

Chem. Ber. 117, 1061 – 1068 (1984)

Photoelektronenspektren und Konformationsverhalten von Azinen

Karl Kirste, Rainer Poppek und Paul Rademacher*

Institut für Organische Chemie der Universität Essen-GHS,
Universitätsstr. 5, D-4300 Essen

Eingegangen am 24. Mai 1983

Die HeI-Photoelektronenspektren von sechs acyclischen (1–6) und fünf cyclischen Azinen (7–11) wurden im Hinblick auf die in der Gasphase vorliegenden Konformationen der Verbindungen ausgewertet. Die konformationsabhängige Wechselwirkung der beiden n- und der beiden π -Orbitale wurde mit Hilfe von MNDO-Rechnungen an Formaldehydazin (1) untersucht. Ein Vergleich der π -Ionisationsbanden der Azine 1, 2 und 4 mit denjenigen der isoelektronischen 1,3-Diene mit *s-trans*-Konformation läßt keinerlei Unterschiede im Konformationsverhalten erkennen. Auch für die übrigen Verbindungen (3, 5–11) sind aufgrund der Lage ihrer π -MOs *s-trans*-Konformationen wahrscheinlich. Die n-MOs von 1–11 sind wegen Substituenten-abhängiger n/ σ - und n/ σ^* -Wechselwirkungen von geringerem Wert für Konformationsaussagen.

Photoelectron Spectra and Conformational Properties of Azines

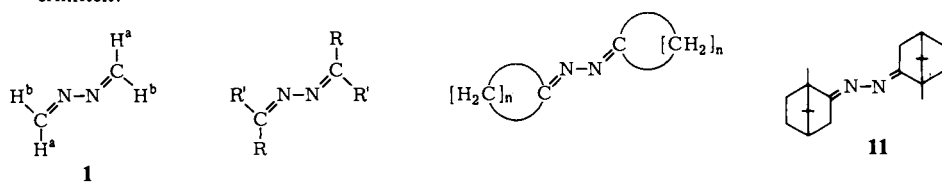
The photoelectron spectra of six acyclic (1–6) and five cyclic azines (7–11) have been interpreted with regard to gas phase conformations. The variation of the interactions between the n- and the π -orbitals has been studied by MNDO calculations on formaldehyde azine (1). A comparison of the π -ionizations of the azines 1, 2, and 4 with the corresponding values of the isoelectronic 1,3-dienes, for which *s-trans* conformations are known, indicates common conformational properties for both classes of molecules. Due to their π -ionization potentials, *s-trans* conformations are the most probable also for the remaining compounds (3, 5–11). Since the n/ σ and n/ σ^* interactions depend on the substituents, the n-ionizations of 1–11 are of limited value for conformational analyses.

Die elektronische Struktur der Azine ist insofern besonders interessant, als in Abhängigkeit vom Winkel φ der Verdrillung um die N–N-Bindung unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren und den beiden Doppelbindungen erfolgen können. In den ebenen Konformationen *s-cis* ($\varphi = 0^\circ$) und *s-trans* ($\varphi = 180^\circ$) stehen n- und π -Orbitale senkrecht zueinander, so daß keine n/ π -, sondern nur n/n- und π/π -Wechselwirkung möglich ist. Bei $\varphi \neq 0^\circ$ und $\neq 180^\circ$ findet auch eine Überlappung zwischen n- und π -Orbitalen statt, so daß n/ π -Hybridorbitale entstehen. Das Ausmaß der π/π -, n/n- und n/ π -Wechselwirkungen dürfte stark konformationsabhängig sein.

Die Struktur des einfachsten Azins, des relativ unbeständigen Formaldehydazins (1), wurde von Hagen, Bondybey und Hedberg¹⁾ durch Elektronenbeugung untersucht. Die Verbindung bildet ein *trans/gauche*-Gemisch, in dem die *trans*-Form mit ca. 80% (bei 60°C) weit überwiegt. Die *gauche*-Form besitzt einen Verdrillungswinkel von etwa 120°.

Während Tetrafluorformaldehydazin aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen eine planare *trans*-Konformation mit C_{2h} -Symmetrie besitzt²⁾, liegt Tetrabromformaldehyd-

azin in einer *gauche*-Form ($\varphi = 70.2^\circ$) mit C_2 -Symmetrie vor³⁾. Für Acetaldehydazin (2)⁴⁾ und Acetonazin (4)⁵⁾ wurden aus den Schwingungsspektren *trans*-Konformationen mit C_{2h} -Symmetrie ermittelt.



	R	R'		n
2	H	CH ₃	7	3
3	H	C ₂ H ₅	8	4
4	CH ₃	CH ₃	9	5
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10	6
6	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇		

Quantenchemische Rechnungen

Zum Studium der strukturellen Eigenschaften der Azine wurden für verschiedene Konformationen des Formaldehydazins (1) quantenchemische Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren⁶⁾ durchgeführt. Dabei wurde der Torsionswinkel φ in Schritten von

Tab. 1. MNDO-Ergebnisse für verschiedene Konformationen von Formaldehydazin (1)

φ [°]	ΔH_f [kcal · mol ⁻¹]	N-N [Å]	C-N [Å]	C-H ^a [Å]	C-H ^b [Å]	NNC [°]	NCH ^a [°]	NCH ^b [°]
0	56.305	1.3305	1.2971	1.0958	1.0955	125.69	128.34	117.32
10	55.821	1.3337	1.2992	1.0956	1.0960	126.96	129.18	117.08
20	55.294	1.3333	1.2991	1.0958	1.0959	126.59	128.92	117.19
30	54.517	1.3331	1.2987	1.0960	1.0957	126.00	128.63	117.33
40	53.611	1.3329	1.2980	1.0962	1.0956	125.32	128.34	117.45
50	52.683	1.3332	1.2974	1.0960	1.0953	124.57	128.11	117.52
60	51.807	1.3339	1.2965	1.0961	1.0955	123.83	127.95	117.60
70	51.016	1.3349	1.2959	1.0960	1.0955	123.07	127.88	117.60
80	50.312	1.3362	1.2954	1.0958	1.0956	122.29	127.88	117.58
90	49.651	1.3381	1.2953	1.0957	1.0957	121.45	127.91	117.55
100	48.976	1.3401	1.2957	1.0951	1.0959	120.60	128.16	117.34
110	48.319	1.3421	1.2952	1.0952	1.0958	119.78	128.04	117.49
120	47.752	1.3435	1.2961	1.0956	1.0963	118.94	128.01	117.42
130	47.278	1.3450	1.2967	1.0955	1.0960	118.24	127.99	117.46
140	46.888	1.3468	1.2970	1.0954	1.0962	117.62	128.11	117.42
150	46.580	1.3479	1.2980	1.0953	1.0964	117.09	128.08	117.36
160	46.357	1.3489	1.2981	1.0954	1.0964	116.74	128.07	117.42
170	46.222	1.3489	1.2981	1.0954	1.0964	116.55	128.07	117.42
180	46.177	1.3490	1.2981	1.0954	1.0964	116.48	128.07	117.43
180*)		1.418	1.277	1.094	1.094	111.4	120.7	120.7

*) Exp. Ergebnisse¹⁾.

10° verändert und für jede Konformation eine vollständige Optimierung sämtlicher Strukturparameter durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Als stabilste Konformation wurde in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden¹⁾ die *trans*-Form ($\varphi = 180^\circ$) gefunden. Ein zweites Minimum der Bildungswärme ΔH_f (*gauche*-Form) wurde jedoch nicht erhalten. Beim Vergleich der berechneten Strukturdaten mit den experimentellen¹⁾ zeigt sich bis auf die N–N-Bindungslänge eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Variation der vier wichtigsten Molekülorbitale mit dem Konformationswinkel ist aus Abb. 1 ersichtlich.

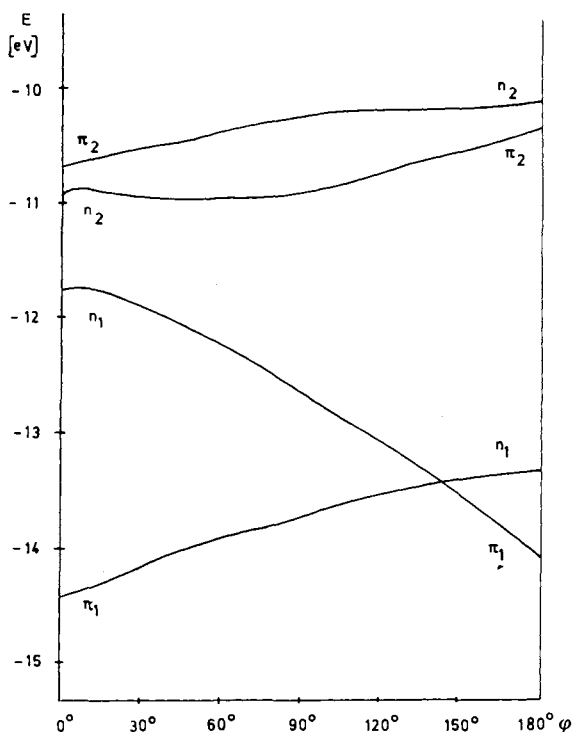


Abb. 1. Variation der Energie der vier obersten besetzten Molekülorbitale von Formaldehydazin (1) mit dem Konformationswinkel φ nach MNDO

Bei 0° und 180° besitzt die Aufspaltung der beiden obersten Orbitale (n_2 und π_2 bzw. Mischformen) Minima und bei ca. 90° ein Maximum. Die Orbitale π_1 und n_1 bzw. Mischformen verhalten sich entgegengesetzt: ihre Aufspaltung besitzt Maxima bei 0° und 180° , und bei ca. 140° erfolgt eine Überschneidung.

Acyclische Azine

Das PE-Spektrum und die elektronische Struktur des Formaldehydazins (1) wurden von Cole und Ogilvie⁷⁾ sowie von Zverev et al.^{8,9)} untersucht. Die letztgenannten Auto-

ren veröffentlichten außerdem die PE-Spektren von Acetaldehyd- (2) und Acetonazin (4). Eine Studie von *Vocelle et al.*¹⁰ galt u. a. den Verbindungen 2 und 4 sowie Propionaldehydazin (3).

Für 1 konnten dem Spektrum keinerlei Anhaltspunkte für ein zweites Konformerer neben der planaren *s-trans*-Form entnommen werden^{7,8}. 2, 3 und 4 sollen jedoch nichtebene Strukturen besitzen, wobei die Verdrillung um die NN-Bindung und damit die n/π -Wechselwirkung mit zunehmender Substitution größer werden sollen^{8,9}.

Die für die Verbindungen 1–6 gefundenen vertikalen Ionisationspotentiale sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten für die Verbindungen 1–4 kann als ziemlich gut bezeichnet werden, d. h. die Abweichungen liegen durchweg innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale (eV) der acyclischen Azine 1–6

Verbindung	$IP(1)$	$IP(2)$	$IP(3)$	$IP(4)$	$IP(5)$	$IP(6)$	Δn	$\Delta \pi$
Formaldehydazin (1)	9.55	10.72	12.64	13.52	14.4	14.86	3.09	2.80
Acetaldehydazin (2)	9.08	9.77	11.62	12.66	13.3	14.8	2.54	2.89
Propionaldehydazin (3)	8.96	9.62	11.44	12.40	13.2	15.0	2.48	2.78
Acetonazin (4)	8.43	9.02	11.20	11.8	12.5	13.4	2.77	2.78
3-Pentanonazin (5)	8.20	8.91	10.86	11.7	12.1	12.6	2.66	2.79
3-Hexanonazin (6)	8.10	8.80	10.4	11.4	11.8	12.0	2.30	2.60
Zuordnung	n_2	π_2	n_1	π_1	σ	σ		

Die Zuordnung der Ionisationspotentiale zu Molekülorbitalen unter Verwendung der Koopmans-Näherung¹¹, $IP_v(i) = -E(i)$, bereitet keine Schwierigkeiten: Die erste und die dritte Bande werden den beiden n -Orbitalen (n_2 und n_1), die zweite und die vierte den beiden π -MOs (π_2 und π_1) zugeordnet (vgl. Abb. 1).

Für die Konformation der Verbindungen sollte sowohl die Aufspaltung der beiden π - wie auch diejenige der beiden n -MOs aufschlußreich sein. Wie Abb. 1 erkennen läßt, ist wegen der bei nichtebenen Konformationen möglichen n/π -Wechselwirkung bei den Azinen ein komplizierterer Zusammenhang zwischen den Orbitalenergien und den Konformationseigenschaften zu erwarten als bei 1,3-Dienen (nur π/π -Wechselwirkung) und bei Hydrazinen (nur n/n -Wechselwirkung)¹².

Formaldehydazin (1)

Das MO-Schema von 1 läßt sich aus demjenigen des Methanimins, $\text{CH}_2 = \text{NH}$ ¹³, herleiten. Abb. 2 zeigt ein entsprechendes Korrelationsdiagramm.

Die beiden n -Orbitale von 1 besitzen eine Energiedifferenz von 3.09 eV, ihr Schwerpunkt ist gegenüber dem n -Orbital des Methanimins (10.52 eV)¹³ um 0.5 eV abgesenkt. Das ist der gleiche Betrag wie bei den n -Ionisationen von Ammoniak (10.85 eV)^{14,15} und Hydrazin (9.91 und 10.64 eV)^{15,16}. Demgegenüber liegt der Schwerpunkt der beiden um 2.80 eV aufgespaltenen π -MOs von 1 um 0.3 eV höher als das π -Orbital von $\text{CH}_2 = \text{NH}$ (12.43 eV)¹³. Eine nahezu ebenso große Destabilisierung

zeigen auch die beiden π -Orbitale des mit **1** isoelektronischen 1,3-Butadiens^{14,15,17)} gegenüber dem π -MO von Ethylen^{14,15)}.

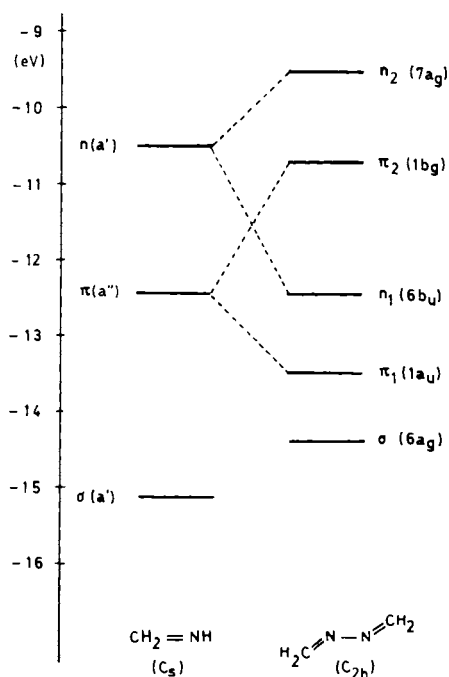


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für Methanimin, $\text{CH}_2=\text{NH}$, und Formaldehydazin (**1**)

Verbindungen 2–6

Die Alkylgruppen von **2–6** bewirken eine kontinuierliche Destabilisierung der beiden n - und der beiden π -Orbitale gegenüber der Stammverbindung **1**. Eine genauere Inspektion der Daten in Tab. 2 zeigt, daß diese Destabilisierung beim obersten besetzten MO (n_2) geringer ausfällt als bei den übrigen drei: Die Differenz zwischen den Werten von **6** und **1** beträgt bei n_2 1.45 eV und bei den übrigen Orbitalen etwa 2 eV. Die Aufspaltung der beiden π -MOs bleibt dementsprechend nahezu konstant bei ca. 2.8 eV, während die Differenz der n -Orbitale von 3.09 eV bei **1** auf 2.30 eV bei **6** absinkt. Nimmt man für die hier behandelten Verbindungen eine ebene *s-trans*-Konformation mit C_{2h} -Symmetrie an, so sollte die Alkylsubstitution einen ganz analogen Einfluß auf die Lage ihrer π -Orbitale zeigen wie bei den in gleicher Weise substituierten isoelektronischen 1,3-Dienen.

Wir haben daher in Abb. 3 die π -Ionisationspotentiale von **1**, **2** und **4** gegen die entsprechenden Werte von 1,3-Butadien, 2,4-Hexadien und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien aufgetragen.

Dabei wurde eine Gerade $IP(\text{Azin}) = 1.19 IP(\text{Dien}) - 0.07$ (eV) mit einem Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0.99$ erhalten. Dieser Befund läßt sich nur so interpretieren,

daß die Azine kein anderes Konformationsverhalten zeigen können als die Diene, daß sie also planar sind.

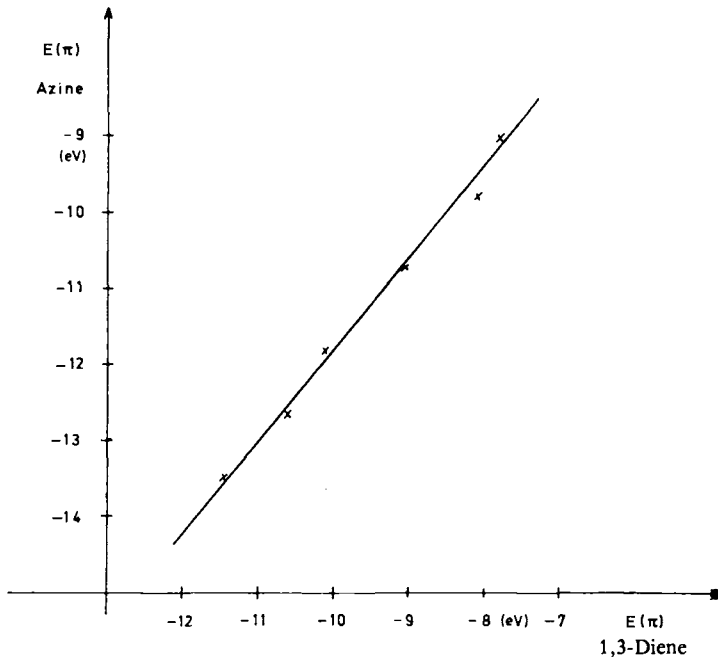


Abb. 3. Auftragung der π -Ionisationsbanden der Azine 1, 2 und 4 gegen diejenigen der isoelektronischen 1,3-Diene¹⁷⁾

Die konjugationsbedingte Aufspaltung der beiden π -Orbitale ist bei den Azinen mit ca. 2.8 eV etwas größer als bei den isoelektronischen 1,3-Dienen mit ca. 2.5 eV. Dieser Befund dürfte ebenso wie die stärkere Destabilisierung durch Alkylgruppen auf den kleineren Abstand zwischen den beiden Doppelbindungen zurückzuführen sein: der N–N-Abstand beträgt bei 1 1.418 Å¹⁾, während die zentrale CC-Bindung des 1,3-Butadiens eine Länge von 1.467 Å¹⁸⁾ aufweist.

Mit 3.09 eV liegt die Aufspaltung der beiden n-Orbitale von 1 nahe bei dem für *trans*-Azomethan gefundenen Maximalwert von 3.32 eV¹⁹⁾. An Hydrazinen wurden je nach Konformation Werte bis ca. 2.5 eV gefunden¹²⁾.

Die mit zunehmender Substituentengröße bei den Azinen geringer werdende Differenz zwischen den beiden n-Orbitalen dürfte in dem geringeren Einfluß der Substituenten auf das höher liegende n-Orbital (n_2) infolge kleinerer n/σ - und größerer n/σ^* -Wechselwirkung begründet sein. Die n-Orbitale sind demnach für die Konformationsanalyse der Azine von geringerem diagnostischem Wert als die π -MOs. Dieser Umstand wurde offensichtlich von Zverev et al.^{8,9)} übersehen.

Cyclische Azine

Mit zunehmender Größe der Alkylgruppen am Azinsystem wird die Identifizierung der den Orbitalen n_1 und π_1 zugehörigen Ionisationsbanden wegen der Überlappung

mit intensiven σ -Ionisationen erschwert. Damit werden dann eindeutige Aussagen über die Konformation etwa ab dem Cyclopentanonazin (**8**) problematisch.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale (eV) der cyclischen Azine 7–11

Verbindung	$IP(n_2)$	$IP(\pi_2)$	$IP(n_1)$	$IP(\pi_1)$	$IP(\sigma)$	Δn	$\Delta \pi$
Cyclobutanonazin (7)	8.83	9.85	11.61	12.07	11.4	2.78	2.22
Cyclopentanonazin (8)	8.32	8.90	10.8	11.6	12.0	2.48	2.70
Cyclohexanonazin (9)	8.22	8.90	11.0	11.8	11.4	2.78	2.90
Cycloheptanonazin (10)	8.14	8.72	10.8	11.5	11.2	2.66	2.78
Campherazin (11)	8.22	8.65	10.65	11.7	10.2	2.43	3.05

In den PE-Spektren der Verbindungen 7–11 lassen sich neben den stets eindeutig zu lokalisierenden ersten beiden Ionisationsbanden (n_2 und π_2) stets im Abstand von ca. 2.5 eV weitere Bandenmaxima auffinden, die den Orbitalen n_1 bzw. π_1 zugeordnet werden können. Mit Ausnahme der Vierringverbindung **7** dürfte die Aufspaltung der beiden n - und der beiden π -Orbitale demnach in etwa ebenso groß sein wie bei den acyclischen Azinen 1–6. Die geringere Konjugation der beiden CN-Doppelbindungen des Cyclobutanonazins (**7**) dürfte auf die Abweichung der N-Atome von der sp^2 -Hybridisierung zurückzuführen sein.

Den PE-Spektren sind demnach keine Anhaltspunkte für ein unterschiedliches Konformationsverhalten von cyclischen und acyclischen Azinen zu entnehmen.

Diese Untersuchungen wurden mit Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

PE-Spektren: Photoelektronenspektrometer UPG 200 der Fa. Leybold-Heraeus, Hel-Lampe (21.21 eV). Die sorgfältig getrockneten und entgasten Proben wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von ca. 0.1 mbar herrschte. Die schwerer flüchtigen Proben 7–11 wurden mit einem Heizstab eingeführt und bei Temperaturen um 100°C gemessen. Die Eichung der Spektren erfolgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch als innerem Standard. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV, bei Bandenschultern ± 0.1 eV.

Die Darstellung von Formaldehydazin (**1**) erfolgte nach *Ogilvie* und *Horne*²⁰. Cyclobutanonazin (**7**) wurde nach *Overberger* et al.²¹, und Cyclopentanonazin (**8**), Cyclohexanonazin (**9**) sowie Cycloheptanonazin (**10**) wurden nach *Perkin* et al.²² synthetisiert. Die Darstellung der übrigen Verbindungen erfolgte nach Standardverfahren²³.

¹) K. Hagen, V. Bondybey und K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1365 (1977).

²) S. T. King, J. Overend, R. A. Mitsch und P. H. Ogden, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 2253 (1970).

³) K. Hagen, V. Bondybey und K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7178 (1978).

⁴) V. Tabacik und V. Pellegrin, Spectrochim. Acta, Part A **35**, 961 (1979).

⁵) W. C. Harris, D. B. Yang und P. M. Wilcox, Spectrochim. Acta, Part A **31**, 1981 (1975).

⁶) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).

⁷) K. C. Cole und J. F. Ogilvie, Can. J. Spectrosc. **20**, 162 (1975).

- 8) V. V. Zverev, V. I. Vovna, Y. P. Kitaev und F. I. Viselov, Zh. Strukt. Khim. **16**, 1032 (1975) [Chem. Abstr. **85**, 45671r (1976)].
- 9) V. V. Zverev, V. I. Vovna, M. S. El'man, Y. P. Kitaev und F. I. Viselov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **213**, 1117 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 81803r (1974)].
- 10) D. Vocelle, A. Dargelos, R. Pottier und C. Sandorfy, J. Chem. Phys. **66**, 2860 (1977).
- 11) T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 12) M. Klessinger und P. Rademacher, Angew. Chem. **91**, 885 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 826 (1979).
- 13) J. B. Peel und G. D. Willett, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**, 1799 (1975).
- 14) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London 1970.
- 15) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokio 1981.
- 16) P. Rademacher, Chem. Ber. **108**, 1548 (1975).
- 17) M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **56**, 1028 (1973).
- 18) K. Kveseth, R. Seip und D. A. Kohl, Acta Chem. Scand., Ser. A **34**, 31 (1980).
- 19) E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 684 (1970).
- 20) J. F. Ogilvie und D. G. Horne, J. Chem. Phys. **48**, 2248 (1968).
- 21) C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker und J. Herbert, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2078 (1953).
- 22) W. H. Perkin und S. G. P. Plant, J. Chem. Soc. **127**, 1138 (1925).
- 23) D. Kolbah und D. Koruncev in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/2, S. 85–122, Thieme, Stuttgart 1967.

[187/83]