

Photoelektronenspektroskopische Bestimmung von Substituenten-Effekten

I. Substituierte Butadiene

Reiner Sustmann und Reinhard Schubert

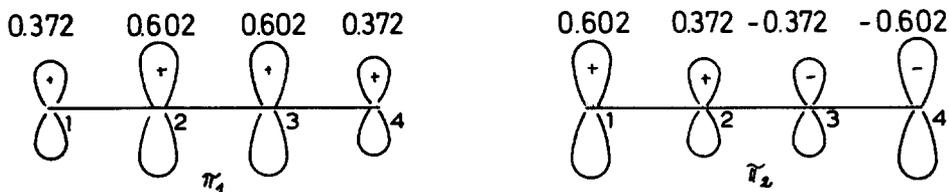
Organisch Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Deutschland

(Received in Germany 24 May 1972; received in UK for publication 26 May 1972)

Im Rahmen eines kürzlich entwickelten Reaktivitätsmodelles für Cycloaditionen <sup>1,2</sup> wird der Einfluß von Substituenten auf die <sup>4</sup> energetische Lage des höchsten besetzten  $\pi$ -Orbitals von Olefinen benötigt. Um eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten von Diels-Alder Additionen <sup>3</sup> mit HOMO (highest occupied molecular orbital) - LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) Abständen durchführen zu können, wurden die Photoelektronen-(PE)-Spektren substituierter Butadiene aufgenommen <sup>4</sup>. Zur Bestimmung des Substituenteneinflusses gehen wir vom PE-Spektrum des Butadiens (Tab.1) aus. Während die Zuordnung des 1. Ionisationspotentials des Butadiens zum obersten besetzten  $\pi$ -Molekülorbital (MO) eindeutig ist, herrscht über die weitere Reihenfolge der Orbitale noch Uneinigkeit. Untersuchungen mit Hilfe des "perfluoro Effektes" <sup>5</sup> führen zu keinem eindeutigen Ergebnis. Ab initio Rechnungen <sup>6</sup> legen für die ersten drei Orbitale eine Reihenfolge  $\pi, \pi, \sigma$  nahe, während semiempirische Rechnungen <sup>7</sup> die Sequenz  $\pi, \sigma, \pi$  andeuten.

Methylsubstituierte Butadiene

Die Einführung von Methylgruppen in das konjugierte  $\pi$ -System bewirkt bezogen auf Butadien eine Verschiebung der Ionisationspotentiale zu kleineren Werten (Tab.1). Hieran macht sich der elektronenliefernde Charakter der Methylgruppe bemerkbar. Der Betrag der Eigenvektoren der besetzten  $\pi$ -MO's des Butadiens (Abb.1) läßt auf Grund von Störungsrechnung 1. Ordnung <sup>8</sup> erwarten, daß Substituenten in 1- und 4-Stellung den gleichen Einfluß auf die Energie des einen  $\pi$ -MO's ausüben wie dieselben Substituenten in 2- und 3-Stellung auf die Lage des anderen  $\pi$ -MO's. Sollte sich diese Voraussage für zwei der

Abb.1: Eigenvektoren der besetzten  $\pi$ -Orbitale des Butadiens

drei ersten Banden der PE-Spektren substituierter Butadiene bestätigen, könnte dies als Hinweis für die Orbitalreihenfolge im Butadien dienen.

Tabelle 1: Photoelektronenspektroskopisch bestimmte Ionisationspotentiale (I) substituierter Butadiene (eV)

	1.I		3.I	
	a <sup>a)</sup>	v <sup>b)</sup>	v <sup>b)</sup>	v <sup>b)</sup>
Butadien <sup>c)</sup>	9.07	9.07	11.5	12.2
trans-1-Methylbutadien <sup>d)</sup>	8.58	8.78	11.2	12.1
2-Methylbutadien	8.86 <sup>e)</sup>	9.04	11.0	11.8
2.3-Dimethylbutadien	8.76 <sup>e)</sup>	8.76	10.3	11.5
trans-trans-1.4-Dimethylbutadien	8.19 <sup>f)</sup>	8.39	10.8	11.8(S) <sup>g)</sup>
trans-1-Phenylbutadien	7.95	8.16	9.27	9.8
2-Phenylbutadien	8.57	8.77	9.3	11.2(S) <sup>g)</sup>
trans-1-Methoxybutadien	8.03	8.21	10.7	12.2
2-Methoxybutadien	8.43	8.62	10.1	12.2

a) a=adiabatisch; b) v=vertikal; c) Lit.5; d) PE-Spektrum niedriger Auflösung bei M. J. S. Dewar und S. D. Worley, J.Chem.Phys.49,2454(1968); e) UV-spektroskopisch von W. C. Price und A. D. Walsh, Proc.Roy.Soc. (London) A174,220(1940) ebenfalls bestimmt; f) S. D. Worley, Chem.Rev.71,295(1971); g) S=Schulter;

Die Verschiebung des 1. vertikalen Ionisationspotentials um 0.29 eV durch eine Methylgruppe in 1-Stellung (Tab.2) ist vergleichbar mit der Verlagerung der dritten Bande um 0.4 eV durch eine Methylgruppe in 2-Stellung. Umgekehrt gilt, daß eine Methylgruppe in 2-Stellung auf das erste Ionisationspotential

Tabelle 2: Relative Verschiebungen des 1. - 3. Ionisationspotentials (I) methylsubstituierter Butadiene bezogen auf Butadien (eV)

	1.I	2.I	3.I
trans-1-Methylbutadien	0.29	0.3	0.1
2-Methylbutadien	0.03	0.5	0.4
2.3-Dimethylbutadien	0.31	1.2	0.7
trans-trans-1.4-Dimethylbutadien .	0.68	0.7	0.4

fast den gleichen Einfluß ausübt wie derselbe Substituent in 1-Stellung auf die dritte Bande. Auch die mehrfach substituierten Butadiene ordnen sich hier ein. Zwei Methylgruppen in 2.3-Stellung verschieben das erste Ionisationspotential um 0.31 eV und das dritte um 0.70 eV. Umgekehrtes gilt für zwei Methylgruppen in 1- und 4-Stellung. Da die gleiche Analyse unter Zugrundelegung des 2. Ionisationspotentials als unteres besetztes  $\pi$ -MO des Butadiens die Voraussagen nicht erfüllt, sollte die Orbitalreihenfolge im Butadien hiernach  $\pi, \delta, \pi^*$  sein.

#### Phenylsubstituierte Butadiene

Die Herkunft der ersten Banden in den PE-Spektren von trans-1-Phenylbutadien und 2-Phenylbutadien läßt sich mit Hilfe von HMO-Orbitaldiagrammen und den zugehörigen Eigenvektoren deuten. Es zeigt sich <sup>9</sup>, daß für beide Verbindungen das oberste besetzte  $\pi$ -MO weitgehend dem obersten besetzten MO des ungestörten Butadiens entspricht. Deutlich erkennbar im Bereich unterhalb 12 eV sind für 1-Phenylbutadien zwei weitere Banden, für 2-Phenylbutadien noch eine Bande, allerdings von doppelter Intensität. Die HMO-Rechnung <sup>9</sup> zeigt, daß es sich um die Ionisationspotentiale der aus den entarteten MO's mit  $E_{1g}$ -Symmetrie hervorgegangenen Orbitale des Phenylkerns handelt. Während für 1-Phenylbutadien die Entartung aufgehoben wird, ein Ionisationspotential wird auf 9.80 eV abgesenkt, das andere bleibt mit 9.27 eV fast dem der entsprechenden Bande im Benzolspektrum (9.25 eV) gleich. Für 2-Phenylbutadien bleibt die Entartung und die Lage (9.30 eV) in Übereinstimmung mit der Rech-

nung und der experimentell beobachteten Intensität erhalten.

#### Methoxysubstituierte Butadiene

Ähnliche Ergebnisse folgen aus den PE-Spektren von trans-1-Methoxybutadien<sup>10</sup> und 2-Methoxybutadien. Die Methoxygruppe als +M und -I Substituent übt eine nach niedrigeren Ionisationspotentialen verschiebende Wirkung aus. Die erste Bande in beiden Spektren weist eine Schwingungsfeinstruktur ( $\nu \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die zweite Bande zeigt in beiden Fällen keine reproduzierbare Feinstruktur und dürfte die Ionisation eines Elektrons aus einem stärker am Sauerstoff lokalisierten und nichtbindenden Orbital wiedergeben.

#### Literatur

- 1) R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1971, 2517
- 2) R. Sustmann, *ibid.* 1971, 2521
- 3) J. Sauer, Angew.Chem. 67,76(1967)
- 4) Die Photoelektronenspektren wurden am Perkin-Elmer PS 16 registriert.
- 5) C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und M. Basch, J.Amer.Chem.Soc. 94,1451(1972); C. R. Brundle und M. B. Robin, *ibid.* 92,5550(1970)
- 6) R. J. Buenker und J. L. Whitten, J.Chem.Phys. 49,5381(1968)
- 7) N. C. Baird und M. J. S. Dewar, Theor.chim.acta 9,1(1967)
- 8) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 9) A. Streiwieser und J. I. Braumann, "Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations", Vol.I. Pergamon Press, Oxford 1965
- 10) Das trans 1-Methoxybutadien enthielt  $\sim 10$  % cis 1-Methoxybutadien