

hängigkeit der Fluoreszenz von NO_2 (s. Anm. ⁶) zeigen, ist die Energieübertragung in Stößen von hochangeregten NO_2 -Molekülen auf Trägergas-moleküle verglichen mit anderen dreiatomigen Molekülen ⁵ recht effektiv. Danach scheint die gaskinetische Stoßzahl $Z[M]$ die Größenordnung für die Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung photodissoziierender NO_2 -Moleküle anzugeben. Man erhält so über die einfache Stern-Volmer-Beziehung

$$\Phi_\lambda(P) = \Phi_\lambda(P=0) / \left(1 + \frac{Z[M]}{k(\lambda)}\right)$$

aus Abb. 1 als grobe Abschätzung

$$k(4047 \text{ \AA}) \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

und $k(3660 \text{ \AA}) \geq 1,5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$.

Der Lichteinstrahlung bei 3660 Å entspricht eine Anregung von NO_2 um etwa 6,3 kcal/Mol über die Dissoziationsgrenze 71,86 kcal/Mol ($\cong 3979 \text{ \AA}$) hinaus. Bei Anregung mit 4047 Å ($\Delta\lambda_{1/2} = \pm 7 \text{ \AA}$) dissoziiert nur ein Teil der Moleküle, und zwar nach ⁴ unter Ausnutzung der thermischen Rotationsenergie ($\cong 293^\circ \text{K}$) der Ausgangsmoleküle. (Die Breite der eingestrahlten Linie war deutlich schmaler als die Rotationsverteilung.) Bei diesen niedrigen Anregungsenergien der photodissoziierenden NO_2 -Moleküle erscheinen die abgeschätzten kleinen Lebensdauern unerwartet kurz, wenn man davon ausgeht, daß bei der Lichtabsorption

mit dem Übergang $\tilde{X}^2A_1 \rightarrow \tilde{A}^2B_1$ vermutlich ein recht stabiler Elektronenzustand erreicht wird ^{7,8} (Dissoziationsenergie $\geq 30 \text{ kcal/Mol}$ ^{4,8}). Hinzu kommt, daß aus dem \tilde{A}^2B_1 -Zustand leicht ein strahlungsloser Übergang in den Elektronengrundzustand, also einen Zustand noch größerer Potentialtiefe, erfolgt ⁶. Für Zustände so großer Potentialtiefe schätzt man nach der statistischen Theorie der Dissoziationsgeschwindigkeiten ¹ [über die Beziehung $k(E) \approx \bar{\nu} ((E-E_0)/E)^{s-1}$ bzw. Ausdrücke mit Quantenkorrekturen] jedoch unter den vorliegenden Bedingungen um Größenordnungen längere Lebensdauern ab. Wenn man wegen der großen Anharmonizitäten der Potentiale oberhalb der Dissoziationsgrenzen starke Abweichungen von der statistischen Theorie ausschließt, so muß die Beteiligung anderer, viel instabilerer Elektronenzustände (Potentialtiefe $\leq 5 \text{ kcal/Mol}$) bei der Photolyse angenommen werden. Entweder könnte die primäre Anregung in einen 2B_2 -Zustand geringer Bedingungsenergie führen, wie in ⁹ vermutet wurde, oder es müßte eine starke Störung des \tilde{A}^2B_1 -Zustandes — eventuell durch den höheren $^2A_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand ⁸ — mit schnellem Übergang in den $^2A_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand vorliegen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Wir danken den Herren Professoren W. JOST und H. GG. WAGNER für ihr Interesse sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

⁵ J. TROE u. H. GG. WAGNER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 937 [1967].

⁶ S. E. SCHWARTZ u. H. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **51**, 1286 [1969].

⁷ A. E. DOUGLAS u. K. P. HUBER, Can. J. Phys. **43**, 74 [1965].

⁸ L. BURNELLE, A. M. MAY u. R. A. GANGI, J. Chem. Phys. **49**, 561 [1968].

⁹ N. M. ATHERTON, R. N. DIXON u. G. H. KIRBY, Trans. Faraday Soc. **60**, 1688 [1964].

Donator-Akzeptor-Komplexe von Bor- und Siliciumhalogeniden mit 4,4'-Dipyridyl

KARL HENSEN * und FRANZ KARL FLEISCHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **25 a**, 790—791 [1970]; eingegangen am 4. April 1970)

Bei einer Reihe von Additionsverbindungen des Pyridins mit anorganischen Lewis-Säuren wie Bor- und Siliciumhalogeniden wurde die Rückwirkung des Akzeptors auf das π -Elektronensystem des Donators von HENSEN und SARHOLZ ¹ UV-spektroskopisch untersucht. Dabei ließ sich zeigen, daß eine wachsende Akzeptorstärke der beteiligten Lewis-Säure in dem dargelegten Modell durch eine Vergrößerung des Coulomb-Integrals

α_N im Rahmen einer Hückel-Rechnung beschreibbar ist. Diese Vergrößerung des Coulomb-Integrals α_N führt zu der Voraussage einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande gegenüber dem freien Amin.

Wir haben versucht, die genannten Ergebnisse auf das System des 4,4'-Dipyridyls bzw. seiner Additionsverbindungen zu übertragen. In einer speziell für die Darstellung dieser hydrolyseempfindlichen Substanzen entwickelten Apparatur ² ließen sich die folgenden Verbindungen in Dioxan als Lösungsmittel darstellen:

$\text{SiF}_4 \cdot \text{dipy}$ (I), $\text{SiCl}_4(\text{dipy})_2$ (II), $\text{SiBr}_4 \cdot \text{dipy}$ (III), $(\text{BF}_3)_2\text{dipy}$ (IV), $\text{BCl}_3 \cdot \text{dipy}$ (V), $\text{BBR}_3 \cdot \text{dipy}$ (VI), $\text{dipy} \cdot (\text{HCl})_2$ (VII), $\text{dipy} \cdot (\text{HBr})_2$ (VIII).

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen, die in einigen Fällen nicht den Erwartungen entsprach, wurde durch Elementaranalysen sicherge-

* Sonderdruckerfordernungen an Priv.-Doz. Dr. KARL HENSEN, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 11.

¹ K. HENSEN u. W. SARHOLZ, Theor. Chim. Acta **12**, 206 [1968].

² U. WANNAGAT, K. HENSEN u. F. VIELBERG, Mh. Chem. **99**, 431 [1968].



stellt. In allen Fällen handelt es sich um weiße bis gelbliche kristalline, im Vakuum sublimierbare Substanzen. Für die Verbindungen (I) und (III) erscheint uns eine Kettenstruktur $(-\text{SiX}_4 \cdot \text{dipy})_n$ am wahrscheinlichsten. Aufgenommene Infrarotspektren ließen keine eindeutigen Aussagen über die Struktur zu. Erstaunlich ist die Tatsache, daß 4,4-Dipyridyl offensichtlich nur ein Molekül BCl_3 bzw. BBr_3 addiert.

Die UV-Absorptionsspektren ließen sich beim Dipyridyl selbst sowie den Verbindungen (V), (VI), (VII) und (VIII) in Dioxan als Lösungsmittel aufnehmen, da diese Addukte eine ausreichende Löslichkeit aufwiesen. Von den übrigen Additionsverbindungen wurden Feststofftransmissionsaufnahmen erhalten. Hierzu konnten die Verbindungen in dünner Schicht an die Fenster einer Gasküvette sublimiert werden. Bei Vergleichsaufnahmen der Lösungsspektren und Feststoffspektren der in Dioxan löslichen Substanzen zeigte sich, daß die Beeinflussung der Bandenmaxima der längstwelligen UV-Bande durch das Lösungsmittel in der Regel nur gering und für unsere Zwecke vernachlässigbar war.

Für die Verschiebung des Bandenmaximums gegenüber dem des freien Dipyridyls als Standard fanden wir die Werte in Tab. 1.

| Verbindung | Absorptionsmaximum (cm^{-1}) | Verschiebung (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|--|--------------------------------------|
| 4,4'-dipy | 41770 | 0 |
| $\text{SiF}_4 \cdot \text{dipy}$ | 37180 | -4590 |
| $\text{SiCl}_4(\text{dipy})_2$ | 32730 | -9040 |
| $\text{SiBr}_4 \cdot \text{dipy}$ | 33940 | -7830 |
| $(\text{BF}_3)_2 \text{dipy}$ | 40240 | -1530 |
| $\text{BCl}_3 \cdot \text{dipy}$ | 38300 | -3470 |
| $\text{BBr}_3 \cdot \text{dipy}$ | 37610 | -4160 |
| $\text{dip}(\text{HCl})_2$ | 43580 | +1810 |
| $\text{dip}(\text{HBr})_2$ | 42680 | +910 |

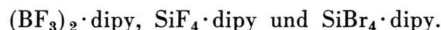
Tab. 1.

Es zeigte sich auch hier, daß — abgesehen von den Hydrohalogeniden — die Verschiebung der längstwelligen UV-Bande mit wachsender Akzeptorstärke nach kleineren Energien erfolgt, und daß diese Erscheinung durch eine entsprechende Vergrößerung des α_N für das jeweils beanspruchte Stickstoffatom beschreibbar ist.

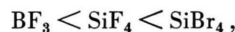
Natürlich ist es nur sinnvoll, Verbindungen entsprechender Struktur miteinander zu vergleichen. Bei den Addukten $\text{BCl}_3 \cdot \text{dipy}$, $\text{BBr}_3 \cdot \text{dipy}$ und $\text{SiCl}_4 \cdot (\text{dipy})_2$ liegt sicherlich eine Struktur vor, bei welcher nur jeweils ein Stickstoffatom eines Dipyridyl-Moleküls durch den Akzeptor beansprucht wird. Sie sollten sich also vergleichen lassen und es resultiert für die Akzeptorstärken die gleiche Reihenfolge wie bei ¹:



Strukturen, in denen beide Stickstoffatome beansprucht sind, liegen vor bei



Aus dem Vergleich der spektralen Verschiebung resultiert für die Akzeptorstärke die Beziehung



eine Reihenfolge, die mit den in ¹ gefundenen Ergebnissen nur insofern nicht ganz übereinstimmt, als dort $\text{BF}_3 \approx \text{SiF}_4$ war.

Die Verschiebung der längstwelligen UV-Bande nach kürzeren Wellenlängen bei den Hydrohalogeniden schien uns zunächst eine Bestätigung der in ¹ dargelegten Annahmen über das Coulomb-Integral α_N . Dort lag es nahe, für das Coulomb-Integral im freien Pyridin einen gegenüber den α_C der Kohlenstoffatome negativen Wert zu wählen. Rechnerisch liegen beim 4,4'-Dipyridyl die Verhältnisse ähnlich. UV-spektroskopische Untersuchungen an den wäßrigen Lösungen der Hydrochloride und Hydrobromide zeigten im Gegensatz zu den Messungen in Dioxan eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (Hydrochlorid: -2230 cm^{-1} , Hydrobromid: -2280 cm^{-1}). An dieser Stelle ist ein deutlicher Unterschied gegenüber dem Pyridinhydrochlorid festzustellen, bei welchem gegenüber der freien Base keine nennenswerte spektrale Verschiebung auftrat. Offensichtlich spielen bei den Dipyridylhydrohalogeniden Lösungsmittelleffekte eine wesentliche Rolle; zudem lassen sich über die Struktur der in Lösung befindlichen Spezies gerade bei den Hydrohalogeniden nur vage Vermutungen äußern, weshalb wir auf eine theoretische Deutung der spektralen Verschiebung bei den Hydrohalogeniden vorerst verzichten wollen.