

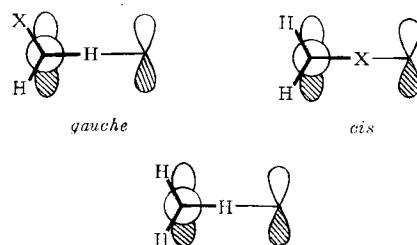
- [90] R. M. Humphray, B. A. Sedda u. R. E. Meyer, Int. J. Radiat. Biol. 18, 61 (1970).
- [91] J. J. Roberts, A. R. Crathorn u. T. P. Brent, Nature 218, 970 (1968).
- [92] J. A. Belli u. M. Shelton, Science 165, 490 (1969).
- [93] R. B. Painter u. J. E. Cleaver, Nature 216, 369 (1967).
- [94] M. Horikawa, O. Nikaido u. T. Sigakawa, Nature 218, 489 (1968).
- [95] M. Fox, S. R. Ayad u. B. W. Fox, Int. J. Radiat. Biol. 18, 101 (1970).
- [96] J. B. Little, Nature 224, 804 (1969).
- [97] R. B. Painter, J. S. Umber u. R. B. Young, Radiat. Res. 44, 133 (1970).
- [97a] S. N. Buhl, R. B. Setlow u. J. D. Regan, Int. J. Radiat. Biol. 22, 417 (1972).
- [97b] S. Bacchetti, A. van der Plas u. G. Valdhuisen, Biochem. Biophys. Res. Commun. 48, 662 (1972).
- [98] T. Lindahl, Eur. J. Biochem. 18, 407 (1971).
- [99] J. E. Cleaver, Nature 218, 652 (1968).
- [100] J. E. Cleaver, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 63, 428 (1969).
- [101] J. E. Cleaver, Int. J. Radiat. Biol. 18, 557 (1970).
- [102] R. B. Setlow, J. D. Regan, J. German u. W. L. Carrier, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 64, 1035 (1969).
- [103] J. D. Regan, R. B. Setlow u. R. D. Ley, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 708 (1971).
- [104] P. J. Goldmark u. S. Linn, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 67, 434 (1970).
- [105] E. Cassuto, T. Lash, K. S. Sripakash u. C. M. Radding, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 1639 (1971).
- [106] M. Monk, M. Peacey u. J. D. Gross, J. Mol. Biol. 58, 623 (1971).
- [107] J. D. Gross, J. Grunstein u. E. M. Witkin, J. Mol. Biol. 58, 631 (1971).
- [108] P. K. Cooper u. P. C. Hanawalt, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 1156 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Halbquantitativer Beweis der Hyperkonjugation^[1]

Von Hartmut Schmidt und Armin Schweig^[2]

In den letzten Jahren ist die Hyperkonjugation^[2] wieder stark in den Blickpunkt chemischer Forschung gerückt^[3]. Wir beschreiben, ausgehend von den Photoelektronenspektren (PE)-Spektren der Allylhalogenide, erstmals einen halbquantitativen Beweis der Hyperkonjugation.



Die Allylhalogenide $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) liegen als *gauche*- und *cis*-Konformere vor^[4]. Aufgrund unterschiedlicher Population der beiden Isomere kann jedoch nur die *gauche*-Form in den PE-Spektren beobachtet werden^[4, d, e].

Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren der Allylhalogenide, Abbildung 2 das daraus und aus dem PE-Spektrum von Propen^[3c] abgeleitete Korrelationsdiagramm. π_1 ist das oberste besetzte π -MO (antibindende Kombination von Vinyl- π -MO und einer π -Kombination der CH_2X -Bindungen). σ_1 koppelt den Vinyl-Teil mit dem Substituenten CH_2X . σ_2 und σ_3 sind vorwiegend in CH_2X lokalisiert, wobei σ_3 das C—X-bindende MO ist. n_1 und n_2 sind die MOs der einsamen Elektronenpaare der Halogenatome; sie sind durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten^[5].

Wir betrachten nun die π_1 -MOs. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Vinyl- π -MO und dem Substituenten CH_2X können modellmäßig durch den hyper-

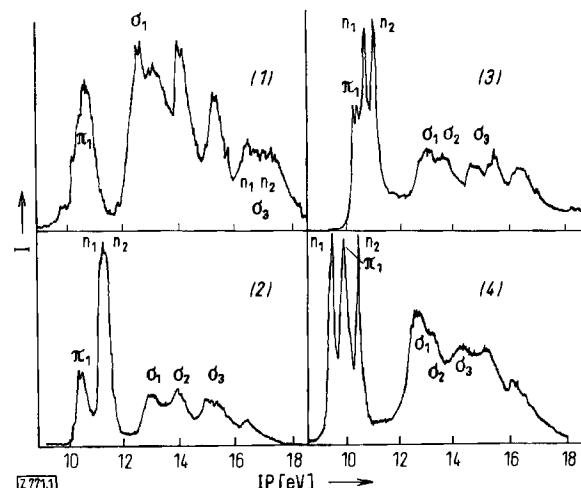


Abb. 1. Photoelektronenspektren von Allylfluorid (1), Allylchlorid (2), Allylbromid (3) und Allyliodid (4).

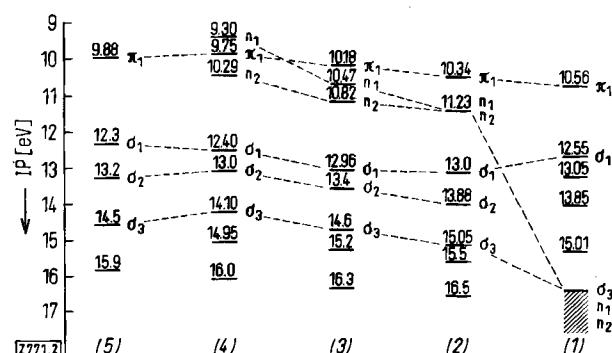


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs von Propen (5) sowie der Allylhalogenide (1) bis (4). Die Zahlen über den Niveaus bedeuten vertikale Ionisierungspotentiale.

konjugativen Effekt der C—X- und C—H-Bindungen (in der *cis*-Konformation nur der C—H-Bindungen) und durch den induktiven Effekt der Halogenatome beschrie-

[*] Prof. Dr. A. Schweig und cand. rer. nat. H. Schmidt
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

ben werden. Der hyperkonjugative Effekt destabilisiert π_1 (antibindende π -CH₂X-Kombination), der induktive Effekt stabilisiert π_1 (F, Cl, Br, J sind elektronegativer als H). Unsere experimentellen Ergebnisse (Abb. 1 und 2) zeigen, daß π_1 in Allylchlorid (2), -bromid (3) und -jodid (4) relativ zum Vinyl- π -MO (wir wählen als ungestörtes Vinyl- π -MO das $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens, Energie = -10.51 eV^[6]) destabilisiert (hyperkonjugative Wechselwirkung überwiegt) und nur in Allylfluorid (1) stabilisiert (der besonders hohe induktive Effekt des Fluoratoms überwiegt) ist. Die beiden Wechselwirkungen lassen sich bei Allyl-Verbindungen nicht trennen. Der induktive Effekt der Halogenatome kann aber an dem $\pi(a_2)$ -MO^[7] der entsprechenden Phenylhalogenide Ph-X (F = -0.58, Cl = -0.45, Br = -0.43, J = -0.18 eV^[6]) für sich abgeschätzt werden. Subtrahiert man diese induktiven Effekte von den gemessenen Gesamtverschiebungen der π_1 -MOs in den Allyl-Verbindungen CH₂=CH-CH₂-X (F = -0.05, Cl = 0.17, Br = 0.33, J = 0.76 eV), so bleiben die reinen hyperkonjugativen Effekte der CH₂X-Substituenten (F = 0.53, Cl = 0.62, Br = 0.76, J = 0.94 eV) übrig.

In den Allylhalogeniden (*gauche*-Konformation) wirkt Hyperkonjugation zwischen dem Äthylens- π -MO einerseits und einer C—X- sowie einer C—H-Bindung (beide in *gauche*-Stellung) andererseits. Der hyperkonjugative Effekt des CH₃-Substituenten auf π_1 in Propen (5), das nur in einer Konformation^[8] vorliegt, beträgt 0.63 eV^[3c]. Der hyperkonjugativen Wirkung einer C—H-Bindung in *gauche*-Stellung können wir so 0.31 eV zuschreiben. Subtrahiert man diesen C—H-Anteil von den bereits bestimmten hyperkonjugativen Wirkungen der CH₂X-Substituenten, so erhält man schließlich die hyperkonjugativen Effekte δE der C—X-Bindungen (F = 0.22, Cl = 0.31, Br = 0.45, J = 0.63 eV)^[9].

Ist Hyperkonjugation eine Konjugation, die nach gleichen Bindungsmodellen wie z. B. π -Konjugation beschrieben werden kann, so müssen wir bei Anwendung einfacher störungstheoretischer Regeln erwarten, daß δE indirekt proportional der Energiedifferenz ΔE zwischen den in Wechselwirkung tretenden MOs (Basis-MOs) ist. Als Basis-MOs wählen wir neben dem $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens die $\sigma(a_1)$ -MOs (C—X-MOs) der Methylhalogenide CH₃X (Energien: F = -16.2^[10], Cl = -14.4, Br = -13.5, J = -12.5 eV^[6]).

δE gegen $1/\Delta E$ ergibt eine Gerade, die exakt – wie es sein muß – durch den Ursprung geht (Abb. 3). Unter Annahme

vergleichbarer Wechselwirkungsintegrale aller C—X-Bindungen mit dem $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens^[11] bedeutet dieses Ergebnis eine konsistente Bestätigung der Hyperkonjugation als Konjugationsmechanismus, der nach gleichem Modell wie die π -Konjugation beschrieben werden kann, und außerdem einen unabhängigen Beweis für die Existenz der Hyperkonjugation. Aus Abbildung 3 können wir ferner für die Reihenfolge hyperkonjugativer Wirksamkeit entnehmen: C—F < C—Cl ≈ C—H < C—Br < C—J.

Ein eingegangen am 17. November 1972 [Z 771]

[1] 18. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 17. Mitteilung: M. T. Reetz, R. W. Hoffmann, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 85, 45 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 81 (1973).

[2] M. J. S. Dewar: Hyperconjugation. Ronald Press, New York 1962.

[3] Vgl.: a) T. G. Taylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5715 (1971); b) U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972); c) J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972); d) W. Schäfer u. A. Schweig, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 824; e) R. D. Bach u. P. A. Scherr, J. Amer. Chem. Soc. 94, 220 (1972); f) L. Radom, J. A. Pople u. P. von R. Schleyer, ibid. 94, 5935 (1972); g) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre u. L. Salem, ibid. 94, 6221 (1972) sowie zit. Lit.

[4] a) H. J. M. Bowen, A. Gilchrist u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 51, 1341 (1955); b) E. Hirota, J. Chem. Phys. 42, 2071 (1965); c) J. Mol. Spectrosc. 35, 9 (1970); d) R. E. Rondeau u. L. A. Harrah, ibid. 21, 332 (1966); e) C. Sourisseau u. B. Pasquier, J. Mol. Struct. 12, 1 (1972).

[5] Die Aufspaltung bei Allyljodid (4) (0.98 eV) ist ungewöhnlich groß.

[6] D. W. Turner, C. Baker, A. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photo-electron Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York 1970.

[7] B. Narayan u. J. N. Murrell, Mol. Phys. 19, 169 (1970); W. Schäfer u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1972, 5205.

[8] D. R. Lide u. D. E. Mann, J. Chem. Phys. 27, 868 (1957); D. R. Lide u. D. Christensen, ibid. 35, 1374 (1961).

[9] Zur C—X-Hyperkonjugation in Radikalen vgl.: A. R. Lyons u. M. C. R. Symons, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7330 (1971); D. J. Edge u. J. K. Kochi, Tetrahedron Lett. 1972, 2427; T. Kavamura, D. J. Edge u. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1752 (1972).

[10] C. R. Brundle u. M. B. Robin, J. Chem. Phys. 53, 2196 (1970).

[11] Die in Abb. 3 erhaltene Gerade bestätigt, daß keine groben Abweichungen von dieser Annahme vorkommen können.

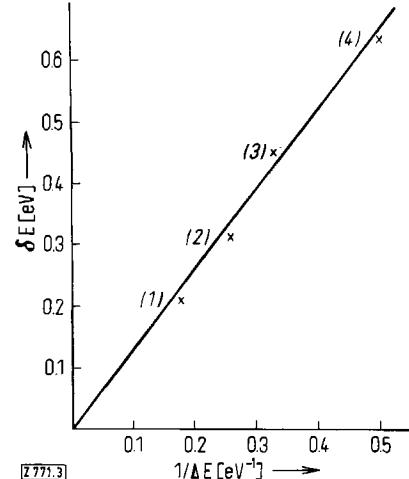


Abb. 3. Darstellung von δE gegen $1/\Delta E$.

Energieübertragung zwischen gleichen Molekülen: Ein direkter chemischer Beweis^{**}

Von Peter Lechtken und Nicholas J. Turro^[*]

Die Energiewanderung in reiner, fester Phase ist ein wohlbekanntes Phänomen^[11]. Für die Übertragung von Singulett-Energie zwischen gleichen Molekülen in Lösung bei Raumtemperatur gibt es zwar Hinweise aus Untersuchungen über Fluoreszenz-Depolarisierung^[21], jedoch noch keinen eindeutigen Beweis^[31]. Die Schwierigkeiten einer

[*] Prof. Dr. N. J. Turro
Department of Chemistry
Columbia University
New York, N. Y. 10027 (USA)

Dr. P. Lechtken
Institut für Organische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Unterstützung vom DAAD durch ein NATO-Stipendium (P.L.) und durch das Air Force Office of Scientific Research (AFOSR-70-1848) sowie die National Science Foundation (NSF-GP-26602X) wird dankbar anerkannt.