

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XXVII^{1,2,3)}

Chlor- und Bromäthylene — Beispiele für Änderungen in π - und σ -Systemen

Klaus Wittel und Hans Bock *

Chemische Institute der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt/M., Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 30. August 1973

Die Photoelektronen (PE)-Spektren der mono- und disubstituierten Chlor- und Bromäthylene zeigen bis zu 9 isolierte Banden. Die Zuordnung anhand qualitativer MO-Modelle wird durch Spektrenvergleich, Perfluor-Effekte und Schwingungsfinestrukturen gesichert. Aus den zugeordneten Spektren lassen sich MO-Parameter ablesen. Diese erlauben, die π -Systeme der verschiedenen Substitutionstypen mit induktiven und konjugativen Effekten der Halogene zu beschreiben.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XXVII^{1,2,3)}

Chloro- and Bromoethylenes — Examples for Modifications of π - and σ -Systems

The photoelectron (PE) spectra of the mono- and disubstituted ethylenes display up to 9 distinct bands. The assignment, based on qualitative MO-models, is substantiated by spectroscopic comparison, perfluoro effects, and vibrational fine structures. From the assigned spectra MO-parameters are uniquely determined. Thus the differently extended π -systems can be described in terms of inductive and conjugative effects of the halogens.

Das Äthylen-Molekül, welches das einfachste Kohlenstoff- π -System enthält, ist zur Charakterisierung von Substituenteneffekten besonders geeignet, da die Eigenschaftsänderungen relativ groß und übersichtlich sind. Während frühere Untersuchungen z. B. der Halbstufen-Reduktionspotentiale oder der UV-Anregungsenergien oft durch die Meßbereichsgrenze eingeschränkt wurden⁴⁾, ermöglicht die Photoelektronen-Spektroskopie auf der Grundlage des *Koopmans*-Theorems⁵⁾, die Energien aller wesentlichen besetzten Valenzorbitale von Äthylen und seinen Derivaten zu bestimmen, vgl. z. B. ^{3,6–15)}.

1) XXVI. Mittel.: G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. 107, 68 (1974).

2) Teil der Dissertation K. Wittel, Univ. Frankfurt 1973.

3) Vorläufige Mittel.: H. Bock und K. Wittel, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 602.

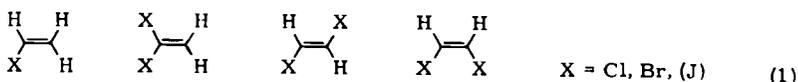
4) Vgl. z. B. H. Bock und H. Seidl, J. Organomet. Chem. 13, 87 (1968), und J. Amer. Chem. Soc. 90, 5694 (1968).

5) C. R. Brundle und M. B. Robin, Photoelectron Spectroscopy in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 3, S. 1, Herausgeber: F. C. Nachod und J. J. Zuckermann, Acad. Press, New York 1971. Originalzitat: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).

6) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York 1970.

Von den Halogenäthylenen sind Chlor- und Bromäthylene bereits PE-spektroskopisch untersucht worden: Drei voneinander unabhängige, frühere Veröffentlichungen über Chloräthylene^{6,8,9)} und einige ihrer Fluor-Derivate⁹⁾ beruhen auf PE-Spektren mit kleinem Signal/Rausch-Verhältnis⁸⁾ und teils — nach heutigem Maßstab — ungenügender Auflösung⁶⁾. *Klasson* und *Manne*¹⁰⁾ haben 1971 die Röntgenemissions-Spektren von Chloräthylenen interpretiert, stellen fest „that published photoelectron spectra of chloroethylenes in some cases have too few ionization energies, in other cases too many. Often ionization energies are given with a separation of less than 0.2 eV“¹⁰⁾ und können getroffene Zuordnungen teils bestätigen⁶⁾, teils nicht⁹⁾. PE-Untersuchungen an Bromäthylenen^{6,11)} stützen die Zuordnung bei Chloräthylenen in^{6,10)}, aber nicht in⁹⁾. Auch aus diesen Gründen war eine erneute Aufnahme und Interpretation von Halogenäthylen-PE-Spektren³⁾ wünschenswert.

Wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist eine vergleichende Diskussion von Substituenteneffekten in den verschiedenartig substituierten Äthylenen



In diesen Verbindungen ist die Rotationssymmetrie der Halogen-Substituenten durch die unterschiedlichen π - und σ -Wechselwirkungen aufgehoben. Für die disubstituierten Derivate läßt sich in MO-Modellen ein interner Standard definieren¹⁴⁾, auf den die Substituenteneffekte bezogen werden können.

1. Vinylbromid, Vinylchlorid und fluorierte Derivate

Für Moleküle mit einer überschaubaren Orbitalsequenz können aus ihren PE-Spektren über *Koopmans'* Theorem⁵⁾ die Orbitalenergien abgelesen werden. Halogenäthylene sind hierfür ein besonders durchsichtiges Beispiel, da nahezu alle PE-Banden voneinander abgesetzt sind und der für Kohlenwasserstoff-Derivate übliche CC/CH-Berg zwischen 11 und 15 eV fehlt. Die Spektrenzuordnung läßt sich daher vorteilhaft anhand qualitativer MO-Modelle erläutern.

1.1. Qualitatives MO-Modell für C₂H₃X

Das QMO-Schema (Abb. 1) kann aus der gesicherten Orbital-Reihenfolge von Äthylen⁷⁾ abgeleitet werden; hinzu kommen die Brom-Elektronenpaare n_{Br} , und eine σ_{CH} -Bindung ist durch σ_{CBr} zu ersetzen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, lassen sich die resultierenden Orbitale nach π , n_{Br} , σ_{CBr} , und σ_{CH} klassifizieren. Zwischen den beiden stark aufgespaltenen π -Orbitalen

⁷⁾ C. R. Brundle, M. B. Robin, M. Pinsky und A. Bond, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3863 (1970).

⁸⁾ N. Jonathan, K. Ross und V. Tomlinson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **4**, 51 (1970).

⁹⁾ R. F. Lake und H. Thompson, Proc. Roy. Soc., Ser. A **315**, 323 (1970).

¹⁰⁾ M. Klasson und R. Manne in Electron Spectroscopy, S. 471, Herausgeber: D. A. Shirley, North-Holland Publishing Company, Amsterdam und London 1972.

¹¹⁾ D. Chadwick, D. C. Frost, A. Katrib, C. A. McDowell und R. A. N. McLeun, Can. J. Chem. **50**, 2642 (1972).

¹²⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).

¹³⁾ B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, Chem. Commun. **1971**, 1370.

¹⁴⁾ H. Bock und H. Stafast, Chem. Ber. **105**, 1158 (1972).

¹⁵⁾ P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, J. Organomet. Chem. **46**, 89 (1972).

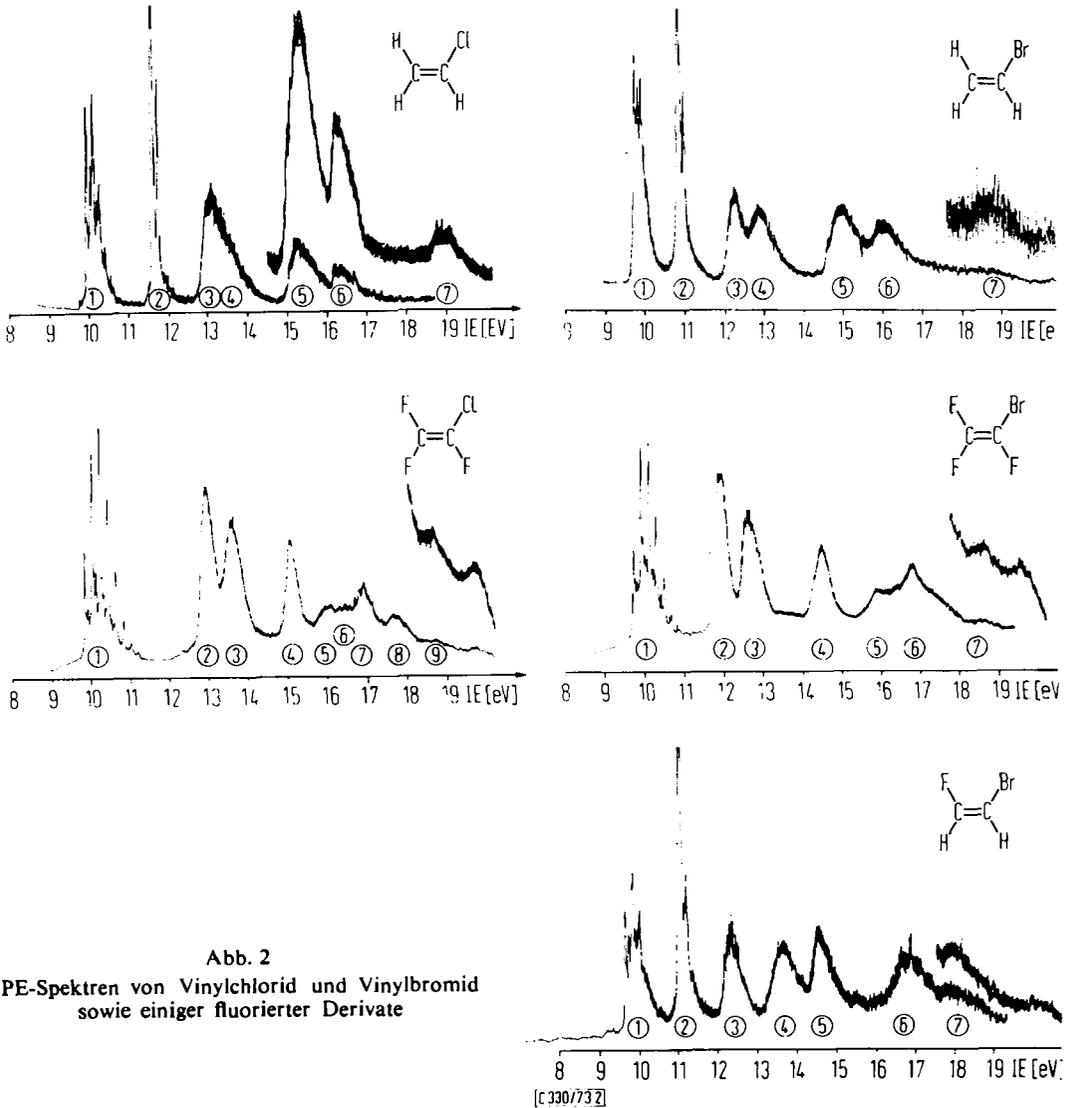


Abb. 2
PE-Spektren von Vinylchlorid und Vinylbromid
sowie einiger fluorierter Derivate

Abstand zwischen den σ^* -Ausgangsorbitalen $\pi_{C=C}$ und n_X wird somit durch die größere Überlappung $S_{CCl} > S_{CBr}$ nahezu kompensiert. Das π_2 -Orbital von Vinylchlorid rutscht infolgedessen in den σ -Bereich ab, und das σ_{CCl} -Orbital ist nur noch als Schulter der dritten PE-Bande zu sehen. Die vierte Bande von Vinylbromid wird analog dem σ_{CBr} -Orbital (Abb. 1) zugeordnet. Die vergleichbaren Ionisierungsenergien von σ_{CBr} und σ_{CCl} lassen sich darauf zurückführen, daß die Bindungsenergie für C—Cl- oder von C—H-Bindungen eher vergleichbar und daher die Wechselwirkung stärker ist. Die CH-Bindungsorbitale liegen etwa bei den gleichen Werten wie im Äthylen.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von Monobrom- und Monochloräthylenen

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	10.15	11.61	13.07	(13.55) ^{a)}	15.40	16.30	18.95		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	9.87	10.87	12.30	12.93	15.05	16.07	18.75		
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$	10.26	12.97	13.60	15.07	(16.2) ^{b)}	(16.6) ^{b)}	16.90	17.70	18.70
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$	10.11	11.94	12.66	14.49	15.93	16.77	18.62		
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	9.75	11.05	12.35	13.70	14.55	(16.85) ^{c)}	18.00		

a) Schulter.

b) Überlappende Banden, Werte unsicher.

c) Evtl. zwei Ionisierungsenergien.

Tab. 2. Vergleich der Schwingungsfrequenzen der Radikalkationen ν^\oplus und Neutramoleküle ν (cm^{-1}) mit Zuordnung für die Monochlor- und Monobromäthylene (Werte in Klammern sind unsicher)

	ν^\oplus in π_1	ν	IE_n (eV)	ν^\oplus	ν	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	1290	1608 $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{16)}$	11.61	1130	1369	
	800 (300)	720 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 395 δ_{CCl}		440	1279 1030	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ δ_{CCl}
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	1290	1605 $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{17)}$	10.87	1130	1377	
	650	615 $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$		400	1262 1008	δ_{CH} δ_{CBr}
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$	1530	1792 $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{18)}$				
	(1130)	1336 1215 $\nu_{\text{C}-\text{F}}$ 1058 δ_{CCl}				
	680 (320)	689 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 338				
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$	1490	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$				
	965					
	650 250	$\nu_{\text{C}-\text{Br}}$				
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	1280	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	11.05	1120		
	650	$\nu_{\text{C}-\text{Br}}$	12.35	450 \pm 20!		

Die anhand des QMO-Schemas getroffene Zuordnung läßt sich durch zahlreiche experimentelle Befunde untermauern. Kontrovers ist vor allem die Anzahl der Banden bei 11.6 eV im PE-Spektrum von Vinylchlorid; der zweite scharfe Peak (Abb. 2) wurde teils als n_{C-Cl} -Schwingungsfeinstruktur¹⁰⁾, teils als π_2 -Ionisierung^{9,19)} zugeordnet. Für unsere Zuordnung als Schwingungsfeinstruktur sprechen der Vergleich C_2H_3Br/C_2H_3Cl , Röntgenemissions-Daten¹⁰⁾ sowie die im folgenden diskutierten Schwingungsfeinstrukturen und Perfluor-Effekte.

Die bei den Monochlor- und Monobromäthylenen beobachtbaren PE-Schwingungsfeinstrukturen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

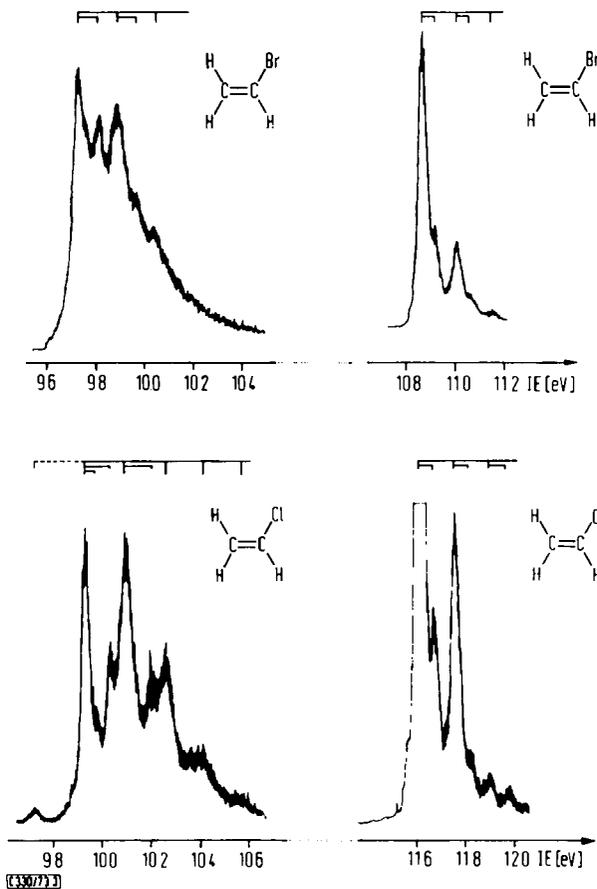


Abb. 3. Gedeckte Aufnahme der π_1 - und n_{C-Cl} -Schwingungsfeinstrukturen von Vinylbromid und Vinylchlorid

16) C. W. Gullikson und J. R. Nielsen, J. Mol. Spectrosc. **1**, 158 (1957).

17) P. Torkington, J. Chem. Phys. **17**, 1279 (1949).

18) J. R. Nielsen, H. H. Claassen und D. C. Smith, J. Chem. Phys. **21**, 1949 (1953).

19) H. Kato, K. Hirao, H. Konishi und T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 2062 (1971).

Wie in nahezu allen anderen Äthylen-Derivaten, zeigt die π_1 -Bande neben der deutlichen C=C-Valenzschwingung auch C-X-Valenz- und Deformationsschwingungen. Außerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 80 \text{ cm}^{-1}$ liegt die starke Frequenzabnahme $\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$, die für Vinylbromid und -chlorid jeweils 300 cm^{-1} beträgt und so für Ionisierungen aus ähnlichen π -Orbitalen spricht. In den n_X -Banden finden sich Deformationsschwingungen δ_{CH} und δ_{CX} . Besonders hinweisen möchten wir darauf, daß in der gedehnten Aufnahme (Abb. 3) außer dem $0 \rightarrow 0$ - und dem $0 \rightarrow 1$ -Übergang auch noch bei 11.9 eV der $0 \rightarrow 2$ -Übergang deutlich erkennbar ist, was den Peak bei 11.76 eV nicht als weitere Bande, sondern als Schwingungsfeinstruktur sichert. Die Anregung einer Deformationsschwingung weist auf σ_{CH} -Bindungsanteile im n_X -Orbital hin.

1.3. Perfluor-Effekte

Robin und Mitarb.⁵⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, daß Fluorsubstitution in ebenen π -Systemen die σ -Ionisierungsenergien erhöht, während die π -Ionisierungsenergien kaum beeinflußt werden. Diese Kompensation von σ -Akzeptor- und π -Donator-Wirkung bei Fluor-Substituenten erlaubt eine eindeutige Zuordnung der π - und σ -Ionisierungsenergien durch Vergleich der PE-Spektren von $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{X}$. Abb. 2 entnimmt man: π_1 bleibt etwa konstant und π_2 wird nur geringfügig abgesenkt. Die n_X -Ionisierungsenergien werden um 1 eV ($\text{X} = \text{Br}$) und 1.3 eV ($\text{X} = \text{Cl}$) erhöht. Die stärkste Verschiebung erfahren die σ_{CX} -Banden, so σ_{CBr} um $+1.5 \text{ eV}$ und σ_{CCl} um $+2.0 \text{ eV}$. Die restlichen σ -Banden fallen in den Bereich der Fluor-Elektronenpaare und sind daher nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Durch den Perfluor-Effekt wird die strittige zweite Bande im PE-Spektrum von Vinylchlorid unzweifelhaft der ausschließlichen Ionisierung aus dem n_{Cl} -Orbital zugewiesen. Im *cis*-Bromfluoräthylen, das eher als *cis*-disubstituiertes Äthylen einzuordnen ist, sind die Effekte naturgemäß weniger ausgeprägt: n_{Br} wird um 0.3 eV und σ_{CBr} um 0.8 eV nach höherer Ionisierungsenergie verschoben.

Zu den beobachtbaren Schwingungsfeinstrukturen (Tab. 2), welche die vorgeschlagene Zuordnung weiterhin stützen, sei angemerkt: Die π_1 -Bande ist breiter und ihre Feinstruktur stärker aufgelöst (vgl. $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ Abb. 4 und $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ Abb. 3).

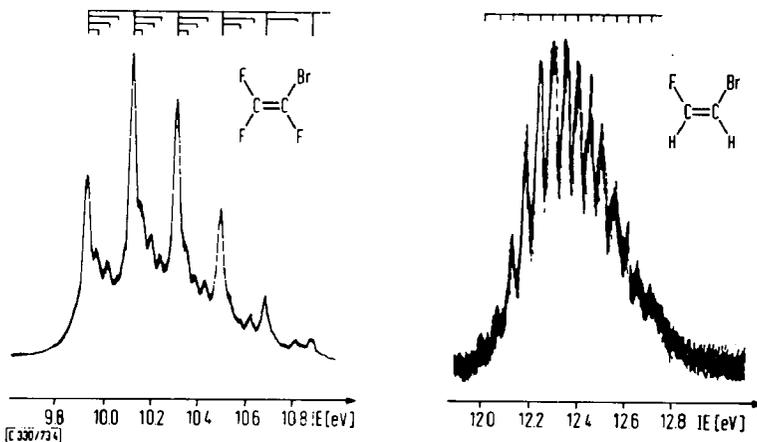


Abb. 4. Gedehnte Aufnahmen der π_1 -Bande von $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ und der π_2 -Bande von $\text{C}_2\text{H}_2\text{FBr}$

Als Ursachen sind zu diskutieren: Auch im Grundzustand der perfluorierten Moleküle ist die C=C-Valenzschwingung erhöht (Tab. 2). Da gleichzeitig die Deformationsschwingungen δ_{CF} wegen der 19fachen Masse des Fluors wesentlich kleiner als δ_{CH} sind, ist die Zuordnung der höchstfrequenten Schwingung als $\nu_{C=C}$ hier sicherer als in den Wasserstoffverbindungen. Dieser Massenunterschied ist vermutlich auch die wesentliche Ursache für die Verbreiterung der π_1 -Bande in den perfluorierten Derivaten: Die größere Masse der schwingenden Atome (vgl. z.B. H_2/D_2 ²⁰⁾ führt zu größeren *Franck-Condon*-Faktoren²¹⁾ für die höheren Schwingungsübergänge $0 \rightarrow n$, welche durch ihren Intensitätszuwachs die Bande breiter erscheinen lassen. Die Bandenverbreiterung ist damit nicht zwangsläufig auf eine verstärkte Änderung des Gleichgewichtsabstandes in den Perfluor-Radikalkationen, z.B. durch verstärkte π -Delokalisation²²⁾, zurückzuführen. Die kleinere Deformations-Schwingungsfrequenz δ_{CF} dürfte auch die Ursache dafür sein, daß die Feinstruktur der n_X -Banden hier nicht mehr aufgelöst wird.

Als Kuriosum sei die π_2 -Bande von *cis*-Bromfluoräthylen (Abb. 4) erwähnt; ihre insgesamt 14 aufgelösten Schwingungspeaks erlauben es, die Radikalkationfrequenz $\nu^\oplus = 450 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ungewöhnlich genau zu bestimmen.

Die PE-Spektren von Vinylbromid und Vinylchlorid sind ein Paradebeispiel für die enge Symbiose zwischen spektroskopischen Daten und MO-Betrachtungen: Bandenzahl und Art der Ionisierung folgen aus dem QMO-Modell, die Schwingungsfeinstrukturen lassen sich mit dem Orbitalcharakter diskutieren und die Unterschiede C_2H_3Br/C_2H_3Cl sowie C_2H_3X/C_2F_3X mit Störungsargumenten verstehen.

2. Dibrom- und Dichloräthylene

Ziel des PE-Spektrenvergleiches von Brom- und Chloräthylen ist es, Informationen über die Substituenteneffekte auf die einzelnen Äthylen-Orbitale zu erhalten. Bei den monosubstituierten Derivaten mit der niedrigen Symmetrie C_2 , lassen sich die beobachtbaren Änderungen nur auf Äthylen, nicht jedoch auf die Halogen-Substituenten beziehen. Die disubstituierten Verbindungen *trans*-, *cis*- und 1,1- $C_2H_2X_2$ gehören zu den Punktgruppen C_{2h} oder C_{2v} , in denen die antibindenden Linearkombinationen der π -Elektronenpaare n_X^- als interner Standard definiert werden können. Gleichzeitig wird durch die höhere Symmetrie auch die Diskussion der PE-Spektren anhand qualitativer MO-Modelle übersichtlicher.

2.1. Qualitative MO-Modelle für $C_2H_2X_2$

Für die Verbindungen $C_2H_2X_2$ sind nach der Faustregel, daß alle Ionisierungen aus Molekülorbitalen mit überwiegendem p- sowie $1s_H$ -Anteil innerhalb des HeI-Meßbereiches bis 21,21 eV liegen, insgesamt $(2 \cdot 3 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 5)/2 = 9$ Banden zu erwarten. Von diesen sollten jene fünf, die den π - und Elektronenpaar-Orbitalen zuzuordnen sind, bei niedrigen Ionisierungsenergien liegen und werden daher zunächst diskutiert.

²⁰⁾ Hier ist die Änderung der Bindungslänge bei der Ionisation gleich, der Masseneffekt auf die *Franck-Condon*-Faktoren zeigt sich am klarsten: Im H_2 ist der $0 \rightarrow 2$ -Übergang, im D_2 der $0 \rightarrow 4$ -Übergang am intensivsten, vgl. A. B. Cornford, D. C. Frost, C. A. McDowell, J. L. Ragle und I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 5, 486 (1970).

²¹⁾ Zu *Franck-Condon*-Faktoren in PE-Spektren vgl. E. Heilbronner, K. A. Muszkat und E. Schäublin, Helv. Chim. Acta 54, 58 (1971).

²²⁾ C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1451 (1972).

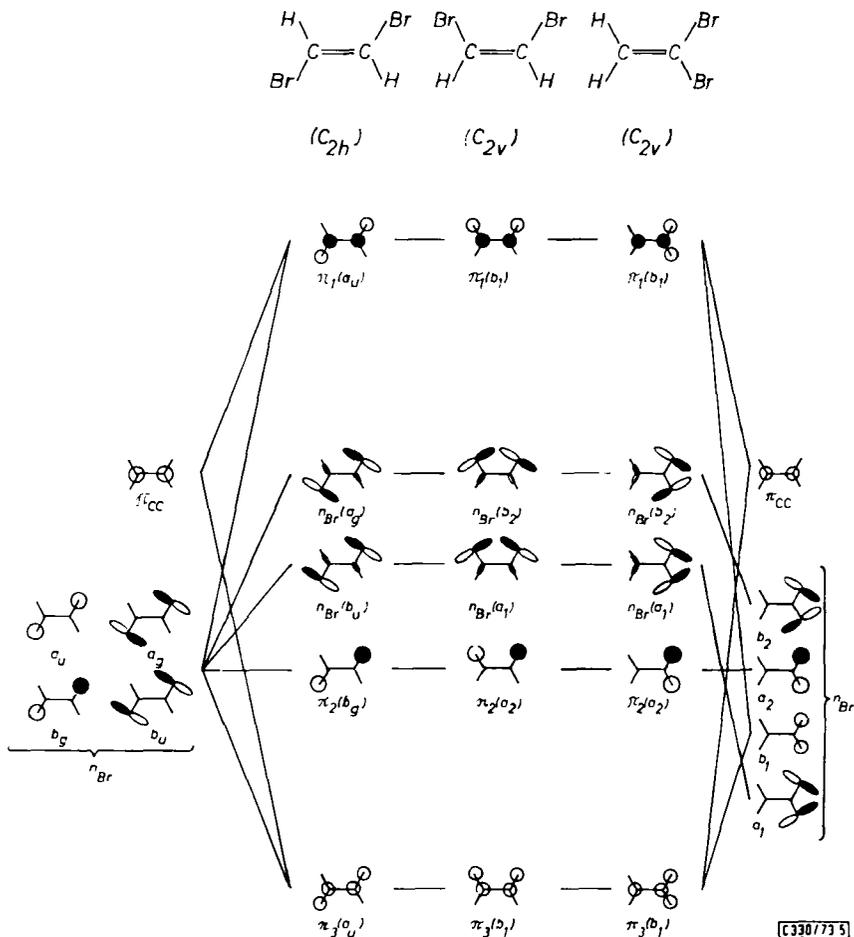


Abb. 5. QMO-Schemata für π - und n -Orbitale der Dibromäthylene

Zur Konstruktion der QMO-Schemata bilden wir zuerst die symmetriegerechten Elektronenpaar-Kombinationen: In der *trans*-Verbindung sind diese infolge vernachlässigbarer Überlappung entartet und spalten erst nach Einschalten der π -Wechselwirkung oder nach Zumischen antibindender σ -Anteile zur Orbitalsequenz der Abb. 5 auf. Demgegenüber sind die nach CNDO/2 berechneten Überlappungen $S(\pi/\pi)$ und $S(\sigma/\sigma)$ für die *cis*- und 1,1-Verbindungen wesentlich größer:

$C_2H_2Cl_2$			
$S(\pi/\pi)$	0.000	0.008	0.010
$S(\sigma/\sigma)$	0.002	0.044	0.024

(2)

Die „through space“-Wechselwirkungen²³⁾ $\sigma/\sigma > \pi/\pi$ führen zur Ausgangsorbital-Sequenz $\sigma(b_2)$, $\pi(a_2)$, $\pi(b_1)$, $\sigma(a_1)$ (in C_{2v}). Die beträchtliche π -Konjugation und die σ -Destabilisierung führen dann zu der aus Abb. 5 ersichtlichen Reihenfolge der Molekülorbitale für 1,1- und *cis*- $C_2H_2X_2$. Die QMO-Schemata lassen sich durch EHMO- und mod. CNDO-Rechnungen stützen und gelten ohne Unterschiede auch für die Chlor-Derivate. Die π -Elektronenpaar-Kombinationen n_X^- sind jeweils die einzigen besetzten Orbitale ihrer Symmetrierasse (C_{2h} : b_g und C_{2v} : a_2), d. h. sie können mit keinem anderen besetzten Orbital mischen und eignen sich daher als interner Standard. †

Die Zuordnung im σ -Bereich ergibt sich aus der Symmetrie-Korrelation der Abb. 6.

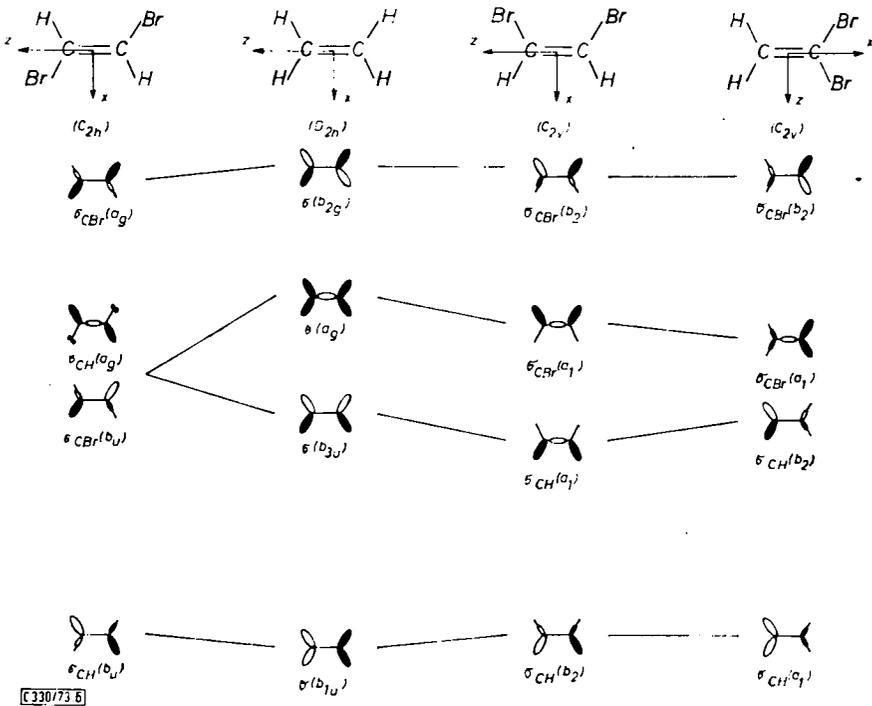


Abb. 6. QMO-Schemata für die σ -Orbitale der Dibromäthylene

Die QMO-Schemata (Abb. 6) zeigen, in welche irreduzible Darstellungen C–H- und C–X-Bindungsorbitale fallen. Zwischen ihnen treten neue Wechselwirkungen auf, die im Äthylen durch dessen hohe Symmetrie (D_{2h}) verboten waren. Da CCl- und CBr-Bindungsenergien kleiner sind als die von CH-Bindungen, wird das oberste σ -bindende Orbital jeweils als CX-bindend, das untere als CH-bindend gekennzeichnet.

2.2. PE-Spektren von $C_2H_2X_2$ und Zuordnung

Die PE-Spektren der Dibrom- und Dichloräthylene sind in Abb. 7, die vertikalen Ionisierungsenergien in Tab. 3 zusammengefaßt.

²³⁾ R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).

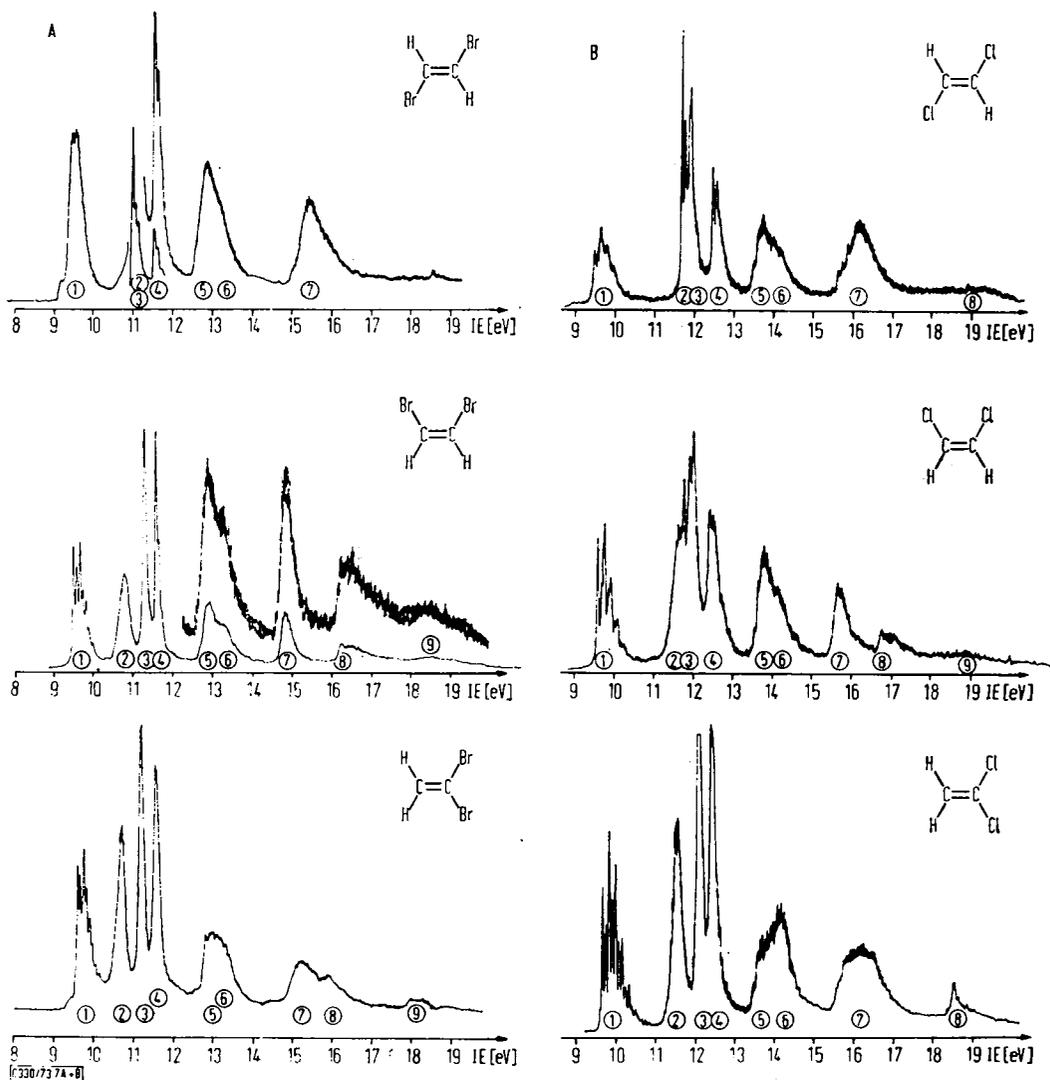


Abb. 7. PE-Spektren der Dibrom- und Dichloräthylene

Die PE-Spektren von $C_2H_2X_2$ zeichnen sich durch besondere Übersichtlichkeit aus. Die erwarteten neun Banden sind in den *cis*-Verbindungen deutlich voneinander getrennt; in den 1,1-Derivaten erkennt man acht und in den *trans*-Isomeren mindestens sechs. Die nachfolgende Zuordnung anhand der QMO-Schemata (Abb. 5 und 6) wird durch die jeweiligen Unterschiede in den PE-Spektren der Isomeren sowie die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Chlor- und Brom-Derivaten wesentlich erleichtert.

Besonders einfach ist die Zuordnung für *trans*-Dibromäthylen, in dessen PE-Spektrum dreimal je zwei Banden zusammenfallen. Wie in den anderen Isomeren ist das

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) der Dichlor- und Dibromäthylene

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
	9.80	11.82	12.01	12.64	13.79	(14.20) ^{a)}	(16.19) ^{c)}	≈ 19.0 ^{b)}	
	9.80	11.64	12.00	12.47	13.76	(14.15) ^{a)}	15.85	16.72	18.90
	10.00	11.62	12.19	12.48	(13.89) ^{a)}	14.16	(16.20) ^{c)}	18.50	
	9.55	11.04	11.04	11.57	12.90	(13.30) ^{a)}	15.50		
	9.63	10.74	11.23	11.53	12.86	(13.22) ^{a)}	14.83	16.35	18.30
	9.78	10.73	11.23	11.60	13. ± .2	13. ± .2	15.20	15.90	18.20

^{a)} Schulter.

^{b)} Wert unsicher, da am Ende des Meßbereichs.

^{c)} Wahrscheinlich zwei Ionisierungsenergien.

π_1 -Orbital der ersten Bande und π_3 als fünfte Ionisierungsenergie der Bande bei 13 eV zuzuordnen. Die zwischen diesen befindlichen beiden scharfen Banden mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 (Abb. 8) sind den Brom-Elektronenpaaren zuzuweisen. Dabei können die geraden Orbitale $5a_g$ und $1b_g$ nicht — wie früher vorgeschlagen ¹¹⁾ — unter der Doppelbande liegen, da sie bei zufälliger Entartung immer noch um den Betrag der Spin/Bahn-Kopplungskonstante $\zeta_{Br} = 0.32 \text{ eV}$ ²⁴⁾ aufgespalten sein müßten³⁾. Die eindeutige Zuordnung liefert das Argument, daß nur die Elektronenpaar-Kombinationen in der Molekülebene $5a_g$ und $4b_u$ (Abb. 5) durch antibindende σ -Zumischung angehoben werden können, während das Standardniveau $\pi_2(1b_g)$ unverändert bleibt. Die Zuordnung für die nahezu identischen PE-Spektren der *cis*- und 1,1-isomeren Dibromäthylene erfolgt analog, da hier die zwischen π_1 und π_3 liegenden Banden voneinander getrennt sind, und mit der Annahme übereinstimmender Standardniveaus (Tab. 3: ④) als Orbitalsequenz $\sigma(5a_1)$, $\sigma(4b_2)$, $\pi(1a_2)$ vorgeschlagen werden kann (vgl. Abb. 5).

Auch im σ -Bereich zwischen 13 und 20 eV erleichtert der Isomeren-Vergleich die Zuordnung. Nach dem Symmetrie-Korrelationsdiagramm (Abb. 6) hat das oberste Orbital stets überwiegend σ_{CBr} -Charakter. Die beiden folgenden σ -Orbitale sind im *trans*-Dibromäthylen der Doppelbande bei 15.5 eV zuzuweisen, während sie im *cis*-Isomeren um etwa 1.5 eV aufgespalten sind: Die zufällige Entartung im *trans*- $C_2H_2Br_2$ (Abb. 6: C_{2h} : $3a_g$ und $3b_u$) ist im *cis*- $C_2H_2Br_2$ (Abb. 6: C_{2v} : $4a_1$ und $3a_1$) wegen der gleichen Symmetrierasse der Orbitale unwahrscheinlich. Im 1,1-Derivat beträgt

²⁴⁾ C. E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Circ. 467, III, Washington 1958.

der σ -Orbitalabstand $2b_2/4a_1$ nur noch 0.7 eV. Die letzte erwartete σ -Bande ist im PE-Spektrum von *trans*- $C_2H_2Br_2$ nicht sicher zu erkennen, findet sich aber bei den anderen Isomeren bei 18.2–18.3 eV.

Die PE-Spektren der Dichloräthylene (Abb. 7) sind vom gleichen Typ: Paarweiser Vergleich der einzelnen Isomeren $C_2H_2X_2$ zeigt als wesentlichen Unterschied, daß die Ionisierungsenergien in den Chlor-Verbindungen jeweils erhöht sind; das berechtigt zu der Annahme gleicher Orbitalsequenzen.

Trotzdem bedürfen zwei Zuordnungen einer weiteren Diskussion:

Im *cis*-Dichloräthylen ist der Bandenkomplex zwischen 11 und 12 eV von ungewöhnlicher, jedoch reproduzierbarer⁹⁾ Form. Eine bei Bandenzerlegung (Abb. 8) vermutete Verunreinigung läßt sich instrumentalanalytisch nicht nachweisen; auch nach mehrfacher gaschromatographischer Reinigung wird dasselbe Spektrum registriert. Der Spektrenvergleich mit allen anderen Dihalogenäthylenen (Abb. 7) führt jedoch unabhängig von der Bandenform zu dem Schluß, daß nur zwei Banden im Komplex enthalten sein können.

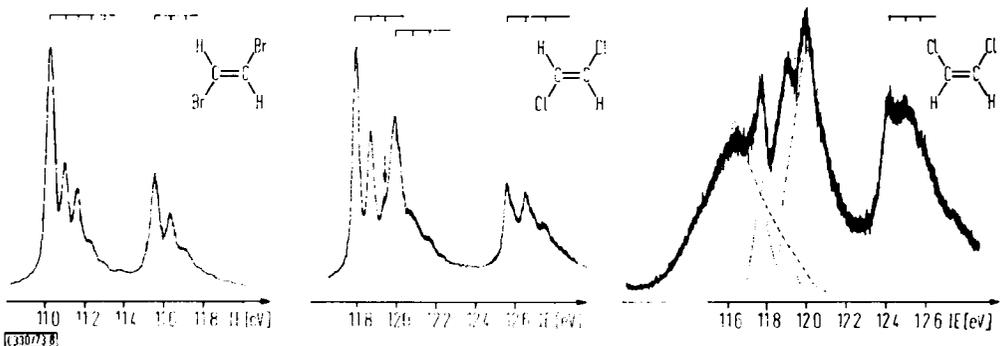


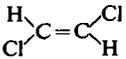
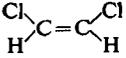
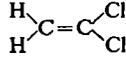
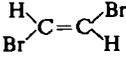
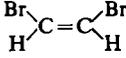
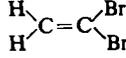
Abb. 8. Gedeckte Aufnahmen der Elektronenpaar-Banden von *trans*- $C_2H_2Br_2$ sowie *trans*- und *cis*- $C_2H_2Cl_2$

Die Doppelbande bei 14 eV zeigt in den PE-Spektren der drei isomeren Dichloräthylene jeweils eine verschiedene Form; im Gegensatz zu den *cis/trans*-Isomeren ist im 1,1-Derivat der Peak bei höherer Ionisierungsenergie intensiver. Für eine Zuordnung des jeweils intensivsten Peaks zum π_3 -Orbital und der Schulter zum σ_{CCl} -Orbital sprechen besonders die folgenden Perfluor-Effekte: Bei Perfluor-Substitution $C_2H_3Cl \rightarrow C_2F_3Cl$ wird das π_2 -Orbital um 0.53 eV abgesenkt (Tab. 1 und Abb. 2). Beim Vergleich $H_2C=CCl_2 \rightarrow F_2C=CCl_2$ (Tab. 3 und 5; Abb. 7 und 10) werden je nach Zuordnung 0.24 eV für σ über π , jedoch 0.6 eV für π über σ gefunden. Die nur geringe Zunahme der π_2 -Ionisierungsenergie beim Übergang $C_2H_3Br \rightarrow C_2H_2FBr$ (Tab. 1) legt auch im vorstehenden Fall den niedrigeren Wert für Difluor-Substitution und damit die Zuordnung $IE(\sigma_{CCl}) < IE(\pi_3)$ für 1,1-Dichloräthylen nahe. Entsprechend wird auch in den anderen Isomeren die steilere Bande π_3 und die Schulter σ_{CCl} zugeordnet.

Die getroffenen Zuordnungen der PE-Spektren sind mit den zahlreichen beobachtbaren Feinstrukturen (Tab. 4) im Einklang. So belegt die nach vier Peaks abbrechende Schwingungsprogression in der 16.19 eV-Bande von *trans*- $C_2H_2Cl_2$ den stark σ -bindenden Charakter des betreffenden Orbitals, da sich hieraus eine Dissoziationsenergie des betreffenden Radikalkationen-Zustandes von $3 \cdot 880 \approx 3500 \approx 0.5$ eV abschätzen läßt. In den π_1 -Banden findet sich stets eine reduzierte Valenzschwingungsfrequenz $\nu_{C=C}$ neben einer etwa konstanten ν_{C-X} . Das Verhältnis beider bestimmt die vergleichbaren Schwingungsfeinstrukturen in

den *cis*- und 1,1-Isomeren (Abb. 9). Die komplexere Struktur im *trans*-Isomeren wird durch weitere mögliche Schwingungen bedingt, die im *trans*-Dibromäthylen nicht mehr aufgelöst werden. Die π_1 -Schwingungsfeinstrukturen der Dichloräthylene sind in Abb. 9 zum Vergleich veranschaulicht.

Tab. 4. Vergleich der Schwingungsfrequenzen von $C_2H_2X_2$ -Radikalkationen v^\oplus und Neutralmolekülen v (cm^{-1}) mit Zuordnung

	v^\oplus in π_1	v		IE_n (eV)	v^\oplus	v
	1400	1576	$\nu_{C=C}$ ²⁵⁾	11.82	600	844 ?
	800	844	ν_{C-Cl}	12.01	640	844 ?
	320	349	δ_{CCl}	12.64	720	844 ν_{C-Cl}
				16.19	880	?
	1370	1587	$\nu_{C=C}$ ²⁵⁾	12.47	640	711 ν_{C-Cl}
	800	711	ν_{C-Cl}	13.76	640	711 ν_{C-Cl}
	1290	1623	$\nu_{C=C}$ ²⁶⁾	13.80	960	?
	560	604	ν_{C-Cl}			
	960	?		11.04	560	746 ν_{C-Br}
				11.57	600	746 ν_{C-Br}
	1210	1586	$\nu_{C=C}$ ²⁷⁾	11.53	560	580 ν_{C-Br}
	560	580	ν_{C-Br}			
	1200	1593	$\nu_{C=C}$ ²⁸⁾			
	480	467	ν_{C-Br}			

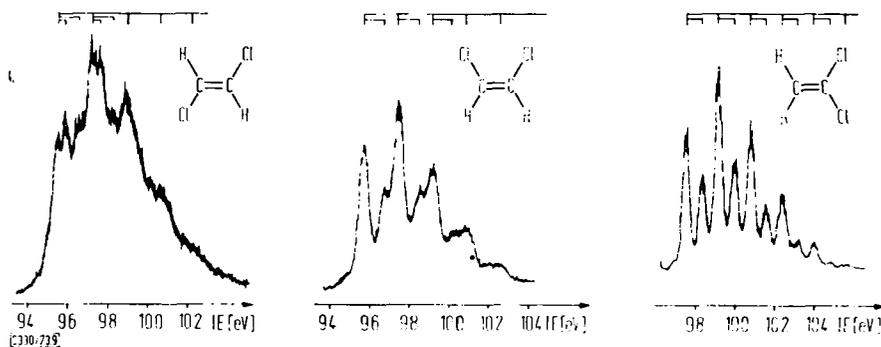


Abb. 9. Gedeckte Aufnahmen der ersten PE-Banden der isomeren Dichloräthylene

25) H. J. Bernstein und D. A. Ramsay, J. Chem. Phys. 17, 556 (1949).

26) F. Winter und D. O. Hummel, Spectrochim. Acta 23A 1839 (1967).

27) J. M. Dowling, P. G. Puranik, A. G. Meister und S. I. Miller, J. Chem. Phys. 26, 233 (1957).

28) M. de Hemptinne, C. Velghe und R. van Riet, Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg. 30, 40 (1944).

2.3. Perfluor-Effekte

Die Zuordnung der PE-Spektren von Dibrom- und Dichloräthylenen gelingt bereits anhand der verschiedenen substituierten Verbindungen $C_2H_2X_2$. Die verbleibende Unsicherheit, ob in 1,1-Dichloräthylen für die fünfte Bande π vor σ oder σ vor π zuzuordnen ist, konnte durch den Vergleich mit 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen zugunsten von σ vor π geklärt werden. Oberhalb 15 eV fällt die Intensität der Banden stark ab, und die nicht bestimmbare Anzahl von Ionisierungen verhindert eine detaillierte Analyse für $C_2F_2Cl_2$.

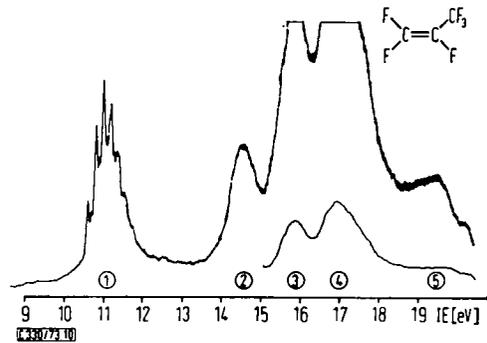
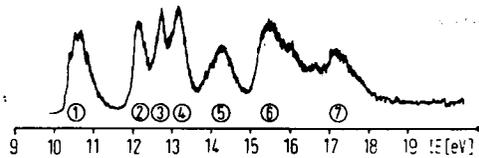
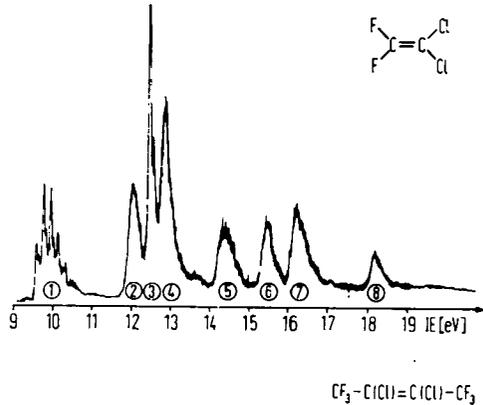


Abb. 10. PE-Spektren von 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen, 2,3-Dichlorhexafluor-2-buten und Perfluorpropen

Notwendige Voraussetzung für Zuordnungen mit Hilfe des Perfluor-Effektes^{5,22)} ist die Planarität des betrachteten Systems: Während bei $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ die π -Ionisierungsenergie konstant bleibt, führt Substitution mit Trifluormethyl-Gruppen bei 1,2-Dichloräthylen zu einer Erhöhung um 0.75 eV²⁹⁾ (Tab. 3 und 5). Der Spektrenvergleich zeigt ferner, daß die Elektronenpaar-Banden beträchtlich verbreitert sind. Die hyperkonjugative Destabilisierung kann jedoch den starken Elektronenabzug $-I_{\text{CF}_3}$ nicht kompensieren. Dies wird besonders deutlich bei $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{F}_6$; hier steigt die π -Ionisierungsenergie von 10.54 eV⁹⁾ auf 11.29 eV (Tab. 5 und Abb. 10).

Tab. 5. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) Fluor- und Trifluormethyl-substituierter Halogenäthylene

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
	9.93 ^{a)}	12.11	12.52	12.89	14.40	15.50	16.25	18.20
	10.55	12.05	12.62	13.05	14.70	15.40	17.10	
	11.29 ^{b)}	14.57	15.87	17.00	19.45			

^{a)} $\nu_{\text{a}}^{\text{g}} = 1530 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{b}}^{\text{g}} = 970 \text{ cm}^{-1}$.

^{b)} $\nu_{\text{a}}^{\text{g}} = 1530 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{b}}^{\text{g}} = 650 \text{ cm}^{-1}$.

^{c)} Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren.

Wie nützlich der Vergleich chemisch verwandter Verbindungen auch für eine Zuordnung von PE-Spektren sein kann, belegen die vorstehend gemeinsam diskutierten Dibrom- und Dichloräthylene. Die im gesamten He(I)-Meßbereich übersichtlichen Spektren lassen sich bereits mit einem qualitativen MO-Modell zuordnen, das auf Symmetrie-Korrelationen und Störungsargumenten aufbaut. Außer durch die weiteren experimentellen Befunde wie Bandenformen und Schwingungsfeinstrukturen wird die Zuordnung auch durch EHMO- und mod. CNDO-Rechnungen gestützt. Deren numerische Resultate werden hier nicht detailliert besprochen, weil die PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien zusammen mit dem qualitativen MO-Modell ein besseres chemisches Verständnis ermöglichen.

3. Parametrisierung der Substituenten-Effekte

Dihalogenäthylene sind ein besonders günstiges Beispiel für den PE-spektroskopischen Vergleich chemisch verwandter Verbindungen. Die verschiedenen Substitutions-Typen des einfachsten π -Systems sind durch bis zu neun isolierte Banden

²⁹⁾ *cis*- und *trans*-Perfluor-2-butene sind nach PE-Spektren -- vgl. M. B. Robin, G. N. Taylor N. A. Kuebler und R. D. Bach, J. Org. Chem. **38**, 1049 (1973) -- planar, und die π -Absenkung von 2,3-Dichlorhexafluor-2-buten ist somit nicht durch Verdrillung bestimmt.

ausgezeichnet, deren Verschiebungen sich bereits mit qualitativen MO-Argumenten verstehen lassen. Die mannigfach gesicherten Orbitalsequenzen sind in Abb. 11 als Diskussionsgrundlage zusammengestellt.

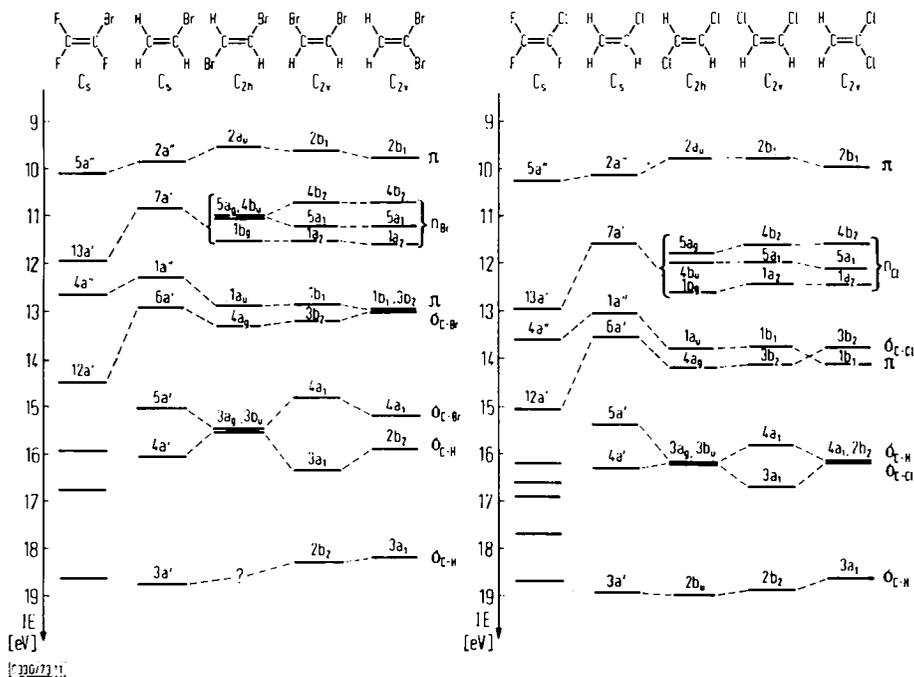


Abb. 11. Korrelation der vertikalen PE-Ionisierungsenergien (eV) für Brom- und Chloräthylene mit Zuordnung

Die gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien können daher über *Koopmans'* Theorem⁵⁾ den negativen Orbitalenergien gleichgesetzt werden. Unabhängig von einer, unter Umständen mangelhaften, numerischen Reproduktion durch SCF-Rechnungen kennen wir somit alle Orbitalenergien bis -21.21 eV. Das zur Zuordnung verwendete MO-Modell läßt sich daher mit spektroskopischen Werten parametrisieren³⁰⁾. Das Vorgehen erläutert Abb. 12 am Beispiel der *trans*-Dihalogenäthylene.

Ausgangspunkt ist das als interner Standard α_X gewertete Elektronenpaar-Orbital $n_X^-(1b_g)$. Die π -Aufspaltung $\Delta\pi$ ist aus der Differenz $IE(5) - IE(4)$ abzulesen. Addition des Betrages $\Delta\pi$ zu der π_1 -Ionisierungsenergie liefert das Ausgangsniveau $\alpha_{C=C}^X$ des dihalogen-substituierten Äthylens. Dieser Wert ist höher als der des Äthylen- π -Niveaus $\alpha_{C=C}^H = -10.51$ eV⁶⁾; die Differenz $\Delta\alpha_{C=C}$ entspricht dem induktiven Effekt $-I_X$. Der Wechselwirkungs-Parameter β_{CX} ergibt sich aus der Säkular-Determinante:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{C=C}^X + IE & \beta_{CX} \\ \beta_{CX} & \alpha_X + IE \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

$$\beta_{C-X} = -\sqrt{(-\Delta\pi) \cdot (-IE_4(C_2H_2X_2) + IE_1(C_2H_2X_2))}$$

³⁰⁾ Vgl. hierzu E. Heilbronner, V. Hornung und E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta* **53**, 331 (1970).

Die so erhaltenen Parameter sind — mit denen von Jodäthylenen^{3),31)} — in Tab. 6 zusammengestellt.

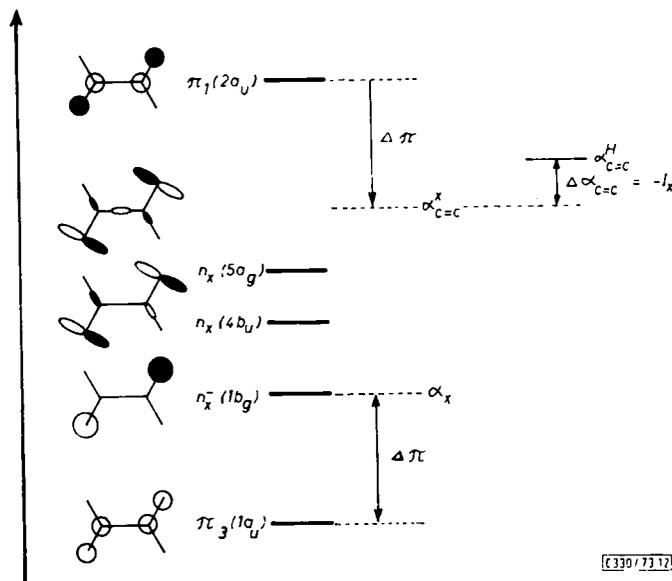


Abb. 12. Parametrisierung eines LCBO-Modells für *trans*-Dihalogenäthylene

Tab. 6. MO-Parameter aus den PE-Spektren der *trans*-Dihalogenäthylene

X	α_x	$\Delta\pi$	$\alpha_{C=C}$	$\Delta\alpha_{C=C}$	β_{CX}
Cl	-12.64	1.15	-10.85	-0.44	-1.8
Br	-11.57	1.33	-10.88	-0.37	-1.6
J	-10.3	1.4	-10.5	0.0	-1.5

Die aus den *trans*-Dihalogen-Derivaten gewonnenen Parameter sind allgemeiner verwendbar und erlauben z. B. die Voraussage folgender π -Ionisierungsenergien:

IE (eV)	X = Cl		X = Br	
	ber. 10.09	13.28	9.92	12.35
	exp. 10.15	13.07	9.87	12.30
	ber. 9.39	14.64	9.14	13.68
	exp. 9.35	14.6	?	?

(4)

Dabei wurde für die monosubstituierten Verbindungen der halbe, für die tetrasubstituierten der doppelte induktive Effekt angenommen; die vorausgesagten Werte (4) lassen sich daher mit der Annahme nicht additiver induktiver Effekte weiter verbessern. Angemerkt sei auch, daß infolge der Normierung die Nichtdiagonalelemente für die monosubstituierten Derivate um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner, für die tetrasubsti-

³¹⁾ K. Wittel, H. Bock und R. Manne, Tetrahedron, im Druck.

tuierten um den Faktor $\sqrt{2}$ größer sind. Die allgemeinere Verwendbarkeit der Parameter β_{CX} aus Tab. 6 wird auch dadurch belegt, daß sie mit den aus Dihalogenacetylenen – in³⁰⁾ als $\sqrt{2} \cdot B_X$ angegeben – übereinstimmen; die induktiven Parameter $\Delta\alpha$ beschreiben dort allerdings die Elektronenabgabe $+I_X$ an den stärkeren Akzeptor Acetylen.

Bei der vorstehenden π -Parametrisierung werden trotz der noch zu diskutierenden Vernachlässigung im LCBO-Modell gute Resultate erzielt. Dies legt die Frage nahe, ob eine entsprechende Parametrisierung auch für die „through space“- und „through bond“-Wechselwirkungen²³⁾ der Elektronenpaare gelingt.

Bei der Bestimmung der in Abb. 13 spezifizierten Parameter ergibt sich jedoch als prinzipielle Schwierigkeit, daß keine der benötigten Differenzen direkt aus dem Spektrum abzulesen ist.

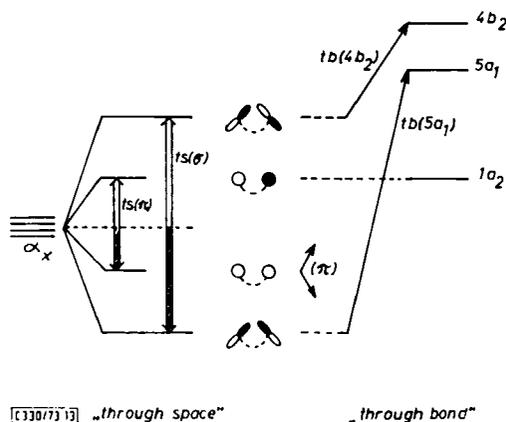
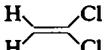
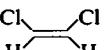


Abb. 13. „Through space/through bond“-Wechselwirkungs-Modell für die Halogen-Elektronenpaare in *cis*- und 1,1- $C_2H_2X_2$

Als zusätzliche Größen werden daher die nach mod. CNDO berechneten Überlappungen (2) herangezogen. Weitere Annahmen sind, daß die Überlappung S dem Parameter $\beta_{CX} = K \cdot S$ proportional ist und daß durch Vergleich der berechneten π -Überlappung z. B. S_π ($C-Cl$) = 0.15 mit dem experimentellen β_{CCl} -Wert (Tab. 6) der Proportionalitätsfaktor $K = 12$ eV geeicht werden kann. Man erhält die in Tab. 7 verglichenen Werte $ts(\pi)$ und $ts(\sigma)$.

Tab. 7. „Through bond“- und „through space“-Wechselwirkungs-Parameter für 1,1- und *cis*-Dichloräthylen

	$ts(\pi)$	$ts(\sigma)$	$tb(4b_2)$	$tb(5a_1)$
	0.25	0.6	0.7	0.7
	0.2	1.1	0.4	1.1

Kombination der Beträge $ts(\pi)$ und $ts(\sigma)$ mit den PE-Ionisierungsenergien $IE_4(1a_2)$, $IE_2(4b_2)$ und $IE_3(5a_1)$ nach Abb. 13 liefert die noch fehlenden „through bond“-Wechselwirkungen $tb(4b_2)$ und $tb(5a_1)$ (Tab. 7).

Die abgeleiteten „through bond“-Parameter (Tab. 7) spiegeln die Zahl und den energetischen Abstand der tiefer liegenden σ -Orbitale gleicher Symmetrierasse wider. Ein Vergleich mit den experimentellen σ -Ionisierungsenergien (Abb. 11) zeigt: Das $4b_2$ -Orbital wird im 1,1-Derivat stärker angehoben, da das maßgeblich beimischende σ_{CH} -Orbital $2b_2$ einen geringeren energetischen Abstand hat. Das $5a_1$ -Orbital findet sich dagegen im *cis*-Isomeren stärker verschoben, da das hier wichtige $3a_1$ -Orbital weniger weit entfernt ist.

Die gewonnenen Parameter (Tab. 6 und 7) sind mit der chemischen Erwartung im Einklang: Der induktive Effekt $-I_X = \Delta\alpha_{\text{C}=\text{C}}$ sinkt von Chlor zu Brom ab und ist für Jod vernachlässigbar klein. Obwohl die Aufspaltung $\Delta\pi$ in der Reihenfolge $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ zunimmt, zeigen die Wechselwirkungsparameter β_{CX} , daß sich dies auf den geringeren Abstand der Ausgangsorbitale zurückführen läßt; die π -Überlappung und damit die π -Wechselwirkung ist für Chlor am größten. Dies kann auch Abb. 11 entnommen werden, welche die von Brom nach Chlor zunehmende Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien für alle Verbindungspaare deutlich erkennen läßt. Die starke σ -Akzeptorwirkung der Chlor-Substituenten zeigt sich auch in den insgesamt höheren Ionisierungsenergien der Chloräthylene.

4. Anmerkungen zum verwendeten LCBO-Modell

Die PE-Spektren von Chlor- und Bromäthylenen ließen sich mit einem LCBO- (Linear Combination of Bond Orbitals) Modell vollständig und widerspruchsfrei zuordnen. Ein solches Modell, das nur besetzte Orbitale berücksichtigt und daher eine bessere Überschaubarkeit der Argumentation gewährleistet, bot sich retrospektiv betrachtet aus folgenden Gründen an: In allen PE-Spektren finden sich die π - und Elektronenpaar-Banden bei niedrigen, die σ -Gerüstionisierungen bei höheren Ionisierungsenergien. Beide Bereiche überlappen kaum. Insbesondere aber sind die Elektronenpaare als solche identifizierbar und ihre „through bond“-Destabilisierung läßt sich — wie man auch an der nadelartigen Bandenform erkennt — als Störung erfassen. Des weiteren sind auch die σ -Orbitale in grober Näherung nach σ_{CX} und σ_{CH} klassifizierbar.

Gerade weil sich mit LCBO-Modellen so einfach qualitativ argumentieren läßt und sie sich so unmittelbar PE-spektroskopisch parametrisieren lassen, bedürfen die zahlreichen darin enthaltenen Vereinfachungen zusätzlicher Anmerkungen. Alle LCBO-Modelle und die aus ihnen gezogenen Folgerungen werden — wie mehrfach erwähnt — für den Grundzustand durch mod. CNDO-Rechnungen gestützt. Damit ist jedoch noch keine Garantie gegeben, daß im Radikal-Kation nicht doch eine Reorganisation insbesondere der stark lokalisierten Elektronenpaare³²⁾ stattfindet. Daher wurden nach dem von *Hohlneicher* und Mitarbb.³³⁾ angegebenen Verfahren

³²⁾ F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **85**, 414 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 422 (1973).

³³⁾ F. Ecker und G. Hohlneicher, *Theor. Chim. Acta*, **25**, 289 (1972); L. S. Cederbaum, G. Hohlneicher und S. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 421 (1971).

CNDO-Korrekturen in zweiter Ordnung berechnet. Mit diesen tritt jedoch keinerlei Sequenzumkehr auf, weshalb wir die Voraussetzungen für die Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem⁵⁾ für erfüllt und die explizite Verwendung der einfachen LCBO-Näherung für gerechtfertigt halten.

Unabhängig hiervon ist die schwerwiegende LCBO-Vereinfachung, daß das anti-bindende π_{C-C}^* -Orbital unberücksichtigt bleibt. Dieses gehört in C_{2h} zur Symmetrieklasse b_g und in C_{2v} entweder zu a_2 (*cis*-Isomeres) oder b_1 (1,1-Isomeres). Infolgedessen würde eine zusätzliche Wechselwirkung das π_1 -Orbital des 1,1-Derivates und die Elektronenpaar-Orbitale $n_{\bar{x}}$ der *trans*- und *cis*-Isomeren stabilisieren. Für eine, allerdings geringe Absenkung lassen sich aus den Korrelations-Diagrammen der PE-Ionisierungsenergien (Abb. 11) Anhaltspunkte gewinnen; insbesondere könnte in den 1,1-Verbindungen die Orbitalzuordnung $5a_1$ und $1a_2$ zu vertauschen sein.

Schließlich sei noch auf eine weitere Konsequenz von LCBO-Modellen hingewiesen: Da diese nur besetzte Orbitale berücksichtigen und sich beliebig viele Orbitalsätze konstruieren lassen, welche die richtige Gesamtenergie und Elektronenverteilung ergeben, sind aus ihnen keine Rückschlüsse über Lokalisation oder Delokalisation der Elektronen möglich. So tritt durch die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen keine Änderung der durch die effektiven Kernladungen bedingten Elektronendichten an den einzelnen Atomen ein. Es ist daher kein Widerspruch, daß Tetrachloräthylen die niedrigste Ionisierungsenergie aller Chloräthylene aufweist und zugleich der stärkste π -Akzeptor ist.

Koopmans' Theorem wählt unter den möglichen Sätzen der LCBO-Orbitale denjenigen aus, der die Orbitaldelokalisation beinhaltet und der erlaubt, die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand des Moleküls und seinen Radikalkationen-Zuständen besonders einfach als negative Orbitalenergie anzunähern.

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit möchten wir den *Farbwerken Hoechst AG* danken, insbesondere Herrn Dr. F. Kluge, der entgegenkommenderweise die perfluorierten Äthylene zur Verfügung stellte. Herr Dr. Koerner von Gustorf, MPI Mülheim/Ruhr, überließ uns die 1,2-Dihalogenäthylene. Die Parallel-Untersuchungen an Cyanäthylenen durch H. Stafast gaben Gelegenheit zu zahlreichen anregenden Diskussionen.

Experimenteller Teil

1,1-Dibromäthylen wurde aus Vinylbromid durch Br_2 -Anlagerung und anschließende HBr -Abspaltung mit KOH in 1-Propanol erhalten³⁴⁾. Das käufliche Gemisch von *cis*- und *trans*-Dibromäthylen ließ sich gaschromatographisch mit einer 6 m Carbowax 20M-Säule bei 110°C auftrennen.

Die Reinheit aller Verbindungen wurde durch NMR-, Massen- oder PE-Spektren, zum Teil auch gaschromatographisch sichergestellt. Insbesondere ist die PE-Spektroskopie gut geeignet, für Chlor- und Brom-Derivate Identität und Reinheit nachzuweisen.

Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und jeweils mit Argon geeicht (Halbwertsbreite der Argon $^2P_{3/2}$ -Linie ≈ 25 meV). Die breiteren Banden sind auf ± 0.1 eV reproduzierbar, die scharfen Peaks jedoch auf etwa ± 0.03 . Die Werte für

³⁴⁾ S. Narita, S. Ichinohe und S. Enomoto, J. Polym. Sci. 37, 251 (1959).

Schwingungsfeinstrukturen sind auf etwa $\pm 80 \text{ cm}^{-1}$ genau; die Intensitäten sind den Normal-spektren zu entnehmen, da bei gedehnten Aufnahmen der Druck nicht über die gesamte Meßzeit hinweg ($\approx 3 \text{ h}$) konstant gehalten werden konnte. Alle angegebenen Ionisierungs-energien sind „vertikale“ Werte, d.h. bei unstrukturierten Banden wird das Maximum angegeben, bei aufgelösten Schwingungsfeinstrukturen der Intensität I_n der Betrag $IE_v = \frac{\sum_n I_n \cdot E_n}{\sum_n I_n}$.

Die Extended Hückel- und CNDO-Rechnungen wurden teils auf der Univac 1108 am zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt, teils auf der Univac 1110 der Universität Bergen (Norwegen) durchgeführt.

[330/73]