



Doctoral Thesis

**Elektronenspektroskopische und orbitaltheoretische
Untersuchung von Acetalen
Analyse konformationsbestimmender Orbitalfaktoren und ihre
Anwendung auf Acetale: der anomere Effekt**

Author(s):

Ammann, Hans Jakob

Publication Date:

1980

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000239823> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UND ORBITALTHEORETISCHE
UNTERSUCHUNG VON ACETALEN

A. SPIROKONJUGATIVE WECHSELWIRKUNGEN
IN CYCLOPENTADIENON-ACETALEN

B. ANALYSE KONFORMATIONSBESTIMMENDER ORBITALFAKTOREN
UND IHRE ANWENDUNG AUF ACETALE: DER ANOMERE EFFEKT

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
HANS JAKOB AMMANN
dipl. Natw. ETH
geboren am 20. September 1950
von Zürich und Oberneunforn (Kt. Thurgau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
PD Dr. K. Müller, Korreferent

D. ZUSAMMENFASSUNG

Die starke Rotverschiebung der UV-Absorptionsbande beim Uebergang von Cyclopentadien zu Cyclopentadienon-acetalen ist spirokonjugativen Wechselwirkungen zwischen dem Dien- π -System und den nichtbindenden Sauerstoffelektronenpaaren zugeschrieben worden. Zur Ueberprüfung dieser Interpretation ist Tricyclo[6.3.0.0^{2,6}]undeca-1^{8,26}-dien erstmals dargestellt und zusammen mit den entsprechenden Cyclopentadienon-acetalen 18a und 18b UV- und photoelektronenspektroskopisch untersucht worden. Die experimentellen Befunde werden vom nichtempirischen PRDDO-SCF-Modell (partial retention of diatomic differential overlap) qualitativ korrekt reproduziert. Aufgrund der experimentellen und theoretischen Resultate ist die bathochrome Verschiebung der UV-Bande weniger auf eine spirokonjugative Destabilisierung des obersten besetzten Dien- π -Orbitals, als vielmehr auf eine induktive und hyperkonjugative Stabilisierung des untersten unbesetzten Dien- π^* -Orbitals zurückzuführen.

Eine vergleichende photoelektronenspektroskopische Analyse weiterer Acetale gesättigter und ungesättigter Ketone verweist ebenfalls auf eine untergeordnete Bedeutung solcher spirokonjugativer Wechselwirkungen.

Im allgemeinen besitzt ein Dimethylacetal jeweils ein höheres erstes Ionisationspotential als das entsprechende Aethylenacetal. Dieser experimentelle Befund lässt sich mit Hilfe einer Fragmentorbitalanalyse im Rahmen des PRDDO-Modells auf konformationsbedingte Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen innerhalb des Acetal-OCO-Fragmentes zurückführen.

Ein Verfahren zur quantitativen Faktorisierung der PRDDO-SCF-Energie in Orbitalenergie- und Orbitalwechselwirkungsbeiträge wird beschrieben. Seine Anwendung auf Energieprofile für interne Rotationen um Einfachbindungen führt zu einem konsistenten Bild konformationsbestimmender Orbitalfaktoren.

Als solche erweisen sich vor allem die Wechselwirkungen zwischen vicinal angeordneten Bindungen und freien Elektronenpaaren, wobei Wechselwirkungen zwischen besetzten und solche zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen von gleichrangiger Bedeutung sind. Die verschiedenen Repulsions- und Stabilisierungsbeiträge lassen sich grössenordnungsmässig in durchsichtiger Weise mit der Natur und Anordnung betreffender vicinaler Orbitale korrelieren.

Der gleiche Satz von Orbitalfaktoren ist auch für die Stabilisierung der gauche-Konformationen in Methandiol und Aminomethanol verantwortlich. Somit führt das vorgeschlagene Faktorisierungsschema zu einer chemisch und theoretisch befriedigenden Orbitalanalyse des anomeren Effektes.

E. SUMMARY

The strong red shift of the UV absorption band in going from cyclopentadiene to the cyclopentadienone acetals has been ascribed to spiroconjugative interactions between the diene- π -system and the oxygen lone pairs. To examine this interpretation, tricyclo[6.3.0.0^{2,6}]undeca-1⁸,2⁶-diene was synthesized and its UV and photoelectron spectra were compared with those of the corresponding cyclopentadienone acetals 18a and 18b. The non-empirical PRDDO SCF method (partial retention of diatomic differential overlap) reproduces the experimental results in a qualitatively correct manner. The experimental and theoretical analysis suggests that the bathochromic shift of the UV band is due to an inductive and hyperconjugative stabilization of the lowest unoccupied diene- π^* -orbital, rather than to a spiroconjugative destabilization of the highest occupied diene- π -orbital.

Various acetals of saturated and unsaturated ketones are investigated by photoelectron spectroscopy. The experimental findings again suggest that such spiroconjugative interactions are of minor importance.

In general the first ionization potential of a dimethyl acetal is significantly higher than that of the corresponding ethylene acetal. According to a fragment orbital analysis within the PRDDO SCF scheme, this can be interpreted in terms of conformationally dependent interactions between occupied orbitals within the OCO fragment of the acetal unit.

A method for the quantitative partitioning of the PRDDO SCF energy in terms of orbital energies and orbital interactions is presented. Its application to energy profiles for internal rotations about single bonds results in a consistent picture of orbital factors relevant in conformational analysis. Of particular importance are interactions between vicinal bonds and lone pairs, interactions between occupied and between occupied and unoccupied orbitals being of similar importance.

There is a transparent relationship between the magnitudes of repulsive and of stabilizing energy contributions and the nature and arrangement of interacting vicinal orbitals.

The same set of orbital factors is also responsible for the stabilization of the gauche conformers in methanediol and aminomethanol. The proposed energy factorization scheme thus leads to a chemically and theoretically satisfying orbital analysis of the anomeric effect.