

## Über die Orbitalsequenz in aliphatischen Diazoverbindungen

Edgar Heilbronner\* und Hans-Dieter Martin

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel\*, Klingelbergstraße 80,  
CH-4056 Basel, Schweiz, und

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21, BRD

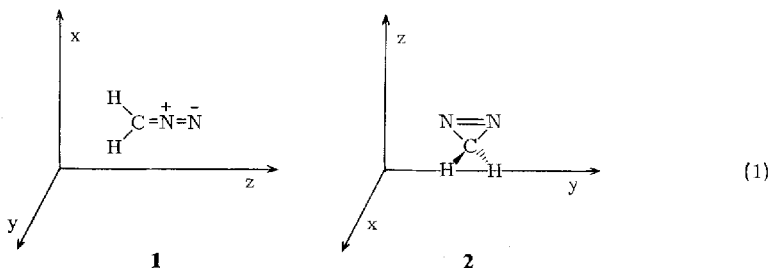
Eingegangen am 30. April 1973

Die Photoelektronen-Spektren des 2-Diazopropanes (**3**) und des Diazocyclopentadiens (**4**) zeigen, daß das oberste besetzte Molekülorbital in **3** und somit im Diazomethan (**1**) ein nicht-bindendes  $b_2(\pi)$ -Orbital ist.

### The Orbital Sequence in Aliphatic Diazo Compounds

The photoelectron spectra of 2-diazopropane (**3**) and diazocyclopentadiene (**4**) show that the highest occupied molecular orbital in **3** and thus in diazomethane (**1**) is the non-bonding orbital  $b_2(\pi)$ .

Das erste Ionisationspotential der isomeren Verbindungen Diazomethan (**1**) und Diazirin (**2**) beträgt  $9.03 \pm 0.05 \text{ eV}^{1-3)}$  bzw.  $10.18 \pm 0.05 \text{ eV}^{2,3)}$ , wobei das Elektron jeweils das oberste besetzte Molekülorbital  $\psi_{\text{HOMO}}$  räumt. Die Theorie sagt voraus, daß  $\psi_{\text{HOMO}} \equiv 2b_2(\pi)$  im Fall **1**<sup>4)</sup> und  $\psi_{\text{HOMO}} \equiv 3b_2(n_-)$  im Fall **2**<sup>4-6)</sup> ist, bezogen



1) J. Berkowitz und S. Wexler, J. Chem. Phys. **37**, 1476 (1962).

2) G. S. Paulett und R. Ettinger, J. Chem. Phys. **39**, 825, 3534 (1963).

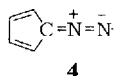
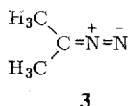
3) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl und F. H. Field, Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. **1969**, Nr. 26, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1969.

4) R. Hoffmann, Tetrahedron **22**, 539 (1966).

5) M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, J. Chem. Phys. **51**, 45 (1969); E. Kochanski und J. M. Lehn, Theor. Chim. Acta **14**, 281 (1969); M. B. Robin, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, G. B. Ellison und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. **57**, 1758 (1972).

6) E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck und W. Seitz, Angew. Chem. **82**, 879 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 902 (1970).

auf das in (1) angegebene Koordinatensystem. Eine experimentelle Bestätigung dieser Zuordnung für **1** sowie Hinweise auf die Orbitalsequenz in den von **1** abgeleiteten aliphatischen Diazoverbindungen ist, sowohl für die Interpretation des elektronenspektroskopischen und photochemischen Verhaltens als auch für die Rolle, welche diese Verbindungen bei dipolaren Cycloadditionen spielen, von Bedeutung. In diesem Sinne wird hier über die photoelektronenspektroskopische Untersuchung des 2-Diazopropan (**3**) und des Diazocyclopentadiens (**4**) berichtet.



$$\begin{array}{ll} I_{v,1} = 7.88 \text{ eV} & I_{v,1} = 8.33 \text{ eV} \\ I_{v,2} = 8.63 \text{ eV} & I_{v,2} = 8.63 \text{ eV} \\ I_{v,3} = 11.60 \text{ eV} & I_{v,3} = 11.60 \text{ eV} \\ I_{v,4} = 12.66 \text{ eV} & I_{v,4} = 12.51 \text{ eV} \end{array} \quad (2)$$

Die erste Bande im Photoelektronenspektrum von **3** (vgl. Abb. 1) weist eine intensive, dominierende  $0 \leftarrow 0$ -Komponente der Schwingungsfinestruktur und einen starken Abfall der Franck-Condon-Faktoren für Übergänge zu höheren Schwingungsniveaus des Radikal-Kations  $\mathbf{3}^+$  im elektronischen Grundzustand auf. Dies deutet darauf hin, daß das Molekülorbital  $\psi_{\text{HOMO}}$  von **3**, dem das Photoelektron ent-

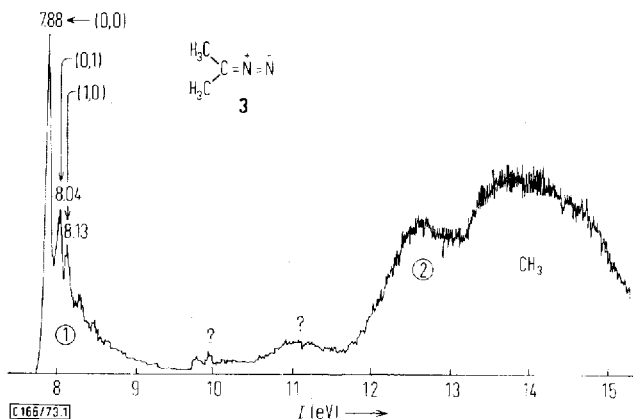
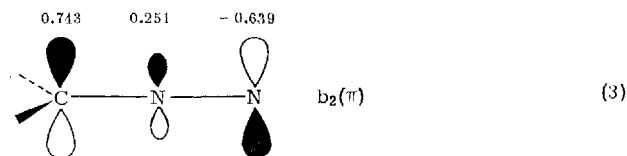


Abb. 1. PE-Spektrum von 2-Diazopropan (**3**)

Aufgenommen mit einem Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer. Die mit ? bezeichneten niedrigen Banden im Bereich 9–12 eV sind auf Zersetzungsprodukte von **3** zurückzuführen, da sie bei wiederholten Aufnahmen an Intensität gewinnen. Das gleiche gilt für die Flanke von ① bei 8.5 eV.

Die Schwingungsfinestruktur-Komponenten bei 8.04 und 8.13 eV sind durch  $(v'_1, v'_3)$  der Normalschwingungen  $v_1, v_3$  gekennzeichnet (siehe Text)

stammt, einen nicht-bindenden Charakter besitzt, so daß die geometrische Struktur von  $3^+$  im elektronischen Grundzustand weitgehend die des neutralen Moleküls **3** ist. Dies entspricht aber genau der oben für **1** erwähnten theoretischen Voraussage  $\psi_{\text{HOMO}} \equiv 2b_2(\pi)$ , da dieses  $\pi$ -Orbital, wie in (3) schematisch dargestellt, eine auf der z-Achse senkrecht stehende Knotenebene besitzt, die praktisch durch das zentrale Stickstoffatom geht (Zahlenwerte der Koeffizienten: EHT-Modell<sup>4</sup>). Der Einfachheit halber wird dieses Orbital für **1** und **3** kurz mit  $b_2(\pi)$  bezeichnet). Entnimmt man diesem Orbital ein Elektron, so ändern sich die  $\pi$ -Bindungsordnungen  $p_{\text{CN}}$ ,  $p_{\text{NN}}$  und mit ihnen die Abstände  $R_{\text{CN}}$ ,  $R_{\text{NN}}$  nur wenig:  $\delta p_{\text{CN}} = -0.186$ ,  $\delta p_{\text{NN}} = +0.160$ , verglichen mit  $\delta p_{\text{CC}} = -0.500$  bei der Ionisation einer  $\pi$ -Bindung.

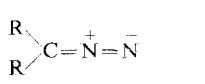
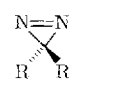


Betrachtet man in erster Näherung die CNN-Gruppierung in **1** und **3** als unabhängiges Dreimassensystem XYZ, so lassen sich die beiden auf den  $0 \leftarrow 0$ -Übergang folgenden Feinstrukturkomponenten der ersten Bande im PE-Spektrum von **3** (vgl. Abb. 1) den Anregungen der Normalschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  im Radikal-Kation  $3^+$  zuordnen (Nomenklatur nach<sup>7)</sup>):  $\tilde{\nu}_1 = 1300$ ;  $\tilde{\nu}_3 = 2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $+50 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Frequenzen unterscheiden sich kaum von denen, die man für das neutrale **1** beobachtet:  $\tilde{\nu}_1 = 1170$ ;  $\tilde{\nu}_3 = 2100 \text{ cm}^{-1}$ <sup>8)</sup>. Aus diesen Werten berechnet man mit  $m_X = 12$ ,  $m_Y = m_Z = 14$  Atom-Massen die unserem Dreimassenmodell zukommenden Kraftkonstanten  $k_{\text{CN}} = 8.3$ ,  $k_{\text{NN}} = 14.9 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ . Die Beobachtung, daß  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_3$  für das neutrale System und das Radikal-Kation praktisch gleich sind, entspricht der theoretischen Erwartung, da die oben erwähnten kleinen Änderungen in den Bindungsordnungen  $p_{\text{CN}}$  und  $p_{\text{NN}}$  nur kleine Änderungen  $\delta k_{\text{CN}}$  und  $\delta k_{\text{NN}}$  in den Kraftkonstanten erwarten lassen. Bemerkenswert ist, daß aber umgekehrt aus der beobachteten Konstanz von  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_3$  nicht auf entsprechend unveränderte Kraftkonstanten  $k_{\text{CN}}$  und  $k_{\text{NN}}$  geschlossen werden darf. Man überzeugt sich leicht, daß  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_3$  für das einfache Dreimassenmodell weitgehend unverändert bleiben, wenn man  $k_{\text{CN}}$  und  $k_{\text{NN}}$  gegenseitig verändert, d. h.  $k'_{\text{CN}} = k_{\text{CN}} + \Delta$  und  $k'_{\text{NN}} = k_{\text{NN}} - \Delta$  wählt (vgl. Formeln in<sup>7)</sup>). Bezogen auf  $k_{\text{CN}} = 8.3$ ,  $k_{\text{NN}} = 14.9 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  findet man:  $\Delta = +2 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ :  $\tilde{\nu}_1 = 1226$ ,  $\tilde{\nu}_3 = 2081 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta = -2 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ :  $\tilde{\nu}_1 = 1062$ ,  $\tilde{\nu}_3 = 2151 \text{ cm}^{-1}$ . Somit kann einzig der Schluß gezogen werden, daß die Änderungen in  $k_{\text{CN}}$  und  $k_{\text{NN}}$  entweder absolut klein oder gegenläufig sind. Beide Folgerungen verlangen, daß das Photoelektron einem Orbital entstammt, welches eine Knotenebene besitzt, die nahe am Zentralatom senkrecht die CNN-Achse schneidet.

<sup>7)</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Comp., New York 1945.

<sup>8)</sup> S. Pinchas und I. Laulicht, IR-Spectra of Labelled Compounds, Academic Press, London 1971.

Vergleicht man **1** mit **3** sowie **2** mit Dimethyldiazirin<sup>6)</sup>, so findet man folgende Verschiebungen  $\delta I$  für  $I_{v,1}$ :

	R = H	R = CH <sub>3</sub>	$\delta I$
	9.0 eV	7.9 eV	1.1 eV
	10.2	9.8	0.4

(4)

Der destabilisierende Einfluß der beiden Methylgruppen auf das Orbital  $b_2(\pi)$  von **1** ist somit ca. dreimal größer als auf  $3b_2(n_-)$  von **2**. Auch dies spricht eindeutig für die getroffene Zuordnung, da  $\delta I = 1.1$  eV etwa gleich groß ist wie für das Paar Äthylen ( $I_{v,1} = 10.5$  eV)/Isobuten ( $I_{v,1} = 9.2$  eV), für welches  $\delta I = 1.3$  eV beobachtet wird. Somit sollte in grober Näherung der Koeffizient der Linearkombination für  $b_2(\pi)$  am Kohlenstoffatom ungefähr gleich groß sein wie der des  $\pi$ -Orbitals im Äthylen. Wie aus (3) ersichtlich, ist dies der Fall (0.743, verglichen mit  $1/2 = 0.707$  im Äthylen).

Abschließend wird gezeigt, daß eine Korrelation der Orbitale von **4** mit jenen von **3** eindeutig für die getroffene Zuordnung von  $b_2(\pi)$  zur ersten Bande im Photoelektronenspektrum von **3** spricht.

Die für **4** einzusetzende Orbitalenergie  $A(b_2(\pi))$  des Basisorbitals  $b_2(\pi)$  erhält man ausgehend von dem Vergleich von Isobuten mit Fulven<sup>9)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß die Basisorbitalenergie  $A(\pi) = -10.3$  eV des  $\pi$ -Orbitals der exocyclischen Doppelbindung in Fulven um  $-1.1$  eV unter  $\varepsilon(\pi) = -9.2$  eV von Isobuten<sup>3)</sup> liegt. Wendet man die gleiche Korrektur für das Paar **3**, **4** an, so erhält man, ausgehend von  $I_{v,1} = 7.9$  eV für **3**, die Orbitalenergie  $A(b_2(\pi)) = -7.9 + (-1.1) = -9.0$  eV für das Basisorbital  $b_2(\pi)$  in **4**. Dieses Vorgehen läßt sich durch den Vergleich (4) rechtfertigen, wo gezeigt wurde, daß induktive Störungen sich auf  $b_2(\pi)$  und auf das  $\pi$ -Orbital des Äthylens gleich auswirken, was in Anbetracht der Gleichheit der Koeffizienten der Kohlenstoff 2p-Atomorbitale im Äthylen und in **1** (vgl. (3)) zu erwarten war.

Die Basis- $\pi$ -Orbitale  $\pi(A_2)$ ,  $\pi(B_2)$  des *s-cis*-Butadienanteils in **4** liegen vermutlich bei gleichen Energien wie im Fulven, d.h. bei  $A(\pi(A_2)) = -8.8$  eV und  $A(\pi(B_2)) = -11.6$  eV (vgl. Korrelationsdiagramm der Abb. 2).

Aus Symmetriegründen können nur die semilokalisierten Orbitale  $b_2(\pi)$  der Seitenkette und  $\pi(B_2)$  des Dienteils miteinander in konjugative Wechselwirkung treten. Das betreffende Matrixelement ist

$$\kappa = \langle \pi(B_2) | H | b_2(\pi) \rangle = 2 \cdot C \cdot c \cdot \beta' \quad (5)$$

<sup>9)</sup> E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta **54**, 783 (1971).

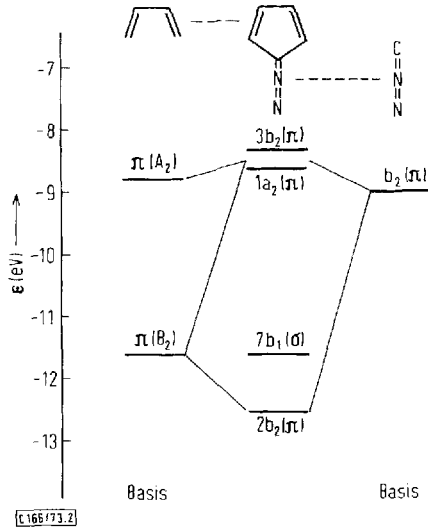


Abb. 2. Orbital-Korrelationsdiagramm für 4

Die Orbitalenergien entsprechen den negativen Ionisationspotentialen (2). Die Energien der Basisorbitale des *s-cis*-Dienteils und der CNN-Seitenkette werden im Text beschrieben. Die Reihenfolge der beiden obersten Orbitale  $3b_2(\pi)$ ,  $1a_2(\pi)$  ist unsicher

worin  $C$  den Koeffizienten des  $2p_y$ -Atomorbitals in Stellung 1 bzw. 4 des Orbitals  $\pi(B_2)$  und  $c$  den entsprechenden Koeffizienten von  $b_2(\pi)$  am Kohlenstoffatom der CNN-Kette bedeuten. Das Resonanzintegral beträgt  $\beta' \approx -2.4 \text{ eV}^{9,10}$ . Je nach dem Grad der Doppelbindungslokalisierung im *s-cis*-Dienteil ist  $C = 0.500 - 0.372$ , wobei der letztgenannte Wert einem HMO-Modell entspricht. Für  $c$  wurde der Wert 0.743 angenommen<sup>4)</sup> (vgl. (3)). Unter Verwendung dieser Größen erhält man aus (5)  $\varkappa = -1.33$  bis  $-1.78 \text{ eV}$ . Lösen des durch  $A(b_2(\pi))$ ,  $A(\pi(B_2))$  und  $\varkappa$  definierten Eigenwertproblems liefert die folgenden zur Darstellung  $B_2$  gehörigen Molekülorbitale von 4 und die entsprechenden Orbitalenergien:

$$\begin{array}{rcl}
 \varepsilon(3b_2(\pi)) = -8.10 \text{ eV}; & 3b_2(\pi) = 0.89 b_2(\pi) - 0.45 \pi(B_2) & \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 -8.44 \text{ eV} & 0.92 & 0.39 \\
 \\
 \varepsilon(2b_2(\pi)) = -12.50 \text{ eV}; & 2b_2(\pi) = 0.45 b_2(\pi) + 0.89 \pi(B_2) & (6) \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 -12.16 \text{ eV} & 0.39 & 0.92
 \end{array}$$

Dies führt zu der im Korrelationsdiagramm der Abb. 2 getroffenen Zuordnung. Die bei 11.6 eV auftretende Bande im PE-Spektrum von 4 wird in Analogie zu den Beobachtungen am Fulven, Homofulven<sup>11)</sup> und Spiroonatetraen<sup>12)</sup> einem im Fünfring lokalisierten  $\sigma$ -Orbital zugeordnet.

<sup>10)</sup> M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).

<sup>11)</sup> R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).

<sup>12)</sup> Ch. Batick, E. Heilbronner und M. F. Semmelhack, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß es sich beim obersten besetzten Orbital von **3** und somit auch von **1** um das  $b_2(\pi)$ -Orbital (3) handelt, welches im wesentlichen dem nicht-bindenden Orbital eines Dreizentren- $\pi$ -Systems (Allyl- $\pi$ -System) entspricht. In **4** sind  $3b_2(\pi)$  und  $1a_2(\pi)$  zufällig fast entartet, so daß ihre Reihenfolge nicht eindeutig festgelegt werden kann. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß  $3b_2(\pi)$  über  $1a_2(\pi)$  liegt.

Die vorliegende Arbeit ist Teil 53 des Projekts SR.2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner wurde sie von den Firmen *CIBA-GEIGY S.A.*, *Hoffmann-La Roche & Cie, S.A.* und *Sandoz S.A.* (Basel) unterstützt. H.-D. M. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Reisebeihilfe.

[166/73]

---