

# Ermittlung der Elektronenaffinitäten von Maleinsäureanhydrid, -thioanhydrid, -imid und einiger ihrer disubstituierten Halogen-derivate über CT-Messungen und ihre semiempirische Berechnung (MINDO/3)

Jörg Fleischhauer und Adel N. Asaad

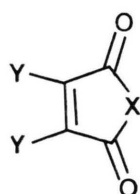
Lehrgebiet für Theoretische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **35a**, 312–316 (1980); eingegangen am 5. Dezember 1979

*Estimation of the Electron Affinities of Maleic Anhydride, Maleic Thioanhydride, Maleic Imide and Some of Their Disubstituted Halogene Derivatives via CT-Measurements and Their Semiempirical Calculation (MINDO/3)*

Using Mulliken's theory of intermolecular interactions the electron affinities of some cyclic olefines (electron acceptors) have been determined by measurement of the charge transfer energies of their complexes with the electron donors 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene and hexamethylbenzene. These electron affinities are compared with MINDO/3-results. It is investigated whether a correlation of the experimental affinities and the calculated  $\pi$ -HOMO-energies is possible. Finally the expected dienophilicities of the olefines are discussed.

In dieser Arbeit ging es darum, die Elektronenaffinität von cyclischen Olefinen des Typs



Y : H oder Halogen

X : O, NH oder S

zu bestimmen und den Einfluß der Substituenten X und Y auf diese zur Beurteilung z. B. der Dienophilie von Olefinen so wichtige Größe zu untersuchen. Dazu wurde die Elektronenüberführungsenergie  $h\nu_{CT}$  der  $\pi$ , $\pi$ -EDA-Komplexe dieser Olefine mit den Donatoren Hexamethylbenzol (HBM) und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (DMH) gemessen [1].

Nach der von Mulliken [2] entwickelten Theorie der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Elektronen-Akzeptor- und -Donator-Molekülen besteht zwischen dem Maximum  $\nu_{CT}$  der Charge-Transferbande und der vertikalen Elektronenaffinität  $E_A^V$  des Akzeptors A der Zusammenhang [3]

$$h\nu_{CT} = -E_A^V + C_1 + C_2 / (C_1 - E_A^V) \quad (1)$$

$C_1$  und  $C_2$  sind Konstanten, deren Größe im wesentlichen von der Art des Donatormoleküls abhängt. Der von  $C_2$  abhängige Term kann für Donatoren, deren

Ionisationspotential größer als 7,5 eV ist, vernachlässigt werden [4]. Das ist für die hier untersuchten Donatoren der Fall (DMH: 7,84 eV [5] und HMB: 7,67 eV [6]). Für die Konstante  $C_1$  gilt näherungsweise [7]

$$C_1 = I_D^V + E_C \quad (2)$$

$I_D^V$  ist das vertikale Ionisationspotential des Donators D und  $E_C$  stellt die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen dem Donator- und Akzeptormolekül nach erfolgtem Ladungsübergang dar [3, 4]. Um die Anwendbarkeit der Gleichung

$$h\nu_{CT} = -E_A^V + C_1 \quad (1')$$

zu überprüfen, wurden nach einem Vorschlag von Foster [6, 8] die  $h\nu_{CT}$ -Werte der Komplexreihe Olefin-DMH mit denen der Reihe Olefin-HMB korreliert. Es ergibt sich in Einheiten eV die folgende Gerade (s. Tabelle 1):

$$h\nu_{CT,DMH} = 1,037 h\nu_{CT,HMB} - 0,32$$

Korrelationskoeffizient  $r = 0,9952$ ,  
Standardabweichung  $s = 0,2245$ . (3)

Die Steigung von 1,037 weicht nur geringfügig von der „theoretischen“ von 1 ab, so daß die Benutzung von Gl. (1') möglich ist. Aus (1') folgt für den Zusammenhang der Elektronenaffinität zweier Akzeptoren  $A_1$  und  $A_2$ :

$$E_{A2}^V = E_{A1}^V + h(\nu_{CT1,D} - \nu_{CT2,D}) \quad (4)$$

Mit dem von Brigleb [4] für Maleinsäureanhydrid gefundenen Wert von 0,57 eV für  $E_{A1}^V$  ergeben sich

Reprint requests to Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehrgebiet für Theoretische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 80 / 0300-0312 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. In der 2. bzw. 4. Spalte sind die  $h\nu_{CT,HMB}$  bzw.  $h\nu_{CT,DMH}$ -Werte eingetragen. Aus ihnen ergeben sich mit Gl. (4) und  $E_A^V = 0,57$  eV für Maleinsäureanhydrid die in der 3. und 5. Spalte aufgeführten Elektronenaffinitäten. Die Zahlen in der 6. Spalte sind die Mittelwerte der Elektronenaffinitäten der beiden Komplexreihen.

Olefin (Kurzbezeichnung)	(X, Y)	HMB		DMH		$E_A^V$ (eV)
		$h\nu_{CT}$ (eV)	$E_A^V$ (eV)	$h\nu_{CT}$ (eV)	$E_A^V$ (eV)	
Maleinsäureanhydrid (MSA)	(O, H)	3.603	0.57	3.378	0.57	0.57
Dichlormaleinsäureanhydrid (DCMSA)	(O, Cl)	3.178	0.99	2.996	0.98	0.99
Dibrommaleinsäureanhydrid (DBMSA)	(O, Br)	3.146	1.02	2.937	1.01	1.02
Dijodmaleinsäureanhydrid (DJMSA)	(O, J)	3.288	0.88	3.099	0.85	0.87
Maleinsäurethioanhydrid <sup>a</sup> (MSTA)	(S, H)	—	—	3.099	0.85	0.85
Dichlormaleinsäurethioanhydrid (DCMSTA)	(S, Cl)	2.987	1.19	2.773	1.17	1.18
Dibrommaleinsäurethioanhydrid (DBMSTA)	(S, Br)	3.002	1.20	2.773	1.17	1.19
Dijodmaleinsäurethioanhydrid <sup>a</sup> (DJMSTA)	(S, J)	—	—	2.792	1.16	1.16
Dichlormaleinsäureimid (DCMSI)	(NH, Cl)	3.482	0.69	3.323	0.62	0.66
Maleinsäureimid <sup>a</sup> (MSI)	(NH, H)	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Maleinsäureimid (MSI) bildet in  $CCl_4$  keinen meßbaren EDA-Komplex mit DMH bzw. HMB.

<sup>a</sup> Analoges gilt beim MSTA und DJMSTA mit HMB als Donator.

mit (4) dann die in der Tab. 1 zusammengestellten Elektronenaffinitäten.

Die in den beiden Komplexreihen berechneten Korrelationsgeraden lauten

$$h\nu_{CT,DMH} = -0,997 E_A^V + 3,95 \quad (5)$$

$$\text{Korrelationskoeffizient } r = -0,9990,$$

$$\text{Standardabweichung } s = 0,2145$$

und

$$h\nu_{CT,HMB} = -0,976 E_A^V + 4,15 \quad (6)$$

$$\text{Korrelationskoeffizient } r = -0,9989,$$

$$\text{Standardabweichung } s = 0,2158.$$

Für die Coulomb-Energien ergibt sich aus den Ordinatenabschnitten mit (2) für DMH  $E_c = -3,89$  eV und für HMB  $E_c = -3,52$  eV. Offenbar ist also der Abstand der Moleküle in den DMH- etwas kleiner als in den HMB-Komplexen.

## Experimenteller Teil

Das von der Firma Aldrich bezogene DMH wurde nach Zusatz von  $LiAlH_4$  2 Stunden unter Rückfluß gekocht und danach fraktioniert (Kp  $134^\circ\text{C}$ ).

HMB wurde aus Äthanol dreimal umkristallisiert und über  $CaCl_2$  im Vakuum getrocknet (Schmp.  $165$  bis  $166^\circ\text{C}$ ).

Die Darstellung und Reinigung der untersuchten Olefine ist von Scharf *et al.* beschrieben worden [9].

Für die Messungen wurde als Lösungsmittel „spektroskopisch reines“  $CCl_4$  von der Firma Merck benutzt.

Die Spektren der EDA-Komplexe wurden bei  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  mit einem Cary-14-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.

## Semiempirische Rechnungen

Im weiteren sind für die untersuchten unsubstituierten und dichlorierten Olefine MINDO/3-Rechnungen durchgeführt worden [10, 11].

Die im QCPE-Programm nicht vorgesehenen MINDO/3-Parameter  $\beta_{S-Cl}$  und  $\alpha_{S-Cl}$  wurden aus den atomaren Werten durch geometrische Mittelwertbildung bestimmt [12].

Die gefundenen Minimumsgeometrien sind Abb. 1 zu entnehmen. Soweit bekannt, stimmen sie recht gut mit experimentellen Werten überein (MSA [13], DBMSTA [14], DJMSTA [14]).

Zur Ermittlung der adiabatischen Elektronenaffinität sind für die nichtsubstituierten Verbindungen auch die Minimumsgeometrien ihrer Radikalanionen berechnet worden (s. Abbildung 2). Erwartungsgemäß sind bei den Radikalanionen die C-C-Doppelbindungsabstände größer als bei den neutralen Molekülen.

In Tab. 2 sind die berechneten vertikalen und adiabatischen Elektronenaffinitäten sowie die negativen  $\pi$ -LUMO-Energien, die wegen Koopmans' Theorem [15] den vertikalen Elektronenaffinitäten entsprechen, zusammengestellt.

Um zu untersuchen, ob, wie Houk [16] bei einigen Cyanalkenen gefunden hat, eine Korrelation

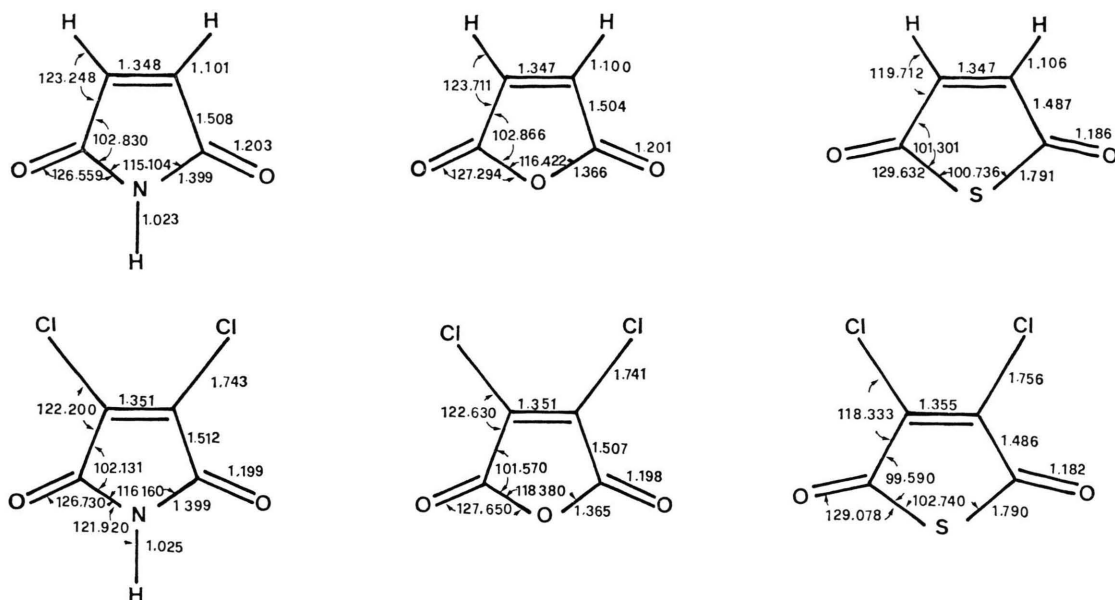


Abb. 1. Mit der MINDO/3-Methode berechnete Minimumsgeometrien der nichtsubstituierten und dichlorierten cyclischen Olefine.

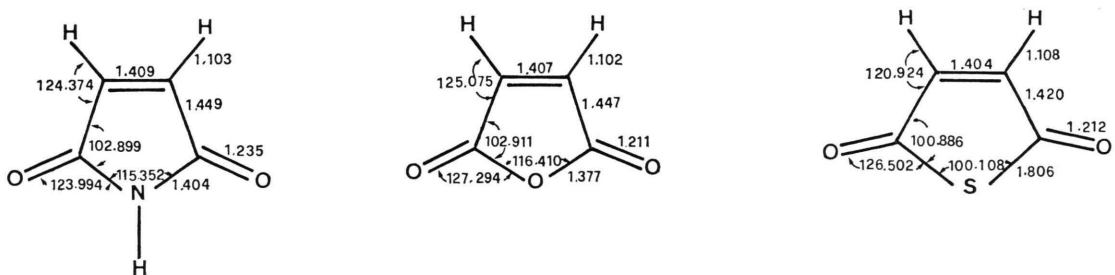


Abb. 2. Mit der MINDO/3-Methode berechnete Minimumsgeometrien der Radikalanionen der nichtsubstituierten Olefine

Tab. 2. Gemessene (Spalte 1) und mit der MINDO/3-Methode berechnete Elektronenaffinitäten (Spalten 2–4). In der Spalte 5 ist die negative  $\pi$ -HOMO-Energie eingetragen. Zur Ermittlung der Grenzorbidaldichten sind in der 6. und 7. Spalte die  $\pi$ -Homo- und  $\pi$ -LUMO-Koeffizienten eines C-Atoms der C-C-Doppelbindung angegeben.

Olefin	$E_{A,exp}^V$ (eV)	$-\varepsilon_{LUMO}^\pi$ (eV)	$E_{A,ber}^V$ (eV)	$E_{A,ber}^{ad}$ (eV)	$-\varepsilon_{HOMO}^\pi$ (eV)	$C_{C,HOMO}^\pi$	$C_{C,LUMO}^\pi$
MSA	0,57	0,63	0,94	1,20	11,45	0,630	0,548
MSTA	0,85	0,87	1,25	1,58	10,26	0,238	0,525
MSI	0,49 <sup>a</sup>	0,47	0,81	1,10	10,48	0,233	0,525
	0,41 <sup>a</sup>						
DCMSA	0,99	0,98	1,47	—	10,48	0,522	0,526
DCMSTA	1,18	1,28	1,68	—	10,27	0,471	0,504
DCMSI	0,66	0,84	1,01	—	10,17	0,518	0,504

<sup>a</sup> Die Werte 0,49 bzw. 0,41 sind mit Gl. (8) bzw. Gl. (7) berechnet worden.

zwischen Elektronenaffinität und Ionisationspotential besteht, sind in der Tab. 2 ebenfalls die berechneten negativen  $\pi$ -HOMO-Energien [15] aufgeführt.

An Hand der Tab. 2 ist zu erkennen, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung der experimentellen Elektronenaffinitäten mit den negativen  $\pi$ -LUMO-Energien erstaunlich gut ist. Es ergibt sich die folgende Korrelationsgerade:

$$\begin{aligned} E_{\text{Aexp}}^{\text{V}} &= -\varepsilon_{\text{LUMO}}^{\pi} \cdot 0,989 - 0,059 & (7) \\ \text{Korrelationskoeffizient } r &= 0,9537, \\ \text{Standardabweichung } s &= 0,2205. \end{aligned}$$

Obwohl die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den berechneten vertikalen Elektronenaffinitäten nicht gut ist, findet man eine noch etwas bessere Korrelation als im Fall der negativen  $\pi$ -LUMO-Energien:

$$\begin{aligned} E_{\text{Aexp}}^{\text{V}} &= 0,793 E_{\text{Aber}}^{\text{V}} - 0,156 & (8) \\ \text{Korrelationskoeffizient } r &= 0,9975, \\ \text{Standardabweichung } s &= 0,2205. \end{aligned}$$

Für Maleinsäureimid, das keinen meßbaren CT-Komplex mit DMH bzw. HMB bildet, findet man für „ $E_{\text{Aexp}}^{\text{V}}$ “ mit (7) 0,41 und mit (8) 0,49 eV.

Die berechnete adiabatische Elektronenaffinität des MSA von 1,20 eV stimmt gut mit dem von Compton [17] gefundenen experimentellen Wert von  $1,4 \pm 0,2$  eV überein. Insgesamt weisen die berechneten adiabatischen Elektronenaffinitäten der nichtsubstituierten Olefine einen ähnlichen Gang auf wie die berechneten und gemessenen vertikalen Elektronenaffinitäten.

Zwischen den berechneten negativen  $\pi$ -HOMO-Energien und den experimentellen Elektronenaffinitäten ergibt sich für die hier untersuchten Olefine nur eine sehr unbefriedigende Korrelation:

$$\begin{aligned} E_{\text{Aexp}}^{\text{V}} &= 0,239 \varepsilon_{\text{HOMO}}^{\pi} + 3,305 & (9) \\ \text{Korrelationskoeffizient } r &= -0,4276, \\ \text{Standardabweichung } s &= 0,2419. \end{aligned}$$

## Diskussion der Ergebnisse

Für die nichtsubstituierten Verbindungen ergibt sich aus den gemessenen Werten bzw. im Fall des Imids aus dem mit (7) bzw. (8) berechneten Wert, daß die Elektronenaffinität in der folgenden Reihenfolge zunimmt:

$$E_{\text{MSI}}^{\text{V}} < E_{\text{MSA}}^{\text{V}} < E_{\text{MSTA}}^{\text{V}}. \quad (10)$$

Diese Reihenfolge läßt sich qualitativ aufgrund der kleineren Elektronegativität des Stickstoffs im Ver-

gleich zum Sauerstoff, sowie der größeren Ringgröße des Maleinsäurethioanhydrids verglichen mit der des Maleinsäureanhydrids (s. Abb. 1) verstehen: Bei einem größeren Cyclus kann das zusätzliche Elektron besser delokalisiert werden [18].

Die wegen (10) zu erwartende zunehmende Dienophilie bei einer normalen Diels-Alder-Reaktion ist experimentell für ein am Stickstoff substituiertes Maleinsäureimid und MSA selbst von Sauer beobachtet worden [19]. Eine Untersuchung von Scharf [20], bei der allerdings keine temperaturabhängigen kinetischen Messungen durchgeführt worden sind, zeigte, daß MSTA schneller als MSA bei der Diels-Alder-Reaktion mit Cyclohexadien-(1.3) reagiert. Vorläufige Untersuchungen [21] mit 9.10-Dimethylanthracen als Dien weisen jedoch darauf hin, daß die Dienophilie des MSTA geringer als die des MSA sein sollte. Der Grund hierfür liegt offenbar in der größeren Grenzorbitaldichte sowohl des LUMO's als auch des HOMO's des MSA im Vergleich zum MSTA (s. Tabelle 2).

In allen drei Fällen wird wie zu erwarten durch Halogensubstitution die Elektronenaffinität erhöht:

$$E_{\text{MSA}}^{\text{V}} < E_{\text{DJMSA}}^{\text{V}} < E_{\text{DCMSA}}^{\text{V}} \approx E_{\text{DBMSA}}^{\text{V}}, \quad (11)$$

$$E_{\text{MSTA}}^{\text{V}} < E_{\text{DJMSTA}}^{\text{V}} \approx E_{\text{DCMSTA}}^{\text{V}} \approx E_{\text{DBMSTA}}^{\text{V}}. \quad (12)$$

$$E_{\text{MSI}}^{\text{V}} < E_{\text{DCMSI}}^{\text{V}}. \quad (13)$$

Die wegen (11) bei einer normalen Diels-Alder-Reaktion zu erwartende größere Dienophilie des DCMSA im Vergleich zum MSA konnte jedoch nicht beobachtet werden [22]. Offenbar liegt das darin begründet, daß im Grenzorbitalmodell [23] der sterisch ungünstige Einfluß der Halogenatome nicht ausreichend berücksichtigt wird. Innerhalb der dichlorierten cyclischen Olefine ist aufgrund der gemessenen Elektronenaffinität und der gefundenen Grenzorbitaldichten (s. Tab. 2) in Analogie zu den unsubstituierten Olefinen mit folgender Zunahme der Dienophilie zu rechnen:

$$\text{DCMSI} < \text{DCMSTA} < \text{DCMSA}.$$

Die erwähnten kinetischen Messungen [21], über die demnächst berichtet werden wird, scheinen diese Reihenfolge zu bestätigen.

Wir danken dem DAAD für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H.-D. Scharf danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit.

- [1] A. N. Asaad, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1979.
- [2] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); J. Chem. Physics **19**, 514 (1951); J. Physic. Chem. **56**, 801 (1952).
- [3] G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- [4] G. Briegleb, Angew. Chem. **76**, 326 (1964).
- [5] F. D. Lewis u. R. H. Hirsch, Tetrahedron Lett. **49**, 4949 (1973).
- [6] R. Foster, Tetrahedron **10**, 96 (1960).
- [7] J. B. Nagy, O. B. Nagy u. A. Bruylants, J. Phys. Chem. **78**, 980 (1974).
- [8] R. Foster, Nature London **181**, 337 (1958).
- [9] H. D. Scharf u. H. Leismann, Z. Naturforsch. **28b**, 662 (1973) (siehe dort zitierte Literatur).
- [10] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1289 (1975).
- [11] QCPE-Programm Nr. 279.
- [12] M. J. S. Dewar u. G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3089 (1967).
- [13] R. L. Hilderbrant u. E. M. A. Peixoto, J. Mol. Structure **12**, 31 (1972).
- [14] W. Gonschorek, Z. Naturforsch. **35a**, im Druck.
- [15] T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- [16] K. N. Houk u. L. L. Munchausen, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 937 (1976).
- [17] R. N. Compton, P. W. Reinhardt u. C. D. Cooper, J. Chem. Phys. **60**, 2953 (1974).
- [18] J. M. Younkin, L. J. Smith u. R. N. Compton, Theoret. Chim. Acta **41**, 157 (1976).
- [19] J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967).
- [20] M. Verbeck, H.-D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. **102**, 2471 (1969).
- [21] J. Fleischhauer, A. N. Asaad u. H.-D. Scharf, in Vorbereitung.
- [22] H.-D. Scharf, W. Küsters u. J. Fleischhauer, Chem. Ber. **104**, 3030 (1971).
- [23] R. Sustmann u. R. Schubert, Tetrahedron Lett. 2739 (1972); Angew. Chem. **84**, 888 (1972).