

PHOTOELEKTRONEN-SPEKTREN UND MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN—LII¹

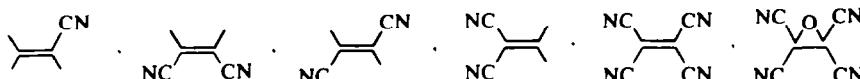
PE-SPEKTREN VON CYANÄTHYLENEN UND IHRE ZUORDNUNG NACH VERSCHIEDENEN MO-VERFAHREN

H. STAFAST und H. BOCK*

Chemische Institute der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt/(Main)-70, Theodor-Stern-Kai 7, Germany

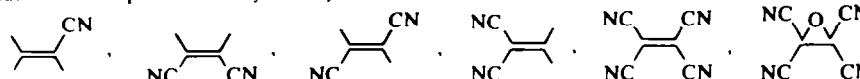
(Received in Germany 5 March 1975; Received in the UK for publication 19 August 1975)

Zusammenfassung—Die PE-Spektren der Cyanäthylen-Derivate



werden vergleichend diskutiert. Eine in sich konsistente Zuordnung im Bereich niedriger Ionisierungsenergien und stark überlappender Banden gelingt nur mit einem PE-spektroskopisch parametrisierten LCBO-MO-Modell. Die empirisch gewonnenen Parameter sind innerhalb der Cyanäthylen übertragbar. Die Eignung von EHMO-, CNDO/2, modifizierten CNDO- sowie von ab initio SCF-MO-Verfahren, die PE-Bandenmuster von Cyanverbindungen zu reproduzieren, wird an Beispielen geprüft.

Abstract—The PE spectra of the cyano ethylene derivatives



are comparatively discussed. A consistent assignment in the region of low ionization energies and strongly overlapping bands could only be achieved using a PE spectroscopically parametrized LCBO MO model. The empirical parameters derived are transferable within the series of cyano ethylenes. The applicability of EHMO, CNDO/2, modified CNDO as well as of ab initio SCF MO procedures to reproduce the PE band patterns of cyanogen compounds is examined.

Photoelektronen (PE)-Spektren werden im allgemeinen mit MO-Modellen unter Annahme der Gültigkeit von Koopmans Theorem² zugeordnet und diskutiert. Im Einzelfall ist es jedoch oft schwierig, die Grenzen der Anwendbarkeit von Koopmans Theorem zu erkennen³ sowie eine für das vorliegende Problem geeignete MO-Methode auszuwählen. So werden für grössere Moleküle statt der vergleichsweise aufwendigen ab initio SCF-MO-Rechnungen meist nur semi-empirische Verfahren unterschiedlicher Güte benutzt—von EHMO mit Einelektronen-Hamiltonoperator bis zu den verschiedenen Versionen von CNDO, INDO, SPINDO oder MINDO, welche Elektronen-Wechselwirkung teilweise berücksichtigen. Von Vorteil ist stets der PE-Spektrenvergleich chemisch verwandter Verbindungen z. B. ausgehend von qualitativen MO-Modellen, die häufig

$E_{1/2}^{\text{red}}(\text{V})$	-1.84 ⁴	-1.28 ⁵	-1.29 ⁵	-0.16 ⁶ (1)

CN-Gruppen steigende Akzeptorfähigkeit. Insbesondere nimmt das leicht reduzierbare⁷ Tetracyanäthylene als vorzüglicher Akzeptor in CT-Komplexen^{6,9} und wegen zahlreicher andersartiger Reaktionen⁸ eine Sonderstellung ein. Die unterschiedliche chemische Reaktivität¹⁰⁻¹² ist besonders gut an Diels-Alder-Reaktionen^{13,14} zu demonstrieren; so betragen die Geschwindigkeitskonstanten ($10^6 \times k(1)$ Mol sec) für die Addition an Cyclopentadien (a) und 9,10-Dimethylanthracen (b):¹³

$k(a)$	0.104	9.1	8.1	4.55×10^1	4.80×10^4	4.30×10^6
$k(b)$	0.89	1.31×10^2	1.39×10^2	1.27×10^5	5.90×10^6	1.30×10^{10}

(2)

mit PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien parametrisiert werden können.

Im folgenden sollen am Beispiel der Cyanäthylen die verschiedenen Zuordnungsverfahren für PE-Spektren getestet und verglichen werden. Die planaren Cyanäthylen sind für eine derartige Untersuchung besonders geeignet, da Anzahl und Anordnung der Cyangruppen zu unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften führen: So belegen sinkende Halbstufenreduktionspotentiale (1) die mit der Anzahl von

Diese und andere Eigenschaftsunterschiede der Cyanäthylen prägen sich auch in ihren PE-Spektren aus und über die zugeordneten Banden sollten sich daher die einzelnen MO-Verfahren vergleichend testen lassen.

A. PE-SPEKTREN VON CYANÄTHYLENEN UND IHRE ZUORDNUNG

Die PE-Spektren von Cyanäthylen-Derivaten zeigt Abb. 1, die zugehörigen Ionisierungsenergien enthält Tabelle 1.

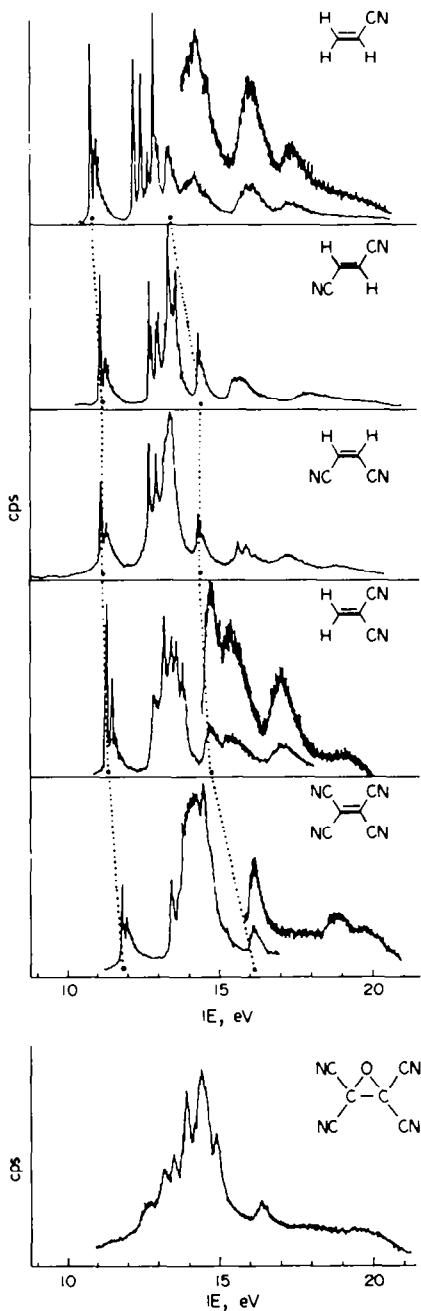


Abb. 1. PE-Spektren der Mono-, Di- und Tetracyanäthylen sowie von Tetracyanäthylenoxid.

In den abgebildeten PE-Spektren der Cyanäthylen sind jeweils die erste und die letzte π -Bande durch Korrelationslinien verknüpft; insgesamt kann jedes Spektrum grob in vier Bereiche eingeteilt werden: Der ersten $\pi_{CC} (+ \pi_{CN})$ -Ionisierung folgen im Abstand von 1.0 eV bis 1.5 eV die meist stark strukturierten Bandenkomplexe der π_{CN} - und n_n -Ionisierungen. Bei höherer Energie tritt jeweils klar abgesetzt eine $\pi_{CN} (+ \pi_{CC})$ -Einzelbande auf und der anschliessende Bereich bis zur He(I)-Messgrenze bei 21.21 eV enthält je zwei bis drei meist breite und unstrukturierte σ -Banden.

1. π - und n_n -Ionisierungen

Acrylnitril. Das erneut aufgenommene¹⁵ Helium(I)-PE-Spektrum¹⁶ lässt 7 Banden erkennen; die restlichen drei,

welche Ionisierungen von Valenzelektronen aus Orbitalen mit überwiegenden 2s-Anteilen zuzuordnen sind, sollten nach einer nützlichen Faustregel^{15,17,18} außerhalb des Messbereiches 21.21 eV liegen. Die Zuordnung gelingt bereits anhand eines qualitativen MO-Schemas ausgehend von Äthylen- und Cyangruppen-Orbitalen (Abb. 2).

Die Zuordnung lässt sich durch die im Spektrum erkennbaren Schwingungsfeinstrukturen stützen, deren Frequenzen ν^\oplus (cm^{-1}) in Tabelle 2 mit denen des Molekülganzustandes (ν)¹⁹ verglichen werden.

Trans- und cis-1,2-Dicyanäthylen. Die Zuordnung¹⁸ der PE-Spektren (Abb. 1) anhand von QMO-Schemata (Abb. 3) stützt sich darauf, dass die Orbitale 1b₁(cis) und 1a₂(cis) jeweils die einzigen besetzten ihrer Symmetrierasse sind und sich daher als interner Standard für eine PE-spektroskopische Parametrisierung eignen. Weiterhin wird angenommen, dass die "through-space"-Wechselwirkung zwischen den beiden Cyangruppen im *cis*-Derivat vernachlässigbar ist, und dass induktive Effekte in den beiden Isomeren vergleichbar, d.h. dass die Parameter α_{CC} und α_{CN} übertragbar sind. Die Aufspaltungen $\Delta\pi_r$ und $\Delta\pi_u$ im *cis*-Derivat lassen sich durch Vergleich berechneter Überlappungsintegrale und gemessener π -Ionisierungsenergien abschätzen.¹⁵

1,1-Dicyanäthylen. Im qualitativen Wechselwirkungsschema der π_{CC} - und π_{CN} -Bindungssorbitale, welches in Abb. 4 mit den PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien (Tabelle 3) verglichen wird, lässt sich das $\pi(1a_2)$ -Orbital als interner Standard definieren.

Die in Tabelle 3 vorgeschlagene Zuordnung des PE-Spektrums lässt sich wie folgt erreichen: Die Positionen der beiden Banden $\pi_{CC}(b_1)$ und $\pi_{CN}(b_1)$, welche den π , n -Bereich beidseits einschliessen, folgen aus dem Spektrenvergleich aller Cyanäthylen (Abb. 1). Der zwischen ihnen liegende Bandenkomplex kann durch Vergleich mit dem zugeordneten PE-Spektrum von

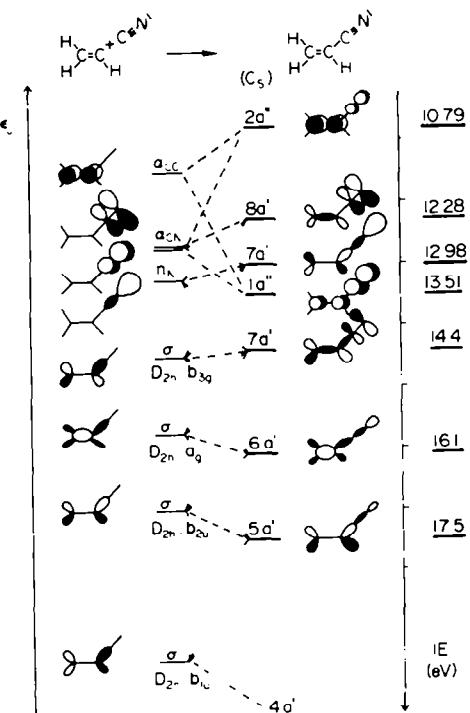


Abb. 2. QMO-Schema für Acrylnitril und Vergleich mit den PE-Ionisierungsenergien.

Tabelle 1. PE-Ionisierungsenergien IE, (eV) der Mono-, Di- und Tetracyanäthylene sowie von Tetracyanäthylenoxid

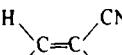
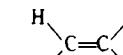
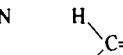
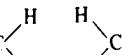
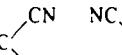
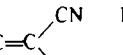
						
$\pi_{CC} (+\pi_{CN})$	10.84	11.15	11.15	11.35	11.79	12.8 13.3
π_N	12.98	13.44	13.5	13.20 13.46	14.1 ± 0.1	13.7
π_{CN}	12.28	12.78 13.10 13.67	12.77 13.35 13.5	12.90 13.63 13.86	13.45 13.81 14.26 14.47 14.71 15.18	14.1 14.5 15.0 16.5
$\pi_{CN} (+\pi_{CC})$	13.51	14.41	14.38	14.81	16.12	
σ	14.4 16.1 17.5	15.62 18.2 19.7	15.75 17.4 19.1	15.5 17.2 19.4	18.9 19.8	

Tabelle 2. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v(eV) von Acrylnitril und Vergleich der Schwingungsfrequenzen der Molekülkation-Zustände $\nu^{\text{H}}(\text{cm}^{-1})$ mit denen des Molekülgrundzustandes (ν)¹⁹

IE,	MO	C,	$\nu^{(1)}$	$\nu^{(2)}$	Schwingungsart ¹⁹
10.84	π_{∞}	2a''	2080 1360	2239 1615	C≡N stretch C=C stretch
12.28	π_{∞}	8a'	2080 1280	2239	C≡N stretch C—H deformation
12.98	n _∞	7a'	1120 640 oder	896 570	C—H deformation C—C stretch CCC deformation
13.51	π_{∞}	1a''	640 oder	896 570	C—C stretch CCC deformation
14.4	σ	6a'			
16.1	σ	5a'			
17.5	σ	4a'			

Tabelle 3. Vertikale Ionisierungsenergien IE.(eV) von 1,1-Dicyanäthylen und Vergleich der Schwingungsfrequenzen der Molekülkation-Zustände ν^{+2} (cm^{-1}) mit denen des Molekülganzzustandes (ν^{+1})

IE	MO	C _{2v}	ν^{+}	ν^{21}	Schwingungsart ²¹
11.35	π_{CC}	2b ₁	1920 1360	2248 1594	C≡N stretch C=C stretch
12.90	π_{CN}	5b ₂	(960 oder	720 1395	C—C stretch CH deformation)
13.20	n _N	6a ₁			
13.46	n _N	4b ₂			
13.63	π_{CN}	5a ₁			
13.86	π_{CN}	1a ₂	640	596	(NC);C scissors
14.81	σ_{CN}	1b ₁			
15.5	σ_{CH}	3b ₂			
17.2	σ_{CC}	4a ₁			
19.4	σ_{CH}	2b ₂			

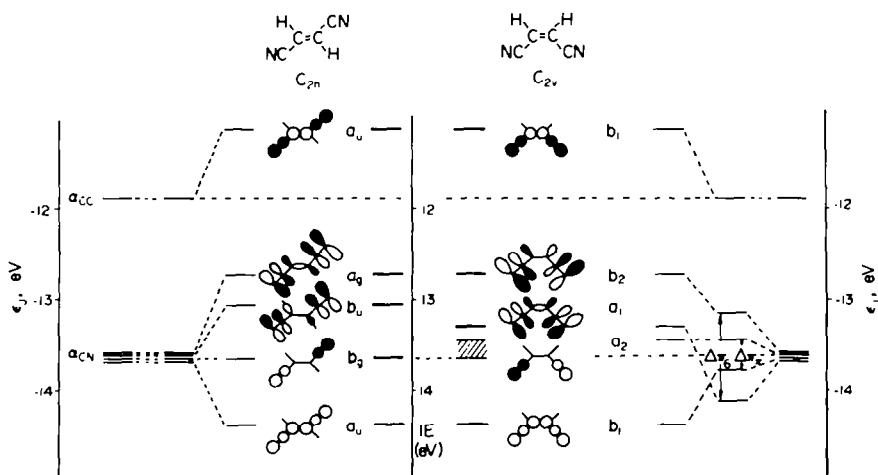


Abb. 3. QMO-Schema für *trans*- und *cis*-Dicyanäthylen und ihre Korrelation mit PE-Ionisierungsenergien.

Dicyanmethan" analysiert werden, welches ebenfalls zwei geminale CN-Gruppen aufweist. Bei übereinstimmender C_{2v} -Symmetrie enthält 1,1-Dicyanäthylen jedoch ein C-Atom mehr, dessen vier Valenzelektronen—falls man CH_2 -Hyperkonjugation und C.-Konjugation im Modell gleichsetzt—formal zwei σ -Orbitale der Symmetrierassen a und b, besetzen. Für die Zuordnung des 1,1-Dicyanäthylen-PE-Spektrums ergeben sich somit folgende Annahmen und Randbedingungen:

(a) Die Ausgangsorbitale π_{v} für Dicyanmethan werden durch den zusätzlichen Kohlenstoff des Dicyanäthylens induktiv kaum angehoben.

(b) Für die π -Aufspaltung wird wiederum $\Delta\pi_r = 0.3 \text{ eV}^{11}$ angenommen und das Verhältnis der π -Aufspaltungen $\Delta\pi_r/\Delta\pi_n$ (Abb. 4) dem Verhältnis der zugehörigen Überlappungsintegrale $S_r/S_n = 0.52^{11}$ gleichgesetzt.

(c) Die "through bond"-Destabilisierung der π_{CN} -Orbitale a_1 und b_2 sollte wegen der zusätzlichen $\sigma_{CH}(a_1)$ - und $\sigma_{CH}(b_2)$ -Orbitale grösser sein als für Dicyanmethan.

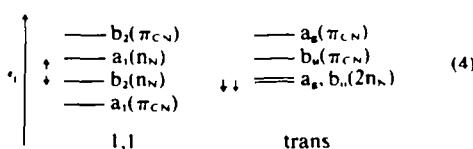
(d) Das $\pi(b_1)$ -Orbital kann mit dem energetisch höher liegenden $\pi_{CC}(b_1)$ -Orbital wechselwirken und sollte daher abgesenkt und nicht wie bei Dicyanmethan hyperkonjugativ angehoben werden.

(e) Die n_{π} -Banden sollten im gleichen Ionisierungsbereich wie bei Dicyanmethan liegen und ebenfalls aufspalten.

Die vorstehenden Abschätzungen reduzieren die Zuordnungsmöglichkeiten des π, n -Bandenkomplexes von 1,1-Dicyanäthylen (Abb. 1) auf die beiden Sätze:

	12.90	13.20	13.46	13.63	13.86	
(A)	$\pi(b_3)$	$\pi_{\infty}(a_1)$	$\pi_{\infty}(b_2)$	$\pi(a_1)$	$\pi(a_2)$	(3)
(B)	$\pi_{\infty}(a_1)$	$\pi(b_2)$	$\pi_{\infty}(b_3)$	$\pi(a_1)$	$\pi(a_2)$	

Von diesen entspricht (A) der Zuordnung des n/π -Bandenkomplexes im Dicyanmethan-PE-Spektrum.¹ Auch die Sequenz der restlichen Banden stimmt für 1,1-Dicyanäthylen und Dicyanmethan—entsprechend ihrer strukturellen Ähnlichkeit—weitgehend überein. Wesentlicher Unterschied ist die in (d) postulierte Zunahme der $\pi_{CN}(b_1)$ -Ionisierungsenthalpie durch bindende Beimischung von $\pi_{CC}(b_1)$; die zugehörige PE-Bande wird ausserhalb des $\pi\pi$ -Bereiches bei 14.81 eV zugeordnet (Tabelle 3). Die in (A) vorgeschlagene n_N -Aufspaltung $IE(n_N) - IE(n'_N) = 0.25$ eV ist relativ zum maximalen Wert 0.37 eV für Dicyan² realistischer als die übertrieben grosse Differenz $\Delta IE = 0.56$ eV der Zuordnungsmöglichkeit (B). Die n_N/n_V -Aufspaltung kann bei vernachlässigbarer "through space"-Wechselwirkung auf unterschiedliche "through bond"-Beimischungen zu den n_N - und n_V -Kombinationen zurückgeführt werden und hängt daher auch von der Lage der jeweils symmetriegleichen π_{CN} -Orbitale ab:



So lässt sich die im PE-Spektrum von *trans*-Dicyanäthylen (Abb. 1) nicht beobachtete *n/n*-Aufspaltung durch die Annahme vergleichbarer Beimischungen von $\pi_{\text{CN}}(\text{a}_1)$ - und $\pi_{\text{C}_2}(\text{b}_1)$ -Orbitalen erklären. Die Zuordnung des PE-Spektrums von 1,1-Dicyanäthylen, die zugleich die hiermit übereinstimmenden Schwingungsfeinstrukturen enthält, fasst Tabelle 3 zusammen.

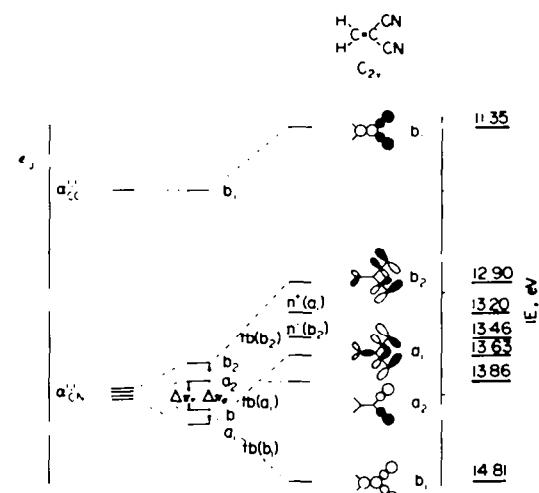
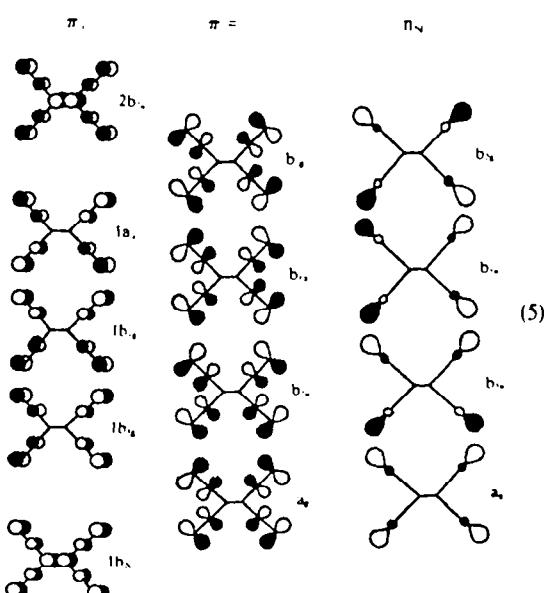


Abb. 4. Qualitatives Aufspaltungsschema für 1,1-Dicyanäthylen und Zuordnung der PE-Ionisierungsgenergien.

Tetracyanäthylen. Sein PE-Spektrum (Abb. 1) lässt nur wenige Einzelbänder erkennen, ein Befund, der nach qualitativen MO-Argumenten plausibel ist: Die besetzten π, n -Orbitale—unterteilt in n_v , π_\perp in und π_\parallel senkrecht zur Molekülebene lassen sich nach steigender Knotenzahl wie folgt klassifizieren:



Nur die beiden π (b₁u)-Linearkombinationen sollten infolge ihrer Mischung aus dem Bereich der übrigen Orbitale herausgeschoben sein. Für alle restlichen π -, π - und π -Kombinationen, die entweder einen Knoten in

der zentralen Äthyleneinheit aufweisen oder deren Hauptanteile schwach überlappend außerhalb liegen, ist eine nennenswerte Aufspaltung nicht zu erwarten.

Das PE-Spektrum von TCNE (Abb. 1) lässt sich daher wie folgt in die eingangs charakterisierten Bereiche unterteilen: Auf die $\pi_{\text{CC}}(2b_{2u})$ -Bande bei 11,79 eV (mit Progressionen von $\nu_{\text{CN}}^{\text{obs}} = 2080 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{CC}}^{\text{obs}} = 1360 \text{ cm}^{-1}$) folgt zwischen 13,4 eV und 15,5 eV der PE-Bandenkomplex zahlreicher π_{CN^-} - und n_{N^-} -Ionisierungen, die erst über eine Parametrisierung der Cyanäthylen-PE-Spektren (Teil B) detailliert zugeordnet werden können (vgl. Abb. 6). Abgesetzt folgt die zweite Einzelbande $\pi_{\text{CC}}(1b_{2u})$ bei 16,12 eV mit einer Progression von $\delta_{\text{CC}}^{\text{obs}} = 560 \text{ cm}^{-1}$, an die sich schliesslich das kaum strukturierte σ -Bandengebiet mit schwach ausgeprägten Spitzen bei 18,9 eV und 19,8 eV anschliesst. Ausser dem Vergleich mit den Grundzustandschwingungen²² ($\nu_{\text{CN}} = 2248 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CC}} = 1568 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_{\text{CC}} = 678 \text{ cm}^{-1}$) wird eine solche Unterteilung und insbesondere die Zuordnung der Ionisierungen $\pi_{\text{CC}}(2b_{2u})$ und $\pi_{\text{CN}}(1b_{2u})$ durch den Vergleich mit den PE-Spektren der anderen Cyanäthylen gestützt (Abb. 1).

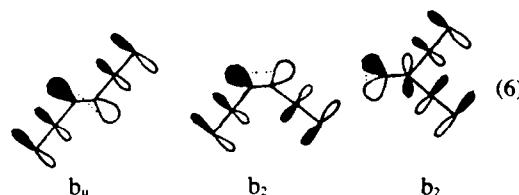
Tetracyanäthylenoxid. Die PE-Spektren von TCNE und TCNEO (Abb. 1) zeigen erwartungsgemäss kaum Entsprechungen: Die Sauerstoff-Anlagerung an TCNE hebt das zentrale π -System auf und in Analogie zur „ π -Bandenverschiebung“ bei der PE-Spektrenkorrelation von Athylen mit Diboran²³ wird auch hier die erste Ionisierungsenergie stark erhöht. Zugleich erniedrigt sich beim Übergang $\text{TCNE} \rightarrow \text{TCNEO}$ die Symmetrie ($D_{2h} \rightarrow C_{2v}$), die Cyangruppen werden abgewinkelt und es sind zahlreiche zusätzliche Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Auch ein Vergleich mit dem PE-Spektrum von Äthylenoxid^{21,24} ergibt, dass sich die vierfache Cyansubstitution nicht mehr mit einem Störungsmodell diskutieren lässt. Die nach einem modifizierten CNDO-Verfahren²⁵ berechnete Orbitalsequenz z. B. für die ersten drei Banden b_2 , a_2 , a_1 kann PE-spektroskopisch nicht überprüft werden, da nicht einmal die Zahl der überlappenden Banden abzuschätzen ist.

2. σ -Ionisierungen

Die σ -Ionisierungsbanden der Cyanäthylenen lassen sich nicht ohne weiteres zuordnen, da sie kaum Schwingungsfeinstrukturen zeigen und Rückschlüsse aus relativen Intensitäten im höherenergetischen Spektrenbereich vollends fragwürdig werden.²⁴ Gewisse Informationen liefern

die nach einem modifizierten²⁵ CNDO-Verfahren berechneten σ -Orbitalenergien, die in etwa die relativen Bandenabstände wiedergeben und die in Abb. 5 eingebrachte Zuordnung nahelegen.

Die σ -Bandenzuordnung (Abb. 5) lässt sich mit qualitativen Störungsargumenten wie folgt erläutern: Erstsubstitution senkt die b_{2g} - und b_{3u} -Orbitale des Äthylenes jeweils um 1,7 eV ab und das a_{g} -Orbital, in dem das gestörte Zentrum einen kleineren Koeffizienten aufweist, um nur 1,4 eV. Die b_{1u} -Ionisierungsenergie erhöht sich um mindestens 1,7 eV; die zugehörige Bande liegt außerhalb des Messbereiches. Bei den Dicyanäthylenen werden die b_{u} -bzw. b_{3g} -Orbitale infolge zunehmender antibindender Wechselwirkung zwischen den CH-Bindungsortbitalen vom *trans*- über das *cis*- zum 1,1-Derivat immer stärker angehoben:



Die $\sigma(a_g)$ -Orbitale sinken dagegen vom *trans*- zum *cis*- und besonders stark zum 1,1-Dicyanäthylen ab, bei dem die zugehörige PE-Bande bereits außerhalb des Messbereiches liegt.

B. PE-SPEKTROSKOPISCHE PARAMETRISIERUNG VON MO-MODELLEN AN CYANÄTHYLENEN

Qualitative MO-Aufspaltungsschemata lassen sich besonders einfach PE-spektroskopisch parametrisieren, wenn unter den besetzten Orbitalen ein einziges einem bestimmten Symmetriertyp angehört.²⁷ Die relativ zu einem solchen internen Standard ableitbaren MO-Parameter ermöglichen Korrelationen mit weiteren Daten und sind z. B. bei der Zuordnung von PE-Spektren chemisch verwandter Moleküle von Nutzen. Im folgenden sollen zunächst Parameter für *trans*- und 1,1-Dicyanäthylen abgeleitet und ihre Übertragbarkeit diskutiert werden.

Im MO-Modell des *trans*-Dicyanäthylen (Abb. 3) lässt sich bei vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den beiden *trans*-ständigen Cyangruppen die dem $\pi(1b_{2u})$ -Orbital zugeordnete Ionisierung als interner Standard $\text{IE}_0 = 13,67 \text{ eV} = -\alpha_{\text{CN}}$ definieren:

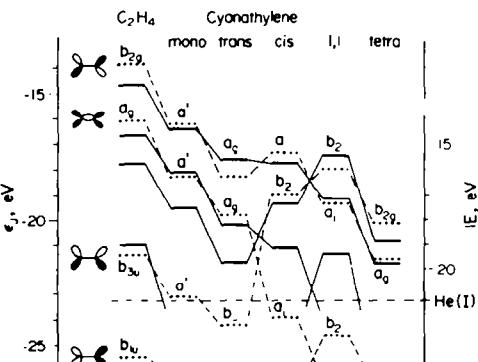
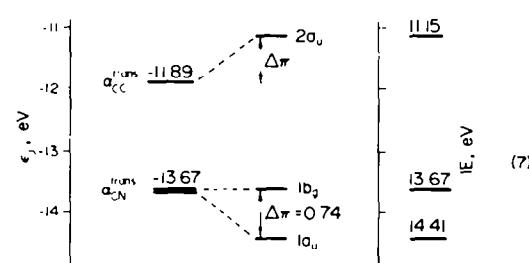


Abb. 5. Korrelation der σ -Ionisierungsenergien IE (—) von Äthylen^{24,26} und Cyanäthylenen mit Eigenwerten ϵ (· · ·) nach mod. CNDO (ϵ -Skala um 2 eV angehoben).



Mit dem weiterhin ablesbaren Coulomb-Parameter $\alpha_{\text{CC}} = -(\text{IE}(2a_u) + \Delta\pi) = -11,89 \text{ eV}$ sowie mit einer der $\pi(a_u)$ -Ionisierungsenergien liefert die Säkular determinante den Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{\text{CCCN}}^{\text{trans}}$:

Tabelle 4. PE-spektroskopische MO-Parameter α_{CC} , α_{CN} , $\Delta\pi_{\pi}$ und $\Delta\pi_{\pi}$, sowie induktive Absenkungen $\Delta\alpha_{CC}$ und konjugative Destabilisierung π/π des Äthylen- π -Orbitals für Cyanäthylen (alle Angaben in eV)

α_{CC}	-11.3	-11.9	-11.9	-12.0
α_{CN}	-13.1	-13.7	-13.7	-14.0
$\Delta\pi_{\pi}$	—	0.3	0.0	0.3
$\Delta\pi_{\pi}$	—	0.9	0.0	0.6
$\Delta\alpha_{CC}$	0.8	1.4	1.4	1.5
π/π	0.5	0.7	0.7	1.2

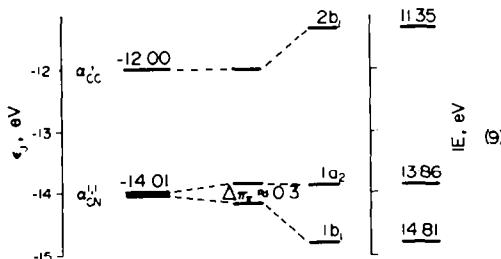
$$\left| \begin{array}{l} \alpha_{CC}^{trans} - \epsilon \\ \beta_{CC/2CN}^{trans} \end{array} \right| = 0$$

$$\beta_{CC/2CN}^{trans} = -\sqrt{[(\alpha_{CC} + IE(a_u))(\alpha_{CN} + IE(a_u))]} \quad (8)$$

$$= -1.36 \text{ eV}$$

$$\left| \begin{array}{l} \alpha_{CN}^{TCNE} - \epsilon \\ \beta_{CN/CN}^{11} \\ \beta_{CN/CN}^{11} \\ \beta_{CN/CN}^{trans} \\ \beta_{CN/CN}^{trans} \\ \beta_{CN/CN}^{cis} \\ \beta_{CN/CN}^{cis} \end{array} \right| = 0 \quad (10)$$

Für 1,1-Dicyanäthylen (Abbn. 1 und 4) ergibt sich mit der abgeschätzten Aufspaltung $\Delta\pi_{\pi} = 0.3 \text{ eV}$ ¹⁵ und der $\pi(1a_2)$ -Ionisierung als Parameter $\alpha_{CN} = -14.01 \text{ eV}$. Dem Aufspaltungsschema entnimmt man ferner $\alpha_{CC}^{11} = -12.0 \text{ eV}$ und erhält aus der zu (8) analogen Determinante den Wechselwirkungsparameter $\beta_{CC/2CN}^{11} = -1.35 \text{ eV}$.



Die gute Übereinstimmung der beiden unabhängig voneinander bestimmten Parameter $\beta_{CC/2CN}^{11} \approx \beta_{CC/2CN}^{11}$ legt nahe, dass sie sich—unter Berücksichtigung von Normierungsfaktoren—innerhalb der Cyanäthylen übertragen lassen, wie dies z. B. auch bei den Kraftkonstanten möglich ist.¹⁸ So sollte mit dem Parameter $\beta_{CC/CN}$ sowie der abgeschätzten Aufspaltung $\Delta\pi_{\pi}$ und $\Delta\pi_{\pi}$ der Dicyanäthylen (Tabelle 4) eine näherungsweise Zuordnung des PE-Spektrums von TCNE gelingen: Für die π_{CN} -Bindungssorbitale in und senkrecht zur Molekülebene (5) lassen sich über Säkular determinanten vierten Grades Aufspaltungsschemata berechnen. Ihre Lage in der Energieskala ergibt sich mit Hilfe der Ionisierungsenergien der ersten (11.79 eV) und der letzten π -Bande (16.12 eV); Abb. 6 veranschaulicht das Vorgehen. Die PE-spektroskopischen Parameter der Cyanäthylen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Ausgehend von den beiden π -Ionisierungsenergien $IE(2b_{2u}) = 11.79 \text{ eV}$ und $IE(1b_{2u}) = 16.12 \text{ eV}$ können mit dem Parameter $\beta_{CC/CN} = \sqrt{2} \times \beta_{CC/2CN} = -1.92 \text{ eV}$ in Umkehrung von (8) die internen Bezugsgrößen $\alpha_{CC}^{TCNE} = -12.96 \text{ eV}$ und $\alpha_{CN}^{TCNE}(b_{2u}) = -14.94 \text{ eV}$ gewonnen werden (Abb. 6). Aus letzterem lässt sich über die Säkular determinante

nach Einsetzen der π -Aufspaltungen $1/2\Delta\pi_{\pi} = \beta_{CN/CN}$ aus Tabelle 4 der Coulomb-Parameter $\alpha_{CN}^{TCNE} = -14.5 \text{ eV}$ erhalten. Von diesem ausgehend liefert eine weitere Säkular determinante mit den Werten $\Delta\pi_{\pi}$ (Tabelle 4) das Aufspaltungsmuster für das π_{π} -System in der Molekülebene (Abb. 6). Für die bislang unberücksichtigten n_{π} -Ionisierungen verbleibt damit der Bereich von $14.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ in guter Übereinstimmung mit den n_{π} -Bandenlagen in Carbonylcyanid.¹⁵ Abb. 6 zeigt, dass die vorstehende Parametrisierung eine mögliche Zuordnung des komplexen TCNE-PE-Spektrums suggeriert. Diese ist in Tabelle 5 mit den erkennbaren Schwingungsfeinstrukturen einzelner Banden nochmals zusammengefasst.

Der π -Wechselwirkungsparameter $\beta_{CC/CN} = -1.36 \text{ eV}$, dessen Anwendbarkeit durch den plausiblen Zuordnungsvorschlag für das TCNE-Spektrum weiterhin gestützt wird, ermöglicht auch die Wechselwirkung π_{CC}/π_{CN} in Acrylnitril abzuschätzen. Hier ist ebenso wie bei TCNE die andersartige Normierung $\beta_{CC/2CN} =$

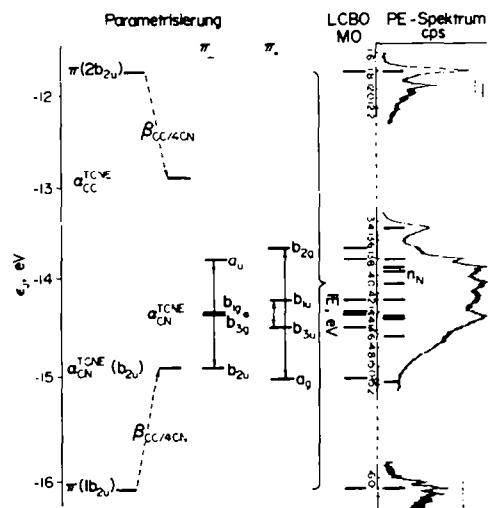


Abb. 6. Qualitative π -Aufspaltungsschemata für TCNE (Orbitaldiagramme vgl. (5)) und Korrelation mit den PE-Ionisierungsenergien.

Tabelle 5. Vertikale Ionisierungsenergien IE, (eV) von TCNE und Vergleich der Schwingungsfrequenzen von Molekülkulation-Zuständen $\nu^{\text{a}}(\text{cm}^{-1})$ mit denen des Molekülgrundzustandes (ν^{b})²²

IE,	MO	D_{2h}	ν^{a}	ν^{b}	Schwingungsart ²²
11.79	π_{CC}	2b _{2u}	2080	2248	C≡N stretch
			1360	1568	C=C stretch
13.45	π_{CN}	4b _{1g}	2080	2248	C≡N stretch
13.81	π_{CN}	1a _{1g}			
13.94		3b _{2g}			
		4b _{1u}			
n _z		4b _{3u}			
14.09		5a _{1g}			
14.26	π_{CN}	3b _{1u}			
14.47	π_{CN}	1b _{1g} , 1b _{3u}			
14.71	π_{CN}	3b _{3u}			
15.18	π_{CN}	4a _{1g}			
16.12	π_{CN}	1b _{2u}	560	678	CCC deformation
18.9	σ	2b _{2g}			
19.8	σ	3a _{1g}			

$1/\sqrt{2} \times \beta_{\text{CC}2\text{CN}} = \sqrt{2} \times \beta_{\text{CC}1\text{CN}}$ zu berücksichtigen, die der unterschiedlichen Anzahl beteiligter Cyan- π -Orbitale Rechnung trägt. Als Coulomb-Parameter für Acrylnitril resultieren $\alpha_{\text{CC}} = -11.26$ eV und $\alpha_{\text{CN}} = -13.09$ eV.

Unter den in Tabelle 4 zusammengestellten Parametern fallen vor allem die ausgeprägten induktiven Absenkungen von α_{CC} und α_{CN} mit zunehmender Cyansubstitution auf. Dabei sinkt α_{CC} stärker als α_{CN} und bei den Dicyanäthylenen am tiefsten im 1,1-Derivat. Dieser Befund lässt sich nicht nur mit den im LCBO-MO-Modell vernachlässigten π/π^* -Wechselwirkungen erklären (Symmetrie der untersten unbesetzten Orbitale π^*_{C} : 1,1-Derivat b_1 , *trans* b_2 und *cis* a_2), da die betreffenden Orbitale mehr als 5 eV auseinanderliegen,²⁹ und da die beiden unabhängig bestimmten Parameter $\beta_{\text{CC}2\text{CN}}^{\text{trans}}$ und $\beta_{\text{CC}2\text{CN}}^{\text{1,1}}$ (Tabelle 4) sonst stärker voneinander abweichen müssten. In Betracht zu ziehen ist vielmehr, dass sich die 1,2-Dicyanäthylenen formal durch Cyansubstitution am unsubstituierten Kohlenstoff des Acrylnitrils ableiten, dagegen im Falle des 1,1-Derivats das bereits substituierte Zentrum erneut substituiert wird. Die Differenzen $\Delta\alpha_{\text{CC}}$ zeigen des weiteren, dass die induktive Störung durch Cyangruppen nicht additiv ist. Die Aufspaltungen $\Delta\pi_{\text{C}}$ sind mit jeweils 0.3 eV für *cis*- und 1,1-ständige Cyangruppen vergleichbar gross. Demgegenüber ist $\Delta\pi_{\text{C}}$ für das *cis*-Derivat erwartungsgemäß 0.3 eV grösser als für 1,1-Dicyanäthylen, da sich der Winkel zwischen den Cyangruppen von 60° auf 120° öffnet. Aus den Parametern für die induktive Absenkung des Äthylen- π -Basisorbitals $\Delta\alpha_{\text{CC}}$ und für die entgegengerichtete konjugative Anhebung π/π (Tabelle 4) geht hervor, dass in den Cyanäthylenen der induktive Effekt die konjugative Wechselwirkung deutlich übertrifft.

C. VERGLEICH VON MO-RECHNUNGEN FÜR CYANVERBINDUNGEN

PE-spektroskopisch parametrisierte LCBO-MO-Modelle sind—wie aus Abschnitt B ersichtlich—ein nützliches Hilfsmittel zur PE-Spektreninterpretation. Bei Cyanverbindungen tritt als besondere Schwierigkeit auf, dass z. B. die π -Ionisierungen zusammen mit anderen dicht gedrängt in einem engen Bereich liegen. Abschliessend soll untersucht werden, inwieweit die so zugeordneten π -Ionisierungen und ihre Differenzen $\Delta\pi$ für die Verbindungsreihe der Cyanäthylen durch die

gebräuchlichen Rechenverfahren wiedergegeben werden. Als Testbeispiel werden die eindeutig identifizierten π -Banden niedrigster und höchster Ionisierungsenergie ausgewählt (Abb. 1), deren Werte für *cis*- und *trans*-Dicyanäthylen übereinstimmen (Tabelle 1) und mit der Zahl der Cyansubstituenten ansteigen. Wie Abb. 7 zeigt, liefern alle bislang auf Cyanäthylen angewendeten Rechenverfahren wie HMO²⁹ oder EHMO^{15,18}, CNDO/2^{15,31} und mod. CNDO¹⁵ jedoch paradoxerweise einen Anstieg des obersten besetzten π -Orbitals mit zunehmender Cyansubstitution: Die π -Wechselwirkungen werden gegenüber den induktiven Absenkungen offensichtlich überbetont, d. h. die Parametrisierung der angewendeten semi-empirischen MO-Methoden ist für die vorliegende Problemstellung ungeeignet.

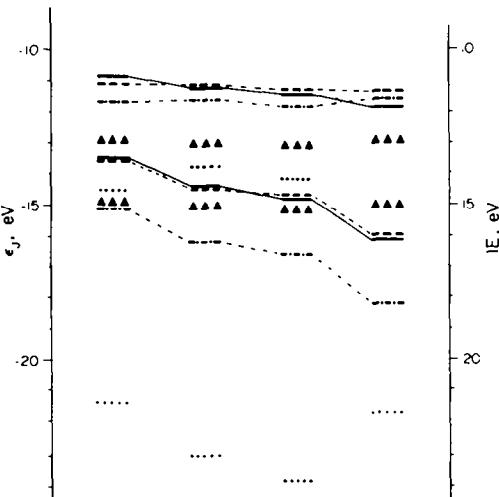
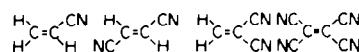


Abb. 7. Korrelation von π -Eigenwerten nach EHMO (▲▲▲), CNDO/2(···), mod. CNDO(---) sowie mod. CNDO mit $S = 0.4S_w$ (—), mit den jeweils niedrigsten und höchsten π -Ionisierungsenergien (—) für die Testreihe Acrylnitril, *trans*- und 1,1-Dicyanäthylen sowie TCNE.

Im einzelnen entnimmt man Abb. 7, dass die EHMO- π -Orbitalenergien von Cyanäthylenen von Anzahl und Anordnung der Cyansubstituenten nahezu unabhängig sind. Die CNDO/2-Eigenwerte weisen demgegenüber eine starke Substitutionsabhängigkeit auf, ohne jedoch die experimentellen Resultate widerzuspiegeln. Die beste Korrelation mit den Messdaten liefert das mod. CNDO-Verfahren.²³ Dieser Sachverhalt lässt sich wie folgt erläutern: Die EHMO-Näherung vernachlässigt Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und wird daher den starken induktiven Substituenteneffekten der Cyangruppen nicht gerecht. Das CNDO/2-Verfahren korrigiert die vorgegebene effektive Ladung der Atomrumpfe zwar iterativ, jedoch werden hier die π -Wechselwirkungen überbetont. Die Verminderung der π -Überlappung im mod. CNDO-Verfahren²³ gleicht diesen Mangel teilweise aus und ergibt π -Eigenwerte, die mit den π -Ionisierungsenergien auch anderer Cyanverbindungen^{15,18} noch am besten korrelierbar sind. Aus diesem Grund wurde versucht, das mod. CNDO-Verfahren durch weitere Änderungen z. B. der Slater-Koeffizienten³²⁻³⁴ oder der π - und σ -

Überlappungsintegrale noch besser anzupassen. Dies gelingt jedoch nur zum Teil; so führt die Reduzierung der π -Überlappung auf $S_{\pi} = 0.4S_{\pi}$ zwar zu zufriedenstellender Übereinstimmung mit den beiden Test-Ionisierungsenergien (Abb. 7), nicht jedoch für die Orbitale n_N und π_{CN} in der Molekülebene. Die gleichzeitige Korrelierbarkeit sowohl von π - als auch von σ -Ionisierungsenergien mit berechneten Eigenwerten wird hier am Beispiel von *trans*-Dicyanäthylen geprüft (Abb. 8).

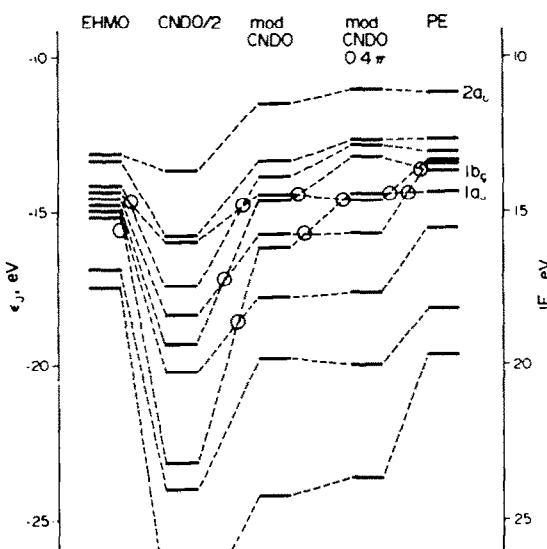


Abb. 8. Korrelation von EHMO-, CNDO/2- und mod. CNDO-Eigenwerten mit PE-Ionisierungsenergien von *trans*-Dicyanäthylen.

Enttäuschendes Ergebnis ist, dass zwar alle berechneten σ_{CH} - und σ_{CC} -Orbitalsequenzen übereinstimmen, aber im π, n -Bereich die Korrelationslinien eine stattliche Anzahl von Überkreuzungen aufweisen; lediglich die Reihenfolge der π -Orbitale $1a_u$, $1b_g$ und $2a_g$ wird einheitlich und im Einklang mit der Knotenregel berechnet. Zusätzliche Abweichungen zeigen sich, wenn die Orbitale nicht nur nach ihren Symmetrieeigenschaften sondern auch nach ihren Hauptanteilen betrachtet werden.

Grundsätzlich kommen für die Differenzen zwischen MO-Eigenwerten und PE-Ionisierungsenergien neben

Mängeln der angewendeten MO-Verfahren auch Unzulänglichkeiten von Koopmans Theorem² als Fehlerquelle in Frage. Erstere dürften in guten ab initio-Rechnungen ausgeräumt sein, so dass ein Vergleich dieser Orbitalenergien mit PE-Ionisierungsenergien erste Information über die zweite Fehlerquelle liefern sollte. Hierzu zeigt Abb. 9 Korrelationen für einige kleine Moleküle aus oder mit Cyangruppen.

Selbst ab initio SCF-Rechnungen sind demnach nicht in der Lage, die PE-Bandensequenz von Cyanverbindungen vollständig zu reproduzieren. Die grössten Abweichungen zeigen sich jeweils bei n - sowie bei σ -Orbitalen. Eine starke Lokalisierung negativer Partialladungen in den Cyangruppen muss bei Ionisierung zu starker Elektronenreorganisation führen²¹ und kommt neben vernachlässigten Korrelationsenergien als Hauptursache der Diskrepanzen in Frage.

D. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die Diskussion der PE-Spektren von Cyanäthylenen anhand verschiedener MO-Verfahren ergibt:

1. Semi-empirische und ab initio SCF-MO-Verfahren weichen nicht nur bezüglich der Orbitalenergien sondern auch in den Orbitalsequenzen—insbesondere im Bereich bis 16 eV, in dem zahlreiche charakteristische Ionisierungen von Cyanverbindungen (π_{CN} und n_N) liegen—stark voneinander ab.

2. Differenzen zwischen berechneten Orbitalsequenzen und experimentell gesicherten Bandenfolgen können ausser durch Mängel der einzelnen MO-Verfahren auch durch Abweichungen von Koopmans Theorem auftreten und bis etwa 3-5 eV (Dicyan) betragen. Aus diesem Grund sind selbst ab initio Resultate nur für relativ weit auseinanderliegende Kationzustände verlässlich.

3. Für die Zuordnung von PE-Banden innerhalb enger Energiebereiche erweist sich die PE-spektroskopische Parametrisierung qualitativer LCBO-MO-Modelle als brauchbare Hilfe zur Zuordnung, insbesondere wenn sich diese—wie bei den Cyanäthylenen—zusätzlich durch den Vergleich mit weiteren ähnlichen Molekülen stützen lässt.¹⁶

Die PE-spektroskopische Parametrisierung von qualitativen MO-Modellen schliesst Koopmans-Korrekturen ein. Bei "chemischen Vergleichen" innerhalb einer Substanzreihe wird allerdings stillschweigend vorausgesetzt, dass die Abweichungen von Koopmans Theorem für die korrelierten Orbitale annähernd konstant bleiben. Weitere Vorteile einer solchen "chemischen Zuordnung" von PE-Spektren sind, dass der empirisch gewonnene Parameter-Satz sich mit zusätzlichen Störungsargumenten kontrollieren lässt und in vielen Fällen auf andere Moleküle übertragen kann.

E. EXPERIMENTELLER TEIL

1,1-Dicyanäthylen wurde in mehrstufiger Synthese aus Dicyanmethan und Formaldehyd hergestellt.²¹ Tetracyanäthylenoxid aus Tetracyanäthylen und H_2O_2 .²² Acrylnitril und Tetracyanäthylen sind im Handel erhältlich. Die Reinheit aller Verbindungen wurde nach fraktionierter Destillation, Umkristallisation oder Umsublimation gaschromatographisch oder massenspektroskopisch sichergestellt. Auch die PE-Spektren ergaben keine Hinweise auf Verunreinigungen.

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer PS 16; für Tetracyanäthylen und Tetracyanäthylenoxid erwies sich ein geheiztes Einlaßsystem als vorteilhaft. Als Eichgas diente Argon (Halbwertsbreite 20-30 meV).

Für die MO-Rechnungen stand die Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt zur Verfügung.

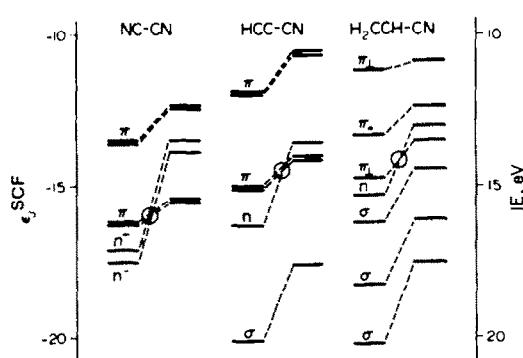


Abb. 9. Korrelation von ab initio SCF-Orbitalenergien ϵ_j^{SCF} (eV) und PE-Ionisierungsenergien IE (eV) für Dicyan^{20,21}, Cyanacetylen^{20,21} und Acrylnitril.²¹

LITERATUR

- ¹⁵l. Mitteil.: H. Bock, W. Ensslin, F. Feher und H. Freund. *J. Amer. Chem. Soc.* in print.
- ¹⁶T. Koopmans, *Physica* **1**, 134 (1934); ¹⁷W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **2**, 419 (1969); ¹⁸F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **85**, 414 (1973); *Angew. Chem. Internat. Ed.* **12**, 422 (1973); ¹⁹C. R. Brundle und M. B. Robin, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Hrsg. von F. C. Nachod und J. J. Zuckermann), Bd. III, S. 1ff. Academic Press, New York (1971); ²⁰E. Heilbronner, *The World of Quantum Chemistry* (Hrsg. von R. Daudel und B. Pullmann), S. 221 f. Reidel, Dordrecht/Holland.
- ²¹*The Chemistry of the Cyano Group* (Hrsg. von Z. Rappoport). Wiley Interscience, New York (1970).
- ²²I. G. Sevast'yanova und A. P. Tomilov, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 2815 (2963).
- ²³S. K. Smirnov, I. G. Sevast'yanova, A. P. Tomilov, L. A. Fedorova und O. G. Strukov, *Zh. Org. Khim.* **5**, 1392 (1969).
- ²⁴P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth und G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 683 (1962).
- ²⁵P. H. Rieger, I. Bernal und G. K. Fraenkel, *Ibid.* **83**, 3918 (1961).
- ²⁶F. Fischer, *Z. Chem.* **8**, 281 (1968).
- ²⁷G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*. Springer-Verlag, Berlin (1961).
- ²⁸M. Sherwood, *Ind. Chemist* **33**, 356 (1957).
- ²⁹A. E. Ardis, S. J. Averill, H. Gilbert, F. F. Miller, R. F. Schmidt, F. D. Stewart und H. L. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1305, 3127 (1950).
- ³⁰R. P. Linstead und M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **4840** (1952).
- ³¹J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967).
- ³²V. Z. Gavdrakipov und K. N. Altaev, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* **19**, 30 (1969).
- ³³Dissertation H. Stafast, Universität Frankfurt (1974).
- ³⁴R. F. Lake und H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **317**, 187 (1970).
- ³⁵H. Stafast und H. Bock, *Z. Naturf.* **28b**, 476 (1973).
- ³⁶H. Bock und H. Stafast, *Chem. Ber.* **105**, 1158 (1972).
- ³⁷P. Devlin, J. Overend und B. Crawford, Jr., *Spectrochim. Acta* **20**, 23 (1964).
- ³⁸C. Baker und D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **308 A**, 19 (1968).
- ³⁹A. Rosenberg und J. Devlin, *Spectrochim. Acta* **21**, 1613 (1965).
- ⁴⁰D. A. Long und W. O. George, *ibid.* **19**, 1717 (1963).
- ⁴¹H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 56 (1969); (vgl. auch 24).
- ⁴²D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley Interscience, New York (1970).
- ⁴³J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, *Tetrahedron* **28**, 1585 (1972).
- ⁴⁴Vgl. z. B. C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky und A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3863 (1970); oder C. Fridh, L. Asbrink und E. Lindholm, *Chem. Phys. Letters* **15**, 282 (1972).
- ⁴⁵Vgl. z.B., H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. intern. Ed.* **12**, 734 (1973) sowie dort angeführte Literaturzitate.
- ⁴⁶E. M. Popov, I. P. Yakovlev, G. A. Kogan und V. V. Zhogina, *Teor. Eksp. Khim.* **2**, 464 (1966).
- ⁴⁷Vgl. z. B. J. Halper, W. D. Closson und H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta* **4**, 174 (1966).
- ⁴⁸H. Stafast und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 1882 (1974).
- ⁴⁹I. Ikemoto, K. Samizo, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta und H. Kuroda, *Chem. Letters* 785 (1974).
- ⁵⁰W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **85**, 564 (1973); *Angew. Chem. intern. Ed.* **12**, 422 (1973).
- ⁵¹E. Clementi und D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).
- ⁵²A. D. McLean und M. Yoshimine, *Tables of Linear Molecule Wave Functions*, San Jose Research Laboratory, International Business Machines Corporation, San Jose, California (1967).
- ⁵³P. Baybutt, M. F. Guest und I. H. Hillier, *Mol. Phys.* **25**, 1025 (1973).
- ⁵⁴C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack und J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7662 (1974).
- ⁵⁵W. J. Linn, O. W. Webster und R. F. Benson, *Ibid.* **87**, 652 (1965).