

Abschätzung der Spirowechselwirkung (Spirokonjugation) in Tetravinylsilan⁽¹⁾

Von Ulrich Weidner und Armin Schweig^[*]

Der Begriff „Spirokonjugation“⁽²⁾ beschreibt die Wechselwirkung zweier zueinander senkrechter π -Systeme, die durch ein tetraedrisches Atom getrennt sind. Ein solches System liegt in Tetravinylsilan (1) vor⁽³⁾. Durch Vergleich der Photoelektronen(PE)-Spektren von (1) und von Dimethyldivinylsilan (2)⁽⁴⁾ konnten wir jetzt die Spirowechselwirkung in (1) nachweisen und ihre Größe abschätzen.

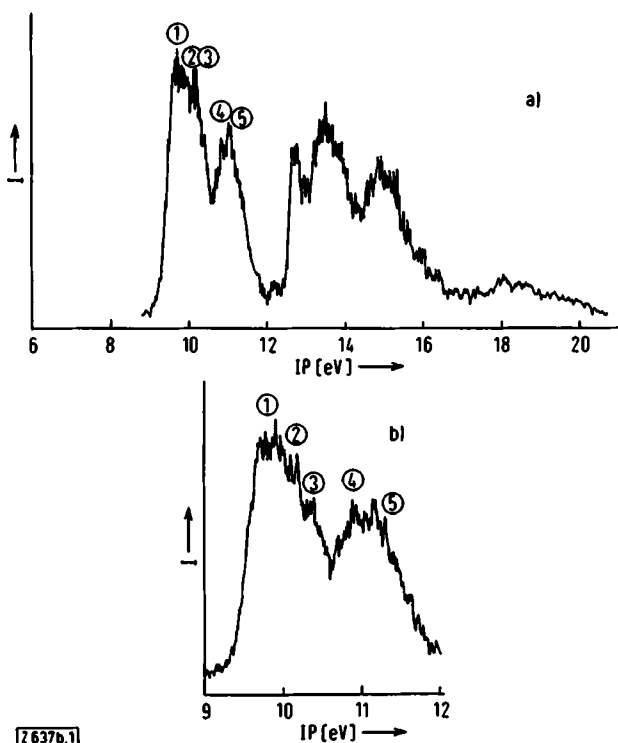


Abb. 1. Photoelektronenspektrum (a) von Tetravinylsilan (1). Das Spektrum (b) zeigt die beiden ersten Signale in gedehntem Maßstab.

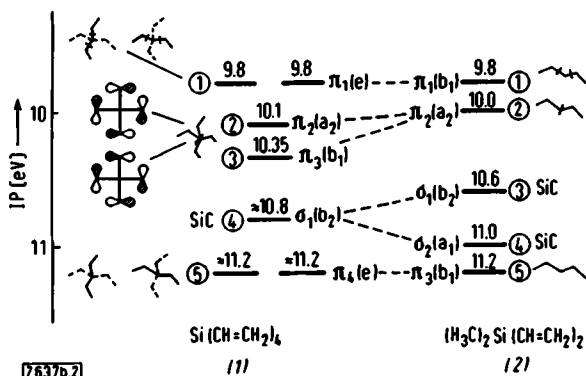


Abb. 2. Vergleich der MO- und Termschemata von Tetravinylsilan (1) (D_{2d} -Symmetrie) und Dimethyldivinylsilan (2) (C_{2v} -Symmetrie). Die spiroantibindenden und spirobindenden Wechselwirkungen in den MOs $\pi_2(a_2)$ und $\pi_3(b_1)$ von (1) sind anhand der mit Blick entlang der S_4 -Achse gezeichneten $2p_x$ -AOs an den vier dem Si-Atom benachbarten C-Atomen veranschaulicht.

Abbildung 1a zeigt das PE-Spektrum⁽⁵⁾ von (1), Abbildung 1b die beiden ersten Signale dieses Spektrums in gedehntem Maßstab. Das Verhältnis der korrigierten⁽⁶⁾ Intensitäten der beiden ersten Signale beträgt 4:3. Das entsprechende Verhältnis bei (2) wird mit 2:3 gemessen⁽⁴⁾. Diese Intensitätsverhältnisse können wir leicht anhand von Abbildung 2 verstehen, welche demonstriert, wie sich Term- und MO-Schemata von (1) aus denjenigen von (2)⁽⁴⁾ ableiten lassen. Den Si—C-antibindenden und -bindenden MOs $\pi_1(b_1)$ bzw. $\pi_3(b_1)$ in (2) entsprechen die entarteten MOs $\pi_1(e)$ bzw. $\pi_4(e)$ in (1). Statt der antisymmetrischen und symmetrischen Si—C-Kombination $\sigma_1(b_2)$ und $\sigma_2(a_1)$ in (2) verbleibt das eine Si—C-MO $\sigma_1(b_2)$ in (1). Das für (2) eindeutig nachgewiesene $\pi_2(a_2)$ -MO spaltet unter Spirowechselwirkung in die beiden spiroantibindenden und spirobindenden MOs $\pi_2(a_2)$ bzw. $\pi_3(b_1)$ in (1) auf. Besonderes Interesse kommt der Größe dieser Aufspaltung zu. Aus Strukturierung und Breite des ersten Signals in Abbildung 1b schätzen wir einen Wert von 0.2 bis 0.3 eV für die Spiroaufspaltung in (1) ab. Unseres Wissens ist dies die erste PE-spektroskopisch gemessene Spiroaufspaltung, insbesondere ist es der erste Nachweis von Spirokonjugation sowohl an einer Nicht-Spiroverbindung als auch an einem Organosilicium-System.

Eingegangen am 21. Februar 1972 [Z 637b]

[1] 9. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung von Berechnungen. – 8. Mitteilung: [4].

[2] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967); R. Bosche, A. S. Dreiding u. E. Heilbronner, *ibid.* 92, 123 (1970); A. Tajiri u. T. Nakajima, Tetrahedron 27, 6089 (1971); M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6194 (1971).

[3] Per definitionem (IUPAC: Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. A. Butterworths, London 1966) bestehen Spiroverbindungen aus zwei Ringen mit einem gemeinsamen Atom (Spiroatom). Nach dieser Definition ist (1) keine Spiroverbindung. (1) besitzt aber zwei zueinander senkrechte π -Systeme, die durch ein tetraedrisches Atom getrennt sind. Damit erfüllt (1) definitionsgemäß (vgl. [2]) die Voraussetzung zur Spirokonjugation.

[4] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 550 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 6 (1972).

[5] Die He I (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS 16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[6] O. Klemperer: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.

Die Photoelektron-Spektren der benzenoiden Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ ⁽¹⁾

Von Franz Brogli und Edgar Heilbronner^[*]

Während die π -Orbitalenergien insbesondere der kondensierten benzenoiden Kohlenwasserstoffe seit den grundlegenden Arbeiten von Erich Hückel in den dreißiger Jahren immer wieder berechnet worden sind, fehlte bis heute eine experimentelle Verifikation der so für größere Systeme (über 14 C-Atome) erhaltenen Werte. Der Grund liegt darin, daß sich hochaufgelöste Photoelektronen-Spektren solcher Verbindungen wegen des geringen Dampfdrucks nicht mit Spektrometern üblicher Bauart aufnehmen ließen. Neuere Entwicklungen ermöglichen es, auch extrem schwerflüch-

[*] Dipl.-Chem. U. Weidner und Prof. Dr. A. Schweig
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

[*] Dipl.-Chem. F. Brogli und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

tige Verbindungen photoelektronen-spektroskopisch zu untersuchen.

In der vorangehenden Arbeit dieser Reihe⁽¹⁾ wurde anhand ungesättigter, benzenoider und nicht-benzenoider Kohlenwasserstoffe gezeigt, daß sich die π -Orbitalenergien $\epsilon_j(\pi) = -I_{v,j}$, die man entsprechend dem *Koopmans*-Theorem aus den vertikalen Ionisationspotentialen $I_{v,j}$ erhält, durch ein einfaches HMO-Modell parametrisieren lassen, wenn man die Bindungslokalisierung erster Ordnung⁽²⁾ durch ein Störungsverfahren⁽³⁾ berücksichtigt. Die betreffende Regressionsfunktion lautet:

$$I'_{v,j} = -(\alpha + \beta x_j) + b \sum_{\mu\nu} (p_{\mu\nu}^+ - p_{\mu\nu}) (p_0 - p_{\mu\nu}) \quad (1)$$

Es bedeuten:

a) $\alpha + \beta x_j = \epsilon_j^{\text{HMO}}$, die Orbitalenergie des π -Orbitals ψ_j in der üblichen *Hückel*-Näherung;

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$: Tetracen (TE), 1,2-Benzanthracen (BA), 3,4-Benzphenanthren (BP), Chrysen (CH) und Triphenylen (TR).

Die PE-Spektren wurden auf einem PS-16-Spektrometer (Perkin-Elmer, Beaconsfield, England) aufgenommen, dessen Spezifikationen den von *Turner*⁽⁴⁾ angegebenen entsprechen. In Tabelle 1 sind die vertikalen π -Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ und ihre Zuordnung zu den entsprechenden π -Orbitalen (vgl. ⁽⁵⁾) angegeben, sowie die nach (1) berechneten Werte $I'_{v,j}$. Die erzielte enge Korrelation zwischen $I_{v,j}$ und $I'_{v,j}$ ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Restvarianz der in Abbildung 1 dargestellten Regression beträgt $V(I'_{v,j}) = 0.00483 \text{ eV}^2$, bei $\phi = 22$ Freiheitsgraden. Für ein einfaches HMO-Modell, welches die Bindungslokalisierung nicht berücksichtigt (alle $\beta_{\mu\nu} = \beta$), findet man analog $V(I_{v,j}^{\text{HMO}}) = 0.01128 \text{ eV}^2$ ($\phi = 23$). Das Varianzverhältnis $F = 0.01128/0.00483 = 2.36$ ist größer als der den Freiheitsgraden $\phi_1 = 23$ und $\phi_2 = 22$ entsprechende Schwellenwert $F = 2.03$ für 95% Sicherheit. Dies bedeutet, daß die

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale der fünf isomeren, benzenoiden Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. $I_{v,j}(\pi)$ = gemessene vertikale Ionisationspotentiale in eV; $I'_{v,j}$ = berechnet nach (1) mit $-\alpha = 5.782 \text{ eV}$, $-\beta = 3.199 \text{ eV}$, $b = 5.106 \text{ eV}$. Die Bezeichnung der Orbitale ψ_j bezieht sich jeweils auf folgende Symmetriegruppe: TE: D_{2h} ; BA: C_1 ; BP: C_{2v} ; CH: C_{2h} ; TR: D_{3h} (vgl. [5]). Werte in Klammern beziehen sich auf Schultern und sind deshalb nur auf eine Dezimale genau angegeben.

PE-Bande	ψ_j	TE		ψ_j	BA		ψ_j	BP		ψ_j	CH		ψ_j	TR	
		$I_{v,j}$	$I'_{v,j}$		$I_{v,j}$	$I'_{v,j}$		$I_{v,j}$	$I'_{v,j}$		$I_{v,j}$	$I'_{v,j}$		$I_{v,j}$	$I'_{v,j}$
1	a_u	7.01	6.88	a''	7.42	7.40	b_1	7.62	7.71	a_u	7.61	7.60	e''	7.86	7.98
2	b_{1g}	8.41	8.34	a''	8.03	8.14	a_2	8.00	8.00	a_u	8.10	8.19	a_1'	8.63	8.68
3	b_{3u}	(8.6)	8.59	a''	8.82	8.78	a_2	8.96	8.93	b_g	8.68	8.64	e''	9.66	9.67
4	a_u	9.56	9.53	a''	9.34	9.29	b_1	(9.1)	9.05	b_g	9.44	9.41	a_2'	10.05	9.93
5	b_{2g}	(9.7)	9.78	a''	9.90	9.87	b_1	9.95	10.04	a_u	9.73	9.69			
6	b_{1g}	10.25	10.31	a''	10.40	10.38	a_2	10.26	10.25	b_g	10.52	10.58			

b) $p_{\mu\nu}$, die Bindungsordnung zwischen gebundenen Zentren μ, ν des neutralen Kohlenwasserstoffs M;

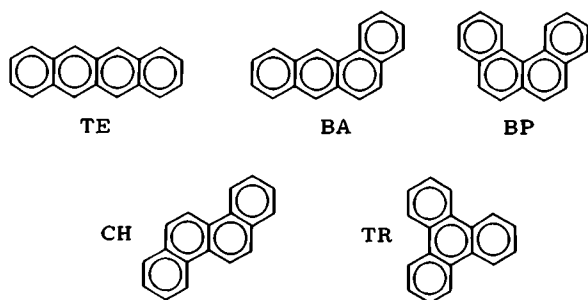
c) $p_{\mu\nu}^+ = p_{\mu\nu} - c_{\mu}c_{\nu}$, die entsprechende Bindungsordnung im Radikalkation $M^+(\psi_j^{-1})$, d. h. M^+ in der Konfiguration, in der ψ_j nur einfach besetzt ist;

d) $p_0 = 2/3$, die Standardbindungsordnung im Benzol;

e) b , ein Faktor, der von den Kraftkonstanten der π - und σ -Bindungen, sowie von der Ableitung $d\beta/dR$ des Resonanzintegrals β nach der Länge R der π -Bindung abhängt.

Die Summation ist über alle Bindungen durchzuführen.

Einen eindrücklichen Test der Güte der über die Funktion (1) berechneten Ionisationspotentiale $I'_{v,j}$ liefert die photoelektronen-spektroskopische Untersuchung der fünf isomeren benzenoiden Kohlenwasserstoffe der Bruttoformel



Regression (1) eine signifikant bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert, als jene, die sich auf die Orbital-

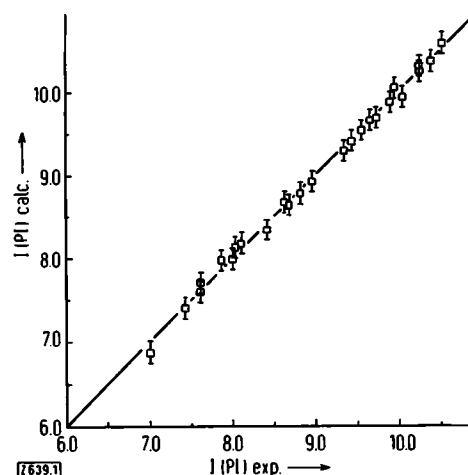


Abb. 1. Korrelation zwischen den nach (1) berechneten ($I'_{v,j} \equiv I(\text{PI}) \text{ calc.}$) und den experimentellen ($I_{v,j} \equiv I(\text{PI}) \text{ exp.}$) vertikalen Ionisationspotentiale. Die eingezeichneten Vertrauensgrenzen beziehen sich auf 90% Sicherheit.

energien ϵ_j^{HMO} stützt, welche man anhand eines ungestörten HMO-Modells berechnet.

Es ist allerdings zu beachten, daß die durch den Störungs-term in (1) bewirkte Verbesserung der Korrelation, d. h. die signifikante Reduktion der Restvarianz, im hier beschriebenen Fall geringer ist als für die in der vorhergehenden Arbeit untersuchten kleineren π -Systeme^[1]. Dies war zu erwarten, da mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems die durch die Wegnahme eines Elektrons bedingten Störungen der π -Bindungslängen kleiner werden.

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Regression stützt die Annahme, daß in den PE-Spektren der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ die ersten sechs Banden (vier Banden bei TR) π -Orbitalen zugeordnet werden müssen. Diese Zuordnung ist auch mit den Bandenformen und Intensitätsverhältnis-

sen im Einklang, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Eingegangen am 6. März 1972 [Z 639]

[1] 36. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. – 35. Mitteilung: F. Brogli u. E. Heilbronner, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

[2] G. Binsch, E. Heilbronner u. J. N. Murrell, Mol. Phys. 11, 305 (1966); G. Binsch u. E. Heilbronner in A. Rich u. N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology. Freeman, San Francisco 1968, S. 815.

[3] H. Götz u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 44, 1365 (1961).

[4] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. A 307, 15 (1968).

[5] A. Streitwieser Jr. u. J. I. Brauman: Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations. Pergamon Press, Oxford 1965, Bd. I.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Energiekopplung und Elektronentransport

Von Britton Chance^[*]

In den letzten Jahren konnte durch Titrations der Redoxpotentiale der Redoxsysteme der Atmungskette (Flavoproteine, Ubichinone, Cytochrome) ein neues Ordnungskonzept der Atmungskettenkomponenten erkannt werden. Man unterscheidet demnach vier Gruppen von Redoxsystemen mit annähernd gleichem und fixiertem Potential:

1. Flavoproteine und Eisen-Schwefel-Proteine im Bereich von -300 mV,
2. Flavoproteine, Eisen-Schwefel-Proteine, Ubichinone und Cytochrom b_L im Bereich von 0 mV,
3. die Cytochrome c_1 , c und a sowie Kupfer- und Eisen-Schwefel-Proteine im Bereich von $+240$ mV,
4. Sauerstoff im Bereich von $+840$ mV.

Zwischen diesen Gruppen werden Elektronen von Elektronentransportkomponenten mit alternierendem Redoxpotential übertragen. Sie passen ihre Potentiale an die der Acceptor- oder Donorgruppe der potential-fixierten Redoxsysteme an, die als Redoxpuffer fungieren; der Energieverlust ist minimal^[1]. Man nennt die Übertragungssysteme Energietransducerkomponenten. Während die Natur der Transducerkomponente zwischen der ersten und zweiten Gruppe unklar ist, konnte Cytochrom b_L als Transducerkomponente zwischen der zweiten und dritten Gruppe sowie Cytochrom a_{3T} als Verbindungsglied zwischen der dritten Gruppe und dem Sauerstoff spektrophotometrisch, durch Redoxpotentialtitrationen sowie kinetisch identifiziert werden.

Dieses Ordnungskonzept wurde durch Analyse der kinetischen Modelle durch Computersimulation sowie Optimierung von kinetischen Konstanten an passende Mechanismen unterbaut. Insbesondere gelang es, die Cytochrome a und a_{3T} durch Messung der Reaktionskinetik mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen (in Gegenwart von

Äthylenglykol bis zu -30°C) zu differenzieren^[2]. In diesen Experimenten wurde die Reaktion des Atmungssystems intakter Mitochondrien mit Sauerstoff durch einen Laserblitz zur Zerlegung einer vorgegebenen kohlenmonoxid-gesättigten Präparation gestartet. Es gelang, die Initialreaktion von Cytochrom a_3 mit Sauerstoff durch das übliche Verschwinden der Absorption bei 444 nm und darüber hinaus durch ein bisher nicht beobachtetes Verschwinden der Absorption bei 600 nm zugleich mit dem Erscheinen einer kleinen, signifikanten Absorptionsbande bei 428 nm direkt zu messen^[3]. Dabei wurde eine außerordentlich rasch entstehende neue Zwischenverbindung von Sauerstoff und Cytochrom a_3 identifiziert, deren spektrale Eigenschaften auf die Anwesenheit einer oxygenierten Cytochrom- a_3 -(Fe^{2+})-Verbindung hinweisen. Die Untersuchung der Reaktionskinetik bei Zimmertemperatur, Redox-titrations sowie eine Computeranalyse der Reaktionskinetik ergaben, daß diese Verbindung von Cytochrom a_3 mit hohem Potential ein Potential einnehmen kann, das negativer als das Redoxpotential von Cytochrom a ist. Unter diesen Bedingungen werden Elektronen zwischen Cytochrom a und Cytochrom ($a_3^{2+} \cdot \text{O}_2$) ausgetauscht. In Analogie zum Verhalten von Hämoglobin ist zu vermuten, daß mit der Änderung des Redoxpotentials der Komponenten sowie der spektralen Eigenschaften drastische Änderungen der Konformation im Häm-in-be-reich zu erwarten sind.

[Kolloquium im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am 22. Februar 1972 in Dortmund] [VB 337]

[1] D. F. Wilson u. P. L. Dutton, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 59 (1970); Arch. Biochem. Biophys. 136, 583 (1970); B. Chance, D. F. Wilson, P. L. Dutton u. M. Erecinska, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 66, 1175 (1970); D. F. Wilson u. P. L. Dutton in T. E. King u. M. Klingenberg: Electron and Coupled Energy Transfer in Biological Systems. Dekker, New York 1971, Bd. 1, S. 221; D. F. Wilson, P. L. Dutton, M. Erecinska, J. G. Lindsay u. N. Sato, Accounts Chem. Res., im Druck; T. Ohnishi, D. F. Wilson, T. Asakura u. B. Chance, Biochem. Biophys. Res. Commun. 46, 1631 (1972); M. Erecinska, B. Chance u. D. F. Wilson, FEBS-Lett. 16, 284 (1971); M. Erecinska, D. F. Wilson, Y. Mukai u. B. Chance, Biochem. Biophys. Res. Commun. 41, 386 (1970); P. L. Dutton, D. F. Wilson u. C. P. Lee, Biochemistry 9, 5077 (1970); B. Chance, FEBS-Lett., im Druck; D. DeVault, Biochim. Biophys. Acta 225, 193 (1971).

[2] B. Chance u. M. Erecinska, Fed. Proc. 31, 416 (1971), Abstr. 1113; M. Erecinska u. B. Chance, Arch. Biochem. Biophys., im Druck.

[3] D. F. Wilson, J. G. Lindsay u. J. Brocklehurst, Biochim. Biophys. Acta, im Druck.

[*] Prof. Dr. B. Chance
Johnson Research Foundation, University of Pennsylvania,
Medical School
Philadelphia, Pennsylvania (USA)