

Untersuchung von Charge-transfer-Komplexen von Pikrylchlorid in Chloroform

Von

R. D. Srivastava und P. C. Srivastava

Aus den Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow, India

(Eingegangen am 16. August 1971)

Studies of Charge-transfer Complexes of Picryl Chloride in Chloroform

Charge-transfer interaction of picryl chloride with acenaphthene, biphenyl, m-terphenyl, o-xylene, and m-xylene is studied in CHCl_3 . Charge-transfer spectra of these complexes are examined spectrophotometrically. The formation of 1 : 1 molecular complexes is observed in each case. The association constant (K_c) and molar extinction coefficients (ϵ_c) of these complexes have been determined at the peak of the charge-transfer band using *Ketelaar's* equation. Charge-transfer transition energies ($h\nu_{\text{CT}}$) when plotted against ionization potential of donor molecules gave almost a linear relation. Oscillator strength (f) and transition dipole moment (μ_{EN}^2) of these complexes have also been evaluated.

Diese Arbeit befaßt sich mit den bei Ladungsübertragung auftretenden Wechselwirkungen von Pikrylchlorid mit Acenaphthen, Diphenyl, m-Terphenyl, o-Xylol und m-Xylol in CHCl_3 . Wir untersuchten spektrophotometrisch die Ladungsübertragungsspektren dieser Komplexe und stellten in jedem Fall die Bildung eines 1 : 1-Molekülkomplexes fest. Unter Verwendung der *Ketelaarschen* Gleichung bestimmten wir die Assoziationskonstante (K_c) und die molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_c) dieser Komplexe im Peak der Ladungsübertragungsbande. Trägt man die Übergangsenergien bei der Ladungsübertragung ($h\nu_{\text{CT}}$) gegen das Ionisierungspotential des Donormoleküls auf, zeigt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit. Wir bestimmten ferner die Oszillatorstärke (f) und das Übergangsdipolmoment (μ_{EN}^2) dieser Komplexe.

Bekanntlich wirkt Pikrylchlorid bei verschiedenen Ladungsübertragungswechselwirkungen mit Kohlenwasserstoffen und substituierten Benzolen als Akzeptor. Untersuchungen, die über die durch Wechselwirkungen von Pikrylchlorid mit Hexamethylbenzol gebildete 1 : 1-Molekülverbindung im festen Zustand durchgeführt wurden¹⁻³,

ergaben, daß die Verbindung durch Überlappung der π -Elektronen in senkrechter Richtung zwischen den Benzolschichten zustande kommt. Das bestätigt die quantenmechanische Theorie der Bildung von Molekülverbindungen, wie sie von *Mulliken* dargelegt wurde⁴.

Mit der vorliegenden Arbeit setzten wir die in diesem Labor durchgeführten Untersuchungen von Pikrylchloridkomplexen⁵ fort und dehnten sie auf einige weitere Kohlenwasserstoffe aus. Pikrylchlorid reagiert mit Acenaphthen, Diphenyl, m-Terphenyl, o-Xylol und m-Xylol unter Bildung von Molekülverbindungen. Die dabei in der Lösung auftretende Gelbfärbung ermöglichte eine spektrale Untersuchung dieser Systeme im sichtbaren Bereich. Außer der Assoziationskonstante und den molaren Extinktionskoeffizienten dieser Komplexe berechneten wir auch Oszillatorstärke (f), Übergangsdipolmoment (μ_{EN}^2) und Übergangsenergie bei der Ladungsübertragung.

Experimenteller Teil

Als Lösungsmittel verwendeten wir p. a. Chloroform von B. D. H. Pikrylchlorid reinigten wir durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absol. Alkohol (Schmp. 83–84 °C). Die von B. D. H. bezogenen Kohlenwasserstoffe reinigten wir vor der Verwendung durch Umkristallisieren oder durch Destillation.

Die Messung der Charge-transfer-Spektren erfolgte mit einem Unicam SP 500 Spektrometer in geeichten, verschlossenen 1 cm-Quarzküvetten.

Die für die Messungen verwendeten Lösungen wurden kurz vor Gebrauch durch Verdünnen von Stammlösungen hergestellt. Alle Messungen wurden innerhalb 30 Min. nach Herstellung der Systeme durchgeführt. Die Meßtemp. lag bei 30 ± 2 °C. Bei den Systemen, die nur *einen* gelösten Stoff enthielten, wurde in der Referenzzelle CHCl_3 verwendet. Bei Experimenten mit Lösungen, die zwei gelöste Stoffe enthielten (Donor + Akzeptor), bestand die Referenzlösung aus derselben Menge des Donors in CHCl_3 .

Ergebnisse

Assoziationskonstante (K_c) und molarer Extinktionskoeffizient (ϵ_c) der Pikrylchloridkomplexe wurden mit Hilfe der *Ketelaarschen* Gleichung bestimmt.

$$\frac{A}{d-d'} = \frac{1}{K_c(\epsilon_c - \epsilon_a)} \frac{1}{D} + \frac{1}{(\epsilon_c - \epsilon_a)} \quad (1)$$

$$D \gg A \gg C$$

wobei d die optische Dichte einer Lösung ist, die Pikrylchlorid der Konzentration A und einen Donor der Konzentration D enthält; d' ist die optische Dichte von Pikrylchlorid derselben Konzentration. Die optische Dichte des freien Akzeptors und des Komplexes ist dann durch

Tabelle 1. Assoziationskonstanten und molare Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Komplexe

| $A \cdot 10^4$ m | $D \cdot 10^2$ m | Optische Dichte | $A \cdot 10^3$ $\overline{d-d'}$ | $\frac{1}{D}$ | c | K_c 1/mol |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------|---------|----------------|
| Picrylchlorid-Acenaphthen | | | | | | |
| 42,72 | 9,03 | 0,22 | 19,06 | 11,08 | 694,40 | 0,94 |
| | 17,78 | 0,41 | 10,42 | 5,62 | | |
| | 22,90 | 0,52 | 8,20 | 4,36 | | |
| | 29,11 | 0,62 | 6,82 | 3,43 | | |
| Picrylchlorid-Biphenyl | | | | | | |
| 39,28 | 13,01 | 0,08 | 49,11 | 7,69 | 1295,21 | 0,18 |
| | 17,70 | 0,12 | 32,73 | 5,65 | | |
| | 26,00 | 0,17 | 23,11 | 3,84 | | |
| | 31,59 | 0,21 | 18,71 | 3,16 | | |
| Picrylchlorid-m-Terphenyl | | | | | | |
| 29,85 | 6,47 | 0,08 | 37,24 | 15,45 | 741,61 | 0,88 |
| | 10,96 | 0,13 | 22,92 | 9,12 | | |
| | 14,15 | 0,17 | 17,02 | 7,07 | | |
| | 19,65 | 0,22 | 13,54 | 5,09 | | |
| Picrylchlorid-o-Xylol | | | | | | |
| 33,86 | 19,21 | 0,12 | 28,21 | 5,20 | 789,01 | 0,55 |
| | 32,74 | 0,19 | 17,82 | 3,05 | | |
| | 39,34 | 0,22 | 15,39 | 2,54 | | |
| | 46,96 | 0,23 | 14,72 | 2,13 | | |
| Picrylchlorid-m-Xylol | | | | | | |
| 33,86 | 19,76 | 0,12 | 28,21 | 5,06 | 586,81 | 1,11 |
| | 25,48 | 0,14 | 23,35 | 3,92 | | |
| | 29,86 | 0,17 | 19,92 | 3,35 | | |
| | 39,85 | 0,20 | 16,93 | 2,51 | | |

 Tabelle 2. Oszillatorstärke (f), Übergangsdipolmoment (μ_{EN}^2) und Übergangsenergie der Komplexe bei der Ladungsübertragung

| Donor | λ_{\max} $m\mu$ | I eV | $h\nu_{CT}$ eV | f | $\frac{\mu_{EN}^2}{D}$ |
|-------------|----------------------------|-----------|-------------------|-------|------------------------|
| Acenaphthen | 410 | — | 3,02 | 0,029 | 3,37 |
| Diphenyl | 365 | 8,27 | 3,40 | 0,060 | 6,29 |
| m-Terphenyl | 370 | 8,09 | 3,35 | 0,034 | 3,60 |
| o-Xylol | 350 | 8,58 | 3,54 | 0,038 | 3,83 |
| m-Xylol | 355 | 8,60 | 3,49 | 0,028 | 2,85 |

($\bar{d} - \bar{d}'$) gegeben. ε_c und ε_a sind die molaren Extinktionskoeffizienten des Komplexes bzw. des Pikrylchlorids. K_c ist die Assoziationskonstante des Komplexes, (C) seine Konzentration.

In dieser Meßreihe setzten wir den Donor in so großem Überschuß ein, daß seine Konzentration praktisch konstant blieb. Es wurden mehrere Lösungen hergestellt, die Chloroform als Lösungsmittel, Pikrylchlorid in konstanter Konzentration ($\approx 10^{-4}m$) und einen Donor in variabler Konzentration ($\approx 10^{-2}m$) enthielten. Die optische Dichte jeder Lösung wurde für jedes Donor—Akzeptor-Paar im Peak der Ladungsübertragungsbande gemessen. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Beobachtungen.

Oszillatorstärke (f) und Übergangsdipolmoment (μ_{EN}^2) erhielten wir aus folgenden Näherungsgleichungen:

$$f = 1,7 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{c, \max} \cdot \bar{\nu}_{\max} \quad (2)$$

und

$$\mu_{\text{EN}}^2 = \frac{1,7 \cdot 10^{-9}}{3,5 \cdot 10^{-7}} \cdot \varepsilon_{c, \max} \quad (3)$$

$\varepsilon_{c, \max}$ ist hier der experimentell bestimmte Extinktionskoeffizient beim Maximum der Ladungsübertragungsbande ($\bar{\nu}_{\max}$). Die Werte von (f), μ_{EN}^2 und $h\nu_{\text{CT}}$ sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Diskussion

Bei jenen Systemen, die zwei in CHCl_3 gelöste Stoffe enthielten, fanden wir neue Absorptionspeaks, die für keine der beiden Komponenten in demselben Lösungsmittel charakteristisch waren. In Tab. 2 sind die beobachteten Werte angegeben. Die lineare Beziehung, die bei verschiedenen Kohlenwasserstoff—Pikrylchlorid-Systemen zwischen $\frac{A}{\bar{d} - \bar{d}'}$

und $\frac{1}{D}$ besteht, legt den Schluß nahe, daß in allen diesen Fällen 1:1-

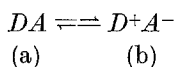
Komplexe zwischen Pikrylchlorid und den Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung⁵ von Pikrylchloridkomplexen, die keine Gesetzmäßigkeit zwischen Assoziationskonstante und molarem Extinktionskoeffizienten erkennen ließ, stellten wir bei diesen Systemen eine Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten mit der Assoziationskonstante des Komplexes fest. Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu *Mullikens* Theorie. Nach *Murrell*⁸ geht diese Anomalie möglicherweise darauf zurück, daß Übergänge der Moleküle einer einzelnen Komponente mit Übergängen des Komplexes bei der Ladungsübertragung zusammenfallen, wodurch eine zusätzliche

Intensität zu der Bande hinzukommt. Außerdem beobachtet man, daß die Werte für die Assoziationskonstante dieser Komplexe niedrig sind. Aus Tab. 1 geht weiters hervor, daß die Ladungsübertragungsenergie $h\nu_{CT}$ der zwischen Pikrylchlorid und methylsubstituierten Kohlenwasserstoffen gebildeten Komplexen bei etwas höheren Werten liegen als jene, die man für mehrkernige Kohlenwasserstoffe und phenylsubstituierte Benzole findet. Die Assoziationskonstante ändert sich bei allen diesen Kohlenwasserstoff—Pikrylchlorid-Systemen kaum, wie man ebenfalls aus Tab. 1 ersehen kann. Das läßt darauf schließen, daß die Stabilisierungsenergie (W) bei diesen Systemen einen konstanten Wert hat. Trägt man die Übergangsenergie ($h\nu_{CT}$) bei der Ladungsübertragung gegen das Ionisierungspotential (I) der verschiedenen Kohlenwasserstoffe auf, findet man eine nahezu lineare Abhängigkeit. Wie aus der Gleichung

$$h\nu_{CT} = I - E - W$$

zu erwarten war, dürften also die hier beobachteten Banden von einer Ladungsübertragung stammen. In dieser Gleichung bedeutet ν_{CT} die Absorption der Ladungsübertragungsbande, I ist das Ionisierungspotential des Donors, E die Elektronenaffinität des Akzeptors.

In den Komplexen von Pikrylchlorid mit Kohlenwasserstoffen trägt die ionische Struktur am stärksten zur Wellenfunktion des Grundzustandes bei. Die intermolekulare Bindung des Komplexes kommt durch Resonanz zwischen den beiden folgenden Strukturen zustande:



Im Zustand (a) sind die beiden Moleküle eng assoziiert, aber noch nicht gebunden. Im Zustand (b) wurde ein Elektron von D auf A übertragen; es liegt also ein ionischer Zustand vor.

Die Oszillatorstärke (f) der Komplexe nimmt in der Reihenfolge

Diphenyl > o-Xylol > m-Terphenyl > Acenaphthen > m-Xylol

ab. Die Oszillatorstärken von Acenaphthen und m-Xylol sind annähernd gleich.

Einer der Autoren (*P. C. S.*) ist dem Council of Scientific and Industrial Research für die Gewährung eines Junior Research Fellowships zu Dank verpflichtet.

Literatur

¹ *S. D. Rose, M. Bassin, M. Finkelstein und W. A. Leach, J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 69 (1954).

- ² *H. M. Powell* und *G. Huse*, *J. Chem. Soc.* **1943**, 435.
- ³ *K. Nakamoto*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1739 (1952).
- ⁴ *R. S. Mulliken*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600; **74**, 811 (1952); *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952).
- ⁵ *R. D. Srivastava* und *P. D. Gupta*, *Indian J. Chem.* **6**, 317 (1968).
- ⁶ *J. A. A. Ketelaar*, *C. van de Stolpe*, *A. Goudsmit* und *W. Dzoubas*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 1104, (1952).
- ⁷ *G. Briegleb*, *Electronen — Donator — Acceptor — Komplexe*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- ⁸ *H. Mc Connel*, *J. S. Ham* und *J. R. Platt*, *J. Chem. Phys.* **21**, 66 (1953).