

Atome in (3) mit dem Isocyanid-C-Atom verknüpft werden, während bei Cyclohexylisocyanid die Atome C-3 und C-12 in (3) reagieren; das Verhältnis von C₁₁- : C₁₃-Ring beträgt etwa 3 : 97 bzw. 83 : 17.

Aus (7c) erhält man durch katalytische Hydrierung Cyclo-tridecanon, Fp = 32 °C (Lit.).

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 169]

[*] Prof. Dr. G. Wilke und Dr. H. Breil
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 75, 10 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).

[2] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann u. J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969).

[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

Elektronenüberführung vom Lösungsmittel auf ein im Triplett-Zustand angeregtes Acceptor-Molekül

Von Günther Briegleb und Helmut Schuster[*]

Wir untersuchten den Einfluß der Elektronen-Donor-Acceptor-(EDA)-Komplexbildung sowohl auf das Triplett-Triplett-(TT)-Absorptionsspektrum als auch auf das Phosphoreszenzspektrum der Elektronendonorkomponente an Komplexen [DA] der Donoren (D) Naphthalin (1) und Phenanthren (2) mit den Acceptoren (A) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) und Pyromellitsäuredianhydrid (4) bei T = 96 bis 118 °K in Lösung in Dipropyläther-Glas^[1].

Bei Anreicherung von triplett(T)-angeregten Molekülen (1) bzw. (2) durch Blitzanregung in die Charge-transfer-(CT)-Absorptionsbande der gelösten Komplexe bei T ≈ 100 °K und einem Konzentrationsverhältnis q = c_D/c_A = 1 erhält man das TT-Absorptionsspektrum, das Phosphoreszenzspektrum und die mittlere Lebensdauer τ des T-Anregungszustandes von (1) bzw. (2) im Komplex [D_T^{*} ··· A]. Die Spektren und τ sind durch die Komplexbildung verändert.

Bei höheren Temperaturen, T = 105–118 °K, oder/und Donor-Überschuß (q = 100) wurde eine erhebliche Veränderung

der TT-Absorption, des Phosphoreszenzspektrums und der Lebensdauer des T-angeregten Donors beobachtet infolge einer Excimeren-Bildung D · D_T^{*} ··· A.

Weiterhin waren zwischen 12 und 20 · 10³ cm⁻¹ außerhalb des typischen Spektralbereichs der Donor-TT-Absorption von (1) (23–27 · 10³ cm⁻¹) sowie (2) (20–24 · 10³ cm⁻¹) neue, relativ intensive, breite Absorptionsbanden ohne Feinstruktur zu erkennen, die als erstmaliger Nachweis von CT-Absorptionsbanden einer Elektronenüberführung von einem T-angeregten Donor zu einem unbesetzten Energieniveau eines Acceptors^[2] gedeutet werden konnten.

Im folgenden sollen Ergebnisse von Untersuchungen über eine Elektronenüberführung von Dipropyläther (PÄ) als n-Donor auf die darin gelösten, T-angeregten Acceptoren (3) und (4) mitgeteilt werden^[3]. Wir verglichen die TT-Absorptionsspektren von (4) und (3) in einem Lösungsmittel-Glas aus 75 % Butylacetat, 19 % Methylcyclohexan und 6 % Isopentan (BA) im Spektralbereich 12–27 · 10³ cm⁻¹ (Abb. 1: b, d) mit den entsprechenden Spektren von Lösungen in (PÄ)-Glas (Abb. 1: a, c):

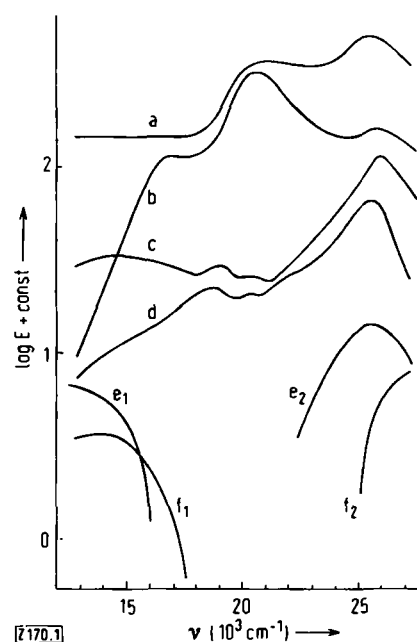


Abb. 1. Absorptionsspektren von triplett-angeregtem Pyromellitsäuredianhydrid (4) und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) in Lösungsmittel-Glas.

a: (4) in PÄ (3 · 10⁻⁵ M), T = 100 °K; b: (4) in BA (1.6 · 10⁻⁴ M), T = 115 °K; c: (3) in PÄ (6 · 10⁻⁵ M), T = 100 °K; d: (3) in BA (1.4 · 10⁻⁴ M), T = 115 °K; e: Differenz der Spektren von (4): a–b; f: Differenz der Spektren von (3): c–d.

Bandbreite: 70 (kurzwelliger Bereich) bis 200 cm⁻¹ (langwelliger Bereich).

Sie unterscheiden sich vor allem bei ν < 17 · 10³ cm⁻¹. Dort kann in (PÄ) eine neue, breite Absorptionsbande beobachtet werden (Abb. 1: a, c). Unter der Annahme, daß im Spektralbereich 17–21 · 10³ bzw. 18–25 · 10³ cm⁻¹ der reinen TT-Absorption die Spektren a, b bzw. c, d in guter Näherung übereinstimmen, ergeben sich durch Subtraktion der Spektren in (PÄ) und in (BA) zwei breite Absorptionsbanden ohne Feinstruktur (Abb. 1: e, f). Die Rotverschiebung der Maxima dieser Doppelbanden in (PÄ) beim Übergang von (3) zu (4) entspricht der Zunahme der Elektronenaffinität des Acceptors von 0.55 auf 0.85 eV^[4].

Berücksichtigt man, daß die Elektronenaffinität eines T-angeregten Acceptor-Moleküls um den Betrag der T-Anregungsenergie größer ist als im Grundzustand^[5], so könnte die langwellige der beiden strukturlosen, breiten Absorptionsbanden des T-angeregten (3) bzw. (4) in (PÄ) als CT*-Bande einer Elektronenüberführung vom (PÄ) als n-Donor zum T-ange-

regten (3) bzw. (4) gedeutet werden: $D + A_T^* \rightarrow [D A_T^*] \xrightarrow{h\nu_{CT}^*} [\dot{D}^+ \dot{A}^-]$. Dies wäre der erste Nachweis einer CT-Bande einer Elektronenüberführung von einem Donor auf einen triplett-angeregten Acceptor [6].

Die Energie der CT*-Absorption kann nach

$$h\nu_{CT}^* \approx IE(D) - EA(A_T^*) - E_C \quad (1)$$

abgeschätzt werden. — $IE(D)$: Ionisierungsenergie des solvatisierten Donors; $EA(A)$: Elektronenaffinität des solvatisierten Acceptors im Grundzustand, $EA(A_T^*)$: im T-angeregten Zustand; E_C : Coulomb-Wechselwirkungsenergie im Ionenpaar $[\dot{D}^+ \dots \dot{A}^-]_{soln}$; $E_0(S_0 \rightarrow T_1)$: T-Anregungsenergie des Acceptors; $EA(A_T^*) = EA(A) + E_0(S_0 \rightarrow T_1)$.

$IE(P\ddot{A}) = 9.3 \text{ eV}$ [7]; $EA(3) = 0.55$, $EA(4) = 0.85 \text{ eV}$ [4]; $E_0(S_0 \rightarrow T_1) = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 2.85 \text{ eV}$ für (3) und (4); $EA(3)_T^* = 3.4 \text{ eV}$; $EA(4)_T^* = 3.7 \text{ eV}$.

Aus $\tilde{\nu}_{CT} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (3.6 eV) des n, π -Komplexes (P\ddot{A})-Tetracyanäthylens (5) erhält man mit $EA(5) = 2.0 \text{ eV}$ [4] $E_C = 3.7 \text{ eV}$ nach $E_C \approx IE(P\ddot{A}) - EA(5) - h\nu_{CT}$. Bei Verwendung dieses Wertes resultiert aus Gl. (1): $\tilde{\nu}_{CT_1}^*(P\ddot{A}) \cdot (3)_T^* \approx 17.7 \cdot 10^3$ und $\tilde{\nu}_{CT_1}^*(P\ddot{A}) \cdot (4)_T^* \approx 15.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Die so berechneten Werte $\tilde{\nu}_{CT_1}^*$ liegen — im Rahmen der Ungenauigkeit einer solchen Abschätzung — im Frequenzbereich der langwelligen CT*-Bande (Abb. 1: e_1, f_1).

Die Energiedifferenz der Absorptionsbanden (Abb. 1: e_1, e_2 sowie f_1, f_2) stimmt gut überein mit der Anregungsenergie $E_0(T_1 \rightarrow T_2)$ des Acceptors ($\approx 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Daher kann man vermuten, daß die kurzwellige Absorptionsbande (Abb. 1: e_2, f_2) auch eine CT-Bande der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{CT_2}^*$ ist gemäß: $h\nu_{CT_2}^* = h\nu_{CT_1}^* + E_0(T_1 \rightarrow T_2)$.

In Anbetracht der geringen Genauigkeit derartiger Abschätzung bedarf es aber zur sicheren Deutung der kurzwelligen CT*-Absorptionsbande noch einer detaillierten experimentellen Untersuchung (z. B. $\frac{1}{2}$ Polarisationsmessungen).

Eingegangen am 23. Februar 1970 [Z 170]

[*] Prof. Dr. G. Briegleb und Dr. H. Schuster
Institut für Physikalische Chemie der Universität
87 Würzburg, Markusstraße 9–11

[1] G. Briegleb, H. Schuster u. W. Herre, Chem. Physics Letters 4, 53 (1969).

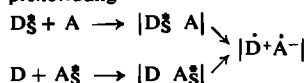
[2] G. Briegleb u. H. Schuster, Angew. Chem. 81, 790 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 771 (1969).

[3] In extenso: G. Briegleb u. H. Schuster, Z. Naturforsch. a, im Druck.

[4] G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 617 (1964).

[5] H. Leonhardt u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 791 (1963).

[6] Untersuchungen im Zusammenhang mit Fluoreszenzlöschung erbrachten den Nachweis einer direkten Elektronenüberführung ohne $h\nu$ -Zufuhr über eine intermolekulare Komplexbildung



eines singulett-angeregten Donor- bzw. Acceptor-Moleküls mit einem Acceptor- bzw. Donor-Molekül im Grundzustand. Vgl. z. B.: H. Knibbe, D. Rehm u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 839 (1969), und dort zit. Lit.

[7] R. W. Kiser: Tables of Ionization Potentials. Kansas State Univ., Manhattan, Kansas 1962.

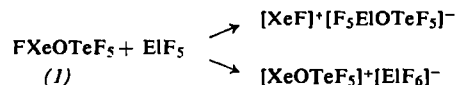
Xenon(II)-fluorid-pentafluororthotellurat als Fluorid-Donor: $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$

Von Friedrich Sladky[*]

Xenondifluorid reagiert mit Pentafluororthotellursäure unter HF-Abspaltung entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis zu Xenon(II)-fluorid-pentafluororthotellurat [1]

(1) und Xenon-bis(pentafluororthotellurat) [2]. Mit Fluorid-Acceptoren vom Typ ElF_5 (z. B. $El = As$ oder Edelmetall) bildet es die Salze $[XeF]^+ [ElF_6]^-$, $[XeF]^+ [El_2F_{11}]^-$ und $[Xe_2F_3]^+ [ElF_6]^-$ [3].

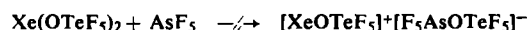
Für eine Umsetzung von (1) mit ElF_5 im Verhältnis 1 : 1 sind zwei Reaktionswege denkbar:



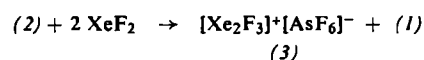
Das Verhalten von (1) gegenüber BF_3 , PF_5 und AsF_5 wurde untersucht. Mit BF_3 oder PF_5 findet keine Reaktion statt. Aus dem bei Raumtemperatur flüssigen (1) und AsF_5 im Überschuß entsteht jedoch sofort unter mäßiger Erwärmung ein hellgelbes 1:1-Addukt, $F_p = 160^\circ\text{C}$ (in Glaskapillaren unter teilweiser Zers.), das sich im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) sehr langsam, aber unzersetzt sublimieren läßt.

Das Raman-Spektrum (He-Ne-Laser) des Produkts ist charakteristisch für ein Hexafluoroarsenat — AsF_6^- (O_h): $\nu_1 = 668 \text{ sst}$, $\nu_2 = 596 \text{ s}$, $\nu_3 = 385 \text{ m cm}^{-1}$ — in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des Hexafluoroarsenats (3) ($\nu_1 = 683 \text{ sst}$, $\nu_2 = 575 \text{ s}$, $\nu_3 = 369 \text{ m cm}^{-1}$) [3], dessen Struktur durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse gesichert ist [4]. Die Bande ν_{Xe-F} im Raman-Spektrum von (1) bei 520 cm^{-1} , tritt nicht mehr auf. Demnach ist das 1 : 1-Addukt als das Salz $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$ (2) zu formulieren.

Mit zunehmender Elektronegativität des zweiten Liganden in F_5TeO -substituierten Xenon(II)-Verbindungen, d. h. mit wachsendem Kationencharakter der $XeOTeF_5$ -Gruppe wird eine Verschiebung der $Xe-O$ -Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen beobachtet: $\nu_{Xe-O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$: $Xe(OTeF_5)_2$ 434; $FXeOTeF_5$ 457; $XeOTeF_5^+$ 477. In verstärktem Maße wurde diese Tendenz schon beim Übergang $XeF_2 \rightarrow XeF^+$ festgestellt; die XeF -Valenzkraftkonstante ist im Kation um ca. 30% größer [3]. $Xe(OTeF_5)_2$ reagiert auch oberhalb des Schmelzpunktes nicht mit AsF_5 .

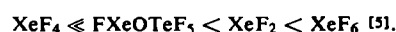


Die Fluorid-Donorstärken von (1) und XeF_2 scheinen zunächst ähnlich zu sein. Beide Verbindungen geben F^- an AsF_5 , aber nicht an die schwächeren Acceptoren BF_3 und PF_5 ab. XeF_2 vermag jedoch (1) zu verdrängen:



Die Reaktion ist bei 60°C quantitativ. Das monoklin kristallisierende Salz (3) wurde anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert; (2) hingegen ist nach vorläufigen Pulver- und Buerger-Präzessionsaufnahmen orthorhombisch.

Derzeit gilt als relative Ordnung der Fluorid-Donorstärken von Xenonverbindungen:



Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in einem Monel-System tensimetrisch und in leicht wägbaren Reaktionsgefäßen (Kel-F) gravimetrisch verfolgt.

2.319 g (5.96 mmol) $FXeOTeF_5$ werden mit einem mehrfachen Überschuß von Arsenpentafluorid (≈ 1400 Torr) bei 60°C während mehrerer Stunden umgesetzt. Nach dem Abpumpen von AsF_5 konnten 3.333 g $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$ isoliert werden. Ausbeute: 90%.

Eingegangen am 2. März 1970 [Z 171]

[*] Dr. F. Sladky
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)