 76, 860 (1957); P. H. Given, Nature (London) 181, 1001 (1958); P. H. Given u. M. E. Peover, Advances in Polarography. Pergamon Press, London 1960, S. 948; M. Batley u. L. E. Lyons, Nature (London) 196, 573 (1962); M. E. Peover, J. chem. Soc. (London) 1962, 4540.

[32] E. A. Matsen, J. chem. Physics 24, 602 (1956); R. M. Hedges u. F. A. Matsen, ibid. 28, 950 (1958); G. J. Hoijting u. J. van Schooten, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1089 (1952); A. Laininen u. S. Warzonek, J. Amer. chem. Soc. 64, 1765 (1942).

[33] Der elektrochemische Prozeß



lässt sich in folgende Teilvergänge zerlegen:

Von Peover [34] ist für eine Reihe typischer Akzeptoren $E_{1/2}^{\text{Red}}$ in Acetonitril und Dimethylformamid als Lösungsmittel gemessen worden. Die Halbweltenpotentiale sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Aus den EA' kann aus Gl. (27) mit $\bar{E}\bar{A}$ (Tab. 6, Spalte 8) die Differenz der Solvatationsenergie des Anions und des neutralen Akzeptor-Moleküls ΔF_{solv} berechnet werden (Tab. 6, Spalte 10). Da $A^-F_{\text{solv}} \gg A^-F_{\text{solv}}$, so ist der Hauptanteil von ΔF_{solv} die Solvationsenergie des Anions. $\Delta F_{\text{solv}} \approx A^-F_{\text{solv}}$ ist nahezu konstant [35]. Mit einem aus den ΔF_{solv} -Werten (Tab. 6, Spalte 10) berechneten mittleren $A^-F_{\text{solv}} = -3,66$ eV bekommen wir

$$(28) \quad EA = -E_{1/2}^{\text{Red}} + 1,41$$

In Abbildung 4 ist $\bar{E}\bar{A}$ gegen $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [34] aufgetragen. Gl. (28) ist befriedigend erfüllt. Die in Abb. 4 eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (28').

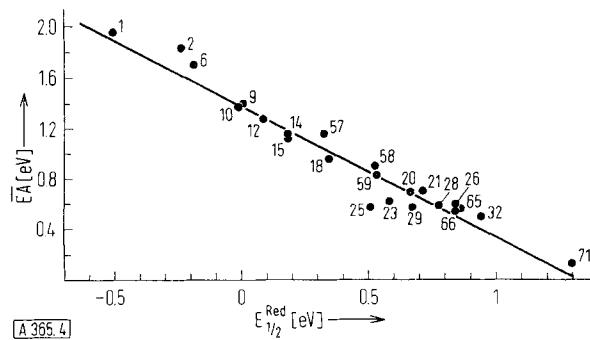
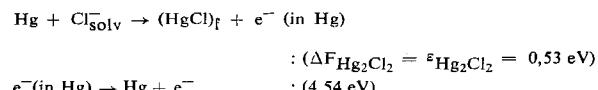
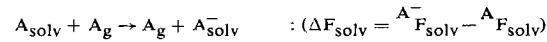


Abb. 4. Lineare Beziehung zwischen Elektronenaffinität $\bar{E}\bar{A}$ und Halbwelten-Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{Red}}$ gemäß Gl. (28'). (Zu den Werten und zur Numerierung der Akzeptoren siehe Tabelle 6).

$$(28') \quad EA = -1,04 \cdot E_{1/2}^{\text{Red}} + 1,39 \text{ [eV]}$$

Der mittlere ΔF_{solv} -Wert ($-3,66$ eV) der Akzeptoren in Tabelle 6 ist von der richtigen Größe, wie der Vergleich mit den Solvationsenergien der Anionen aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigt (Tab. 8, Spalten 8 und 9). Die Konstanz der A^-F_{solv} -Werte der Akzeptoren (Tab. 6) dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei den Akzeptoren die negative Ladung



Die numerischen Werte von $E_{1/2}^{\text{Red}}$ werden gemäß Gl. (26a) bei starken Akzeptoren negativ, bei schwachen positiv gesetzt (bisweilen wird das Vorzeichen im entgegengesetzten Sinne angegeben). ΔF_{solv} ist negativ. EA ist konventionell positiv. Es wird vorausgesetzt, daß die Elektronenanlagerung Gl. (26a), die sich an einer Hg-Tropfelektrode abspielt, schnell genug und reversibel verläuft, d. h. daß Überspannungssphänomene und Sekundärreaktionen ausgeschaltet werden können. Außerdem darf keine Protonenanlagerung stattfinden (protonenaktive Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Dimethylformamid, Dioxan).

[34] M. E. Peover, Nature (London) 191, 702 (1961); Trans. Faraday Soc. 58, 656, 2370 (1962).

[35] M. E. Peover, Trans. Faraday Soc. 58, 1656 (1962).

des A^- -Ions auf bestimmte Bereiche ($-C=O$, $-C-N$, $-NO_2$ -Gruppen) im Molekül lokalisiert ist. Bei den Anionen polycyclischer Kohlenwasserstoffe verteilt sich dagegen die negative Ladung über größere Molekülbereiche.

Da Gl. (28) ausreichend erfüllt wird, können mit Gl. (28') die Elektronenaffinitäten solcher Akzeptoren abgeschätzt werden, bei denen ausschließlich $E_{1/2}^{\text{Red}}$ gemessen ist. Solche nach Gl. (28') berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 6, Spalte 11, für einige Akzeptoren angegeben; dabei ist in diesen Fällen A^-F_{solv} nicht konstant.

Nach Gl. (27) und (8) muß ein Zusammenhang bestehen zwischen \tilde{v}_{CT} und $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [35], wenn man \tilde{v}_{CT} auf EDA-Komplexe verschiedener Akzeptoren mit dem gleichen Donator bezieht:

$$(29) \quad E_{1/2}^{\text{Red}} = \tilde{v}_{CT} - (I + E - \Delta F_{\text{solv}} - 5,07)$$

Setzt man für Pyren, Hexamethylbenzol und Tetramethyl-p-phenyldiamin die Ionisierungsenergien 7,8, 8,0 und 6,7 eV und für die Coulomb-Energie der EDA-Komplexe der in Tabelle 6 aufgeführten Akzeptoren $E = -4,3$ eV (für die Komplexe mit Tetramethyl-p-phenyldiamin: $E = -3,9$ eV), so bekommt man für verschiedene Akzeptoren mit $\Delta F_{\text{solv}} = -3,66$ eV für Gl. (29) folgende lineare Beziehungen:

$$(30) \quad \text{Pyren: } E_{1/2}^{\text{Red}} = \tilde{v}_{CT} - 2,09 \text{ (2,13) [eV]}$$

$$\text{Hexamethylbenzol: } E_{1/2}^{\text{Red}} = \tilde{v}_{CT} - 2,29 \text{ (2,40) [eV]}$$

$$\text{Tetramethyl-p-phenyldiamin: } E_{1/2}^{\text{Red}} = \tilde{v}_{CT} - 1,35 \text{ (1,36) [eV]}$$

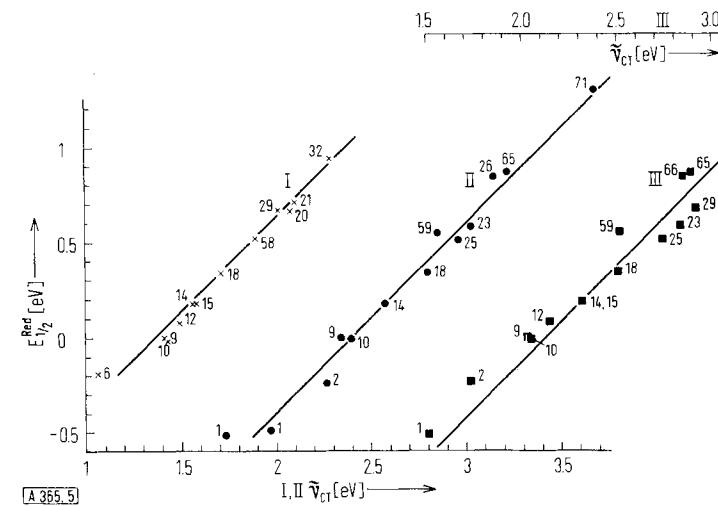


Abb. 5. Zusammenhang zwischen den Akzeptor-Halbwelten-Reduktionspotentialen $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [34, 35] und der Elektronenüberführungsenergie \tilde{v}_{CT} der Akzeptor-Donator-Komplexe nach Gl. (29) und (30). Donatoren: Tetramethyl-p-phenyldiamin (I), Hexamethylbenzol (II) und Pyren (III). (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf die Numerierung der Akzeptoren in Tabelle 6).

Die Zahlenwerte entsprechen den Geraden der Abb. 5, welche die experimentellen $E_{1/2}^{\text{Red}}$ - und \tilde{v}_{CT} -Werte am besten wiedergeben. Größere Schwankungen sind wegen der Unsicherheit in E und der Schwankungen von ΔF_{solv} keineswegs gravierend.

7. Elektronenaffinitäten aus dem polarographischen Halbwellen-Oxydationspotential

Für die polarographische Oxydation aromatischer unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffe gilt gemäß Gl. (26b) eine Gl. (28) entsprechende Beziehung zwischen dem ersten polarographischen Halbwellen-Oxydationspotential und der Ionisierungsenergie des Kohlenwasserstoffs. Pysh und Yang [36] finden empirisch:

$$(31) \quad I = 1,473 E_{1/2}^{\text{Oxy}} + 5,82$$

Gl. (31) und (8) ergeben mit $E = -4,3$ eV

$$(32) \quad EA = -\tilde{v}_{CT} + 1,473 E_{1/2}^{\text{Oxy}} + 1,52$$

Für die in Tabelle 6, Spalte 12a, angegebenen Donatoren sind die $E_{1/2}^{\text{Oxy}}$ -[36] und \tilde{v}_{CT} -Werte der EDA-Komplexe mit den Akzeptoren der Spalte I experimentell bekannt. Es kann so für die Donatoren der Spalte 12a nach Gl. (32) die Elektronenaffinität berechnet und gemittelt werden (siehe Spalte 12). Die Elektronenaffinitäten nach Gl. (32) sind im Vergleich zu den nach Gl. (5), (7), (14), (23') und (25) berechneten und gemittelten (Tab. 6, Spalte 8) etwas zu klein.

8. Zusammenhang zwischen Elektronenaffinität und Elektronenüberführungsenergie

Nach Gl. (8) muß in Näherung für einen bestimmten Donator, in Wechselwirkung mit verschiedenen Akzeptoren, eine lineare Abhängigkeit zwischen der Elektronenüberführungsenergie \tilde{v}_{CT} und der Elektronenaffinität EA des Akzeptors bestehen. Mit den ange-

gebenen Ionisierungsenergien und E-Werten für Pyren, Hexamethylbenzol und Tetramethyl-p-phenylen-diamin ergeben sich aus Gl. (8) folgende lineare Beziehungen:

$$(33) \quad \begin{aligned} \text{Pyren:} \quad \tilde{v}_{CT} &= -EA + 3,51 \text{ (3,42) [eV]} \\ \text{Hexamethylbenzol:} \quad \tilde{v}_{CT} &= -EA + 3,7 \text{ (3,75) [eV]} \\ \text{Tetramethyl-p-phenylen-diamin:} \quad \tilde{v}_{CT} &= -EA + 2,8 \text{ (2,78) [eV]} \end{aligned}$$

Für die Geraden in Abb. 6 gelten die Zahlenwerte in Klammern. Gl. (8) wird durch Gl. (33) im Rahmen der relativ großen Ungenauigkeit der EA-Werte befriedigend erfüllt.

9. Elektronenaffinität und chemische Konstitution

Bei der relativ großen Ungenauigkeit der Elektronenaffinitäten können feinere konstitutionelle Einflüsse nicht diskutiert werden.

Die stärksten Akzeptoren sind 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon, Tetracyanäthylen, 2,6-Dinitrobenzochinon, Tetracyan-p-benzochinon, 2,3-Dicyanbenzochinon und 7,7,8,8-Tetracyan-chinondimethan. Bei den nicht-substituierten Chinonen sind die Elektronenaffinitäten in der Reihenfolge abgestuft: 9,10-Anthrachinon < 1,4-Naphthochinon \approx 9,10-Phenanthrenchinon \approx 1,2-Naphthochinon \approx p-Benzochinon < o-Benzochinon < 1,8-Diphenochinon.

Alkyl-Substituenten verringern die Elektronenaffinität um so mehr, je größer die Zahl der Substituenten ist. Elektrophile Gruppen (Halogene, CN, NO₂) erhöhen die Elektronenaffinität einer Verbindung zunehmend mit der Zahl der Substituenten. CN und NO₂ erhöhen die Elektronenaffinität stärker als die Halogene. In dieser Wirkung unterscheiden sich Cl, Br und J nicht merklich. Die Nitroaromaten sind relativ gute Akzeptoren: 2,4,7-Trinitrofluoren > 1,3,5-Trinitrobenzol \approx 1,4-Dinitrobenzol > Nitrobenzol > 1,3-Dinitrobenzol > 1,2-Dinitrobenzol. Die Elektronenaffinität nimmt – mit steigender Zahl der NO₂-Gruppen zu. Auffallend ist, daß 1,3-Dinitrobenzol eine kleinere Elektronenaffinität hat als Nitrobenzol. (Da die Elektronenaffinität der beiden genannten Nitroverbindungen nach verschiedenen Methoden jeweils nur einmal bestimmt wurde, kann diese Differenz unter Umständen methodische Ursachen haben.) Daß die Elektronenaffinität von 1,2-Dinitrobenzol praktisch Null ist – im Gegensatz zu 1,3- und 1,4-Dinitrobenzol – steht im Einklang mit der sterischen Behinderung der Mesomeriestabilisierung des 1,2-Dinitrobenzol-Anions: Die Nitrogruppen können sich nicht beide in die Ebene des Phenylkerns einstellen. Die CH₃-Substitution verringert im allgemeinen die Elektronenaffinität: 1,3,5-Trinitrobenzol > 1,3,5-Trinitrotoluol > 1,3,5-Trinitro-m-xylol; ebenso 1,3-Dinitrobenzol > 2,4-Dinitrotoluol. Die Polycyanbenzole sind deutlich schlechtere Akzeptoren als die entsprechenden Nitrobenzole. Die Elektronenaffinität der Polycyanbenzole nimmt mit steigender

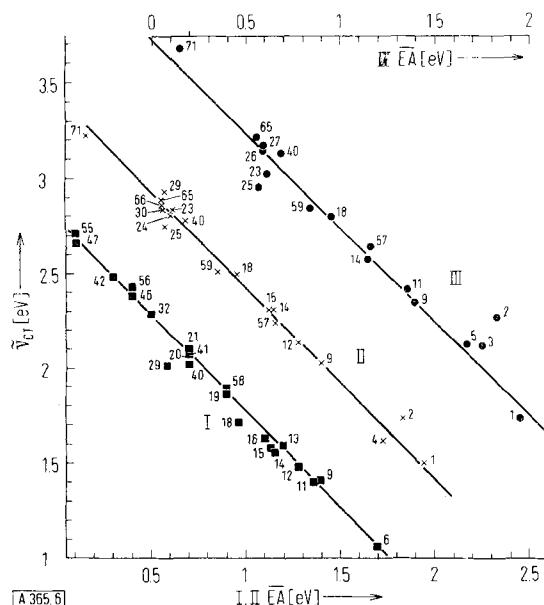


Abb. 6. Die Elektronenüberführungsenergie \tilde{v}_{CT} der EDA-Komplexe als Funktion der Elektronenaffinitäten \overline{EA} verschiedener Akzeptoren nach Gl. (33). Donatoren: Tetramethyl-p-phenylen-diamin (I), Pyren (II) und Hexamethylbenzol (III). (Für die \overline{EA} -Werte und zur Numerierung der Akzeptoren siehe Tabelle 6).

[36] E. S. Pysh u. N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 85, 2124 (1963).

Zahl der CN-Gruppen zu. Die einfach substituierten Halogenbenzole sind relativ gute Akzeptoren. Eine Vergrößerung der Halogen-Substituenten am Benzol scheint – wie das Beispiel des Hexachlorbenzols zeigt – keinen so starken Einfluß zu haben wie etwa die NO₂-Substitution.

Moleküle mit elektrophilen, zueinander α -ständigen C=O-Gruppen, z. B. Diacetyl, Brenztraubensäureäthylester und Oxalessigsäuredimethylester, sind relativ gute Elektronen-Akzeptoren (etwa vergleichbar mit Trinitrobenzol). Die Elektronenaffinitäten dieser Verbindungen und die der elektrophilen Gruppe –CO–C=C–CO–, z. B. in Maleinsäurediäthylester und Fumarsäurediäthylester, sind etwa gleich.

C=O-Gruppen in β -Stellung haben eine kleinere Elektronenaffinität (Acetylacetone, Acetessigsäureäthylester). Phthalsäureanhydrid hat keine nennenswerte Elektronen-Akzeptoreigenschaften. Erst durch elektrophile Substitution wird die Elektronenaffinität erhöht (Tetrachlorphthalsäureanhydrid).

Bemerkenswert ist die relativ große Elektronenaffinität des CCl₄. Dem entspricht, daß Donatoren wie Hexamethylbenzol mit CCl₄ eine charakteristische Absorptionsbande zeigen, als Hinweis auf eine Elektronen-Donator - Akzeptor - Wechselwirkung [36a]. Tetrachlor-kohlenstoff und Chloroform sind σ -Akzeptoren, deren EDA-Wechselwirkungsenergie trotz der relativ großen Elektronenaffinität schwächer zu sein scheint als die von π -Akzeptoren vergleichbarer Elektronenaffinität [36a].

II. Aromatische Kohlenwasserstoffe als Elektronen-Akzeptoren

1. Quantenmechanische Berechnung der Elektronenaffinität

Pople und Brickstock [37] setzen für die Energie des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Orbitals eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

$$(34a) \quad E_i = -I = \alpha' + F$$

$$(34b) \quad E_j = -EA = \alpha' - F$$

F [38] wird nach einem halbempirischen ASMO-Verfahren [42] berechnet. Die von Hedges und Matsen

[36a] D. P. Stevenson u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 84, 149 (1962); M. Templeton, J. chem. Physics 37, 161 (1962); F. Dörr u. G. Buttgereit, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 867 (1963); R. Anderson u. J. M. Prausnitz, J. chem. Physics 39, 1225 (1963).

[37] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 375 (1953); A. Brickstock u. J. A. Pople, ibid. 50, 901 (1954); J. A. Pople, J. physic. Chem. 61, 6 (1957); C. J. Koothaan, Rev. mod. Physics 23, 61 (1951).

[38] $F = 2 \sum_{\mu < v} N_\mu N_v (\beta_{\mu v} - \gamma_{\mu v}) \cdot \sum_{i=1}^N \chi_{i\mu} \cdot \chi_{iv}$

$\gamma_{\mu v}$ ist die Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons am Atom μ mit einem Elektron am Atom v . $\beta_{\mu v}$ ist das auf zwei benachbarte Atome μ und v bezogene Resonanzintegral; N ist die Zahl der besetzten Orbitale des aromatischen Kohlenwasserstoffs. $\chi_{i\mu}$ und χ_{iv} sind die Hückel-Koeffizienten des μ -ten resp. v -ten Atomorbitals im i -ten Molekülorbital. Die χ können in guter Näherung nach der einfachen MO-Theorie berechnet werden.

[39], Pople und Brickstock [37] nach Gl. (34b) berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 7, Spalte 3 und 4 angegeben. α' wurde von Hedges und Matsen mit der Ionisierungsenergie des Naphthalins (8,12 eV) auf $\alpha' = -3,87$ eV normiert.

Die Berechnungen [37, 39] werden von Hoyland und Goodman [40] noch voraussetzungsfreier durchgeführt, indem sowohl die veränderten Elektronendichten nach Abtrennung oder Aufnahme eines Elektrons berücksichtigt werden, als auch die Beeinflussung der σ -Elek-

Tabelle 7. Elektronenaffinitäten [eV] aromatischer Kohlenwasserstoffe, nach verschiedenen Methoden ermittelt.

1	2	3	4	5	6
Nr. [*]	exp. [3]	theor. [39]	theor. [37]	theor. [40]	theor. [41]
1		-1,63	-1,40	-1,40	-1,590
2		-0,83	-0,14	-0,20	-0,246
3	0,42	0,49	0,64	0,61	0,147
4		0,82			
5		1,01			1,035
6	0,20		-0,06	0,25	0,014
7	0,46	0,62			
10	0,14	-0,28			-0,033
11					0,446
14	0,33	0,23			0,313
16		0,65			0,501
17		0,75			
19	0,33	-0,14			
20		0,75			0,463
21					0,442
22		0,63			
23		0,80			0,727
24		0,50			0,573
25		0,18			0,385
26		-0,78	-0,37		-0,290
27		-0,51			
28		-0,41			
29		-0,35			
47	0,39	0,68		0,55	0,417
48					0,410
49					0,676
50					0,683
51					0,590
65				0,92	0,052

[*] Die Numerierung der Kohlenwasserstoffe entspricht der Tabelle 1.

[39] R. M. Hedges u. F. A. Matsen, J. chem. Physics 28, 950 (1958). Siehe auch A. Streitwieser u. P. M. Nair, Tetrahedron 5, 149 (1959); A. Streitwieser, J. Amer. chem. Soc. 82, (1960) 4123; ferner W. F. Wolf, Abstracts J. Amer. chem. Soc. Meeting, New York 1960.

[40] J. R. Hoyland u. L. Goodman, J. chem. Physics 36, 12, 21 (1962).

[41] S. E. Ehrenson, J. physic. Chem. 66, 706, 712 (1961).

tronenenergie. Die von *Hoyland* und *Goodman* [40] berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 6, Spalte 5 angegeben.

Die ω -Näherung in der von *Ehrenson* [22] vorgeschlagenen Vereinfachung gibt eine Gl. (13) entsprechende Beziehung für die Elektronenaffinität

$$(34') -E_i = EA = -\alpha_o - (f_H - \frac{n+1}{n} \omega) \beta = -\alpha_o - x \cdot \beta$$

Wie erwähnt wurde, gibt die ω -Näherung, Gl. (13), die Ionisierungsenergien der aromatischen Kohlenwasserstoffe gut wieder, wenn man $\alpha = -9,878$ eV; $\beta = -2,11$ eV und $\omega = 1,4$ setzt. Dagegen werden nach Gl. (34) mit $\omega = 1,4$ viel zu hohe Elektronenaffinitäten berechnet. Um eine gute Übereinstimmung der nach Gl. (34') mit den von *Hedges* und *Matsen* [39], *Pople* [37] sowie *Hoyland* und *Goodman* [40] berechneten und mit den von *Wentworth* und *Becker* [3] experimentell bestimmten Elektronenaffinitäten zu bekommen, muß in Gl. (34') der sehr große Wert $\omega = 3,77$ gesetzt werden [43, 44]; und $\omega = 3,73$ für Phenanthren, 3,4-Benzphenanthren und Triphenylen [44]. Eine theoretische Erklärung dafür, daß zur Berechnung von I nach Gl. (13) und von EA nach Gl. (34') verschiedene ω -Werte genommen werden müssen, ist nicht zu geben.

Tabelle 7, Spalte 6 enthält die von *Ehrenson* [22] nach dem ω -Verfahren mit $\omega = 3,5$ berechneten Elektronenaffinitäten. In Spalte 2 sind die von *Wentworth* und *Becker* [3] aus den von *Lovelock* [1] experimentell bestimmten Elektronen-Absorptionskoeffizienten ermittelten Elektronenaffinitäten einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe angegeben.

2. Halbempirische Verfahren zur Bestimmung der Elektronenaffinität

a) Elektronenaffinität und langwelligste Donator-Absorptionsbande $\tilde{\nu}_o$

Aus (34) folgt

$$(35) \quad (EA + I)/2 = \alpha'$$

Mit den experimentell bestimmten Elektronenaffinitäten einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (Tab. 7, Spalte 2) und den experimentellen Ionisierungsenergien I_{exp} (Tab. 8, Spalte 4) ergibt sich in Übereinstimmung mit *Becker* und *Wentworth* [28] für die Summe ($I + EA$) im Mittel 8,14 eV.

Gl. (21) gibt mit (35) und $\alpha' = 4,07$

$$(36) \quad EA = 3,03 - 0,701 \tilde{\nu}_o$$

Die nach Gl. (36) mit $\tilde{\nu}_o$ (Tab. 8, Spalte 6) berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tab. 8, Spalte 2 zusammengestellt.

[42] ASMOSC= Antisymmetrized Molecular Orbital Selfconsistent.

[43] S. E. Ehrenson [41] setzt $\omega = 3,5$.

[44] D. R. Scott u. R. S. Becker, J. physic. Chem. 66, 2713 (1962).

Die Abweichungen der nach dem ASMOSC-Verfahren berechneten (Tab. 6, Spalten 3,4,5 und 6) und der aus $\tilde{\nu}_o$ nach Gl. (36) (Tab. 8, Spalte 2) ermittelten Elektronenaffinitäten und der wenigen experimentell bestimmten EA (Tab. 8, Spalte 2) sind zum Teil beträchtlich. In Tabelle 8, Spalte 3, sind die aus allen EA-Werten gemittelten \overline{EA} angegeben; ihre absolute Genauigkeit ist keineswegs besser als $\pm 0,2$ eV. In Abbildung 7 sind

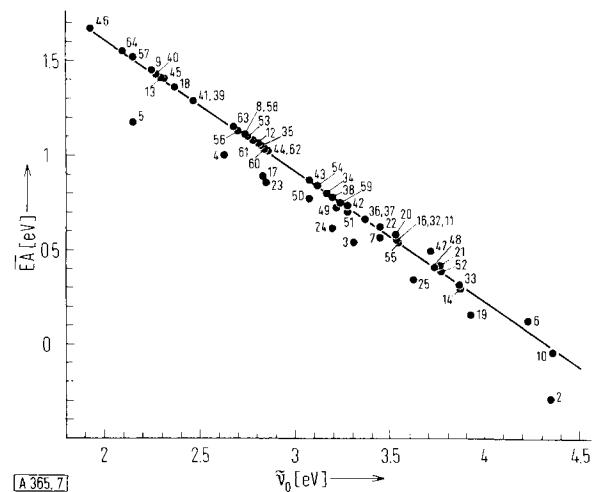


Abb. 7. Gemittelte, nach verschiedenen Verfahren berechnete Elektronenaffinitäten \overline{EA} aromatischer Kohlenwasserstoffe als Funktion der ersten Anregungsgenergie $\tilde{\nu}_o$. Die Gerade entspricht Gl. (37). (Sämtliche Meßwerte und die Numerierung der Kohlenwasserstoffe finden sich in Tabelle 8 bzw. Tabelle 1).

diese gemittelten Elektronenaffinitäten aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen $\tilde{\nu}_o$ aufgetragen. Die so erhaltene lineare Beziehung

$$(37) \quad \overline{EA} = 2,991 - 0,700 \cdot \tilde{\nu}_o$$

ist in guter Übereinstimmung mit der unmittelbar aus experimentellen Werten abgeleiteten Gl. (36) und mit der von *Becker* und *Wentworth* [28] angegebenen Beziehung:

$$(38) \quad EA = 2,92 - 0,762 \cdot \tilde{\nu}_o$$

Bemerkenswerterweise haben die den experimentellen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten am besten angepaßten linearen Funktionen (21) sowie (36) die gleiche Neigung.

b) Elektronenaffinität, Halbwellen-Reduktionspotential und Solvatisierungsenergie

In Abbildung 8 ist nach Gl. (27) $E_{1/2}^{Red}$ (Tab. 8, Spalte 7) [45] gegen \overline{EA} (Tab. 8, Spalte 3) aufgetragen. Die $E_{1/2}^{Red}$ und EA-Werte entsprechen Gl. (39).

$$(39) \quad E_{1/2}^{Red} = 2,416 - 0,692 \overline{EA}$$

[45] I. Bergman, Trans. Faraday Soc. 50, 829 (1954); G. J. Hoijtink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 355 (1954); 74, 1525 (1955) (dort auch Zitate vorangegangener Arbeiten). Die $E_{1/2}^{Red}$ -Werte von *Bergman* müssen um 0,5 eV erhöht werden, um sie den in 75-%iger Dioxan-Lösung gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode gemessenen $E_{1/2}^{Red}$ -Werten anzupassen. Die $E_{1/2}^{Red}$ -Werte in 75- u. 96-proz. Dioxan-Lösung zeigen praktisch keine Unterschiede.

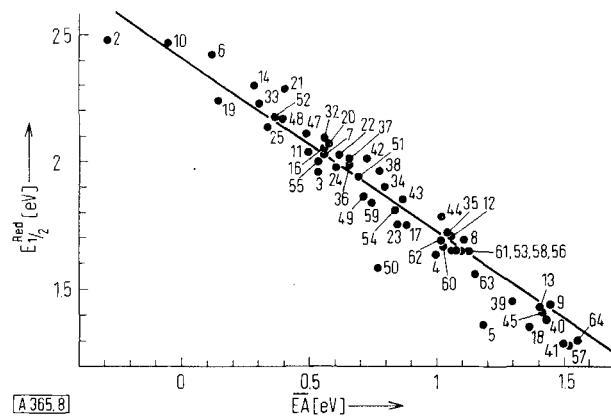


Abb. 8: Halbwellen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [47] aromatischer Kohlenwasserstoffe als Funktion der gemittelten, nach verschiedenen Verfahren berechneten Elektronenaffinitäten $\overline{\text{EA}}$. Die ausgezogene Gerade entspricht Gl. (39). (Sämtliche Meßwerte und die Numerierung der Kohlenwasserstoffe finden sich in Tabelle 8 bzw. Tabelle 1).

Aus Gl. (39) und (27) ergibt sich eine funktionelle Abhängigkeit von ΔF_{solv} und EA. Wir setzen

$$(40) \quad \Delta F_{\text{solv}} = -\gamma_{\text{solv}} + \delta \cdot \text{EA}.$$

Gl. (27) und (40) geben

$$(41) \quad -E_{1/2}^{\text{Red}} = \text{EA} (1 - \delta) + \gamma_{\text{solv}} - 5,07 \text{ [eV]}$$

und durch Vergleich mit Gl. (39):

$$\delta = 0,308 \text{ und } \gamma_{\text{solv}} = 2,654$$

also:

$$(42) \quad \Delta F_{\text{solv}} = 0,308 \text{ EA} - 2,654.$$

Gl. (42) ist kontrollierbar, indem man gemäß Gl. (27) ΔF_{solv} nach

$$(43) \quad \Delta F_{\text{solv}} = \text{EA} - 5,07 + E_{1/2}^{\text{Red}} = \text{EA} - \text{EA}'$$

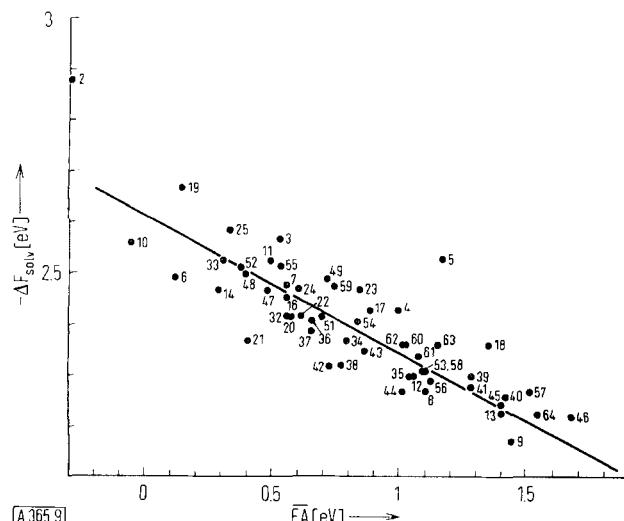


Abb. 9: Solvatisierungsenergien ΔF_{solv} aromatischer Kohlenwasserstoffe als Funktionen der Elektronenaffinität EA gemäß Gl. (44). (Meßwerte und Numerierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe folgen aus Tabelle 8 bzw. Tabelle 1).

berechnet ($E_{1/2}^{\text{Red}}$: Tab. 8, Spalte 7; $\overline{\text{EA}}$: Spalte 3). Die nach Gl. (43) berechneten ΔF_{solv} (Tab. 8, Spalte 8) ergeben folgende lineare Beziehung (Abb. 9)

$$(44) \quad \Delta F_{\text{solv}} = 0,2714 \cdot \overline{\text{EA}} - 2,624 \text{ [eV]}$$

in guter Übereinstimmung mit Gl. (42). Die nach Gl. (44) berechneten ΔF_{solv} -Werte sind in Tab. 8, Spalte 9 zusammengestellt.

Die Abnahme der Solvatisierungsenergie mit zunehmender Elektronenaffinität der aromatischen Kohlenwasserstoffe hängt möglicherweise mit der Verteilung der negativen Ladung über das gesamte Molekül zusammen. Die Solvationsenergie wird um so kleiner sein, über je größere Bereiche sich die negative Ladung im Aromat-Anion verteilt; um so weniger erhöht sich aber die Elektronenabstößungsenergie beim Übergang vom neutralen Molekül zum Anion, d.h. um so größer wird die Elektronenaffinität des Aromaten sein. Auch schon allein durch einen zunehmenden Anionen-Radius nimmt die Energie der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ab.

Eine Extrapolation vom Gl. (21) und (37) auf $\tilde{\nu}_o \rightarrow 0$ ist bedenklich, denn die Gleichungen haben sich nur im relativ kleinen Bereich $\tilde{\nu}_o \approx 2,5$ bis 4 eV als gültig erwiesen. Die Extrapolation $\tilde{\nu}_o \rightarrow 0$ würde die Linearität [Gl. (21) und (37)] von I und EA als Funktion von $\tilde{\nu}_o$ auch noch im Bereich sehr kleiner $\tilde{\nu}_o$ voraussetzen, was keineswegs bewiesen ist.

Mit abnehmender Anregungsenergie der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird zwar die Differenz $(I - EA) = (1,4 \tilde{\nu}_o + 2,12 \text{ [eV]})$ kleiner [Gl. (21) und (37)]; Gl. (21) und (37) führt aber zu verschiedenen Werten für $I_{\tilde{\nu}_o=0} = 5,11 \text{ eV}$ und $EA_{\tilde{\nu}_o=0} = 2,99 \text{ eV}$. Dagegen müßten nach der Hückel-Theorie für unendlich große, konjugierte aromatische Ringsysteme im Graphit $\tilde{\nu}_o = 0$ und $I = EA$ werden. Die Elektronen-Ablöseenergie (work-function) des Graphits beträgt 4,39 eV [46].

Für die Kohlenwasserstoffe ist $I_{\tilde{\nu}_o \rightarrow 0} \neq EA_{\tilde{\nu}_o \rightarrow 0}$ zu erwarten, da im Kohlenwasserstoff-Anion die Elektronen-Abstößungsenergie größer ist als im Kohlenwasserstoff-Kation. Dem würde entsprechen, daß $I_{\tilde{\nu}_o \rightarrow 0} > EA_{\tilde{\nu}_o \rightarrow 0}$ ist. Schließlich darf auch nicht außer acht gelassen werden, daß Gl. (21) und (37) sich auf zweidimensionale aromatische Ringsysteme im Gaszustand beziehen.

3. Elektronenaffinität und chemische Konstitution [*]

- a) Die Elektronenaffinität nimmt mit der Zahl linear anelsterter Ringe zu; die Ionisierungsenergie nimmt entsprechend ab (siehe Tabelle 1, Nr. 1 bis 5, 6 bis 9, 10 bis 13, 14 bis 18).
- b) Ein in 1.2-Stellung an ein lineares System ankondensierter Benzolkern, d.h. der Übergang von Nr. 2 zu 6 in Tabelle 1, von Nr. 3 zu 7, von 4 zu 8 und von 5 zu 9, beeinflußt die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie dagegen nur wenig. Die Ankondensation eines weiteren Benzolkerns in 3.4-Stellung (Übergang von Nr. 7 nach 11, 8 nach 12, 9 nach 13) [**], in 5.6-Stellung (Übergang von Nr. 6 nach 14, von 7 nach 16, von 8 nach 17 und von 9 nach 12), in 7.8-Stellung (Übergang von Nr. 6 nach 19, von 7 nach 20 und von 11 nach 31) ändert die Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie nur unwesentlich. Entsprechend sind EA und I von

[46] A. Braun u. G. Busch, Helv. physica Acta 20, 33 (1947).

[*] Die Eigenschaft der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowohl Elektronen-Donatoren als auch -Akzeptoren zu sein, hat die Möglichkeit ihrer intermolekularen Wechselwirkung zur Folge. Wentworth und Chen [J. physic. Chem. 67, 2201 (1963)] wiesen eine EDA-Wechselwirkung aus der spektralen Verschiebung der Absorptionsspektren einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe in Heptan-Lösungen bei Hexamethylbenzol-Zusatz nach.

[**] Eine Ausnahme bildet Triphenylen (Nr. 10, Tab. 1), das eine ungewöhnlich kleine Elektronenaffinität hat.

Tabelle 8. Energetische Daten aromatischer Kohlenwasserstoffe.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr. [*] Kohlen- wasserstoff	EA Gl. (36)	EA	I _{exp.}	I Gl. (21)	v _O [32]	E _{1/2} ^{Red} [45]	-ΔF _{solv} Gl. (43)	-ΔF _{solv} Gl. (44)
1			-1,5	9,24 [47]				
2	-0,01	-0,3	8,26 [48] 8,12 [47]	8,16	4,35	2,48	2,89	2,70
3	0,71	0,5	7,3 [47] 7,55 [48] 7,66 [28] 7,43 [50]	7,43	3,31	1,96	2,61	2,49
4	1,18	1,0	7,00 [49] 6,96 [50]	6,95	2,63	1,635	2,43	2,35
5	1,52	1,2		6,62	2,15	1,36	2,51	2,30
6	0,05	0,1	8,06 [28] 8,03 [48] 8,10 [49] 8,03 [50]	7,6	4,24	2,435	2,53	2,29
7	0,61	0,56	7,6 [49] 7,57 [47]	7,53	3,45	2,03	2,48	2,47
8	1,11	1,1		7,03	2,74	1,69	2,28	2,32
9	1,45	1,45		6,69	2,25	1,445	2,17	2,23
10	-0,02	-0,05	8,0 [49] 8,1 [50]	8,17	4,36	2,47	2,65	2,64
11	0,54	0,5	7,55 [47]	7,6	3,55	2,04	2,53	2,49
12	1,06	1,1		7,08	2,81	1,705	2,30	2,34
13	1,41	1,4		6,72	2,30	1,43	2,23	2,24
14	0,31	0,3	7,8 [49] 7,81 [50]	7,83	3,88	2,305	2,47	2,55
15			7,95 [49]					
16	0,55	0,56		7,58	3,53	2,045	2,46	2,47
17	1,04	0,9		7,09	2,83	1,75	2,43	2,38
18	1,36	1,36		6,77	2,37	1,35	2,36	2,26
19	0,27	0,15		7,86	3,93	2,245	2,67	2,58
20	0,55	0,6		7,58	3,53	2,07	2,42	2,47
21	0,38	0,4	7,8 [49]	7,75	3,77	2,29	2,37	2,51
22	0,61	0,6		7,53	3,45	2,025	2,42	2,46
23	1,03	0,85	7,15 [49] 7,07 [50]	7,11	2,85	1,75	2,47	2,39
24	0,78	0,6		7,35	3,20	1,985	2,47	2,46
25	0,48	0,3	7,6 [49] 7,63 [50]	7,65	3,63	2,14	2,59	2,53
26		-0,5	8,4 [49]					
30	0,43	0,4			3,71	2,15	2,45	2,52
31	0,52	0,5			3,59	2,07	2,07	2,49
32	0,56	0,56		7,58	3,53	2,09	2,42	2,47
33	0,31	0,3		7,82	3,87	2,23	2,53	2,54
34	0,80	0,8		7,33	3,17	1,90	2,37	2,41
35	1,05	1,05		7,09	2,82	1,72	2,30	2,34
36	0,66	0,66		7,47	3,37	1,995	2,41	2,45
37	0,66	0,66		7,47	3,37	2,015	2,39	2,45
38	0,78	0,8		7,35	3,20	1,965	2,32	2,41
39	1,29	1,3		6,84	2,47	1,465	2,30	2,27
40	1,43	1,4		6,70	2,27	1,38	2,26	2,24
41	1,29	1,3		6,84	2,47	1,50	2,28	2,27

[47] H. Watanabe, J. chem. Physics 22, 1565 (1954); 26, 542 (1957).

[48] M. E. Wacks u. V. H. Dibeler, J. chem. Physics 31, 1557 (1959).

[49] Nach Gl. (7); siehe G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 6 (1959); Angew. Chem. 72, 401 (1960).

[50] Aus E_{1/2}^{Oxy}, Gl. (31), [36].

(Fortsetzung von Tabelle 8)

<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr. [*] Kohlen- wasserstoff	EA Gl. (36)	EA	<i>I</i> _{exp.}	I Gl. (21)	\tilde{v}_0 [32]	E _{1/2} Red [45]	-ΔF _{solv} Gl. (43)	-ΔF _{solv} Gl. (44)
42	0,73	0,7		7,41	3,28	2,015	2,32	2,43
43	0,87	0,9		7,27	3,08	1,85	2,35	2,39
44	1,02	1,0		7,11	2,86	1,78	2,27	2,35
45	1,41	1,4		6,73	2,31	1,415	2,24	2,24
46	1,67	1,7		6,46	1,93	1,175	2,22	2,17
47	0,42	0,5	7,72 [48] 7,55 [49] 7,53 [50]	7,72	3,72	2,11	2,47	2,49
48	0,40	0,4		7,73	3,74	2,17	2,50	2,52
49	0,77	0,7		7,37	3,22	1,86	2,49	2,43
50	0,87	0,8		7,27	3,08	1,58	(2,72)	2,42
51	0,82	0,7		7,41	3,23	1,945	2,42	2,43
52	0,38	0,4		7,75	3,77	2,185	2,52	2,52
53	1,10	1,1		7,04	2,75	1,65	2,31	2,33
54	0,84	0,8		7,30	3,12	1,815	2,41	2,40
55	0,54	0,5		7,60	3,55	2,005	2,52	2,48
56	1,13	1,1		7,00	2,70	1,65	2,29	2,32
57	1,52	1,5		6,62	2,15	1,28	2,27	2,21
58	1,11	1,1		7,03	2,74	1,65	2,31	2,32
59	0,75	0,7		7,38	3,24	1,84	2,48	2,42
60	1,03	1,0		7,10	2,84	1,675	2,36	2,34
61	1,08	1,1		7,06	2,78	1,65	2,34	2,33
62	1,02	1,0		7,11	2,86	1,69	2,36	2,35
63	1,15	1,15		6,99	2,68	1,56	2,36	2,31
64	1,55	1,55		6,58	2,10	1,30	2,22	2,20
65		0,5						

[*] Zur Numerierung der Kohlenwasserstoffe siehe Tabelle 1.

1.2:3.4:7.8-Tribenzanthracen (Nr. 31) und 1.2:7.8-Dibenzchrysen (Nr. 32) im Vergleich zu 1.2:7.8-Dibenzanthracen (Nr. 20) bzw. 1.2-Benzchrysen (Nr. 30) praktisch gleich.

c) Ausgehend von Pyren (Tabelle 1, Nr. 47) ist eine Anellierung eines Benzol- oder Naphthalinkerns in 1.2- oder/und in 6.7-Stellung ohne besonderen Einfluß auf die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie. Dies zeigt der Vergleich der Elektronenaffinität von Nr. 47, mit Nr. 48, 52 und 55. Die Elektronenaffinität des Pyrens nimmt zu und die Ionisierungsenergie ab durch Ankondensation von Benzol- oder Naphthalinkernen an anderen als der 1.2-Stellung, also in 3.4, 8.9 und 9.10-Stellung. Dies zeigt der Vergleich der Elektronenaffinität von Pyren mit der von Nr. 49, 53, 54, 56, 57 und 58. Die 3.4:8.9-Kondensation hat auf die Elektronenaffinität einen größeren Einfluß als eine 3.4:9.10-Kondensation (Tab. 1: Zunahme der EA von Nr. 53 und 57 zu 54 bzw. 58).

d) Die Ankondensation von einem oder zwei Benzolkernen an Perylen (Tab. 1, Nr. 23) in 1.2-, bzw. 1.2:7.8-Stellung (Nr. 39 bzw. 40) erhöht die Elektronenaffinität und erniedrigt die Ionisierungsenergie in gleicher Weise wie die Dikondensation in 2.3:8.9- oder 1.2:10.11-Stellung (Nr. 44 oder 41). Beim Übergang von Perylen (Nr. 23) zu 1.12-Benzperylene (Nr. 24) und Coronen (Nr. 25) nimmt die Elektronenaffinität ab und entsprechend die Ionisierungsenergie zu.

e) Die größten Elektronenaffinitäten, und entsprechend die kleinsten Ionisierungsenergien, haben 7.8-Benzterrylen (Nr. 46): EA = 1,4 eV, I = 6,46 eV; 2.3:8.9-Dibenzanthracen (Nr. 64): EA = 1,55, I = 6,58 eV; 1.2:7.8-Dibenzperylene (Nr. 40): EA = 1,4, I = 6,7 eV; 1.2-Benzpentacen (Nr. 9): EA = 1,45, I = 6,69 eV; 1.2:3.4-Dibenzpentacen (Nr. 13): EA = 1,4, I = 6,72 eV; und 1.2:8.9-Dibenzpentacen (Nr. 18): EA = 1,4 eV, I = 6,77 eV.

Eingegangen am 16. Dezember 1963 [A 365]