

ZUR n- π -WECHSELWIRKUNG IM BENZALANILIN

H. GOETZ,* F. MARSCHNER und H. JUDS

Inst. für Organ. Chem., Lehrgebiet für Theor. Organ. Chem., der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 27 July 1973; Received in the UK for publication 6 December 1973)

Abstract—By a simple HMO model which takes into account first order perturbation and includes n- π interaction the π -band positions in the PE spectrum of N-benzylideneaniline are shown to correlate to the calculated orbital energies. The question, if it is possible to apply Koopmans theorem on the assignment problem of the π -bands is discussed in detail in this special case.

Die Zuordnung von vertikalen Ionisationspotentialen $I_{v,j}$ in den PE-Spektren (Photoelektronen-Spektren) zu den Eigenwerten $\epsilon_j(\psi_j)$ wurde speziell bei durch Substitution nur schwach gestörten π -Systemen mit einer σ/π -Trennung mehrfach mit störungstheoretischen Ansätzen 1. Ordnung durchgeführt.¹⁻⁴ Im ähnlichen Rahmen lieferte an benzenoiden und anderen isokonjugierten Kohlenwasserstoffen das Modell einer partiellen Bindungslokalisierung^{5,6} besonders erfolgreiche Ergebnisse. Kürzlich wurde von Heilbronner⁷ darauf hingewiesen, dass bei dem erstgenannten Vorgehen das Koopmans Theorem,⁸ das die Hartree-Fock-SCF-Orbitalenergien ϵ_j^{SCF} mit den negativen $I_{v,j}$ -Werten gleichsetzt, in der Weise verallgemeinert wird, dass hinsichtlich einer Bezugsverbindung M die Anwendbarkeit von

$$\delta\epsilon_j = -\delta I_{v,j} \quad (1)$$

vorausgesetzt wird. (1) versagt aber z.B. bei 6-Alkyl-substituierten Fulvenen⁷ infolge von Relaxationsprozessen in M^+ . Wir wollten in diesem Zusammenhang prüfen, ob mit einem einfachen störungstheoretischen Modell der Übergang von einem isokonjugierten π -System zu einem heterokonjugierten gleicher Zentrenzahl durch (1) wenigstens in Einzelfall beschrieben werden kann. Als Beispiel wählten wir das PE-spektroskopisch noch nicht untersuchte System trans-Stilben (1) und Benzalanilin (2), weil bei 2 nur ein sp^2 -hybridisiertes C-Zentrum durch ein entsprechendes N-Zentrum ersetzt ist, die Störung daher noch gering sein könnte.

A. MODELLKONZEPTION

Für ein möglichst einfaches Modell machen wir bei 1 mit angenommener D_{2h} -Symmetrie analog Heilbronner⁵ den Ansatz, dass sich Ionisationspotentiale $I_{v,j}^0$ mit HMO-Orbitalenergien ϵ_j nach

$$I_{v,j}^0 = -\epsilon_j = -(\alpha + \beta x_j) \quad (2)$$

korrelieren lassen. Die nach (2) berechneten $I_{v,j}^0$ -

Werte werden sich von den experimentellen $I_{v,j}$ -Werten jeweils um eine Grösse Δ unterscheiden. Es ist durch Regressions- und Varianz-Analyse zu prüfen, ob nach (2) eine Parametrisierung möglich ist, die Δ hinreichend klein werden lässt.

Gemäss dem UV-Spektrum⁹ und nach den Befunden einer Röntgenstrukturanalyse¹⁰ tritt bei 2 eine Verdrillung der N-C-Bindung (Zentren s und t) auf. Der χ - ϑ wird sich zwar unter den Messbedingungen der PE-Spektroskopie nicht numerisch mit dem Kristallbefund decken, ist aber prinzipiell als zusätzliche Störung zu berücksichtigen.¹¹ Bei der störungstheoretischen Auflistung ergibt sich dann mit den nach (2) berechneten ϵ_j -Werten, dem Coulomb-Parameter $h_N = 0.5$ ¹² und den Resonanz-Parametern $k_{rt} = k_{tr} = 1.0$ ¹² die Beziehung:

$$\epsilon'_j = \epsilon_j + c_{jt}^2 h_N \beta + 2c_{jt} c_{rt} (\cos \vartheta - 1) \beta. \quad (3)$$

Sie beinhaltet die Störungen 1. Ordnung.

Wegen der Bindungsverdrillung bei 2 kann aber das für $\vartheta = 0^\circ$ am N-atom "lokalisiert" gedachte n-Orbital φ_n (sp^2 -hybridisiert) mit steigendem ϑ eine n- π -Wechselwirkung bewirken, was im Prinzip durch einen zusätzlichen LCMO-Ansatz mit sämtlichen ψ_j zu behandeln wäre. Da aber bei 2 (wie in Abschnitt B diskutiert) "ein" MO $\psi_j = \psi_k$ mit seinem in 1. Ordnung gestörten Eigenwert ϵ'_k energetisch besonders günstig zu $\epsilon_n(\varphi_n)$ liegt, haben wir uns zur Modell-Vereinfachung auf eine Linearkombination von φ_n mit ψ_k beschränkt. Sie führt zu einem Säkular-Problem 2. Ordnung, dessen auf den Schwerpunkt der beiden Energien ϵ_n und ϵ'_k bezogene Lösung¹³ mit $D_{nk} = (\epsilon_n - \epsilon'_k)/2$ die Aufspaltung

$$\epsilon''_{\pm} = [(\epsilon_n + \epsilon'_k)/2] \pm \sqrt{(D_{nk}^2 + \beta_{nk}^2)} \quad (4)$$

ergibt. Mit dem LCAO-Ansatz für ψ_k kann man das Resonanzintegral $\beta_{nk} = \langle \varphi_n | \mathcal{H} | \psi_k \rangle$ (\mathcal{H} : Hückel-Operator) auf

$$\beta_{nk} = 2C_{kt}\beta_{nt} = 2C_{kt}k_{nt}\beta$$

zurückführen. Berücksichtigt man, dass nur der p-

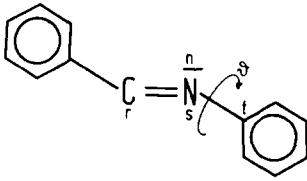


Abb 1. Zentrenbezeichnung der Störungsrechnung bei 2; φ : Verdrillungswinkel der N—C-Bindung; Symmetriegruppe C, für $\vartheta = 0^\circ$.

Anteil des sp^2 -Hybrids φ_n einen Beitrag zur $n-\pi$ Wechselwirkung liefert, lässt sich für den Resonanz-Parameter k_{nt} die Beziehung

$$k_{nt} = S_{CN} \sin \vartheta / (\sqrt{2} S_{CC})$$

herleiten,¹⁴ sodass man mit der Vereinfachung $S_{CN} \approx S_{CC}$ der Überlappungsintegrale

$$\beta_{nk} = \sqrt{2} c_{kt} \beta \sin \vartheta \quad (5)$$

erhält. Mit (4) und (5) ist dann in 2 die Aufspaltung ϵ_n^2 berechenbar. Auch hier ist die Prüfung der Gültigkeit der vereinfachenden Annahmen notwendig.

B. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei 1 sind zur Parametrisierung nach (2) im PE-Spektrum (Abb 2) die Banden a, b, c und d (Werte Tabelle 2) geeignet, wobei nach dem Intensitätsverhältnis a/b die Bande a dem Wert $x_1 = 0.504$ und b dem zweifach entarteten Wert $x_1 = 1.000$ zugeordnet werden darf. Mit der Standard-Technik¹⁵ der kleinsten Fehlerquadrate erhält man so gemäss (2) bezogen auf 90% Vertrauensgrenze die Regressionsgerade:

$$I_{\nu,1}^0 = [(6.557 \pm 0.122) + (2.652 \pm 0.111)x_1] \text{ [eV]} \quad (6)$$

Die Varianz-Analyse (Tabelle 1) zeigt (wenn auch nur vier Werte zur Verfügung standen) einen hinreichend kleinen Wert von $SE(I_{\nu,1}^0)$. Die nach (6) gefundene Korrelation wird zusätzlich durch folgende Vergleiche gestützt: (1) Der $(-\alpha)$ -Wert stimmt sehr gut mit dem Wert (6.553 ± 0.340) [eV] aus Lit.⁶ überein. (2) Der dort⁶ in gleicher Weise berechnete $(-\beta)$ -Wert von (2.734 ± 0.333) [eV] zeigt

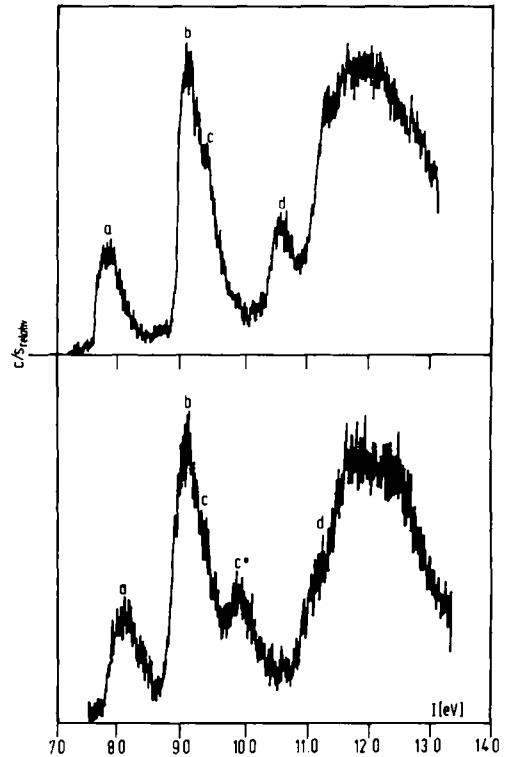


Abb 2. PE-Spektren von 1 (oben) und 2 (unten).

innerhalb der 90% Vertrauensgrenze ebenfalls noch eine gute Übereinstimmung. (3) Aus der hohen Signifikanz des Korrelationskoeffizienten $r = 0.9998$ darf man folgern, dass mit der einfachen HMO-Korrelation (2) bei 1 das Koopmans Theorem⁸ anwendbar ist, Δ also vernachlässigbar klein wird.

Im PE-Spektrum von 2 (Abb 2) tritt beim qualitativen Vergleich zu 1 eine mässige Verschiebung der Banden a und c auf, b bleibt innerhalb der Messgenauigkeit erwartungsgemäss (weil an den Zentren r, s und t hier $c_{j_n} = 0$ ist) lagekonstant (vgl. Tabellen 2 und 3), was bereits als schwaches Indiz für die Anwendbarkeit von Koopmans Theorem⁸ auf 2 gewertet werden kann. Sieht man c^* empirisch als neu auftretende Bande an, so ist d stark nach grösseren I_n-Werten verschoben. Zur Prüfung, ob entweder c^* oder d mit dem Wert ϵ_n des lokalisierten n-Orbitals φ_n zu korrelieren ist, haben wir zunächst

Tabelle 1. Varianz-Analyse zu (6); Werte in [eV]².

Quelle	Summe der Quadrate	Freiheitsgrad	Mittlere Quadrate	F-Quotient
Bedingt	3.64439	1	3.64439	
Um	0.001495	2	0.000748	4874.3
Total	3.64588	3		
Standardabweichung $SE(I_{\nu,1}^0) = 0.02734$ [eV]				

Tabelle 2. Experimentelle $I_{v,j}$ -Werte (als Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen) von 1 und nach (6) berechnete $I''_{v,j}$ -Werte, sowie irreduzible Darstellungen (Sym) der gemäss (2) zu den $I''_{v,j}$ -Werten zugeordneten MO's ψ_j ; (Werte in [eV]).

Bande (Abb 2)	$I_{v,j}$	$I''_{v,j}$	Sym(D _{2h})
a	7.91	7.894	b _{1u}
		9.209	a _u
b	9.19	9.209	b _{2g}
c	9.60	9.619	b _{3g}
d	10.57	10.548	b _{1u}
—	?	12.030	b _{3g}
—	?	12.420	b _{1u}

nur die nach (3) analog (2) berechneten $I''_{v,j}$ -Werte mit den $I_{v,j}$ -Werten verglichen. Wie Abb 3 zeigt, liegt ihre Differenz bei der Bande b(2) erwartungsgemäss innerhalb der Messgenauigkeit und bei den Banden a (2) und c(2) werden diese Werte bei ähnlichem ϑ identisch. Eine auf der Störungstheorie 1. Ordnung basierende Zuordnung dieser drei Banden ist daher empirisch noch möglich. Es bleibt jedoch offen, welche der beiden Banden c* oder d (2) mit dem n-Orbital zu korrelieren ist (Abb 3), was uns das Auftreten einer n- π -Wechselwirkung vermuten lässt.

Bei der Modell-Berechnung dieser n- π -Wechselwirkung nach (4) und (5) treten zwei Schwierigkeiten auf: (1) Der experimentelle $I_{v,j}$ -Wert der Bande d (2) ist (wegen ihrer speziellen Lage, vgl. Abb 2) mit einem Messfehler von ± 0.1 [eV] behaftet. (2) Der Eigenwert ϵ_n des lokalisierten AO's φ_n muss numerisch abgeschätzt werden.

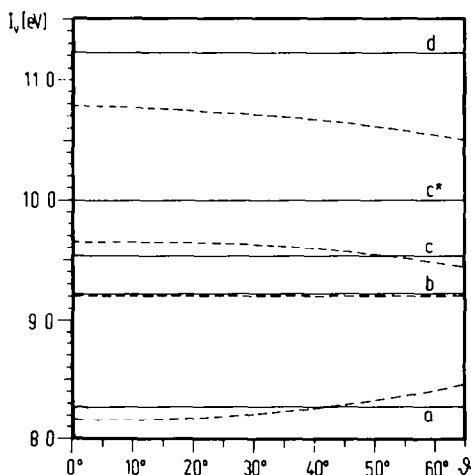


Abb 3. Experimentelle $I_{v,j}$ -Werte [—] von 2 (als Mittelwerte aus 11 Einzelmessungen berechnet) und nach (3) berechnete $I''_{v,j}$ -Werte (in [eV]) [----] als Funktion von ϑ .

Für (2) ist es notwendig, nur solche Verbindungen zu verwenden, in denen im Vergleich zu 2 ähnliche Dreizentrensysteme (r, s und t; vgl. Abb 1) auftreten, die jedoch nicht gegeneinander verdrillt sind. Sehr präzise Untersuchungen wurden hier am Pyrimidin (3) [C_{2v}] und Pyrazin (4) [D_{2h}] durchgeführt.¹⁶ Bei 3 zeigen die $I_{v,j}$ -Werte der n-Orbitale die Aufspaltung $b_2(n_-) = 9.73$ und $a_1(n_+) = 11.23$ [eV]. Für 4 wurde die Zuordnung $a_4(n_+) = 9.63$ und $b_{2u}(n_-) = 11.35$ [eV] gefunden. Durch Mittelwertbildung sollte es dann möglich sein, den Eigenwert ϵ_n eines "wechselwirkungsfreien" AO's φ_n abzuschätzen, der sich für 3 und 4 analog (2) zu $\epsilon_n = -10.485$ [eV] ergibt. Wir setzen voraus, dass sich dieser Wert auf 2 übertragen lässt. Wegen der geringen Energiedifferenz könnte dann bevorzugt eine Wechselwirkung zwischen φ_n und dem MO ψ_k auftreten, dessen in 1. Ordnung gestörte Eigenwerte nach (3) zu $\epsilon'_k(\vartheta = 0^\circ) = -10.765$ bis $\epsilon'_k(\vartheta = 65^\circ) = -10.512$ [eV] berechnet wurden (vgl. Abb 3). Mit (3), (4) und (5) lassen sich analog (2) $I''_{v,j}$ -Werte berechnen, deren Grösse vom ϑ abhängt. Zu ihrer Korrelation mit den gemessenen $I_{v,j}$ -Werten von 2 haben wir die Forderung verwendet, dass $\sum \delta_i^2 = f(\vartheta)$ mit $\delta_i = I''_{v,j} - I_{v,j}$ ein Minimum erreichen soll, was für $\vartheta = 46^\circ$ eintritt. Die Abweichung vom Befund der Röntgenstrukturanalyse¹⁰ ($\vartheta = 55.5^\circ$) könnte durch das Fehlen von Gitterkräften und durch angeregte Torsionsschwingungen um die Bindung s-t (Abb 1) verursacht werden.

Tabelle 3. Experimentelle $I_{v,j}$ -Werte von 2 [C_s für $\vartheta = 0^\circ$] (als Mittelwerte aus 11 Einzelmessungen bestimmt) und nach (3), (4) und (5) berechnete $I''_{v,j}$ -Werte in [eV], sowie irreduzible Darstellungen (Sym) für $\vartheta = 0^\circ$.

Bande (Abb 2)	$I_{v,j}$	$I''_{v,j}(\vartheta = 0^\circ)$	Sym(C _s)	$I''_{v,j}(\vartheta = 46^\circ)$
a	8.27	8.148	a''	8.302
		9.209	(a'')	9.209
b	9.22	9.209	a''	9.209
c	9.53	9.663	a''	9.547
c*	10.00	10.485	a'	10.003
d	11.26	10.765	a''	11.113
—	?	12.046	a''	11.987
—	?	12.552	a''	12.357

Die Korrelation der für $\vartheta = 46^\circ$ berechneten $I''_{v,j}$ -Werte mit den gemessenen $I_{v,j}$ -Werten haben wir wie bei 1 über die Regressionsgerade $I''_{v,j} = a + bI_{v,j}$ geprüft. Wenn auch der Korrelationskoeffizient $r = 0.9994$ noch Signifikanz zeigt, so unterscheidet sich doch der für 90% Vertrauensgrenze bestimmte Wert $b = 0.9426 \pm 0.0435$ bereits schwach von 1.0. Unsere Zuordnung (Tabelle 3) wird aber dadurch gestützt, dass die analog Lit.⁶ berechneten CL($I''_{v,j}$)-Werte noch sämtlich in den Bereich der von Koopmans Theorem⁸ geforderten 45°-Geraden fallen (Abb 4).

Im Rahmen der Vernachlässigungen unseres Mo-

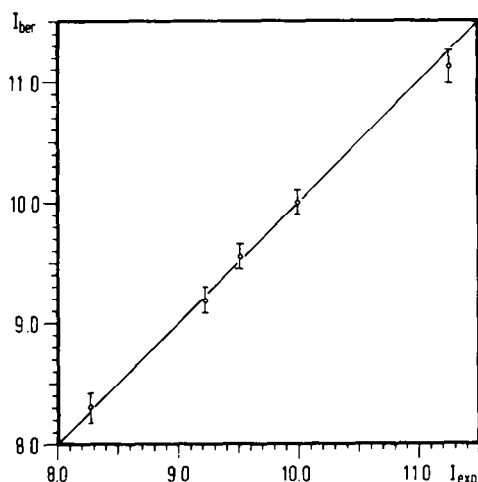


Abb 4. Korrelation der nach (3), (4) und (5) mit $\vartheta = 46^\circ$ berechneten Werte $I_{v,j}^{calc}$ mit den experimentellen $I_{v,j}^{exp}$ -Werten von 2. Vertrauensgrenzen ($CL(I_{v,j}^{calc})$) für 90% Sicherheit; Werte in [eV].

dells bestätigen unsere Untersuchungen die Folgerungen von Heilbronner,⁷ dass die Anwendbarkeit von (1) dann nicht mehr grundsätzlich vorausgesetzt werden darf, wenn n-Orbitale nicht mehr ausreichend delokalisiert werden. In diesem Sinne scheint bei 2 ein Grenzfall vorzuliegen, der bei der Anwendung von (1) zumindest noch eine empirische Zuordnung der im PE-Spektrum auftretenden Banden gestattet. Mit dieser Einschränkung (und denen unseres Modells) lässt sich dann folgern, dass der bei 1 auftretende Wert $I_{v,j} = 10.57$ [eV] durch die n- π -Wechselwirkung bei 2 in die Werte $I_{v,j} = 10.00$ und 11.26 [eV] (Tabelle 3), also um ca. 1.2 [eV] aufgespalten wird. Im Modell entspricht dieser Aufspaltung nach (5) ein β_{nK} -Wert von 0.532 [eV].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Stilben und Benzalanilin sind durch Sublimation gereinigt worden. Die PE-Spektren wurden mit dem Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield/England) mit Ar als internem Standard aufgenommen. Mit dessen $I_{v,j}$ wurden jeweils zu Beginn und

nach Beendigung einer Einzelmessung die abgelesenen $I_{v,j}$ -Werte geeicht. Die angegebenen Werte sind so als Mittelwerte aus 5 (bei 1) bzw. 11 (bei 2) Einzelmessungen bestimmt worden. Innerhalb jeder Einzelmessung war die Spezifikation des Gerätes mit einem Auflösungsvermögen von ± 0.03 [eV] erfüllt. Die maximale Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert betrug aber bei diesen Feststoffspektren ± 0.05 [eV]. Die Berechnungen haben wir auf der durch die Wang-Systeme 709 und 722 erweiterten Wang-Kleinanlage 700C nach eigenen Programmen durchgeführt.

Danksagung—Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie auch der Gesellschaft von Freuden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- ¹E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton und S. F. Thames, *Helv. chim. Acta* **55**, 289 (1972)
- ²M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 544 (1972)
- ³R. Sustmann und R. Schubert, *Tetrahedron Letters* 2739 (1972)
- ⁴P. A. Clark, *Theor. chim. Acta* **28**, 75 (1972)
- ⁵F. Brogli und E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **84**, 551 (1972)
- ⁶F. Brogli und E. Heilbronner, *Theor. chim. Acta* **26**, 289 (1972)
- ⁷F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* **85**, 414 (1973)
- ⁸T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934)
- ⁹E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **51**, 16 (1968)
- ¹⁰H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* **53**, 1747 (1970)
- ¹¹vgl. E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. II, S. 159, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969)
- ¹²A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 135, Wiley and Sons, Inc., New York (1961)
- ¹³vgl. Lit.¹¹, dort Bd. II, S. 177
- ¹⁴H. Goetz, F. Marschner und M. Kuck, unveröffentlicht; Diplomarbeit M. Kuck, TU Berlin 1971
- ¹⁵O. L. Davies and P. L. Goldsmith, *Statistical Methods in Research and Production*, Oliver and Boyd, Tweeddale Court, Edinburgh 1972; vgl. auch Lit.¹¹, dort Bd. I, S. 235f
- ¹⁶R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. chim. Acta* **55**, 255 (1972)