

Erzeugung und Untersuchung des Cyclopentadienons mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie *

Veit Eck, Günther Lauer, Armin Schweig, Walter Thiel und Hans Vermeer

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33a**, 383–385 (1978);
eingegangen am 18. Februar 1978

Preparation and Investigation of Cyclopentadienone by Variable Temperature Photoelectron Spectroscopy (VTPES)

Using our VTPES technique cyclopentadienone is generated in the gas phase at 500–600 °C from the three different precursors cyclobutene-3,4-dicarboxylic acid anhydride, o-phenylene sulfite and o-benzoquinone and its PE spectrum is recorded. The PE spectrum and also the PE spectra of the various precursors as well as of the cyclopentadienone dimer are interpreted on the basis of our recently developed PERTCI method (i.e. performing large scale perturbation configuration interaction calculations in connection with selection procedures). The agreement between measured and calculated ionization potentials is good.

Bei der Untersuchung von Cyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid (2) mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie (VTPES) [1–3] fanden wir ab 400 °C einen kontinuierlichen Übergang des PE Spektrums von 2 in das Spektrum eines Reaktionsprodukts (Reaktion A der Figur 1). Die ebenfalls im Hochtemperaturspektrum erhaltenen intensiven Banden von CO₂ ließen uns auf Cyclopentadienon (1) [4] als mögliches Reaktionsprodukt schließen. Eine solche Thermolyse (A) war bisher nicht bekannt.

Um diesen Schluß zu erhärten, haben wir die in der Literatur [4] beschriebenen Vorstufen o-Phenylensulfit (3) und o-Benzochinon (4) des Cyclopentadienons sowie das dimere Cyclopentadienon 5 einer VTPES Analyse unterworfen. Wie die temperaturabhängigen Spektren zeigen, geht 3 ab 450 °C zunächst in 4 über, das dann ebenso wie separat eingesetztes 4 ab 500 °C zu einem Reaktionsprodukt führt, dessen PE Spektrum in den wesentlichen Teilen mit dem Hochtemperaturspektrum des Produkts der Reaktion A identisch ist (Reaktion B und C der Figur 1). Die Hochtempera-

* 75. Mitteilung der Reihe „Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt. — 74. Mitteilung: H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig und W. Thiel, Chem. Phys. Lett., im Druck.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schweig, Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg.

turspektren des gemeinsamen Produkts der Reaktion A, B und C sind vom PE Spektrum des dimeren Cyclopentadienons (5) und dessen Hochtemperaturspektren verschieden. Diese Ergebnisse machen Cyclopentadienon (1) als gemeinsames Reaktionsprodukt der Thermolyse A–C wahrscheinlich [5].

Um eine zusätzliche Stütze für die Identität von 1 zu erhalten, haben wir die Ionisierungspotentiale von 1–5 mit einem CI Störungsverfahren [6] (PERTCI) für MNDO [7] und CNDO/S [8] Wellenfunktion berechnet. Die erhaltenen Werte und Zuordnungen sind zusammen mit den gemessenen vertikalen Ionisierungspotentialen in Tab. 1 zusammengestellt. Die erzielte Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dürfte für Moleküle dieser Größenordnung nur mit speziell unter Einschluß von CI parametrisierten Verfahren [9] möglich sein. Wir sehen die fast quantitative Übereinstimmung im Fall von 1 als Bestätigung für die Interpretation der Hochtemperaturspektren der Reaktionen A bis C an.

Nach diesen Rechnungen ist die erste Bande im PE Spektrum von 1 dem A₂(π), die zweite Bande dem B₂(n) und die dritte Bande dem B₁(π) Ionenzustand zuzuordnen. Der Vergleich der beiden ersten Ionisierungsenergien mit den entsprechenden Werten di-tert.-butyl-substituierter Cyclopentadienone [10] zeigt, daß der Substituenteneffekt – entgegen unseren früheren Erwartungen [10] – in beiden Fällen ähnlich groß ist. Dieser Effekt wird durch MNDO und CNDO/S Rechnungen nicht befriedigend wiedergegeben. Eine experimentelle Untersuchung zu diesem Problem ist im Gange.

- [1] A. Schweig, H. Vermeer u. U. Weidner, Chem. Phys. Lett. **26**, 229 (1974).
- [2] W. Schäfer u. A. Schweig, Z. Naturforsch. **30a**, 1785 (1975).
- [3] C. Müller, W. Schäfer, A. Schweig, N. Thon u. H. Vermeer, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 5440 (1976).
- [4] Vor Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen war monomeres Cyclopentadienon (1) nur bei sehr tiefer Temperatur (−196 °C) gefäßt und infrarotspektroskopisch charakterisiert worden: O. L. Chapman u. C. L. McIntosh, J. Chem. Soc. D **1971**, 770.
- [5] Nach Abschluß der hier beschriebenen Arbeiten wurden PE Untersuchungen der Reaktionen B und C von T. Koenig, M. Smith u. W. Snell, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 6663 (1977) veröffentlicht. Die Ergebnisse beider unabhängiger Untersuchungen stimmen überein (bis auf die der Qualität der Spektren und die Thermolysetemperaturen, die im zit. Fall ca. 200 °C zu hoch liegen).



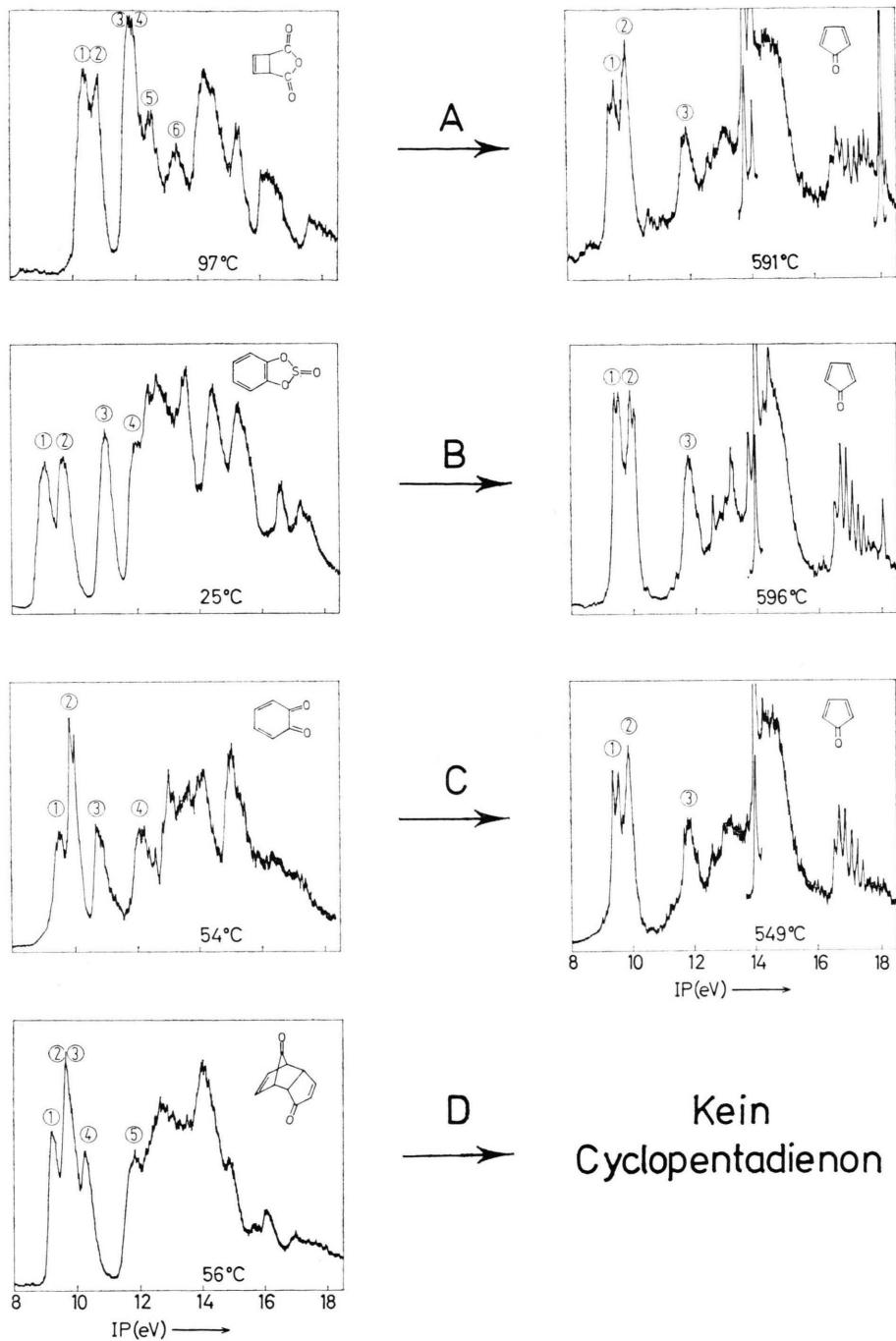


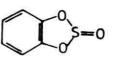
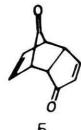
Fig. 1. Photoelektronenspektren der Moleküle 1 bis 5.

- [6] H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte u. A. Schweig, *Theor. Chim. Acta*, im Druck.
- [7] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [8] K.-W. Schulte u. A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **33**, 19 (1974).

- [9] G. Lauer, K.-W. Schulte u. A. Schweig, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- [10] W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier u. T. Sayrac, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 279 (1974).

D
Kein
Cyclopentadienon

Tab. 1. Gemessene und berechnete vertikale Ionisierungsenergien der Moleküle 1 bis 5.

Molekül	Geometrie ^a	PERTCI ^b		IP (eV)		Zuordnung ^l	
		T ^c	N ^d	exp	MNDO	CNDO/S	Symmetrie ^m
 1	optimiert	0.008	6500	9.41 ^e	9.54	9.26	A ₂ (π)
				9.91	10.10	9.73	B ₂ (n)
				11.83	11.33	11.60	B ₁ (π)
 2	optimiert	0.01	9000	10.43 ^f	10.54	10.00	A'(π*)
				10.82	11.06	10.49	A''(n _σ)
				11.90	11.76	11.57	A'(n _σ)
				11.90	11.76	11.27	A'(n _π)
				12.48	12.63	12.13	A''(π*)
				13.36	13.18	12.75	A'(σ*)
 3	nicht optimiert ^k	0.01	17000	9.04 ^g		9.05	A'(π*)
				9.63		9.64	A''(π*)
				10.98			
				11.92			
 4	optimiert	0.01	6000	9.55 ^h	9.72	9.20	A ₁ (n)
				9.89	10.07	9.63	A ₂ (π)
				10.78	11.67	10.98	B ₂ (n)
				12.12	11.95	12.27	B ₁ (π)
 5	optimiert für endo-Form	0.01	17000	9.23 ⁱ	10.18	9.71	A(n ₁)
				9.68	10.32	9.86	A(π ₁)
				9.8-9.9 ^j	10.58	10.13	A(n ₂)
				10.28	10.51	10.30	A(π ₂)

(a) MNDO Optimierung, (b) PERTCI (perturbational configuration interaction) Methode [6],

(c) Wechselwirkungsparameter [6], (d) Verwendete Zahl Konfigurationen pro Symmetriertyp [6],

(e) Mittelwerte aus folgenden Meßreihen: Reaktion A (7 Messungen bei 591 °C): 9.43/9.94/11.88 eV, Reaktion B (13 Messungen bei 596 °C): 9.41/9.91/11.82 eV, Reaktion C (5 Messungen bei 549 °C): 9.40/9.88/11.79 eV,

(f) Mittelwerte aus 7 Messungen im Temperaturbereich 70°–100 °C,

(g) Mittelwerte aus 7 Messungen bei 20–30 °C, (h) Mittelwerte aus 7 Messungen bei 50°–70 °C,

(i) Mittelwerte aus 4 Messungen bei 100 °C, (j) aus Bandenbreite abgeschätzt,

(k) Annahme zur Geometrie: C–O=1.40 Å, S–O=1.62 Å, S=O=1.42 Å, CCO=110°, COS=113.5°, OSO=93°, OSOO=74°, Sechsring = ungestörte Benzolgeometrie,

(l) vorläufige Zuordnung anhand der theoretischen Resultate, (m) Symmetrie der Ionenzustände.