

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  $\text{C}_{11-} : \text{C}_{13-}$ -Ring beträgt etwa 3 : 97 bzw. 83 : 17.

Aus (7c) erhält man durch katalytische Hydrierung Cyclo-tridecanon,  $\text{Fp} = 32^\circ\text{C}$  (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  $|\text{DA}|$  der Donoren (D) Naphthalin (1) und Phenanthren (2) mit den Aczeptoren (A) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) und Pyromellitsäuredianhydrid (4) bei  $T = 96$  bis  $118^\circ\text{K}$  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  $T \approx 100^\circ\text{K}$  und einem Konzentrationsverhältnis  $q = c_D/c_A = 1$  erhält man das TT-Absorptionsspektrum, das Phosphoreszenzspektrum und die mittlere Lebensdauer  $\tau$  des T-Anregungszustandes von (1) bzw. (2) im Komplex  $|\text{D}_T^* \cdots \text{A}|$ . Die Spektren und  $\tau$  sind durch die Komplexbildung verändert.

Bei höheren Temperaturen,  $T = 105$ – $118^\circ\text{K}$ , 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  $\text{D} \cdot \text{D}_T^* \cdots \text{A}$ .

Weiterhin waren zwischen  $12$  und  $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  außerhalb des typischen Spektralbereichs der Donor-TT-Absorption von (1) ( $23$ – $27 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie (2) ( $20$ – $24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) 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 Aczeptoren (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  $12$ – $27 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 1: b, d) mit den entsprechenden Spektren von Lösungen in (PÄ)-Glas (Abb. 1: a, c):

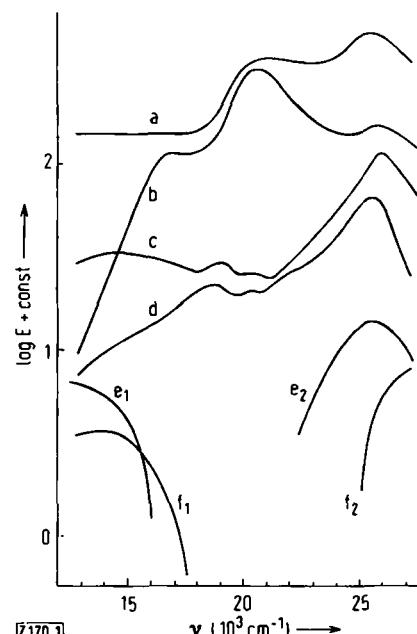


Abb. 1. Absorptionsspektren von triplett-angeregtem Pyromellitsäuredianhydrid (4) und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) in Lösungsmittel-Glas.

a: (4) in PÄ ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ),  $T = 100^\circ\text{K}$ ; b: (4) in BA ( $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ),  $T = 115^\circ\text{K}$ ; c: (3) in PÄ ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ),  $T = 100^\circ\text{K}$ ; d: (3) in BA ( $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ),  $T = 115^\circ\text{K}$ ; e: Differenz der Spektren von (4): a–b; f: Differenz der Spektren von (3): c–d.

Bandbreite: 70 (kurzwelliger Bereich) bis  $200 \text{ cm}^{-1}$  (langwelliger Bereich).

Sie unterscheiden sich vor allem bei  $\nu < 17 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Dort kann in (PÄ) eine neue, breite Absorptionsbande beobachtet werden (Abb. 1: a, c). Unter der Annahme, daß im Spektralbereich  $17$ – $21 \cdot 10^3$  bzw.  $18$ – $25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  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:  $D + A_T^* \rightarrow |D A_T^*| \xrightarrow{hv_{CT^*}} |D^+ A^-|$ . Dies wäre der erste Nachweis einer CT-Bande einer Elektronenüberführung von einem Donor auf einen tripplett-an geregten Acceptor [6].

Die Energie der CT\*-Absorption kann nach

$$hv_{CT^*} \approx IE(D) - EA(A_T^*) - EC \quad (1)$$

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

$IE(PA) = 9.3 \text{ eV}$  [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 (PA)-Tetracyanäthylen (5) erhält man mit  $EA(5) = 2.0 \text{ eV}$  [4]  $EC = 3.7 \text{ eV}$  nach  $EC \approx IE(PA) - EA(5) - hv_{CT}$ . Bei Verwendung dieses Wertes resultiert aus Gl. (1):  $\tilde{\nu}_{CT_1^*}(PA) \cdot (3)_T^* \approx 17.7 \cdot 10^3$  und  $\tilde{\nu}_{CT_1^*}(PA) \cdot (4)_T^* \approx 15.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

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:  $hv_{CT_2^*} = hv_{CT_1^*} + E_0(T_1 \rightarrow T_2)$ .

In Anbetracht der geringen Genauigkeit derartiger Abschätzung bedarf es aber zur sicheren Deutung der kurzwelligen CT<sub>2</sub><sup>\*</sup>-Absorptionsbande noch einer detaillierten experimentellen Untersuchung (z. B. 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 hv-Zufuhr über eine intermolekulare Komplexbildung

$D \ddagger + A \rightarrow |D \ddagger A| \xrightarrow{|D^+ A^-|}$   
 $D + A \ddagger \rightarrow |D A \ddagger| \xrightarrow{|D^+ A^-|}$

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.

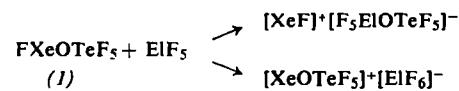
### Xenon(II)-fluorid-pentafluoroorthotellurat als Fluorid-Donor: $[XeOTeF_5]^+[AsF_6]^-$

Von Friedrich Sladky [\*]

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

(1) und Xenon-bis(pentafluoroorthotellurat) [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].

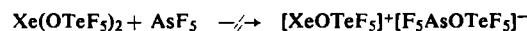
Für eine Umsetzung von (1) mit  $ElF_5$  im Verhältnis 1 : 1 sind zwei Reaktionswege denkbar:



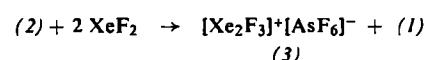
Das Verhalten von (1) gegenüber  $BF_3$ ,  $PF_5$  und  $AsF_5$  wurde untersucht. Mit  $BF_3$  oder  $PF_5$  findet keine Reaktion statt. Aus dem bei Raumtemperatur flüssigen (1) und  $AsF_5$  im Überschuß entsteht jedoch sofort unter mäßiger Erwärmung ein hellgelbes 1:1-Addukt,  $F_p = 160^\circ C$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

Das Raman-Spektrum (He-Ne-Laser) des Produkts ist charakteristisch für ein Hexafluoroarsenat —  $AsF_6^-$  ( $O_h$ ):  $v_1 = 668 \text{ sst}$ ,  $v_2 = 596 \text{ s}$ ,  $v_5 = 385 \text{ m cm}^{-1}$  — in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des Hexafluoroarsenats (3) ( $v_1 = 683 \text{ sst}$ ,  $v_2 = 575 \text{ s}$ ,  $v_5 = 369 \text{ m cm}^{-1}$ ) [3], dessen Struktur durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse gesichert ist [4]. Die Bande  $v_{Xe-F}$ , im Raman-Spektrum von (1) bei  $520 \text{ cm}^{-1}$ , 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:  $v_{Xe-O}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $Xe(OTeF_5)_2$  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  $AsF_5$ .

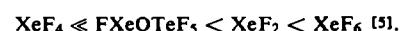


Die Fluorid-Donorstärken von (1) und  $XeF_2$  scheinen zunächst ähnlich zu sein. Beide Verbindungen geben  $F^-$  an  $AsF_5$ , aber nicht an die schwächeren Acceptoren  $BF_3$  und  $PF_5$  ab.  $XeF_2$  vermag jedoch (1) zu verdrängen:



Die Reaktion ist bei  $60^\circ C$  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 Reaktionsgefäß (Kel-F) gravimetrisch verfolgt.

2.319 g (5.96 mmol)  $FxeOTeF_5$  werden mit einem mehrfachen Überschuß von Arsenpentfluorid ( $\approx 1400$  Torr) bei  $60^\circ C$  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)