

**MO-Berechnungen an Heterocyclen, 24. Mitt.¹:
Eine Interpretation der UPS der 2,2'- und 4,4'-Bipyridyle und
deren N-Monoxide**

Leo Klasinc^a, Igor Novak^a, Jürgen Rieger^b und Manfred Scholz^{*, b}

^a „Rugjer Bošković“ Institut, YU-41001 Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

^b Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-701 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 18. Juli 1980. Angenommen 22. Dezember 1980)

An Interpretation of the UPS of 2,2'- and 4,4'-Bipyridyle and Their Mono-N-oxides

The He I photoelectron spectra (UPS) of the 2,2'- and 4,4'-bipyridyls and their mono-N-oxides have been reported and interpreted on the basis of modified CNDO-type calculations. The calculations show that the sequence of the eigenvalues ϵ_i is nearly independent from the dihedral angle around the central bond and that the different pattern of the ϵ_i must be related to the different positions of the N-atoms. For the N-oxides an assignment is given up to 12 eV using the calculated results. Furthermore, the conformations of these compounds has been discussed.

(Keywords: Bipyridyle, mono-N-oxides; CNDO-type calculation; Conformation; UPS)

Einleitung

Die UV-Photoelektronenspektren von 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl (*BIPY*) weisen im niederenergetischen Bereich einen unerwartet großen Unterschied auf. Möglicherweise kann dieser von der verschiedenen Verdrehung der Ringebenen um die zentrale Einfachbindung stammen**. Andererseits kann auch die Stellungsisomerie der Stickstoffatome die Ursache für den unterschiedlichen Habitus der Spektren sein.

** Für 4,4'-*BIPY* nimmt man einen Winkel zwischen 30° und 37° an², 2,2'-*BIPY* wird weitgehend planar angenommen. Berechnungen von Potentialkurven und experimentelle Daten siehe^{3,4} und dort zitierte Literatur.

Von *Maier* und *Turner*⁵ liegt schon eine Zuordnung der energieärmsten π -Zustände vor. Über die ebenfalls in diesem Bereich liegenden lone pairs des Stickstoffs werden im Rahmen der dort verwendeten π -Näherung keine Aussagen gemacht.

Auch die von uns erstmals vorgestellten UPS der Mono-N-oxide zeigen im niederenergetischen Bereich beträchtliche Unterschiede.

In vorangegangenen Arbeiten⁶⁻⁸ wurden die UV-Photoelektronenspektren von Benzol, Pyridin, Pyridin-N-oxid sowie deren Methyl- und Chlorderivate vorgestellt und interpretiert. Das dort verwendete modifizierte CNDO-Verfahren findet auch in dieser Arbeit Anwendung. Es hat sich gezeigt, daß die Korrelation der berechneten Eigenwerte mit experimentellen Ionisierungsenergien nach *Koopmans'* Theorem in einem Bereich bis ungefähr $E_i < 15$ eV möglich ist⁷. In energetisch höheren Bereichen ist die Kompensation zwischen Elektronenkorrelation und Elektronenrelaxation weniger gut, auch ist eine Interpretation im Einteilchenbild nicht mehr gerechtfertigt^{7,9,10}.

Verschiedene andere Möglichkeiten zur theoretischen Berechnung und Interpretation von UPS-Daten sind in¹¹ zusammengefaßt.

Experimentelle Methoden und Details der Berechnung

Die UV-Photoelektronenspektren der Bipyridyle und Bipyridyl-mono-N-oxide (*BIPYO*) wurden an einem Vacuum Generators UV-G3 Spektrometer unter den in¹² angegebenen Bedingungen vermessen.

Die Verbindungen 2,2'-*BIPYO* und 4,4'-*BIPYO* wurden nach Lit.^{13,14} hergestellt, chromatographisch gereinigt und umkristallisiert.

Die Berechnungen wurden mit einem modifizierten CNDO-Verfahren in der Parametrisierung nach *Sichel*, *Whitehead* und *Wratten* vorgenommen¹⁵. Des weiteren wurden wie schon in⁶ unterschiedliche Orbitalexponenten für 2s- und 2p-AO's verwendet.

Bei der Berechnung wurde für 2,2'-*BIPY* experimentelle Geometrie¹⁶ verwendet. Der Geometrie von 4,4'-*BIPY* liegen die experimentellen Daten von Pyridin zugrunde¹⁷. Es wurden zwei Pyridinringe in 4-Stellung in einem Abstand von 1,50 Å verknüpft. Der Abstand N—O in den N-Oxiden wurde mit 1,29 Å festgelegt.

Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wurde untersucht, inwieweit die nach dem verwendeten Rechenverfahren berechneten Orbitalenergien vom Torsionswinkel abhängig sind. In Abb. 1 wird der interessierende Bereich der Eigenwertspektren in Abhängigkeit vom Winkel dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen π_6 und π_3 ist je nach Drehwinkel unterschiedlich. Diese Tatsache bestätigt die Ergebnisse von *Maier* und *Turner*⁵, die auf Grund einfacher störungstheoretischer Überlegungen zur π -Elektronenstruktur die experimentelle Aufspaltung zwischen π_6 und π_3 als Maß für die Verdrehung der Ringebenen herangezogen

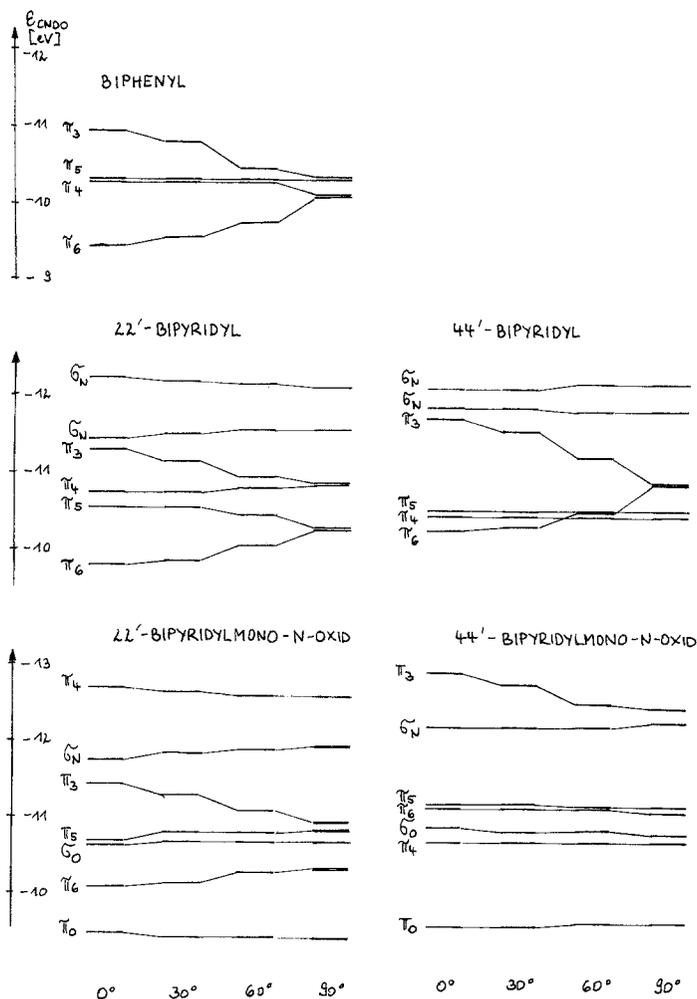


Abb. 1. Abhängigkeit der Orbitalenergien vom Torsionswinkel. Den gleichen Gang zeigen NDDO-Rechnungen. (Wir danken den Autoren³ für die freundliche Überlassung der Ausdrücke zur Auswertung)

haben. Weiterhin folgt, daß die Sequenz der Eigenwerte über einen großen Winkelbereich erhalten bleibt. Analog verhält es sich bei den Mono-N-oxiden der Bipyridyle. Auf Grund dieser Ergebnisse kann eine qualitative Interpretation der UPS aus den Rechnungen mit planarer Konformation erfolgen. Um eine dem Experiment entsprechende Orbitalsequenz zu erreichen, wurden die in^{6,7} vorgestellten Korrektur-

Tabelle 1. Experimentelle (E_i) und berechnete (ϵ_i) Ionisierungsenergien sowie berechnete Torsionswinkel aus der Aufspaltung $\Delta E(\pi_3-\pi_6)$

E_i/eV	$2,2'$ -BIPY $-\epsilon_i/\text{eV}$	$4,4'$ -BIPY E_i/eV	$4,4'$ -BIPY $-\epsilon_i/\text{eV}$	$2,2'$ -BIPYO E_i/eV	$2,2'$ -BIPYO $-\epsilon_i/\text{eV}$	$4,4'$ -BIPYO E_i/eV	$4,4'$ -BIPYO $-\epsilon_i/\text{eV}$
8,60	9,10 π_6 (b_g)	9,43	9,50 σ_N (a_g)	8,07	8,46 π_0	8,22	8,53 π_0
9,15	9,14 σ_N (a_g)		9,54 π_6 (b_{1g})	9,00 } ^a	9,07 σ_0	9,15 } ^a	9,24 σ_0
9,83	9,78 σ_N (b_u)	9,70	9,69 σ_N (b_{2u})	9,15		9,30	
	9,83 π_5 (a_u)		9,73 π_4 (b_{3g})	9,50	9,41 σ_N	9,63	9,76 σ_N
10,23	9,99 π_4 (b_g)	9,95	9,75 π_5 (a_u)		9,41 π_6 (b_g)		9,96 π_4 (a_2)
10,48	10,49 π_3 (a_u)	11,13	10,88 π_3 (b_{3u})	10,16	9,95 π_5 (a_u)	10,20	10,37 π_6 (b_1)
				10,60	10,63 π_3 (a_u)		10,40 π_5 (a_2)
				11,40	11,80 π_4 (b_g)		11,98 π_3 (b_1)
$\Delta E(\pi_3-\pi_6)$ 1,88	Torsionsw. $\simeq 14^\circ$	$\Delta E(\pi_3-\pi_6)$ 1,63	Torsionsw. $\simeq 35^\circ$	$\Delta E(\pi_3-\pi_6)$ 1,10	Torsionsw. $\simeq 60^\circ$	$\Delta E(\pi_3-\pi_6)$ 1,63 ^b	Torsionsw. $\simeq 35^\circ$

^a Aufgelöste Schwingungsfineinstruktur.
^b Geschätzter Wert, vgl. Text.

faktoren (KK) verwendet. Diese wurden durch die Einbeziehung von Rechnungen am Pyridin-N-oxid modifiziert*.

Damit ergeben sich für die lone pairs am Stickstoff, σ_N , und am Sauerstoff, σ_O bzw. π_O , neue Korrekturfaktoren: $\sigma_N = 0,80$; $\sigma_O = 0,85$ und $\pi_O = 0,89$. Mit den KK-Werten wurden alle berechneten Eigenwerte korrigiert und den experimentellen Ionisierungsenergien gegenübergestellt (Tabelle 1).

Bipyridyle (BIPY)

Die He I Spektren von 2,2'- und 4,4'-BIPY sind in Abb. 2 ersichtlich. Für das erstere ergibt sich folgende Zuordnung: Im Bereich von 8 bis 11,5 eV sind vier Peaks mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2 zu erkennen. Nach der Rechnung ist der bei 8,60 eV dem ersten π -Zustand mit b_g -Symmetrie und der bei 9,15 eV einem lone pair-Zustand des Stickstoffes $\sigma_N(a_g)$ zuzuordnen. Für die folgenden zwei Peaks berechnen wir das zweite $\sigma_N(b_u)$ und einen π -Zustand (a_u), sowie die zwei π -Zustände b_g und a_u . Die von Maier und Turner vorgeschlagene Zuordnung wird somit bestätigt. Das Spektrum von 4,4'-BIPY zeigt überlappende Bandensysteme mit dem Schwerpunkt bei 9,70 eV und einen weiteren Peak bei 11,13 eV. Nach unserer Rechnung entsprechen den ersten Systemen 5 Zustände mit der Reihenfolge $\sigma_N(a_g) < \pi(b_{1g}) < \sigma_N(b_{2u}) < \pi(b_{2g}) < \pi(a_u)$. Der einzelne Peak bei 11,13 eV ist einem π -Zustand mit b_{3u} -Symmetrie zuzuordnen.

Bipyridylmono-N-oxide (BIPYO)

Die He I Spektren der Mono-N-oxide der Bipyridyle sind ebenfalls in Abb. 2 gegeben. Für 2,2'-BIPYO ergibt sich im betrachteten Bereich bis ungefähr 12 eV folgende Zuordnung, wobei zur besseren Charakterisierung der Orbitale für 2,2'-BIPYO C_{2h} -Symmetrie angenommen wurde: Dem ersten Bandensystem bei 8,07 eV entspricht ein lone pair-Zustand des Sauerstoffs π_O , den wir bei 8,46 eV berechnet haben. Dieses Bandensystem zeigt eine Schwingungsfeinstruktur mit einer Aufspaltung von 480 cm^{-1} . Das nachfolgende Bandensystem zeigt ebenfalls Schwingungsfeinstruktur mit einer Aufspaltung von 1250 cm^{-1} , was einer NO-Valenzschwingung entspricht²⁰. In Übereinstimmung mit diesem experimentellen Befund wird bei 9,07 eV ein lone pair-Zustand des Sauerstoffs, σ_O , berechnet. Nach der Rechnung stecken noch zwei weitere Zustände unter diesem Bandensystem: das lone pair des

* Eine neuere Arbeit von *Utsunomiya et al.*¹⁸ am Pyridin bestätigt die von *Heilbronner et al.*¹⁹ vorgeschlagene Reihenfolge der ersten drei Ionisierungsenergien $7a_1(\sigma_N)$, $1a_2(\pi)$, $2b_1(\pi)$; Rechnungen zur Interpretation von UPS des Pyridin-N-oxides siehe^{7,8}.

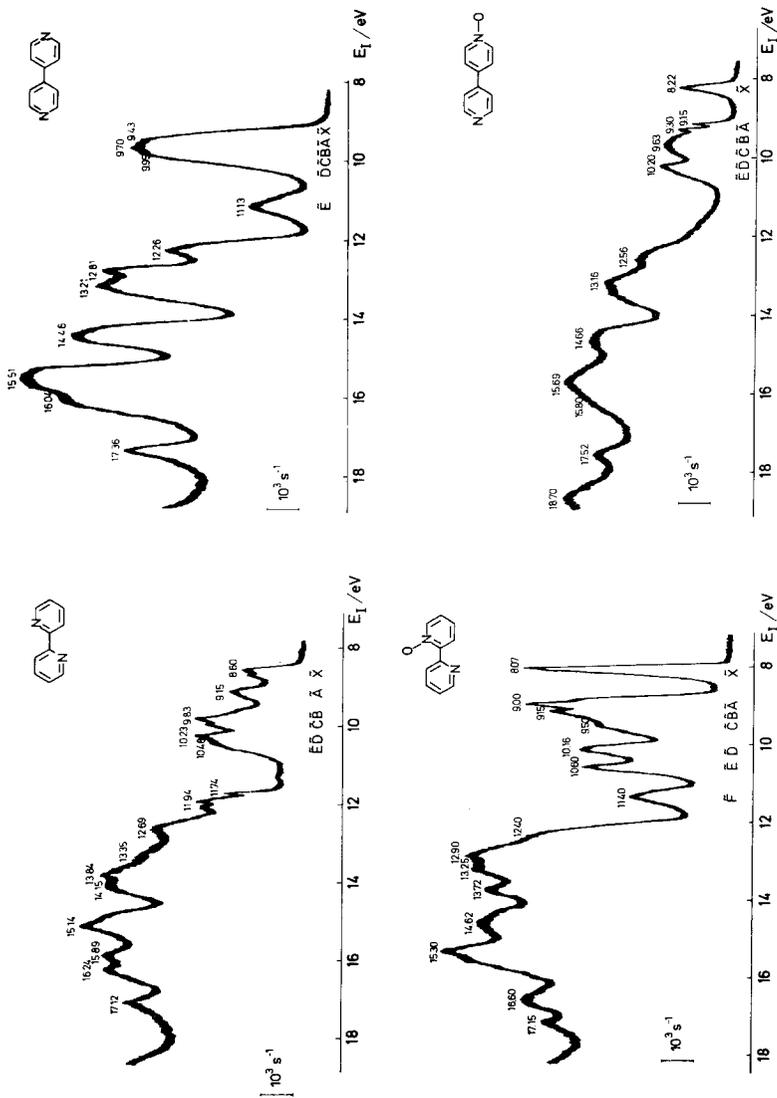


Abb. 2. He I Photoelektronenspektren

Stickstoffes, σ_N , und ein π -Zustand mit b_g -Symmetrie. Die folgenden 3 Systeme bei 10,16, 10,60 und 11,40 eV werden in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisierungsenergien als π -Zustände (a_u , a_u und b_g) berechnet. Im Spektrum von 4,4'-BIPYO erkennt man ein einzelnes System bei 8,22 eV und einige überlappende Systeme zwischen 9 und 11 eV. Aus der Rechnung folgt als Zuordnung für das erste System ein π_O -Zustand. Das folgende Bandensystem besitzt wieder eine aufgelöste Schwingungsfineinstruktur mit einer Aufspaltung

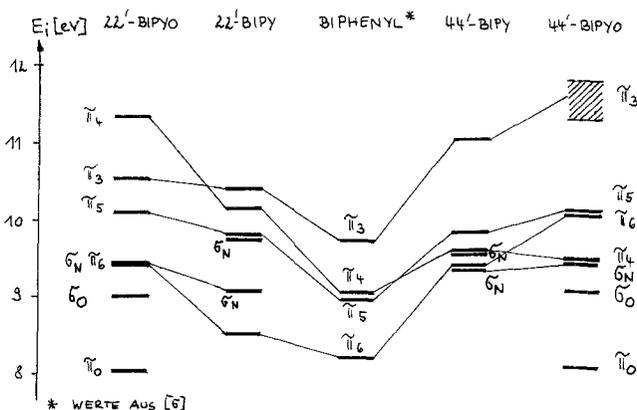


Abb. 3. Korrelationsdiagramm zur Zuordnung der gemessenen Ionisierungsenergien $E_i < 12$ eV

von 1250 cm^{-1} . Nach der Rechnung ist dieser Zustand als σ_O zuzuordnen. Für den experimentellen Peak bei 9,63 eV berechnen wir zwei Ionisierungsenergien: den σ_N -Zustand und einen π -Zustand mit a_2 -Symmetrie. Für den letzten Peak im Bereich bis ungefähr 11 eV finden wir die beiden π -Zustände b_1 und a_2 . Ein weiterer Peak ist im Spektrum bis etwa 12,5 eV nicht zu erkennen. Die Rechnung läßt um 12 eV noch einen π -Zustand der Symmetrierasse b_1 erwarten. Möglicherweise ist im Bereich von 11,5 bis 12 eV noch ein Bandensystem enthalten, das aber im Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden kann. Eine Korrelation der experimentellen Ionisierungsenergien von Biphenyl, 2,2'-BIPY, 4,4'-BIPY, 2,2'-BIPYO und 4,4'-BIPYO bis ca. 12 eV ist in Abb. 3 dargestellt.

Zur Konformation der untersuchten Verbindungen

Die Abb. 4 zeigt die von Maier und Turner aus experimentellen Daten aufgestellte Korrelation zwischen ΔE ($\pi_3 - \pi_6$) sowie die aus den

Rechnungen folgende Abhängigkeit der Eigenwertdifferenz $\Delta \varepsilon$ ($\pi_6 - \pi_3$) mit dem Kosinus des Torsionswinkels θ . Die berechnete Aufspaltung ist geringer als die aus den experimentellen Werten, zeigt aber für Biphenyl und 4,4'-BIPY für θ von 0° bis 60° den gleichen Anstieg. Für die beiden BIPYO wird etwas geringere Abhängigkeit der Aufspaltung mit dem Torsionswinkel berechnet. Innerhalb der exp. Fehlergrenze

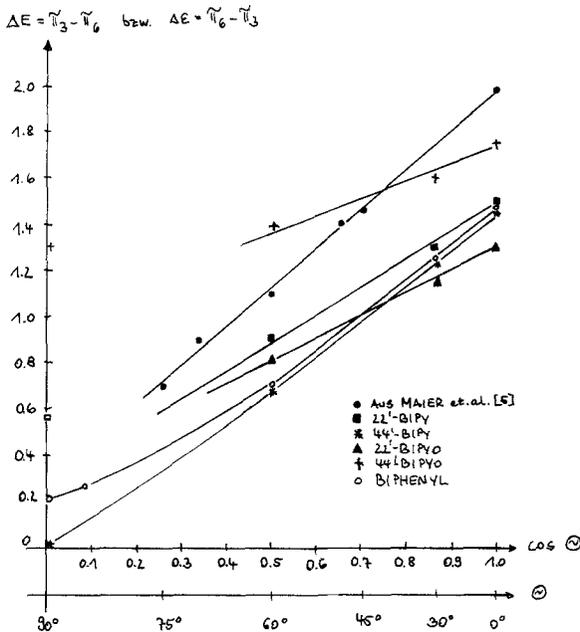


Abb. 4. Berechnete Aufspaltung $\Delta \varepsilon$ in Abhängigkeit vom Torsionswinkel im Vergleich zur experimentell justierten Relation⁵

und dem Näherungscharakter der verwendeten MO-Methode scheint es aber gerechtfertigt, die experimentell justierte Relation auch für eine Abschätzung der Torsionswinkel an BIPY und BIPYO heranzuziehen.

Die experimentell gefundene Aufspaltung von 1,88 eV für 2,2'-BIPY läßt einen Winkel von etwa 14° erwarten. Für 4,4'-BIPY entnehmen wir entsprechend unserer Zuordnung eine Aufspaltung von 1,6 eV. Dieser Wert entspricht einem θ von etwa 35° , was mit den in der Literatur² angegebenen Werten übereinstimmt.

Auf gleiche Weise wurde für 2,2'-BIPYO ein Torsionswinkel von 60° bestimmt. Die Größe dieses Wertes scheint unter Berücksichtigung der sterischen Hinderung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff berechtigt.

Für 4,4'-BIPYO war eine solche Korrelation nicht möglich, weil der entsprechende π -Zustand nicht bestimmbar ist. Unter Annahme des gleichen Winkels wie für 4,4'-BIPY müßte dieser Zustand unter der Schulter bei ungefähr 11,8 eV zu suchen sein. Der von uns berechnete π -Zustand (b_1) bei 11,98 eV unterstützt diese Betrachtungen.

Abschließend sei nochmals auf Tabelle 1 verwiesen, wo alle diskutierten Ergebnisse zusammengefaßt sind. Die Resultate zeigen, daß eine Zuordnung im Einteilchenbild (nach *Koopmans'* Theorem) bis etwa 12 eV gerechtfertigt ist.

Literatur

- 1 23. Mitt.: *Remane, H., Kluge, G., Scholz, M.*, Z. phys. Chem. (Leipzig), im Druck.
- 2 *Almendingen, A., Bastiansen, O.*, K. Nor. Vidensk. Selsk. Skr. **4** (1958); *Emsley, J. W., Stephenson, S. D., Lindon, J. C., Lunazzi, L., Pulga, S.*, J. Chem. Soc. Perkin II **1975**, 1541.
- 3 *Benedix, R., Birner, P., Birnstock, F., Hennig, H., Hoffmann, H.-J.*, J. Mol. Struct. **51**, 99 (1979).
- 4 *Borgen, O., Mestvedt, B., Skauvik, I.*, Acta Chem. Scand. **A 30**, 43 (1976).
- 5 *Maier, J. P., Turner, D. W.*, Faraday Disc. Chem. Soc. **54**, 149 (1972).
- 6 *Scholz, M., Götze, R.*, Mh. Chem. **111**, 15 (1980).
- 7 *Scholz, M., Götze, R., Kluge, G., Klasinc, L., Novak, I.*, Z. phys. Chem. (Leipzig), im Druck.
- 8 *Klasinc, L., Kluge, G., Novak, I., Scholz, M.*, Z. Naturforsch. **35 a**, 640 (1980).
- 9 *Niessen, W. v., Kraemer, W. P., Diercksen, G. H. F.*, Chem. Phys. **41**, 113 (1979).
- 10 *Cederbaum, L. S., Schirmer, J., Domcke, W., Niessen, W. v.*, Int. J. Quantum Chem. **14**, 593 (1978).
- 11 *Kluge, G., Scholz, M.*, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig Math.-Naturwiss. R. **28**, 573 (1979).
- 12 *Klasinc, L., Novak, I., Scholz, M., Kluge, G.*, Croat. Chem. Acta **51**, 43 (1978).
- 13 *Murase, I.*, Nippon Kagaku Zasshi **77**, 682 (1956).
- 14 *Fielden, R., Summers, L.*, J. Heterocyclic Chem. **11**, 299 (1974).
- 15 *Ziegler, M., Köhler, H.-J., Scholz, M.*, Z. Chem. **15**, 109 (1975).
- 16 *Merritt, L. L., Schroeder, E. D.*, Acta Cryst. **9**, 801 (1956).
- 17 *Bak, B., Hansen-Nygaard, L., Rastrup-Andersen, J.*, J. Mol. Spectrosc. **2**, 361 (1958).
- 18 *Utsunomiya, C., Kobayashi, T., Nagakura, S.*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 3482 (1978).
- 19 *Batich, C., Heilbronner, E., Hornung, V., Ashe, A. J. III, Clark, D. T., Coble, U. T., Kilcast, D., Scanlan, I.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 928 (1973).
- 20 *Dega-Szafran, Z.*, Roczn. Chem. **44**, 2371 (1970).