

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER SPEKTRALEN LAGE VON CT-BANDEN ORGANISCHER  
 $\pi, \pi$ -MOLEKÜLKOMPLEXE

J. Bendig, B. Dobslaw und D. Kreysig<sup>†</sup>

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin,  
 DDR-104 Berlin, Hessische Straße 1-2

(Received in Germany 20 April 1976; received in UK for publication 25 May 1976)

Die vielfältigen Formen der Auswertung von UV-VIS-Spektren organischer  $\pi, \pi$ -Molekülkomplexe wie z.B. zur Bestimmung der molaren Komplexbildungsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Dichte der ct-Banden schwacher  $\pi, \pi$ -Molekülkomplexe erfordert die genaue Kenntnis über Veränderungen der Bandenlage und -form bei Temperaturänderung.

An zahlreich untersuchten Donator-Akzeptor-Kombinationen wurde übereinstimmend experimentell eine mit steigender Temperatur zunehmende Verbreiterung der ct-Bande, verbunden mit einer hypsochromen Verschiebung des Bandenmaximums, registriert<sup>1</sup>. Mittels quantenchemischer Vorstellungen<sup>2</sup> läßt sich zwar die beobachtete Bandenverbreiterung, nicht aber die hypsochrome Verschiebung des Bandenmaximums erklären. Vielmehr wäre hiernach ein mit steigender Temperatur zunehmender Bathochromie-Effekt zu erwarten.

In Abb. 1 ist dieser Sachverhalt für das Beispiel des Naphthalin/TCNE-Komplexes dargestellt.

Der Betrag der temperaturabhängigen hypsochromen Verschiebung ist für Molekülkomplexe verschiedener  $\pi$ -Donatoren mit TCNE in einem vorgegebenen Lösungsmittel innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls (sowie des experimentellen Fehlers) gleichgroß und variiert zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln mit deren physikalischen Eigenschaften (vgl. Tab 1).

Tabelle 1. Durchschnittliche hypsochrome Verschiebung  $\Delta\bar{\nu}_T$  [ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ ] des ct-Bandenmaximums für die TCNE-Komplexe von Naphthalin und anderen strukturverwandten Donatoren in verschiedenen Lösungsmitteln

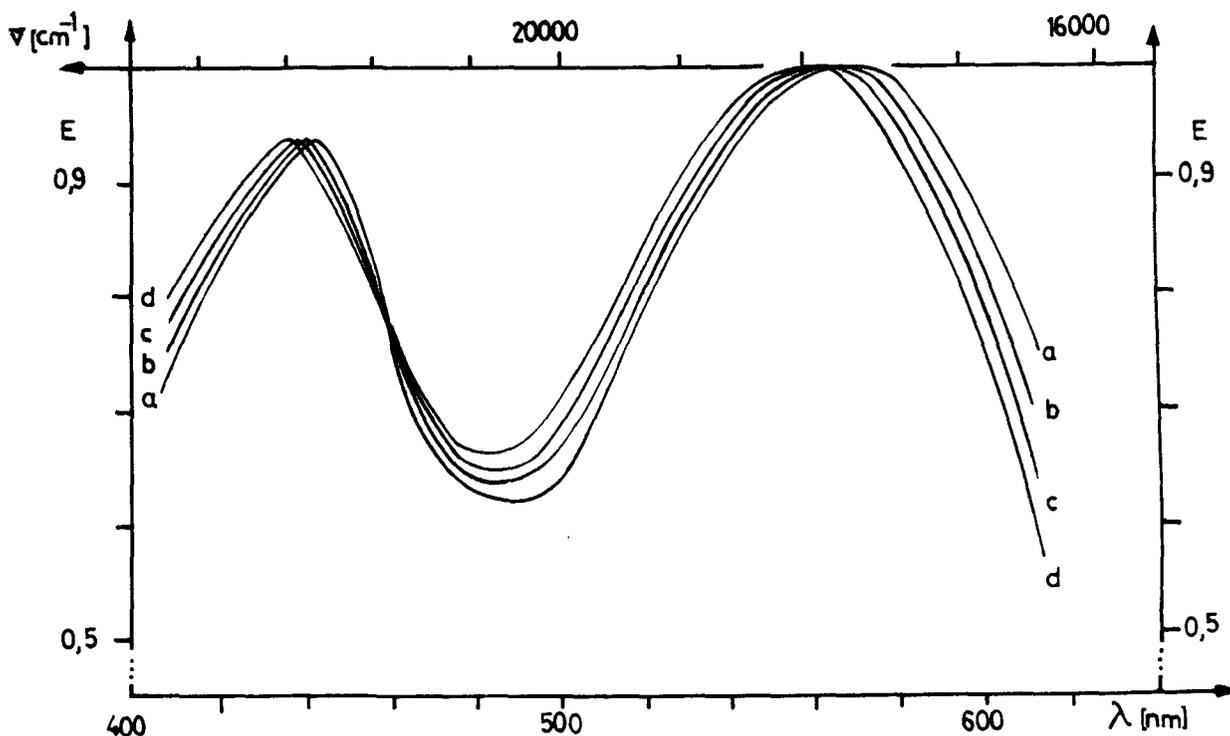
Lösungsmittel	$\Delta\bar{\nu}_T$	Lösungsmittel	$\Delta\bar{\nu}_T$
n-Pentan	$\pm 2$	Tetrachlorkohlenstoff	$5,0 \pm 1$
n-Hexan	$\pm 2$	Methylenchlorid	$5,0 \pm 1$
n-Heptan	$\pm 2$	Chloroform	$8,0 \pm 1$
Cyclohexan	$\pm 2$		.

Die gefundene hypsochrome Verschiebung des ct-Maximums steht qualitativ in Einklang mit der von Wyman<sup>3</sup> formulierten empirischen Beziehung zwischen

der Dielektrizitätskonstanten (DK) eines Lösungsmittels und der Temperatur :  $(DK + 1) \approx \text{const.}$  Mit steigender Temperatur sinkt hiernach der Wert für DK, das Solvatationsvermögen des Lösungsmittels für den polarerer angeregten Zustand des Molekülkomplexes nimmt ab. Daraus resultiert die beobachtete hypsochrome Verschiebung der  $\pi$ -Bande, die in ihrem Ausmaß bei allen einschlägigen Auswertungen von UV-VIS-Spektren organischer  $\pi, \pi$ -Molekülkomplexe zu berücksichtigen ist.

Wegen des vorerst noch begrenzt untersuchten Temperaturintervalls ist eine quantitative Diskussion der in Tab. 1 mitgeteilten Werte nicht angeraten.

Abbildung 1. Auf die längstwelligen Bandenmaxima normierte Absorptionsspektren des Naphthalin/TCNE-Komplexes bei verschiedenen Temperaturen ( a - 15°C, b - 30°C, c - 40°C, d - 48°C) in Chloroform



#### Literatur

- 1) J. Bendig, B. Dobslaw, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1975
- 2) R. S. Mulliken und W. B. Person, *Molecular Complexes, A Lecture and Reprint Volume*, Wiley, New York, 1969
- I. Prochorow und A. Tramer, *Acta Physica Polonia* **33**, 267 (1968)
- 3) I. Wyman, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1482 (1936)