

## 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

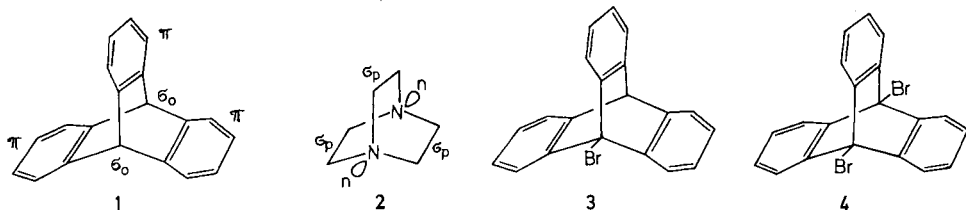
Eingegangen am 18. November 1982

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 nahe-zu 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:

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

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

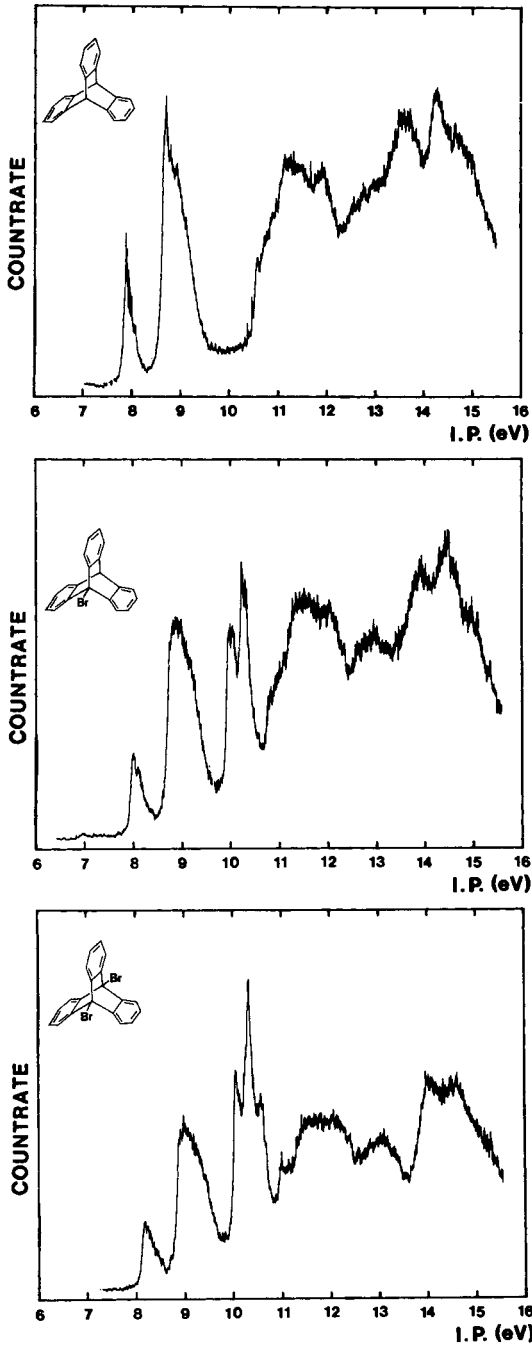


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 1, 3 und 4

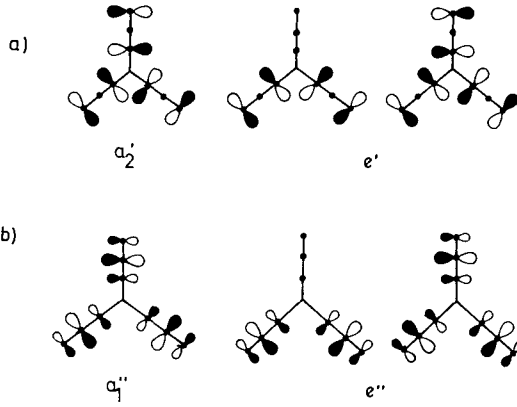


Abb. 2. Symmetriergerechte Kombinationen der Basis- $\pi$ -Funktionen der drei Benzolringe in **1**. a)  $\sigma_h$ -symmetrisch. – b)  $\sigma_h$ -antisymmetrisch

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>).

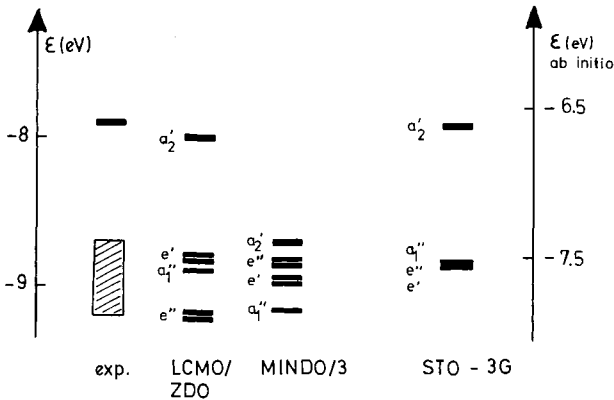


Abb. 3. Vergleich von experimentellen und berechneten Ionisierungsenergien für **1**, ohne Berücksichtigung einer Jahn-Teller-Aufspaltung. Die rechte Skala gilt nur für STO-3G

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.

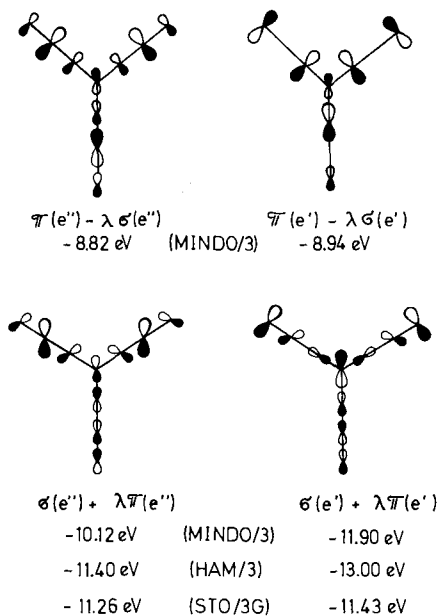
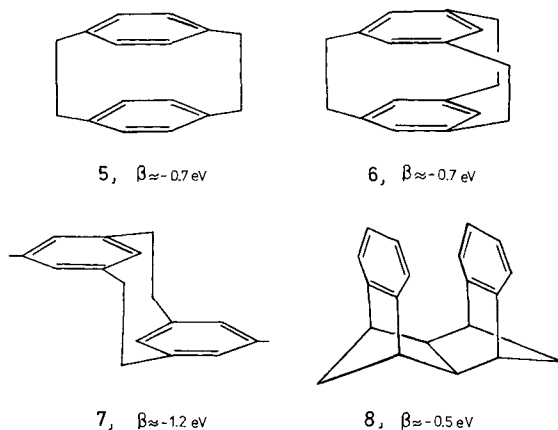


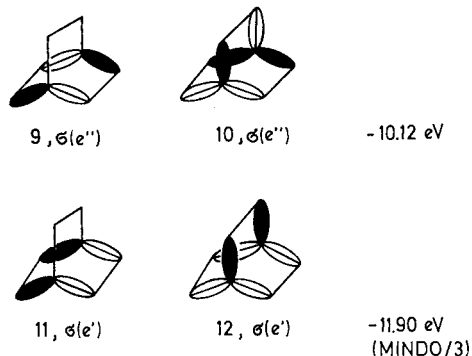
Abb. 4. Berechnete  $\pi(e)$ - und  $\sigma(e)$ -Orbitale von **1**. Von dem Paar entarteter Funktionen ist jeweils nur eine angegeben



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

in **1**, die sich, wie oben erwähnt, aus through-space- und through-bond-Anteilen zusammensetzt, in der gleichen Größenordnung liegt wie bei Phanen (**5–8**)<sup>8</sup>.

Beschränkt man sich bei einer vereinfachten Darstellung der  $\sigma(e'')$ - und  $\sigma(e')$ -Niveaus auf das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst (**9–12**), so wird die mögliche Konjugation mit Brückenkopfsubstituenten deutlich erkennbar.



Besitzt ein solcher Substituent konjugationsfähige  $\sigma$ -,  $n$ - oder  $\pi$ -Orbitale, so ist nicht nur mit einseitiger Hyperkonjugation (wie in **3**), sondern bei zwei 9,10-Substituenten (wie in **4**) mit einer Konjugation durch das  $\sigma$ -System mittels der  $e'$ ,  $e''$ -Orbitale **9–12** zu rechnen. Aus diesem Grund wurden die Bromderivate **3** und **4** untersucht.

Im Spektrum von **3** erscheinen die  $\pi$ -Banden nahezu unverändert bei 8.0 und 8.9 eV, auch die  $\sigma$ -Banden um 11–12 eV haben sowohl ihre Lage als auch Intensität nur unwesentlich verändert (Abb. 1). Neu hinzugekommen sind zwei relativ schmale Banden bei 10.0 und 10.25 eV, die den  $n(e)$ -Orbitalen des Bromatoms zuzuordnen sind. Beide Banden weisen Schwingungsfeinstruktur auf und lassen damit nennenswerte konjugative Wechselwirkung mit dem Alkylgerüst erkennen. Die Aufspaltung von 0.25 eV ist vergleichbar der in anderen Alkylbromiden (*tert*-Butylbromid: 0.29 eV)<sup>9</sup>. Die beiden Banden sind daher als die beiden durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Niveaus eines Dublett-Spin-Zustands zu beschreiben:  ${}^2E_{3/2}$  und  ${}^2E_{1/2}$ . Das Mittel  $(I_{v,3/2} + I_{v,1/2})/2 = 10.13$  eV ist dem in *tert*-Butylbromid gemessenen vergleichbar und weist auf einen ähnlichen polaren Einfluß des Alkylgerüsts hin<sup>9</sup>. Die zu den  $n(e)$ -Orbitalen des Bromatoms konjugationsfähigen  $\sigma(e)$ -Niveaus von **1** (Abb. 4, **9–12**) sind nach HAM/3-Rechnungen bei 11.4 und 13.0 eV zu erwarten, in einem Bereich also, in dem wegen starker Überlappung der Ionisationen des  $\sigma$ -Skeletts keine Analyse mehr möglich ist. Über mögliche Jahn-Teller-Effekte in den  ${}^2E$ -Zuständen kann derzeit noch keine Aussage gemacht werden.

Die Einführung zweier Brückenkopfbromatome (**4**) bringt wiederum keine merkliche Veränderung im  $\pi$ -Bereich mit sich. Das Bild der  $n(\text{Br})$ -Ionisation hat sich hingegen deutlich umstrukturiert. Statt des Dubletts in **3** wird nun ein triplettähnliches Bandensystem mit der Intensitätsabfolge von etwa 1 : 2 : 1 bei 10.06, 10.34 und 10.58 eV beobachtet (Abb. 1). Berücksichtigt man, daß die in **3** vorgefundenen Verhältnisse grundsätzlich auch in **4** anzutreffen sein werden, könnte dieses Aufspaltungsmuster in folgender Weise entstehen. Die vier 4p-Elektronenpaare vom  $\pi$ -Typ der Bromatome

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.

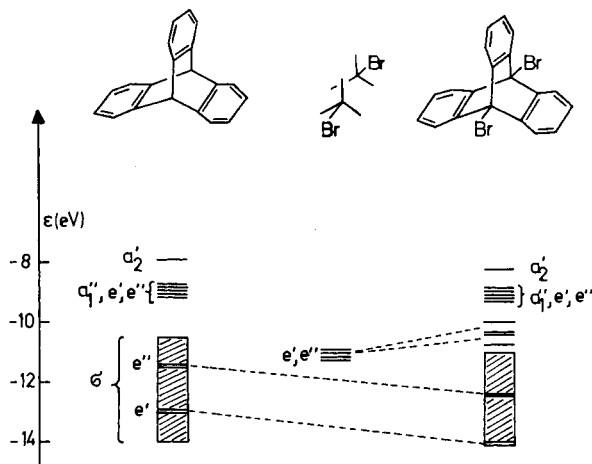


Abb. 5. Wechselwirkungsdiagramm für die  $n(\text{Br})/\sigma$ -through-bond-Kopplung in **4**

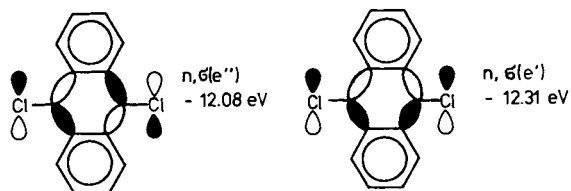


Abb. 6. MINDO-berechnete Aufspaltung der  $e''$ - und  $e'$ - $n(\text{Cl})$ ,  $\sigma$ -Kombination in 9,10-Dichlortriptycyn

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]