

ben werden. Der hyperkonjugative Effekt destabilisiert  $\pi_1$  (antibindende  $\pi\text{-CH}_2\text{X}$ -Kombination), der induktive Effekt stabilisiert  $\pi_1$  (F, Cl, Br, J sind elektronegativer als H). Unsere experimentellen Ergebnisse (Abb. 1 und 2) zeigen, daß  $\pi_1$  in Allylchlorid (2), -bromid (3) und -jodid (4) relativ zum Vinyl- $\pi$ -MO (wir wählen als ungestörtes Vinyl- $\pi$ -MO das  $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens, Energie =  $-10.51 \text{ eV}^{[6]}$ ) 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<sup>[7]</sup> der entsprechenden Phenylhalogenide Ph—X (F =  $-0.58$ , Cl =  $-0.45$ , Br =  $-0.43$ , J =  $-0.18 \text{ eV}^{[6]}$ ) für sich abgeschätzt werden. Subtrahiert man diese induktiven Effekte von den gemessenen Gesamtverschiebungen der  $\pi_1$ -MOs in den Allyl-Verbindungen  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$  (F =  $-0.05$ , Cl =  $0.17$ , Br =  $0.33$ , J =  $0.76 \text{ eV}$ ), so bleiben die reinen hyperkonjugativen Effekte der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Substituenten (F =  $0.53$ , Cl =  $0.62$ , Br =  $0.76$ , J =  $0.94 \text{ eV}$ ) übrig.

In den Allylhalogeniden (*gauche*-Konformation) wirkt Hyperkonjugation zwischen dem Äthylen- $\pi$ -MO einerseits und einer C—X- sowie einer C—H-Bindung (beide in *gauche*-Stellung) andererseits. Der hyperkonjugative Effekt des  $\text{CH}_3$ -Substituenten auf  $\pi_1$  in Propen (5), das nur in einer Konformation<sup>[8]</sup> vorliegt, beträgt  $0.63 \text{ eV}^{[3c]}$ . Der hyperkonjugativen Wirkung einer C—H-Bindung in *gauche*-Stellung können wir so  $0.31 \text{ eV}$  zuschreiben. Subtrahiert man diesen C—H-Anteil von den bereits bestimmten hyperkonjugativen Wirkungen der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Substituenten, so erhält man schließlich die hyperkonjugativen Effekte  $\delta E$  der C—X-Bindungen (F =  $0.22$ , Cl =  $0.31$ , Br =  $0.45$ , J =  $0.63 \text{ eV}$ )<sup>[9]</sup>.

Ist Hyperkonjugation eine Konjugation, die nach gleichen Bindungsmodellen wie z. B.  $\pi$ -Konjugation beschrieben werden kann, so müssen wir bei Anwendung einfacher störungstheoretischer Regeln erwarten, daß  $\delta E$  indirekt proportional der Energiedifferenz  $\Delta E$  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  $\text{CH}_3\text{X}$  (Energien: F =  $-16.2^{[10]}$ , Cl =  $-14.4$ , Br =  $-13.5$ , J =  $-12.5 \text{ eV}^{[6]}$ ).

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

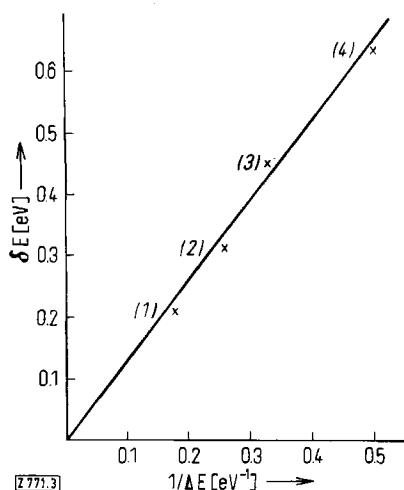


Abb. 3. Darstellung von  $\delta E$  gegen  $1/\Delta E$ .

vergleichbarer Wechselwirkungsintegrale aller C—X-Bindungen mit dem  $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens<sup>[11]</sup> bedeutet dieses Ergebnis eine konsistente Bestätigung der Hyperkonjugation als Konjugationsmechanismus, der nach gleichem Modell wie die  $\pi$ -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.

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) ( $0.98 \text{ eV}$ ) 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.

### Energieübertragung zwischen gleichen Molekülen: Ein direkter chemischer Beweis<sup>\*\*</sup>

Von Peter Lechtken und Nicholas J. Turro<sup>[†]</sup>

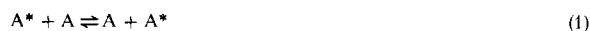
Die Energiewanderung in reiner, fester Phase ist ein wohlbekanntes Phänomen<sup>[11]</sup>. Für die Übertragung von Singulett-Energie zwischen gleichen Molekülen in Lösung bei Raumtemperatur gibt es zwar Hinweise aus Untersuchungen über Fluoreszenz-Depolarisierung<sup>[21]</sup>, jedoch noch keinen eindeutigen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

chemischen Beweisführung liegen auf der Hand, da Ausgangs- und End-Molekül gleich sind [Reaktion (1)].



(Auch wenn teilweise Anisotropie in der Reaktion auftrete, hervorgerufen z.B. durch Anregung mit polarisiertem Licht, würde die hohe Stoßzahl in Lösung ein isotropes System zu rasch erzeugen, um die meisten der physikalischen Messungen durchführen zu können.)

Der Nachweis des Auftretens eines solchen „Energie-Springens“ ist aber von großem Interesse für

a) die Frage nach der Existenz eines Aceton-Excimers<sup>[4]</sup> [(AA)\*; Reaktion (2)],

b) den Mechanismus der „long range“-Energieübertragung,

c) die tatsächliche Lebensdauer elektronischer Anregung in einem Molekül.

Die Fähigkeit des Tetramethyl-1,2-dioxetans (1), photolytisch in hoher Ausbeute in angeregtes Singulett- und Triplet-Aceton zu zerfallen<sup>[5]</sup>, bietet nun die Möglichkeit, ein solches Verhalten eindeutig *chemisch* nachzuweisen. Bestrahlt man (1), das als „feste Modifikation“ von ange regtem Aceton angesehen werden kann, in Deuterio-Aceton unter Bedingungen, bei denen Aceton nicht ange regt wird<sup>[6]</sup> (Hg-Hochdrucklampe, 365 nm-Linie), so lässt sich das folgende Reaktionsschema verwirklichen.

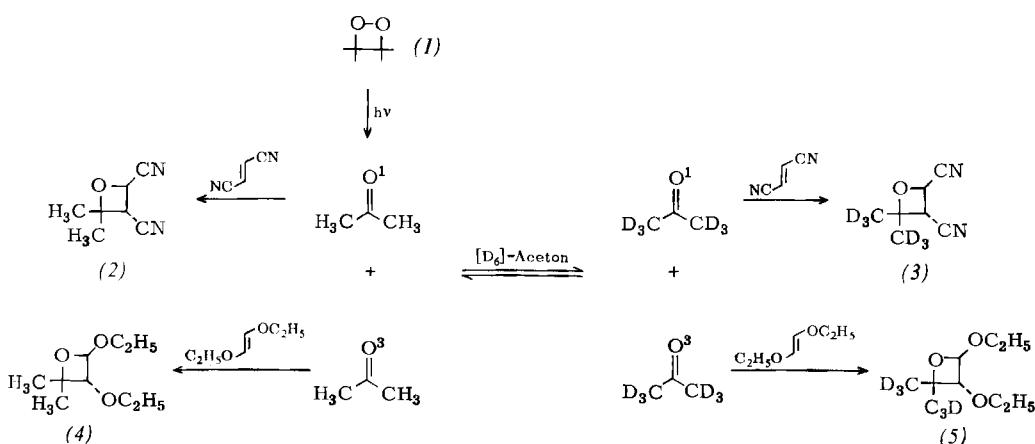


Abb. 1. Reaktionsschema zum Energieaustausch.

Die aus dem Dioxetan (1) entstandenen Aceton-Singulets bzw. -Triplets werden durch Dicyanäthylen bzw. Diäthoxyäthylen unter Bildung der entsprechenden Oxetane (2) und (4) abgefangen<sup>[7]</sup>. Ob nun Anregungsenergie von [H<sub>6</sub>]-Aceton (A-H<sub>6</sub>) auf [D<sub>6</sub>]-Aceton (A-D<sub>6</sub>) übergesprungen ist, kann am Molverhältnis von (2) zu (3) bzw. (4) zu (5) im Reaktionsprodukt festgestellt werden.

Zur Analyse des Reaktionsgemisches bietet sich die Koppelung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie an. Aus dem Intensitätsverhältnis relevanter Massenzahlen (siehe Tabelle 1) lässt sich der Gehalt an (2) in (3) und an (4) in (5) bestimmen. Dazu dienen Eichdiagramme, die durch massenspektrometrische Analyse künstlicher Mischungen aus (2) und (3) sowie (4) und (5) erhalten wurden.

Die Analyse des Oxetans aus Singulett-Aceton und Dicyanäthylen ergab einen Gehalt von 5±2% Deuterio-

Tabelle 1. Massenzahlen zur Analyse des Deuteriumgehalts[8].

Bruchstück X = H, D	(2)	(3)	Oxetan (4)	(5)
CX <sub>3</sub> CO	43	46	43	46
CX <sub>3</sub> COCX <sub>3</sub>	58	64	58	64
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCHCN	81	86	—	—
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	100	106
(M - 15)	121	124	—	—

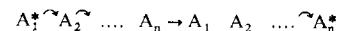
Oxetan (3) in (2), das entsprechende Oxetan (4) aus Triplet-Aceton und Diäthoxyäthylen enthielt 10±5% der Deuterio-Verbindung (5).

Die Anwendung von Stern-Volmer-Kinetik<sup>[9]</sup> führt daher zu folgenden Geschwindigkeitskonstanten für den Energieaustausch:

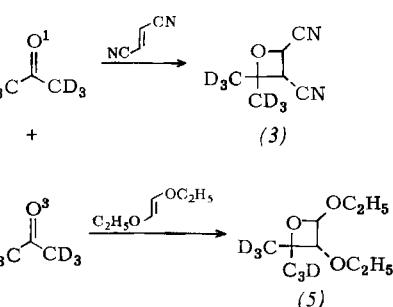
$$\text{Singulett-Singulett: } k_q^1 = 3.5 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Triplet-Triplet: } k_q^3 = 2.8 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Innerhalb der Fehlergrenze von ± 50% sind beide Übertragungskonstanten also gleich und etwa drei Größenordnungen kleiner als für diffusionskontrollierte Prozesse ( $\approx 5 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).



$$\Phi_s = \frac{k_q}{k_q + \sum k_d} [A]; \frac{n^1}{n^3} \approx 1 \quad \frac{n^1}{n^3} \approx 14$$



Die Zahl der Energiesprünge  $\Phi_s$  ergibt sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Übertragung zu der Summe aller Desaktivierungsprozesse ( $\sum k_d$ ). In reinem Aceton bei Raumtemperatur ( $[A] = 14 \text{ M}$ ,  $\sum k_d^1 \approx 0.6 \cdot 10^9$ ,  $\sum k_d^3 \approx 2 \cdot 10^5$ )<sup>[10]</sup> macht die Energie daher während der Lebensdauer des Singulett-Zustands etwa einen Sprung, während der des Triplet-Zustands etwa 14 Sprünge.

Eingegangen am 13. November 1972 [Z 769]

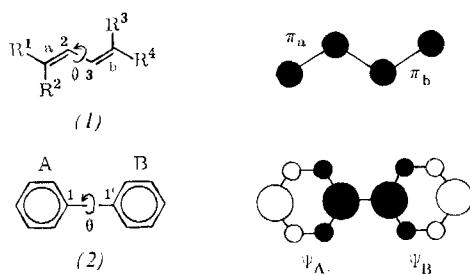
[1] G. C. Niemann u. G. W. Robinson, J. Chem. Phys. 37, 2150 (1962).  
 — Zur Bedeutung für den Photoabbau wie auch die Photosynthese siehe R. F. Cozzens u. R. B. Fox, J. Chem. Phys. 50, 1532 (1969); S. P. McGlynn, L. Azarraya, T. Azumi, F. Watson u. A. Armstrong in L. Augustin, R. Mason u. B. Rosenberg: Physical Processes in Radiation Biology. Academic Press, New York 1964, S. 93. Hinweise zur Energieübertragung in Keton-Polymeren finden sich bei F. J. Golemba u. J. E. Guillet, Macromolecules 5, 212 (1972).

- [2] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, 1. Aufl. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951, S. 172 ff.
- [3] P. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5672 (1966); R. F. Borkman u. D. R. Kearns, ibid. 88, 3467 (1966).
- [4] Argumente sowohl für als auch gegen die Existenz eines Aceton-Excimers finden sich dabei: M. O'Sullivan u. A. C. Testa, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6245 (1968); 92, 5842 (1970); N. C. Yang, W. Eisenhardt u. J. Libmann, ibid. 94, 4030 (1972).
- [5] N. J. Turro u. P. Lechtken, Pure Appl. Chem., im Druck.
- [6] Gleichzeitig bestrahlte Ansätze ohne Dioxetan zeigten keine Octanbildung.
- [7] J. C. Dalton, P. A. Wriede u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1318 (1970); M. P. Niemczyk u. N. J. Turro, unveröffentlicht.
- [8] Selbst bei einer Ionisierungsenergie von nur 10 eV wird bei keinem der Oxetane ein Molekülon beobachtet.
- [9] N. J. Turro: Molecular Photochemistry, 2. Aufl., W. A. Benjamin, New York 1967, S. 92 ff.
- [10] A. M. Halpern u. W. R. Ware, J. Chem. Phys. 54, 1271 (1971) und eigene Messungen.

## Ionisationspotentiale verformter $\pi$ -Bindungen<sup>[1]</sup>

Von Christopher Batich, Otto Ermer, Edgar Heilbrönnner und John R. Wiseman<sup>[\*]</sup>

Werden zwei konjugierte, in sich selbst planare  $\pi$ -Systeme (z. B. die Doppelbindungen a, b im Dien (1) oder die Phenylringe A, B im Biphenyl (2)) um einen Winkel  $\theta$  gegeneinander verdreht, so wirkt sich dies deutlich auf die Lage der  $\pi$ -Banden im Photoelektronenspektrum der betreffenden Verbindungen aus<sup>[1–4]</sup>. Interpretiert man die vertikalen Ionisationspotentiale  $I_v$  im Sinne von Koopmans' Theorem<sup>[5]</sup> als negative Orbitalenergien, d. h.  $I_{v,j} = -\epsilon_j$ , so kann gezeigt werden, daß die Aufspaltung  $\Delta$  der Orbitale



$$\begin{aligned}\pi_+ &= (\pi_a + \pi_b)/\sqrt{2} \\ \pi_- &= (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}\end{aligned}$$

in (1) bzw. der Orbitale (1)

$$\begin{aligned}\psi_+ &= (\psi_A + \psi_B)/\sqrt{2} \\ \psi_- &= (\psi_A - \psi_B)/\sqrt{2}\end{aligned}$$

in (2) im Rahmen einer Störungsrechnung 1. Ordnung, bezogen auf ein einfaches LCMO-Modell, durch die Beziehungen

[\*] Prof. Dr. E. Heilbronner und Dr. Ch. Batich  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Dr. O. Ermer  
Department of Chemical Physics  
The Weizmann Institute of Science  
Rehovot (Israel)  
Prof. Dr. J. R. Wiseman  
Department of Chemistry  
The University of Michigan  
Ann Arbor, Mich. 48104 (USA)

$$\begin{aligned}(1): \quad \Delta &= \epsilon(\pi_-) - \epsilon(\pi_+) = -\beta_{23} \cos \theta \\ (2): \quad \Delta &= \epsilon(\psi_-) - \epsilon(\psi_+) = -\frac{2}{3} \beta_{11'} \cos \theta\end{aligned}\quad (2)$$

beschrieben wird. Die Resonanzintegrale  $\beta_{23} = \langle \phi_2 | \mathcal{H} | \phi_3 \rangle$  und  $\beta_{11'} = \langle \phi_1 | \mathcal{H} | \phi_1' \rangle$  sind wie üblich für die 2p-Atomorbitale der koplanaren Systeme (1) bzw. (2), d. h. für  $\theta = 0^\circ$  definiert. Ihre Eichung anhand der PE-Spektren substituierter Verbindungen vom Typ (1) und (2), deren Verdrillungswinkel bekannt ist oder geschätzt werden kann (substituierte Butadiene<sup>[2]</sup>, Cycloalkadiene<sup>[3]</sup>, substituierte Biphenyle<sup>[4]</sup>) liefert  $\beta_{23} \approx \beta_{11'} \approx -2.5$  bis  $-2.8$  eV.

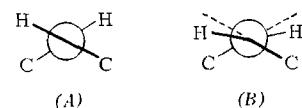
Diese erfolgreichen Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Kopplung zwischen konjugierten  $\pi$ -Systemen vom Verdrillungswinkel  $\theta$  ließen vermuten, daß diese Methode sich auch als die ideale Sonde zur Charakterisierung verdrillter oder andersartig deformierter Doppelbindungen erweisen würde. Es soll gezeigt werden, daß dies nicht oder nur in recht engen Grenzen der Fall ist.

Bezogen auf ein HMO-Modell ist das Resonanzintegral  $\beta_{12} = \langle \phi_1 | \mathcal{H} | \phi_2 \rangle$  zwischen den beiden 2p-Atomorbitalen  $\phi_1, \phi_2$  einer Zweizentren- $\pi$ -Bindung mindestens vom Betrag  $\beta_{12} \approx -3.6$  eV, wenn man es aus den obigen Werten entsprechend  $\beta_{12} = \beta_{23} S_{12}/S_{23}$  berechnet, worin  $S_{12}$  und  $S_{23}$  die Überlappungsintegrale für  $R_{12} = 1.33$  und  $R_{23} = 1.48$  Å sind. Verdrillt man  $\phi_1$  und  $\phi_2$  bei gleichbleibendem Abstand  $R_{12}$  um den Winkel  $\theta$ , so verschiebt sich die Orbitalenergie  $\epsilon(\pi) = \alpha + \beta_{12}$  des planaren Systems ( $\theta = 0^\circ$ ) um

$$\Delta \epsilon(\pi) \approx 3.6(1-\cos\theta) \text{ eV} \quad (3)$$

Für  $\theta = 10, 20, 30$  und  $40^\circ$  liefert Beziehung (3) die Werte  $\Delta \epsilon(\pi) \approx 0.05, 0.22, 0.48$  und  $0.84$  eV.

Bei der Anwendung von Formel (3) ist allerdings zu berücksichtigen, daß die nicht-planare Verformung der Doppelbindung eines Systems  $R^1R^2C=CR^3R^4$  nicht nur durch reine Verdrillung („twist“) möglich ist, sondern auch durch „out-of-plane(oop) bending“ unter Verlust der Koplanarität der drei  $\sigma$ -Bindungen, die von jedem der beiden C-Atome ausgehen. Es ist deshalb notwendig, zur Charakterisierung der Deformation neben dem „twist“-Winkel (definiert als arithmetisches Mittel der beiden cis-Torsionswinkel einer Doppelbindung) noch zwei „oop-bend“-Parameter  $\chi_1, \chi_2$  zu definieren<sup>[6, 7]</sup>. Von Mock<sup>[8]</sup>, sowie von Radom, Pople und Mock<sup>[9]</sup> ist anhand theoretischer Berechnungen gezeigt worden, daß beide Typen von Deformationen gekoppelt auch dann auftreten müssen, wenn z. B. eine trans-C—CH=CH—C-Einheit um die Doppelbindung verdrillt wird, indem sich so die CH-Bindungen



nicht wie erwartet entsprechend (A) sondern entsprechend (B) orientieren.

Daraus geht hervor, daß der Einfluß von  $\chi_1$  und  $\chi_2$  auf  $\Delta \epsilon(\pi)$  komplex sein muß, da neben zusätzlichen Änderungen von  $\beta_{12}$  der Grad der  $\sigma, \pi$ -Wechselwirkung und der s-Charakter der Basisorbitale  $\phi_1, \phi_2$  von ihnen abhängt.