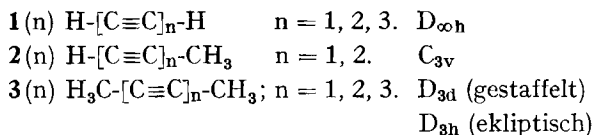


**230. Die Photoelektronen-Spektren methyl-substituierter Acetylene**  
 von **Franz Brogli, Edgar Heilbronner, Volker Hornung** und **Else Kloster-Jensen**  
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(7. VIII. 73)

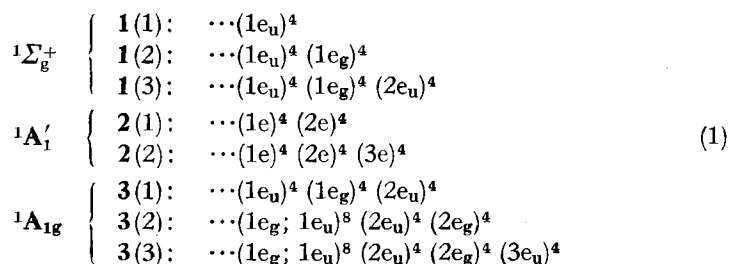
*Summary.* The PE.-spectra of triacetylene **1** (3), methylodiacetylene **2** (2), dimethylacetylene **3** (1) and dimethyldiacetylene **3** (2) have been recorded. The  $\pi$ -ionization potentials of the unsubstituted acetylenes can be parametrized in terms of a LCBO-model.

In einer grundlegenden und definitiven Veröffentlichung haben *Baker & Turner* [1] die HeI-Photoelektronen-Spektren (PE.-Spektren) des Acetylens **1**(1), Methylacetylens **2**(1) [2], Diacetylens **1**(2) [3], Dimethyltriacetylens **3**(3) und der deuterierten Derivate von **1**(1) und **1**(2) diskutiert (vgl. [4]). In der vorliegenden Arbeit wird die Liste dieser Verbindungen **1**(n), **2**(n), **3**(n) vervollständigt, so dass nun die PE.-Spektren der folgenden Acetylene für Quervergleiche zur Verfügung stehen:



Die HeI-PE.-Spektren (He 584 Å Strahlung,  $h\nu = 21,21$  eV) von **1**(2), **2**(2) und **3**(2), sowie von **1**(3) sind in Fig. 1 und Fig. 2 abgebildet. Sie wurden auf einem PS-16 Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield, England) registriert, dessen Aufbau weitgehend den Angaben von *Turner* [5] entspricht. Einen Überblick über die charakteristischen Ionisationspotentiale aller acht Verbindungen liefert die Tab. 1 und für die unsubstituierten oder dimethylsubstituierten Kohlenwasserstoffe **1**(n) und **3**(n) das Korrelationsdiagramm der Fig. 3.

**$\pi$ -Orbitale.** – Für die nachstehende Diskussion treffen wir zunächst die arbiträre Annahme, dass die Molekeln **3**(n) in der gestaffelten Konformation der Symmetrie  $D_{3d}$  vorliegen, so dass ihre  $\pi$ -Orbitale zu den irreduzierbaren Darstellungen  $E_g$  oder  $E_u$  gehören. (Wäre die ekliptische  $D_{3h}$  Konformation bevorzugt, so müssten in den nachstehenden Elektronenkonfigurationen die Molekelorbitale  $e_g$  durch  $e''$  und  $e_u$  durch  $e'$  ersetzt werden.) Der elektronische Grundzustand **X** der neutralen Molekeln wird, unter Vernachlässigung der tiefer liegenden hier zunächst nicht interessierenden  $\sigma$ -Orbitale durch folgende Konfigurationen gekennzeichnet:



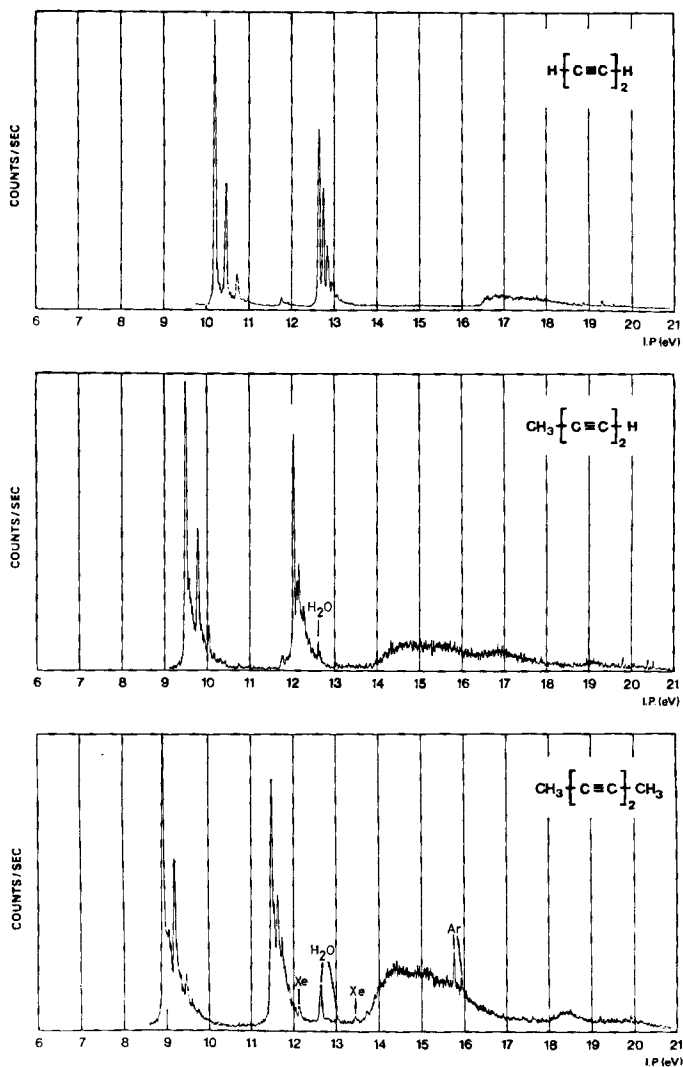


Fig. 1. He I-PE-Spektren des Diacetylens **1** (2), Methyl diacetylens **2** (2), Dimethyl diacetylens **3** (2)

In den letzten beiden für **3**(2) und **3**(3) angegebenen Konfigurationen ist die Reihenfolge der Orbitale  $1e_g$  und  $1e_u$ , die fast ausschliesslich auf den beiden Methylgruppen lokalisiert sind, unsicher. Da sich ihre Orbitalenergien nur geringfügig unterscheiden, wurde vereinfachend angenommen, dass sie zufällig entartet sind.

Für die hier angestrebte qualitative Diskussion stützen wir uns auf die *Koopmans'*-sche Näherung [6]

$$I_{v,J} \equiv \varepsilon(^2\Psi_J) - \varepsilon(\mathbf{X}) = -\varepsilon(\psi_J) \quad (2)$$

worin  $\varepsilon(\psi_J)$  die Orbitalenergie jenes kanonischen Orbitals  $\psi_J$  der neutralen Molekel ist, welches bei der Bildung des Radikalkations im Dublettzustand  $^2\Psi_J$  das Photo-

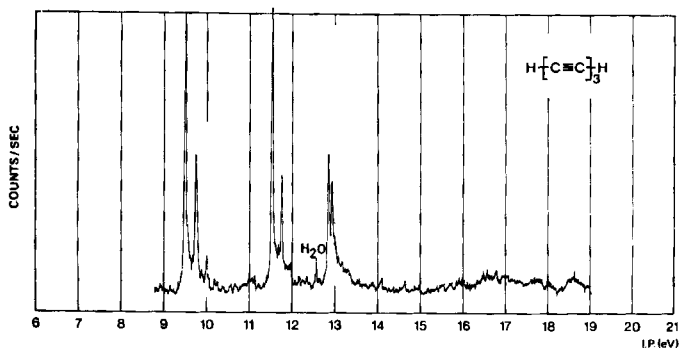


Fig. 2. He I-PE-Spektrum des Triacetylens **1** (3)

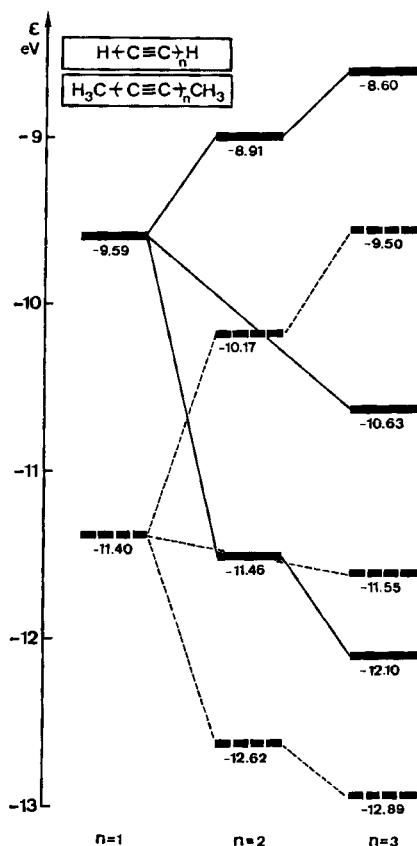


Fig. 3. Orbital-Korrelationsdiagramm des Acetylens ( $n = 1$ ), Diacetylens ( $n = 2$ ), Triacetylens ( $n = 3$ ) (unterbrochene Balken) und ihrer Dimethylderivate (ausgezogene Balken)

elektron verloren hat. Entsprechend (1) sind die uns interessierenden Zustände  ${}^2\Psi_J$  der Radikalkationen  $1(n)^+$ ,  $2(n)^+$ ,  $3(n)^+$  (unter Vernachlässigung der hier sehr kleinen Spin-Bahn-Kopplung) die folgenden:

${}^2\Psi_j$	n =		
	1	2	3
$\tilde{X}$	$1^2E_u$	$1^2E_g$	$1^2E_u$
$\tilde{A}$		$1^2E_u$	$1^2E_g$
$\tilde{B}$			$2^2E_u$

(3)

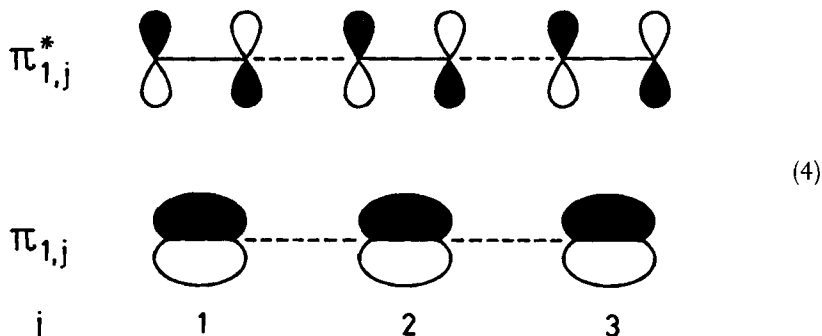
Will man die Orbitale  $\psi_j$  durch ZDO-Linear kombinationen beschreiben, so kann zunächst ein *Hückel*-LCAO-Modell gewählt werden, in welchem die entarteten  $2p_{+, \mu}$  und  $2p_{-, \mu}$  Atomorbitale  $\phi_{\lambda, \mu}$  ( $\lambda = +1$  oder  $-1$ ) der sp-Kohlenstoffzentren  $\mu$  als Basisorbitale auftreten. Dabei wird eine endständige Methylgruppe entweder über eine induktive Störung  $\delta\alpha$  der *Coulomb*-Integrale  $\alpha_1$  und  $\alpha_\omega$  der betreffenden  $2p$ -Orbitale  $\phi_{\lambda, 1}$  und  $\phi_{\lambda, \omega}$  berücksichtigt [7] und/oder nach *Mulliken* [8] als hyperkonjugativ wirksamer Substituent. Verwendet man als eichbare Parameter die *Coulomb*-Integrale  $\langle \phi_{\lambda, \mu} | \mathcal{H} | \phi_{\lambda, \mu} \rangle = \alpha$  (d.h. gleicher Wert für alle Zentren  $\mu$ ) und die Resonanzintegrale  $\langle \phi_{\lambda, \mu} | \mathcal{H} | \phi_{\lambda, \mu+1} \rangle = \beta_{C \equiv C}$  der Dreifachbindungen bzw.  $\beta_{C-C} = m\beta_{C \equiv C}$  der Einfachbindungen (mit  $m < 1$ ), so lässt sich leicht zeigen, dass dadurch die experimentellen Daten nur ungenügend reproduziert werden. Erst die Annahme unterschiedlicher *Coulomb*-Integrale  $\alpha_\mu$  für die verschiedenen Zentren  $\mu$  in den Verbindungen **1**(n), **2**(n) und **3**(n) erlaubt die Erfassung der beobachteten Ionisationspotentiale entsprechend (2), allerdings auf Kosten der Anschaulichkeit und des heuristischen Werts des Modells.

Ausgedehnte Untersuchungen über gemischt alkyl-, trifluormethyl-, cyano- und/oder über halogen-substituierte Acetylene und Diacetylene haben gezeigt [9], dass eine nützlichere und einfachere Näherung darin besteht, ein LCBO-Modell (= Linear Combination of Bond Orbitals) zu verwenden, in welchem jeder lokalisiert betrachteten Dreifachbindung  $j$  vier, paarweise entartete, orthogonale  $\pi$ -Orbitale  $\pi_{+, j}$ ,  $\pi_{-, j}$  und  $\pi_{+, j}^*$ ,  $\pi_{-, j}^*$  zugeordnet werden. In einer vorhergehenden Arbeit [10] wurde ein solches Modell, beschränkt auf bindende Basisorbitale  $\pi_j$ , bereits mit Erfolg für die Deutung der PE.-Spektren von Polyenen verwendet und auch die PE.-spektroskopischen Untersuchungen von halogensubstituierten Acetylenen [11] haben darauf hingedeutet, dass sich die beobachteten Ionisationspotentiale im Rahmen eines solchen LCBO-Modells vernünftig parametrisieren lassen. Es scheint deshalb angebracht, die Güte dieser sehr einfachen Näherung auch anhand des vorliegenden Materials zu testen. Dass gerade im Fall des  $\pi$ -Systems der Polyacetylene ein LCBO-Verfahren adequat sein sollte, würde man in Anbetracht der hier sehr ausgeprägten Lokalisierung der  $\pi$ -Bindungen erwarten. Im Gegensatz dazu wird in einem LCAO-Modell die Tendenz zum Bindungsausgleich überbetont, selbst dann, wenn man den unterschiedlichen Bindungslängen der Dreifach- und Einfach-Bindungen durch entsprechende Werte  $\beta_{C \equiv C}$  und  $\beta_{C-C}$  der Resonanzintegrale Rechnung trägt.

Es sei bemerkt, dass sich das vollständige LCBO-Modell (d.h. vier Basisorbitale  $\pi_{\lambda, j}$ ,  $\pi_{\lambda, j}^*$  (mit  $\lambda = +1$  oder  $-1$ ) pro Dreifachbindung und das LCAO-Modell (zwei Basisorbitale  $\phi_{\lambda, \mu}$ ) nur um eine unitäre Transformation unterscheiden und somit, physikalisch gesehen, ununterscheidbar sind. Hingegen kommt das LCBO-Modell mit weniger Basisfunktionen und somit mit weniger Parametern aus, wenn man es auf substituierte Acetylene erweitert. Insbesondere erlaubt es eine ökonomische in sich

konsistente Beschreibung der beobachteten Ionisationspotentiale, Spin-Bahn-Kopplungen und Schwingungsfinestrukturen solcher Verbindungen [9].

Das LCBO-Modell sei anhand des  $\pi$ -Systems des Triacetylen **1**(3) erläutert. Die Basisfunktionen und ihre relativen Phasen sind im Schema (4) festgelegt:



Bezogen auf (4) werden folgende Modellparameter definiert:

$$\begin{aligned}
 \langle \pi_{\lambda,j} | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j} \rangle &= A_j \\
 \langle \pi_{\lambda,j}^* | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j}^* \rangle &= A_j^* \\
 \langle \pi_{\lambda,j} | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j+1} \rangle &= \langle \pi_{\lambda,j} | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j+1}^* \rangle = B \\
 \langle \pi_{\lambda,j}^* | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j+1} \rangle &= \langle \pi_{\lambda,j}^* | \mathcal{H} | \pi_{\lambda,j+1}^* \rangle = -B
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

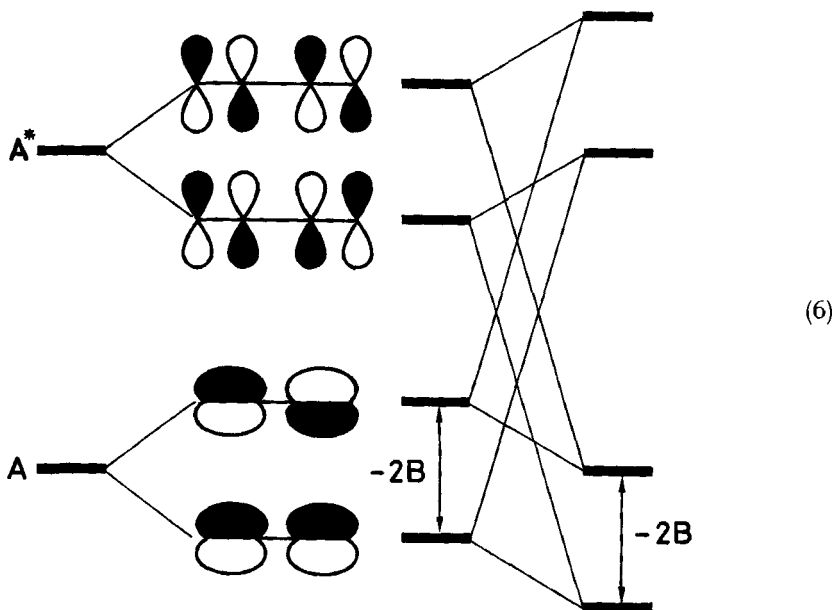
**Diskussion der Ergebnisse.** – *Acetylen 1*(1). Aus dem beobachteten Ionisationspotential  $I_{v,1} = 11,40$  eV erhält man entsprechend (2)  $\varepsilon(1e_u) = -11,40$  eV =  $A_1$ . Untersuchungen an halogensubstituierten Acetylenen  $\text{HC}\equiv\text{CX}$  (X = F, Cl, Br, J) und dihalogen-substituierten Acetylenen  $\text{XC}\equiv\text{CY}$  (X, Y = Cl, Br, J) [11] liefern den extrapolierten Wert  $A_1^* = -6,0$  eV für die antibindenden  $\pi$ -Orbitale  $\pi_{\lambda,1}^*$  von **1**(1) [9].

*Diacetylen 1*(2). Wie aus den Werten der Tab. 1 hervorgeht, stimmt der Durchschnitt  $\bar{I}_v = (I_{v,1} + I_{v,2})/2 = 11,40$  eV der ersten beiden Ionisationspotentiale von **1**(2) exakt mit dem Wert von  $I_{v,1}$  des Acetylen **1**(1) überein. Die Aufspaltung  $I_{v,1} - I_{v,2} = -2,45$  eV ist somit bezüglich  $I_{v,1}$  (Acetylen) völlig symmetrisch.

Wie aus dem qualitativen Diagramm (6) hervorgeht, ändert sich die  $-2B$  betragende Aufspaltung zwischen den Energien der Linearkombinationen  $(\pi_{\lambda,1} + \pi_{\lambda,2})/\sqrt{2}$  und  $(\pi_{\lambda,1} - \pi_{\lambda,2})/\sqrt{2}$  nicht, wenn man in einem zweiten Schritt die Wechselwirkung mit den jeweils zur gleichen Symmetrie gehörigen Linearkombinationen  $(\pi_{\lambda,1}^* - \pi_{\lambda,2}^*)/\sqrt{2}$  (symmetrisch!) und  $(\pi_{\lambda,1}^* + \pi_{\lambda,2}^*)/\sqrt{2}$  (antisymmetrisch!) berücksichtigt.

Demzufolge ist nach (2) das Resonanzintegral B (vgl. (5)) direkt zugänglich:  $B = (\varepsilon(1e_u) - \varepsilon(1e_g))/2 = (I_{v,1} - I_{v,2})/2 = -1,225$  eV, wobei das Vorzeichen der Sequenz  $1e_u$  unter  $1e_g$  entspricht.

Bezogen auf das Schema (6) verlangt die Beobachtung  $I_v = -A_1$  (Acetylen), dass in **1**(2) die *Coulomb*-Integrale  $A_1 = A_2 = A$  und  $A_1^* = A_2^* = A^*$  relativ zu  $A_1$  (Acetylen)



um 0,27 eV angehoben werden. Somit erhält man für die Beschreibung des PE.-Spektrums von **1**(2) den folgenden Parametersatz:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_2 = -11,13 \text{ eV} \\
 A_1^* &= A_2^* = -5,73 \text{ eV} \\
 B &= -1,22_5 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

*Triacetylen 1*(3). Eine Bestätigung unseres Modells liefert nun das PE.-Spektrum des Triacetylen **1**(3). Extrapoliert man die für **1**(1) und **1**(2) gefundenen Parameter  $A_j$  und  $A_j^*$  (vgl. (7)) so ergibt sich für die zentrale Dreifachbindung in **1**(3) (in eV):

	R – C≡C – R'	A	A*	
<b>1</b> (1):	H            H	-11,40	-6,0	
<b>1</b> (2):	HC≡C        H	-11,13	-5,73	(8)
<b>1</b> (3):	HC≡C        C≡CH	-10,86	-5,46	

Die Lösung der durch den Basissatz (4) definierten Säkulardeterminante unter Verwendung der *Coulomb*-Integrale  $A_1 = A_3 = -11,13$  eV,  $A_1^* = A_3^* = -5,73$  eV,  $A_2 = -10,86$  eV und  $A_2^* = -5,46$  eV (vgl. (8)) sowie dem Resonanzintegral  $B = -1,22_5$  eV führt zu folgenden Orbitalenergien  $\varepsilon(\psi_i)$  die, entsprechend (2) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für **1**(3) beobachteten Ionisationspotentialen stehen:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(2e_u) &= -9,63 \text{ eV} & I_{v,1} &= 9,50 \text{ eV} \\
 \varepsilon(1e_g) &= -11,66 \text{ eV} & I_{v,2} &= 11,55 \text{ eV} \\
 \varepsilon(1e_u) &= -12,94 \text{ eV} & I_{v,3} &= 12,89 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

*Methylsubstituierte Acetylene* **2**(n), **3**(n). Der Einfluss der Methylsubstitution auf die Ionisationspotentiale der Acetylene ist bereits von *Baker & Turner* eingehend diskutiert worden [1], so dass an dieser Stelle nur noch einige ergänzende Bemerkungen anzubringen sind.

Im Korrelationsdiagramm der Fig. 3 werden die unsubstituierten Kohlenwasserstoffe **1**(n) mit den dimethylsubstituierten **3**(n) verglichen. Es zeigt sich, dass die einzelnen entsprechend (2) definierten «experimentellen» Orbitalenergien durch die Dimethylsubstitution wie folgt angehoben werden:

$$\Delta\varepsilon(\psi_j) = \varepsilon(\psi_j; \mathbf{1}(n)) - \varepsilon(\psi_j; \mathbf{3}(n)) \text{ in eV:}$$

	1	2	3
1	1,81	1,26	0,95
2		1,16	0,96
3			0,82
$\Sigma\Delta\varepsilon(\psi_j)$	1,81	2,42	2,73

(10)

Betrachtet man die zu den einzelnen Orbitalen  $\psi_j$  von **1**(n) gehörigen Linearkombinationen

**1**(1):

$$1e_u = \pi_{\lambda,1}$$

**1**(2):

$$1e_g = 0,691 (\pi_{\lambda,1} - \pi_{\lambda,2}) + 0,149 (\pi_{\lambda,1}^* + \pi_{\lambda,2}^*)$$

$$1e_u = 0,691 (\pi_{\lambda,1} + \pi_{\lambda,2}) - 0,149 (\pi_{\lambda,1}^* - \pi_{\lambda,2}^*)$$

**1**(3):

$$2e_u = 0,513 (\pi_{\lambda,1} + \pi_{\lambda,3}) - 0,629 \pi_{\lambda,2} + 0,197 (\pi_{\lambda,1}^* - \pi_{\lambda,3}^*)$$

$$1e_g = 0,674 (\pi_{\lambda,1} - \pi_{\lambda,3}) + 0,290 \pi_{\lambda,2} - 0,060 (\pi_{\lambda,1}^* + \pi_{\lambda,3}^*)$$

$$1e_u = 0,482 (\pi_{\lambda,1} + \pi_{\lambda,3}) + 0,711 \pi_{\lambda,2} - 0,121 (\pi_{\lambda,1}^* - \pi_{\lambda,3}^*)$$
(11)

so wird offenbar, dass weder ein induktives oder hyperkonjugatives Modell noch eine Kombination der beiden in der Lage ist, die beobachteten Verschiebungen korrekt wiederzugeben. (Im erstgenannten Modell würde man den induktiven Einfluss der Methylgruppe durch eine positive Störung  $\delta A$  des *Coulomb*-Integrals  $A_j$  der substituierten Dreifachbindung  $j$  simulieren, im zweiten Modell eine konjugative Wechselwirkung zwischen den Orbitalen  $\pi_{\lambda,j}$  bzw.  $\pi_{\lambda,j}^*$  und den pseudo  $\pi$ -Orbitalen der substituierenden Methylgruppen einführen.) Der Grund für dieses Versagen liegt vermutlich darin, dass in den vorliegenden Systemen die Vernachlässigung der Reorganisationsenergien auch dann nicht gerechtfertigt ist, wenn man (2) als Grundlage einer Störungsrechnung benützt (vgl. dazu [11]).

Alle PE.-Spektren der methyl-substituierten Acetylene **2**(n) und **3**(n) weisen im Bereich 14 bis 16,5 eV die typischen Methylbanden auf, deren Maxima unabhängig von der Zahl der Methylgruppen oder der Länge der Kette bei 14,4 bis 14,6 eV liegen.

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale ( $I_{v,j}$ ) und Schwingungsfineinstruktur ( $\Delta\tilde{\nu}$ ) von Acetylen **1** (1), Diacetylen **1** (2), Triacetylen **1** (3), Methylacetylen **2** (1), Methyladiacetylen **2** (2), Dimethylacetylen **3** (1), Dimethyladiacetylen **3** (2) und Dimethyltriacetylen **3** (3)

	$I_{v,1}$ eV	$\Delta\tilde{\nu}$ eV (cm <sup>-1</sup> )	$I_{v,2}$ eV	$\Delta\tilde{\nu}$ eV (cm <sup>-1</sup> )	$I_{v,3}$ eV	$\Delta\tilde{\nu}$ eV (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{I}_v$ eV
<b>1</b> (1)	11,40	0,22 <sub>7</sub> (1830) [1]					11,40
<b>1</b> (2)	10,17	0,26 <sub>3</sub> (2120) [1] 0,35 (2820) [1]	12,62	0,23 (1860) [1] 0,10 (810) [1]			11,39
<b>1</b> (3)	9,50	0,26 (2100) 0,07 (560)	11,55	0,22 (1800) 0,08 (650)	12,89	0,08 (650)	11,31
<b>2</b> (1)	10,37	0,21 <sub>4</sub> (1940) [1] 0,11 <sub>7</sub> (940) [1]					10,37
<b>2</b> (2)	9,51	0,27 <sub>5</sub> (2200) 0,10 (800)	12,01	0,14 (1100) 0,08 <sub>5</sub> (700)			10,76
<b>3</b> (1)	9,59						9,59
<b>3</b> (2)	8,91	0,27 <sub>5</sub> (2200) 0,14 (1100)	11,46	0,15 (1200) 0,06 (500)			10,18 <sub>5</sub>
<b>3</b> (3)	8,60	0,27 (2180) [1] 0,13 <sub>5</sub> (1090) [1]	10,63	0,25 (2020) [1] 0,12 (970) [1]	12,10	0,10 <sub>5</sub> (850) [1] 0,03 <sub>7</sub> (300) [1]	10,44 <sub>5</sub>

Die vorliegende 58. Mitteilung über «Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie» ist Teil des Projekts Nr. 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Wir danken den Firmen Ciba-Geigy AG, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG und Sandoz AG für ihre Unterstützung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Baker & D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 308, 19 (1968).
- [2] D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell & I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Letters 4, 533 (1970).
- [3] C. Baker & D. W. Turner, Chem. Commun. 1967, 797.
- [4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker & C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970, Seite 170.
- [5] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).
- [6] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
- [7] A. Streitwieser, jr., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, New York, 1961, S. 135.
- [8] R. S. Mulliken, C. A. Rieke & W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 63, 41 (1941).
- [9] E. Heilbronner, V. Hornung, J. P. Maier & E. Kloster-Jensen, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
- [10] M. Beez, G. Bieri, H. Bock & E. Heilbronner, Helv. 56, 1028 (1973).
- [11] E. Heilbronner, V. Hornung & E. Kloster-Jensen, Helv. 53, 331 (1970); H. J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung & E. Kloster-Jensen, Helv. 53, 1073 (1970); E. Heilbronner, XXIII Int. Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 7, Butterworths, London 1971.
- [12] F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner & M. Neuenschwander, Angew. Chem. 85, 414 (1973); Int. Ed. 12, 422 (1973).