

Arbeit bestimmte Wert von 68.8 Hz für  $J_{C_1C_2}$  in 1,3-Butadien liegt erwartungsgemäß in dem Bereich für Doppelbindungen.

Wir vermuten, daß der genaue Betrag von  $^1J_{CC}$  weiterhin von der Anzahl der Kohlenstoff-Substituenten an der C=C-Doppelbindung abhängt. Hierfür spricht der Gang dieser Kopplung vom unsubstituierten Äthylen über Propylen mit 70.0<sup>[8]</sup> zum Isobuten mit 72.6 Hz<sup>[8]</sup>; pro Kohlenstoff-Substituent nimmt  $^1J_{C=C}$  um 2–3 Hz zu. In diese Reihenfolge paßt auch das Styrol mit  $^1J_{C=C} = 70 \text{ Hz}$ <sup>[21]</sup>.

Auch wenn man den Einfluß der Hybridisierung und eine additive Wirkung von Kohlenstoff-Substituenten in Rechnung stellt, läßt sich der genaue Zahlenwert von  $J_{C_1C_2}$  des Butadiens nicht vollständig verstehen. So ist diese Kopplung gegenüber Propylen – beides monosubstituierte Äthylene – zu niedrigeren Werten verschoben. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Erniedrigung von  $J_{C_1C_2}$  durch die Verminderung des  $\pi$ -Bindungsgrades der Doppelbindung im Butadien gegenüber Propylen zustande kommt<sup>[22]</sup>; denn auch an Benzol, bei dem der  $\pi$ -Bindungsgrad jeder C—C-Bindung 0.67 beträgt, beobachtet man eine Erniedrigung von hier sogar mehr als 10 Hz ( $^1J_{CC} = 57.0 \text{ Hz}$ )<sup>[9]</sup>.

Die Größe von  $J_{C_2C_3}$  der formalen Einfachbindung des Butadiens stützt diese Vorstellung:  $J_{C_2C_3}$  ist mit 53.70 Hz deutlich niedriger als in Benzol. Danach ist der  $\pi$ -Charakter dieser Bindung geringer als beim Benzol; er dürfte einen Wert von ca. 0.2 kaum übersteigen. Dies ist in Einklang mit der heute von der Theorie ermittelten Elektronenverteilung<sup>[10]</sup> und mit den experimentell beobachteten Eigenschaften des Butadiens<sup>[11]</sup>. Anhand unserer Daten und mit den Literaturwerten läßt sich noch kein präziser Zahlenwert für den  $\pi$ -Bindungsgrad in den beiden CC-Bindungen des Butadiens gewinnen, weil zwar in allen Vergleichsmolekülen beide an den betrachteten Bindungen beteiligten C-Atome  $sp^2$ -hybridisiert sind, sich aber im Substitutionsgrad und in ihrer Konformation von Butadien unterscheiden. Trotz dieser letzten Einschränkung kommen wir zum Schluß, daß der  $\pi$ -Elektronenbeitrag zu  $^1J_{CC}$  so erheblich ist, daß uns seine Vernachlässigung – wie etwa in einer kürzlich erschienenen Arbeit über CC-Kopplungskonstanten<sup>[12]</sup> nicht gerechtfertigt erscheint. Wie stark  $^1J_{CC}$  von den einzelnen hier erörterten Faktoren abhängt, soll zunächst an den verschiedenen Methyläthylenen näher geklärt werden.

Eingegangen am 22. Dezember 1972 [Z 794]

[1] Vgl.: G. C. Levy u. G. L. Nelson: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Wiley-Interscience, New York 1972.

[2] K. Frei u. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. 48, 1216 (1963).

[3] J. A. Pople u. D. P. Santry, J. Mol. Phys. 8, 1 (1964).

[4] G. Becher, Dissertation, Universität Göttingen 1973.

[5] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1. Pergamon Press, Oxford 1967, S. 287.

[6] G. Schruppf, G. Becher u. W. Lüttke, J. Magn. Resonance, im Druck.

[7] R. M. Lynden-Bell u. N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. (London) A 269, 385 (1962).

[8] V. J. Bartuska u. G. E. Maciel, J. Magn. Resonance 7, 36 (1972).

[9] G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 11 (1970).

[10] L. Radom u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4786 (1970); B. Dumbacher, Theor. Chim. Acta 23, 349 (1972).

[11] A. L. Segre, L. Zetta u. A. Di Corato, J. Mol. Spectrosc. 32, 296 (1969); W. Haugen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 20, 1726 (1966).

[12] Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić u. M. Randić, Theor. Chim. Acta 22, 70 (1971).

## Photoionisierungsquerschnitte: Unterschiedliche relative Bandenintensitäten in He-I- und He-II-Photoelektronenspektren<sup>[1]</sup>

Von Peter Dechant, Armin Schweig und Walter Thiel<sup>[\*]</sup>

Beim Übergang von He-I- zu He-II-Photoelektronenspektren (Photonenenergie 21.22 bzw. 40.81 eV) treten oft Intensitätsverschiebungen auf<sup>[2]</sup> (vgl. Abb. 1), die theoretisch durch die Energieabhängigkeit der betreffenden Photoionisierungsquerschnitte zu beschreiben sind. Im Rahmen gewisser Näherungen (Dipol-Approximation, Koopmans' Theorem, Beschreibung des ionisierten Molekülorbitals (MO) durch ein Valenzelektronen-LCAO-SCF-MO und des Orbitals des freien Photoelektrons durch eine ebene Welle) gilt für den Photoionisierungsquerschnitt  $\sigma_n$  des n-ten Ionisierungsprozesses<sup>[3, 4]</sup>:

$$\sigma_n = A p_n \left[ \sum_a Q_a^n + \sum_{a < b} Q_{ab}^n \right] / E_{ph} \quad (1)$$

Dabei ist A eine Konstante,  $p_n$  der Impuls des freien Photoelektrons und  $E_{ph}$  die eingestrahlte Photonenenergie. Die Einzentrenterme  $Q_a^n$  und die Zweizentrenterme  $Q_{ab}^n$  setzen sich aus den Beiträgen der einzelnen Basis-Atomorbitale (AO)  $\varphi_{av}$  und ihrer Kombinationen  $\varphi_{av}/\varphi_{bv}$  zusammen (Atome a, b; AO-Nummern v,  $\lambda$ ). Sie sind von den LCAO-Koeffizienten  $c_{av}$  des ionisierten MOs, von den AO-Übergangsmomenten  $M_{av}$  (Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem AO  $\varphi_{av}$  und dem Orbital des freien Photoelektrons; konjugiert komplexes  $M_{av}^*$ ) und von den Interferenzgliedern  $I_{v\lambda}$  abhängig<sup>[4]</sup>:

$$Q_a^n = \sum_v c_{av}^2 M_{av} M_{av}^* \quad (2)$$

$$Q_{ab}^n = 2 \sum_{v, \lambda} c_{av} c_{bv} M_{av} M_{bv}^* I_{v\lambda} \quad (3)$$

Um die Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte deuten zu können, muß man im allgemeinen jede Größe  $p_n/E_{ph}$ ,  $Q_a^n$  und  $Q_{ab}^n$  in Gl. (1) gesondert untersuchen. Bei Ionisierungsprozessen mit ähnlichen Ionisierungspotentialen  $IP_n$  sind die Quotienten  $p_n/E_{ph}$  ungefähr gleich groß. Dies gilt insbesondere für hohe Photonenenergien ( $E_{ph} \gg IP_n$ ), so daß in diesem Fall nur ein geringer Einfluß auf die relativen Werte der Photoionisierungsquerschnitte besteht. Die Zweizentrenterme  $Q_{ab}^n$  sind in der Regel beträchtlich kleiner als die Einzentrenterme  $Q_a^n$  (u. a. für Ionisationen von einsamen Elektronenpaaren und für  $\pi$ -Ionisationen bei hohen Photonenenergien). Man kann daher oft Intensitätsverschiebungen in Photoelektronenspektren in erster Näherung allein durch die Variation der Einzentrenterme  $Q_a^n$  erklären, wie anhand der folgenden Beispiele demonstriert werden soll:

Tabelle 1 enthält berechnete<sup>[5]</sup> und gemessene<sup>[6]</sup> Werte für die relativen Intensitäten der obersten Banden in den He-I- und He-II-Spektren von Cyclopentadien, Pyrrol, Furan und Phosphan. Abbildung 1 zeigt zur Illustration einen Ausschnitt aus dem He-I- und dem He-II-Spektrum von Furan.

Bei den Fünfringen<sup>[7]</sup> ergibt sich in Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, daß in den Heterosystemen die zweite Bande ( $\pi$ -MO mit Bauch am Heteroatom, Symmetrie  $b_1$ ) in den He-I-Spektren weniger intensiv ist als die erste Bande ( $\pi$ -MO mit Knoten am Heteroatom, Symmetrie  $a_2$ ), beim Übergang zum He-II-Spektrum jedoch

[\*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. W. Thiel und Dr. P. Dechant  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
355 Marburg, Biegenstraße 12

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungspotentiale [7, 8] und relative Bandenintensitäten von Cyclopentadien, Pyrrol, Furan und Phosphan. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf je fünf Läufe des Spektrums.

Molekül	MO	IP [eV]	Helium (I)			Helium (II)		
			CNDO	MINDO	exp.	CNDO	MINDO	exp.
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	a <sub>2</sub>	8.57	88	89	98 ± 3	96	97	98 ± 2
	b <sub>1</sub>	10.72	100	100	100	100	100	100
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NH	a <sub>2</sub>	8.21	100	100	100	100	100	71 ± 4
	b <sub>1</sub>	9.20	72	76	89 ± 4	100	98	100
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	a <sub>2</sub>	8.88	100	100	100	100	100	76 ± 5
	b <sub>1</sub>	10.31	60	80	84 ± 2	88	89	100
PH <sub>3</sub>	a <sub>1</sub>	10.60	43	—	47 ± 2	23	—	39 ± 1
	e	13.6	100	—	100	100	—	100
	a <sub>1</sub>	19.0	—	—	—	10	—	< 15

signifikant an Intensität gewinnt. Wegen der Symmetrie der MOs liefert das 2p-AO des Heteroatoms nur beim b<sub>1</sub>-MO, nicht aber beim a<sub>2</sub>-MO, einen Einzentrenbeitrag (Gl. (2)) zum Photoionisierungsquerschnitt. Nach Abbildung 2 nimmt dieser Beitrag beim Übergang vom He-I zum He-II-Spektrum relativ stark zu, da das Betragsquadrat  $M_{av} M_{av}^*$  der 2p-AO-Übergangsmomente für Stickstoff und Sauerstoff im He-I-Energiebereich wesentlich kleiner als für Kohlenstoff ist und im He-II-Energiebereich etwa gleich groß. Die unterschiedliche Intensität der beiden  $\pi$ -Banden im He-I- und He-II-Spektrum von Pyrrol und Furan ist demnach auf die Variation des Einzentrenbeitrags des Heteroatoms zurückzuführen. Wie theoretisch zu erwarten, tritt eine entsprechende Intensitätsverschiebung beim homologen Cyclopentadien nicht auf.

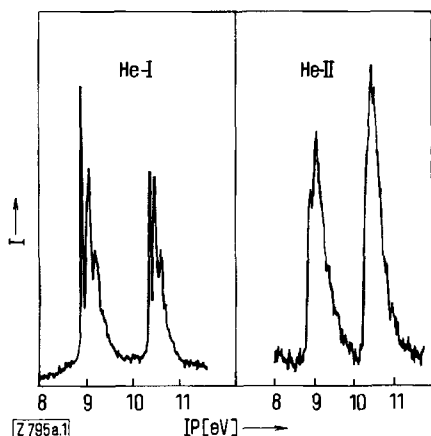


Abb. 1. Ausschnitt aus dem He-I- und He-II-Spektrum von Furan.

Bei Phosphan<sup>[2b, 8]</sup> beobachtet man beim Übergang zum He-II-Spektrum eine Intensitätsabnahme der obersten Bande (a<sub>1</sub>, einsames Elektronenpaar am Phosphor) und eine sehr niedrige Intensität der untersten Bande (a<sub>1</sub>,  $\sigma$  PH-bindend). Die beiden a<sub>1</sub>-MOs haben jeweils hohe 3s-Koeffizienten, während das e-MO ( $\sigma$  PH-bindend) aus Symmetriegründen keinen 3s-Anteil besitzt. Nach Abbildung 2 kann man die geringe Intensität der a<sub>1</sub>-Banden im He-II-Spektrum dem starken Abfall der Übergangsmomente des Phosphor-3s-AOs bei höheren kinetischen Energien des Photoelektrons zuschreiben.

Die beiden diskutierten Fälle zeigen exemplarisch, daß man in erster Näherung Bandenintensitäten in der Photoelektronenspektroskopie anhand der LCAO-Koeffizienten (Elektronendichteverteilung) im ionisierten MO und der

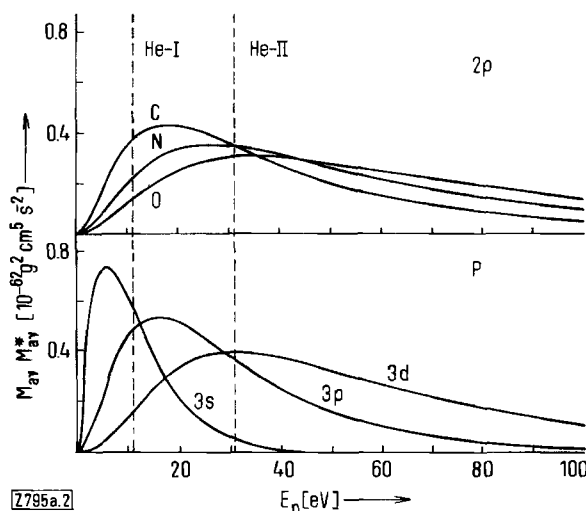


Abb. 2. Betragsquadrate  $M_{av} M_{av}^*$  der Übergangsmomente einiger Basis-AOs als Funktion der kinetischen Energie  $E_n$  des freien Photoelektrons ( $E_n = E_{ph} - IP_n$ ). Die beiden Markierungen entsprechen den Photoelektronenenergien, die bei He-I- oder He-II-Anregung und einem Ionisierungspotential von 10 eV auftreten.

energieabhängigen Übergangsmomente der Basis-AOs interpretieren kann. Da die Intensitätsverschiebungen (He-I/He-II) qualitativ richtig vorhergesagt werden, erscheint das Verfahren als Zuordnungshilfe brauchbar.

Eingegangen am 21. Dezember 1972 [Z 795a]

[1] 23. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. W. Schäfer. - 22. Mitteilung: A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger u. W. Grahm, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[2] a) C. R. Brundle, M. B. Robin u. H. Basch, *J. Chem. Phys.* 53, 2196 (1970); b) J. P. Maier u. D. W. Turner, *J. C. S. Faraday II* 68, 711 (1972); c) W. C. Price, A. W. Potts u. D. G. Streets: *Electron Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam 1972, S. 187-198; d) M. B. Robin, N. A. Kuebler u. C. R. Brundle, *ibid.*, S. 351-378.

[3] W. Thiel u. A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* 12, 49 (1971); 16, 409 (1972).

[4] A. Schweig u. W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, im Druck.

[5] Als Eingabedaten benötigt man experimentelle Geometrien, vertikale Ionisierungspotentiale und CNDO/2- oder MINDO/2-Eigenvektoren.

[6] Die Messungen wurden an einem Perkin-Elmer PS-16-Spektrometer durchgeführt, das mit einer He-II-Lampe und einem elektronischen Integrator ausgestattet war. Zur Dispersionskorrektur wurden die Meßwerte jeweils durch die mittlere kinetische Energie der emittierten Photoelektronen dividiert. Der Einfluß des Asymmetrieparameters  $\beta$  der Winkelverteilung auf die gemessenen differentiellen Photoionisierungsquerschnitte wurde vernachlässigt.

[7] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson u. E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 6, 161, 191, 203 (1971).

[8] A. W. Potts u. W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. London* 326 A, 181 (1972).