

## Photoelektronenspektroskopische Untersuchung transanularer $\pi$ -, $\sigma$ - und $n$ -Wechselwirkungen in brückenkopfsubstituierten Triptycenen<sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin\*<sup>a</sup>, Bernhard Mayer<sup>a</sup>, Rolf Gleiter\*<sup>b</sup>, Wolfgang Schäfer<sup>b</sup> und Fritz Vögtle<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf,

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>c</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

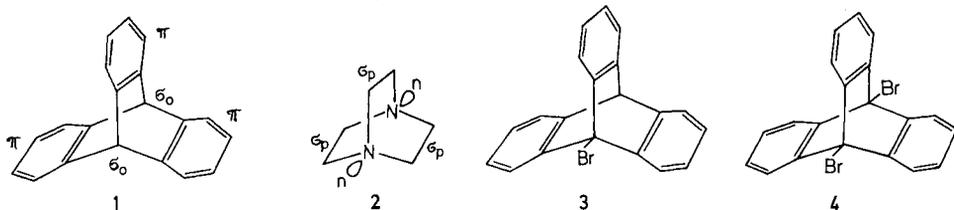
Eingegangen am 18. November 1982

Im Triptycenen-System (**1**, **3**, **4**) werden photoelektronenspektroskopisch zwei Arten intramolekularer Wechselwirkungen beobachtet. Die longicyclische  $\pi$ , $\pi$ -Homokonjugation ist von ähnlicher Größe wie in Cyclophanen. Die longitudinale Kopplung von Brückenkopfsubstituenten mittels geeigneter  $\sigma$ -Bindungen des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts wird im 9,10-Dibromderivat **4** zu 0.25 eV abgeschätzt.

### Photoelectron Spectroscopic Investigation of Transannular $\pi$ -, $\sigma$ -, and $n$ -Interactions in Bridgehead Substituted Triptycenes<sup>1)</sup>

Two kinds of intramolecular interactions are observed in triptycenes (**1**, **3**, **4**) by PE-spectroscopy. The longicyclic  $\pi$ , $\pi$ -homoconjugation turns out to be of similar magnitude as in cyclophanes. The longitudinal coupling of bridgehead substituents by means of suitable  $\sigma$ -bonds of the bicyclo[2.2.2]octane skeleton amounts to about 0.25 eV in the 9,10-dibromotriptycene **4**.

Transannulare Wechselwirkungen zwischen aromatischen  $\pi$ -Systemen sind aufgrund ihrer Konsequenzen für die spektroskopischen, chemischen und dynamischen Eigenschaften<sup>2,3)</sup> von theoretischem und präparativem Interesse. Weniger gut untersucht sind Wechselwirkungen, an denen  $\sigma$ -Bindungen beteiligt sind oder die ausschließlich über geeignete  $\sigma$ -Relaisorbitale vermittelt werden. Im Triptycenen-System **1** sind mehrere dieser Effekte zu erwarten:  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\sigma$ ,  $\sigma$ - $\sigma$  ( $\sigma$ <sub>o</sub> bedeutet zur dreizähligen Achse nahezu orthogonale,  $\sigma$ <sub>p</sub> entsprechend parallele  $\sigma$ -Orbitale).



In dem geometrisch ähnlichen System **2** sind  $n$ - $\sigma_p$ -Wechselwirkungen mit Sicherheit belegt<sup>4)</sup>, so daß in brückenkopfsubstituierten Triptycenen, wie **3** und **4**, mit  $n(\text{Br})-\sigma_o$  möglicherweise mit  $n(\text{Br})-\sigma_o-\sigma_o'-n(\text{Br})'$ -Kopplungen gerechnet werden kann. Derartige Hyperkonjugationen mit  $\sigma_o$  werden auch für die Diskussion der Rotationsbarrieren von Brückenkopfsubstituenten von Interesse sein<sup>5)</sup>. Wir berichten hier über photoelektronenspektroskopische Messungen an den Verbindungen **1**, **3** und **4** und eine Analyse möglicher  $\pi$ -,  $\sigma$ - und  $n$ -Wechselwirkungen.

In Abb. 1 sind die PE-Spektren abgebildet, die vertikalen Ionisierungsenergien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien von **1**, **3** und **4** in eV

	Bande 1	2	3	4	5
<b>1</b>	7.89	8.69, 8.94			
<b>3</b>	8.04	8.93	10.01	10.25	
<b>4</b>	8.2	9.0	10.06	10.34	10.58

Das Spektrum von **1** weist zwei gut getrennte erste Banden im Intensitätsverhältnis von ungefähr 1:5 auf. Die Lage der ersten beiden Ionisationspotentiale von *o*-Xylol (8.57, 9.10 eV) läßt vermuten, daß die beiden ersten Banden von **1** Ionisationsereignissen zuzuschreiben sind, bei denen das Photoelektron eines der sechs höchsten besetzten  $\pi$ -Orbitale der Benzolringe von **1** verläßt. Es ist bemerkenswert, daß das Aufspaltungsbild der ersten beiden Banden auch in den Bromverbindungen **3** und **4** beobachtet wird. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die obersten sechs  $\pi$ -Orbitale gleichartigen, von den Brückenkopfsubstituenten unabhängigen Wechselwirkungen unterliegen. Mit Hilfe eines einfachen ZDO-Modells und von ab initio- bzw. MINDO/3-Rechnungen können diese Aufspaltungen verstanden werden. Als Basisorbitale für eine LCMO-Behandlung dienen die experimentellen  $IE_{i,v}$  ( $i = 1,2$ ) von *o*-Xylol ( $\epsilon_1 = -8.57$ ,  $\epsilon_2 = -9.10$  eV) unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem.

In Abb. 2a sind die symmetriegerechten Kombinationen  $a'_2$ ,  $e'$ , in Abb. 2b die entsprechenden  $a''_1$ ,  $e''$  dargestellt.

Die Größe des Wechselwirkungsparameters wird zweckmäßig dem Spektrum des Barrelens entnommen<sup>6)</sup>:  $H_{ij} = \langle \pi_i | H | \pi_j \rangle = \beta_{ij} = \langle p_i | H | p_j \rangle = -1.64/3$  eV =  $-0.55$  eV.

Dieses  $\beta_{ij}$  enthält sicherlich through-space- und through-bond-Anteile und soll unter den gleichen Voraussetzungen auf die Triptycene übertragen werden (ein „reines“ through-space- $\beta$  wurde zu  $-1.06$  eV abgeschätzt<sup>6)</sup>).

Für die Orbitale in Abb. 2a gilt:  $H_{ij} = \beta_{ij}/2$ , für Abb. 2b:  $H_{ij} = \beta_{ij}/6$ . Mit Hilfe der Basis  $-8.57$  eV wird erhalten:

$$\epsilon(a'_2) = -8.57 + 2|H_{ij}| = -8.57 + |\beta_{ij}| = -8.02 \text{ eV und}$$

$$\epsilon(e') = -8.57 - |H_{ij}| = 8.57 - |\beta_{ij}|/2 = -8.84 \text{ eV.}$$

Für Abb. 2b wird entsprechend erhalten:

$$\epsilon(a''_1) = -9.10 + 2|H_{ij}| = -9.10 + |\beta_{ij}|/3 = -8.92 \text{ eV und}$$

$$\epsilon(e'') = -9.10 - |H_{ij}| = -9.10 - |\beta_{ij}|/6 = -9.19 \text{ eV.}$$

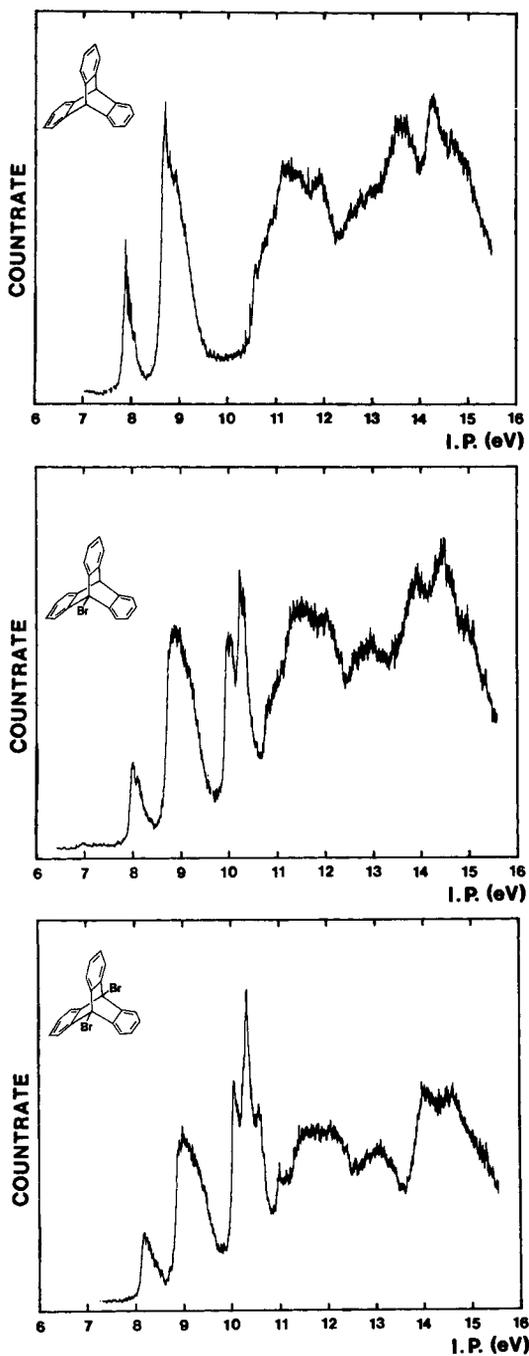


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 1, 3 und 4

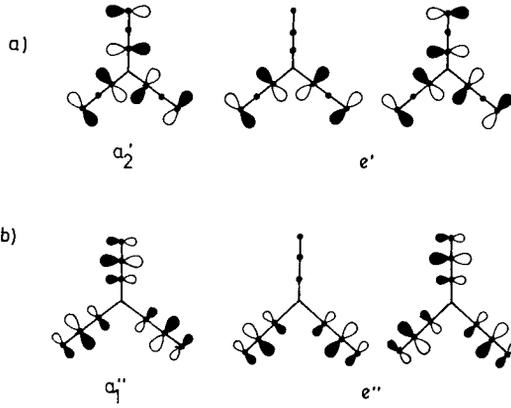


Abb. 2. Symmetriegerechte Kombinationen der Basis- $\pi$ -Funktionen der drei Benzolringe in **1**. a)  $\sigma_h$ -symmetrisch. – b)  $\sigma_h$ -antisymmetrisch

Das einfache Modell prognostiziert also eine Bande bei  $-8.0$  eV und fünf Banden zwischen  $-8.8$  und  $-9.2$  eV, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum.

In Abb. 3 sind die Voraussetzungen des LCMO/ZDO-Modells den experimentellen Orbitalenergien ( $\epsilon_i = -IE_i$ ) gegenübergestellt, ebenso wie die Ergebnisse von MINDO/3- und ab initio-Rechnungen (mit experimentell bestimmter Geometrie<sup>7)</sup>).

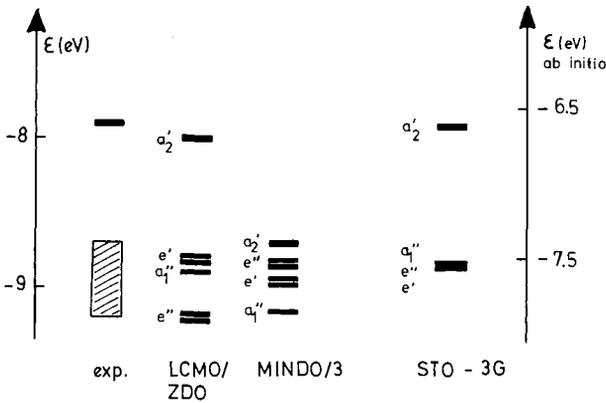


Abb. 3. Vergleich von experimentellen und berechneten Ionisierungsenergien für **1**, ohne Berücksichtigung einer Jahn-Teller-Aufspaltung. Die rechte Skala gilt nur für STO-3G

Es fällt auf, daß das MINDO/3-Modell die through-space- $\pi$ -Homokonjugation in dem reinen  $\pi(a_2')$ -Orbital beträchtlich unterschätzt. Weiterhin ist jedoch bemerkenswert, daß die Vertauschung der Sequenz  $a_1'' > e''$  (ZDO)  $\rightarrow e'' > a_1''$  (MINDO/3) angezeigt und vermutlich realistisch ist. Ursache ist das Beimischen tiefer liegender  $\sigma(e'')$ -Orbitale, was bei den reinen  $\pi$ -Niveaus ( $a_2'$  und  $a_1''$ ) nicht möglich ist. Die korrekten  $\sigma$ -ge-

koppelten  $\pi$ -Kombinationen des Triptycens  $\pi(e)-\lambda\sigma(e)$  sind in Abb. 4 zusammen mit den stabileren  $\sigma$ -Niveaus  $\sigma(e) + \lambda\pi(e)$  abgebildet.

MINDO/3 reproduziert die energetische Lage der  $\sigma$ -Niveaus weniger gut als HAM/3, das den  $\sigma$ -Anstieg bei 11.27 eV beginnen läßt, in guter Übereinstimmung mit Abb. 1.

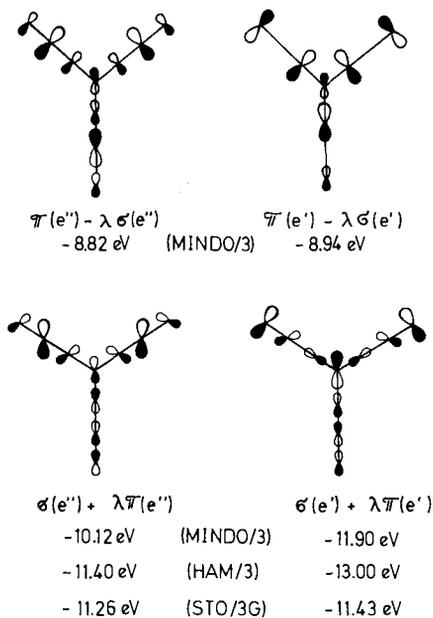
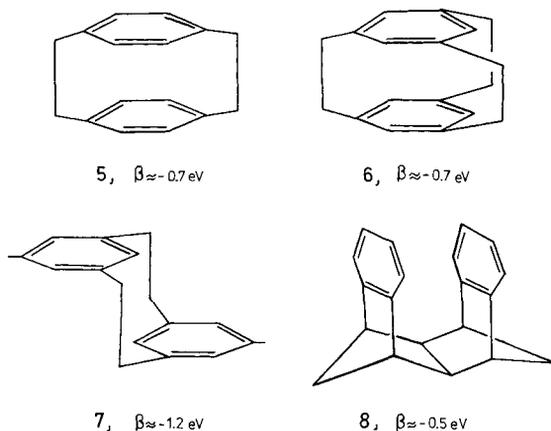


Abb. 4. Berechnete  $\pi(e)$ - und  $\sigma(e)$ -Orbitale von **1**. Von dem Paar entarteter Funktionen ist jeweils nur eine angegeben



Vergleicht man  $\beta(\mathbf{1}) = -0.55$  eV mit der Wechselwirkung zwischen nicht anellierten Benzolringen in anderen Verbindungen, so erkennt man, daß die effektive Aufspaltung



transformieren in  $D_{3h}$  wie  $e'$  und  $e''$ . Eine direkte Wechselwirkung zwischen den Bromatomen ist aufgrund des erheblichen Abstands zwischen ihnen wenig wahrscheinlich. Oben wurde gezeigt, daß **1** aber tatsächlich geeignete  $\sigma$ -Niveaus aufweist (Abb. 4, 9–12), um mit  $n(e')$  und  $n(e'')$  der Bromatome hyperkonjugativ koppeln zu können. Wäre der Effekt dieser Kopplung, gemessen an der Verschiebung  $\delta\varepsilon = H_{n\sigma}^2/\Delta E$ , für  $n(e')$  und  $n(e'')$  von gleicher Größe, so würde sich am Erscheinungsbild praktisch nichts ändern. Dies aber ist nach den obigen Ergebnissen am Triptycyn **1** nicht zu erwarten. Die relevanten  $\sigma$ -Niveaus  $\sigma(e')$  und  $\sigma(e'')$  von **1** sind sowohl nach MINDO/3 als auch HAM/3-Rechnungen etwa 1.6 eV voneinander getrennt. Deshalb wird der konjugative Effekt auf  $n(\text{Br})$ , gleiches  $\beta$  vorausgesetzt, nicht gleichartig sein. Das bedeutet, daß das  $\sigma$ -System des Triptycyns die  $n$ -Niveaus durchaus in der Größenordnung unterschiedlich beeinflussen kann, in der auch die Spin-Bahn-Aufspaltung liegt. Somit wird das Muster der  $n$ -Banden in **4** durch ein Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplungen (Größenordnung 0.25 eV) und transanularer Hyperkonjugation (Größenordnung 0.25 eV) zustande kommen. Wie oben bei **3** festgestellt, lassen sich auch über die in den  ${}^2E$ -Zuständen von **4** möglicherweise auftretenden Jahn-Teller-Effekte noch keine Aussagen machen.

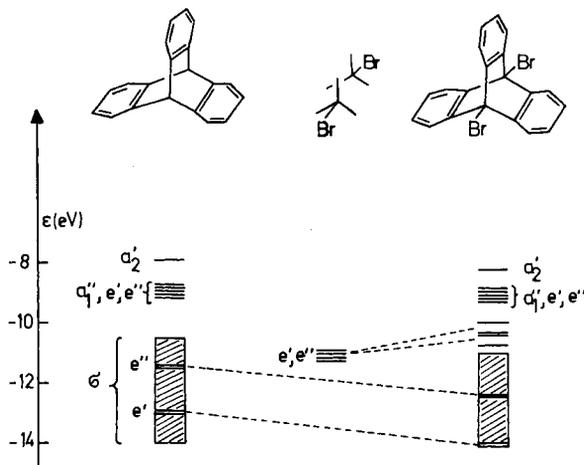


Abb. 5. Wechselwirkungsdiagramm für die  $n(\text{Br})/\sigma$ -through-bond-Kopplung in **4**

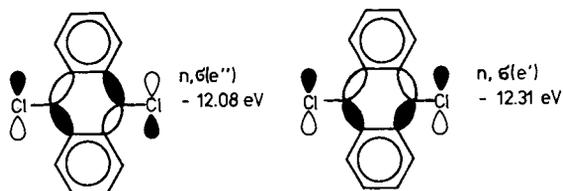


Abb. 6. MINDO-berechnete Aufspaltung der  $e''$ - und  $e'$ - $n(\text{Cl})$ ,  $\sigma$ -Kombination in 9,10-Dichlortriptycyn

In sehr guter Übereinstimmung mit diesen Befunden stehen die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen an 9,10-Dichlortriptycenen. Die  $n(\text{Cl})$ ,  $\sigma$ -gekoppelten  $e''$ - und  $e'$ -Kombinationen sind um 0,23 eV aufgespalten (Abb. 6).

Die Fähigkeit des Triptycenyln- $\sigma$ -Gerüsts zur Elektronendelokalisation ist demnach bei Anwesenheit geeigneter Sonden, in diesem Fall der Bromatome, im Spektrum zu beobachten.

Gegen eine mögliche Wechselwirkung der  $n(\text{Br})$ -Orbitale mit dem  $\pi$ -System spricht die Unveränderlichkeit der ersten zwei Banden in **1**, **3** und **4**. Das bedeutet aber auch, daß bei anderen, flexiblen  $\pi$ -Brückenkopfsubstituenten eine direkte Überlappung wirksam werden könnte. Anhaltspunkte für das Auftreten derartiger through-space-Effekte liegen vor<sup>10)</sup>.

*Anmerkung bei der Korrektur (31.3.1983):* E. Haselbach et al. kamen bei der Interpretation des PE-Spektrums von **1** mit Hilfe eines HMO-Modells zu ähnlichen Ergebnissen (E. Haselbach, L. Neuhaus, R. P. Johnson, K. N. Houk und M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta* **65**, 1743 (1982)).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG* für die Unterstützung dieser Arbeit, ebenso Frau Dr. M. Eckert-Maksić für das Messen einiger PE-Spektren.

## Experimenteller Teil

PE-Spektren: PS-18-Photoelektronenspektrometer der Firma Perkin-Elmer. — Die Verbindungen **1**, **3** und **4** sind beschrieben<sup>11)</sup>.

- 
- 1) 42. Mitteil. der Reihe Kleine und mittlere Ringe; 41. Mitteil.: H.-D. Martin, P. Pföhler, T. Urbanek und R. Walsh, *Chem. Ber.* **116**, 1415 (1983).
- 2) 2a) F. Vögtle und G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* **74**, 1 (1978). — 2b) F. Vögtle und P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* **48**, 67 (1974).
- 3) 3a) P. D. Bartlett und E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1005 (1950). — 3b) S. P. McGlynn, T. A. Zumi und M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, S. 378, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.
- 4) E. Heilbronner und K. A. Muszkat, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3818 (1970).
- 5) H. Förster und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 443 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 429 (1977).
- 6) E. Haselbach, E. Heilbronner und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **54**, 153 (1971). Barrelen:  $IE_{1,v} - IE_{2,v} = 1.64$  eV.
- 7) K. Anzenhöfer und J. J. deBoer, *Z. Kristallogr., Kristallgeom. Kristallphys., Kristallchem.* **131**, 103 (1970).
- 8) 8a) E. Heilbronner und J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* **57**, 151 (1974). — 8b) V. Boekelheide und W. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 410 (1972). — 8c) T. Koenig, M. Tuttle und R. A. Wielesek, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2537. — 8d) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 297 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 271 (1978).
- 9) F. Brogli und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1423 (1971).
- 10) M. Oki, *Angew. Chem.* **88**, 67 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 87 (1976); F. Suzuki und M. Oki, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2845.
- 11) G. Märkl und A. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1817.

[346/82]