

- [62] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885 (1969).
- [63] J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970).
- [64] J. A. Dixon, P. A. Gwinner u. D. C. Lini, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1379 (1965).
- [65] D. Nicholls u. M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **71**, 2727 (1967).
- [66] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York 1959.
- [67] E. de Boer u. C. MacLean, *J. Chem. Phys.* **44**, 1334 (1966).
- [68] E. de Boer u. H. van Willigen, *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.* **2**, 157 (1967).
- [69] A. M. Grotens u. J. Smid, unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis.
- [70] G. N. LaMar, *J. Chem. Phys.* **41**, 2992 (1964).
- [71] W. D. Horrocks jr., R. M. Fischer, J. R. Hutchinson u. G. N. LaMar, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2436 (1966).
- [72] T. M. Walker u. R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6951 (1968).
- [73] R. M. Fischer u. W. D. Horrocks jr., *Inorg. Chem.* **7**, 2659 (1968).
- [74] R. H. Cox, *J. Phys. Chem.* **73**, 2649 (1969).
- [75] E. Schaschel u. M. C. Day, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 503 (1968).
- [76] J. L. Wuepper u. A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1493 (1970).
- [77] E. S. Gore u. H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **73**, 2515 (1969).
- [78] G. W. Canters, E. de Boer, B. M. P. Hendricks u. H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 627 (1968).
- [79] G. W. Canters, E. de Boer, B. M. P. Hendricks u. A. A. K. Klaassen: *Colloque Ampere XV*. North Holland, Amsterdam 1969, S. 242.
- [80] E. de Boer, A. M. Grotens u. J. Smid, *Chem. Commun.* **1971**, 759.
- [81] R. H. Erlich, E. Roach u. A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4989 (1970).

ESCA: Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse^[**]

Von Carl Nordling^[*]

Eine Substanzprobe, auf die Röntgen-Strahlung einwirkt, emittiert Photo- und Auger-Elektronen. Die Energiespektren der emittierten Elektronen geben Informationen über die Elektronenstruktur in der Probe – und zwar von den innersten atomaren Niveaus und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Umgebung bis hin zu den Molekülorbitalen der Valenzelektronen sowie der Bandstruktur bei Festkörpern. Solche Elektronenspektren können jetzt mit hochauflösenden Instrumenten registriert werden; ihre Analyse ergibt neue Aspekte für die Untersuchung der chemischen Bindung. Die zu diesem Zweck entwickelte und inzwischen zu einem hohen Grad von Vollkommenheit ausgebaut Methode der Elektronenspektroskopie wird im folgenden als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet.

1. Einleitung

Für spektroskopische Untersuchungen der Struktur der Atome und Moleküle sowie der Dynamik atomarer Prozesse kann man entweder die emittierte elektromagnetische Strahlung analysieren oder aber die kinetische Energie der Elektronen, die bei verschiedenen Prozessen in den Elektronenhüllen der Atome ausgesandt werden, messen. In gewissen Fällen, z.B. bei der NMR- und der Mößbauer-Spektroskopie, wird auch der Atomkern als ein Vermittler der Information über die Elektronenhülle benutzt. Während die Spektroskopie der elektromagnetischen Strahlung seit der Zeit *Newtons* vielfältige Anwendung gefunden hat, ist das Verhalten der aus der Elektronenhülle freigesetzten Elektronen jedoch nur selten untersucht worden. Die Entwicklung von Präzisionsinstrumenten zur Analyse von Elektronenspektren während der letzten Jahre hat indessen zu sehr beachtenswerten

Ergebnissen geführt, die uns zeigen, daß eine Spektroskopie, welche auf die direkte Beobachtung der Elektronen zurückgeht, eine sehr wertvolle Methode für das Studium atomarer und molekularer Systeme und von Festkörpern ist. Die Elektronenspektroskopie gibt auch Informationen, die mit anderen Meßmethoden nicht erhältlich sind, und bietet so z.B. für Anwendungen in der Chemie zahlreiche interessante Möglichkeiten.

Im folgenden soll über die sogenannte ESCA-Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) und Ergebnisse, die unsere Arbeitsgruppe in Uppsala damit erhalten hat, berichtet werden. Eine ausführlichere Übersicht bis zum Stand des Jahres 1969 findet sich in^[1,2].

2. Anregung der Elektronenspektren

Elektronenspektren können auf verschiedene Art angeregt werden. Wir benutzen dazu vor allem charakteristische Röntgen-Strahlung, aber auch UV-Licht oder Elektronenstoß. Die Energieanalyse der emittierten Elektronen erfolgt in doppelt fokussierenden Spektrometern von elektrostatischem oder magnetischem Typ. Abbildung 1 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung mit

[*] Prof. Dr. C. Nordling
Uppsala Universität
Fysiska Institutionen
Box 530
S-751 21 Uppsala 1 (Schweden)

[**] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 2. Oktober 1970 in Bonn.

Angabe der verschiedenen Anregungsarten. Eines der magnetischen Instrumente mit zugehöriger elektronischer Ausrüstung ist in Abbildung 2 zu sehen.

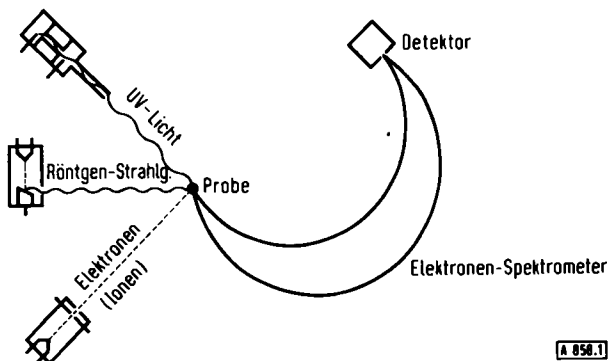


Abb. 1. Anregungsmöglichkeiten für Elektronenspektren zur Registrierung in hochauflösenden Instrumenten.

Bei der Photoionisation ist die kinetische Energie der Photoelektronen gleich der Differenz zwischen der Ener-

ein positiv geladenes Ion und ein Elektron, dessen kinetische Energie sich aus

$$E_{\text{Autoionisation}} = E^* - E^+ = E^* - E_b \quad (2)$$

ergibt.

In den Fällen, wo der Elektronenstoß schon zu einem ionisierten Anfangszustand führt, wird das System beim Zerfall doppelt ionisiert. Dieser elektronenemittierende Übergang aus einem einfach ionisierten in einen doppelt ionisierten Zustand wird Auger-Effekt genannt, und die Energie des ausgesandten Auger-Elektrons ergibt sich aus

$$E_{\text{Auger}} = E^+ - E^{++} \approx E_b(1) - [E_b(2) + E_b(3)] \quad (3)$$

Auch Auger-Elektronen können durch energiereiche Lichtquanten freigesetzt werden. Wirkt auf eine Probe Röntgen-Strahlung ein, so erhält man deshalb nebeneinander Photo- und Auger-Elektronen.



Abb. 2. Ansicht eines ESCA-Instruments.

gie $h\nu$ des auslösenden Lichtquants und der Bindungsenergie (Ionisationsenergie) E_b der freigesetzten Elektronen.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b \quad (1)$$

Mit genügend energiereicher Röntgen-Strahlung lassen sich Elektronen aus allen Niveaus freisetzen, d.h., man kann so sowohl die inneren atomaren Schalen als auch die Molekülorbitale in freien Molekülen und die Energiebänder in Festkörpern untersuchen.

Die Anregung mit UV-Licht hat den Vorteil geringer natürlicher Linienbreite, aber dieses Verfahren bleibt auf die äußersten Teile der Elektronenhüllen beschränkt.

Durch Elektronenbeschuss kann das zu untersuchende System in einen hochangeregten Zustand versetzt werden, der dann unter Aussendung eines Elektrons zerfällt. Dieser sogenannte Autoionisationsprozeß erzeugt also

3. Chemische Verschiebungen in den Spektren der inneren Elektronen

Die Bindungsenergien E_b sind nicht rein atomare Größen, sondern ändern sich ein wenig mit der chemischen Umgebung. Diese Eigenschaft kommt in den kinetischen Energien der emittierten Elektronen zum Ausdruck; sie kann mit modernen hochauflösenden Instrumenten in den Elektronenspektren nachgewiesen werden.

Abbildung 3 zeigt ein ESCA-Spektrum von *N*-(2-Pyridyl)-*p*-nitrobenzolsulfonamid. Dieses Spektrum wurde mit $\text{Mg}_{K\alpha}$ -Strahlung angeregt, wobei u.a. Photoelektronen aus den K-Schalen der Stickstoffatome herausgeschlagen werden. Jedes der drei Stickstoffatome, die in dem Molekül enthalten sind, hat eine andere chemische Umgebung; deshalb erscheinen im Elektronenspektrum drei verschiedene Linien.

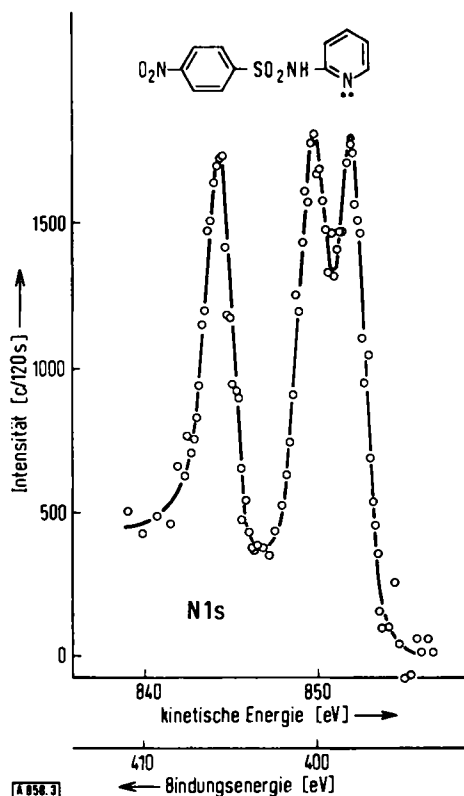


Abb. 3. ESCA-Spektrum für Stickstoff (die 1s-Elektronen) in *N*-(2-Pyridyl)-*p*-nitrobenzolsulfonamid.

Wesentlich ist, daß es sich hierbei nicht um die Valenzelektronen handelt, d.h. diejenigen Elektronen, die selbst an der chemischen Bindung teilnehmen, sondern um die vom Chemiker gewöhnlich „vergessenen“ Elektronen in den innersten Teilen der Elektronenhülle.

3.1. Berechnung chemischer Verschiebungen

Die Bindungsenergien E_b für die inneren Elektronen in freien Molekülen und ihre chemischen Verschiebungen können sehr genau aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmt werden. Bei der bestmöglichen Näherungsmethode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung vom ab-initio-Typ, in der Hartree-Fock(SCF)-Approximation, erhält man die Bindungsenergie als die Differenz zwischen den totalen Energien für das neutrale Molekül und das Molekül-Ion mit einer Vakanz der inneren Elektronen. Die bisher auf diese Weise berechneten Verschiebungen entsprechen einer Genauigkeit von einigen Zehntel Elektronenvolt, obwohl Korrelationseffekte und relativistische Effekte vernachlässigt wurden. Letztere sind aber für die inneren Elektronen von Veränderungen der chemischen Umgebung unabhängig und beeinflussen darum nicht die berechneten chemischen Verschiebungen.

Elektronenbindungsenergien und chemische Verschiebungen lassen sich aus Hartree-Fock-Rechnungen einfacher mit Hilfe des Theorems von Koopmans erhalten. Dabei wird nicht die Gesamtenergie des neutralen sowie des ionisierten Systems berechnet, sondern die Bindungsenergien werden mit den individuellen Orbitalenergien für das neutrale System gleichgesetzt; man nimmt also

zusätzlich an, daß die übrigen Elektronen im Ion durch dieselben Orbitalwellenfunktionen beschrieben werden können wie im Molekül.

Die so zugänglichen Bindungsenergien sind systematisch 10–20 eV höher als die experimentell bestimmten. Sie hängen außerdem stark ab von der Größe des zur Beschreibung der Wellenfunktionen verwendeten Basis-Satzes und von dessen Optimierung. Sie sind jedoch brauchbar für einen Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Verschiebungen in den Bindungsenergien. Inzwischen stehen systematische Berechnungen aufgrund des Koopmans-Theorems für die chemisch bedingten Verschiebungen der Energien der inneren Elektronen zur Verfügung; sie sind von uns mit den im Experiment beobachteten Verschiebungen korreliert worden^[2].

Abbildung 4 gibt einen Vergleich zwischen den gemessenen chemischen Verschiebungen für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs in einigen kleinen Molekülen und den Orbitalenergie-Verschiebungen aus ab-initio-MO-LCAO-SCF-Berechnungen wieder^[3]. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde eine Gerade bestimmt, die die Steigung 1.09 hat. Es zeigt sich in diesem Falle, daß die berechneten und die experimentellen Verschiebungen um so besser übereinstimmen, d.h. die Neigung der Geraden sich um so mehr dem Wert 1 nähert, je weiter sich die Berechnungen der Hartree-Fock-Grenze nähern.

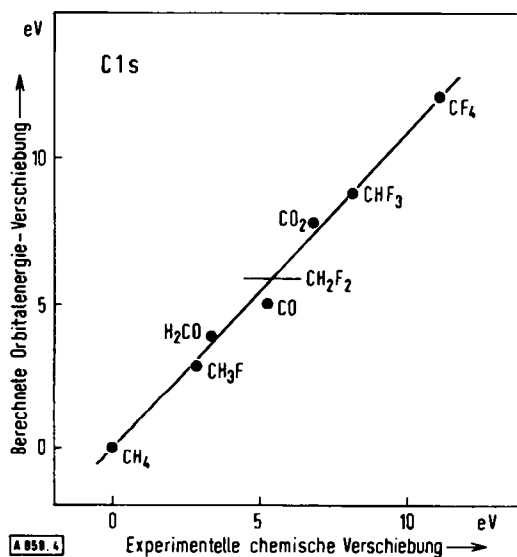


Abb. 4. Korrelation zwischen berechneten Orbitalenergie-Verschiebungen für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs in einigen kleinen Molekülen und der experimentell bestimmten Verschiebung.

3.2. Das Potentialmodell

Eine Vereinfachung der theoretischen Berechnung von Verschiebungen in der Bindungsenergie kann mit einem elektrostatischen Potentialmodell^[1,2] erreicht werden. In diesem Modell werden die Bindungsenergieverschiebungen in Beziehung zur Elektronenverteilung im neutralen Molekül gebracht. Das Modell ist ganz klassisch, läßt sich aber auch in quantenmechanischen Termen beschreiben und anwenden.

In dem Potentialmodell wird die chemische Verschiebung für die Energie E_b eines inneren Elektrons von einer Änderung des Potentials der inneren Elektronen bestimmt. Dieses Potential erhält man als Superposition von zwei Potentialen – einem, das von der Elektronenverteilung im untersuchten Atom und einem, das von der Ladungsverteilung im Rest des Moleküls herrührt. Der zuletzt genannte Beitrag, den wir als Molekülpotential bezeichnen, ist leicht zu berechnen, wenn man sich die Ladungen der übrigen Atome des Moleküls auf Punktladungen q_i konzentriert denkt (siehe Abb. 5). Der Beitrag zur Verschiebung aus der Ladungsverteilung in dem betrachteten Atom kann hauptsächlich den Valenzelektronen zugerechnet werden. Wenn wir annehmen, daß diese eine Elektronenschale mit dem Radius r bilden, und wenn die effektive Ladung q des Atoms in diese Schale verlegt wird, so läßt sich der entsprechende Beitrag zum Potential durch $1/r \cdot q$ ausdrücken. Eine theoretisch bessere Abschätzung dieses Beitrags geht aus dem elektrostatischen Wechselwirkungsintegral J zwischen dem untersuchten Orbital des inneren Elektrons und einem Valenzelektronenorbital in demselben Atom hervor. Der Ausdruck für die chemische Verschiebung im Energieniveau des inneren Elektrons wird dann

$$\Delta E = Jq + V + I$$

wobei sich das Molekülpotential aus

$$V = \sum \frac{1}{r_i} \cdot q_i$$

ergibt und die Konstante I von der Wahl des Referenzniveaus abhängig ist. Man findet, daß J approximativ gleich dem Erwartungswert $\langle 1/r \rangle$ für ein Valenzelektron ist.

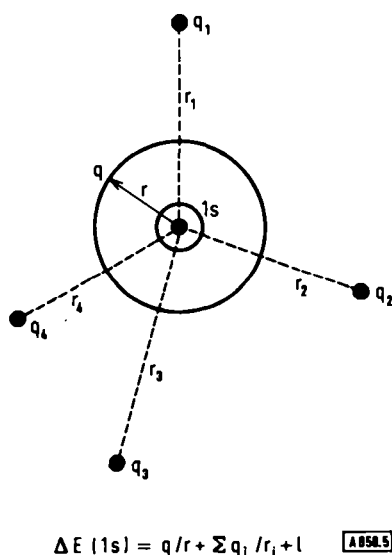


Abb. 5. Im Potentialmodell wird die chemische Verschiebung von E_b für ein inneres Elektron (z.B. 1s) in einen Beitrag von der Wechselwirkung mit den Valenzelektronen des eigenen Atoms und einen Beitrag von den übrigen Atomen des Moleküls aufgeteilt. Wenn man sich vorstellt, daß die Valenzelektronen des untersuchten Atoms in einer sphärischen Schale mit dem Radius r und der Nettoladung q konzentriert sind, wird der erste Beitrag q/r . Werden die (Netto-)Ladungen der übrigen Atome als Punktladungen q_i in der Entfernung r_i vom Kern des untersuchten Atoms betrachtet, so wird der zweite Beitrag, das sogenannte Molekülpotential, gleich $\sum q_i/r_i$.

Die Abbildungen 6 und 7 illustrieren die Korrelation zwischen experimentellen chemischen Verschiebungen für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs und Verschiebungen, die aus dem Potentialmodell mit ab-initio-Wellenfunktionen bzw. CNDO/2-Wellenfunktionen berechnet worden sind^[3]. Die aus den ab-initio-Wellenfunktionen erhaltenen Ladungen sind *Mullikens* „gross atomic charges“. Die Konstanten J und I wurden in beiden Fällen durch Anpassung des kleinsten Quadrats von $E - V$ an $Jq + I$ bestimmt; die Werte für J , 18,3 eV aus den ab-initio- und 23,5 eV aus den CNDO/2-Berechnungen, stimmen relativ gut mit den Abstoßungsintegralen J überein, welche man für die 1s-2p-Elektronen in einem Kohlenstoffatom berechnet hat.

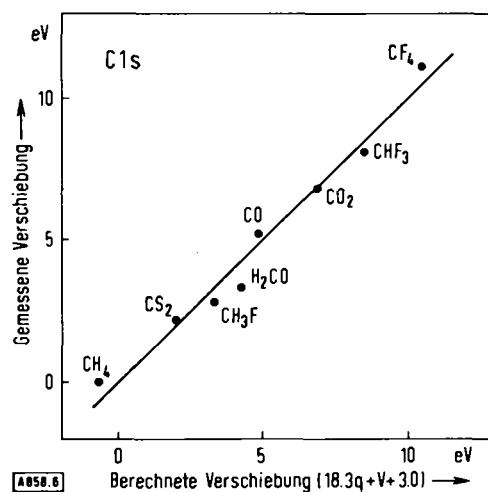


Abb. 6. Korrelation zwischen gemessenen chemischen Verschiebungen für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs und mit dem Potentialmodell berechneten Verschiebungen, wobei die Ladungen aus ab-initio-Rechnungen erhalten wurden.

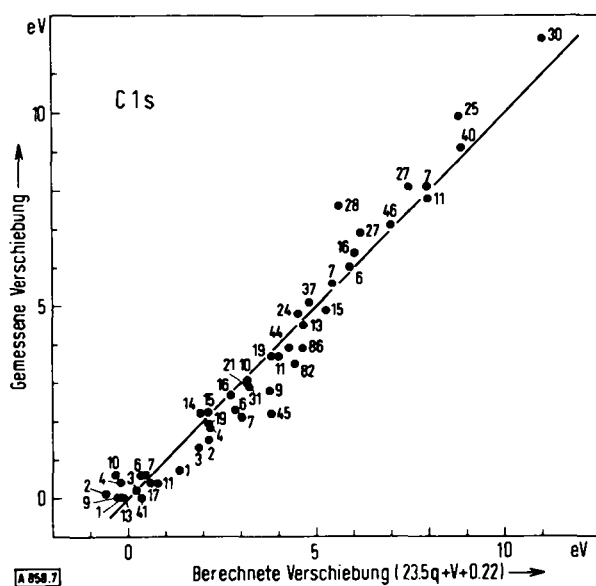


Abb. 7. Korrelation zwischen gemessenen chemischen Verschiebungen und für das 1s-Niveau des Kohlenstoffs und mit dem Potentialmodell berechneten Verschiebungen, wobei die Ladungen aus CNDO/2-Rechnungen erhalten wurden. (Zur Zuordnung der Ziffern vgl. [3].)

Mit Hilfe des einfachen Potentialmodells ist einzusehen, daß die Bindungsenergie E_b eines inneren Elektrons

um so größer (und es selbst damit um so schwieriger aus der Elektronenhülle zu entfernen) wird, je mehr positive Ladung dem Atom zukommt. Dies sei anhand des ESCA-Spektrums für Kohlenstoff sowie Sauerstoff in Aceton

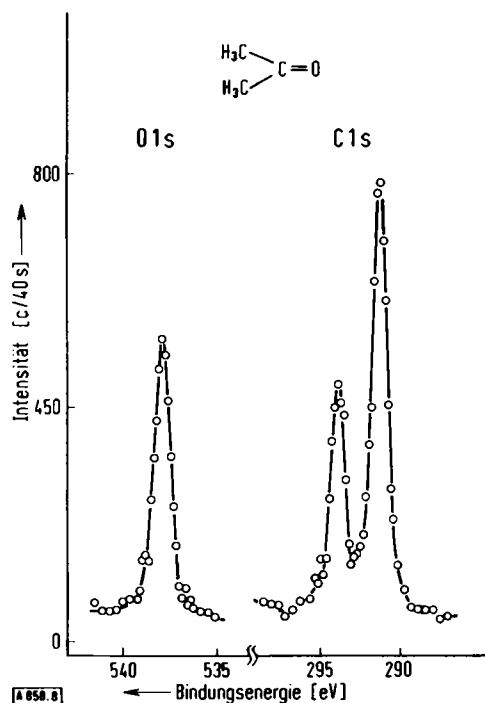


Abb. 8. ESCA-Spektrum für die 1s-Elektronen des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs in Aceton.

(Abb. 8) demonstriert. Das am stärksten positive Carbonyl-C-Atom hat die höchste Bindungsenergie (linke Linie). Die Methyl-C-Atome (rechte Linie) sind neutral. Zu-

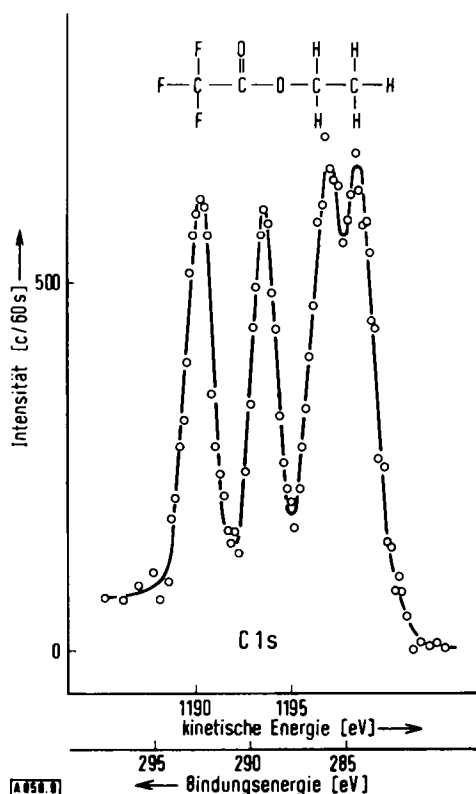


Abb. 9. ESCA-Spektrum für die 1s-Elektronen des Kohlenstoffs in Äthyltrifluoracetat.

gleich ist ersichtlich, daß die Intensitäten der Linien das relative Vorkommen der beiden verschiedenartigen Kohlenstoffatome im Molekül widerspiegeln. Die Intensität der Elektronenlinien ist der Häufigkeit des Vorkommens der Elemente proportional und ermöglicht daher auch eine quantitative Elementaranalyse, während man gleichzeitig Auskunft über die Valenz der Elemente erhält.

Die Kohlenstoffatome in Äthyltrifluoracetat (Abb. 9) weisen Substituenten verschiedener Elektronegativität auf. Die zunehmend positiver werdende Ladung geht deutlich aus den Positionen der Linien im ESCA-Spektrum der Verbindung hervor. Die Linien sind in der Reihenfolge ihrer Anregungsenergien den vier C-Atomen des Moleküls entsprechend der in der Abbildung 9 verwendeten Schreibweise der Formel zuzuordnen.

3.3. Ladungskorrelationen

Wendet man ESCA auf chemische Probleme an, so ist es oft wünschenswert, die chemischen Verschiebungen in einer einfachen, jedem Chemiker verständlichen Sprache interpretieren zu können. Das hat sich mit Hilfe des Begriffes der Elektronegativität als möglich erwiesen. Wir haben empirisch Korrelationen zwischen gemessenen chemischen Verschiebungen und einem atomaren Ladungsparameter q_p aufgestellt. Diesen Ladungsparameter erhält man als die Summe der formalen Ladung des Atoms und der ionischen Anteile seiner Bindungen zu benachbarten Atomen:

$$q_p = \text{Ladung} = \begin{matrix} Q \\ \text{formale} \\ \text{Ladung} \end{matrix} + \begin{matrix} \Sigma I \\ \text{Beitrag} \\ \text{des ionischen Charakters} \end{matrix}$$

Der ionische Bindungsanteil ist nach *Pauling* als eine Funktion der Elektronegativitätsdifferenz der Atome in einer Bindung angebar.

$$I_{AB} = 1 - \exp[-0.25(\chi_A - \chi_B)^2]$$

Die Prozedur kann z. B. anhand der Ladungsberechnung für den Stickstoff in einem Alkylammonium-Ion, das eine positive Formalladung trägt, verdeutlicht werden:

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{H}$	N^+-H	$\Delta\chi$	I
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{H}$	N^+-C	1.2	-0.30
		0.8	-0.15
	N^+		Q
			1.00

$$q_p = 1.00 + 2(-0.30) + 2(-0.15) = +0.10$$

Solches Verfahren ermöglichte es, in den ESCA-Spektren gemessene Verschiebungen für eine große Zahl von Verbindungen sehr unterschiedlicher Struktur mit einem berechneten Ladungsparameter q_p zu korrelieren. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis für eine Reihe von Schwefelgruppen, das auf Messungen der 2p-Energie an etwa hundert Schwefelverbindungen beruht. Für andere Elemente kommt man zu ähnlichen Korrelationen, die die Hypothese über die Ladungsabhängigkeit der Bindungsenergien bestätigen. Bei der Anwendung der ESCA-Methode haben sie sich als

besonders nützlich herausgestellt. Im folgenden Abschnitt werden einige Beispiele der Anwendung von ESCA auf spezielle Probleme der Chemie aufgeführt.

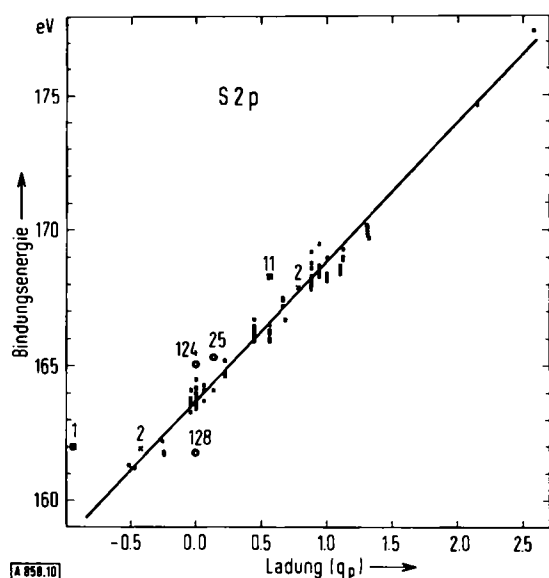


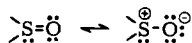
Abb. 10. Korrelation der ESCA-Verschiebungen für das 2p-Niveau des Schwefels in verschiedenen Schwefelgruppen mit einem Ladungsparameter, der als die Summe der partiellen Ionenbeiträge in den Bindungen berechnet wurde. (Zur Zuordnung der Ziffern vgl. [4]).

4. Ausgewählte Beispiele

4.1. Polarität chemischer Bindungen

Die Ladungsabhängigkeit der Verschiebungen prädestiniert die Elektronenspektroskopie geradezu zum Studium der Polarität chemischer Bindungen. Die Polarität kann so untersucht werden, ohne daß Bindungslängen und Bindungswinkel bekannt sind.

Bisher sind S—O-Bindungen in vielen Schwefelverbindungen eingehend untersucht worden^[4]. Für Sulfoxide hat sich die Polarität als ziemlich strukturabhängig erwiesen. Ihr Durchschnittswert liegt ungefähr zwischen den Werten, die man aufgrund von Modellsubstanzen und Ladungskorrelationen für die beiden Grenzstrukturen



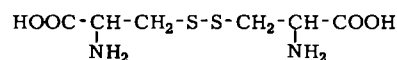
berechnet.

Ein Vergleich mit der Carbonylgruppe ergibt, daß die Sulfinylgruppe ungefähr die gleiche Polarität hat. Diese experimentellen Ergebnisse tragen zur Klärung der Frage bei, ob Schwefel seine Valenzschale durch Einbeziehung von d-Orbitalen erweitert.

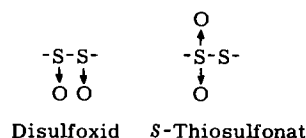
4.2. Oxidation von Cystin

Am Beispiel des doppelt oxidierten Cystins läßt sich zeigen, wie die chemischen Verschiebungen in den ESCA-Spektren

genutzt werden können, um Strukturprobleme zu lösen^[5]. Das Cystinmolekül enthält zwei äquivalente Schwefelatome,



und es waren zwei mögliche Strukturen, Disulfoxid und S-Thiosulfonat, für das Dioxid in Betracht zu ziehen.



Die Analyse der IR- und NMR-Spektren hatte keine eindeutige Entscheidung bezüglich des Auftretens dieser Isomeren ergeben. Das ESCA-Spektrum des Dioxids zeigt nun jedoch eindeutig, daß die Verbindung eine Thiosulfonat-Struktur hat (Abb. 11).

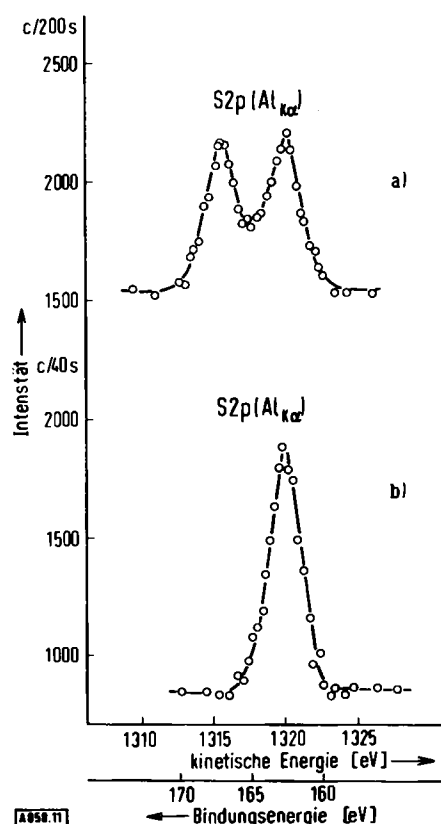


Abb. 11. Strukturbestimmung mit ESCA: Ein Vergleich der Elektronenspektren aus dem 2p-Niveau des Schwefels in Cystin-S,S-dioxid (a) und im unoxidierten Cystin (b) zeigt, daß das Dioxid eine Thiosulfonat-Struktur hat.

Anstelle einer einzigen Linie wie beim nicht-oxidierten Cystin beobachtet man zwei Linien für das 2p-Niveau des Schwefels, von denen die eine nicht und die andere um 4.0 eV zu einem höher oxidierten Zustand verschoben ist. Für das Disulfoxid hätte man nur eine Linie – von der doppelten relativen Intensität und um ≈ 2 eV verschoben – erhalten.

Auch kompliziertere Strukturprobleme sind schon mit der ESCA-Technik geklärt worden, und es ist wahrscheinlich, daß die Weiterentwicklung der Instrumente hierfür zunehmend weitergehende Aufschlüsse erbringen wird.

4.3. Valenzprobleme

Das Problem des Elektronenüberganges zwischen den Atomen des Metalls und des Kohlenstoffs in Übergangsmetallcarbiden war lange Zeit umstritten. Mangels zuverlässiger experimenteller Daten konnte keine Entscheidung zugunsten einer der verschiedenen vorgeschlagenen Theorien getroffen werden. ESCA-Messungen der Energieverschiebungen für die inneren Elektronen in derartigen Verbindungen sowie anderen Modellsubstanzen haben nunmehr gezeigt, daß in diesen Carbiden ein Elektronenübergang vom Metall zum Kohlenstoff erfolgt (Abb. 12)^[6].

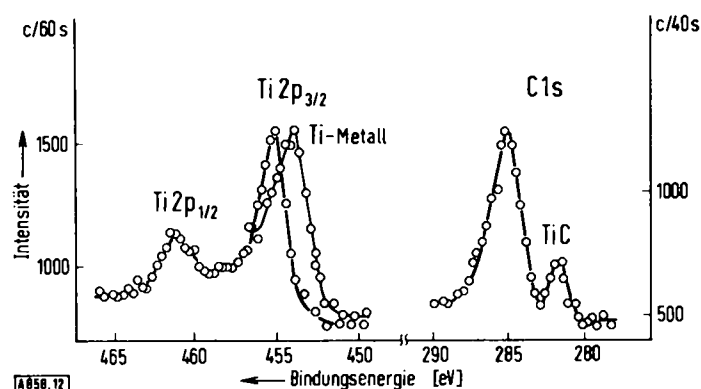


Abb. 12. ESCA-Spektren von TiC und Ti-Metall. Die Linienverschiebungen geben Aufschluß über die Ladungsübertragung zwischen Metall und Kohlenstoff in dem Carbid.

Bei einer Untersuchung der reduzierten ternären Phasen im System W—V—O ging es um den Oxidationszustand der Wolfram- und Vanadiumatome. Damit verbunden ist die Frage nach der Ordnung-Unordnung von beiderlei Metallatomen in der Kristallstruktur. Die ESCA-Spektren ergaben die folgende Verteilung der Oxidationszustände in $W_3V_5O_{20}$ und WV_2O_6 , die früher aufgrund verschiedener Strukturen vorgeschlagen worden war^[7]:

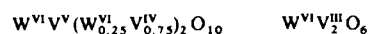


Abbildung 13 zeigt die Spektren des Vanadiums ($2p_{3/2}$) und des Wolframs ($4f_{5/2,7/2}$) in $W_3V_5O_{20}$. Eingezeichnet wurden diejenigen Linienpositionen, die an Modellsubstanzen für verschiedene Oxidationszahlen erhalten worden waren. Man sieht, daß Wolfram ausschließlich im sechswertigen Oxidationszustand vorliegt, während Vanadium sowohl im vierwertigen als auch im fünfwertigen Oxidationszustand vorkommt.

Beim Studium katalytischer Reaktionen richtet sich das Interesse hauptsächlich auf die Bindung des Metalls in Organometall-Komplexen. Wir haben kürzlich einige Platinkomplexe untersucht, in denen sich das Metall in einem

formal niedrigen Oxidationszustand befindet^[8]. Aufgrund der ESCA-Daten gelang es, dem Zentralmetall relative Oxidationszustände zuzuordnen, und die Untersuchung bestätigte, daß die Koordination „neutraler“ Liganden zu

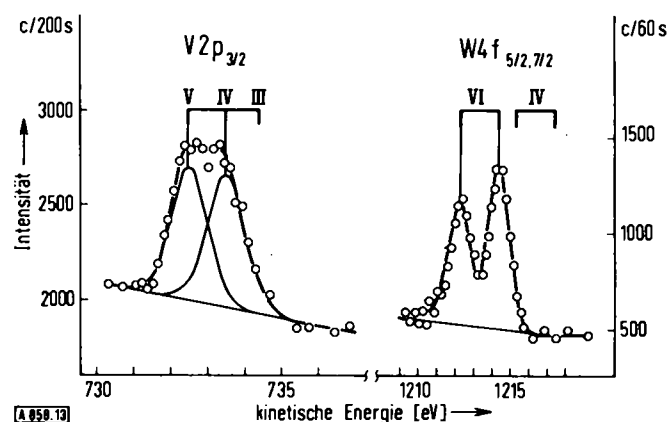


Abb. 13. Aus diesem ESCA-Spektrum von $W_3V_5O_{20}$ geht hervor, daß Wolfram als W^{VI} und Vanadium in zwei Oxidationszuständen als V^{IV} und V^V vorliegt.

einer erheblichen Ladungsübertragung vom Metall zu den Liganden führen kann. Abbildung 14 zeigt die Lage des $4f_{7/2}$ -Niveaus des Platins in solchen Komplexen.

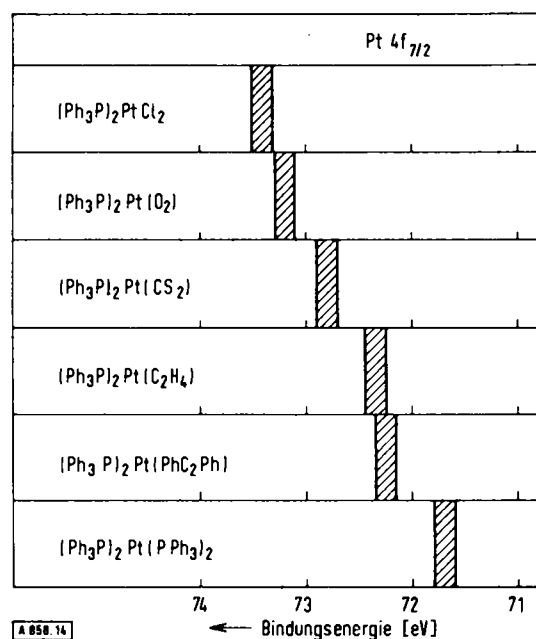


Abb. 14. Chemische Verschiebungen für das $4f_{7/2}$ -Niveau des Platins in einigen Komplexen.

5. Elektronenspektren von freien Molekülen und Festkörpern

Wird zur Anregung der Elektronenspektren Röntgen-Strahlung verwendet, so kann man – wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt – sowohl das Verhalten der inneren Elektronen als auch das der Valenzelektronen untersuchen. Abbildung 15 gibt ein ESCA-Spektrum von gasförmigem Tetrafluormethan wieder, das mit MgK_{α} -Strahlung ange-

regt wurde: Die beiden Linien der Bindungsenergie 696 und 302 eV entsprechen den 1s-Elektronen des Fluors bzw. des Kohlenstoffs. Zwischen 630 und 660 eV kinetischer Energie wird das K-Auger-Spektrum des Fluors beobachtet. Im Bereich der Bindungsenergien unterhalb 50 eV (kinetische Energie 1200–1254 eV) „sieht“ man Molekülorbitale der Valenzelektronen, die beim CF_4 -Molekül hauptsächlich von den atomaren 2s- und 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs und Fluors gebildet werden. Die 32 Valenzelektronen von CF_4 verteilen sich auf 16 Molekülorbitale, aber infolge der hohen Symmetrie des Moleküls sind mehrere der Orbitale entartet, so daß nur 7 Ionisationsenergien im Spektrum der Valenzelektronen unterscheidbar sind. Drei von diesen Zuständen sind bereits früher anhand UV-angeregter Spektren untersucht worden; sie lassen sich im wesentlichen nicht-bindenden Molekülorbitalen zuordnen.

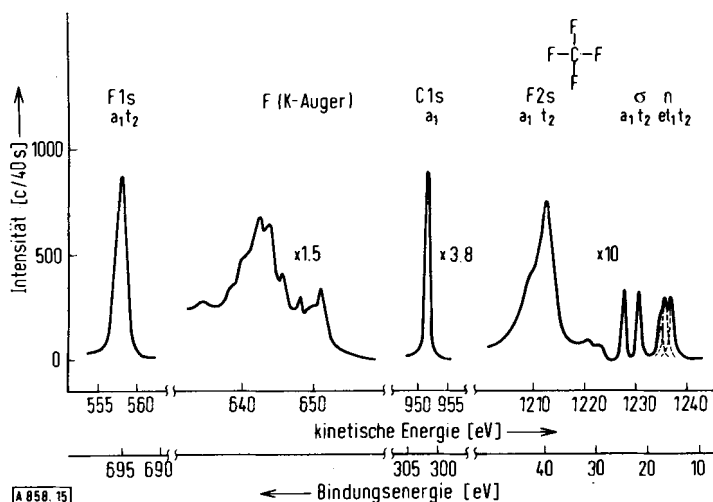


Abb. 15. ESCA-Spektrum von CF_4 . Dieses Spektrum zeigt sowohl die inneren Elektronenniveaus F1s und C1s als auch die Energieniveaus für die Molekülorbitale der Valenzelektronen. Es zeigt außerdem die K-Auger-Elektronen des Fluors.

Für ein tiefergehendes Verständnis der chemischen Bindung ist es notwendig, auch die bindenden Orbitale zu studieren. Diese sind in Abbildung 15 eingetragen. Zur Deutung der MO-Spektren haben wir semiempirische (CNDO) und ab-initio-Berechnungen der Valenzelektronenkonfiguration und des Charakters der Molekülorbitale angewandt. Eine in diesem Zusammenhang besonders nützliche Eigenschaft der röntgen-angeregten Elektronenspektren ist, daß der Querschnitt für Photoemission aus einem gewissen Orbital stark von dessen Symmetrie abhängt.

Eine interessante Linienaufspaltung wird in den Spektren der inneren Elektronen von paramagnetischen Molekülen beobachtet. Diese Aufspaltung zeigt sich in Abbildung 16 für molekularen Sauerstoff. Zur Anregung des Spektrums wurde Luft bis zu einem Druck von 0.1 Torr in das Reaktionsgefäß eingelassen und MgK_α -Strahlung ausgesetzt. Das Spektrum enthält die 1s-Linien des Sauerstoffs und des Stickstoffs der Luft sowie auch das 2p-Spin-Dublett des Argons, das in diesem Fall einen Partialdruck von 10^{-3} Torr hatte. Die 1s-Linie des Sauerstoffs ist in zwei Komponenten aufgespalten, mit einem Abstand von 1.1 eV zwi-

schen den Linien und dem Intensitätsverhältnis 1:2. Die Aufspaltung kann auf folgende Weise erklärt werden: Bei der Photoemission eines Elektrons aus dem 1s-Niveau muß man die Wechselwirkung zwischen einem 1s-Zustand mit dem Spin $\frac{1}{2}$ und dem MO-Zustand ($\pi_g 2p$) des Sauerstoffs, der für dessen paramagnetische Eigenschaften verantwort-

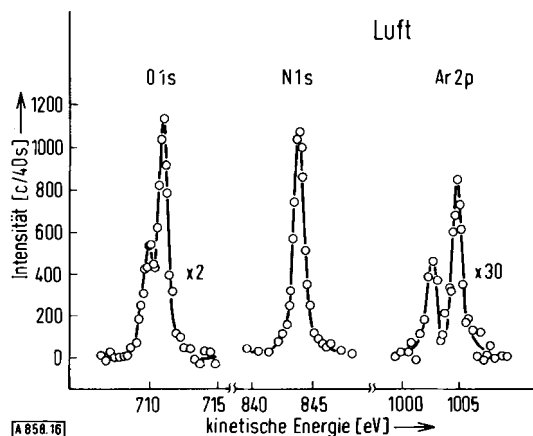


Abb. 16. ESCA-Spektrum von Sauerstoff, Stickstoff und Argon in Luft. Für den Sauerstoff, der paramagnetisch ist, beobachtet man eine Aufspaltung der 1s-Linie in zwei Komponenten.

lich ist, berücksichtigen. Der resultierende Spin der beiden Elektronen mit parallelem Spin in diesem Orbital ist 1. Der Gesamtspin des Moleküls nach der Emission eines 1s-Elektrons wird also $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ betragen, d.h., das Molekül geht in einen Dublett- oder Quartett-Zustand über. Das Intensitätsverhältnis der Linien wird so 2:4, und die berechnete Größe der Energieaufspaltung stimmt mit derjenigen im Elektronenspektrum (Abb. 16) überein.

Diese sogenannte Spin- (oder Austausch-) Aufspaltung verschwindet, wenn der Sauerstoff chemisch an andere Atome in diamagnetischen Molekülen gebunden wird, wie aus den Spektren von O_2 und H_2O (Abb. 17) hervorgeht. Stattdessen erhält man, wie bereits früher diskutiert, eine „che-

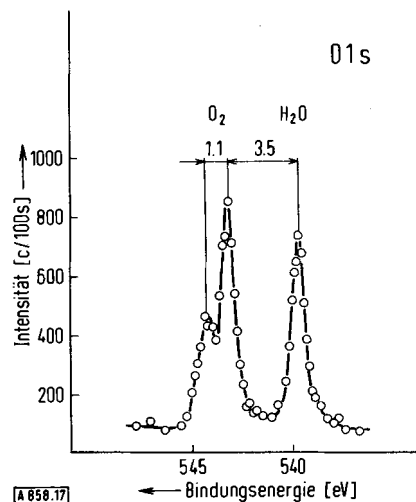


Abb. 17. 1s-Linien des Sauerstoffs in O_2 und in H_2O . Die Linienaufspaltung, die für das paramagnetische Sauerstoffmolekül beobachtet wird, verschwindet, wenn der Sauerstoff im Wasserdampf chemisch gebunden wird; damit geht zugleich eine beträchtliche chemische Verschiebung des 1s-Niveaus einher.

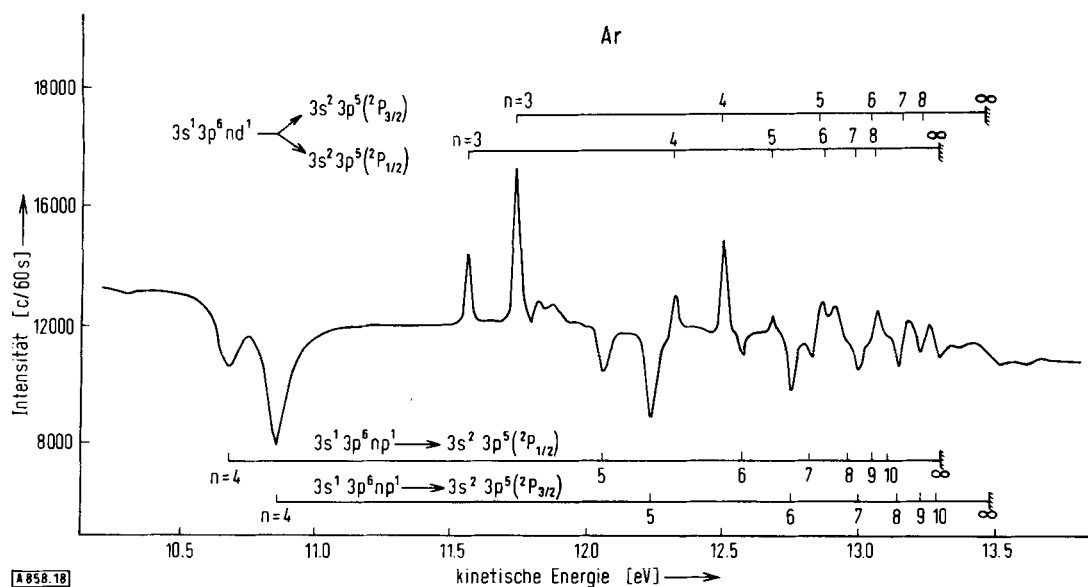


Abb. 18. Autoionisations-Elektronenspektrum von Argon, durch Elektronenstoß angeregt.

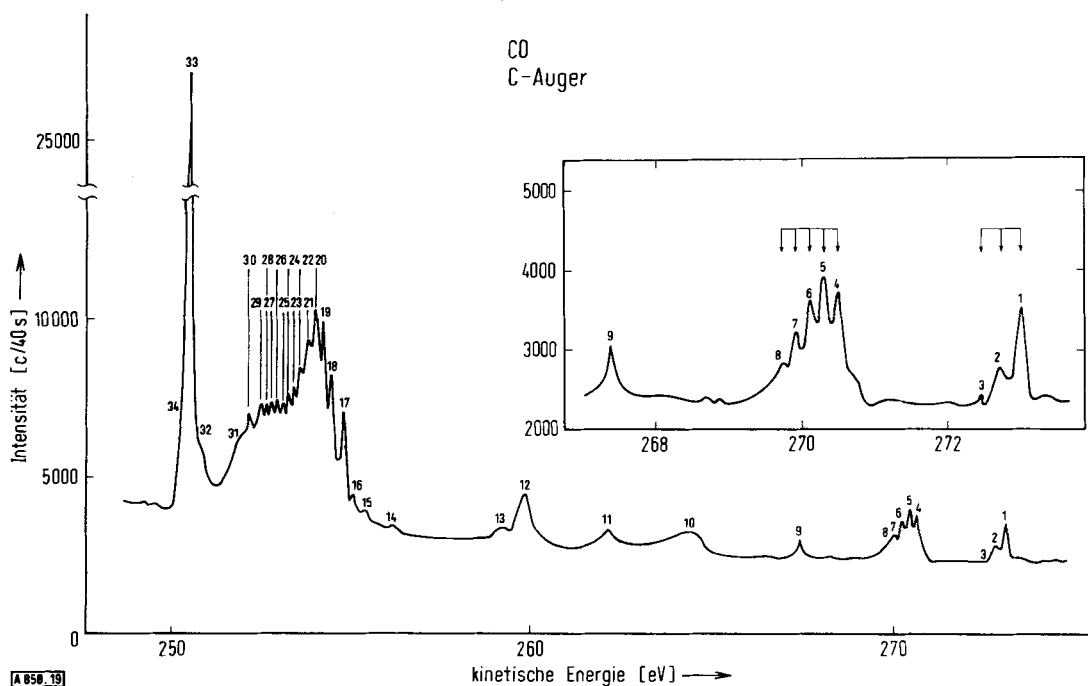


Abb. 19. Auger- und Autoionisations-Elektronenspektrum von CO mit Vibrationsstruktur.

mische Verschiebung“, die in diesem Beispiel 3.5 eV zwischen dem Quartettzustand des molekularen Sauerstoffs und dem im H₂O gebundenen Sauerstoff beträgt.

Die Autoionisations- und Auger-Elektronenspektren (vgl. Abschnitt 2) freier Atome und Moleküle sind bisher relativ wenig untersucht worden. Durch Elektronenstoßanregung haben wir hochaufgelöste Spektren der Edelgase sowie von Molekülen erhalten. Diese Spektren sind sehr linienreich und können teilweise mit Übergängen in UV-Spektren verglichen werden. Das Autoionisationsspektrum des Argons (Abb. 18) enthält mehrere Rydberg-Serien mit einer Serien-
grenze, die der vollständigen Abtrennung eines 3s-Elektrons aus dem Anfangszustand entspricht. Das Auger-Spektrum und das Autoionisationsspektrum von Kohlenstoff im CO-

Molekül werden in Abbildung 19 gezeigt. Der linke Teil des Spektrums ist der Auger-Anteil, der hier eine kräftige Schwingungsstruktur im Gebiet um 253 eV aufweist. Weiter rechts im Spektrum sieht man einige Gruppen von Autoionisationslinien mit deutlich aufgelösten Schwingungskomponenten.

Wir haben den Anwendungsbereich der ESCA-Technik auch auf Festkörper-Untersuchungen erweitert. So ist vor kurzem die Winkelverteilung elastisch gestreuter Elektronen, die durch MgK_α-Strahlung aus verschiedenen Niveaus in einem NaCl-Kristall herausgeschlagen werden, untersucht^[9] und die „escape depth“ für Elektronen, die durch Einwirkung von Röntgen-Strahlung aus einem Metall freigesetzt werden, experimentell bestimmt worden^[10]. Wei-

terhin wurden die Valenzbänder in LiF, BeO, BN und Graphit untersucht und die Meßergebnisse mit röntgenspektroskopischen Daten verglichen^[11]; siehe Abbildung 20.

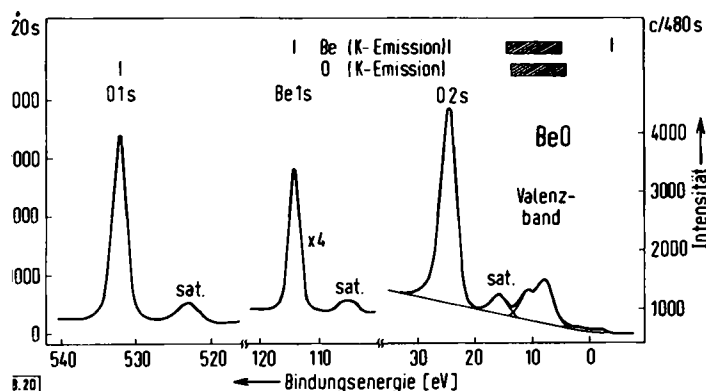


Abb. 20. ESCA-Spektrum von BeO, MgK α -angeregt. Dieses Spektrum bildet sowohl die inneren Elektronenniveaus als auch die Valenzbänder des Oxids ab. Einen Vergleich mit Röntgen-Emissionsdaten findet man im oberen Teil der Abbildung.

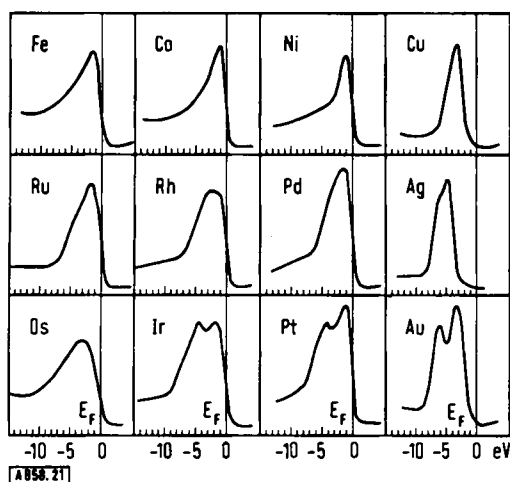


Abb. 21. Bandenspektren von Übergangsmetallen der ersten, zweiten und dritten Serie.

Wir haben auch die Valenzbänder in Übergangsmetallen und anderen Festkörpern studiert^[11,12]. Abbildung 21 zeigt Elektronenspektren aus den Valenzbändern von zwölf Übergangsmetallen. Nach gewissen Korrekturen vermitteln diese ESCA-Spektren eine sehr gute Beschreibung der Energieverteilung in den Bändern.

Es ist mir eine Freude, Herrn Professor Kai Siegbahn und allen übrigen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe in Uppsala für die gemeinsame Arbeit zu danken, die zu den hier zusammengestellten Ergebnissen geführt hat. Schließlich möchte ich auch Herrn Dr. Gunnar Söderström, Karlstad, und Herrn Dipl.-Phys. Klaus Thimm, Bonn, für ihre wertvolle Hilfe bei der Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche danken.

Eingegangen am 28. Oktober 1970 [A 858]

- [1] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren u. B. Lindberg: „ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy“, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 20 (1967).
- [2] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne u. Y. Baer: ESCA Applied to Free Molecules. North-Holland, Amsterdam 1969.
- [3] U. Gelius, P. F. Hedén, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 2, 70 (1970).
- [4] B. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 286 (1970).
- [5] G. Axelsson, K. Hamrin, A. Fahlman, C. Nordling u. B. J. Lindberg, Spectrochim. Acta 23, 2015 (1967).
- [6] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman u. C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids 30, 1835 (1969).
- [7] K. Hamrin, C. Nordling u. L. Kihlberg, Ann. Acad. Reg. Sci. Upsaliensis 14 (1970).
- [8] C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olson, H. Siegbahn, C. Nordling u. K. Siegbahn, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1904 (1971).
- [9] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn u. E. Olson, Physica Scripta 1, 272 (1970).
- [10] Y. Baer, P. F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson u. C. Nordling, Solid State Commun. 8, 1479 (1970).
- [11] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 277 (1970).
- [12] Y. Baer, P. F. Hedén, M. Klasson, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 55 (1970).

ZUSCHRIFTEN

Synthese neuer Diazepinone^[**]

Von Camille-Georges Wermuth und Jean-Jacques Koenig^[*]

Bei Untersuchungen über pharmakologisch aktive Diazaheterocyklen^[1,2] fanden wir eine einfache Synthese der Tetrahydro-diazepinone (1) durch Einwirkung von Hydrazin auf δ -Ketosäuren.

[*] Prof. Dr. C. G. Wermuth und Dr. J. J. Koenig
Laboratoire de Chimie Organique – U. E. R. de Sciences Pharmaceutiques
3, Rue de l'Argonne
F-67 Strasbourg (Frankreich)

[**] Die Diazepinone (1) könnten auch als 5,6-Dihydro-4H-1,2-diazepin-3(2H)-one, als 7-Oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,2-diazepin oder als 1,2-Diaza-7-cyclohepten-3-one bezeichnet werden.

Unseres Wissens sind diese 5,6-Dihydro-4H-1,2-diazepin-7(1H)-one bis jetzt nicht synthetisiert worden. Bekannt sind je ein Beispiel eines Hexahydro-^[3] und eines Dihydro-Derivates^[4] sowie einige Analoga aus der Reihe der Benzodiazepine^[5].

Die Cyclisierung ist allgemein anwendbar (siehe Tabelle), doch müssen die freien δ -Ketosäuren und nicht die Ester eingesetzt werden. Die Reaktion von unsubstituiertem Hydrazin mit δ -Ketosäuren, die als R¹ und R² aliphatische Reste enthalten, führt zu einem untrennbaren Gemisch.

Die Cyclisierung der 4-Phenyl-5-oxo-hexansäure (2) mit Methylhydrazin ergibt erwartungsgemäß das Diazepinon (1c); als Nebenprodukt bildet sich das isomere 3,4-Dihydro-5-phenyl-6-methyl-1-methylamino-2-pyridon (3)