

The elemental analyses were carried out by Mr. *W. Manser* of the Microanalytical Laboratory of ETH Zürich. Nmr. spectra were measured in our Instrumental Division (Prof. *W. Simon*), and mass spectra by PD Dr. *J. Seibl*.

REFERENCES

- [1] Part 57: *M. Debono, R. M. Molloy, D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, J. Amer. chem. Soc. 92, 420 (1970).
 [2] *S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz & K. Schaffner*, Helv. 52, 2436 (1969).
 [3] Cf. *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chemie 81, 797 (1969).
 [4] *F. Sondheimer & Y. Mazur*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2906 (1957).
 [5] *R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & R. B. Kelly*, J. Amer. chem. Soc. 76, 2852 (1954).
 [6] *G. Just & K. S. C. Richardson*, Canad. J. Chemistry 42, 464 (1964); cf. also *R. S. Matthews, P. K. Hyer & E. A. Folkers*, Chem. Commun. 1970, 38.
 [7] *G. Just & K. S. C. Richardson*, Canad. J. Chemistry 42, 456 (1964).
 [8] *E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, Helv. 51, 772 (1968).
 [9] *D. Belluš, D. R. Kearns & K. Schaffner*, Helv. 52, 971 (1969), and references therein.
 [10] *H. J. Ringold & G. Rosenkranz*, J. org. Chemistry 22, 602 (1957).
 [11] *M. Gorodetsky & Y. Mazur*, Tetrahedron Letters 1964, 227.

78. Die Photoelektron-Spektren von
 $\text{CH}_3\text{-CH}^{\text{f}}=\text{CH-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-N}^{\text{f}}=\text{CH-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-N}^{\text{f}}=\text{N-CH}_3$,
 ein Beitrag zur Frage nach der Wechselwirkung zwischen den
 einsamen Elektronenpaaren der *trans*-konfigurierten Azogruppe [1]

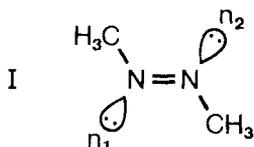
von **E. Haselbach** und **E. Heilbronner**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(6. III. 70)

Summary. A correlation of the photoelectron spectra of *trans*-2-butene, *trans*-acetaldehyde-methylimin and *trans*-azomethane shows that the split $\Delta = \varepsilon(\mathbf{a}_g(n)) - \varepsilon(\mathbf{b}_u(n))$ between the lone pair orbitals $\mathbf{a}_g(n)$ and $\mathbf{b}_u(n)$ of *trans*-azomethane amounts to 3.3 ± 0.2 eV. Molecular orbital calculations by the MINDO/1 procedure indicate that $\mathbf{a}_g(n)$ lies above $\mathbf{b}_u(n)$. In agreement with the experimental results the π -orbital $\mathbf{a}_u(\pi)$ is predicted to fall into the interval between $\mathbf{a}_g(n)$ and $\mathbf{b}_u(n)$.

Im klassischen Modell der Azogruppe, wie sie in *trans*-konfigurierten aliphatischen oder aromatischen Azoverbindungen, z. B. im *trans*-Azomethan (I) vorliegt, besetzen die beiden einsamen Elektronenpaare die Atomorbitale \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 . Dabei wird mei-



stens angenommen, dass es sich bei \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 im wesentlichen um sp^2 -Hybride handelt. Da die lokale Symmetrie der *trans*-Azogruppe aber C_{2h} ist, sind aus \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2

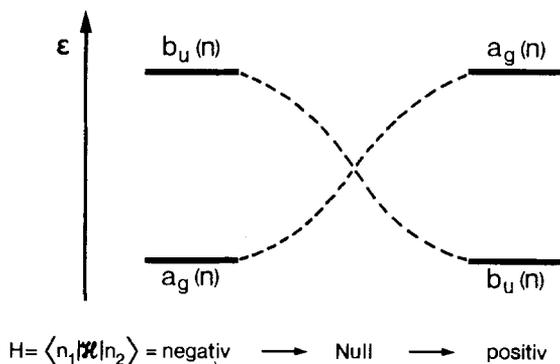
jene symmetriegerechten Linearkombinationen zu bilden, die den irreduziblen Darstellungen A_g und B_u von C_{2h} entsprechen:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_g(n) &= N_+ (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) , \\ \mathbf{b}_u(n) &= N_- (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2) . \end{aligned} \tag{1}$$

N_+ und N_- sind Normierungskoeffizienten. Die relative Lage der Orbitalenergien $\varepsilon(\mathbf{a}_g(n))$, $\varepsilon(\mathbf{b}_u(n))$ und ihre Aufspaltung

$$\Delta = |\varepsilon(\mathbf{a}_g(n)) - \varepsilon(\mathbf{b}_u(n))| \tag{2}$$

hängen vom Vorzeichen und vom Betrag des Matrixelements $H = \langle \mathbf{n}_1 | \mathcal{H} | \mathbf{n}_2 \rangle$ ab, d. h. von der Wechselwirkung zwischen den Orbitalen \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 :



Für den Betrag der Aufspaltung Δ wurden auf Grund theoretischer und elektronenspektroskopischer Untersuchungen [2 bis 7] Werte im Bereich von 0 eV bis 7 eV vorgeschlagen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Werte für die Aufspaltung Δ der Orbitale $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ (vgl. Formel (2))

Verbindung (<i>trans</i> -Konfiguration)	Methode	Δ in eV	Ref.
Azomethan, Azobenzol	Elektronenspektren; qualitative Schätzung des Überlappungsintegrals S	$\sim 0,0$	[2]
Azobenzol	Elektronenspektren; quantitative Berechnung des Überlappungsintegrals S unter der Annahme von sp^2 -Hybriden für die Atomorbitale \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1 \\ 2,85 \end{array} \right.$	[3]
Azo-isopropan			[4]
Azomethan, Azobenzol	Bandenanalyse der Elektronenspektren	1,82 bis 1,86	[5]
Azobenzol	Vergleich der Elektronenspektren mit dem des 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenins	0,81	[6]
Azomethan, Diimid	Elektronenspektren im fernen Ultraviolett; <i>ab-initio</i> -Berechnungen für das Diimid	~ 7	[7]

Jaffé, Si-Jung Yeh & Gardner [2] vertreten die Meinung, dass das Überlappungsintegral zwischen den Atomorbitalen der einsamen Paare, $S = \langle \mathbf{n}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle$, vernachlässigbar klein sei. Demzufolge käme die im Elektronenspektrum des *trans*-Azomethans (I) bei 350 nm bzw. des *trans*-Azo-

benzols bei 445 nm auftretende Bande dem nicht aufgespaltenen Paar von Übergängen $\mathbf{b}_g(\pi^*) \leftarrow \mathbf{a}_g(n)$, $\mathbf{b}_g(\pi^*) \leftarrow \mathbf{b}_u(n)$ zu. Diese Ansicht ist in späteren Untersuchungen in Zweifel gezogen worden. Sowohl die nur qualitativen Betrachtungen von *Hochstrasser & Lower* [3] als auch die quantitativen Berechnungen von *Robin & Simpson* [4] ergaben, dass das Überlappungsintegral S zweier sp^2 -Atomorbitale in *anti*-planarer Anordnung und bei einem N=N-Abstand von 1,24 Å den negativen Wert $S = -0,11$ aufweist, so dass eine deutliche Aufspaltung Δ im Betrag von 1 bis 3 eV zwischen den Orbitalen $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ zu erwarten wäre. Nimmt man ferner an, dass in erster Näherung das Matrixelement $H = \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H} | \mathbf{n}_2 \rangle$ proportional zu $S \cdot \beta$ ist und wegen $\beta < 0$ eine positive Grösse darstellt, so findet man, dass $\epsilon(\mathbf{a}_g(n))$ über $\epsilon(\mathbf{b}_u(n))$ zu liegen kommt. Somit wird $\mathbf{a}_g(n)$ zum obersten, im Grundzustand doppelt besetzten Molekelorbital der *trans*-Azogruppe. Zwischen $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ sollte dann das doppelt besetzte, bindende $\mathbf{a}_u(\pi)$ -Orbital auftreten. Zu ganz ähnlichen Schlussfolgerungen gelangten *Kortüm & Rau* [5], die nach einem von ihnen entwickelten Verfahren die im Elektronenspektrum des *trans*-Azomethans bzw. des *trans*-Azobenzols beobachteten Absorptionsbanden in Teilbanden zerlegten, von denen eine Bande dem bei 42700 cm^{-1} bzw. bei 37500 cm^{-1} auftretenden $\mathbf{b}_g(\pi^*) \leftarrow \mathbf{a}_g(n)$ Übergang zugeschrieben wurde. Die so ermittelte Aufspaltung zwischen $\mathbf{b}_u(n)$ und $\mathbf{a}_g(n)$ beträgt in beiden Fällen rund 1,8 eV. Durch den Vergleich der Lagen der deutlich abgesetzten, langwelligen $\pi^* \leftarrow n$ Banden in den Elektronenspektren des *trans*-Azobenzols und des 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenins (in welchem das π -System eines planaren Benzalanilins vorliegt) [6] war es möglich, auf einen Wert der Aufspaltung Δ von etwa 0,8 eV zu schliessen. Schliesslich haben *Robin, Hart & Kuebler* [7] für das *trans*-Diimid (HN=NH) nach einem *ab-initio*-Verfahren [8] den extrem hohen Wert von $\Delta = 7$ eV für die Aufspaltung zwischen $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ berechnet und versucht, diesen anhand der von ihnen im fernen Ultraviolett bestimmten Elektronenspektren des *trans*-Azomethans zu bestätigen.

Während in all diesen Untersuchungen stets angenommen wird, dass $\mathbf{b}_u(n)$ bei tieferen Energien liegt als $\mathbf{a}_g(n)$ (entsprechend einem negativen Überlappungsintegral S bzw. einem positiven Wert des Matrixelements H) ist von *Murrell* [9] die umgekehrte Sequenz dieser Orbitale vorgeschlagen worden. Er stützt sich dabei auf die Beobachtung, dass die Lage der $\pi^* \leftarrow n$ Bande im Elektronenspektrum von *trans*- und von *cis*-Azobenzol die gleiche ist (22500 cm^{-1} , bzw. 22800 cm^{-1} ; vgl. [10]), was darauf hinzudeuten scheint, dass sich H und somit auch S bei der *trans-cis*-Isomerisierung in erster Näherung nicht ändern. Dies lässt sich aber nur verstehen, wenn S primär durch den Überlappungsanteil der $2s$ -Atomorbitale bedingt wird, was ein positives S und die Sequenz $\epsilon(\mathbf{b}_u(n))$ über $\epsilon(\mathbf{a}_g(n))$ verlangt.

In diesem Zusammenhang sei hier die Frage nach dem Vorzeichen und dem Betrag des Überlappungsintegrals zwischen den Orbitalen \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 am Beispiel des *trans*-Diimids HN=NH (II) von einer etwas anderen Seite her beleuchtet. Sowohl in II, als auch ganz allgemein in *trans*-Azoverbindungen (z. B. I) erstrecken sich die Molekelorbitale $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ über all jene Basisorbitale, deren symmetriegerechte Linearcombinationen zu den irreduziblen Darstellungen A_g bzw. B_u der lokalen Symmetrie C_{2h} gehören. Im speziellen findet man für II

$$\mathbf{a}_g(n) = \sum_{\mu}^{(L)} a_{\mu} \phi_{\mu} + \sum_{\nu}^{(R)} a_{\nu} \phi_{\nu},$$

$$\mathbf{b}_u(n) = \sum_{\mu}^{(L)} b_{\mu} \phi_{\mu} - \sum_{\nu}^{(R)} b_{\nu} \phi_{\nu},$$

worin die erste Summation über alle Atomorbitale ϕ_{μ} der linken Molekelhälfte (L) ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ des Stickstoffatoms, $1s$ des Wasserstoffatoms) und die zweite Summation über die entsprechenden Atomorbitale ϕ_{ν} der rechten Molekelhälfte (R) zu nehmen ist. (Die Koeffizienten der $2p_z$ -Atomorbitale am Stickstoff-Atom sind Null, da diese bezüglich der Molekelebene (x, y -Ebene) antisymmetrisch sind.) Bezogen auf (3) definieren wir nun die sich über eine Molekelhälfte (L , bzw. R) erstreckenden Orbitale \mathbf{n}_R und \mathbf{n}_L , welche überwiegend n -Charakter aufweisen, wie folgt:

$$\mathbf{n}'_L = N' \sum_{\mu}^{(L)} a_{\mu} \phi_{\mu}; \quad \mathbf{n}'_R = N' \sum_{\nu}^{(R)} a_{\nu} \phi_{\nu}. \quad (4)$$

$$\mathbf{n}''_L = N'' \sum_{\mu}^{(L)} b_{\mu} \phi_{\mu}; \quad \mathbf{n}''_R = N'' \sum_{\nu}^{(R)} b_{\nu} \phi_{\nu}. \quad (5)$$

(Hierin bedeuten die oberen Indices ' bzw. '', dass \mathbf{n}_L und \mathbf{n}_R den Orbitalen $\mathbf{a}_g(n)$ bzw. $\mathbf{b}_u(n)$ entsprechen.)

In diesen Ausdrücken sind die Normierungskoeffizienten N' und N'' so zu wählen, dass die Normierungsintegrale $\langle \mathbf{n}'_L | \mathbf{n}'_L \rangle = \langle \mathbf{n}'_R | \mathbf{n}'_R \rangle = \langle \mathbf{n}''_L | \mathbf{n}''_L \rangle = \langle \mathbf{n}''_R | \mathbf{n}''_R \rangle = 1$ werden. Offensichtlich sind die nach (4) oder (5) berechneten Orbitale \mathbf{n}'_L und \mathbf{n}''_L bzw. \mathbf{n}'_R und \mathbf{n}''_R paarweise verschieden, da die Koeffizienten a_{μ} und b_{μ} (bzw. a_{ν} und b_{ν}) eines herausgegriffenen Atomorbitals ϕ_{μ} (bzw. ϕ_{ν}) in den Linearkombinationen $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ (siehe (3)) weder den gleichen Betrag noch das gleiche Vorzeichen aufweisen müssen. Das uns interessierende Überlappungsintegral der in (4) und (5) definierten Orbitale \mathbf{n}'_L und \mathbf{n}'_R (bzw. \mathbf{n}''_L und \mathbf{n}''_R) berechnet man nach (6).

$$S' = \langle \mathbf{n}'_L | \mathbf{n}'_R \rangle; \quad S'' = \langle \mathbf{n}''_L | \mathbf{n}''_R \rangle. \quad (6)$$

Für das *trans*-Diimid II wurden nach dem MINDO/1-Verfahren [11] zuerst die Molekelorbitale von Modellen berechnet, in denen die interatomaren Abstände $R(\text{N}=\text{N}) = 1,24 \text{ \AA}$ und $R(\text{N}-\text{H}) = 1,05 \text{ \AA}$ betragen [12], während der Winkel $\varphi = \angle(\text{HNN})$ im Intervall $90^{\circ} \leq \varphi \leq 180^{\circ}$ variiert wurde. Ausgehend von den beiden so erhaltenen Molekelorbitalen $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ findet man entsprechend (6) die in Fig. 1

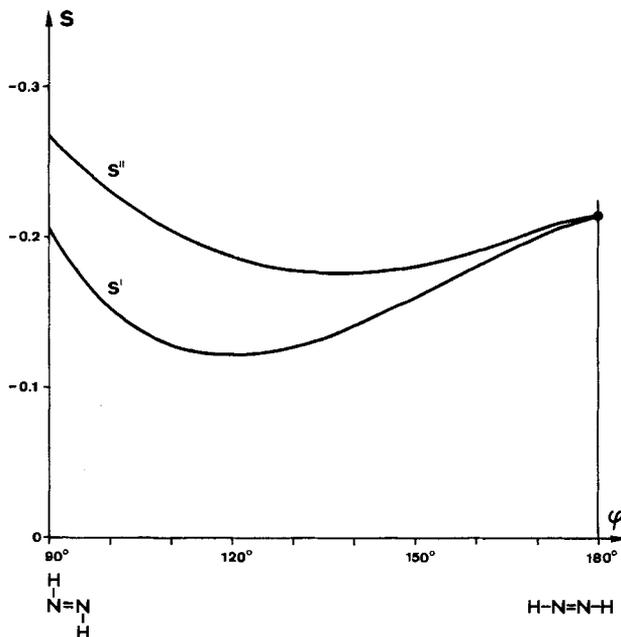


Fig. 1. Abhängigkeit der Überlappungsintegrale S' und S'' vom Winkel φ (= Winkel H-N=N) für das Diimid II

Beachte, dass nach Gl. (4) bis (6) S' und S'' negativ sind.

dargestellte Abhängigkeit der Überlappungsintegrale S' und S'' vom Winkel φ . Wie ersichtlich, sind S' und S'' im ganzen Parameterbereich, $90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$, negativ und betragen im speziellen für $\varphi = 120^\circ$, $S' = -0,12$ und $S'' = -0,19$. Dies erklärt, warum die Berechnungen nach dem MINDO/1-Verfahren für II das $\mathbf{a}_g(n)$ -Orbital als im Grundzustand oberstes besetztes MO liefert, in Übereinstimmung mit den Rechnungen anderer Autoren [7]. Da die Beträge von S' für $\varphi \approx 120^\circ$ und S'' für $\varphi \approx 140^\circ$ ein Minimum durchlaufen, sind S' und S'' auf kleine Abweichungen des Winkels φ von diesen Werten nur wenig empfindlich. Eine analoge Berechnung für I ergibt das prinzipiell gleiche Bild, wenn man davon absieht, dass S'' für $\varphi < \sim 100^\circ$ kleine positive Werte annimmt. Dies rührt davon her, dass für $\varphi < 100^\circ$ die Überlappung der Atomorbitale der Methylgruppe der einen Molekelhälfte (L) mit den Atomorbitalen des Stickstoffatoms der anderen Hälfte (R) signifikant positive Werte annimmt. Da aber eine solche Konformation von I (d.h. $\varphi < 100^\circ$) offensichtlich wenig wahrscheinlich ist, findet man in dem uns interessierenden Parameterbereich $\varphi \approx 110^\circ \pm 10^\circ$ (vgl. Strukturanalyse [13]; vgl. [14]) auch für I durchwegs negative Werte für S' und S'' . Daraus darf geschlossen werden, dass im Gegensatz zu der in [9] vertretenen Meinung die $2s-2s$ -Wechselwirkung die Situation nicht dominiert.

Die Richtung der eigentlichen hybriden Atomorbitale \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 , die üblicherweise als sp^2 -Hybride angenommen werden, lässt sich anhand derjenigen Koeffizienten a_μ und b_μ , bzw. a_ν und b_ν , berechnen, welche den $2p_x$ und $2p_y$ Atomorbitalen der Stickstoffatome in den Linearkombinationen (3) zukommen (N=N-Achse = y -Achse, x -Achse in Molekelebene). Die Abhängigkeit des Winkels ω , d.h. des Winkels zwischen der N=N-Bindung und der Achse des einsamen Elektronenpaars, vom Winkel φ ist in der Tab. 2 für II zusammengestellt. Wie daraus ersichtlich, ist die Annahme einer sp^2 -Hybridisierung für \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 im Falle der energetisch höherliegenden Linearkombination $\mathbf{a}_g(n)$ einigermassen gerechtfertigt. Dies geht aus der Konstanz des Winkels ω hervor, der

Tabelle 2. Abhängigkeit des Winkels ω zwischen den hybriden Orbitalen \mathbf{n}_1 (bzw. \mathbf{n}_2) und der N=N-Bindungsachse vom H-N=N-Winkel φ im Diimid (II)

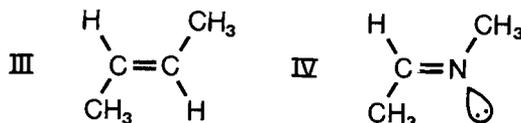
φ	ω Orbital \mathbf{O}	Orbital \mathbf{b}	φ	ω Orbital \mathbf{a}_g	Orbital \mathbf{b}_u
90	11		140	117,1	93,8
100	12,4	97,3	150	112,4	93,0
110	124,1	96,5	160	106,4	92,4
120	123,2	95,6	170	98,7	91,5
130	120,7	94,6	180	90,0	90,0

im uns interessierenden Bereich ($\varphi \approx 110^\circ \pm 10^\circ$), ziemlich genau 120° beträgt. Die gleiche Annahme trifft indessen für das Orbital $\mathbf{b}_u(n)$ nicht zu, da infolge des dominierenden Beitrages der $2p_x$ -Atomorbitale der Stickstoffatome der Winkel ω in der Gegend von 95° liegt. Ein prinzipiell ähnliches Ergebnis liefert auch die analoge Berechnung für I.

Die so festgelegte Sequenz der Orbitale $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ wird in der nachstehenden Diskussion als verbindlich betrachtet. Sie ist indessen für das Ergebnis der Untersuchung nicht wesentlich.

Photoelektron-Spektren. - In der vorliegenden Arbeit wird über einen Versuch berichtet, die Aufspaltung Δ (siehe Formel (2)) aus dem Photoelektron-Spektrum (PE.-Spektrum) des *trans*-Azomethans (I) herzuleiten (vgl. [15]). Zu diesem Zweck

wurden zusätzlich die PE.-Spektren der folgenden Verbindungen gemessen: *trans*-2-Buten (III), *trans*-Acetaldehyd-methylimin (IV). Die PE.-Spektren von I, III und IV



sind in Fig. 2 dargestellt und die entsprechenden, charakteristischen Grössen in Tab. 3 zusammengefasst worden.

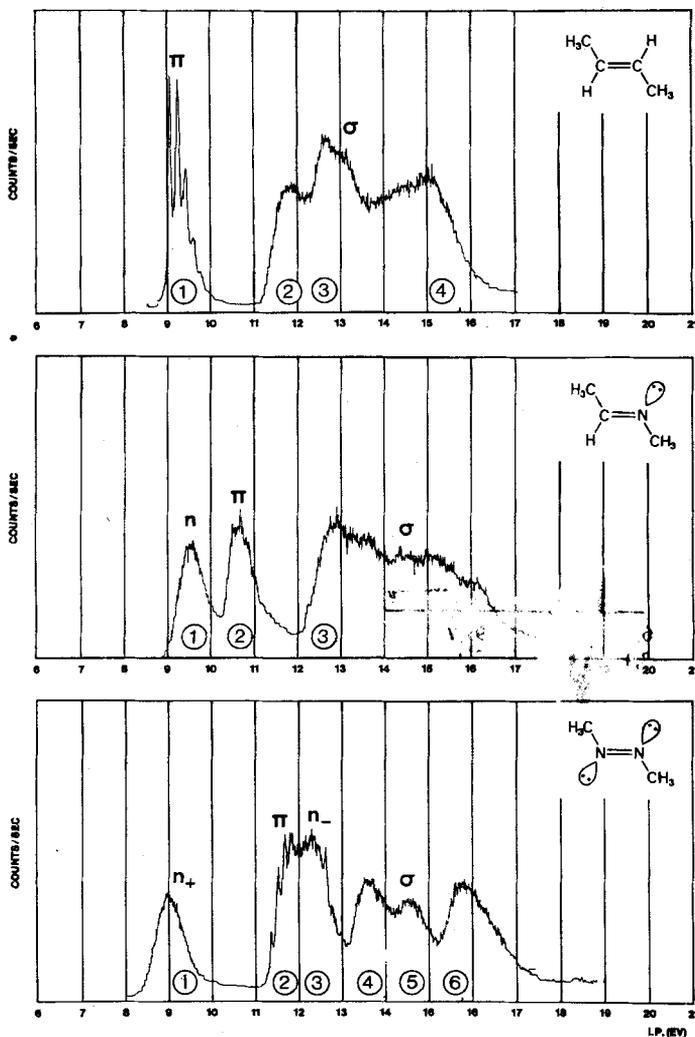


Fig. 2. Photoelektron-Spektren des *trans*-2-Butens (III), *trans*-Acetaldehyd-methyl-imins (IV) und des *trans*-Azomethans (I)

Abszisse: Ionisationspotentiale in eV; Ordinate: Zählrate in willkürlichen Einheiten

Die qualitative Zuordnung der Banden in den PE.-Spektren der Verbindungen III, IV und I zu bestimmten Ionisationsprozessen stützt sich auf die Erfahrung mit anderen Kohlenwasserstoffen und ihren Stickstoffderivaten [16], sowie auf theoretische Berechnungen nach dem MINDO/1 Verfahren [11].

Tabelle 3. Photoelektron-Spektren von $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ (III), $\text{CH}_3\text{-CH=N-CH}_3$ (IV) und $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ (I).

Die Numerierung der Banden bezieht sich auf die Fig. 2. Kursiv gedruckte Werte entsprechen dem Bandenmaximum (vertikale Ionisationspotentiale) bzw. den Feinstrukturmaxima. Die anderen Werte legen den Bandenanstieg auf $\pm 0,1$ eV fest (\sim adiabatische Ionisationspotentiale). Alle Werte in eV (vgl. Experimentelle Angaben).

		1	2	3	4	5	6
CH_3 CH=CH CH_3	III	π	σ	σ	σ		
		<i>9,11</i> <i>9,28</i>	11,4 11,9	<i>12,7</i>	15,1		
		9,47 9,63					
CH_3 CH=N CH_3	IV	n	π		σ		
		9,1 9,5	10,4 10,67		12,2		
					12,9		
CH_3 N=N CH_3	I	n_+	π		n_-	σ	σ
		8,7 8,98	11,38 11,53	11,68	12,3	13,5	14,6
			11,84 12,00			15,8	

Das PE.-Spektrum des *trans*-2-Butens (III) stimmt gut mit den bereits von *Dewar & Worley* [17] veröffentlichten Ionisationspotentialen dieser Verbindung überein. Die feinstrukturierte Bande 1 ($I = 9,11$ eV) entspricht der π -Ionisation, bei welcher das Elektron dem Orbital $a_u(\pi)$ entstammt. Der bei 11,4 eV beginnende Bandenzug (Banden 2, 3 und 4) wird durch die Überlagerung der σ -Ionisationsbanden verursacht. Unter den Orbitalen, aus denen die entsprechenden Elektronen herausionisiert werden,

Tabelle 4. Ergebnisse der MINDO/1 Berechnungen

Für jedes Orbital sind angegeben: 1. Die zugehörige irreduzible Darstellung; 2. Der Orbital-Typus; 3. Die negative Orbitalenergie, d. h. in $-eV$

		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ III (C_{2h})		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ IV (C_s)		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ I (C_{2h})			
ψ_1	A_u	π	10,01	A'	n	10,26	A_g	n_+	9,78
ψ_2	A_g	σ	10,24	A''	π	10,77	A_u	π	11,36
ψ_3	A_g	σ	11,42	A'	σ	10,94	A_g	σ	11,71
ψ_4	B_u	σ	11,95	A'	σ	12,23	B_u	n_-	11,98
ψ_5	B_g	π	13,03	A''	π	13,14	B_g	π	13,24
ψ_6	A_g	σ	13,36	A'	σ	13,27	A_g	σ	13,57
ψ_7	B_u	σ	13,44	A''	π	13,81	B_u	σ	13,76
ψ_8	A_u	π	13,55	A'	σ	13,92	A_u	π	14,00

finden sich auch solche mit π -Symmetrie ($\mathbf{a}_u(\sigma)$, $\mathbf{b}_g(\sigma)$), entsprechend einer hyperkonjugativen Wechselwirkung der beiden Methylgruppen mit der π -Bindung (siehe weiter unten, sowie Tab. 4).

Die Feinstrukturaufspaltung der Maxima der Bande 1 beträgt im Durchschnitt 0,17 eV bzw. 1400 cm^{-1} . Sie wird durch jene C=C-Streckschwingung des Radikalkations III⁺ bedingt, welche durch die mit der Entfernung eines Elektrons aus dem bindenden Orbital $\mathbf{a}_u(\pi)$ verbundenen Schwächung der π -Bindung induziert wird. Die beobachtete Frequenz von 1400 cm^{-1} ist um rund 300 cm^{-1} kleiner als die der analogen Streckschwingung der neutralen Molekel III (1675 cm^{-1} [18]). Die Verhältnisse sind demnach praktisch mit jenen identisch, die man im Falle des Äthylens beobachtet: C=C-Streckschwingung im Äthylen 1623 cm^{-1} [18], im Äthylen-Radikalkation 1250 cm^{-1} [19]. Es darf somit als gesichert gelten, dass Bande 1 im PE.-Spektrum von III dem Orbital $\mathbf{a}_u(\pi)$ zuzuordnen ist.

Ersetzt man in III eine der Methingruppen durch ein Stickstoffatom, so erhält man das Azomethin IV, in dessen PE.-Spektrum demzufolge alle Banden, die mit jenen des Spektrums von III korreliert werden können, wegen der höheren Kernladungszahl des Stickstoffatoms bei höheren Ionisationspotentialen liegen müssen (vgl. [16]). Wie aus Fig. 2 und Tab. 3 hervorgeht, findet man folgende Verschiebungen: π -Bande (1 in III, 2 in IV): $\Delta I = 1,3$ eV (Anstieg), $\Delta I = 1,56$ eV (Maximum); erste σ -Bande (2 in III, 3 in IV): $\Delta I = 0,8$ eV (Anstieg), $\Delta I = 1,0$ eV (Maximum). Die für die π -Bande beobachtete grössere Verschiebung entspricht der Erwartung, da sich das π -Orbital [$\mathbf{a}_u(\pi)$ in III, $\mathbf{a}''(\pi)$ in IV] fast ausschliesslich auf zwei Atomorbitale konzentriert, während sich die σ -Orbitale über mehrere Atomorbitale erstrecken. Das Verschwinden der ausgeprägten Feinstruktur der π -Bande beim Übergang von III nach IV ist durch den Verlust des Symmetriezentrums und die dadurch für III geltenden Auswahlregeln der Normalschwingungen bedingt. Im Radikalkation IV⁺ werden bei der Relaxation zur Struktur minimaler Energie, die nach dem *Franck-Condon*-Übergang $IV + h\nu \rightarrow IV^+$ einsetzt, mehrere Schwingungen angeregt, deren Überlagerung zur diffusen π -Bande 2 Anlass gibt.

Die im PE.-Spektrum von IV der π -Bande vorgelagerte Bande 1 bei 9,5 eV kann nur der n -Ionisation entsprechen, bei welcher ein Elektron das Orbital des «einsamen» Elektronenpaares verlässt. Auch diese Bande ist breit, was darauf hindeutet, dass der adiabatische Ionisationsvorgang mit einer deutlichen Änderung der Molekelstruktur verknüpft ist. Dieses Verhalten, welches man übrigens auch im Falle der Amine beobachtet, ist in gewissem Widerspruch zur üblichen Annahme, dass einsame Elektronenpaare ausschliesslich ein nichtbindendes Atomorbital besetzen und demnach im PE.-Spektrum zu einer scharfen, dem 0-0-Übergang entsprechenden Bande Anlass geben sollten. Wie die im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Berechnungen zeigen (siehe Fig. 4), sind auch die n -Elektronen zu einem beträchtlichen Teil über die ganze Molekel delokalisiert und demnach nicht ganz so einsam wie oft vermutet wird. Es ist somit verständlich, dass auch die n -Ionisation und die mit ihr verknüpften Verzerrungen der Molekelstruktur eine Vielzahl von Schwingungen und die dadurch bedingte Bandenverbreiterung hervorruft.

Ersetzt man nun in IV auch die zweite Methingruppe durch ein Stickstoffatom, um zum Azomethan I zu gelangen, so lassen sich die im PE.-Spektrum damit zu erwar-

tenden Änderungen aus den Spektren von III und IV extrapolieren (vgl. dazu das Korrelationsdiagramm der Fig. 3).

Eine zusätzliche Verschiebung des σ -Bandensystems um 0,8 eV (Anstieg), bzw. 1,0 eV (erstes Maximum) nach höheren Ionisationspotentialen lässt die erste σ -Bande im Intervall 13,0 bis 13,9 eV erwarten. Analog ist die π -Bande im PE.-Spektrum von I im Intervall 11,7 eV bis 12,2 eV zu suchen (Maximum). Wie Fig. 3 und Tab. 3 zeigen,

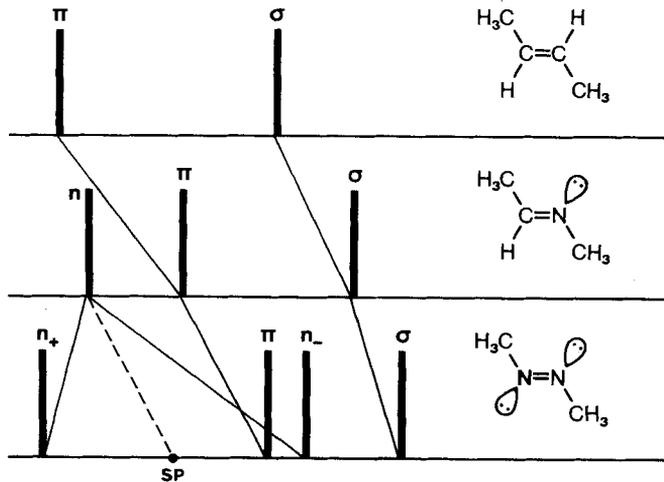


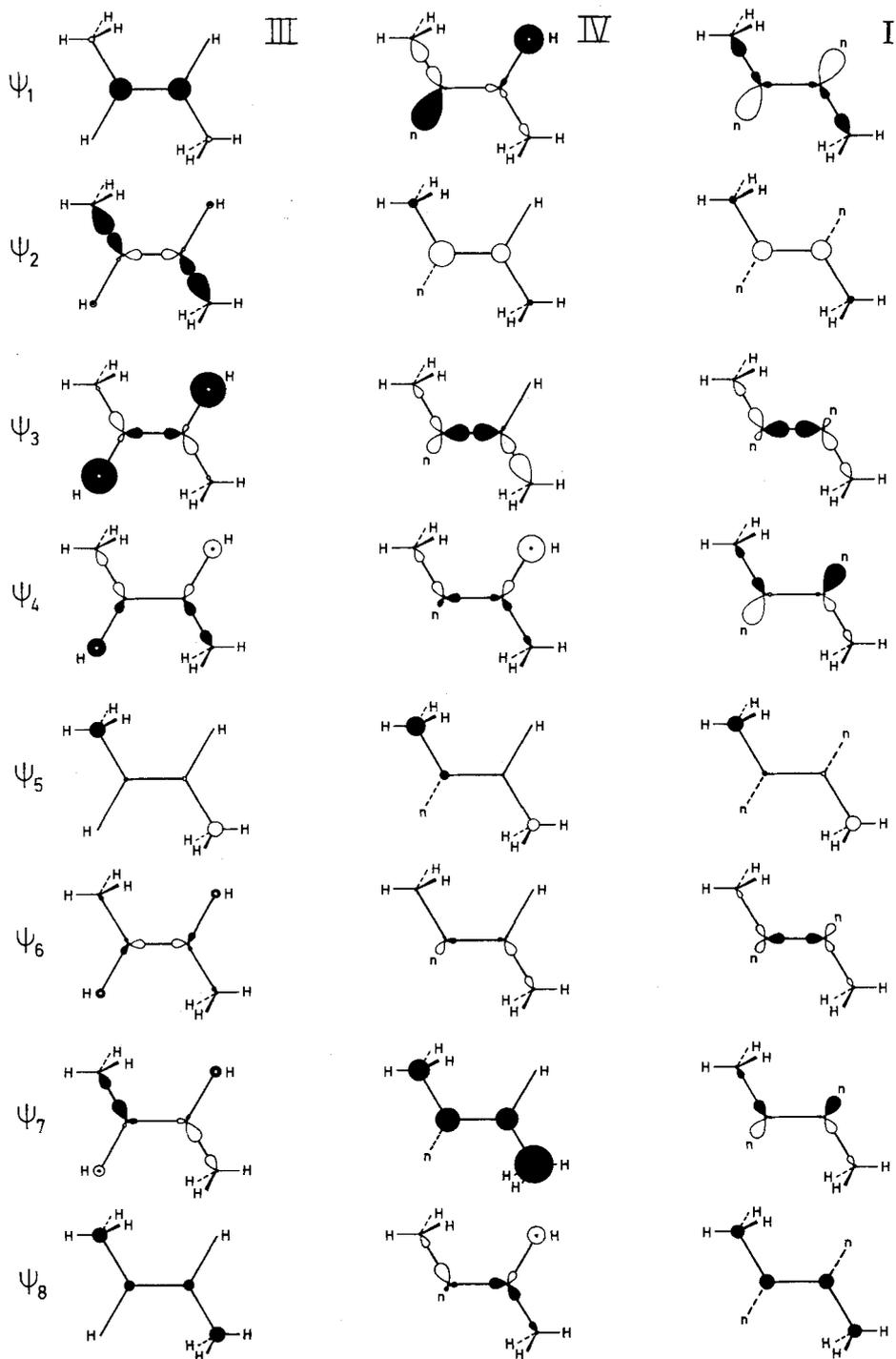
Fig. 3. Korrelationsdiagramm für die Zuordnung der Banden (vgl. Spektren der Fig. 2)

liegen die experimentellen Werte für die erste σ -Bande (Bande 4) bei 13,5 eV und für die an ihrer Schwingungsfeinstruktur deutlich erkennbare π -Bande (Bande 2) bei 11,68, bzw. 11,84 eV (Maximum). Das Wiederauftreten der Schwingungsfeinstruktur hängt damit zusammen, dass I wie III wiederum ein Symmetriezentrum besitzt. Die durchschnittliche Aufspaltung beträgt 0,15₅ eV bzw. 1250 cm⁻¹. Ein Vergleich mit der N=N-Streckschwingungsfrequenz im neutralen Azomethan I (1562 cm⁻¹ [20]) ergibt eine Reduktion um rund 300 cm⁻¹, d. h. den gleichen Betrag wie für III. Damit sind auch im PE.-Spektrum von I die π - und σ -Banden eindeutig zugeordnet.

Die bei 8,98 eV (Maximum) auftretende erste Bande 1 kann somit nur einer Ionisation zukommen, bei welcher ein Elektron aus einem der «n-Orbitale» der Molekel I entfernt wird. Die Tatsache, dass diese erste Bande bei einem *kleineren* Ionisationspotential auftritt als die n-Bande im PE.-Spektrum von IV (9,5 eV), deutet bereits darauf hin, dass eine starke Aufspaltung der Orbitale $a_g(n)$ und $b_u(n)$ stattgefunden hat: wäre die Aufspaltung $\epsilon(a_g(n)) - \epsilon(b_u(n)) = 0$, so müsste sich nämlich der wechselseitige Einfluss der jeweils zueinander α -ständigen, gebundenen Stickstoffatome auf die

Fig. 4. Orbital-Diagramme der jeweils acht obersten besetzten MOs der Verbindungen III, IV und I, berechnet nach dem MINDO/1-Verfahren

Die relativen Grössen der eingezeichneten hybriden Atomorbitale entsprechen den Koeffizienten in den Linearkombinationen. Die 1s-Orbitale der Wasserstoffatome an den Methylgruppen und der zu ihnen führenden Kohlenstoff- sp^3 -Hybride wurden weggelassen.



als entartet angenommenen Orbitale $\mathbf{a}_g(n)$ und $\mathbf{b}_u(n)$ in einer Verschiebung um ca. 1 eV bis 1,5 eV nach *höheren* Potentialen auswirken. Dies gilt unter der plausiblen Voraussetzung, dass n - und σ -Orbitale etwa gleich auf den Ersatz der Methingruppe durch ein Stickstoffatom reagieren. Tritt hingegen – wie beobachtet – eine Aufspaltung $|\varepsilon(\mathbf{a}_g(n)) - \varepsilon(\mathbf{b}_u(n))| \neq 0$ auf, so gilt die obige Überlegung für den Lage-Schwerpunkt der beiden n -Banden, $(\varepsilon(\mathbf{a}_g(n)) + \varepsilon(\mathbf{b}_u(n)))/2$, der damit bei 10,5 bis 11,0 eV liegen sollte. Liegt die zweite n -Bande bezüglich dieses Schwerpunkts symmetrisch, so sollte sie bei $10,5 + (10,5 - 9,0) = 12,0$ eV bis $11,0 + (11,0 - 9,0) = 13,0$ eV auftreten. In der Tat beobachtet man sie bei 12,3 eV (Bande 3), teilweise überdeckt durch die vorgelagerte π -Bande (Bande 2).

Unter der impliziten Voraussetzung der Gültigkeit des Theorems von *Koopmans* [21] findet man für den Wert der Aufspaltung (Formel 2)):

$$\Delta = \varepsilon(\mathbf{a}_g(n)) - \varepsilon(\mathbf{b}_u(n)) = I_3 - I_1 = 3,3 \pm 0,2 \text{ eV}, \quad (7)$$

Wie oben erwähnt, wurde die aus den Spektren nicht ableitbare Sequenz $\mathbf{a}_g(n)$ über $\mathbf{b}_u(n)$ angenommen.

Ein einfacher Vergleich dieses Wertes Δ mit den in Tab. 1 angegebenen bietet sich nicht ohne weiteres an. Nach (7) ist Δ als Differenz zwischen den SCF-Orbitalenergien $\varepsilon(\mathbf{a}_g(n))$ und $\varepsilon(\mathbf{b}_u(n))$ im Sinne von *Koopmans* definiert. Die Δ -Werte der Tab. 1 sind hingegen die Differenzen von Anregungsenergien, welche dem Übergang von der Grundkonfiguration I zu den beiden elektronisch angeregten Konfigurationen $\mathbf{b}_g(\pi^*) \leftarrow \mathbf{a}_g(n)$, bzw. $\mathbf{b}_g(\pi^*) \leftarrow \mathbf{b}_u(n)$ entsprechen. Diese Anregungsenergien enthalten aber neben der Differenz $\varepsilon(\mathbf{b}_g(\pi^*)) - \varepsilon(\mathbf{a}_g(n))$, bzw. $\varepsilon(\mathbf{b}_g(\pi^*)) - \varepsilon(\mathbf{b}_u(n))$ noch Korrekturterme (*Coulomb*- und *Austausch*-Terme), die für die beiden Übergänge verschieden gross sind. Ein Versuch, diese Unterschiede, ausgehend von den im nachstehenden Abschnitt besprochenen Ergebnissen eines MINDO/1-Modells zu schätzen, ergab unrealistisch hohe Korrekturen.

In der Fig. 4 und der Tab. 4 sind die Ergebnisse einer theoretischen Berechnung von MO-Modellen der Verbindungen III, IV und I nach den MINDO/1-Verfahren von *Dewar* [11] zusammengefasst. Diese Ergebnisse sind mit dem Korrelationsdiagramm der Fig. 3 zu vergleichen. Die Übereinstimmung in den numerischen Werten, d. h. zwischen den berechneten Orbitalenergien und den gemessenen Ionisationspotentialen, ist so gut wie man billigerweise von einem Verfahren erwarten darf, welches primär für die Voraussage der Gesamtenergie von Molekeln im elektronischen Grundzustand geeicht wurde. Beim Vergleich ist ferner zu beachten, dass das MINDO/1-Verfahren im allgemeinen etwas zu hoch liegende σ -Orbitale voraussagt, so dass im Fall von I das Auftreten des σ -Orbitals ψ_3 (Symmetrie A_g) zwischen dem π -Orbital $\psi_2(A_u)$ und dem n -Orbital $\psi_4(B_u)$ als ein Artefakt der Methode betrachtet werden muss.

Hingegen sind die in Fig. 4 angegebenen Orbitale insofern von Interesse, als sie ein – wenn auch mit einem Körnchen Salz zu nehmendes – Bild über die mit den einzelnen Niveaus verknüpfte Delokalisation der entsprechenden Elektronen liefern. Für diese Diagramme wurden die Ergebnisse der Berechnung auf sp^2 -hybridisierte Atomorbitale umgerechnet. Die $1s$ -Orbitale der Wasserstoffatome der Methylgruppen und der zu ihnen weisenden sp^3 -Atomorbitale der Methyl-Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Es sei abschliessend nochmals

darauf hingewiesen, dass die Orbitale der sogenannten einsamen Elektronenpaare (ψ_1 in IV, ψ_1 und ψ_4 in I) weitgehend über die gesamte Molekel delokalisiert sind. Ausserdem findet man die der Hyperkonjugation mit der zentralen Doppelbindung entsprechenden π -Orbitale bei tieferen Energien ($\psi_{5,8}$ in III, $\psi_{5,7}$ in IV und $\psi_{5,8}$ in I). Das zwischen ψ_2 und ψ_4 in I auftretende Orbital ψ_3 sollte in Wirklichkeit erst bei tieferen Energien, d. h. im Bereich der Bande 4 liegen.

Experimentelle Angaben. – Die PE.-Spektren wurden mittels eines modifizierten PE.-Spektrometers (Modell PS 15) der Firma *Perkin-Elmer* (Beaconsfield, England) aufgenommen. Dieses Spektrophotometer entspricht weitgehend den Angaben von *Turner* [22] (Lichtquelle: offene Helium-Entladungsröhre: Resonanzlinie bei 21,21 eV entsprechend $\lambda = 584 \text{ \AA}$; Elektrostatischer Analysator, Sektorwinkel $\pi/2$; alle Werte anhand des PE.-Spektrums von Argon geeicht; Reproduzierbarkeit der Potentiale $\pm 0,02 \text{ eV}$). Die Analyse der Spektren liefert die in Tab. 2 angegebenen Ionisationspotentiale. Die Abszisse der Fig. 2 ist in eV, und die Ordinate in willkürlichen Einheiten der Zählrate geeicht. Der Intensitätsabfall nach höheren Potentialen ist zum grössten Teil apparaturbedingt.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 212069 SR des *Schweizerischen Nationalfonds*. Den Firmen *J. R. Geigy S.A.* und *CIBA AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie; 8. Mitteilung: *E. Heilbronner, V. Hornung & A. Muszkat*, *Helv.* **53**, 347 (1970).
- [2] *H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh & R. W. Gardner*, *J. mol. Spectroscopy* **2**, 120 (1968).
- [3] *R. Hochstrasser & S. Lower*, *J. chem. Physics* **35**, 3505 (1962).
- [4] *M. B. Robin & W. T. Simpson*, *J. chem. Physics* **36**, 580 (1962).
- [5] *G. Kortüm & H. Rau*, *Ber. Bunsenges.* **68**, 973 (1964).
- [6] *E. Haselbach*, Promotionsarbeit Nr. 3968, Eidg. Technische Hochschule Zürich, 1967.
- [7] *M. B. Robin, R. R. Hart & N. A. Kuebler*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1564 (1966).
- [8] *A. Golebiewski & H. S. Taylor*, *Ann. Rev. Physics Chemistry* **18**, 353 (1967).
- [9] *J. N. Murrell*, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 183, Methuen & Co. Ltd., London 1963.
- [10] *F. Gervson, E. Heilbronner, A. van Veen & B. M. Wepster*, *Helv.* **43**, 1889 (1960).
- [11] *M. J. S. Dewar*, «The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry», McGraw-Hill Comp., New York 1969.
- [12] *A. Trombetti*, *Canad. J. Physics* **46**, 1005 (1968).
- [13] *L. E. Sutton*, «Table of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions», Special Publications 11 und 18, The Chemical Society, London 1958 bzw. 1965.
- [14] *I. D. Brown & J. D. Dunitz*, *Acta. crist.* **13**, 28 (1960).
- [15] *E. Haselbach, E. Heilbronner, J. A. Hashmall & V. Hornung*, *Angew. Chem.* **81**, 897 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 878 (1969).
- [16] a) *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434; b) vgl. auch: *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4025.
- [17] *M. J. S. Dewar & S. D. Worley*, *J. chem. Physics* **50**, 654 (1969).
- [18] *K. Nakanishi*, «Infrared Absorption Spectroscopy», S. 24, Holden Day Inc., San Francisco 1962.
- [19] *A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundel & D. W. Turner*, *Intern. J. Mass Spectr. Ion Physics* **1**, 285 (1968); *A. D. Baker*, *Accounts chem. Research* **3**, 17 (1970).
- [20] *L. Spialter, D. H. O'Brien, G. L. Unterreiner & W. A. Rush*, *J. org. Chemistry* **30**, 3278 (1968).
- [21] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934); *W. G. Richards*, *Intern. J. Mass. Spectry. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [22] *D. W. Turner*, *Proc. Roy. Soc. [A]* **307**, 15 (1968).