

Photoelektronenspektrum und elektronische Struktur von 4-Butadiinylmorpholin, einem Amino-substituierten 1,3-Diin

Paul Rademacher^a, Michael Woydt^a, Michael Barz^b und Gerhard Himbert^b

Institut für Organische Chemie der Universität-GHS Essen^a,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 2. März 1987

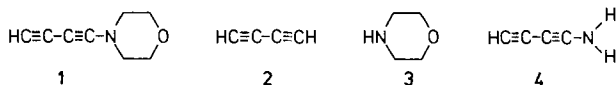
Photoelectron Spectrum and Electronic Structure of 4-Butadiinylmorpholine, an Amino-Substituted 1,3-Diene

The PE spectrum of the title compound **1** has been obtained. Based on MNDO calculations, the ionization potentials have been assigned to molecular orbitals of the amino-substituted 1,3-diene. Besides the n orbitals of the electron lone-pairs of the morpholine ring, there are two pairs of occupied π MOs of the diene. One pair of π MOs interacts strongly with the $n(N)$ MO, while the other one corresponds to those of unsubstituted butadiene. MNDO calculations indicate a pyramidal configuration of the nitrogen atom with a rather low inversion barrier.

Obwohl die elektronische Struktur zahlreicher Acetylen- und Oligoacetylderivate eingehend untersucht wurde^{1–4}, gibt es mit Ausnahme des Bis(dimethylamino)- und des Bis(diethylamino)-acetylen⁴ u. W. bislang keine entsprechende Arbeit über Aminoalkyne (Inamine), Aminobutadiene oder höhere Homologe, die als wichtige Synthesewegstufen^{5–7} beträchtliches Interesse besitzen. Wir haben nun das UV-Photoelektronenspektrum von 4-Butadiinylmorpholin (**1**), einem typischen Vertreter eines Amino-substituierten Diacetylen, analysiert.

1. Elektronische Struktur von Verbindung 1

Die elektronische Struktur von **1** läßt sich aus derjenigen des Butadiins (**2**) und des Morpholins (**3**) herleiten. **2** besitzt vier paarweise entartete, besetzte π -MOs mit Energien von -10.30 und -12.71 eV^{8–11}.



Die Entartung dieser Orbitale ist im Aminobutadiin (**4**) aufgehoben. Bei sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms besitzt dieses Molekül C_{2v} -Symmetrie, und die π -MOs des Diin-Teils liegen je zur Hälfte in der Molekülebene und senkrecht dazu. Letztere sind koplanar mit dem $2p_z$ -AO des Stickstoffatoms, so daß sie durch Wechselwirkung mit der Aminogruppe stark gestört werden. Die in der Molekülebene liegenden π -MOs sind in ihrer Gestalt jedoch, da sie orthogonal zum $2p_z$ -AO des N-Atoms stehen, denjenigen des unsubstituierten Butadiins sehr ähnlich; sie werden lediglich durch den induktiven Effekt des Substituenten energetisch verändert.

4 besitzt folglich fünf besetzte π -MOs: Die Orbitale $1b_1$, $2b_1$ und $3b_1$ stehen senkrecht zur Molekülebene, und die MOs $1b_2$ und $2b_2$ liegen in der Ebene. Von diesen Orbitalen bildet $3b_1$ das HOMO. Dieses MO besitzt einen relativ großen Koeffizienten am N-Atom, läßt sich also näherungsweise dem einsamen Elektronenpaar zuordnen.

Bei sp^3 -Hybridisierung des N-Atoms verringert sich die Symmetrie von **4** zu C_s , und die MOs sind jetzt nach ihrem Symmetrieverhalten bezüglich der Spiegelebene des Moleküls zu klassifizieren. Aus den b_1 -MOs werden nun a' - und aus den b_2 -MOs a'' -Orbitale. Der Orbitalcharakter wird durch diese Symmetrierniedrigung jedoch nicht wesentlich verändert.

Abb. 1 zeigt nach dem MNDO-Verfahren¹¹) berechnete MOs für planares **4**. Gezeichnet wurde auch das LUMO ($3b_2$).

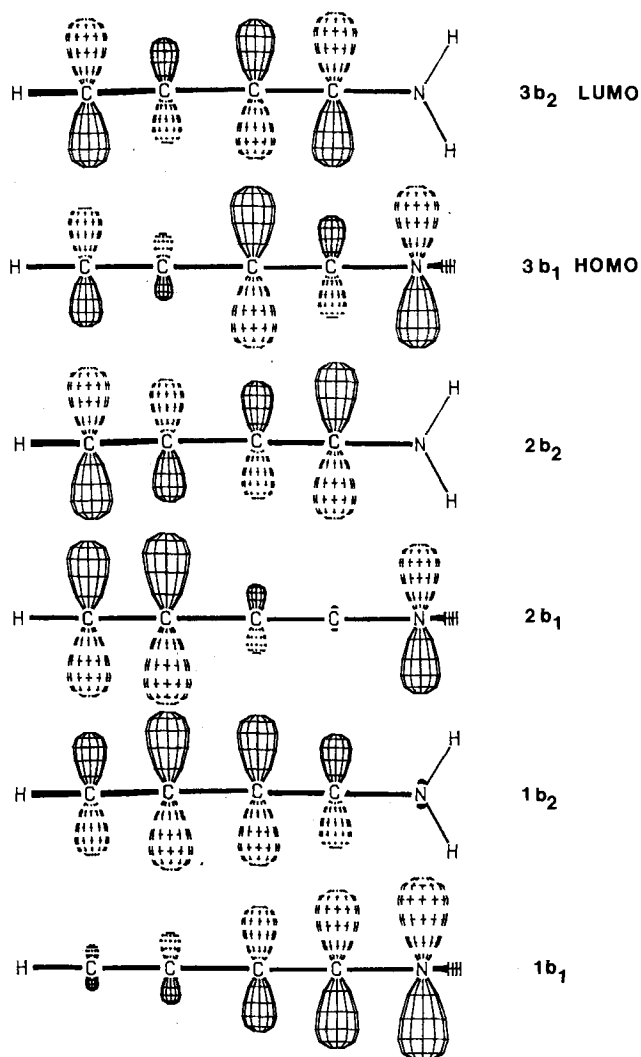


Abb. 1. π -MOs von Verbindung **4** (C_{2v} -Symmetrie)

Neben den bislang diskutierten besetzten MOs sind bei **1** noch die beiden n -Orbitale des Sauerstoffatoms zu berücksichtigen. Diese

sind nicht entartet und werden üblicherweise als n_π und n_σ unterschieden. Die entsprechenden MOs des Wassers^{9,12)} liegen bei -12.62 und -14.74 eV. Für Diethylether¹²⁾ wurden PE-spektroskopisch -9.61 und -11.08 eV, für Morpholin¹³⁾ -9.79 und -11.24 eV gefunden. Für **1** sind Energien in der Nähe der beiden letztgenannten Werte zu erwarten.

2. PE-Spektrum von Verbindung 1

Im vorderen Bereich (bis ca. 12.5 eV) des PE-Spektrums von **1** (Abb. 2) sind insgesamt sechs Ionisationsbanden zu erkennen. Diejenige bei 11.67 eV weist sich bereits aufgrund ihrer Intensität als Superpositionsbande aus; bei den übrigen Banden (>12.5 eV) handelt es sich um Ionisationen aus σ -Orbitalen, die hier nicht näher diskutiert werden. Die gemessenen Ionisationspotentiale sind in Tab. 1 zusammen mit den getroffenen Zuordnungen aufgeführt.

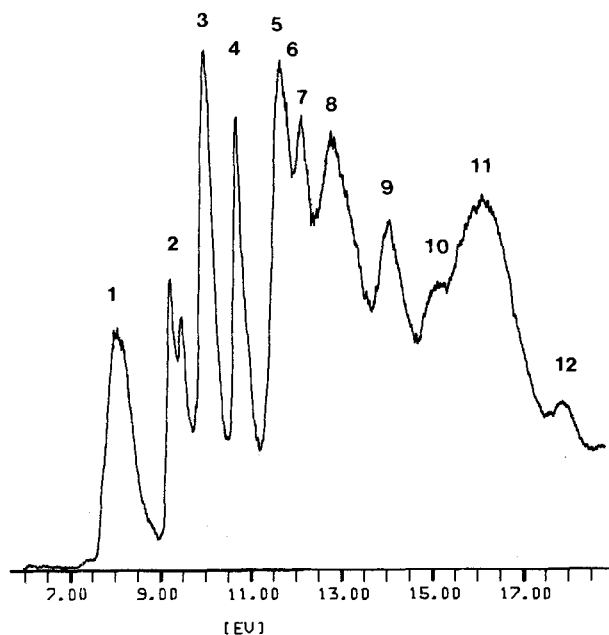


Abb. 2. PE-Spektrum von Verbindung 1

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale IP (eV), Schwingungsfeinstruktur $\Delta\nu$ (cm^{-1}) und Zuordnung zu den Molekülorbitalen von Verbindung **1**

Nr.	IP	$\Delta\nu$	Zuordnung ^{a)}
1	8.05		$n(n)$ ($3b_1$)
2	9.19	2100	$\pi(CC)$ ($2b_2$)
3	9.95		$n_\pi(O)$
4	10.67	1600	$\pi(CC)$ ($2b_1$)
5	11.63		$\pi(CC)$ ($1b_2$)
6	11.8		$n_\sigma(O)$
7	12.12		$\pi(CC)$ ($1b_1$)
8	12.8		σ
9	14.1		σ
10	15.1		σ
11	16.2		σ
12	17.9		σ

^{a)} Vgl. Abb. 1.

Einige Banden, insbesondere die zweite, besitzen eine aufgelöste Schwingungsfeinstruktur (Tab. 1). Die zugehörigen Schwingungen des Molekülkations haben Frequenzen von etwa 2100 und 1600

cm^{-1} . Ähnliche Werte fanden Turner et al.^{8,9)} für **2** und ordneten sie $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen zu.

Interessant ist ein Vergleich der π -Ionisationspotentiale von **1** mit denjenigen von **2**. Die Energiedifferenz zwischen den beiden nicht mit dem $2p_z$ -AO des N-Atoms wechselwirkenden π -MOs von **1** ($1b_2$ und $2b_2$) besitzt mit 2.44 eV den gleichen Wert wie in **2** (2.41 eV)⁸⁻¹⁰⁾. Diese „ungestörten“ Butadiin-Orbitale sind also beim Übergang von **2** zu **1** infolge des induktiven Effektes des Substituenten um den gleichen Betrag, nämlich um 1.0 eV, destabilisiert worden.

Demgegenüber beträgt die Energiedifferenz der beiden π -MOs $1b_1$ und $2b_1$ von **1** infolge unterschiedlicher Wechselwirkung mit dem $2p_z$ -AO des N-Atoms nur 1.45 eV. $1b_1$ wurde gegenüber **2** um 0.50 eV destabilisiert und $2b_1$ um 0.50 eV stabilisiert. Im Mittel resultiert hier also keine Änderung der Orbitallagen. Der destabilisierende induktive +I-Effekt der Morpholinylgruppe wird also durch die stabilisierende Wechselwirkung der $\pi(C\equiv C)$ -Orbitale mit dem einsamen Elektronenpaar des N-Atoms genau kompensiert.

Abb. 3 zeigt ein Korrelationsdiagramm¹⁴⁾ für die Orbitale der Verbindungen **1**, **2** und **3**.

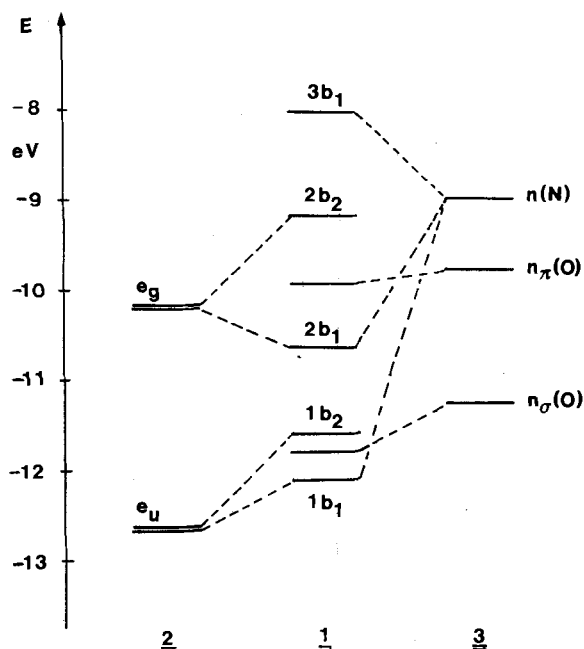


Abb. 3. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen **1** bis **3**

Tab. 2. MNDO-Ergebnisse für die Verbindungen **2**, **4** und **5**

Verb.	Bildungs- enthalpie (kJ/mol)	Orbitalenergie (eV)				
		$1b_1$	$1b_2$	$2b_1$	$2b_2$	$3b_1$
2	427.4		$-12.64^a)$		$-10.00^b)$	—
4 ^{c)}	444.7	-13.56	-12.25	-11.39	-9.66	-8.61
5a ^{c)}	440.9	-12.76	-12.24	-11.01	-9.65	-8.56
5b ^{d)}	437.8	$-12.81^e)$	$-12.31^f)$	$-11.09^e)$	$-9.72^f)$	$-8.73^e)$

^{a)} e_u . — ^{b)} e_g . — ^{c)} C_{2v} -Symmetrie. — ^{d)} C_s -Symmetrie. — ^{e)} a' . — ^{f)} a'' .

Für die Moleküle **2**, **4** und (Dimethylamino)butadiin (**5**) wurden quantenmechanische Berechnungen nach dem MNDO-Verfahren¹¹⁾ durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in

folgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch als innerem Standard. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.02 eV, bei Bandenschultern ± 0.1 eV.

CAS-Registry-Nummern

3. Diskussion

¹⁾ G. Bieri, E. Heilbronner, T. B. Jones, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, *Phys. Scr.* **16** (1977) 202; zitierte Literatur.

²⁾ S. Elbel, K. Lienert, A. Krebs, H. tom Dieck, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**; zitierte Literatur.

³⁾ E. Haselbach, U. Klemm, U. Buser, R. Gschwind, M. Jungen, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, O. Marthaler, H. Christen, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 823; W. Ensslin, H. Bock, G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2757.

⁴⁾ H. Bock, W. Kaim, M. Kira, L. René, H.-G. Viehe, *Naturwissenschaften* **39b** (1984) 763.

⁵⁾ H. G. Viehe (Ed.), *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New York 1969; G. Pitacco, E. Valentin, in S. Patai (Ed.), *The chemistry of amino, nitroso and nitro compounds and their derivatives*, Kapitel 15, Wiley, Chichester 1982.

⁷⁾ M. Feustel, G. Himbert, *Liebig's Ann. Chem.* **1984**, 586.

⁸⁾ C. Baker, D. W. Turner, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **308** (1968)

⁹⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London 1970.

¹⁰⁾ G. Bieri, L. Åsbrink, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20** (1980) 149.

¹¹⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.

¹²⁾ K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1981.

¹³⁾ Eigene Messung; vgl. F. P. Colonna, G. Distefano, S. Pignato, G. Pitacco, E. Valentin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **71** (1975) 1572.

¹⁴⁾ M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, Kapitel 7, Verlag Chemie, Weinheim 1982.

¹⁵⁾ T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104.

¹⁶⁾ B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 827.

¹⁷⁾ S. Saebø, L. Farnell, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5047.

¹⁸⁾ R. D. Brown, E. H. N. Rice, M. Rodler, *Chem. Phys.* **99** (1985) 347.

¹⁹⁾ R. Cervellati, A. D. Borgo, D. G. Lister, *J. Mol. Struct.* **78** (1982) 161.

²⁰⁾ D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Høg, N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **23** (1974) 253.

²¹⁾ N. W. Larsen, E. L. Hansen, F. M. Nicolaisen, *Chem. Phys. Lett.* **43** (1976) 584; R. A. Kidd, P. J. Krueger, *ibid.* **49** (1977) 539.

²²⁾ Vgl. D. H. Auc, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4136; J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Kapitel 11, Wiley-Interscience, New York 1977; J.H. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, 2. Aufl., Kapitel 5 Butterworths. London 1984.

²³⁾ R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1323.

Experimenteller Teil

Die Synthese von Verbindung **1** ist in Lit.⁷⁾ beschrieben.

Das PE-Spektrum von **1** wurde bei einer Temperatur von etwa 100 °C mit einem Spektrometer UPG 200 von Leybold-Heraeus aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine He(I)-Entladungslampe mit einer Strahlungsenergie von 21,22 eV. Die Eichung er-

[70/87]