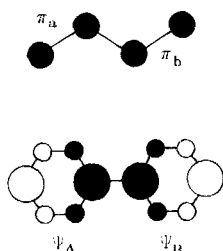
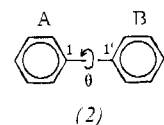
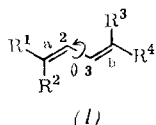


- [2] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, 1. Aufl. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951, S. 172 ff.
- [3] P. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5672 (1966); R. F. Borkman u. D. R. Kearns, ibid. 88, 3467 (1966).
- [4] Argumente sowohl für als auch gegen die Existenz eines Aceton-Excimer 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. Lechten, Pure Appl. Chem., im Druck.
- [6] Gleichzeitig bestrahlte Ansätze ohne Dioxetan zeigten keine Oxetanbildung.
- [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 Molekülion 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 Heilbröner 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 Photoelektronen(PE)-Spektrum 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.  $I_{vj} = -\epsilon_j$ , so kann gezeigt werden, daß die Aufspaltung  $\Delta$  der Orbitale



$$\pi_+ = (\pi_a + \pi_b)/\sqrt{2}$$

$$\pi_- = (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}$$

in (1) bzw. der Orbitale (1)

$$\psi_+ = (\psi_A + \psi_B)/\sqrt{2}$$

$$\psi_- = (\psi_A - \psi_B)/\sqrt{2}$$

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

[\*] Prof. Dr. E. Heilbröner 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)

$$(1): \Delta = \epsilon(\pi_-) - \epsilon(\pi_+) = -\beta_{23} \cos \theta$$

$$(2): \Delta = \epsilon(\psi_-) - \epsilon(\psi_+) = -\frac{2}{3} \beta_{11'} \cos \theta$$

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 Verdrehungswinkel 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.

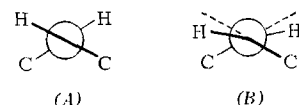
Diese erfolgreichen Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Kopplung zwischen konjugierten  $\pi$ -Systemen vom Verdrehungswinkel  $\theta$  ließen vermuten, daß diese Methode sich auch als die ideale Sonde zur Charakterisierung verdrehter oder andersartig 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. Verdreht 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

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

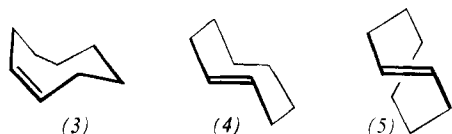
Für  $\theta = 10, 20, 30$  und  $40^\circ$  liefert Beziehung (3) die Werte  $\Delta \epsilon(\pi) \approx 0.05, 0.22, 0.48$  und  $0.84$  eV.

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 Verdrehung („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 verdreht wird, indem sich so die CH-Bindungen



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

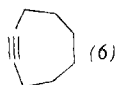
Daraus geht hervor, daß der Einfluß von  $\chi_1$  und  $\chi_2$  auf  $\Delta \epsilon(\pi)$  komplex sein muß, da neben zusätzlichen Änderungen von  $\beta_{12}$  der Grad der  $\sigma, \pi$ -Wechselwirkung und der s-Charakter der Basisorbitale  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  von ihnen abhängt.



<i>cis</i> -Cycloocten	<i>trans</i> -Cycloocten
$I_A(\pi) = 8.82 \text{ eV}$	$I_A(\pi) = 8.53 \text{ eV}$
$I_V(\pi) = 8.98 \text{ eV}$	$I_V(\pi) = 8.69 \text{ eV}$

Die günstigste Konformation für *cis*-Cycloocten ist mit großer Wahrscheinlichkeit (3)<sup>[6, 10, 11]</sup>; sie läßt sich aus der Sessel-Wanne-Konformation von Cyclooctan ableiten. Die  $\pi$ -Bindung ist nicht oder nur minimal verdreht. Die bevorzugte Konformation von *trans*-Cycloocten ist nicht völlig gesichert. Während eine von Gavin und Wang<sup>[12]</sup> kürzlich durchgeführte Elektronenbeugungs-Studie von den Autoren dahingehend interpretiert wird, daß *trans*-Cycloocten in der Gasphase die Sessel-Konformation (4) mit einem C—C=C—C-Torsionswinkel von 23° besitzt, deuten andere Ergebnisse eher auf die  $C_2$ -symmetrische Konformation (5) hin, die mit der Achtring-Kronenkonformation verwandt ist. Aus Röntgen-Analysen zweier *trans*-Cycloocten-Derivate ergeben sich C—C=C—C-Torsionswinkel von 138°<sup>[13]</sup> und 134°<sup>[14]</sup>; Energieminimalisierungsrechnungen liefern entsprechende Werte von 138°<sup>[6]</sup> und 149°<sup>[11]</sup>. (Bei Benutzung dieser für das freie Molekül sicherlich viel zu großen C—C=C—C-Torsionswinkel in Gl. (3) erhielte man  $\Delta\epsilon(\pi) \approx 0.5$  bis 1.1 eV, d.h. Werte, die unrealistisch groß sind.) Für das freie Molekül liefern die Energieminimalisierungsrechnungen einen Twistwinkel (im Sinne obiger Definition) von 19.8°<sup>[6]</sup> bzw. von 16.3°<sup>[11]</sup>, wobei allerdings (5) als die stabilere Konformation vorausgesagt wird. Verwendet man, ungeachtet welche Konformation nun tatsächlich vorliegt,  $\theta \approx 16$  bis 23° in Gl. (3), so erhält man  $\Delta\epsilon(\pi) = 0.14$  bis 0.29 eV. Dabei ist zu beachten, daß Formel (3) nur eine sehr grobe Näherung darstellt und der Einfluß der „oop-bend“-Deformation unberücksichtigt bleibt. Die beobachtete Differenz der vertikalen (adiabatischen) Ionisationspotentiale  $I_V(\pi)$  ( $I_A(\pi)$ ) zwischen *cis*- und *trans*-Cycloocten beträgt 0.29 eV, was nach Gl. (3) einem  $\theta$ -Winkel unseres Modells von  $\approx 23^\circ$  entspricht, in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Um einen weiteren Einblick in die Abhängigkeit der  $\pi$ -Ionisationspotentiale von der Deformation der  $\pi$ -Bindung zu erhalten, haben wir das PE-Spektrum des Cyclooctins (6) aufgenommen. In dieser Verbindung weichen die  $C_{sp}-C_{sp}$ -Bindungen um ca. 21.5° von der Kolinearität mit der Achse der Dreifachbindung ab<sup>[15]</sup>. Dadurch sollte die Entartung der beiden  $\pi$ -Orbitale deutlich aufgehoben werden. Dies ist aber in erster Näherung nicht der Fall. Das Spektrum von (6) zeigt eine intensive, wenig fein-



Cyclooctin

$I_A(\pi) \approx 8.9 \text{ eV}$
$I_V(\pi) = 9.2 \text{ eV}$

strukturierte  $\pi$ -Bande bei  $I_V(\pi) = 9.20 \text{ eV}$  mit einer Halbwertsbreite (HWB) von 0.6 eV, die keine ausgeprägte Aufspaltung erkennen läßt (zum Vergleich: Diäthylacetylen:  $I_V(\pi) = 9.25 \text{ eV}$  (HWB = 0.5 eV); Di-n-butylacetylen:  $I_V(\pi) = 9.06 \text{ eV}$  (HWB = 0.5 eV)<sup>[16]</sup>). Aus diesem Ergebnis muß

geschlossen werden, daß die in (6) induzierte Aufspaltung der beiden  $\pi$ -Orbitale bestenfalls vom Betrag eines Schwingungsquants der ionisierten C $\equiv$ C-Bindung, d.h. ca. 0.2 eV ist.

Aufgrund dieser Resultate ist es nicht überraschend, daß die PE-spektroskopische Untersuchung von „anti-Bredt“-Kohlenwasserstoffen, wie z. B. des Isomerenpaares Bicyclo[4.2.1]non-1(2)-en (7) und Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (8)<sup>[17]</sup>, zunächst nur wenig Information zu geben vermag. Aus Energierechnungen mit Hilfe eines optimierten Valenzkraftfeldes (einschließlich wichtiger Kreuzterme)<sup>[6]</sup> gehen die hier schematisch dargestellten Konformationen (9) und (10) als am vorteilhaftesten hervor. Die Twistwinkel berechnen sich zu 18.4 bzw. 16.6°.



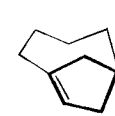
$$I_V(\pi) = 8.45 \text{ eV}$$



$$I_V(\pi) = 8.37 \text{ eV}$$



(9)



(10)

Nach Formel (3) und bezogen auf die Erfahrung mit den Verbindungen (3), (4) und (5) sind hier kaum Verschiebungen um mehr als  $\Delta\epsilon(\pi) \approx 0.1$  bis 0.2 eV zu erwarten. Die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale  $I_V(\pi) = 8.45$  bzw. 8.37 eV für (7) bzw. (8) fallen demzufolge auch innerhalb der Fehlergrenzen mit denjenigen Werten zusammen, die man anhand der bekannten Daten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen für eine entsprechend substituierte und völlig planare  $\pi$ -Bindung erwarten würde.

Eingegangen am 21. November 1972 [Z 772]

- [1] 47. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.72 des Schweizerischen Nationalfonds. Ferner wurde sie von der Fa. Ciba-Geigy-S.A., Basel, unterstützt. – 46. Mitteilung: E. Giovannini, E. Heilbronner, F. Brogli u. R. Schurter, Chem. Ber., im Druck.
- [2] C. R. Brundle u. M. B. Robin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5550 (1970).
- [3] P. Bischof u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970).
- [4] J. Daintith, J. P. Maier, D. A. Sweigart u. D. W. Turner in D. A. Shirley: Electron Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam 1972, S. 289; J. P. Maier u. D. W. Turner, persönliche Mitteilung.
- [5] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
- [6] O. Ermer u. S. Lifson, noch unveröffentlicht.
- [7] Zu analogen Überlegungen für Amide siehe A. Warshel, M. Levitt u. S. Lifson, J. Mol. Spectrosc. 33, 84 (1970); F. K. Winkler u. J. D. Dunitz, J. Mol. Biol. 59, 169 (1971).
- [8] W. L. Mock, Tetrahedron Lett. 1972, 475.
- [9] L. Radom, J. A. Pople u. W. L. Mock, Tetrahedron Lett. 1972, 479.
- [10] L. M. Trefonas u. R. Majeste, Tetrahedron 19, 929 (1963); A. F. Cameron, K. K. Cheung, G. Ferguson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. B 1969, 559; M. R. St. Jacques, Dissertation, Los Angeles 1967.
- [11] N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).
- [12] R. M. Gavin u. Z. F. Wang, persönliche Mitteilung.
- [13] Röntgen-Analyse eines Schweratom-Derivats mit freier Doppelbindung: G. Ferguson u. D. Hawley, persönliche Mitteilung.
- [14] P. Ganis, U. Lepore u. E. Martuscelli, J. Phys. Chem. 74, 2439 (1970).
- [15] J. Hase u. A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971).
- [16] E. Heilbronner u. V. Hornung, unveröffentlicht.
- [17] J. R. Wiseman, H. F. Chan u. C. J. Ahola, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7775 (1969).