

zeichnet, nimmt also negative Beträge an. Molare Enthalpie- und molare Freie-Enthalpie-Differenz der isotropen gegenüber der anisotropen Schmelze (Lösung) haben somit gleiches Vorzeichen, und für die daraus unmittelbar zugänglichen Differenzen an Erster molarer Mischungsentropie Δs^E („Exzeßentropie“) folgen gemäß Gleichung (7) die Werte der Spalten 8 und 9 in Tab. 2.

$$\frac{1}{A} \Delta s^E = \frac{\Delta h - \Delta \mu^E}{\vartheta} = I_s^E - A_s^E \quad (7)$$

(ϑ = Arbeitstemperatur in °K, hier 408 °K)

Zur Berechnung von Δs^E ist allerdings zu bemerken, daß die Differenzbildung ($\Delta h - \Delta \mu^E$) wegen der Ungenauigkeit in Δh hier mehr formaler Natur ist und daß die Δs^E in ausreichender Näherung auch unter Vernachlässigung von $\Delta \mu^E$ berechnet werden können. Für

die anisotrope Schmelze ist die Exzeßentropie (d.h. der Entropiezuwachs je Mol Gelöstes, verglichen mit dem der idealen Mischung) größer als in der isotropen Phase. Das leuchtet auch ein; denn der Lösungsprozeß ist in der anisotropen Schmelze vermutlich mit einer teilweisen Störung der Nahordnungen verbunden und erfordert somit Energiezufuhr. Die hierfür aufzuwendenden Beträge sind jedoch bemerkenswert hoch und insbesondere wesentlich größer als z.B. die Umwandlungswärme des reinen Azoxyanisols am Klärpunkt, die nach Messungen von Kreutzer und Kast¹¹⁾ nur + 410 cal/Mol beträgt.

Meinen Mitarbeitern E. Friebe und F. Weilbacher danke ich für ihre Hilfe bei den Messungen. Herrn Dr. G. Schrott sei für die Herstellung der Substanz und Herrn Dr. K. Kümmerle für anregende Diskussionen auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

E 434

Über die UV-Absorptionsspektren einiger trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene*)

Von H.-H. PERKAMPUS, P. SENGER und G. KASSEBEER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 10. Juni 1963)

In der vorliegenden Arbeit werden die UV-Absorptionsspektren von fünf isomeren trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylenen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Temperatur mitgeteilt und diskutiert.

Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht, an gestreckten Polyvinylalkoholfilmen, die die Verbindungen gelöst enthielten, ergeben die Orientierung des Übergangsmomentes der langwelligen Bande in der Längsrichtung des Moleküls. Damit ist diese Bande in Analogie zum Stilben als 1L_a -Bande zu deuten. Der Einfluß der N-Atome auf die Lage und Intensität der Banden wird über die Elektronenverteilung des Stilbens und ihrer Beeinflussung beim Einbau der N-Atome qualitativ gedeutet. Als stärksten Effekt bewirken die N-Atome, in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand, eine Auftrennung der langwelligen Bande in zwei Teilbanden bei drei der fünf Isomeren. Die kurzwellige dieser Banden wird als der beim Stilben verdeckte 1L_b -Übergang angesprochen.

Aus den Tieftemperaturspektren und den Spektren der dünnen Filme bei -180°C ergibt sich ein Schwingungsquant für die 1L_a -Bande von $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

In this publication the UV-absorption spectra of 5 isomeric trans-1,2-di-(pyridyl)-ethenes are presented and discussed with respect to their dependence on solvent and temperature.

Measurements of the absorption with polarised light, carried out on stretched films of polyvinyl alcohol containing the compounds in solution, yield the orientation of the transition moment of the long wave band as being in the longitudinal direction of the molecule. Therefore, this band is interpreted as 1L_a -band by analogy to stilbene. The influence of the N-atoms upon the position and the intensity of the bands is interpreted qualitatively from the distribution of the electrons in stilbene and their influence on how the N-atoms are built into the molecule. The strongest effect of the N-atoms, depending on the distance between them, is a splitting-up of the long wave band into two sub-bands in the case of three of the 5 isomers. Of these two bands the band of longer wave length is taken as the 1L_b -transition which is hidden in stilbene.

From the spectra at low temperature and from the spectra of the thin films at -180°C the resulting vibration quantum for the 1L_a band is $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Absorptionsspektren und die Basizität von Aza-Aromaten¹⁾²⁾ haben die trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene

aus mehreren Gründen unser Interesse erregt. Als Stammkörper dieser Verbindungsklasse kann das Stilben angesehen werden. Auf Grund der Stellung der Stickstoffatome in den Ringen sind sechs Di-Aza-Stilbene möglich, von denen aus präparativen Gründen fünf bequem zugänglich sind. Im Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum des Stilbens war es daher von Interesse die UV-Absorptionsspektren dieser Verbindungen genauer kennen zu lernen, um den Einfluß der unterschiedlichen Stellung der N-Atome in den beiden Ringen diskutieren zu können. Die Ähnlichkeit

*) Auszug aus der Dissertation von P. Senger, Hannover 1963. Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Mainz 1963.

¹⁾ H.-H. Perkampus und Th. Rössel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 94 (1958).

²⁾ H.-H. Perkampus und H. Köhler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 365 (1960).

der Dipyridyläthylene mit dem Stilben legte außerdem den Gedanken nahe zu prüfen, inwieweit auch hier dem Stilben analoge photochemische Umwandlungen zu beobachten sind.

Die gegenseitige Stellung der N-Atome in den Isomeren, war darüber hinaus besonders für die Diskussion der Basizität von Interesse. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die UV-Absorptionsspektren dieser Verbindungen berichtet werden.

2. Die UV-Absorptionsspektren

In den Abb. 1–5 sind die Absorptionsspektren der fünf isomeren trans 1,2-(Dipyridyl)-äthylene in *n*-Hexan und Methanol dargestellt. Ein Vergleich mit dem UV-Absorptionsspektrum des trans-Stilbens³⁾, läßt erkennen, daß diese Spektren auf den ersten Blick dem des Stilbens sehr ähnlich sind. Die intensive langwellige Bande ist breit und liegt im Bereich von 30000 bis 35000 cm^{-1} . Die zweite Bande bei etwa 45000 cm^{-1} ist in ihrer Intensität geringer und entspricht damit ebenfalls der analogen Absorptionsbande des trans-Stilbens. Hieran schließt sich nach größeren Wellenzahlen der Anstieg zu einer weiteren Bande an. Vergleichsspektren liegen im Zusammenhang mit präparativen Arbeiten in einer Arbeit von Jerchel und Melloh⁴⁾ vor, die die

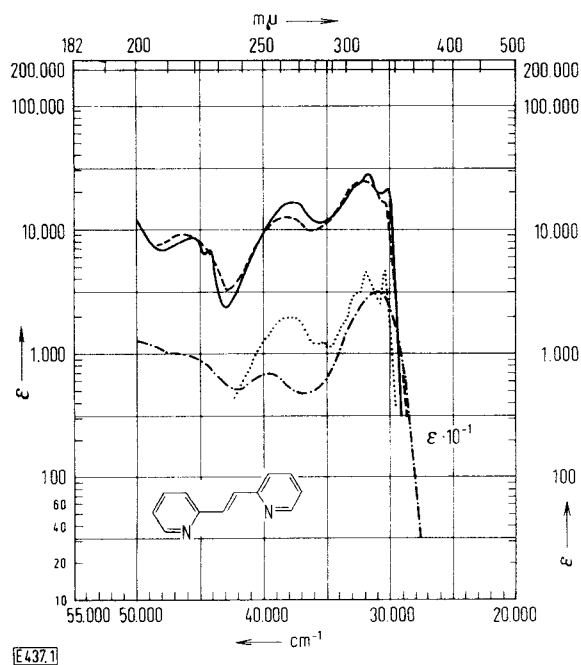


Abb. 1

Absorptionsspektrum des 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylens

- = *n*-Hexan, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- - - = Methanol, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- · · = $p_H = 1,2$; $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- · · · · = Methylcyclohexan/iso-pentan 1:3;
 $T = -196^\circ\text{C}$; $c = 0,83 \cdot 10^{-5}$ molar

³⁾ A. Smakula und A. Wassermann, Z. physik. Chem. Abt. A 155, 353 (1931).

⁴⁾ D. Jerchel und W. Melloh, Liebigs Ann. Chem. 622, 53 (1959).

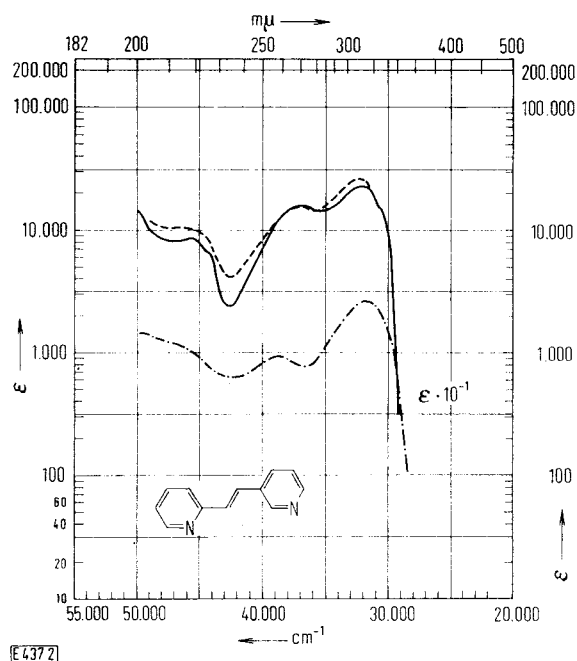


Abb. 2

Absorptionsspektrum des 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylens

- = *n*-Hexan, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- - - = Methanol, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- · · = $p_H = 1,2$; $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar

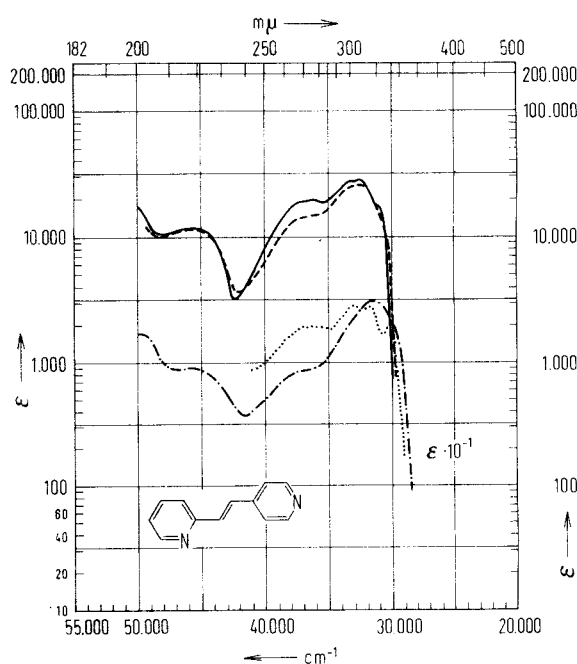


Abb. 3

Absorptionsspektrum des 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylens

- = *n*-Hexan, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- - - = Methanol, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- · · = $p_H = 1,2$; $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
- · · · · = Methylcyclohexan/iso-pentan 1:3;
 $T = -196^\circ\text{C}$; $c = 0,83 \cdot 10^{-5}$ molar

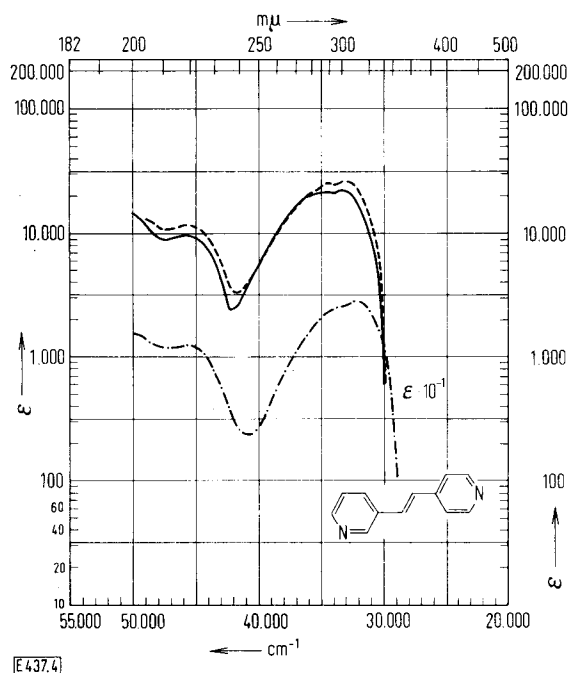


Abb. 4

Absorptionsspektrum des 1-(3-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylens

- = *n*-Hexan, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
 ---- = Methanol, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
 - · - · - = $p_H = 1,2$; $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar

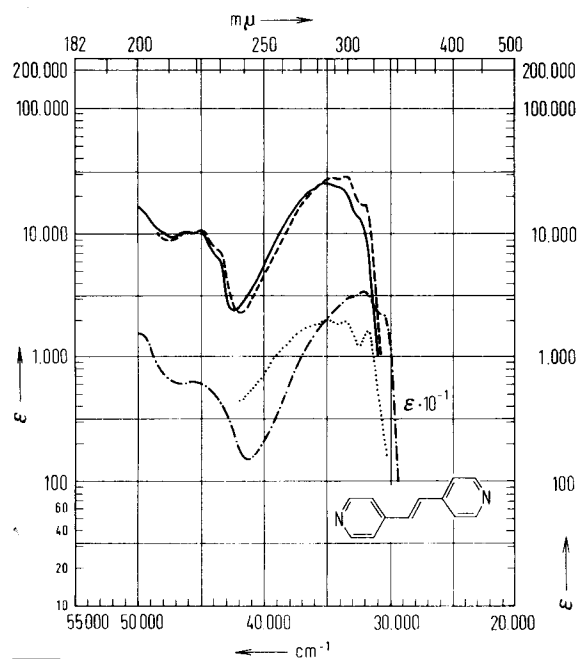


Abb. 5

Absorptionsspektrum des 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylens

- = *n*-Hexan, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
 ---- = Methanol, $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
 - · - · - = $p_H = 1,2$; $T = 15^\circ\text{C}$; $c = 4 \cdot 10^{-5}$ molar
 = Methylcyclohexan/iso-pentan 1:3;
 $T = -196^\circ\text{C}$; $c = 1,66 \cdot 10^{-5}$ molar

Spektren vom 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-, 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen angeben, ohne eine Diskussion der Spektren vorzunehmen.

Als charakteristische Abweichung vom Typ des trans-Stilben-Spektrums tritt bei drei Derivaten als langwellige Bande eine Doppelbande auf, wie die Abb. 1, 2 und 3 erkennen lassen. Der Wechsel des Lösungsmittels macht sich besonders in der Intensität der langwelligen Bande bemerkbar, weniger in einer Verschiebung der Banden. Die Schwingungsstruktur ist, wie beim Stilben, bei Zimmertemperatur nur sehr schwach ausgeprägt und hängt außerdem noch von der Stellung der N-Atome in den beiden Ringen ab. Die Messung der Tieftemperaturspektren im Gemisch Methylcyclohexan/iso-pentan bei -196°C liefert Spektren mit stärkerer Feinstruktur, jedoch nicht in dem Maße, wie man erwarten könnte. In den Fällen, wo die Tieftemperaturspektren einen beträchtlichen Gewinn an Feinstruktur erkennen lassen, sind diese Spektren in den Abbildungen mit dargestellt, jedoch der besseren Übersichtlichkeit um eine Einheit in $\log \epsilon$ verschoben.

Die Verschiebungen der Banden, die in Abhängigkeit vom p_H -Wert zu beobachten sind, sind sehr gering. Beim $p_H = 1,2$ liegt in allen Fällen das Dikation vor, dessen Absorptionsspektrum für jede Verbindung mit eingezeichnet ist. Am stärksten macht sich die Protonen-anlagerung in der Intensität der Banden bemerkbar, wie aus den Abbildungen und Tab. 1 zu ersehen ist.

Die Maxima der in Abb. 1–5 dargestellten Absorptionsspektren sind in Tab. 1 mit ihren Extinktionskoeffizienten zusammengestellt.

3. Deutung der Absorptionsspektren

a) Gesamtstruktur der Spektren

Auf Grund der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren dieser Verbindungen mit dem des Stilbens, scheint es gerechtfertigt, die Deutung analog der beim Stilben durchzuführen. Hierbei ist jedoch ein entscheidender Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum des trans-Stilbens und seiner Di-Aza-homologen zu berücksichtigen. Während trans-Stilben ein Dreibandenspektrum besitzt, tritt bei drei Dipyridyläthylenen ein Vierbandenspektrum auf, da sich, wie oben erwähnt, die langwellige Bande als aus zwei Teilbanden zusammengesetzt erweist. Beim Stilben wurde bereits früher von Beale und Roe⁵⁾ darauf hingewiesen, daß unter der intensiven langwelligen Bande ein weiterer Übergang verborgen sein muß. Eigene theoretische Berechnungen des Stilbens nach dem verzweigten Elektronengasmodell⁶⁾ lassen ein Vierbandenspektrum erwarten. Da sich die nach diesen Berechnungen zu erwartenden beiden langwelligen Banden des trans-Stilbens in ihrer Intensität wie 10:1 verhalten, ist es durchaus möglich, daß die schwächere Bande durch die

⁵⁾ R. N. Beale und E. M. F. Roe, J. Amer. chem. Soc. 74, 2302 (1952).

⁶⁾ H.-H. Perkampus, Theor. chim. Acta. 7, 226 (1963).

Tabelle 1
Lage, Intensität und Zuordnung vergleichbarer Banden bei den verschiedenen 1,2-Di-(pyridyl)-äthylenen.
(1L_a -Bande: 0-1-Übergang)

	Zuordnung	n-Hexan		Methanol		Dikation: $p_aH = 1,2$	
		$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen	1L_a	31650	29500	32100	26250	30860	32900
	1L_b	37590	16980	38020	13000	39680	7000
	1B_b	45460	8830	46400	9450	46000	10120
1-(2-pyridyl)- 2-(3-pyridyl)-äthylen	1L_a	32100	23080	32360	25380	31850	26330
	1L_b	37040	15680	37170	15150	38760	9100
	1B_b	45770	8300	46620	10530	46500	11160
1-(2-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	1L_a	32470	29280	32840	26880	31450	32230
	1L_b	36100	20330	37000	14580	37000	8710
	1B_b	45870	12150	45870	11750	45870	8900
1-(3-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	1L_a	33560	22630	33330	26850	32470	28280
	1L_b	—	—	—	—	—	—
	1B_b	45870	9980	45870	11830	45870	12530
1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen	1L_a	34000	24620	33560	29730	32050	34750
	1L_b	—	—	—	—	—	—
	1B_b	45260	10580	44840	10600	45870	6230

intensive langwellige Bande verdeckt wird. Eine genauere Betrachtung der Absorptionsspektren in den Abb. 1–3 zeigt ferner, daß der Abstand $\Delta\tilde{\nu}_{1,2}$, der Maxima der beiden langwelligen Teilbanden entscheidend vom gegenseitigen Abstand der N-Atome in den Ringen abhängt. Beim 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen mit dem kleinsten N–N-Abstand ist $\Delta\tilde{\nu}_{1,2}$ am größten und nimmt mit größer werdendem N–N-Abstand ab. Dies deutet darauf hin, daß eine Störerenergie als Funktion des N–N-Abstandes, r_{N-N} , die relative Lage der Terme dieser beiden Banden bestimmt. Nimmt man eine

einfache Coulombwechselwirkung an, so sollte diese Störerenergie dem reziproken N–N-Abstand in erster Näherung proportional sein. Daß eine derartige Vereinfachung qualitativ zulässig sein dürfte, wird durch die Absorptionsspektren der Dikationen unterstützt, bei denen durch die lokalisierten positiven Ladungen die Coulombwechselwirkung stärker und damit auch $\Delta\tilde{\nu}_{1,2}$ größer ist. In Abb. 6 sind die $\Delta\tilde{\nu}_{1,2}$ -Werte gegen $1/r_{N-N}$ aufgetragen. In beiden Fällen, Base und Dikation, läßt sich durch die Punkte in guter Näherung eine Gerade legen. Extrapoliert man auf die r_{N-N} -Werte der beiden Dipyridyläthylene, die nur ein Dreibandenspektrum zeigen, so ergeben sich $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte von etwa 3000 cm^{-1} . Da die Halbwertsbreite der isolierten langwelligen Banden $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ beträgt, ist verständlich, daß die zweite Bande mit abnehmender Störfunktion in der intensiven langwelligen Bande aufgeht. Dies macht sich zum Teil an der größeren Halbwertsbreite dieser Bande beim 1-(3-pyridyl)-2-(4-pyridyl)- und 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen bemerkbar, die auf $4000\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ angewachsen ist.

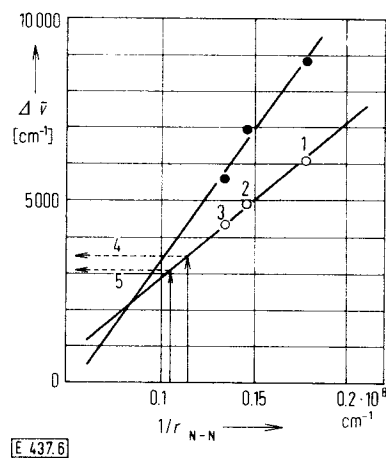


Abb. 6

Abhängigkeit der Differenz zwischen 1L_a - und 1L_b -Bande vom reziproken N–N-Abstand für:

- 1: 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen
- 2: 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen
- 3: 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen

Base: ○—○—; Dikation: ●—●—

4 und 5 extrapolierte Werte für 1-(3-pyridyl)-2-(4-pyridyl)- und 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen

b) Polarisation und Zuordnung der Elektronenübergänge

Nach den oben erwähnten theoretischen Berechnungen⁶⁾, ist der Elektronenübergang in der intensiven langwelligen Bande des Stilbens in der Längsrichtung des Moleküls orientiert, wie von Dyck und Mc Clure durch Untersuchung der Absorptionsspektren an einem Stilben/Dibenzyl-Mischeinkristall mit polarisiertem Licht experimentell bestätigt werden konnte⁷⁾. Wegen der Ähnlichkeit dieser Spektren mit dem des Stilbens, ist auch für diese Verbindungen eine Polarisation des Elektronenüberganges in der Längsrichtung zu erwarten.

⁷⁾ R. H. Dyck und D. S. Mc Clure, J. chem. Physics 36, 2326 (1962).

Um diese Frage zu prüfen, wurden Polyviolfilme hergestellt, die die verschiedenen trans 1,2-Di-(pyridyl)-äthylene gelöst enthielten.

Wegen der Basizität dieser Verbindungen ist die Löslichkeit in Polyviol sehr groß, so daß derartige Filme ohne Schwierigkeiten hergestellt werden können. Von den gestreckten Filmen wurden dann mit Hilfe von polarisiertem Licht nach bekannten Methoden⁸⁾⁹⁾ die Absorptionsspektren aufgenommen. Wie die Abb. 7

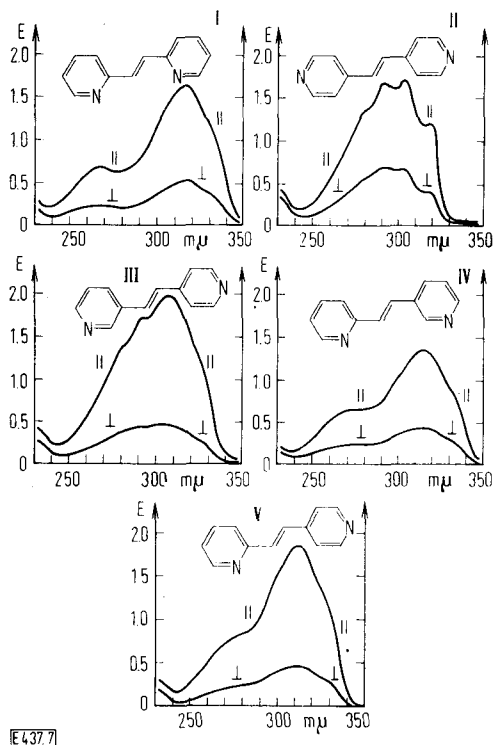


Abb. 7

Absorptionsspektren der verschiedenen Dipyridyläthylene in gestreckten Polyviolfilmen in zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen

- II: \mathcal{E} in Streckrichtung
 I: \mathcal{E} senkrecht zur Streckrichtung
 I: 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen
 II: 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen
 III: 1-(3-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen
 IV: 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen
 V: 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen

zeigt, ist die Extinktion für den Fall, daß $\mathcal{E} \parallel$ Streckrichtung für alle Verbindungen wesentlich größer als im Fall $\mathcal{E} \perp$ Streckrichtung. Aus diesem Grunde kann der langwellige Bande in den Di-(pyridyl)-äthylenen ein Elektronenübergang zugeordnet werden, der, wie beim Stilben, in der Längsrichtung des Moleküls orientiert ist. In Analogie zum Stilben⁶⁾ dürfte diese Bande daher als 1L_a -Bande anzusprechen sein. Die zweite Bande, die in ihrer Lage außerordentlich stark von der gegenseitigen Entfernung der N-Atome abhängt, wäre

dann als die beim Stilben verdeckte 1L_b -Bande zu deuten, während die Bande um 45000 cm^{-1} als 1B_b -Bande zuzuordnen ist.

c) Einfluß der N-Atome auf die Lage und Intensität der 1L_a -Bande

Neben dem bereits erwähnten Einfluß der N-Atome auf die Gesamtstruktur der Spektren, ist ferner ein Einfluß auf die Lage und Intensität der Absorptionsbanden, insbesondere der 1L_a -Bande zu beobachten. Um diese Abhängigkeit für die Intensität quantitativ beschreiben zu können, wurden die Oszillatorenstärken der langwelligen Absorptionsbanden nach bekannten Verfahren ermittelt¹⁰⁾. Bei einem Vergleich dieser Werte muß jedoch berücksichtigt werden, daß im Falle der drei Di-(pyridyl)-äthylene mit den langwelligen Teilbanden, die Summe der Oszillatorenstärken beider Banden mit den Oszillatorenstärken der langwelligen Banden der anderen Di-(pyridyl)-äthylene verglichen werden muß. Wie Tab. 2, Spalte 8 erkennen läßt, schwanken diese vergleichbaren Werte zwischen 0,65 und 0,83 für die reinen Basen in *n*-Hexan. In wäßriger Lösung beim $p_H = 8$ erfolgt eine Nivellierung der *f*-Werte und ebenfalls beim $p_H = 1,2$, wo das Dikation vorliegt, wie aus Spalte 9 und 10 der Tab. 2 hervorgeht. In Verbindung mit den getrennt bestimmaren Oszillatorenstärken der 1L_a - und 1L_b -Banden für das 1,2-Di-(2-pyridyl)-, 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)- und 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen erkennt man sofort, daß diese Nivellierung durch die Abnahme der Oszillatorenstärke der 1L_b -Bande bei der Solvatation und besonders bei der Protonenanlagerung zu erklären ist. Die Oszillatorenstärke der 1L_a -Bande nimmt hierbei zu, mit Ausnahme von 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen. Aus den Werten der Tab. 2, Spalte 2, geht hervor, daß gerade diese Verbindung als Base die größte Intensität besitzt und daß z. B. das 1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen den kleinsten *f*-Wert für die 1L_a -Bande zeigt.

Eine qualitative Erklärung hierfür kann in Verbindung mit der Lage der 1L_a -Bande über die π -Elektronendichte gegeben werden. Da die Berechnung für diese Verbindungen, wegen der zum Teil unsymmetrischen Anordnung der N-Atome in den beiden Ringen sehr kompliziert ist, soll eine Analogiebetrachtung zum Stilben vorgenommen werden, die ähnlich der ist, die Kuhn¹¹⁾ für den Einbau von Stickstoff in konjugierte Ketten mit gutem Erfolg diskutierte. Diese Betrachtung erfordert die Kenntnis der π -Elektronenverteilung im Stilben für den höchsten besetzten Grundzustand und den niedrigsten Anregungszustand, wenn nur die 1L_a -Bande betrachtet wird. Im Anschluß an die erwähnte Berechnung des Stilbenspektrums läßt sich für diese Zustände die π -Elektronendichte relativ einfach ermitteln⁶⁾. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb. 8 wiedergegeben.

⁸⁾ R. Eckert und H. Kuhn, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 356 (1960).

⁹⁾ G. Scheibe, J. Kern und F. Dörr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 117 (1959).

¹⁰⁾ Vgl. C. Sandorfy, Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1961.

¹¹⁾ H. Kuhn, Chimia [Zürich] 4, 203 (1950); Helv. chim. Acta 34, 2371 (1951).

Tabelle 2
Oszillatorenstärken der langwelligen Banden der 1,2-Di-(pyridyl)-äthylene in verschiedenen Lösungsmitteln

	$f_1 (^1L_a)$			$f_2 (^1L_b)$			$f_{\text{gesamt}} (^1L_a + ^1L_b)$		
	<i>n</i> -Hexan	H ₂ O $p_aH = 8$	Dikation $p_aH = 1,2$	<i>n</i> -Hexan	H ₂ O $p_aH = 8$	Dikation $p_aH = 1,2$	<i>n</i> -Hexan	H ₂ O $p_aH = 8$	Dikation $p_aH = 1,2$
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen	0,49	0,50	0,62	0,34	0,27	0,16	0,83	0,76	0,78
1-(2-pyridyl)- 2-(3-pyridyl)-äthylen	0,41	0,51	0,54	0,31	0,25	0,20	0,72	0,76	0,73
1-(2-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	0,55	0,53	0,55	0,32	0,23	0,17	0,87	0,76	0,75
1-(3-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	—	—	—	—	—	—	0,69	0,79	0,74
1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen	—	—	—	—	—	—	0,65	0,79	0,81

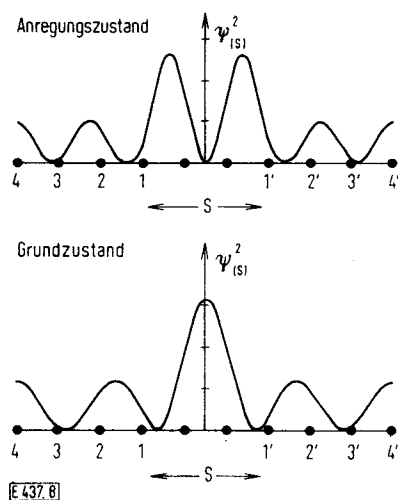


Abb. 8

Elektronenverteilung des Stilbenmoleküls, zwischen den C-Atomen 4 und 4' gestreckt dargestellt, für den höchsten besetzten Grundzustand und den Anregungszustand (1L_a -Übergang)

Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Verteilung zwischen den C-Atomen 4 und 4' über der gestreckten Molekülhälfte aufgetragen. Es ist hieraus sofort zu erkennen, daß beim Übergang vom Grund- in den Anregungszustand eine Verschiebung der Elektronendichte aus der Äthyldoppelbindung in die Ringe erfolgt.

Betrachtet man nun die Dichte an den C-Atomen 2, (6), 3 (5) und 4, so stellt man fest, daß im Grund- und Anregungszustand die Dichte sich nicht wesentlich ändert. Charakteristisch ist aber, daß um die Atome 2 und 4 eine relativ hohe Elektronendichte vorliegt, während am Atom 3 (5) (3') die Dichte praktisch Null ist. Beim Ersatz der C-H-Gruppen durch Stickstoff werden wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs an den Stellen 2 (2') und 4 (4') der Grund- und Anregungszustand daher in gleicher Weise stabilisiert. Daß diese grobe Abschätzung dem wahren Verhalten sehr nahe kommt, erkennt man daran, daß die Lage der 1L_a -Bande der Dipyridyläthylene nur im Falle des 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylens um einen größeren Betrag (1200 cm^{-1}) rotverschoben gegenüber der Lage

dieser Bande beim trans-Stilben ist, während die übrigen Derivate nur eine geringfügige Rotverschiebung bzw. wie im Fall des 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylens sogar eine Blauverschiebung dieser Bande zeigen. Nach diesen qualitativen Betrachtungen sollte man erwarten, daß das hier nicht untersuchte 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylen sich in seinem Absorptionsspektrum am wenigsten von dem des Stilbens unterscheiden sollte. Von den beiden Stellen 2 und 4 ist die 2-Stellung die günstigere, da beim Übergang vom Grund- in den Anregungszustand eine Verschiebung der Elektronendichte aus der Bindung 1 bis 2 nach 2 bis 3 erfolgt, also über das eingebaute N-Atom. In diesem Fall würde daher unter den möglichen Stellungen des N-Atoms im Ring die 2-Stellung vor der 4-Stellung bevorzugt sein. Die relativ hohen Oszillatorenstärken der 1L_a -Banden beim 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen kommen nun offenbar dadurch zustande, daß die N-Atome an den erwähnten Stellen hoher Elektronendichte eingebaut sind. Erfolgt dieser Einbau nicht symmetrisch, wie im Falle des 1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylens, liegt eine besonders günstige Elektronenstruktur vor, zumal das symmetrische 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen nur eine kleine Oszillatorenstärke für die überlagerte 1L_a -Bande besitzt. Die 3-Stellung macht sich erwartungsgemäß stark intensitätserniedrigend bemerkbar, wie aus den f -Werten für diese Verbindungen aus Tab. 2 zu entnehmen ist.

d) Zur Feinstruktur der 1L_a -Banden

Wie bereits erwähnt, sind die Absorptionsspektren der fünf untersuchten trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene bei Raumtemperatur nur sehr schwach strukturiert und entsprechen hierin ebenfalls dem bekannten Spektrum des Stilbens. Wenn auch der 0-0-Übergang bei allen Verbindungen als Schulter mehr oder weniger gut zu erkennen ist, so setzt er sich doch nur beim 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen so deutlich ab, daß das Schwingungsquant ermittelt werden kann. In *n*-Hexan ergibt die Differenz ein Schwingungsquant von $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, das somit in der gleichen Größe wie beim trans-Stilben bei Raumtemperatur liegt¹²⁾). Da beim trans-Stilben dieser Wert mit ab-

¹²⁾ Loc. cit. 7) und H. Stegemeyer, Dissertation, Hannover 1961.

Tabelle 3
Feinstruktur der 1L_a -Bande in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Aggregatzustand. (S = Schulter), $\bar{\nu}$ in cm^{-1}

Verbindung	Übergang	n-Hexan; 20 °C		Methylcyclohexan Isopentan; -196 °C		Film; -180 °C	
		$\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen	0-0	30300		29900		29250	
	0-1	31650	1350	31450	1550	30850	1600
1-(2-pyridyl)- 2-(3-pyridyl)-äthylen	0-0	30700		30000		29550	
	0-1	32100	1400			31100	1550
1-(2-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	0-0	31100 S		30200		29900	
	0-1	32470	1370	31750	1550	31550	1650
1-(3-pyridyl)- 2-(4-pyridyl)-äthylen	0-0			30300		30400 S	
	0-1	33560		31900	1600	31950	1550
1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen	0-0	32500 S		30900		30950	
	0-1	34000 S	1500	32550	1650	32600	1650

nehmender Temperatur größer wird und z. B. bei einem Stilbenfilm bei $\sim -180^\circ\text{C}$ den Wert 1625 cm^{-1} erreicht⁶⁾, wurden analoge Messungen bei den Di-(pyridyl)-äthylenen durchgeführt. Die in Tab. 3 zusammengestellten Werte der Übergänge in den 1L_a -Banden zeigen, daß auch hier die Annäherung an ein Schwingungsquant erfolgt, das einer Äthylendoppelbindung zukommt¹³⁾. Im Infrarotspektrum des trans-Stilbens ist die Schwingung der Äthylendoppelbindung aus Symmetriegründen verboten. Bei den trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylenen ist sie jedoch außer beim 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen, zu erwarten. Wie die IR-Spektren zeigen, findet man diese Schwingung bei 1625 cm^{-1} mit unterschiedlicher Intensität für einige Verbindungen. Auf die IR-Spektren dieser Verbindungen soll jedoch in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

4. Präparativer Teil

a) Substanzen

Alle untersuchten Pyridyläthylene wurden von der Firma Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Die Verbindungen wurden durch Umkristallisieren gereinigt.

1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen wurde aus Äther umkristallisiert und dabei in Form farbloser, glänzender Nadeln gewonnen. Fp. $119,5^\circ\text{C}$ (Fp.-Angabe Raschig 119°C).

1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen wurde aus einem Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert, wobei Wasser in starkem Überschuß vorhanden war. Die Substanz kristallisierte in Form farbloser Nadeln aus. Fp. $152,5\text{--}153^\circ\text{C}$ (Fp.-Angabe Raschig 150°C).

1-(2-pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei nur soviel Lösungsmittel benutzt wurde, daß eine braun gefärbte Verunreinigung als Öl ungelöst zurückblieb. Nach Abdekantieren der warmen Lösung schied sich beim Abkühlen das Pyridyläthylen als Öl ab, das mit Hilfe von Impfkristallen leicht in farblose, glänzende Kristalle überging. Fp. 72°C (Fp.-Angabe Raschig 72°C).

1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Beim Abkühlen der Lösung fiel zunächst eine flockige, braune Verunreinigung aus, die in der Wärme abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schied sich beim weiteren Abkühlen das Pyridyläthylen in Form farbloser Kristallnadeln aus. Fp. 73°C (Fp.-Angabe Raschig $72\text{--}73^\circ\text{C}$).

1-(3-pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen wurde aus Petroläther umkristallisiert und dabei in farblosen Kristallen abgeschieden. Fp. $80\text{--}81^\circ\text{C}$ (Fp.-Angabe Raschig $79\text{--}80^\circ\text{C}$).

b) Lösungsmittel

Das als n-Hexan bezeichnete Lösungsmittel stellt eine technische Hexanfraktion mit einem Siedebereich zwischen $67,5$ und 73°C dar. Zur Verbesserung der Durchlässigkeit im Ultravioletten wurde das n-Hexan zwei Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß und starkem Rühren gekocht, nach eintägigem Stehenlassen von der nunmehr tiefbraun gefärbten Schwefelsäure abgetrennt und über Aluminiumoxyd (Woelm, basisch) perkoliert.

Das für die Aufnahme von UV-Spektren benötigte Methanol stand in p.a.-Reinheit zur Verfügung und genügte nach Destillation über eine Kolonne den Anforderungen bezüglich der Durchlässigkeit im UV.

Bei den Untersuchungen über das Absorptionsverhalten der Pyridyl-äthylene in dünnen, gedehnten Filmen wurde ein Polyvinylalkohol mit besonders guter Durchlässigkeit im Ultravioletten ausgewählt (Polyviol W 28/20, Wacker-Chemie).*)

c) Apparatives

Sämtliche Ultravioletabsorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Zeißspektralphotometers PM QII mit Monochromator M 4 QII aufgenommen.

Zur Aufnahme der Lösungsspektren wurden ausgemessene Quarzküvetten von 1 cm Schichtdicke verwendet. Die Differenz in der Durchlässigkeit von Vergleichs- und Meßküvette bei Füllung mit destilliertem Wasser lag bei den verwendeten Küvettenansätzen im Bereich von $200\text{--}500\text{ m}\mu$ stets unter 1% .

Um die Lichtabsorption der Verbindungen bei Einbettung in Polyvinylalkoholfilme messen zu können, wurde der zum Gerät gehörige Küvettenhalter mit zwei gleichen Metallrähmchen versehen, auf denen Meß- und Vergleichsfilme befestigt werden konnten. Das für diese Versuche benötigte linear polarisierte Licht, wurde mit Hilfe eines zwischen Mono-

¹³⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution S. 28f. Darmstadt, Steinkopff 1955.

*) Für die Überlassung der Polyviole danken wir der Wacker-Chemie sehr herzlich.

chromator und Küvettenraum drehbar angeordneten Glanschen Prismas erzeugt.

Für die Tieftemperaturspektren wurde eine Quarzmantelküvette benutzt, die mittels eines Schliffes NS 45 in einen evakuierbaren Zellenkörper eingesetzt werden konnte. Die Spektren wurden mit dem registrierenden Spektralphotometer SP 700 der Firma Unicam aufgenommen. Die Absorptionsspektren der Filme wurden mit einer früher beschriebenen Küvette¹⁴⁾ ebenfalls mit dem SP 700 registriert.

5. Zusammenfassung

Die Diskussion der UV-Absorptionsspektren zeigt, daß sich die Spektren der trans-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene von dem Spektrum des trans-Stilbens ableiten lassen. Wie die Versuche mit polarisiertem Licht bestätigen, ist die langwellige Bande in der Längsrichtung des Moleküls orientiert und kann als 1L_a -Bande gedeutet werden.

Der Einfluß des Stickstoffs bewirkt in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand eine Auftrennung der langwelligen Bande in die 1L_a - und 1L_b -Bande bei drei Isomeren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen

¹⁴⁾ L. Pohl, Dissertation, Hannover 1962; H.-H. Perkampus, Z. physik. Chem. NF 13, 278 (1957).

stützen daher weiterhin die Vermutung, daß die langwellige Bande des Stilbens als Überlagerung der 1L_a - und 1L_b -Übergänge aufzufassen ist. Die Berücksichtigung der Elektronenverteilung des Stilbens gestattet eine qualitative Erklärung für die geringen Änderungen, die der Einbau der N-Atome bezüglich der Lage der 1L_a -Bande bedingt und macht gleichzeitig die größeren Oszillatorenstärken der 1L_a -Bande beim 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1-(2-pyridyl), 2-(4-pyridyl)-äthylen durch die Begünstigung der 2- und 4-Stellung der N-Atome im Ring verständlich.

Aus den Tieftemperaturspektren und den Spektren der Filme ergibt sich das Schwingungsquant der 1L_a -Bande zu $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, das damit der Schwingungsanregung der Äthylendoppelbindung entspricht.

Abschließend danken wir dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Suhrmann für das Interesse an diesen Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Der Firma Dr. F. Raschig danken wir sehr herzlich für die Überlassung der Dipyridyl-äthylene.

E 437

Die Kinetik der Polymerisation von flüssigem Äthylen

2. Mitteilung: Die Konstanten der Wachstums- und Abbruchsreaktion

Von W. RABEL*) und K. UEBERREITER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 3. Mai 1963)

Mit Hilfe der Methode des rotierenden Sektors wurden die Konstanten für das Wachstum und den Abbruch der Äthylenpolymerisation bei -20°C bestimmt. Unter Annahme eines vorwiegenden Abbruchs durch Disproportionierung lauten die Konstanten $k_w = 19\text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ und $k_{ad} = 46 \cdot 10^7\text{ l/mol} \cdot \text{sec}$. Da nur bis zu sehr geringen Umsätzen polymerisiert wurde, ist die Störung der Reaktion durch das ausfallende Polymerisat zu vernachlässigen. Häufigkeits- und Aktivierungsgrößen von k_{ad} und k_w , die durch Mitverwendung der Ergebnisse von Laita und Macháček berechnet wurden, haben normale Werte:

$$\begin{aligned}k_w &= 1,3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4,4 \text{ kcal}/RT) \\k_{ad} &= 8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-0,3 \text{ kcal}/RT)\end{aligned}$$

Die Abbruchsreaktion ist nicht diffusionsbestimmt.

Es wird gezeigt, daß die geringe Wachstumskonstante des Äthylens mit dem energetisch ungünstigen Lokalisierungsprozeß eines π -Elektrons am Monomeren zusammenhängt. Außerdem spielen polare Zwischenzustände keine begünstigende Rolle. Die große Abbruchskonstante wird mit der geringen Lokalisationsenergie eines Elektrons am α -C-Atom des Radikals gedeutet, wodurch die gegenseitige Desaktivierung erleichtert wird.

Kinetic constants for propagation and termination in the polymerization of ethylene were determined by the rotating-sector-method. Assuming that termination proceeds mainly by disproportionation the constants are (for -20°C): $k_w = 19\text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ and $k_{ad} = 46 \cdot 10^7\text{ l/mol} \cdot \text{sec}$. The reaction was followed only to a very small yield and was therefore not disturbed by the precipitating polymer. Frequency factors and activation energies of k_{ad} and k_w , which were calculated with the help of the results by Laita and Macháček, have normal values:

$$\begin{aligned}k_w &= 1.3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4.4 \text{ kcal}/RT) \\k_{ad} &= 8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-0.3 \text{ kcal}/RT)\end{aligned}$$

Termination is not diffusion-controlled.

The small propagation constant of ethylene is in agreement with the high energy to localize a π -electron on the monomer while the large termination constant is explained by a low localization-energy of the radical by which mutual desactivation is favoured. Polar transition states play no important role in ethylene polymerization.

*) Dissertation W. Rabel, Freie Universität Berlin 1962.