

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

Paul Rademacher<sup>a,\*</sup>, Michael Woydt<sup>a</sup>, Michael Barz<sup>b</sup> und Gerhard Himbert<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität-GHS Essen<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>b</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 2. März 1987

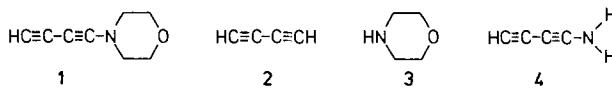
## Photoelectron Spectrum and Electronic Structure of 4-Butadiinylmorpholine, an Amino-Substituted 1,3-Diine

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  $\pi$  MOs of the diene. One pair of  $\pi$  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 Oligoacetylenederivate eingehend untersucht wurde<sup>1–4</sup>, gibt es mit Ausnahme des Bis(dimethylamino)- und des Bis(diethylamino)-acetylen<sup>4</sup> u. W. bislang keine entsprechende Arbeit über Aminoalkine (Inamine), Aminobutadiine oder höhere Homologe, die als wichtige Synthesezwischenstufen<sup>5–7</sup> 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  $\pi$ -MOs mit Energien von  $-10.30$  und  $-12.71$  eV<sup>8–11</sup>.



Die Entartung dieser Orbitale ist im Aminobutadiin (**4**) aufgehoben. Bei  $sp^2$ -Hybridisierung des N-Atoms besitzt dieses Molekül  $C_{2v}$ -Symmetrie, und die  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -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 Symmetrienerdigung jedoch nicht wesentlich verändert.

Abb. 1 zeigt nach dem MNDO-Verfahren<sup>11</sup> berechnete MOs für planares **4**. Gezeichnet wurde auch das LUMO ( $3b_2$ ).

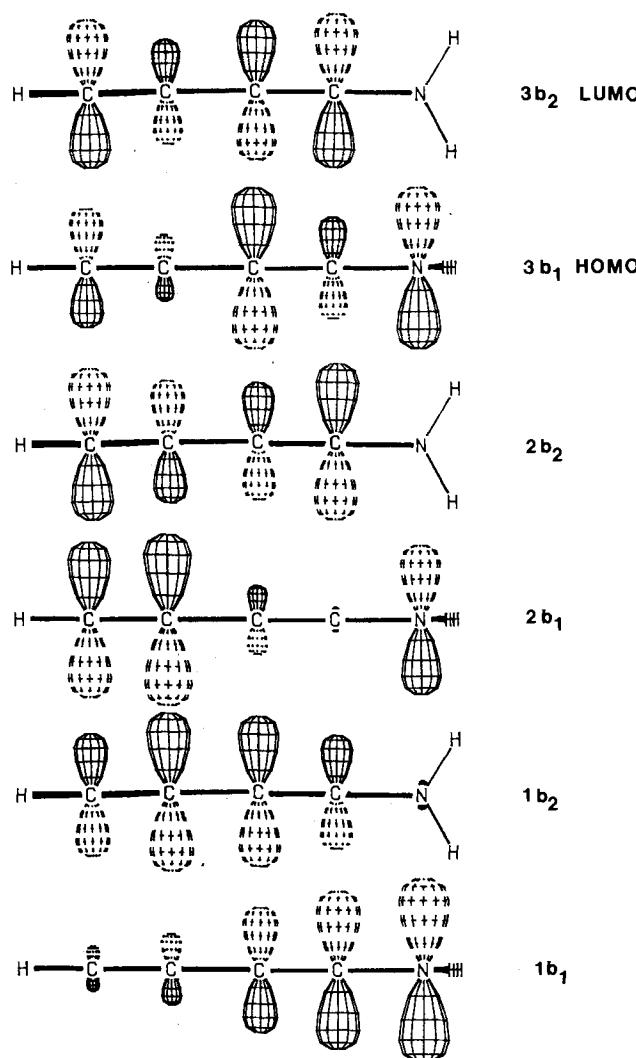


Abb. 1.  $\pi$ -MOs von Verbindung **4** ( $C_{2v}$ -Symmetrie)

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  $n_{\pi}$  und  $n_{\sigma}$  unterschieden. Die entsprechenden MOs des Wassers<sup>9,12)</sup> liegen bei  $-12.62$  und  $-14.74$  eV. Für Diethylether<sup>12)</sup> wurden PE-spektroskopisch  $-9.61$  und  $-11.08$  eV, für Morpholin<sup>13)</sup>  $-9.79$  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  $\sigma$ -Orbitalen, die hier nicht näher diskutiert werden. Die gemessenen Ionisationspotentiale sind in Tab. 1 zusammen mit den getroffenen Zuordnungen aufgeführt.

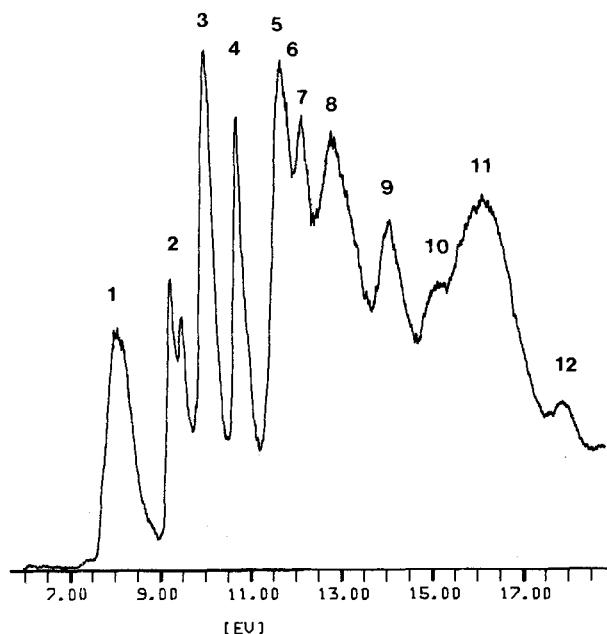


Abb. 2. PE-Spektrum von Verbindung 1

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

Nr.	$IP$	$\Delta v$	Zuordnung <sup>a)</sup>
1	8.05		$n(n)$ (3b <sub>1</sub> )
2	9.19	2100	$\pi(\text{CC})$ (2b <sub>2</sub> )
3	9.95		$n_{\pi}(\text{O})$
4	10.67	1600	$\pi(\text{CC})$ (2b <sub>1</sub> )
5	11.63		$n(\text{CC})$ (1b <sub>2</sub> )
6	11.8		$n_{\sigma}(\text{O})$
7	12.12		$\pi(\text{CC})$ (1b <sub>1</sub> )
8	12.8		$\sigma$
9	14.1		$\sigma$
10	15.1		$\sigma$
11	16.2		$\sigma$
12	17.9		$\sigma$

<sup>a)</sup> 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

$\text{cm}^{-1}$ . Ähnliche Werte fanden Turner et al.<sup>8,9)</sup> für **2** und ordneten sie  $\text{v}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingungen zu.

Interessant ist ein Vergleich der  $\pi$ -Ionisationspotentiale von **1** mit denjenigen von **2**. Die Energiedifferenz zwischen den beiden nicht mit dem 2p<sub>z</sub>-AO des N-Atoms wechselwirkenden  $\pi$ -MOs von **1** (1b<sub>2</sub> und 2b<sub>2</sub>) besitzt mit 2.44 eV den gleichen Wert wie in **2** (2.41 eV)<sup>8-10)</sup>. 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  $\pi$ -MOs 1b<sub>1</sub> und 2b<sub>1</sub> von **1** infolge unterschiedlicher Wechselwirkung mit dem 2p<sub>z</sub>-AO des N-Atoms nur 1.45 eV. 1b<sub>1</sub> wurde gegenüber **2** um 0.50 eV destabilisiert und 2b<sub>1</sub> 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  $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ -Orbitale mit dem einsamen Elektronenpaar des N-Atoms genau kompensiert.

Abb. 3 zeigt ein Korrelationsdiagramm<sup>14)</sup> für die Orbitale der Verbindungen **1**, **2** und **3**.

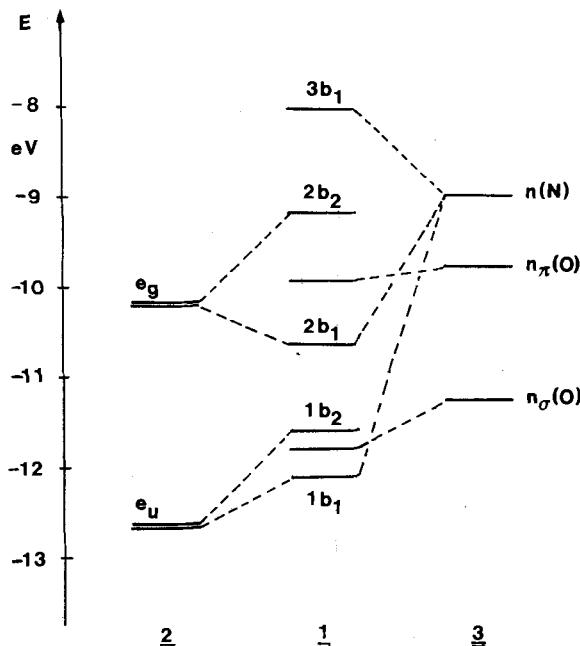


Abb. 3. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen **1** bis **3**

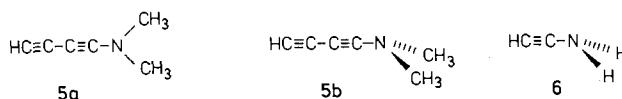
Tab. 2. MNDO-Ergebnisse für die Verbindungen **2**, **4** und **5**

Verb.	Bildungsenthalpie (kJ/mol)	Orbitalenergie (eV)				
		1b <sub>1</sub>	1b <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	2b <sub>2</sub>	3b <sub>1</sub>
<b>2</b>	427.4		-12.64 <sup>a)</sup>		-10.00 <sup>b)</sup>	-
<b>4<sup>c)</sup></b>	444.7	-13.56	-12.25	-11.39	-9.66	-8.61
<b>5a<sup>c)</sup></b>	440.9	-12.76	-12.24	-11.01	-9.65	-8.56
<b>5b<sup>d)</sup></b>	437.8	-12.81 <sup>e)</sup>	-12.31 <sup>f)</sup>	-11.09 <sup>e)</sup>	-9.72 <sup>f)</sup>	-8.73 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup>  $e_u$ . — <sup>b)</sup>  $e_g$ . — <sup>c)</sup>  $C_{2v}$ -Symmetrie. — <sup>d)</sup>  $C_s$ -Symmetrie. — <sup>e)</sup> a'. — <sup>f)</sup> a''.

Für die Moleküle **2**, **4** und (Dimethylamino)butadiin (**5**) wurden quantenmechanische Berechnungen nach dem MNDO-Verfahren<sup>11)</sup> durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in

Tab. 2 zusammengestellt. Verbindung **5** ist ein gutes Modell für die Elektronenstruktur des Aminodiin-Teils von **1**, da der Morpholinrest sich hinsichtlich seines elektronischen Effektes nicht wesentlich von der Dimethylaminoegruppe unterscheiden dürfte.



Gemäß dem Koopmans-Theorem<sup>15)</sup>,  $E_{\text{SCF}} = -IP_V$ , stimmen beim Butadien (2)<sup>11)</sup> die berechneten Orbitalenergien und die Ionisationspotentiale nahezu quantitativ überein. Die für die planare Konformation **5a** (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) und die pyramidale Form **5b** (Punktgruppe  $C_s$ ) berechneten Orbitalenergien unterscheiden sich nur geringfügig und sind durchweg um einen konstanten Wert von ca. 0.5 eV zu klein, wenn man sie mit den Ionisationspotentialen von 1 vergleicht. Diese hervorragende Übereinstimmung bestätigt die getroffene Zuordnung des PE-Spektrums (Tab. 1).

### 3. Diskussion

Das kürzlich von Schwarz und Mitarbeitern<sup>16)</sup> massenspektrometrisch nachgewiesene Aminoacetylen (6) ist nach ab-initio-Berechnungen<sup>17,18)</sup> pyramidal gebaut. Das gleiche dürfte auch für das Aminobutadien (4) gelten: Nach MNDO ist die pyramidalen Konformation um 23.4 kJ/mol stabiler als die planare Form. Aus diesen Befunden folgt jedoch keineswegs, daß auch das Morphin-Derivat 1 ein  $sp^3$ -hybridisiertes und damit pyramidal konfiguriertes N-Atom besitzt. So ist z. B. die Dimethylaminogruppe des *N,N*-Dimethylanilins<sup>19)</sup> deutlich weniger pyramidal als die Aminogruppe des unsubstituierten Anilins<sup>20)</sup>, und dementsprechend besitzt das Dimethylanilin<sup>19)</sup> eine sehr niedrige Inversionsbarriere von 1 – 3 kJ/mol gegenüber einem Wert von 6.3 kJ/mol beim Anilin<sup>21)</sup>.

MNDO-Berechnungen ergaben für das (Dimethylamino)-butadien (**5**) einen Unterschied in der Bildungsenthalpie zwischen planarer (**5a**) und pyramidaler Konformation (**5b**) von 3.1 kJ/mol, wobei **5b** die stabilere Form darstellt. Demnach dürfte auch das N-Atom der Morpholin-Gruppe von **1** leicht pyramidal gebaut sein und eine sehr niedrige Stickstoff-Inversionsbarriere besitzen. Die relativ große Halbwertsbreite der ersten Ionisationsbande von **1** steht mit dieser Annahme im Einklang und deutet zugleich auf eine planare Konformation des Radikalkations<sup>22</sup>.

Herrn Dipl.-Chem. *P. Fischer* danken wir für Literaturrecherchen und Herrn *W. Sicking* für die MO-Plots.

## Experimenteller Teil

Die Synthese von Verbindung 1 ist in Lit.<sup>7)</sup> 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 Strahlungsgenergie von 21.22 eV. Die Eichung er-

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

Die Molekülorbitale (Abb. 1) wurden mit dem Programm PERVAL<sup>23)</sup> gezeichnet.

### CAS-Registry-Nummern

**1:** 80487-52-1 / **2:** 460-12-8 / **3:** 110-91-8 / **4:** 75074-98-5 / **5a:** 38264-23-2

- 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. Kain, M. Kira, L. Réné, 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.
  - 6) J. Collard-Motte, Z. Janousek, *Top. Curr. Chem.* **130** (1986) 89.
  - 7) M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 586.
  - 8) C. Baker, D. W. Turner, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **308** (1968) 19.
  - 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. Aue, 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.

[70/87]