

gestellt. In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Ströme vom sekundären und primären Ion einer Reaktion angegeben; es stellt ein Maß für den Wirkungsquerschnitt der Reaktion dar. Zum Vergleich mit früheren Untersuchungen^{7, 14} sei erwähnt, daß die damals beobachtete Reaktion $\text{SO}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^- + \text{SO}$ unter den gleichen Druckbedingungen der Reaktanden wie die anderen Reaktionen nach Tab. 3 ein Verhältnis i_s/i_p von $72 \cdot 10^{-3}$ hatte.

Die primären Ionen SF_6^- und $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ (aus Diacetyl) befinden sich nicht in Grund-, sondern in hohen Rotationsschwingungszuständen. Aus dem Ablauf einer Reaktion, z. B. $\text{SF}_6^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SiCl}_3 + \text{SF}_6$, kann deshalb nicht auf die Elektronenaffinität des neutralen Reaktanden, z. B. SiCl_4 , relativ zur Elektronenaffinität des die Ladung spendenden

Teilchens, z. B. SF_6 , geschlossen werden. Da die Reaktionen $e^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^- + \text{Cl}$ und $e^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SiCl}_3$ annähernd thermoneutral sind (vgl. oben), kann die dissoziative Ladungsübertragung von SF_6^- oder $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ nur ablaufen, wenn das SF_6^- bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ -Teilchen ohne nennenswerte innere Energie zurückbleibt. Weil diese Reaktionen mit beachtlichen Wirkungsquerschnitten ablaufen, läßt sich sagen, daß sich das Elektron im metastabilen SF_6^- bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ etwa so verhält wie ein freies Elektron der Energie 0 eV.

Auf eine Diskussion der Reaktionen des O^- -Ions kann verzichtet werden, weil die beobachteten Reaktionstypen, wie die dissoziative Anlagerung und die H^+ - bzw. H_2^+ -Abstraktion, bereits an anderen organischen Verbindungen erkannt und eingehend beschrieben worden sind⁷.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹⁴ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

Photochemical Reactions with Electron Transfer

IV. The Role of Electron Affinity of the Acceptor in the Interaction between Excited N,N-Dimethylaniline and Benzene Halogen-Derivatives

TADEUSZ LATOWSKI

Department of Physical Chemistry, School of Education, Gdańsk *

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1127—1130 [1968]; received 2 March 1968)

Quantum yields of hydrogen halide formation upon irradiation ($\lambda=313$ nm) of N,N-dimethylaniline together with different benzene halogen-derivatives in methanolic solution have been measured. In the discussion attention has been paid not only to relations between quantum yields of hydrogen halide and electron affinity of the acceptor, but also to the role of the interaction energy between transition moments in a heteropolar excimer.

Benzene halogen-derivatives are known to quench the fluorescence of aromatic molecules in solution¹. In the series of dihalogenobenzenes the quenching constants decrease with increasing dipole moment of an isomer². This fact suggests a mechanism, which is not based on the action of van der Waals' forces. LEONHARDT and WELLER³, followed by other investigators⁴, showed the mechanism of quenching the

fluorescence by aromatic molecules to be closely associated with a charge-transfer (CT) process. It has also been found that the quenching constants change parallelly with the polarity of a solvent and the electron-accepting (or donating) power of the quencher. Similarly to nitrobenzene, s-trinitrobenzene and tetracyanoethylene, benzene halogen-derivatives quench the fluorescence of aromatic molecules having elec-

* Katedra Chemii Fizycznej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, Polska.

¹ J. GŁOWACKI, Acta Phys. Polon. **27**, 527 [1965].

² J. GŁOWACKI and T. LATOWSKI, Acta Phys. Polon. **28**, 229 [1965].

³ H. LEONHARDT and A. WELLER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **29**, 277 [1961]; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 791 [1963].

⁴ N. MATAGA, K. EZUMI, and T. OKADA, Mol. Phys. **10**, 201, 203 [1966]. — N. MATAGA, T. OKADA, and N. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2562 [1966]. — N. MATAGA and K. EZUMI, ibid. **40**, 1355 [1967]. — T. MIWA and M. KOIZUMI, ibid. **38**, 529 [1965]; **39**, 2588 [1966]. — T. KOMIYAMA, T. MIWA, and M. KOIZUMI, ibid. **39**, 2597 [1966].



tron-donating power. In solvents of high dielectric constant the following mechanism of quenching the fluorescence of an electron donor has been advanced:



where D and A denote electron donor and acceptor, respectively. As a result of the charge-transfer and electron-transfer interactions between an excited electron donor (e. g. an aromatic amine) and a benzene halogen-derivative, a radical anion of the electron acceptor should transiently appear. Respective studies using a flash technique have not been reported so far, but a sufficient amount of information has been gained which points to a considerable instability of the electron – benzene halogen-derivative system^{5, 6}. The process of the dissociative electron capture by benzene halogen-derivatives, detected in the gas phase, has also been found to proceed in solution. Upon ultraviolet irradiation of the system aromatic amine – benzene halogen-derivative it has been found⁷ that besides various organic products, also an easily determinable halide ion is formed. Since in the systems considered the mechanism of quenching the fluorescence and of the primary photochemical reaction is the same, simple relations should exist between the results of spectrochemical and photochemical investigations.

In this work an attempt has been made to estimate from photochemical experiments the electron affinity of different benzene halogen-derivatives.

Experimental

Chlorobenzene, bromobenzene, iodobenzene, 1,2-fluorobromobenzene, 1,4-fluorobromobenzene, 1,4-chlorobromobenzene, 1,2-dibromobenzene, 1,3-dibromobenzene, 1,4-dibromobenzene, o-chlorotoluene, p-chlorotoluene, o-bromotoluene, m-bromotoluene, p-bromotoluene, p-iodotoluene and p-chloroanisole were purified by vacuum distillation. p-Bromoaniline was purified by repeated crystallization from water. N,N-Dimethylaniline was refluxed with acetic anhydride, neutralized by alkali, extracted with ether and vacuum distilled several times. AnalaR-grade methanol was not additionally purified.

The solutions to be irradiated were 0.1 M (0.01 M in the case of p-bromoaniline) in respect to the aromatic halogen-derivatives and 0.01 to 1.0 M in respect to N,N-

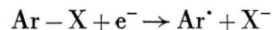
dimethylaniline. The concentration of the latter was chosen in each case so as to make the donor to absorb practically the whole radiation. The solutions used were not de-aerated.

The 313 Hg line was isolated by means of a combined WELLER's filter⁸. The radiation intensities were measured with a ferric-oxalate actinometer⁹. Other laboratory manipulations were described elsewhere¹⁰.

Results and Discussion

According to BRIEGLEB¹¹, the activity of halogens, i. e. substituents increasing the electron affinity of a compound, does not show any distinct differences. The electron-affinity energy values for chlorobenzene, bromobenzene and iodobenzene amount to 0.40, 0.40 and 0.57 eV, respectively. Remarkably iodobenzene has a relatively high electron affinity value of although the electron affinity of atomic iodine has the lowest value in the series of halogens. This apparent discrepancy may be explained by comparing potential energy curves for the system phenyl radical – iodine atom on one hand, and phenyl radical – iodine anion⁶ on the other.

For the process



an energetically favourable negative value of the difference of $D_{AB} - EA_B$ (where D_{AB} and EA_B denote the dissociation energy of the carbon-halogen bond and the electron-affinity energy of the halogen atom, respectively) amounts to +0.10, –0.29, and –0.59 eV for chlorobenzene, bromobenzene, and iodobenzene, respectively. In a solution, a negative value of the enthalpy of solvation, ΔH_S , should also be taken into account.

Furthermore, the greater electron affinity of iodobenzene as compared with that of bromobenzene has been evidenced by polarographic half-waves of one-electron reduction of the compounds ($\pi_{1/2}$ is –1.62 V and –2.32 V for C_6H_5I and C_6H_5Br , respectively¹²). The correctness of such a relation has been confirmed in many cases¹¹.

The results of the measurements presented in Table 1 show a distinct relation between the quan-

⁵ L. G. CHRISTOPHOROU, R. N. COMPTON, G. S. HURST, and P. W. REINHARDT, *J. Chem. Phys.* **45**, 536 [1966].

⁶ W. E. WENTWORTH, R. S. BECKER, and R. TUNG, *J. Phys. Chem.* **71**, 1652 [1967].

⁷ T. LATOWSKI, *Roczniki Chem.* **42**, 703 [1968]; *Zesz. Nauk. WSP Gdańsk (Mat. Fiz. Chem.)* **8**, 189 [1968]. — T. LATOWSKI and M. GRODOWSKI, *Roczniki Chem.* **42**, 927 [1968].

⁸ A. WELLER, *Z. Elektrochem.* **60**, 1144 [1956].

⁹ C. G. HATCHARD and C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. London A* **235**, 518 [1956].

¹⁰ T. LATOWSKI, *Roczniki Chem.* **40**, 231 [1966].

¹¹ G. BRIEGLEB, *Angew. Chem.* **76**, 326 [1964].

¹² M. STACKELBERG and W. STRACKE, *Z. Elektrochem.* **53**, 118 [1949].

tum yield of hydrogen halide and the electron affinity of a benzene monohalogen-derivative acting as the electron acceptor. For chlorobenzene and bromobenzene the quantum yields of hydrogen halide differ slightly, as do the energies of electron affinity. For iodobenzene, however, the quantum yield of hydrogen iodide is considerably higher. Of course, the coincidence of the numerical values of the electron affinity of these compounds and the quantum yield of hydrogen halide is rather fortuitous, since it is dependent on the concentration of the electron acceptor.

BRIEGLER¹¹ has noted that the introduction of successive halogen atoms to the molecule of a benzene halogen-derivative does not affect substantially

Acceptor	φ_{HX}	Acceptor	φ_{HX}
Chlorobenzene	0.37	1,2-Fluorobromobenzene	0.32
	0.38		0.30
	0.38		0.31
Bromobenzene	0.41	1,4-Fluorobromobenzene	0.55
	0.40		0.57
	0.40		0.57
Iodobenzene	0.51	o-Chlorotoluene	0.08
	0.51		0.08
	0.50		0.08
1,2-Dichlorobenzene *	0.37	p-Chlorotoluene	0.22
			0.22
			0.22
1,3-Dichlorobenzene *	0.53	o-Bromotoluene	0.33
			0.31
			0.32
1,4-Dichlorobenzene *	0.64	m-Bromotoluene	0.33
			0.35
			0.36
1,2-Dibromobenzene	0.35	p-Bromotoluene	0.39
	0.34		0.38
	0.36		0.38
1,3-Dibromobenzene	0.43	p-Iodotoluene	0.45
	0.43		0.43
	0.43		0.45
1,4-Dibromobenzene	0.44	p-Chloroanisole	0.20
	0.44		0.18
	0.45		0.19
1,4-Chlorobromobenzene	0.49	p-Bromoaniline	0.21
	0.49		0.21
	0.49		0.21

Table 1. Quantum yields of the formation of hydrogen halide in the system N,N-dimethylaniline—aromatic halogen-derivative (Temperature 20°, $\lambda=313$ nm).

* Reported elsewhere⁷.

the electron affinity of the compounds. This conclusion has been principally confirmed by our results. The mean quantum yield of hydrogen bromide for three dibromobenzene isomers has been found to be $\bar{\varphi}=0.41$, i. e. it is as high as for bromobenzene. In the series of isomeric dichlorobenzenes, however, the mean quantum yield of hydrogen chloride has been found to be by 20% higher than that determined for chlorobenzene. The relative yields of hydrogen halide for isomeric dichlorobenzenes are likewise higher than for isomeric dibromobenzenes. If the electron affinity of a compound were really a linear function of the half-wave potential, then, in the light of the small differences of $\pi_{1/2}$ in the series of isomeric dichlorobenzenes ($\pi_{1/2}^{\text{ortho}} = -2.51$ V, $\pi_{1/2}^{\text{meta}} = -2.48$ V and $\pi_{1/2}^{\text{para}} = -2.49$ V¹²), the remarkable deviations from the mean quantum yield of hydrogen chloride should be attributed to the action of other factors.

WELLER and co-workers¹³, basing on a linear dependence between $h\nu_{\text{CT}}^{\text{max}}$ and π_{A}/A for the series of aromatic hydrocarbons, have paid attention to the dispersion of some results due, according to their opinion, to the participation of interaction energies between strong transition moments of the molecules. Since the dimensions of the molecules of benzene derivatives used in this work are comparable, a considerable participation of the interaction energy between transition moments of the donor and acceptor may be expected, similarly as is the case for excimers. In the series of isomeric dihalogenobenzenes the highest quantum yield of hydrogen halide has been observed for para isomers. Transition moments for these compounds have the highest values, too¹⁴. In order to interpret adequately the increase in the quantum yield of hydrogen bromide in the series p-dibromobenzene < p-chlorobromobenzene < p-fluorobromobenzene, one may also make use of a correlation with transition moments which form a similar series for these compounds. An increase in the quantum yield of hydrogen bromide in the series considered cannot be explained in terms of a greater electron affinity of the second substituent, since the electron affinity of the fluorine atom is smaller than that of the chlorine atom¹⁵.

¹³ H. KNIBBE, D. REHM, and A. WELLER, Z. Phys. Chem. Frankfurt 56, 95 [1967].

¹⁴ L. LANG, ed., Absorptionsspektren im Ultravioletten und im Sichtbaren Bereich, Theoretische und Technische Einführung, Budapest 1959.

¹⁵ R. S. BERRY and C. W. RIEMANN, J. Chem. Phys. 38, 1540 [1963].

The methyl group as the substituent is known to decrease the electron affinity of benzene derivatives¹¹. A particularly strong decrease and differentiation of the quantum yields of hydrogen chloride has been observed in the series of chlorotoluene isomers (cf. the Table). The effect of the methyl group on attenuation of the electron-accepting power of bromo- and iodotoluene derivatives is expressed to a markedly lesser extent.

For p-chloroanisole and p-bromoaniline the quantum yields of hydrogen halide are lower by about 50%. The results could be expected, since each sub-

stituent increasing the negative charge in the benzene ring of an aromatic halogen-derivative will slow down the formation rate of hydrogen halide. However, the expected participation of interaction energies between transition moments in a heteropolar excimer excludes the possibility of an unambiguous evaluation of the effect of electron affinity of an acceptor on the rate of the photochemical reaction under investigation.

My thanks are due to Miss MIROSLAWA MATUSIAK for technical assistance.

Raman-spektroskopische Untersuchung der Breite einiger totalsymmetrischer Thiophen-Schwingungsbanden in flüssiger Phase

G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1130—1135 [1968]; eingegangen am 17. Mai 1968)

Es wurde die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreite einiger Thiophen A₁-Schwingungen untersucht. Die Messungen zeigen, daß ein Teil der Bandenbreite bei gewissen Schwingungen proportional mit der Verdünnung abnimmt. Temperaturabnahme führt bei den gleichen Schwingungen zur Verbreiterung der Banden. Die Abnahme der Bandenbreite bei Verdünnung ist nicht meßbar vom Dipolmoment der Moleküle des Mischungspartners abhängig. Diese drei wesentlichen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß der hier untersuchte Anteil der Bandenbreite durch Resonanzverbreiterung hervorgerufen wird.

Durchführung der Experimente

Die Messung der Linienbreiten wurde mit einem Cary-Raman-Spektrophotometer Mod. 81 durchgeführt. Um die geschriebenen Banden in der gewünschten Breite zu erhalten, wurde für den Registrierpapiervorschub eine Spezialübersetzung gefertigt. Die Experimente wurden mit thermostatisierten Streurohren, die ca. 10 cm³ Probenflüssigkeit aufnehmen, durchgeführt. In der Regel wurde mit einer Spaltbreite von 4 cm⁻¹ gemessen. In den Diagrammen sind auch diese experimentellen Halbwertsbreiten auf der Ordinate angegeben. Der Erhalt der wahren Bandenbreiten aus den registrierten wirft einige Probleme auf. Das registrierte Profil stellt die Faltung von Apparateprofil und wahren Bandenprofil dar. Da jedoch Spalt- und Linienfunktionen sich nur schlecht durch analytische Funktionen darstellen ließen, wurde die wahre Linienbreite aus der registrierten graphisch ermittelt. Zunächst wurde das Apparateprofil bei verschiedenen Spaltbreiten bestimmt. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit im untersuchten Bereich von 0,2 bis 30 cm⁻¹, so daß die Extrapolation auf Spaltbreite Null unter der Annahme des weiteren linearen Verlaufs dieser Abhängigkeit durchgeführt wurde, wobei sich eine Halbwertsbreite von 0,7 cm⁻¹ ergab, ein Wert, der aus der Breite der Erregerlinie und einer apparativ bedingten Verbreiterung re-

sultiert. Von den Linien, deren Breiten eingehend untersucht wurden, wurde für einige extreme und mittlere Bandenbreiten ebenfalls die Abhängigkeit von der eingestellten Spaltbreite aufgenommen und die Extrapolation auf Apparateprofil = Null durchgeführt. Durch Auftragen der so erhaltenen wahren Bandenbreiten gegen die entsprechenden bei üblicher Spalteinstellung (also im Normalfalle 4 cm⁻¹) erhält man eine Korrekturkurve, aus der sich bei allen weiteren Messungen mit der genannten Einstellung die wahren Bandenbreiten ermitteln lassen. Der durch die Extrapolation bedingte Fehler für die so erhaltenen Absolutwerte der Bandenbreiten liegt bei ca. 0,2 cm⁻¹. Der Fehler der ermittelten Bandenbreitenunterschiede, auf die es in dieser Arbeit ja vornehmlich ankommt, ist geringer und dann schon innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit, deren maximale Größe bei der Mehrzahl der Messungen 0,2 cm⁻¹ nicht übersteigt, sich aber für Fälle, bei denen es notwendig ist, auch — allerdings auf Kosten von Meßzeit — wesentlich herabdrücken läßt. Bei dem verwendeten Gerät wird die Probe im Streurohr mittels eines Toronto-Quecksilber-Niederdruckbrenners bestrahlt. Eine mit einer Filterlösung beschickte Küvette hat den Zweck, nur die blaue Quecksilberlinie bei 22 938 cm⁻¹ ins Streurohr gelangen zu lassen. Um das thermostatisierte Streurohr können zylindrische Polarisationsfolien angebracht werden, die entweder nur