

# ZUR WECHSELWIRKUNG EINSAMER ELEKTRONENPAARE IN $\Delta^2$ TETRAZENEN. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

P. BISCHOF und R. GLEITER

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

und

R. DACH, D. ENDERS und D. SEEBACH

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

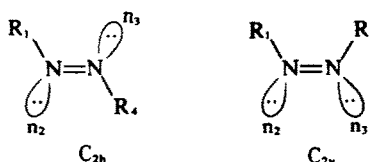
(Received in Germany 2 October 1974; Received in the UK for publication 12 December 1974)

**Zusammenfassung**—Die Photoelektronen (PE)-Spektren des 1,4-Dimethyltetrahydro-v-tetrazins (1) und der Tetraalkyltetrazene (2a-c) werden diskutiert. Mit Hilfe semiempirischer MO-Rechnungen lassen sich die ersten vier Banden von 1 zuordnen. Bei den Tetraalkyltetrazenen 2a-c erhält man zwischen Rechnung und Experiment nur dann eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man eine Verdrillung von mindestens einer  $\text{NR}_2$ -Gruppe gegenüber der N-N-N-Ebene annimmt.

**Abstract**—The photoelectron (PE) spectra of 1,4-dimethyltetrahydro-v-tetrazine (1) and of  $\Delta^2$  tetraalkyltetrazenes (2a-c) are reported. The assignment of the first four bands of 1 is supported by semiempirical molecular orbital calculations. In the case of 2a a good agreement between spectra and calculations is only achieved if one assumes that at least one dialkylaminogroup is rotated out of the N-N-N plane.

Die Wechselwirkung einsamer Elektronenpaare bei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten benachbarten Stickstoffatomen konnte mit Hilfe der Photoelektronen (PE) Spektroskopie nachgewiesen werden.

Mit Hilfe eines ZDO-Modells lassen sich für die beiden Elektronenpaare



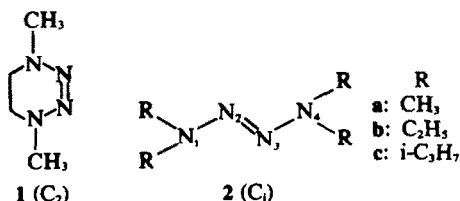
$n_2$  und  $n_3$  der Azogruppe folgende Linearkombinationen bilden

$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_2 + n_3) \quad \begin{matrix} C_{2h} & C_{2v} \\ A_g & A_1 \end{matrix}$$

$$n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_2 - n_3) \quad \begin{matrix} B_u & B_1 \end{matrix}$$

Die entsprechenden irreduziblen Darstellungen in  $C_{2h}$  bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie sind hinter den Formeln angegeben.

Beim *trans*-Azomethan ( $R_1 = R_4 = \text{CH}_3$ ) wurde mit Hilfe der PE-Spektroskopie eine Energiedifferenz  $\Delta = |\epsilon(n_+) - \epsilon(n_-)|$  von 3.3 eV angegeben.<sup>2</sup> Beim Pyridazin, bei dem die *cis*-Konfiguration vorliegt, wurde  $\Delta$  zu 2.0 eV bestimmt.<sup>3</sup> In diesem Zusammenhang sind das Tetrahydro-v-tetrazin 1<sup>4</sup> und die  $\Delta^2$ -Tetrazene 2<sup>5</sup> von besonderem Interesse, da hier die *cis* (1) und *trans* (2) Konfiguration direkt miteinander verglichen werden kann.



In Abb. 1 sind die Photoelektronenspektren von 1 und 2a gezeigt und in Abb. 2 sind die ersten vier Banden von 1 und 2a-2c miteinander verglichen.

Es ist vernünftig, für 1 die Konformation des Cyclohexens anzunehmen,<sup>4</sup> d.h.  $C_2$ -Symmetrie. Da die Struktur von 2 unbekannt ist, soll das PE-Spektrum von 1 zuerst diskutiert werden.

Eine MO-Rechnung mit Hilfe des erweiterten Hückel Modells<sup>6</sup> ergibt die in der Tabelle aufgeführten Daten.\*

Vorausgesetzt, dass Koopmans Theorem<sup>7</sup> gilt ( $I_{V,j} = -\epsilon_j$ ), findet man eine gute Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment. Die gemessenen Energiedifferenzen zwischen den Banden ①-②, ②-③ und ③-④ sind: 0.97, 1.20 und 1.17 eV. Die berechneten Energiedifferenzen zwischen den vier höchsten besetzten Molekülorbitalen für 1 sind: 0.68, 0.58 und 0.8 eV. Daraus ergibt sich die in der Tabelle 1 aufgeführte Zuordnung der Banden: ①  $\approx b(\pi)$ , ②  $\approx b(n_-)$ , ③  $\approx a(\pi)$ , ④  $\approx a(n_-)$ .

Diese Zuordnung wird durch den Vergleich der PE-Spektren von Pyridazin<sup>3</sup> und 1 bestätigt. Die Energiedifferenz  $\Delta$  zwischen  $n_+$  und  $n_-$  im Pyridazin beträgt 2.0 eV, in 1 2.2 eV.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, sind sich die PE-Spektren von 2a, 2b und 2c sehr ähnlich. Man beobachtet die erwartete Verschiebung zu niedrigerer Ionisierungsenergie in der Reihe 2a, 2b und 2c als Folge des zunehmenden induktiven Effekts. Aus diesem Grunde genügt es, das PE-Spektrum von 2a zu diskutieren.

Bei Annahme der *trans*-Konfiguration von 2 mit

\*Die Geometrie von 1 wurde nach Dreidingmodellen konstruiert. Für die Methylgruppen wurden äquatoriale Positionen angenommen.

Tabelle 1. Ionisationspotentiale ( $I_{\nu,j}$ ) von 1, 2a, 2b und 2c. Für 1 sind die nach der Extended Hückel-Methode berechneten Orbitalenergien  $-\epsilon_j$  aufgeführt. Alle Werte sind in eV angegeben

Verbindung	1				2a				2b				2c			
Bande	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④
Zuordnung	b( $\pi$ )	b(n $_{\pi}$ )	a( $\pi$ )	a(n $_{\pi}$ )	n	$\pi$	$\pi$	$\pi$	n	$\pi$	$\pi$	$\pi$	n	$\pi$	$\pi$	$\pi$
$I_{\nu,j}$	8.03	9.00	10.20	11.37	7.7	9.3	9.8	11.7	7.1	8.9	9.3	11.5	6.9	8.5	9.1	11.1
$-\epsilon_j$	12.23	12.91	13.49	14.3												

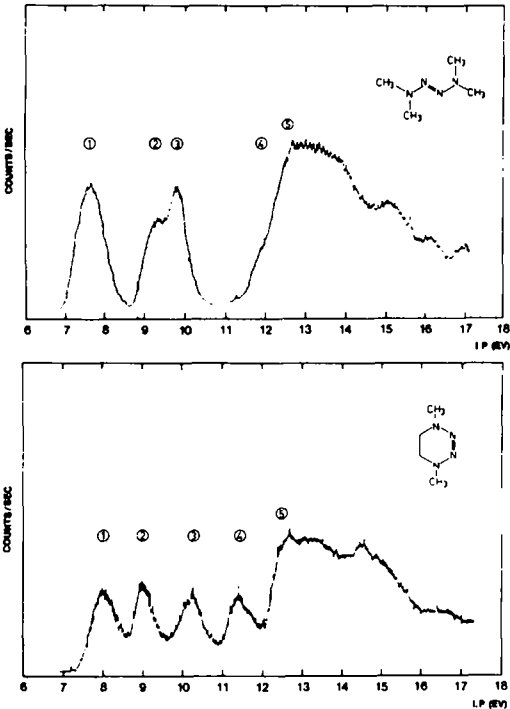


Abb. 1. Photoelektronenspektren des Tetrahydro-v-tetrazins (1) und des  $\Delta^2$ -Tetramethyltetrazins (2a).

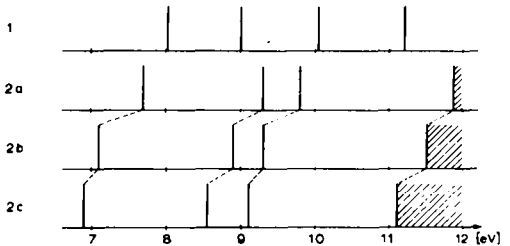
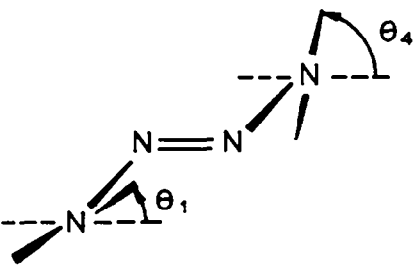


Abb. 2. Vergleich der Photoelektronenspektren von 1, 2a, 2b und 2c.

planaren  $\text{NR}_2$ -Gruppen kann die Konformation durch Angabe der zwei Diederwinkel  $\Theta_1$  und  $\Theta_4$  festgelegt werden.  $\Theta_1$  und  $\Theta_4$  sind in der untenstehenden Zeichnung definiert.

Als Modell zur Berechnung der Konformation von 2 wurden bei  $\Delta^2$  Tetrazen  $\Theta_1$  und  $\Theta_4$  unabhängig variiert, während alle anderen Bindungslängen und Bindungswinkel konstant gehalten wurden.\* Zu dieser Berechnung wurde die Extended-Hückel Methode<sup>8</sup> benutzt, die sich als relativ brauchbar zur Berechnung von Rotationsbarrieren erwiesen hat.<sup>8</sup>

\*Für die Geometrie wurden folgende Annahmen für die Bindungslängen und Bindungswinkel gemacht  $\text{N}_1\text{--N}_2 = \text{N}_3\text{--N}_4 = 1.40 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}_2\text{--N}_3 = 1.25 \text{ \AA}$ ;  $\text{N--H} = 1.1 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{HNH} = 120^\circ$ .



In Abb. 3 ist die Energie als Funktion von  $\Theta_1$  und  $\Theta_4$  für  $\Delta^2$ -Tetrazen aufgetragen. Die Kurven gleicher Energie sind in Intervallen von 0.2 eV gezeichnet. Als relativer Nullpunkt wurde das Minimum bei  $\Theta_1 = \Theta_4 = 0^\circ$  gewählt.

Die Potentialfläche in Abb. 3 zeigt vier durch Symmetrie bedingte breite Minima für  $\Theta_1 = \Theta_4 = 0^\circ$ ,  $\Theta_1 = 0^\circ$  und  $\Theta_4 = 180^\circ$ ,  $\Theta_1 = 180^\circ$  und  $\Theta_4 = 0^\circ$  und  $\Theta_1 = \Theta_4 = 180^\circ$ . Zum Erreichen des Maximums bei  $\Theta_1 = \Theta_4 = 90^\circ$  müssen etwa 1.65 eV aufgebracht werden. Bei den Minimas (Konformation 2') sind die 2p-Orbitale an den  $\text{NH}_2$ -Gruppen ( $p_1$  und  $p_4$ ) mit dem  $\pi$ -Orbital maximal konjugiert. Für  $\Theta_1 = \Theta_4 = 90^\circ$  (Konformation 2'') hingegen verschwindet diese Wechselwirkung aus Symmetriegründen, dafür erreicht aber die Wechselwirkung zwischen  $p_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  und  $p_4$  ein Maximum.

Für Konformation 2'' führt die beschriebene Wechselwirkung zu einer Destabilisierung, da die vier resultierenden MO's mit 8 Elektronen besetzt sind. Die EH-Rechnung bestätigt dies.

Auch für Konformation 2' ist nach einem einfachen ZDO-Modell eine Destabilisierung zu erwarten, da die vier resultierenden MO's mit 6 Elektronen besetzt sind. Man erwartet ein Minimum für  $\Theta_1$ - und  $\Theta_4$ -Werte die  $\neq 0^\circ$  sind.

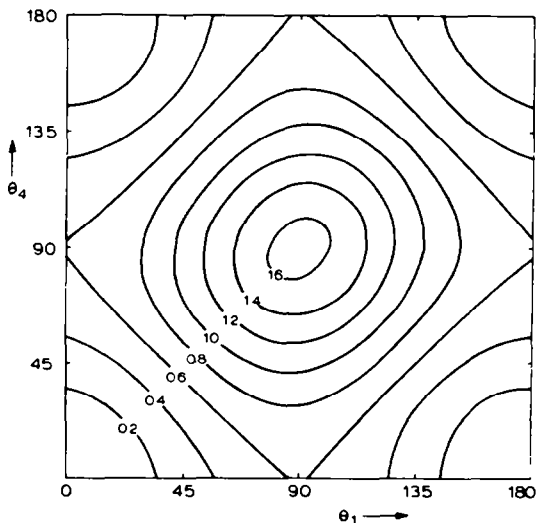


Abb. 3. Potentialoberfläche des  $\Delta^2$ -Tetrazens als Funktion der Diederwinkel  $\Theta_1$  und  $\Theta_4$ . Für die Definition von  $\Theta$  siehe Text.

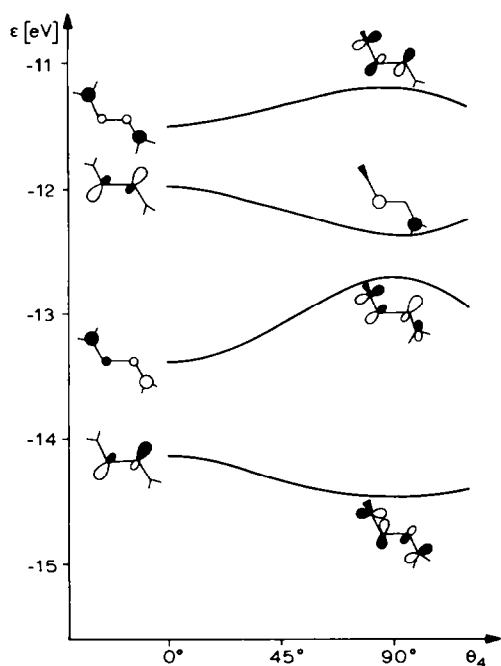


Abb. 4. Orbitalenergien für **2a** als Funktion von  $\Theta_4$  bei  $\Theta_1 = 0^\circ$ . Für die Definition von  $\Theta$  siehe Text.

Dieser Überlegung widerspricht die EH-Rechnung, die für  $\Theta_1 = \Theta_4 = 0^\circ$  ein Minimum voraussagt. Allerdings ist dieses Minimum sehr breit und das Herausdrehen nur einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe aus der Ebene (z.B.  $\Theta_1 = 0^\circ$  und  $\Theta_4 = 20^\circ$ ) um  $20^\circ$  erfordert nach der EH-Methode nur  $0.06 \text{ eV}$  ( $1.4 \text{ kcal}$ )! Dieser Betrag liegt weit unter der Genauigkeit der Methode.

In Abb. 4 sind die vier höchsten besetzten Molekülorbitale für **2a** entlang der Reaktionskoordinate für  $\Theta_1 = 0^\circ$  als Funktion von  $\Theta_4$  gezeichnet. Diese Reaktionskoordinate stellt nach unseren Rechnungen den Weg der geringsten Energie dar, um von einem Minimum zum anderen zu gelangen.

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, dass die für die Konformation **2'** ( $\Theta_1 = \Theta_4 = 0^\circ$ ) errechnete relative Lage der Orbitale nicht mit den gemessenen Orbitalenergien für **2** übereinstimmt,\* obwohl die Übereinstimmung bei **1** und den Diazinen<sup>7</sup> sehr gut ist.

\*Diese große Diskrepanz zwischen Experiment und Rechnung erhält man auch mit der CNDO/2 Methode.<sup>9</sup>

Man erwartet nach diesen Rechnungen bei niedrigem Ionisationspotential für **2'** ( $\Theta_1 = \Theta_4 = 0^\circ$ ) zwei dicht beieinander liegende Banden ( $\pi$ ,  $n$ .) gefolgt von einer Bande ( $\pi$ ). Im PE-Spektrum dagegen beobachtet man bei den Verbindungen **2a–2c** nur eine Bande bei niedrigem Ionisationspotential, gefolgt von zwei dicht beieinander liegenden Banden.

Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erhält man für eine Konformation, bei der mindestens eine  $\text{NR}_2$ -Gruppe in **2** aus der N–N–N-Ebene herausgedreht ist. Bei dieser Interpretation der PE-Spektren von **2** (vgl. Tabelle 1) erhält man für die Energiedifferenz  $\Delta$  einen Wert, der grösser ist als  $4 \text{ eV}$ .

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die PE-Spektren wurden mit einem von Turner<sup>10</sup> beschriebenen PS 18 Photoelektronen-Spektrometer der Perkin Elmer-Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Verbindungen **1**,<sup>4</sup> **2a**<sup>5</sup> und **2b**<sup>5</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Reinheit der Verbindungen wurde gaschromatographisch und anhand ihrer NMR-Spektren überprüft. Ihre PE-Spektren blieben auch bei mehrfachen Messungen unverändert.

**Danksagung**—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Ebenso danken wir Herrn Dr. P. Fischer von der Universität Stuttgart für Verbindung **2c**.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>M. B. Robin, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, G. B. Ellisson und K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **57**, 1758 (1972).
- <sup>2</sup>E. Haselbach, E. Heilbronner, J. A. Hashmall und V. Hornung, *Angew. Chem.* **81**, 897 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 878 (1969); E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 684 (1970).
- <sup>3</sup>R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, *Ibid.* **55**, 255 (1972); *Angew. Chem.* **82**, 878 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 901 (1970); C. Fridh, L. Asbrink, B. O. Jonsson und E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* (Amsterdam) **8**, 101 (1972) und dort zit. Lit.
- <sup>4</sup>D. Seebach, D. Enders, B. Renger und W. Briegel, *Angew. Chem.* **85**, 504 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 495 (1973).
- <sup>5</sup>W. E. Bull, J. A. Seaton und L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2516 (1958); F. Effenberger und P. Fischer, *Tetrahedron* **26**, 3029 (1970).
- <sup>6</sup>R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *Ibid.* **36**, 2179, 3489 (1962); *Ibid.* **37**, 2877 (1962).
- <sup>7</sup>T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934); W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* (Amsterdam) **2**, 419 (1969).
- <sup>8</sup>J. P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3759 (1974) und dort zit. Lit.
- <sup>9</sup>J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965); J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
- <sup>10</sup>D. W. Turner, *Proc. Roy Soc. (London) A* **307**, 15 (1968).