

Das Photoelektronenspektrum von Pyridin-N-Oxid anhand von HeI/HeII-Intensitäten [1]

L. Klasinc und I. Novak

„Rugjer Bošković“ Institut, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

und G. Kluge und M. Scholz

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität,
701-Leipzig, DDR

Z. Naturforsch. **35a**, 640–642 (1980);
eingegangen am 5. April 1980

Assignment of the Pyridine-N-oxide Photoelectron Spectrum on the Basis of HeI/HeII Intensities [1]

Comparison of HeI and HeII photoelectron (PE) spectra of pyridine-N-oxide enables the completion of the assignment of its electronic structure.

Heterocyclische N-oxide finden in der Chemie breite Anwendung als Komplexbildner, Katalysatoren, photochemische aktive Verbindungen und als Grundstoffe zur Synthese. Weiterhin sind sie als in der Natur vorkommende organische Verbindungen von großer biologischer Bedeutung [2]. Durch zahlreiche Untersuchungen sowohl mittels verschiedener quantenchemischer Methoden [3] als auch der PE Spektroskopie [4] wurde in der letzten Zeit die Elektronenstruktur des Pyridin-N-oxides weitgehend gesichert [4c]. Eine möglichst genaue Kenntnis der Elektronenstruktur ist deswegen von Interesse, da das Pyridin-N-oxid ebenso wie das Benzol oder das Pyridin die Grundverbindung für eine große Anzahl von Derivaten darstellt. So ermöglichte die Sicherung der Orbitalenergiefolge im Benzol [5] im Rahmen der Koopmans-Näherung ein besseres Verständnis von Substituenteneffekten und schuf einen Durchbruch in der Zuordnung der PE Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe. Über die Möglichkeit des Zusammenbruches der Koopmans-Näherung bei höheren und in Spezialfällen auch bereits bei niedrigen Ionisierungsenergien sei jedoch warnend hingewiesen [6]. Außer der Korrelation von experimentellen Ionisierungsenergien mit quantenchemischen Rechenergebnissen sind vergleichende Untersuchungen von Verbindungsreihen, Winkelabhängigkeitmessungen, Per-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Klasinc,
„Rugjer Bošković“ Institut, P.O.B. 1016, 41001 Zagreb,
Jugoslawien.

fluoreffektbeobachtungen, Schwingungsstrukturanalysen, Symmetrievergleichungen und HeI/HeII-Intensitätsvergleiche weitere Methoden der Wahl für die Absicherung der Elektronenstruktur in der PE Spektroskopie [7], [8].

In Arbeiten von Price und Mitarb., Schweig und Thiel sowie Rabalaïs und Debies wurde auf die Bedeutung von Intensitätsvergleichen bei verschiedener Photonenenergie in der PE Spektroskopie hingewiesen [9]. Aus experimentellen Gründen werden allerdings HeI/HeII-Intensitätsmessungen im Bereich von höheren Ionisierungsenergien selten angewendet, da bei den meisten Spektrometern außer den ohnehin schlechten HeII-Spektren eine zu starke Beeinflussung der Intensitäten durch die Diskriminierungseigenschaften des Analysators zu erwarten ist. Gerade aber in diesem Bereich liegen im PE Spektrum oft die Elektronensysteme, die im Koopmans-Bild den tiefsten π -Orbitalen des Moleküls zugeordnet werden, und für die ein relatives Anwachsen der Intensität unter HeII-Anregung zu erwarten ist. Da in unserem Spektrometer [10] bei HeI/HeII-Intensitätsänderungen im gesamten Bereich gut bestimmt werden können, ist es möglich, Aussagen über diese Zustände zu machen [8].

Der Intensitätsvergleich der HeI/HeII-Spektren von Pyridin-N-oxid (Abb.1) ergibt, daß das tiefste π -MO nicht bei ≈ 13 eV, sondern bei 14,85 eV liegen sollte. Die von Maier und Muller [4c] getroffene Zuordnung für die ersten 4 Ionisierungsenergien wird bestätigt. Der Vergleich dieser experimentellen Zuordnung mit den Ergebnissen ausgewählter quantenchemischer Methoden (alle Berechnungen wurden mit der gleichen experimentellen Geometrie durchgeführt) ist in Tab. 1 ersichtlich und kann folgendermaßen diskutiert werden.

Die Reihenfolge der ersten 4 Ionisierungsenergien (E_i 's) ist nur nach der ab initio Rechnung (Doppel ζ -Qualität) falsch: $\pi_0 < \pi < \sigma_0$. Die beiden Systeme bei 13,03 und 13,73 eV werden in allen Methoden als σ -MO's berechnet, jedoch mit teilweise zu kleiner Aufspaltung und verschiedener Symmetrie. Die Fläche dieser Bandengruppe im PE Spektrum würde eher drei Systemen entsprechen, aber keine der Rechnungen gibt in diesem Bereich drei naheliegende E_i 's. Aus diesem Grunde scheinen die beiden Werte 14,85 und 15,20 eV zu drei E_i 's zu

Tab. 1. Vergleich der Rechenergebnisse mit der Zuordnung des Photoelektronenspektrums von Pyridin-N-oxid.

Experiment	E_i (eV)	ab initio	$\langle 3a \rangle - \epsilon_i$	HAM/3	$\langle 3b \rangle - \epsilon_i$	SWW/ ζ	$\langle 3c \rangle - \epsilon_i$	INDO/RZ	$\langle 3d \rangle - \epsilon_i$	INDO/S	CNDO/S	$\langle 3d \rangle - \epsilon_i$
b_1	π_0	8,38	$3b_1$	8,93	b_1	8,65	b_1	9,42	b_1	8,09	b_1	8,54
b_2	σ_0	9,17	$1a_2$	11,86	b_2	9,11	b_2	10,83	b_2	9,69	b_2	9,94
a_2	π	10,18	$8b_2$	12,01	a_2	10,57	a_2	11,33	a_2	10,37	a_2	10,27
b_1	π	11,59	$2b_1$	13,96	b_1	11,75	b_1	12,57	b_1	12,44	b_1	12,48
	σ	13,03	$13a_1$	15,72	b_2	13,26	a_1	13,78	b_2	14,31	b_2	13,37
	σ	13,73	$7b_2$	15,84	a_1	13,80	b_2	14,07	a_1	14,55	a_1	13,50
b_1	π	14,85	$12a_1$	17,67	b_1	15,09	b_1	15,20	b_2	16,68	b_2	16,19
	σ	15,0	$1b_1$	18,38	b_2	15,33	a_1	15,61	b_1	16,71	a_1	16,31
	σ	15,2	$6b_2$	18,63	a_1	15,40	b_2	16,30	a_1	17,76	b_1	17,71
	σ	16,18	$11a_1$	19,55	b_2	16,29	b_2	17,41	a_1	18,84	a_1	18,57
	σ	16,70	$5b_2$	20,15	a_1	16,43	a_1	18,33	b_2	20,90	b_2	18,92
	σ	17,38	$10a_1$	20,82	a_1	16,96	a_1	19,94	a_1	22,18	a_1	21,35

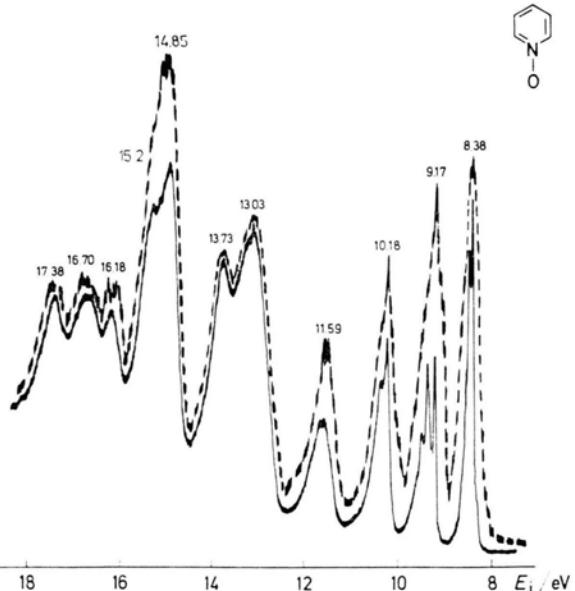


Abb. 1. Intensitätsvergleich des HeI (volle Linie, unten) und HeII (gestrichelte Linie, oben) PE Spektrums von Pyridin-N-oxid.

gehören: SWW und HAM/3 ergeben dafür $\pi < \sigma < \sigma$, ab initio und CNDO/S ergeben $\sigma < \sigma < \pi$. Die letzten drei Systeme zwischen 16,2 und 17,4 eV werden mit unterschiedlicher Symmetrie berechnet.

Die hier getroffene Zuordnung für das tiefste π -MO zu 14,85 eV erklärt viele Ungereimtheiten in der Elektronenstruktur von Pyridin-N-oxid-Derivaten [11], speziell im Vergleich zu den entsprechenden Pyridin-Verbindungen [12].

Es ist ferner interessant, daß die deutliche Identifizierung des tiefsten π -Orbitals anhand der Intensitätsänderungen nicht nur aus Gründen der Symmetrie oder des unterschiedlichen s/p-Anteils in den Basisfunktionen der entsprechenden MO's sondern auch durch die hohe Lokalisierung der Elektronenverteilung in der N—O-Bindung (ca. 70%) begünstigt wird.

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Lindholm für die freundliche Mitteilung unpublizierter Rechenergebnisse (Ref. [3 b]).

- [1] 21. Mitteilung über MO-Berechnungen an Heterocyclen.
- [2] a) E. Ochiai, Aromatic Amine Oxides, Elsevier, Amsterdam 1967. b) A. R. Katritzky u. J. M. Lagowski, Chemistry of the Heterocyclic N-oxides, Academic Press, London 1971.
- [3] a) T. K. Ha, Theor. Chim. Acta Berlin **43**, 337 (1977) {ab initio}. b) E. Lindholm, Privatmitteilung {HAM/3}. c) M. Scholz u. R. Götzke, Monatsh. Chem. **111**, 15 (1980) {SWW/ ζ }. d) G. Kluge u. M. Scholz, Z. Chem. **19**, 457 (1979) {INDO/RZ, INDO/S, CNDO/S}. e) Ref. [4c] {CNDO/2, MINDO/2}.
- [4] a) M. A. Weiner u. M. Lattman, Tetrahedron Lett. **1974**, 1709. b) J. P. Maier u. J.-F. Muller, Tetrahedron Lett. **1974**, 2987. c) J. P. Maier u. J.-F. Muller, J. Chem. Soc. Faraday II, **70**, 1991 (1974).
- [5] W. von Niessen, L. S. Cederbaum u. W. P. Kraemer, J. Chem. Phys. **65**, 1378 (1976).
- [6] W. von Niessen, W. P. Kraemer u. G. H. F. Diercksen, Chem. Phys. **41**, 113 (1979).
- [7] E. Heilbronner u. J. P. Maier, in „Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications“, Vol. 1, C. R. Brundle u. A. D. Baker ed., Academic Press, London 1977.
- [8] L. Klasinc, „Photoelectron Spectra of Conjugated Molecules“ in Pure Appl. Chem. **52**, 1509 (1980).

- [9] a) W. C. Price, A. W. Potts u. D. G. Streets, in „Electron Spectroscopy“, D. A. Shirley ed., North Holland, Amsterdam 1972, p. 187. b) A. Schweig u. W. Thiel, Chem. Phys. Lett. **21**, 541 (1974). c) A. Schweig u. W. Thiel, J. Chem. Phys. **60**, 951 (1974). d) J. W. Rabalais u. T. P. Debies, J. Electron Spectrosc. **5**, 847 (1974).
- [10] L. Klasinc, B. Kovač u. B. Ruščić, Kem. Ind. Zagreb, **23**, 569 (1974).
- [11] M. Scholz, R. Götze, G. Kluge, L. Klasinc u. I. Novak, Z. phys. Chem. Leipzig, im Druck.
- [12] L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz u. G. Kluge, Croat. Chem. Acta **51**, 43 (1978).