

Photoelektronenspektren und MNDO-Rechnungen für [n]Paracyclophane¹⁾

Hartmut Schmidt, Armin Schweig* und Walter Thiel

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg,

Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg/Lahn, und

Maitland Jones, Jr.

Department of Chemistry, Princeton University,

Princeton, New Jersey 08540, USA

Eingegangen am 13. September 1977

Die beobachteten Aufspaltungen der beiden ersten Photoelektronenbanden und die berechneten Spannungsenergien der [n]Paracyclophane werden diskutiert und in einem einfachen Modell vorwiegend auf die Deformation des Benzolrings zurückgeführt. Energetische Überlegungen führen zu dem Schluß, daß der „aromatische Charakter“ der Benzoleinheit in den [n]Paracyclophanen bei $n = 6$ weitgehend und bei $n = 5$ vollständig verlorengegangen ist.

Photoelectron Spectra and MNDO-Calculations for [n]Paracyclophanes¹⁾

The observed splittings of the first two photoelectron bands and the calculated strain energies of the [n]paracyclophanes are discussed; a simple model suggests that they are mainly due to the deformation of the benzene ring. Energetic considerations lead to the conclusion that the "aromatic character" of the benzene moiety in the [n]paracyclophanes has been lost to a large extent for $n = 6$, and completely for $n = 5$.

Die [n]Paracyclophane enthalten einen nichtplanaren Benzolring, der durch die aliphatische Brücke in einer Bootkonformation fixiert ist. Man kann daher an dieser Verbindungsklasse untersuchen, wie die Eigenschaften des Benzolrings durch eine solche Geometrieänderung beeinflusst werden.

Abb. 1 zeigt Ausschnitte aus den Photoelektronen(PE)spektren von [6]- und [7]Paracyclophan²⁾. Die im Benzol entartete $\epsilon_{1g}(\pi)$ -Ionisierung ist in beiden Spektren deutlich aufgespalten, wobei jeweils die erste Bande dem π_1 -Molekülorbital (MO) mit Bauch und die zweite Bande dem π_2 -MO mit Knoten in 1,4-Stellung zuzuordnen ist.

Wegen des Fehlens experimenteller Strukturdaten³⁾ wurden für [5]-, [6]- und [7]Paracyclophan MNDO⁴⁾-Rechnungen mit vollständiger Geometrieoptimierung nach dem

¹⁾ 73. Mitteilung der Reihe: Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie; 72. Mittel.: A. Schweig, N. Thon und E. M. Engler, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **12**, 335 (1977).

²⁾ Zur Synthese von [6]- und [7]Paracyclophan siehe: ^{2a)} V. V. Kane, A. D. Wolf und M. Jones, Jr., J. Am. Chem. Soc. **96**, 2643 (1974). – ^{2b)} A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin und M. Jones, Jr., ebenda **95**, 1680 (1973). – ^{2c)} N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, ebenda **96**, 4588 (1974).

³⁾ Die Struktur von 3-Carboxy-[7]paracyclophan wurde näherungsweise bestimmt^{2c)}.

⁴⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).

Davidon-Fletcher-Powell-Verfahren⁵⁾ durchgeführt (siehe Tab. 1 und Abb. 2). Wie zu erwarten, nehmen der Ringdeformationswinkel ϕ und der Seitenkettenwinkel α (vgl. Abb. 3) mit abnehmendem n stark zu. MNDO ergibt eine etwas stärkere Deformation des Rings und geringere Abwinkelung der Seitenkette als eine Molekülmechanik-Rechnung⁶⁾, jedoch weichen die vorhergesagten Werte nur beim [5]Paracyclophan beträchtlich voneinander ab.

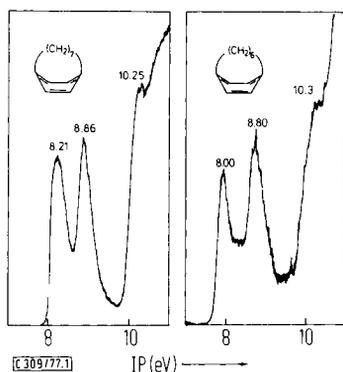


Abb. 1. Ausschnitte aus den Photoelektronenspektren von [6]- und [7]Paracyclophan¹⁰⁾

Tab. 1. MNDO-Ergebnisse für [n]Paracyclophane^{a)}

	n = 5	n = 6	n = 7
Symmetrie ^{b)}	C_s	C_2	C_s
$\Delta H_f/\text{kcal mol}^{-1}$	62.5	39.1	21.4
$\Delta E_s/\text{kcal mol}^{-1}$	63.2 (39.1)	44.7 (28.7)	31.9 (20.9)
ϕ/grad	31.4 (26.5)	25.3 (22.4)	19.9 (18.2)
α/grad	22.6 (28.6)	16.4 (18.1)	10.5 (10.2)
$-\epsilon(\pi_1)/\text{eV}$	8.41	8.68	8.88
$-\epsilon(\pi_2)/\text{eV}$	9.35	9.36	9.37
$\Delta\epsilon/\text{eV}$	0.94	0.68 ^{c)}	0.49 ^{c)}

a) Bildungsenthalpien ΔH_f , Spannungsenergien ΔE_s , Ringdeformationswinkel ϕ , Seitenkettenwinkel α , Orbitalenergien ϵ , Aufspaltungen $\Delta\epsilon$. Die in Klammern angegebenen Werte für ΔE_s , ϕ , α , entstammen einer Molekülmechanik-Rechnung⁶⁾.

b) Die bei der Optimierung zugrundegelegten Symmetrien entsprechen den energieärmsten Konformationen⁶⁾.

c) Experimentell: 0.80 eV für $n = 6$, 0.65 eV $n = 7$.

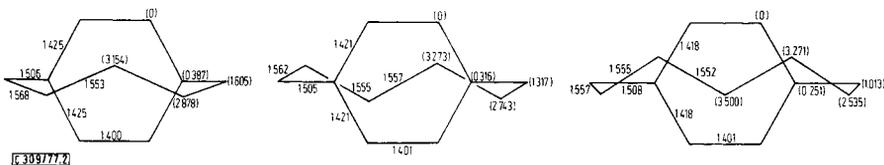


Abb. 2. Aufsicht auf die optimierten Strukturen von [5]-, [6]- und [7]Paracyclophan. Bindungslängen und z-Koordinaten (in Klammern, z-Achse senkrecht zur Papierebene) in Å

⁵⁾ R. Fletcher und M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963); W. C. Davidon, ebenda **10**, 406 (1968).

⁶⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5100 (1974).

Die Spannungsenergien der $[n]$ Paracyclophane lassen sich angeben als Differenz zwischen ihren nach MNDO berechneten Bildungsenthalpien und den Bildungsenthalpien der entsprechenden spannungsfreien Referenzsysteme, die nach der Gruppenmethode additiv aus Gruppeninkrementen ermittelt werden⁷⁾. Da die MNDO-Methode insbesondere auch für aromatische und bicyclische Moleküle verlässliche Bildungsenthalpien liefert⁴⁾, sollten die berechneten Spannungsenergien realistisch sein. Die erhaltenen Werte (siehe Tab. 1) sind wesentlich höher als bisher angenommen⁶⁾ und lassen Schwierigkeiten bei der Synthese des noch unbekanntes $[5]$ Paracyclophans vermuten.

Modellmäßig kann der Übergang von Benzol zu einem $[n]$ Paracyclophan in drei Einzelschritte zerlegt werden (vgl. Abb. 3): Ringdeformation (A \rightarrow B), Abwinkelung der σ -Bindungen⁸⁾ in 1,4-Stellung (B \rightarrow C) und Einbau der aliphatischen Brücke (C \rightarrow D). Die aus MNDO-Rechnungen erhaltenen Beiträge der einzelnen Schritte zu den Bandenaufspaltungen und Spannungsenergien sind in Tab. 2 für $n = 5-7$ zusammengestellt. Danach ist die in den PE-Spektren beobachtete Aufspaltung der ersten beiden Banden hauptsächlich auf die Ringdeformation zurückzuführen, die bei $n = 5, 6$ auch den größten Anteil zur Spannungsenergie liefert. Mit abnehmendem n steigen die Beiträge der Ringdeformation und der Abwinkelung der σ -Bindungen erwartungsgemäß stark an, während die Beiträge der aliphatischen Brücke nahezu konstant bleiben.

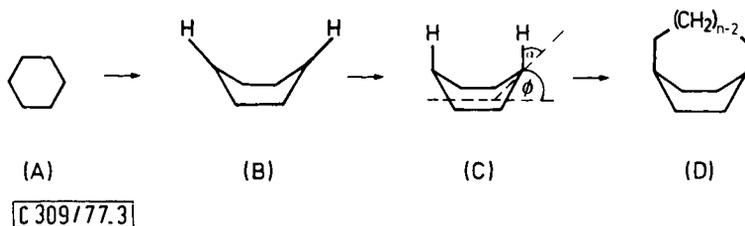


Abb. 3. Modellmäßiger Übergang von Benzol (A) zu einem $[n]$ Paracyclophan (D). Die Kohlenstoffatome und die nicht eingezeichneten Wasserstoffatome in B und C haben dieselben Koordinaten wie in D. Die eingezeichneten Wasserstoffatome liegen bei B in den Ebenen der drei benachbarten Kohlenstoffatome ($\alpha = 0$) und bei C in den durch die entsprechenden C-C-Bindungen von D definierten Richtungen ($\alpha_C = \alpha_D$)

Die Destabilisierung der Benzoleinheit in den $[n]$ Paracyclophanen wird in unserem Modell durch die Energiedifferenz zwischen C und A gemessen. Akzeptiert man den Vergleich zwischen den berechneten Destabilisierungen und der Resonanzenergie des Benzols (36,0 kcal/mol⁹⁾) als Kriterium, so ist der „aromatische Charakter“ der Benzol-

⁷⁾ J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970. Es wurden die Parameter aus Tabelle 49 verwendet (S. 490).

⁸⁾ Vgl. einen ähnlichen Effekt bei den Cycloalkinen: H. Schmidt, A. Schweig und A. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1471.

⁹⁾ Berechnet aus den Hydrierungsenthalpien von Cyclohexen und Benzol.

¹⁰⁾ Das PE-Spektrum von $[6]$ Paracyclophan erlaubt Rückschlüsse auf die lange umstrittene Zuordnung des Benzolspektrums: Den MNDO-Rechnungen zufolge wird beim Übergang von Benzol zu $[6]$ Paracyclophan das unterste π -MO um ca. 1,5–2,0 eV angehoben. (Die berechnete Verschiebung von 1,48 eV ist wahrscheinlich um 0,4–0,5 eV zu klein, da MNDO die Verschiebungen bei den π_1 - und π_2 -Ionisierungen jeweils um diesen Betrag unterschätzt.) Da im PE-Spektrum von $[6]$ Paracyclophan keine Bande zwischen 9,5 und 10,0 eV auftritt, kann im Benzolspektrum die Bande bei 11,5 eV nicht der $a_{2u}(\pi)$ -Ionisierung entsprechen. Unsere Befunde stützen daher folgende Zuordnung des Benzolspektrums¹¹⁾: 11,5 eV $e_{2g}(\sigma)$, 12,3 eV $a_{2u}(\pi)$.

¹¹⁾ B.-O. Jonsson und E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 501 (1967).

einheit in den [n]Paracyclophanen bei $n = 7$ nur teilweise, bei $n = 6$ weitgehend und bei $n = 5$ vollständig verlorengegangen (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Modellmäßige Aufteilung der Aufspaltungen $\Delta\varepsilon$ und der Spannungsenergien ΔE_s (vgl. Abb. 3)

	Schritt	n = 5	n = 6	n = 7
$\Delta\varepsilon/eV$	A → B	0.51	0.34	0.24
	B → C	0.31	0.19	0.09
	C → D	0.12	0.15	0.16
$\Delta E_s/kcal\ mol^{-1}$	A → B	27.1	17.3	10.8
	B → C	22.4	13.2	6.0
	C → D	13.7	14.6	15.1
	A → C	49.5	30.5	16.8

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Liebigstipendiums (an Walter Thiel).

[309/77]