

Das Photoelektronen- und Elektronenspektrum des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalens Hinweis auf Bindungsalternanz im Grundzustand

Peter Bischof, Rolf Gleiter*, Klaus Hafner, Karl Heinz Knauer,
Jens Spanget-Larsen und Hans Ulrich Süs

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 23. Mai 1977

Das Photoelektronenspektrum (He(I)) und das Absorptionsspektrum (UV-VIS) von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (**1**) werden diskutiert. Die Zuordnung der ersten vier Banden erfolgt aufgrund eines Vergleichs mit den berechneten Orbitalenergien bzw. Übergängen. Beim Absorptionsspektrum von **1** ist nur dann eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung zu erzielen, wenn Bindungsalternanz bei **1** angenommen wird.

The Photoelectron and Electron Spectrum of 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalene. Evidence for Bond Alternance in the Ground State

The photoelectron spectrum (He(I)) and the absorption spectrum (UV-VIS) of 1,3,5-tri-*tert*-butylpentalene (**1**) are discussed. The first four bands in the spectra are assigned by comparison with calculated orbital energies and transition energies, respectively. In the case of the absorption spectrum of **1**, a good agreement between measured and calculated results is possible only if bond alternance in **1** is assumed.

Die Frage nach der Struktur des Pentalens (**2**) wurde von Seiten der Theorie ausführlich untersucht. Es liegen Berechnungen über Eigenschaften des Grundzustands und der angeregten Zustände sowohl mit Hilfe von π -Näherungen^{1–5}) als auch mit semiempirischen All-Valenz-Elektronenmethoden^{6–8}) vor.

Eine experimentelle Überprüfung theoretisch vorausgesagter Eigenschaften des Pentalens war bis vor kurzem nur am Hexaphenylpentalen⁹) möglich, da das Pentalen¹⁰) und die bis jetzt

¹) R. Zahradnik, in *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. II, S. 1, J. P. Snyder Herausgeber, Academic Press, New York, London 1971, und dort zit. Lit.

^{2a)} T. Nakajima, *Fortschr. Chem. Forsch.*, Bd. 32, S. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972, und dort zit. Lit. — ^{2b)} T. Nakajima, A. Toyota und H. Yamaguchi, in E. D. Bergmann und B. Pullmann: *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity*, Proceedings of the 3. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, Israel Academy of Science and Humanities, 1971, S. 227.

³) G. Binsch, in Lit. ^{2b)}, S. 25, und dort zit. Lit.

⁴) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685 (1965).

⁵) W. G. Laidlaw und K. Vasudevan, *Theor. Chim. Acta* **26**, 387 (1972); W. G. Laidlaw, *Int. J. Quantum Chem.* **7**, 87 (1973); A. Toyota, T. Tanaka und T. Nakajima, ebenda **10**, 917 (1976).

⁶) N. C. Baird und R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3072 (1971).

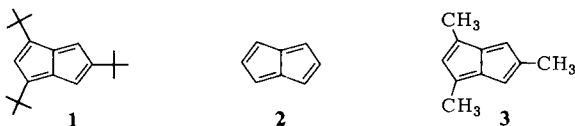
⁷) M. J. S. Dewar, Privatmitteilung.

⁸) R. Gleiter und P. Bischof, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Bd. II, Hirokawa Publishing Co., Tokyo 1977, S. 1.

⁹) E. Le Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3975 (1962).

¹⁰) K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke und R. Kaiser, *Angew. Chem.* **85**, 362 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 337 (1973).

bekanntem Methylpentalene^{10, 11)} bei Raumtemperatur unbeständig sind. Die Darstellung des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalens (**1**)¹²⁾, einer bei Raumtemperatur stabilen Verbindung, ermöglichte es erstmals, die Eigenschaften eines nur schwach gestörten Pentalens zu studieren.



In dieser Arbeit soll über unsere Untersuchungen zur Elektronenstruktur von **1** mit Hilfe der Photoelektronen(PE)- und Elektronen-Spektroskopie berichtet werden.

PE-Spektrum von **1**

Abb. 1 zeigt das PE-Spektrum von **1**. Zur Interpretation nehmen wir die Gültigkeit von *Koopmans*' Theorem¹³⁾ an:

$$-\varepsilon_j = I_{v,j} \quad (1)$$

In dieser Näherung wird der negative Wert der Orbitalenergie, ε_j , gleich dem vertikalen Ionisationspotential, $I_{v,j}$, gesetzt. Die gemessenen Werte für die vertikalen Ionisationspotentiale der ersten vier Banden im PE-Spektrum von **1** sind in Tab. 1 mit berechneten Orbitalenergien verglichen. Die Rechnungen wurden an Pentalen (**2**) und 1,3,5-Trimethylpentalen (**3**) ausgeführt. Als Rechenverfahren wurden ein parametrisiertes HMO-Verfahren¹⁴⁾, das PPP-¹⁵⁾, das MINDO/3-¹⁶⁾ und das SPINDO-Verfahren¹⁷⁾ gewählt.

Das PE-Spektrum von **1** (vgl. Abb. 1) zeigt drei gut unterscheidbare Banden zwischen 6.5 und 10.0 eV. Durch Vergleich zwischen berechneten Orbitalenergien und gemessenen Ionisationspotentialen gemäß (1) ordnen wir die ersten drei Banden Ionisationen aus den π -Orbitalen b_2 , a_2 und b_2 zu. Die Beobachtung, daß die Banden relativ kleine Basisbreiten besitzen, unterstützt diese Zuordnung. Für die vierte Bande ist wahrscheinlich die Ionisation aus einem σ -Orbital verantwortlich, da alle in Tab. 1 aufgeführten Rechenverfahren für das tiefste besetzte π -Orbital von **2** bzw. **3** eine stark negative Orbitalenergie voraussagen.

Elektronenspektrum von **1**

Das Elektronenspektrum von **1** in *n*-Hexan zeigt vier deutlich voneinander getrennte Banden (vgl. Abb. 2). Man findet eine schwache breite Bande A bei 16.8 kK (594 nm, $\lg \varepsilon = 1.87$), gefolgt von zwei Banden B und C bei 29.6 und 36.5 kK (337 nm, $\lg \varepsilon = 3.55$, und 274 nm, $\lg \varepsilon = 3.41$) sowie einer intensiven Bande D bei 47.2 kK (212 nm, $\lg \varepsilon = 4.34$).

¹¹⁾ R. Bloch, R. A. Marty und P. de Mayo, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 2031.

¹²⁾ K. Hafner und K. U. Süß, Angew. Chem. **85**, 626 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 576 (1973).

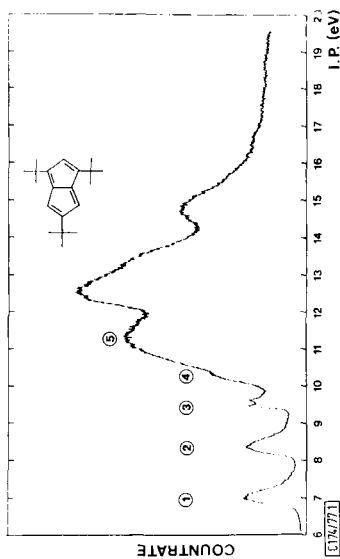
¹³⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).

¹⁴⁾ F. Brogli und E. Heilbronner, Theor. Chim. Acta **26**, 289 (1972).

¹⁵⁾ R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953); J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

¹⁶⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).

¹⁷⁾ L. Åsbrink, C. Fridh und E. Lindholm, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5501 (1972); C. Fridh, L. Åsbrink und E. Lindholm, Chem. Phys. Lett. **15**, 282 (1972).

Abb. 1. Photoelektronenspektrum von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (1)Tab. 1. Vergleich zwischen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$, von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (1) und berechneten Orbitalenergien von Pentalen (2) und 1,3,5-Trimethylpentalen (3)

Bande	$I_{v,j}$ 1	Orbital 2 (D_{2h})	HMO ¹⁴⁾ 2 (D_{2h})	3 (C_{2v})	PPP ¹⁵⁾ 2 (D_{2h})	MINDO/3 ¹⁶⁾ 2 (C_{2h}) ^{a)}	SPINDO ¹⁷⁾ 2 (C_{2h}) ^{a)}
①	7.11	$2b_{1u}(\pi)$	-7.40($2b_{1u}$)	-6.84(b_2)	-8.90($2b_{1u}$)	-7.87($2a_u$)	-8.41($2a_u$)
②	8.42	$1b_{3g}(\pi)$	-8.61($1b_{3g}$)	-8.06(a_2)	-10.33($1b_{3g}$)	-9.04($2b_g$)	-9.16($2b_g$)
③	9.59	$1b_{2g}(\pi)$	-10.46($1b_{2g}$)	-9.73(b_2)	-11.68($1b_{2g}$)	-10.64($1b_g$)	-10.41($1b_g$)
④	10.4	$12a_g(\sigma)$				-10.13($12a_g$)	-11.56($12a_g$)

a) Für die Geometrie von 2 wurden die von Lindner¹⁸⁾ berechneten Abstände und Winkel verwendet.

¹⁸⁾ H. J. Lindner, Tetrahedron 30, 1127 (1974), und Privatmitteilung.

Durch Vergleich mit einer PPP-CI-Rechnung, ausgeführt am Pentalen (**2**) (vgl. Tab. 2), lassen sich diese vier Banden $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergängen zuordnen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist sehr gut, wenn man berücksichtigt, daß die *tert*-Butylgruppen eine bathochrome Verschiebung besonders der kürzerwelligen Banden in **1** verursachen sollten.

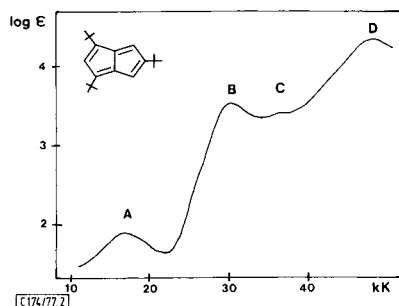


Abb. 2. Elektronenspektrum von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (**1**)

Tab. 2. Vergleich zwischen beobachteten Absorptionsbanden von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (**1**) und nach der PPP-CI-Methode berechneten Übergängen für Pentalen (**2**)

Bande	Experiment			Rechnung ^{a)}			Übergang
	nm	kK	lg ϵ	nm	kK	f	
A	594	16.8	1.87	609	16.4	0	$3a_u \leftarrow 2a_u$ (99%)
B	337	29.6	3.55	310	32.3	0.3	$3a_u \leftarrow 2b_g$ (87%), $3a_u \leftarrow 1b_g$ (9%)
C	274	36.5	3.41	257	38.9	0.2	$3a_u \leftarrow 1b_g$ (75%), $3b_g \leftarrow 2a_u$ (17%)
D	212	47.2	4.34	187	53.6	1.2	$3a_u \leftarrow 1a_u$ (56%), $4a_u \leftarrow 2a_u$ (35%)

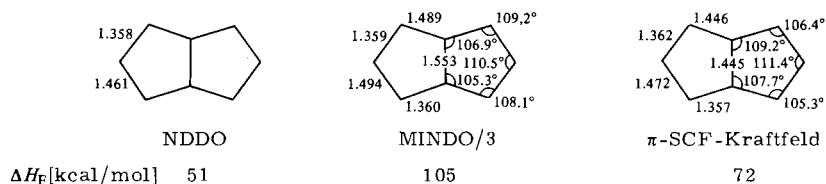
^{a)} Für die Rechnung wurde Bindungsalternanz angenommen ($\beta = -2.000$ und -2.636 eV).

Diskussion der Ergebnisse

Das Problem der Bindungsalternanz wurde im Falle des Pentalens (**2**) mit Hilfe von Modellrechnungen bereits ausführlich diskutiert. Alle benutzten Näherungsmethoden, π -Näherungen¹⁻⁵⁾ und All-Valenz-Elektronenmethoden^{6-8, 18)}, stimmen darin überein, daß eine starke Bindungsalternanz vorausgesagt wird.

In Schema 1 sind die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel miteinander verglichen, die nach der NDDO-Methode⁶⁾, MINDO/3-Methode^{7, 8)} und einer kombinierten π -SCF-Kraftfeld-Methode¹⁸⁾ für Pentalen (**2**) erhalten wurden.

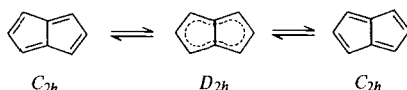
Schema 1



Während die berechneten Bindungslängen der peripheren Bindungen weitgehend übereinstimmen, sagt die MINDO/3-Methode einen relativ langen Abstand für die zentrale Bindung voraus.

Verläuft die Valenzisomerisierung des Pentalens (2) über einen Übergangszustand mit D_{2h} -Symmetrie¹⁹⁾ gemäß Schema 2, so läßt sich die Aktivierungsenergie dieser Reaktion relativ einfach berechnen.

Schema 2



Nach der NDDO-Methode wurden 6.2 kcal/mol, nach der MINDO/3-Methode 13 kcal/mol und nach der π -SCF-Kraftfeld-Methode¹⁸⁾ 3 kcal/mol vorausgesagt.

Erste experimentelle Ergebnisse zum Problem der Valenzisomerisierung des Pentalens (2) liegen bereits vor. ^{13}C -Resonanzuntersuchungen an 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (1) bei 93 K ergeben²⁰⁾ für die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung von 1 einen Schätzungswert von ca. 4 kcal/mol.

Die Röntgenstrukturanalyse an 1 zeigt eindeutig Bindungsalternanz²¹⁾. Am besten wird die Geometrie von der π -SCF-Kraftfeld-Methode vorausgesagt. Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen einer Bindungsalternanz bei 1 im Grundzustand liefert die Elektronenspektroskopie.

Beschreibt man die Bindungsalternanz in Pentalen (2) mit dem Parameter m ($m = 1$: vier isolierte Doppelbindungen, $m = 0$: alle Bindungen sind gleich lang), so lassen sich die Resonanzintegrale β' und β'' nach (2) angeben.



In Abb. 3 sind die Orbitalenergien der π -Molekülorbitale als Funktion von m aufgetragen. Die Werte wurden einer HMO-Rechnung entnommen. Für alternierende Bindungsabstände von 1.34 und 1.48 Å in 2 errechnet sich m zu 0.12.

Dabei wird vorausgesetzt, daß β proportional dem Überlappungsintegral $S = \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle$ zwischen den Basisorbitalen der Zentren μ und ν ist (Mulliken-Näherung)²²⁾:

$$\beta = k \cdot S$$

$$m = \frac{S'' - S'}{S'' + S'}$$

Wie aus Abb. 3 erkennbar, ändert sich der Energieabstand zwischen den besetzten Orbitalen im Bereich von $m = 0$ (keine Bindungsalternanz) und $m = 0.2$ (starke Bindungsalternanz) nur wenig. Daraus ist ersichtlich, daß eine Aussage über die Bindungsalternanz in 1 aus dem PE-Spektrum ohne Vergleich mit PE-Spektren von anderen Alkylpentalenen nicht möglich ist.

¹⁹⁾ Für eine allgemeinere Diskussion dieser Problematik siehe: *L. Salem*, Acc. Chem. Res. **4**, 322 (1971).

²⁰⁾ *J. M. Oth*, Privatmitteilung.

²¹⁾ *B. Kitschke* und *H. J. Lindner*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2511.

²²⁾ *R. S. Mulliken*, J. Chim. Phys. **46**, 497 (1949).

Aus Abb. 3 geht weiter hervor, daß sich die Energie des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) besonders stark mit m ändert. Weniger ausgeprägt ist die Änderung der besetzten π -Orbitale. Bei diesen zeigt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) die größte Änderung. Dies läßt erwarten, daß die Lage des $\pi_{-1}^* \leftarrow \pi_1$ -Übergangs sehr stark von der Bindungsalternanz im Pentalen abhängt.

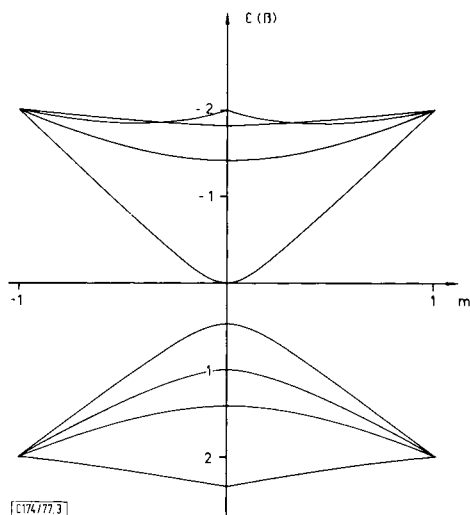


Abb. 3. Berechnete Molekülorbital-Energien (HMO) für Pentalen (2) als Funktion des Bindungsalternanz-Parameters m

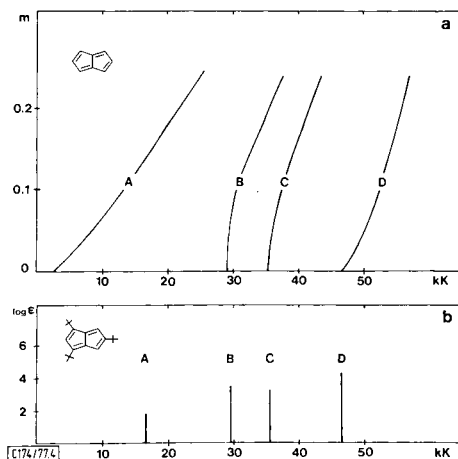


Abb. 4. a) Berechnete Übergänge für Pentalen (2) als Funktion des Bindungsalternanz-Parameters m .
b) Gemessene Banden von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (1)

Dies wird durch die in Abb. 4a gezeigten Rechenergebnisse bestätigt: Die Lage des 1. Übergangs (Bande A) zeigt die stärkste Abhängigkeit von m .

In Abb. 4b sind die ersten vier Banden des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalens (vgl. Tab. 2) gezeigt. Berücksichtigt man die zu erwartende bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums durch die *tert*-Butylgruppen beim Übergang vom Pentalen (Abb. 4a) zum 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (Abb. 4b), so findet man nur dann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, wenn 1 deutliche Bindungsalternanz zeigt ($m \approx 0.1$).

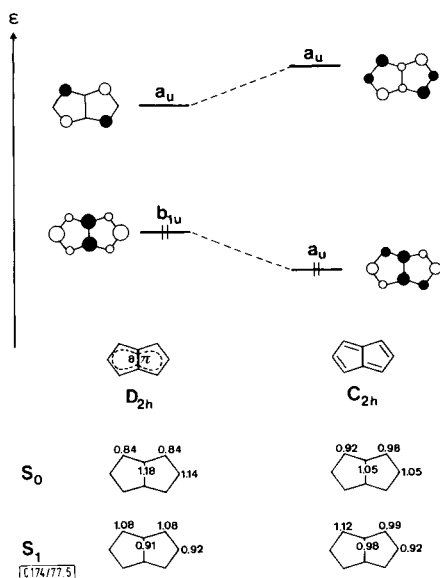


Abb. 5. HOMO und LUMO von Pentalen (2) der Symmetrie D_{2h} und C_{2h} zusammen mit berechneten π -Ladungsdichten des Grund- (S_0) und ersten angeregten (S_1) Zustandes

Interessant im Zusammenhang mit der Frage der Bindungsalternanz ist noch das Ergebnis, daß sich nicht nur die Energien von HOMO und LUMO als Funktion von m stark ändern, sondern auch die Koeffizienten der betreffenden Wellenfunktionen. Abb. 5 zeigt das, zusammen mit den entsprechenden π -Ladungsdichten des Grund- und ersten angeregten Zustandes. Dieses Ergebnis läßt erwarten, daß ein Pentalen mit C_{2h} -Symmetrie ein anderes reaktives Verhalten besitzt als ein solches mit D_{2h} -Symmetrie.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Otto Röhm Gedächtnis-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Herstellung von **1** erfolgte nach der in Lit.¹²⁾ angegebenen Vorschrift. Das Photoelektronenspektrum von **1** wurde mit einem PS 18 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (He(I) Lichtquelle) nach Eichung mit Argon aufgenommen. Die Aufnahmen des Elektronenspektrums von **1** erfolgten mit einem Cary 17-Gerät bei Raumtemperatur in *n*-Hexan. Versuche, **1** in gereckten Polyethylenfolien bei 77 und 298 K. zu orientieren, schlugen fehl.

Für die PPP-CI-Rechnungen¹⁵⁾ am Pentalen (2) wurden alle einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt. Die Elektronenwechselwirkungsintegrale wurden nach Mataga und Nishimoto²³⁾ berechnet.

²³⁾ N. Mataga und K. Nishimoto, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **13**, 140 (1957).