

Photoelektronenspektroskopische Bestimmung von Substituenten-Effekten

II. α, β -ungesättigte Carbonester

Reiner Sustmann und Heinrich Trill

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Deutschland

(Received in Germany 11 September 1972; received in UK for publication 14 September 1972)

Die Photoelektronen-(PE)-spektren ¹⁾ α, β -ungesättigter Carbonester werden interpretiert, um die Lage des obersten besetzten π -Molekülorbitals (MO) festzulegen. Hierbei erweist sich der Vergleich mit Spektren der entsprechenden hydrierten Carbonester als wertvolle Hilfe. Diesen gesättigten Verbindungen (Tab.1) ist eine Doppelbande im Bereich von 9.8-11.5 eV gemeinsam. Die bei niedrigerem Potential liegende Teilbande besitzt ungefähr die halbe Intensität der folgenden. Diese Signale ohne Feinstruktur, - beide sind für sich symmetrisch -, dürften Elektronen aus nichtbindenden Orbitalen der Sauerstoffatome des Alkoxy-carbonylrestes zukommen.

Das Ionisationspotential des obersten besetzten π -MO's des Methacrylsäuremethylesters ergibt sich aus dem Vergleich mit dem PE-Spektrum von Isobuttersäureäthylester, der hydrierten Verbindung mit dem gleichen Kohlenstoffskelett. Im Spektrum des ungesättigten Esters tritt die Doppelbande mit Maxima bei 10.28 eV und 11.06 eV nicht im Intensitätsverhältnis 1:2 auf wie in der hydrierten Verbindung, sondern beide Banden haben etwa gleiche Intensität. Außerdem läßt das erste Signal eine reproduzierbare Feinstruktur mit Maxima bei 10.11, 10.28 und 10.43 eV erkennen, entsprechend einer Schwingungsfrequenz von $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ im Molekülkation. Die Differenz von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ zur Frequenz der $\text{C}=\text{C}$ - Schwingung des neutralen Methacrylsäuremethylesters ²⁾ zeigt Ionisation aus dem bindenden $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ - MO an. Das vertikale Ionisationspotential des π -MO's wird gemäß der Feinstruktur der ersten Bande zu 11.28 eV ermittelt. Im PE-Spektrum des Crotonsäureäthylesters überlagert sich das Ionisationspotential des obersten besetzten π -MO's ebenfalls der Esterdoppelbande, wie der Vergleich mit dem PE-Spektrum des

Buttersäureäthylesters und die Feinstrukturlinien bei 9.96, 10.11 und 10.24 eV, entsprechend einer Schwingungsfrequenz von 1130 cm^{-1} , zeigen. Die Feinstrukturlinien der ersten Teilbande erfahren durch Überlagerung mit der symmetrischen Esterteilbande eine Intensitätsänderung. Aus diesem Grunde ordnen wir dem Signal bei 10.11 eV und nicht der mit geringfügig höherer Intensität auftretenden Linie bei 10.24 eV das vertikale Ionisationspotential des MO's zu, das weitgehend die Kohlenstoff-Kohlenstoff- π -Bindung beschreibt. Auch im PE-Spektrum des Acrylsäuremethylesters überlagern sich Esterdoppelbande und das Signal des obersten besetzten π -MO's, dessen vertikales Ionisationspotential sich zu 10.72 eV ergibt.

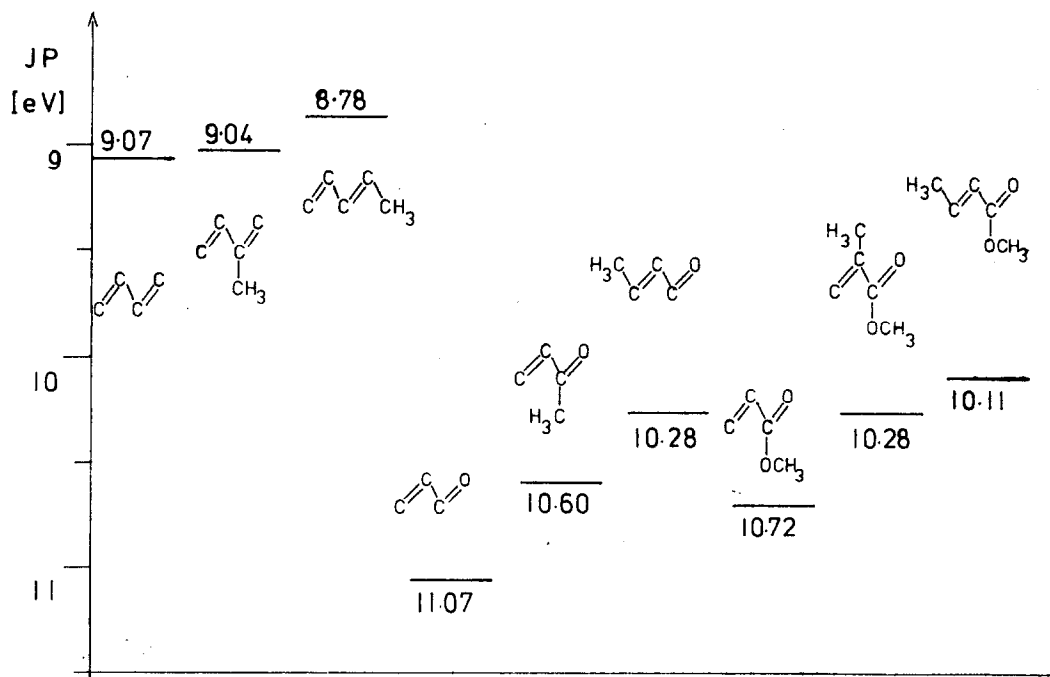
Tab. 1: Vertikale Ionisationspotentiale (I) α,β -ungesättigter Carbonester, sowie einiger hydrierter Vergleichsverbindungen.

Verbindung	1.I	2.I	3.I	4.I	5.I
Acrylsäuremethylester	10.72	11.12	12.8	13.4	13.9
Methacrylsäuremethylester	10.28	11.05	12.6	13.5	14.6
trans-Crotonsäureäthylester	10.11	10.71	12.6	14.4	----
Maleinsäuredimethylester	10.47	11.0	12.7	13.8	16.1
Fumarsäurediäthylester	10.70	11.23	12.9	14.0	----
Acetylendicarbonsäuredimethylester	10.9	11.5	13.2	14.3	15.1
Essigsäuremethylester	10.59	11.21	12.9	14.7	16.4
Isobuttersäuremethylester	10.30	11.07	12.3	13.2	16.1
Buttersäureäthylester	10.22	10.85	12.3	14.0	15

Die Zuordnung der obersten besetzten π -MO's für diese drei Ester wird weiter gestützt durch den Vergleich mit den Spektren substituierter

Butadiene³⁾ und denen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen⁴⁾ (Abb.1). Auffallend ist das starke Absinken des π -MO's durch Einführen des elektronegativen Sauerstoffatoms. Obwohl das gleiche Konjugationssystem wie im Butadien vorliegt - hiernach wäre für die ungesättigten Ester ein kleineres Ionisationspotential als das des Äthylens π -MO's zu erwarten - liegen die beobachteten Werte im Bereich des Äthylens oder darunter. Der induktive Effekt des Sauerstoffatoms überwiegt bei weitem den mesomeren Effekt und bedingt den elektronenziehenden Charakter der Carbonestergruppe. Die Anhebung der Ionisationspotentiale der ungesättigten Ester gegenüber denen der Carbonylverbindungen folgt zwanglos aus der Einführung einer elektronenliefernden Methoxygruppe in das konjugierte π -System der Carbonylverbindungen³⁾.

Abb. 1: Vergleich der Ionisationspotentiale der obersten besetzten π -MO's einiger Diene mit denen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und Carbonestern.



Ein weiteres Absinken des Ionisationspotentials des höchsten besetzten π -Niveaus ist zu erwarten beim Übergang von α,β -ungesättigten Monocarbonensäureestern zu den Dicarbonsäureestern. Im Maleinsäuredimethylester und Fumarsäurediäthylester treten die ersten beiden Ionisationspotentiale bei 10.47 eV und 11.0 eV bzw. bei 10.70 eV und 11.23 eV auf. Während in den Spektren der Monocarbonester die gegenüber den gesättigten Verbindungen erhöhte Intensität der ersten Bande verbunden mit der auftretenden Feinstruktur die Lage des obersten besetzten π -Niveaus sofort sichtbar machte, besitzt diese Bande bei den Diestern keine erhöhte Intensität. Aus der Tatsache, daß das dritte Ionisationspotential erst bei 12.7 eV bzw. 12.9 eV auftritt, muß man schließen, daß sich die zweite Esterbande mit der des obersten besetzten π -MO's überlagert. Für diese Interpretation spricht auch der Vergleich mit den PE-Spektren von Maleinsäuredinitril und Fumarsäuredinitril, in denen das Ionisationspotential des ersten π -MO's zu 11.15 eV ermittelt wurde⁵⁾. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Acetylendicarbonsäuredimethylester. Auch hier muß das erste π -Niveau mit der zweiten Esterbande bei 11.5 eV zusammenfallen, da das nächste Ionisationspotential erst bei 13.2 eV beobachtet wird.

Herrn Dr. P. Rademacher danken wir für die Anleitung zur Aufnahme der PE-Spektren, Herrn Professor Dr. M. Klessinger für die Erlaubnis die Daten der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen aus der Diplomarbeit von Herrn Dipl.-Chem. E. Gunkel zu zitieren.

Literatur

1. Die Spektren wurden mit dem Gerät PS 16 von Perkin Elmer aufgenommen.
2. L.J. Bellamy, Ultra-Rot-Spektrum und chemische Konstitution, 1966 Darmstadt, Verlag D. Steinkopf
3. R. Sustmann und R. Schubert, Tetrahedron Letters, 1972, 2739
4. E. Gunkel, Diplomarbeit Universität Münster 1972
5. H. Bock und H. Stafast, Chem. Ber. 105, 1158(1972)