

KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN—III¹

EINE METHODE ZUR DEUTUNG DER PE- UND UV-SPEKTREN VOM TOLUOL

F. MARSCHNER* und H. GOETZ

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

(Received in Germany 9 November 1973; Received in the UK for publication 30 April 1974)

Zusammenfassung—Im Rahmen des PPP-SCF-CI-Modells wird ein Rechenverfahren entwickelt, mit dem die PE- und UV-spektroskopischen Befunde des Toluols innerhalb experimenteller Messgenauigkeit deutbar sind. Damit kann das bisher umstrittene Ionisationspotential von 12.06 [eV] dem π -b₁-Orbital des Toluols zugeordnet werden.

Abstract—Within the PPP-SCF-CI-model a method is developed, with which the PE- and UV-spectroscopical measurements of toluene can be interpreted within the error-limit of experimental values. By this way the controversial ionisation potential of 12.06 [eV] can be assigned to the π -b₁-orbital of toluene.

Das Problem der zusammenfassenden Deutung von PE- und UV-Spektren ist bislang selten untersucht worden.^{1,2,3} Dazu ist in semiempirischen MO-Methoden die Gewinnung solcher Parametersätze notwendig, die eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten beider Spektren-Typen liefern. Zur Untersuchung dieser bisher an monosubstituierten Aromaten nicht behandelten Zusammenhänge erschien uns die Entwicklung eines Rechenverfahrens notwendig, in dessen Rahmen sowohl aus PE- als auch UV-Befunden ein Parametersatz erhalten wird, der eine eindeutige Zuordnung von vertikalen π -Ionisationspotentialen I_v gestattet. Ausgehend von den für Benzol² und benzenoiden π -Systemen¹ erhaltenen Ergebnissen haben wir dies im Rahmen einer σ/π -Trennung am Beispiel des Toluols mit einem modifizierten PPP-SCF-CI-Modell versucht.

A. Das Rechenverfahren

Im PPP-SCF-CI-Modell wird ein Substituenten-AO φ_z durch einen Parametersatz $\chi_z = (W_z, \gamma_{zz}, \beta_{z\rho}, \gamma_{z\mu}; z, \rho: \text{gebunden}, \mu: \text{Zentren im Phenyl-Ring})$ charakterisiert.† Bei unserem Verfahren gehen wir von einem "Substituenten"-Parametersatz χ_z^t (Iterationslaufzahl $t = 0, 1, \dots$) aus. Mit einer SCF-CI-Berechnung wird dann aus je zwei experimentellen PE- und UV-Befunden ein neuer Satz χ_z^{t+1} durch Lösung eines Gleichungssystems erzeugt, der als Basis für eine neue Berechnung dient. Nach der Störungstheorie 1.Ordnung ist für φ_z die Ab-

weichung in der Orbitalenergie $\delta\epsilon_i^t$ [Abweichung in der Singulett-Anregungsenergie $\delta^1\Delta E_m^t$] vom Zielwert des experimentellen Ionisationspotentials $I_v(i)$ [experimentelle Anregungsenergie $E_v(m)$] durch

$$\delta\epsilon_i^t = -I_v(i) - \epsilon_i^t = c_{iz}^2 \delta F_{zz}^t + 2 \sum_{\mu \neq z} c_{i\mu}^t c_{i\mu}^t \delta F_{z\mu}^t \quad i = 1, 2. \quad (1)$$

$$\delta^1\Delta E_m^t = E_v(m) - {}^1\Delta E_m^t = \sum_r \sum_s a_{mr}^t a_{ms}^t \delta H_{rs}^t \quad m = 1, 2.$$

gegeben. Die $c_{i\mu}^t, c_{iz}^t$ [a_{mr}^t, a_{ms}^t] sind die SCF-MO-[CI]-Koeffizienten. Die Störungen $\delta F_{z\mu}^t$ [δH_{rs}^t] in den SCF-[CI]-Matrizelementen sind über diese Koeffizienten in den entsprechenden Gleichungen⁴ mit den Änderungen $\delta\chi_z^t = (\delta W_z^t, \delta\gamma_{zz}^t, \delta\beta_{z\rho}^t, \delta\gamma_{z\mu}^t)$ von χ_z^t verknüpft. Die $\delta\chi_z^t$ sind dann die t -ten Lösungen des linearen Gleichungssystems, das sich aus (1) für $i = m = 1$ oder 2 ergibt. Dieses Konvergenz-Verfahren wird bis zur Erfüllung der Abfrage

$$f_i^t = \sum_1 (\delta\epsilon_i^t)^2 + \sum_m (\delta^1\Delta E_m^t)^2 \leq g \quad i = m = 1 \text{ oder } 2 \quad (2)$$

mit $g = 10^{-3}$ [eV] fortgesetzt, was einer Reproduzierung eines Einzelwertes von ± 0.016 [eV] entspricht.‡ Wird in der Rechnung die Konvergenzgrenze g nicht erreicht, so stagniert das Verfahren bei $t = 30$. Als optimierter χ_z -Satz wird dann der gewertet, bei dem $f_i^2 - g$ am kleinsten ist.

Die Störung $\delta\gamma_{z\mu}^t$ wird unter Bezugnahme auf die Elektronenwechselwirkung im Benzol als eine Ein-Parameter-Störung behandelt, sodass sie sich wie eine additive Konstante $\delta\gamma^t$ verhält:

$$\gamma_{z\mu}^{t+1} = \gamma_{z\mu} + \delta\gamma^t. \quad (3)$$

†Zur Definition der einzelnen Parameter vgl. Lit.^{1,2}
‡Die Messgenauigkeit in der PES beträgt ± 0.03 [eV]; vgl. auch die Argumente in Lit.²

γ_{zi} wird aus der am Benzol ermittelten Funktion für die Elektronenwechselwirkung bestimmt.¹

Da das Iterationsverfahren sehr empfindlich auf die Grösse der Anfangsstörung in (1) reagiert, werden die $\delta\chi_z^i$ mit dem Faktor $1/10^{n-1}$ (n Anzahl der Vorkomma-Stellen) gedämpft. Auf diese Weise wird die Konvergenz des Verfahrens drastisch beschleunigt und eine Divergenz vermieden. Aus (2) folgt nicht zwangsläufig eine Konvergenz der $\delta\chi_z^i$ gegen Null. Bei Testberechnungen am Anilin wird sie erreicht.⁵ Es hat sich gezeigt, dass das Verfahren bereits nach 2 bis 4 Iterationsschritten einen Minimalwert für $f_2^2 - g$ liefert, der selbst nach weiteren 30 Iterationen nicht unterschritten wurde. Nach den bisherigen Erfahrungen kann mit einem Rechenzeitaufwand von maximal 5 Minuten gerechnet werden.*

B. Ergebnisse und Diskussion

Zur Beschreibung des π -Systems des Toluols haben wir das Modell des Benzylanions gewählt. Danach lässt sich die CH_3 -Gruppe als ein Pseudo-Heteroatom behandeln.⁶ Als Anfangsparametersatz $\chi_z^{i=0}$ des Iterationsverfahrens haben wir verwendet: $W_z^{i=0} = -28.1290$ [eV] (Für ein $2p_z$ -AO des Kohlenstoffs der Ladung $q = 1$ in der Valenzkonfiguration $2s2p^3$),⁷ $\gamma_{zz}^{i=0} = 10.3843$ [eV],¹ $\beta_{zi}^{i=0} = -1.8680$ [eV] (Für den Abstand von 1.52 \AA ⁸ aus der kürzlich beschriebenen Funktion¹ bestimmt), $\delta\gamma^{i=0} = 0$. Der Parametersatz für die $2p$ -AO's des Benzol- π -Systems wurde bereits beschrieben.¹

Für die Kombination 1 (Tabelle 1) ergibt sich die kleinste mittlere Abweichung zu ± 0.022 [eV] (0.39%) und der optimierte χ_z -Satz für die CH_3 -

Tabelle 1. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale $I_v(i)$ und Singulett-Anregungsenergien $E_v(m)$ sowie " δ ". Werte des Iterationsverfahrens für verschiedene Kombinationen von $I_v(i)$ - und $E_v(m)$ -Werten (in [eV]).

Kombination	$I_v(1)$	$I_v(2)$	$E_v(1)$	$E_v(2)$
1	8.900 ^a	12.060 ^a	4.724 ^p	5.827 ^p
$\delta\epsilon_1^1, \delta^1\Delta E_m^1$	0.005	-0.006	0.026	-0.052
2	8.900	12.060	4.724	5.963 ^p
$\delta\epsilon_1^1, \delta^1\Delta E_m^1$	-0.011	-0.019	0.030	0.081
3	8.820 ¹⁰	12.000 ¹⁰	4.724	5.963
$\delta\epsilon_1^1, \delta^1\Delta E_m^1$	0.215	0.140	0.010	0.061
4	8.900	11.500 ^a	4.612 ^p	5.827
$\delta\epsilon_1^1, \delta^1\Delta E_m^1$	0.067	0.604	-0.091	-0.050
5	9.000 ¹¹	11.600 ¹¹	4.724	5.827
$\delta\epsilon_1^1, \delta^1\Delta E_m^1$	-0.111	0.449	0.024	-0.058

^aDie Messungen der PE-Spektren wurden mit dem Spektrometer PS16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield/England) mit einer Messgenauigkeit von ± 0.03 [eV] durchgeführt.

*Die Berechnungen wurden an der CD 6500-Anlage des Recheninstituts der TU Berlin mit Hilfe von uns entwickelter Programme durchgeführt.

[†]Zur Symmetriezuordnung s. Lit.¹¹ S. 76

Gruppe im Toluol zu: $W_z = -28.3155$, $\gamma_{zz} = 14.1970$, $\beta_{zp} = -1.9764$, $\delta\gamma = -0.1247$, $\{\gamma_{z1}(r_{z1} = 1.52) = 6.2810$, $\gamma_{z2}(r_{z2} = 2.53) = 5.0138$, $\gamma_{z3}(r_{z3} = 3.8176) = 3.3198$, $\gamma_{z4}(r_{z4} = 4.32 \text{ \AA}) = 2.9647\}$ [eV]. Die Ergebnisse dieser Kombination sind innerhalb der Messfehler in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Sämtliche übrigen Kombinationen liefern grössere mittlere Abweichungen.

Während die Zuordnung des bei 8.9 [eV] auftretenden I_v 's gesichert ist,^{10,11} lässt die 2. PE-Hauptbande des Toluols (1) (Abb 1) zwei I_v 's bei

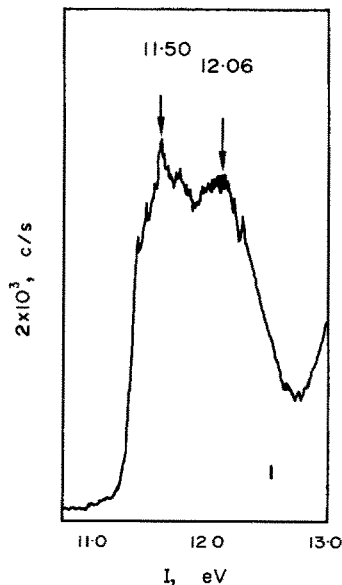


Abb 1. Zweite PE-Hauptbande des Toluols (bei 4×10^3 c/s Vollausschlag).

11.50 und 12.06 [eV] erkennen, von denen der kleine I_v -Wert bisher einer π -Ionisation zugeordnet wurde.¹¹ Der Vergleich der Kombinationen 1 ($f_1^2 = 0.0034$) mit 4 ($f_1^2 = 0.3801$) und 5 ($f_1^2 = 0.2179$) in Tabelle 1 zeigt, dass die Summe der Quadrate der Einzelabweichungen von den experimentellen Zielwerten f_1^2 immer dann um Zehnerpotenzen kleiner ist, wenn in unserem Verfahren $I_v(2) = 12.06$ und nicht 11.5 [eV] verwendet wird. Daraus folgern wir, dass der Wert $I_v = 12.06$ [eV] dem π -b₁-Orbital[†] von 1 zuzuordnen ist. Vermutlich entspricht dann der kleinere Wert in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen am Benzol² einem σ -Orbital. Zur weiteren Prüfung dieser Zuordnung haben wir zusätzlich p-Xylol (2) [Symmetrieklasse D_{2h}] und Mesitylen (3) [D_{3h}] PE-spektroskopisch untersucht.

Die 2. PE-Hauptbande von 2 ($I_v = 11.34$) und 3 ($I_v = 11.00$) in Abb. 2 ist im Gegensatz zu 1 ($I_v = 11.5$ bzw. 12.06 [eV], Abb. 1) deutlich zu kleineren Ionisationspotentialen verschoben, wobei eine Unterscheidung zwischen zwei I_v 's nicht mehr möglich ist.

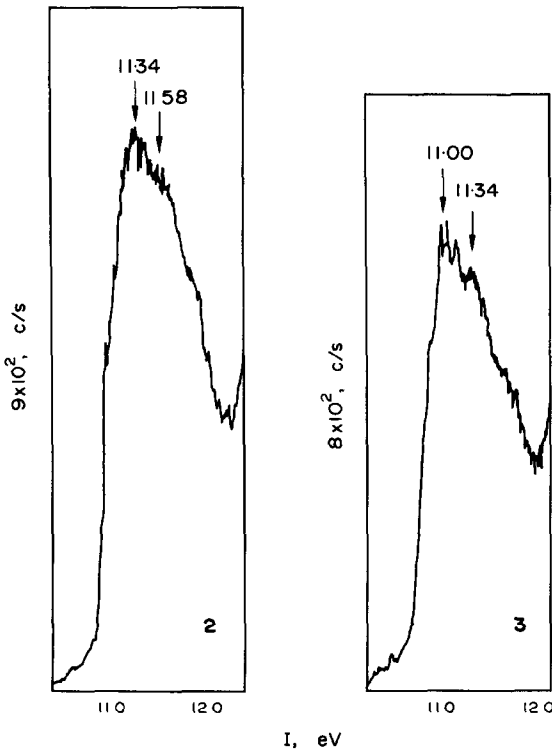


Abb 2. Zweite PE-Hauptbande von *p*-Xylol (2) und Mesitylen (3) (bei 10³ c/s Vollausschlag).

Die Rechenergebnisse von 2 und 3 mit dem für 1 ermittelten χ_2 -Parametersatz in Tabelle 2 zeigen, dass die gemäss dem Koopmans Theorem mit $-I_v(i)$ zu korrelierenden ϵ_i 's in 2 ($\epsilon_3 = -11.636$) und 3

($\epsilon_3 = -11.316$ [eV]) absolut grösser als die in Abb. 2 gemessenen $I_v(i)$ -Werte sind. Eine lineare Varianzanalyse ($-I_v(i) = a + b\epsilon_i$) über 9 Werte ergibt bei 90% Sicherheit, dass selbst bei Verwendung von $I_v(3) = 11.34$ in 2 und $I_v(3) = 11.00$ in 3 Koopmans Theorem mit ($a = -0.3619 \pm 0.7527$; $b = 1.0448 \pm 0.0768$; mittlere Gesamt-Abweichung $F = \pm 0.1295$ [eV] (1.21%); $r = 0.9931$) erfüllt ist. Die Verwendung der in Abb 2 zusätzlich markierten Ionisationspotentiale (11.58 in 2; 11.34 in 3) liefert eine beträchtliche Verbesserung ($a = 0.0972 \pm 0.4454$; $b = 0.9910 \pm 0.0451$; $F = \pm 0.0668$ [eV] (0.68%); $r = 0.9988$). Demgegenüber zeigen die in Tabelle 2 angegebenen verschiedenen Literatur-Messwerte eine Abweichung von $F = \pm 0.1283$ [eV] (1.3%), $r = 0.9905$. Diese Ergebnisse stützen die für 1 getroffene Zuordnung, während für 2 und 3 eine Entscheidung über die Sequenzfolge σ vor π mit steigendem I oder vice versa wie beim all-*trans*-1,3,5-*heptatrien*¹² offen bleiben muss.

Der Vergleich in Tabelle 3 zeigt, dass die $^1\Delta E_m$ -die $E(m)$ -Werte mit $F = \pm 0.2108$ [eV] (3.91%) gegenüber Abweichungen in den $E(m)$ -Werten mit $F = \pm 0.1414$ [eV] (2.49%) befriedigend annähern. Die numerische Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten liesse sich prinzipiell durch zusätzliche Berücksichtigung von Ionisations-(Anregungs-)induzierten Bindungslängenänderungen und Änderungen in den effektiven Kernladungszahlen auf der Basis eines "Benzol"-Strukturmodells verbessern.^{1,5} Aus der Summe der Resultate ist zu schliessen, dass der mit Hilfe des Rechenverfahrens ermittelte Parametersatz zur Wiedergabe de-PE- und UV-Spektren von 2 und 3 geeignet ist.

Eine weitere Prüfung des Verfahrens an anderen

Tabelle 2. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale $I_v(i)$ und Energien der bindenden SCF-Orbitale ϵ_i in [eV].

Verb.-Nr.	i	$I_v(i)$	Symm.	ϵ_i	
1	1	8.82, 8.90	Lit. ^{10,a}	$b_1(s)^b$	-8.895
	2	9.30, 9.40	Lit. ^{11,a}	$a_2(a)$	-9.186
	3	11.40, 11.50	Lit. ^{11,a}	b_1	-12.065
2	1	8.43-8.63, 8.60	Lit. ^{a,10,11}	$b_{1g}(s)$	-8.572
	2	9.15, 9.10	Lit. ^{a,10,11}	$b_{3g}(a)$	-9.123
	3	< 11.34, 11.25 (11.58)	Lit. ^a	b_{2u}	-11.636
3	1	8.42-8.70, 8.65	Lit. ^{a,11}	$e''(a)$	-8.644
	2			$e''(s)$	-8.644
	3	< 11.00 (11.34)	Lit. ^{a,11} Lit. ^a	a_2''	-11.316

^aDie Messungen der PE-Spektren wurden mit dem Spektrometer PS16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield/England) mit einer Messgenauigkeit von ± 0.03 [eV] durchgeführt.

^b(a)s(anti-)symmetrisches Orbital, bezogen auf die entarteten e_{1g} - π -MO's des Benzols

Tabelle 3. Experimentelle (E(m)) und berechnete (${}^1\Delta E_m$) Singulett-Energien in [eV]. f: Oszillatorstärke wie in Lit.¹; Pol: Polarisationsrichtung bezogen auf eine x, y-Molekülebene und der y-Achse als Längsachse des Moleküls.

Verb.-Nr.	m	E(m)	f _{exp}		Symm.	${}^1\Delta E_m$	f	Pol.
1	1	4.61–4.72	0.004	Lit. ⁹	1B_2	4.698	0.007	x
	2	5.83–5.96		Lit. ⁹	1A_1	5.879	0.021	y
	3	6.57, 6.56	0.713	Lit. ^{9,13}	1B_2	6.525	1.092	x
					1A_1	6.527	1.158	y
2	1	4.51–4.61	0.008	Lit. ¹⁴	${}^1B_{1u}$	4.624	0.025	x
	2	5.60–5.83		Lit. ¹⁴	${}^1B_{3u}$	5.762	0.061	y
	3	6.38, 6.46	0.815	Lit. ^{13,14}	${}^1B_{3u}$	6.500	1.166	y
					${}^1B_{1u}$	6.506	1.058	x
3	1	4.55–4.67	0.002	Lit. ^a	${}^1A'_2$	4.628	0	
	2	5.51–5.83		Lit. ^a	${}^1A'_1$	5.718	0	
	3	6.21, 6.31	0.698	Lit. ^{13,a}	${}^1E'$	6.413	1.143	y
					${}^1E'$	6.413	1.143	x

^aDie UV-Spektren wurden mit dem Cary 14 aufgenommen (Lösungsmittel: n-Heptan)

mono-substituierten Benzol-Derivaten ist in Vorbereitung.

Danksagungs—Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie auch der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Frau Dr. H. Juds danken wir sehr herzlich für die Durchführung der UV- und PE-Messungen.

LITERATUR

- ¹I. Mitteilung: F. Marschner und H. Goetz, *Tetrahedron* **30**, 3159 (1974)
²F. Marschner und H. Goetz, *Ibid.* **29**, 3105 (1973)
³E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1575 (1971)
⁴J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)

⁵F. Marschner und H. Goetz, unveröffentlichte Ergebnisse

⁶F. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5243 (1950)

⁷H. Basch, A. Viste und H. B. Gray, *Theor. chim. Acta* **3**, 458 (1964)

⁸E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III, S. 250, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., (1970)

⁹H. -H. Perkampus und G. Kassebeer in *DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen*, D2/1, Butterworth/London und Verlag Chemie G.m.b.H./Weinheim/Bergstr., (1967)

¹⁰D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 297, 310, Wiley-Interscience, London (1970)

¹¹M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 544 (1972)

¹²M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner *Helv. Chim. Acta* **56**, 96 (1973)

¹³L. C. Jones und L. W. Taylor *Analyt. Chem.* **27**, 228 (1955)

¹⁴G. Vogt und H. Bruns in *DMS-UV-Atlas*, D2/7; vgl. auch Lit.⁹