

62. Der Einfluss von Substituenten in Stellung 4 auf das n-Ionisationspotential des Chinuclidins

von Gerhard Bieri und Edgar Heilbronner

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel

(17. I. 74)

Summary. The vertical 'lone-pair' ionization potentials $I_V(n)$ of fifteen 4-substituted quinuclidines, of aza-adamantane and of aza-twistane have been determined by photoelectron spectroscopy. It is shown that the dependence of $I_V(n)$ on the nature of the substituent S can be rationalized in terms of the contribution to the local potential at the ionization site (*i.e.* the nitrogen centre) by the dipole of S. Both the solution pK 's and $I_V(n)$ correlate with classical substituent parameters (*e.g.* σ^* or F) and with each other. However, no conclusions can be drawn from such regressions concerning a close relationship between the electronic mechanisms responsible for the observed changes in pK or $I_V(n)$.

Die Theorien über den Einfluss von Substituenten S auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekeln sind in letzter Zeit starken Wandlungen unterworfen (siehe z.B. [1]). Es hat sich gezeigt, dass LFER-Modelle [2] [3] (LFER = Linear Free Energy Relationship) im allgemeinen nicht so weitgehend gültig sind, wie ursprünglich vermutet, und dass insbesondere den verschiedenen Spielarten von Substituentenkonstanten $\sigma(S)$, wie z.B. innerhalb der klassischen Beziehungen vom *Hammett*-Typus [3]

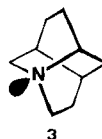
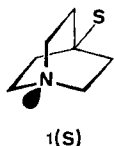
$$Q(S) = Q_0 + \rho \sigma(S) \quad (1)$$

(Q = irgend eine interessierende Eigenschaft), nicht die ihnen oft unterschobene physikalische Bedeutung haben (vgl. [4]). Einer der Gründe ist, dass die zur Deutung von $\sigma(S)$ herangezogenen elektronentheoretischen Modellvorstellungen sich stets auf isolierte Molekeln beziehen, während in Wahrheit auch der Einfluss der weiteren Umgebung (z.B. des Lösungsmittels, des angreifenden Reagens oder vom Reaktionszentrum entfernterer Molekelteile) zum Teil in $\sigma(S)$ eingeht und prinzipiell nicht völlig in ρ absorbiert werden kann.

Aus diesem Grund sind einfachste Gasphasen-Prozesse von speziellem Interesse. Ein typisches Beispiel ist der Photo-Ionisationsprozess



worin $S-M$ die durch S substituierte Molekel M und $S-M^+$ das entsprechende Radikal-Kation (beide im elektronischen Grundzustand) bedeuten [5]. In diesem Zusammenhang berichten wir über die n-Ionisations-Potentiale der 4-substituierten Chinuclidine **1**(S). Diese Verbindungsklasse ist in letzter Zeit intensiv von *Grob et al.*



untersucht worden [6–8], die eine Reihe von **1**(S) mit 35 verschiedenen Substituenten dargestellt haben (vgl. auch [9]). Die in der Tab. 1 für 15 ausgewählte Verbindungen dieser Serie angegebenen Werte $I_v(n)$ (= vertikale Ionisations-Potentiale) wurden photoelektronen-spektrometrisch bestimmt und entsprechen dem Maximum in der *Franck-Condon-Envelope* der ersten Bande im PE.-Spektrum ($I_{\max}(n) = I_v(n)$).

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale $I_v(S)$ der 4-substituierten Chinuclidine **1**(S). $\Delta I_v(S) = I_v(S) - I_v(H)$; alle Wert in eV

	S	I_v^a	ΔI_v	pK ^b		σ^{*c}	F ^g
1	H	8,06	--	10,96	[7]	0,00	0,000
2	Me	8,06	0,00	10,88	[7]	-0,10	-0,052
3	Ät	8,05	-0,01	10,95	[7]	-0,12	-0,065
4	iPr.	7,99	-0,07	11,02	[7]	-0,13	
5	tBu	7,97	-0,09	11,07	[7]	-0,17	-0,104
6	CCH	8,30	0,24	9,53	[10]	0,4 ^d	
7	C ₆ H ₅	8,13	0,07	10,20	[8]	0,22	0,139
8	OH	8,48	0,42	9,44	[8]	0,72 ^e	0,487
9	CH ₂ OH	8,17	0,11	10,45	[8]	0,3 ^f	
10	OCOCH ₃	8,42	0,36	8,99	[8]	0,89	
11	Cl	8,55	0,49	8,62	[8]	1,05	0,690
12	Br	8,46	0,40	8,49	[8]	1,00	0,727
13	I	8,35	0,29	8,70	[8]	0,85	0,672
14	CN	8,71	0,65	8,07	[8]	1,30	0,847
15	NO ₂	8,81	0,75	7,65	[8]	1,42	1,109

a) Mittlerer Fehler (Standardabweichung) *ca.* $\pm 0,01_5$ eV.

b) Durchschnittlicher Fehler (Reproduzierbarkeit der pK-Messungen) *ca.* $\pm 0,02$ (siehe [7] [8]).

c) σ^* -Werte aus [2] und [3]. Die dort angegebenen Daten unterscheiden sich teilweise um *ca.* $\pm 0,02$, d.h. innerhalb der hier interessierenden Grenzen.

d) Linear extrapolierter Wert aus σ^* , Ät: $-0,12$; CH₂=CH: $0,12$.

e) Literaturwert $0,55$ [2]. Verglichen mit dem für OCH₃ gültigen Wert von $0,66$ [2] ist dieser Wert unrealistisch klein. Ein Vergleich der ΔpK -Werte für S = OH ($-1,52$) und S = OCH₃ ($-1,65$) [8] liefert $\sigma^*(OH) 0,72$. (Vergleiche $\sigma^*(NH_2) = 0,40$; $\sigma^*(NMe_2) = 0,22$ [2]).

f) Berechnet aus dem für S = OH gegebenen σ^* Wert mit einem Transmissionskoeffizienten $\alpha^* = 0,4$ [2]: $\sigma^*(CH_2OH) = 0,4$, $\sigma^*(OH) = 0,3$. Aus $\Delta pK(OH) = -1,52$ und $\Delta pK(CH_2OH) = -0,52$ [8] erhält man $\alpha^* \approx 0,3$ und $\sigma^*(CH_2OH) = 0,2_5$.

g) Für den Feldeffekt charakteristische Grösse der von *Swain & Lupton* [11] vorgeschlagenen Beziehung $\sigma = fF + rR$, worin *R* den Resonanz-Anteil charakterisiert. *F*-Werte aus der Zusammenstellung [12].

Die Diskussion der in der Tab. 1 vereinigten Daten soll hier lediglich auf einige wenige Bemerkungen beschränkt werden:

1. Das PE.-Spektrum des Chinuclidins ist in einer früheren Veröffentlichung wiedergegeben [13]. So wie dieses zeigen alle PE.-Spektren der Verbindungen **1**(S), des Aza-adamantans **2**¹⁾ und des Aza-twistans **3**²⁾ [14] eine erste, isoliert stehende Bande bei *ca.* 8 eV. Sie entspricht einem Ionisationsprozess (2) bei dem das Photoelektron jenes Molekelorbital $\psi(n)$ verlässt, zu welchem das, vom «einsamen Elek-

¹⁾ S. [14a].

²⁾ S. [14b].

tronenpaar» besetzte sp^3 -AO n des Stickstoffatoms mit grösstem Gewicht beiträgt (n-Bande). Für die unsubstituierten Verbindungen findet man:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1(H)} & I_V(n) = 8.06 \text{ eV} \\ \mathbf{2} & = 7.93 \text{ eV} \\ \mathbf{3} & = 7.98 \text{ eV.} \end{array} \quad (3)$$

In sämtlichen PE.-Spektren ist die n-Bande weitgehend symmetrisch (Gauss'sche bzw. Lorentz'sche Umhüllende) mit einer Halbwertsbreite von $0,61 \pm 0,02$ eV. Für das adiabatische Ionisationspotential gilt demnach in guter Näherung: $I_a(n) = I_V(n) - 0,30$ eV. Abgesehen von den Derivaten $\mathbf{1(S)}$ mit leicht ionisierbaren Substituenten (z. B. S = NO_2 , Br, I etc.) beträgt der Abstand zwischen der n-Bande und dem Maximum der nächsten σ -Bande mindestens 2 eV.

2. Für S = Br und I entspricht die zweite Bande im PE.-Spektrum bei $\bar{I}_2 = 10,01$ bzw. 10,34 eV einem Prozess (1) der zum niedrigsten entarteten 2E -Zustand des Radikal-Kations $S-M^+$ führt. Die durch Spin-Bahn-Kopplung (erster Ordnung) hervorgerufene Aufspaltung beträgt $\Delta_{SBK} = -0,30$ eV bzw. $-0,58$ eV (Inversion), in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen an halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen [5] [15].

3. Die für alle hier untersuchten Verbindungen innerhalb enger Toleranzen konstante Bandenform der n-Bande kann, bezogen auf die Koopmans Approximation dahingehend gedeutet werden, dass das entsprechende Molekelorbital $\psi(n)$ in allen Systemen weitgehend den gleichen Charakter aufweist. Da dies auch für $\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$ gilt, darf angenommen werden, dass $\psi(n)$ und somit die positive Ladung in den nach (2) entstehenden Radikal-Kationen vor allem auf dem Stickstoffatom lokalisiert sind, während der Beitrag der benachbarten C, C- und C, H- σ -Orbitale zu $\psi(n)$ gering ist.

4. Unter der Annahme, dass die positive Ladung im Radikal-Kation $S-M^+$ in guter Näherung völlig auf das Stickstoffatom lokalisiert ist, sind die beobachteten Verschiebungen ΔI_V mit der einfachen Hypothese vereinbar, dass sie durch das loka-

Tabelle 2. Dipolmomente μ der Verbindungen Me-S und t-Bu-S, sowie die aus ihnen und ΔI_V berechnete Abstände R zwischen Punktdipol $\vec{\mu}_S$ und N-Atom in $\mathbf{1(S)}$. Alle Dipolmomente beziehen sich auf die Gasphase [16]

S	Me-S (D)	tBu-S (D)	ΔI_V (eV)	R (Å)	
				a	b
Cl	1,87	2,13	0,49	3,38	3,61
Br	1,81	2,21	0,40	3,68	4,07
I	1,62	2,13	0,29	4,09	4,69
CCH	0,78	0,66	0,24	3,12	2,87
C_6H_5	0,36	0,70	0,07	3,93 ^c	5,48 ^d
CN	3,92	3,95	0,65	4,25	4,27
NO_2	3,46	3,71	0,75	3,72	3,85

a) Berechnet mit $\mu_S = \mu$ (Me-S).

b) Berechnet mit $\mu_S = \mu$ (t-Bu-S).

c) $\pm 0,3$ Å in Anbetracht der Unsicherheit in ΔI_V .

d) $\pm 0,6$ Å in Anbetracht der Unsicherheit in ΔI_V .

le Potential $V(S)$ verursacht werden, welches der 4-ständige Substituent S am Stickstoffatom bewirkt. Nimmt man vereinfachend an, dass S (inklusive die $S-C(4)$ -Bindung) durch einen Punktdipol $\vec{\mu}_S$ vom Betrag μ_S und Richtungswinkel θ (bezüglich der dreizähligen Achse des Chinuclidin-Gerüsts) approximiert werden kann, so gilt

$$V(S) = K \cdot \mu_S \cdot R^{-2} \cdot \cos \theta \text{ eV} \quad (4)$$

worin μ_S in *Debye*-Einheiten, R (= Abstand zwischen Punktdipol $\vec{\mu}_S$ und N-Atom) in \AA und $K = 3,00 \text{ eV D}^{-1} \text{\AA}^2$ zu setzen sind. (Für die «innere Dielektrizitäts-Konstante» des Chinuclidin-Kerns wurde $DK = 1$ angenommen.) Verwendet man für $\vec{\mu}_S$ die Gasphasen-Dipolmomente [16] der Verbindungen Me-S oder *t*-Bu-S (vgl. Tab. 2), so kann man für jene Derivate $1(S)$, bei denen aus Symmetriegründen $\theta = 0^\circ$ ist, unter der Annahme $V(S) = \Delta I_V(S)$ nach (4) den Abstand R zwischen dem Punktdipol $\vec{\mu}_S$ und dem Stickstoffatom berechnen. Setzt man für den Abstand $C(4) \dots N$ den Wert $2,54 \text{ \AA}$ ein, so findet man, dass $\vec{\mu}_S$ jeweils in einem «vernünftigen» Bereich von S zu liegen kommt (vgl. Fig. 1).

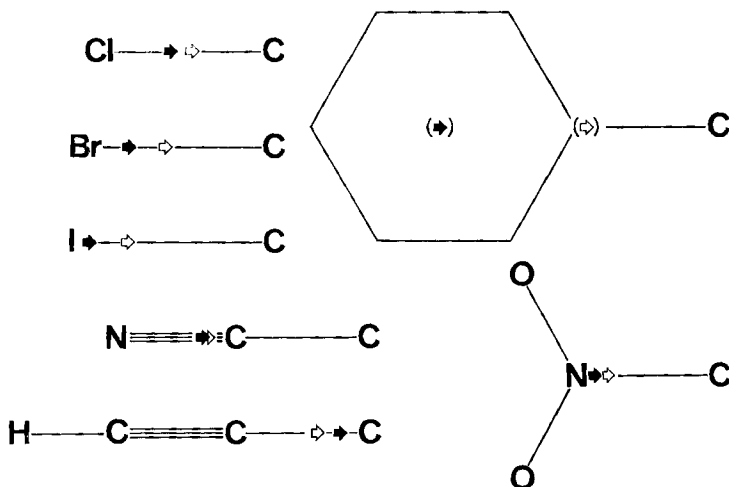


Fig. 1. Lage von Punktdipolen $\vec{\mu}_S$ in den Substituenten S , berechnet nach (4) mit $\theta = 0$ unter der Annahme, dass $\Delta I_V = V$. Offene (ausgefüllte Pfeile): μ_S = Dipolmoment von Me-S (*t*-Bu-S), vgl. Tab. 2. Die für die Phenylgruppe angegebenen Lagen (in Klammern) sind mit grossen Unsicherheiten behaftet (vgl. Tab. 2)

5. Von den Substituentenparametern σ^* (nach Taft [17]) und F (nach Swain & Lupton [11]) wird angenommen, dass sie den induktiven bzw. den Feldeffekt der Substituenten messen. Die in Tab. 1 angegebenen, von Grob *et al.* gemessenen pK -Werte der Chinuclidine $1(S)$ [7] [8] (in Wasser bei 25°) hängen wie folgt von diesen Parametern ab (N = Umfang der Stichprobe; r = Korrelationskoeffizient; SE = Standardabweichung des Einzelwerts von der Regressionsgeraden):

$$pK = (10,749 \pm 0,068) - (2,126 \pm 0,092) \sigma^* \quad (5)$$

$$N = 15; r = 0,988; SE(pK) = 0,192$$

$$pK = (10,759 \pm 0,057) - (2,992 \pm 0,099) F \quad (6)$$

$$N = 11; r = 0,995; SE(pK) = 0,136$$

Auch die Ionisationspotentiale I_v korrelieren mit den obengenannten Parametern, wie nachfolgende Beziehungen zeigen:

$$I_v = [(8,062 \pm 0,021) + (0,468 \pm 0,028) \sigma^*] \text{ eV} \quad (7)$$

$$N = 15; r = 0,977; SE(I_v) = 0,059 \text{ eV}$$

$$I_v = [(8,056 \pm 0,032) + (0,655 \pm 0,056) F] \text{ eV} \quad (8)$$

$$N = 11; r = 0,969; SE(I_v) = 0,076 \text{ eV}$$

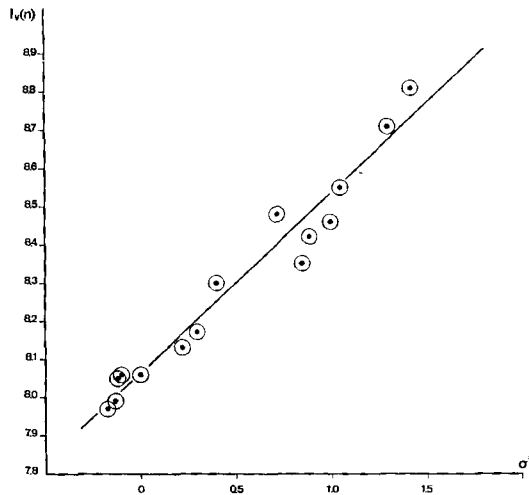


Fig. 2. Korrelation der $I_v(n)$ von 1(S) mit σ^* . Gerade entsprechend (7)

Die Regression (7) ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Sie zeigt deutlich, dass trotz der an sich signifikanten Regression grosse Abweichungen auftreten, die auf die grundlegend unterschiedliche und nur für Messungen in Lösungsmitteln gültige Festlegung der Parameter σ^* und F zurückzuführen ist. Aus (5), (6) und (7), (8) folgt, dass auch zwischen den pK -Werten und den Ionisationspotentialen eine grobe Korrelation besteht, ähnlich wie dies bereits früher für die Azaderivate des Benzols gefunden wurde [18]:

$$pK = (10,709 \pm 0,118) - (4,327 \pm 0,334) \frac{\Delta I_v}{\text{eV}} \quad (9)$$

$$N = 15; r = 0,963; SE(pK) = 0,333$$

6. Abschliessend sei erwähnt, dass im Abschnitt 4. ein Effekt nicht berücksichtigt wurde, der vermutlich eine wichtige Rolle spielt, nämlich die Polarisierbarkeit α der Substituenten S unter dem Einfluss der am Stickstoffatom lokalisierten, positiven Ladung im Radikal-Kation. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmendem Wert von α das Radikal-Kation relativ zur neutralen Molekel vermehrt stabilisiert wird, was sich in einer Verkleinerung des Ionisationspotentials auswirkt (vgl. dazu die Ergeb-

nisse der Ionen-Cyclotron-Messungen an alkylsubstituierten Systemen vom Typ ROH, RNH₂ und RCCH [1]).

Die vorliegende Arbeit ist Teil 67 des Projekts 2.823.73 «Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie» des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*. (Teil 66: [19]). Ferner wurde die Arbeit durch die Firmen *Ciba-Geigy AG*, *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* und *Sandoz AG* (Basel) unterstützt.

Herrn Prof. Z. *Welwart*, Centre National de la Recherche Scientifique, Groupes des Laboratoires de Vitry et de Thiais, danken wir für die Proben der Verbindungen **2** und **3**.

Unser ganz besonderer Dank gilt Prof. C. A. *Grob*, der uns sämtliche substituierte Chinuclidine grosszügig zur Verfügung gestellt und die vorliegende Untersuchung angeregt hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. J. S. *Dewar*, 'The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry', McGraw-Hill Book Company, New York 1969, S. 421; J. A. *Pople* & D. L. *Beveridge*, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill Book Company, New York 1970; J. I. *Brauman* & L. K. *Blair*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5636 (1968), **91**, 2126 (1969), **93**, 3911 (1971); J. I. *Brauman*, J. M. *Riveros* & L. K. *Blair*, *ibid.* **93**, 3114 (1971); E. M. *Arnett*, F. M. *Jones III*, M. *Taagepera*, W. G. *Henderson*, J. L. *Beauchamp*, D. *Holtz* & R. W. *Taft*, *ibid.* **94**, 4724 (1972); sowie die in diesen Arbeiten angegebenen Zitate.
- [2] P. R. *Wells*, 'Linear Free Energy Relationships', Academic Press, London and New York, 1968.
- [3] C. D. *Johnson*, 'The Hammett Equation', Cambridge University Press, 1973.
- [4] A. J. *Hoefnagel* & B. M. *Wepster*, J. Amer. chem. Soc. **95**, 5357 (1973), und dort angegebene Zitate.
- [5] D. W. *Turner*, C. *Baker*, A. D. *Baker* & C. R. *Brundle*, 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', Wiley-Interscience, London 1970.
- [6] W. *Eckhardt*, C. A. *Grob* & W. D. *Treffert*, *Helv.* **55**, 2432 (1972); C. A. *Grob*, W. *Simon* & W. D. *Treffert*, *Helv.* **55**, 2439 (1972).
- [7] C. A. *Grob*, W. *Simon* & W. D. *Treffert*, *Angew. Chem.* **85**, 310 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 319 (1973).
- [8] E. *Ceppi*, W. *Eckhardt* & C. A. *Grob*, *Tetrahedron Letters* 1973, 3627.
- [9] J. *Paleček* & J. *Hlavaty*, *Z. Chem.* **9**, 428 (1969).
- [10] C. A. *Grob*, persönliche Mitteilung.
- [11] C. G. *Swain* & E. C. *Lupton, Jr.*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4328 (1968).
- [12] A. J. *Gordon* & R. A. *Ford*, 'The Chemist's Companion', Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York 1972.
- [13] P. *Bischof*, J. A. *Hashmall*, E. *Heilbronner* & V. *Hornung*, *Tetrahedron Letters* 1969, 4025.
- [14] Z. *Welwart*, persönliche Mitteilung. a) R. *Fusco* & G. *Bianchetti*, *Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **15**, 420 (1953); R. *Lukeš*, V. *Galik* & J. *Bauer*, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **19**, 712 (1954); b) S. *Dubé* & P. *Deslongchamps*, *Tetrahedron Letters* 1970, 101; K. *Heusler*, *ibid.* 1970, 97.
- [15] J. A. *Hashmall* & E. *Heilbronner*, *Angew. Chem.* **82**, 320 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 305 (1970); J. L. *Ragle*, I. A. *Stenhouse*, D. C. *Frost* & C. A. *McDowell*, *J. chem. Physics* **53**, 178 (1970); A. W. *Potts*, H. J. *Lempha* & W. C. *Price*, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **268**, 59 (1970); F. *Brogli* & E. *Heilbronner*, *Helv.* **54**, 1423 (1971).
- [16] A. L. *McClellan*, 'Tables of Experimental Dipole Moments', W. H. Freeman and Company, San Francisco and London 1963; R. D. *Nelson, Jr.*, D. R. *Lide, Jr.*, & A. A. *Maryott*, 'Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase', National Bureau of Standards Reference Data Series, NBS Circular 537, Washington D. C., 1967.
- [17] R. W. *Taft, Jr.*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3120 (1952); *ibid.* **75**, 4231 (1953); 'Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity' in 'Steric Effects in Organic Chemistry' (M. S. *Newman*, Edit.), John Wiley & Sons, Inc., London, 1956, S. 556.
- [18] F. *Brogli*, E. *Heilbronner* & T. *Kobayashi*, *Helv.* **55**, 274 (1972).
- [19] H.-D. *Martin*, C. *Heller* & J. *Werp*, *Chem. Ber.*, im Druck.