

# Starke P–P-Wechselwirkungen in Tetraphosphacubanen. PE-spektroskopische Untersuchungen

Rolf Gleiter<sup>\*a</sup>, Karl-Heinz Pfeifer<sup>a</sup>, Marianne Baudler<sup>\*b</sup>, Guido Scholz<sup>b</sup>, Thomas Wettling<sup>c</sup> und Manfred Regitz<sup>\*c</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln<sup>b</sup>,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>c</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 28. September 1989

**Key Words:** Tetraphosphacubane, tetra-*tert*-butyl- / Tetraphosphatetrasilacubane, tetra-*tert*-butyl- / MO calculations / PE spectroscopy

## Strong P–P Interactions in Tetraphosphacubanes. A PE-Spectroscopic Investigation

The comparison between the first peaks of the PE spectra of (tBuCP)<sub>4</sub> (**1a**) and (tBuSiP)<sub>4</sub> (**2a**) yields about the same ionization energy for the first peak (4t<sub>2</sub>), but a large difference (ca. 0.8 eV) for the second peak (1t<sub>1</sub>). This difference is due to a strong interaction of the n orbitals at P with the P–C σ bonds in **1**. This n/σ interaction is much smaller in the case of **2**. The energy difference between <sup>2</sup>4T<sub>2</sub> and <sup>2</sup>3A<sub>1</sub>, corresponding to

the lone-pair combinations of the n orbitals at the P atoms, amounts to ≥ 3.4 eV for **1a** and is estimated at ≥ 1.6 eV for **2a**. The net charges for the P atoms in **1** are calculated to be positive, those for the C atoms negative. In the case of **2** negative values result for P and positive values for the net charges at Si.

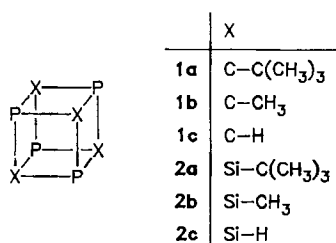
Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren an Phosphor-Zentren, die direkt aneinander gebunden sind, wurde verschiedentlich anhand von Di-, Tri- und Tetraphosphanen<sup>1)</sup>, Diphosphenen<sup>2)</sup> und P<sub>4</sub><sup>3)</sup> untersucht. Die kürzlich synthetisierten Derivate des Tetraphosphacubans<sup>4)</sup> (**1a**) und des Tetraphosphatetrasilacubans<sup>5)</sup> (**2a**) erweitern die Palette der Modellsubstanzen beträchtlich, da beide das Studium der Wechselwirkung zwischen nicht direkt gebundenen P-Atomen erlauben. Die Methode der Wahl, solche Wechselwirkungen im Valenzbereich zu untersuchen, bietet die He(I)-Photoelektronen-(PE-)Spektroskopie.

Phosphor-Zentren zuzuordnen. Der zweite Peak entspricht Ionisationsvorgängen aus hoch liegenden σ-MOs.

Der Vergleich zwischen den PE-Spektren von **1a** und **2a** zeigt nur einen geringen Energieunterschied für den 1. Peak (0.1 eV), dagegen findet man eine starke Verschiebung des 2. Peaks (0.8 eV) gegen niedrigere Energie. Infolge der kleineren Elektronegativität von Si gegenüber C erwartet man eine Verschiebung aller Banden gegen kleinere Werte beim Übergang von **1a** zu **2a**.

Zur Interpretation der PE-Spektren von **1a** und **2a** sowie der beobachteten Unterschiede, was die Lage der PE-Banden betrifft, stützen wir uns auf MO-Rechnungen an den Modellverbindungen **1b**, **1c** bzw. **2b** und **2c**. Wir nehmen dabei an, daß die gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien, *I*<sub>v,j</sub>, gleich den negativen Orbitalenergien, -ε<sub>j</sub>, gesetzt werden können (Koopmans' Theorem<sup>6)</sup>). Als Rechenverfahren wurden das MNDO/2-Verfahren<sup>7)</sup> und die Hartree-Fock-SCF-Methode mit einer 3-21G\*-Basis<sup>8)</sup> eingesetzt. Mit Hilfe des semiempirischen Verfahrens wurden sowohl **1b** und **1c** als auch **2b** und **2c** berechnet, während die ab-initio-Rechnungen nur an **1c** und **2c** ausgeführt wurden. Für alle Rechnungen wurden die Röntgenstruktur-Parameter der Cuban-Gerüste verwandt, die für **1a**<sup>4)</sup> und **2a**<sup>5)</sup> bestimmt wurden. Die erhaltene MO-Sequenz für die Modellverbindungen ist in Tab. 1 aufgeführt.

Der Vergleich zwischen Modellrechnung und PE-Experiment ergibt, daß der erste Peak beider Spektren drei Zuständen 4t<sub>2</sub> (5e, 4b<sub>2</sub>)<sup>9)</sup>, der zweite Peak ebenfalls drei Zuständen 1t<sub>1</sub> (4e, 1a<sub>2</sub>)<sup>9)</sup> zuzuordnen ist. Diese beiden Gruppen sind im Falle von **1** deutlich von den MOs 3a<sub>1</sub> und 3t<sub>2</sub> (3a<sub>1</sub>



Die PE-Spektren von **1a** und **2a** sind in Abb. 1 gezeigt. Beide sind sich insoweit ähnlich, als sie bei niedriger Energie zwei gleich große Peaks zeigen. Die Vergrößerung der beiden Peaks im Spektrum von **1a** zeigt je zwei Maxima und je eine Schulter bei höherer Energie (Abb. 2). Wir ordnen deshalb beiden Peaks in beiden PE-Spektren drei Ionisierungen zu. Der Vergleich der gemessenen Ionisierungsenergien mit denen von Mono-, Di- und Triphosphanen<sup>1)</sup> legt nahe, den ersten Peak der Ionisation von n-Orbitalen den

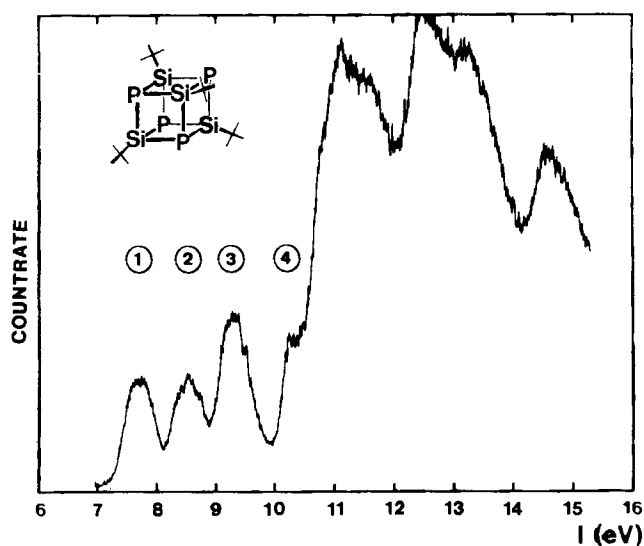
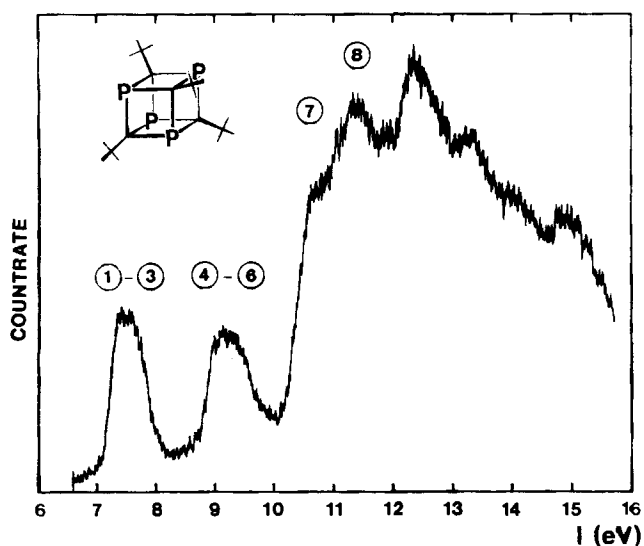


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum von 1a (oben) und 2a (unten)

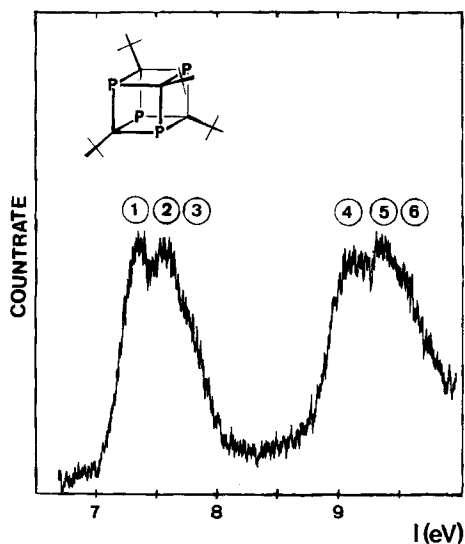


Abb. 2. Vergrößerung der beiden ersten Peaks im PE-Spektrum von 1a

und 3b<sub>2</sub>, 3e) abgesetzt. Im Falle von 2 wird dieser Abstand kleiner berechnet. Der Vergleich der berechneten Orbitalenergien zwischen 1b und 2b bzw. 1c und 2c ergibt ähnliche Werte für 4t<sub>2</sub> (5e, 4b<sub>2</sub>), dagegen werden für 1t<sub>1</sub> (4e, 1a<sub>2</sub>) für die Si-Verbindungen deutlich höhere Orbitalenergien vorausgesagt. Die Zuordnung von Bande 7 im PE-Spektrum von 1a bzw. von Bande 3 und 4 im PE-Spektrum von 2a ist unsicher.

Die Rechnungen sagen für die Wellenfunktionen der drei höchsten besetzten MOs (4t<sub>2</sub>) signifikante Unterschiede zwischen 1 und 2 voraus. Während bei 1 die Elektronenpaare am P stark mit den P–C-σ-Bindungen in Wechselwirkung treten, ist dies bei 2 nicht der Fall. Hier ist die Wechselwirkung zwischen den 3p-Atomorbitalen am P und den restlichen σ-Orbitalen gering. Dieser Unterschied beruht im wesentlichen auf zwei Effekten:

1) den unterschiedlichen Basisenergien der P-Atome in 1 und 2 sowie

2) den unterschiedlichen Energien für die P–C-σ-Bindungen und die Si–P-σ-Bindungen.

Die Orbitalenergie eines freien Elektronenpaares am P ist im Falle von 1, mit C als Nachbar, wesentlich tiefer anzusetzen als im Falle von 2 mit Si als Nachbar. Eine Bestätigung dafür sind die nach MNDO/2 berechneten Energien des Elektronenpaares am P für Methylphosphan (–10.75 eV) und Silylphosphan (–9.6 eV).

In Abb. 3a ist ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Elektronenpaaren an den vier P-Zentren in 1 (linke Seite) und den P–C-σ-Bindungen (rechte Seite) gezeigt. Die vier Elektronenpaare an den P-Atomen ergeben die Linearkombination t<sub>2</sub> und a<sub>1</sub>, die acht P–C-σ-Bindungen t<sub>2</sub>, t<sub>1</sub> und e. In Abb. 3 sind letztere nicht gezeichnet. Die Wechselwirkung zwischen den t<sub>2</sub>-Linearkombinationen der Elektronenpaare am P und den t<sub>2</sub>-Orbitalen der σ-Bindungen hängt nun von der Energiedifferenz beider Niveaus ab. Sie ist relativ klein bei 1; dadurch kommt eine starke n/σ-Wechselwirkung zustande. Ersetzt man nun die C-Atome in 1c durch Si-Atome, so wird, wie oben diskutiert, die Basisorbitalenergie der Elektronenpaare am P stark zu höheren Werten verschoben (vgl. Abb. 3b, rechts). Die Basisenergie der Si–P-σ-Bindungen wird im Vergleich zu den Basisenergien der P–C-σ-Bindungen ebenfalls zu höheren Energien verschoben. Auch hier können die Ergebnisse von MNDO/2-Rechnungen an Methylphosphan (ε<sub>P–C</sub> = –13.20 eV) und Silylphosphan (ε<sub>Si–P</sub> = –12.46 eV) als Maß dienen. Diese Werte zeigen, daß die Verschiebung der Si–P-Energien gegenüber den C–P-Energien nur ca. 0.7 eV beträgt. Aus der größeren Verschiebung (ca. 1 eV) der Basisenergie für die freien Elektronenpaare beim Übergang von 1 nach 2 und der kleineren Verschiebung der Basisenergie der P–C- bzw. P–Si-σ-Bindungen resultiert eine größere Energiedifferenz zwischen den t<sub>2</sub>-Niveaus der freien Elektronenpaare und denen der σ-Bindungen im Fall von 2. Nach der Störungstheorie 2. Ordnung folgt daraus<sup>10</sup> eine geringere Wechselwirkung zwischen n- und σ-Niveaus bei 2, verglichen mit 1.

Die Konsequenz dieser unterschiedlichen n/σ-Wechselwirkungen bei 1a und 2a ist ein relativ großer Abstand

Tab. 1. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisationsenergien,  $I_{v,j}$ , von **1a** und **2a** und den berechneten Orbitalenergien,  $\epsilon_j$ , für **1b**, **1c**, **2b** und **2c**; alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung $D_{2d}$ $T_D$	$-\epsilon_j(\text{MNDO})^a)$	$-\epsilon_j(\text{MNDO})^b)$	$-\epsilon_j(3-21\text{G}^*)^a)$	
<b>1a</b>	1	7.35	$\{4b_2\}$ $\{5e\}$	$4t_2$	10.22	10.04	8.60
	2	7.6			10.28	10.10	8.70
	3	7.8					
	4	9.1	$\{1a_2\}$ $\{4e\}$	$1t_1$	11.85	11.26	11.30
	5	9.35			11.93	11.32	11.42
	6	9.6			14.30	14.28	13.39
	<b>2a</b>	1	7.6	$\{5e\}$ $\{4b_2\}$	$4t_2$	14.30	14.28
13.90						13.47	14.26
2		8.5	$\{4e\}$ $\{1a_2\}$	$1t_1$	13.98	13.52	14.35
					10.14	10.06	8.78
					10.22	10.20	9.16
3		9.2	$\{3b_2\}$ $\{3e\}$	$3t_2$	10.96	10.84	10.02
					11.01	10.87	10.03
	12.66				11.90	12.70	
4	10.2	$\{4a_1\}$ $\{1b_1\}$	$1e$	12.75	12.06	12.79	
				12.14	11.88	12.99	
			$3a_1$	$3a_1$	12.23	12.06	13.22
					12.97	12.71	14.15

<sup>a)</sup> **1c**, **2c**: exp. Geometrie für Cuban-Fragment. — <sup>b)</sup> **1b**, **2b**: exp. Geometrie für Cuban-Fragment.

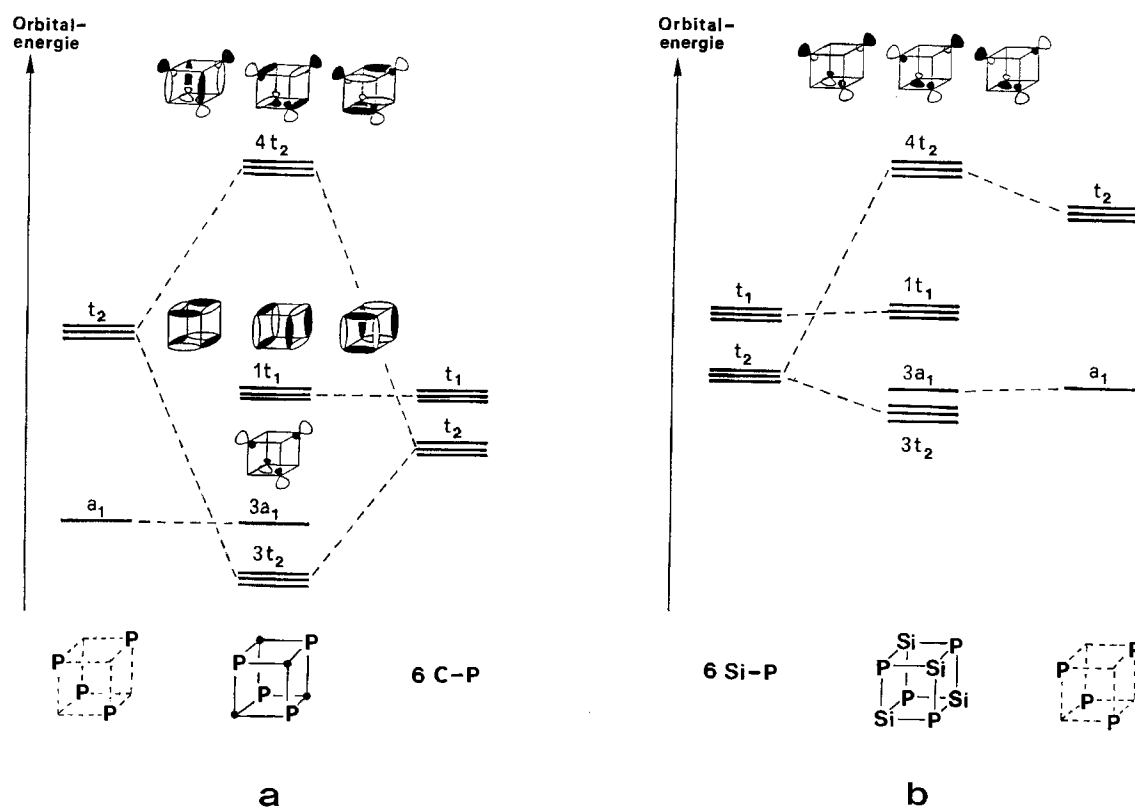


Abb. 3 (a) Wechselwirkungsdiagramm zwischen den ungepaarten Elektronenpaaren von vier P-Zentren in **1** (links) und sechs P–C- $\sigma$ -Bindungen (rechts); in der Mitte sind die resultierenden Valenzorbitale von **1** gezeichnet. (b) Wechselwirkungsdiagramm zwischen den ungepaarten Elektronenpaaren von vier P-Zentren in **2** (rechts) und sechs P–Si- $\sigma$ -Bindungen (links); in der Mitte sind die resultierenden Valenzorbitale von **2** gezeichnet

zwischen  $4t_2$  und  $3a_1$  bei **1a** ( $\geq 3.4$  eV). Bei **2a** läßt sich dieser Unterschied zu etwa  $\geq 1.6$  eV angeben.

Der Unterschied der Elektronenstruktur zwischen **1** und **2** spiegelt sich auch in den berechneten Nettoladungen wider (vgl. Tab. 2). Während bei **1** die Nettoladungen der P-Atome stark positiv und die der C-Atome stark negativ berechnet werden, resultieren bei **2** negative Werte für P und positive Werte für Si. Diese großen Unterschiede korrelieren gut mit der experimentell gefundenen starken Tieffeldverschiebung der Phosphor-Resonanz von **1a**<sup>4)</sup> bei  $\delta = 257.4$  und der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung der Käfig-<sup>13</sup>C-Atome ( $\delta = -29.07$ ). Dagegen entsprechen die NMR-Daten für **2a**<sup>5)</sup> den Erwartungen (<sup>31</sup>P:  $\delta = -177.0$ ; <sup>29</sup>Si:  $\delta = -28.5$ ).

Tab. 2. Berechnete Nettoladungen für die P-, C- bzw. P-, Si-Atome des Cuban-Fragments in **1** und **2**

Verbindung	MNDO			3-21 G*		
	P	C	Si	P	C	Si
<b>1c</b>	0.231	-0.338	—	0.789	-1.036	—
<b>1b</b>	0.273	-0.391	—	—	—	—
<b>2c</b>	-1.063	—	1.383	-0.356	—	0.403
<b>2b</b>	-0.883	—	1.025	—	—	—

Wir danken A. Flatow für die Aufnahme der PE-Spektren. Für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

### Experimenteller Teil

Die He(I)-Photoelektronenspektren wurden mit einem Spektrometer PS 18 der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die Meßtempe-

ratur betrug 110°C (**1a**) und 150°C (**2a**). Die Kalibrierung erfolgte mit Ar und Xe. Die Auflösung betrug 20 mV bei der <sup>2</sup>p<sub>3/2</sub>-Ar-Linie.

### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 121097-72-1 / **1b**: 123775-93-9 / **1c**: 121869-04-3 / **2a**: 118762-11-1 / **2b**: 123775-94-0 / **2c**: 119328-17-5

- 1) 1a) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, M. C. Padolina, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2648. — 1b) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, M. Lattman, J. L. Mills, M. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3349. — 1c) R. Gleiter, M. C. Böhm, M. Baudler, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1004. — 1d) R. Gleiter, W. Schäfer, M. Baudler, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8043. — 1e) R. Gleiter, J. Uschmann, M. Baudler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1659.
- 2) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 691; R. Gleiter, G. Friedrich, M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 313.
- 3) C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin, H. Basch, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 20; S. Evans, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **9** (1972), 41; M. F. Guest, I. H. Hillier, V. R. Saunders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1972**, 2070; H. Bock, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 343.
- 4) T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1013.
- 5) M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **101** (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 339.
- 6) T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104.
- 7) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- 8) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724; W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, J. Wiley and Sons, New York 1986.
- 9) Die Numerierung bezieht sich auf die Valenzorbitale der Verbindungen **1c** und **2c**.
- 10) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, S. 168, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[308/89]