

ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR DER λ_3 - UND λ_5 -PHOSPHANAPHTHALINE -
UNGEWÖHNLICH GROSSE MO DESTABILISIERUNGEN

Werner Schafer und Armin Schweig
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
D-3550 Marburg/L., Biegenstrasse 12 (Germany)

Gottfried Markl und Karl-Heinz Heier
Fachbereich Chemie der Universität
D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31

(Received in Germany 9 July 1973, received for publication 10 August 1973)

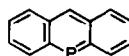
Während Derivate des Phosphorins (1) ² und des Phosphaanthracens (3) ³ seit einigen Jahren bekannt sind, gelang erst kurzlich die Darstellung der ersten λ_3 - und λ_5 -Phosphanaphthaline (2) ^{4,5}.



(1)



(2)



(3)

Zur Untersuchung der Elektronenstruktur der neuen Systeme haben wir die Photoelektronen(PE)spektren ⁶ von 2-Phylnaphthalin (5), 2-Phylnchlnolin (7), 2-Phyln-1-phosphanaphthalin (8) und 1,1-Dlbenzyl-2-phyln-1-phosphanaphthalin (9) aufgenommen, die Verbindungen (8) und (9) erlauben einen Vergleich der Phosphanaphthaline mit 3- und 5-bndigem Phosphor. Wir berichten hier uber ungewohnlich groBe MO Destabilisierungen in dieser Verbindungsreihe

Die aus den Spektren der Verbindungen (4) bis (9) abgeleitete Orbitalreihenfolge ist in Abb. 1 aufgetragen, die Sequenz der Stammverbindungen Naphthalin (4) und Chinolin (6) wurde bereits photoelektronenspektroskopisch bewiesen ⁷ Die Einfuhrung einer Phenylgruppe in 2-Stellung fuhrt zu einer intensiven Bande bei ca. 9 eV, die aus den beiden obersten π -Orbitalen des Phenylrestes (e_{1g} MO in Benzol = 9.24 eV⁸) resultiert Infolge einer konjugativen Wechselwirkung mit der Phenylgruppe werden die π MOs 1 und 2 in (5) und (7) angehoben

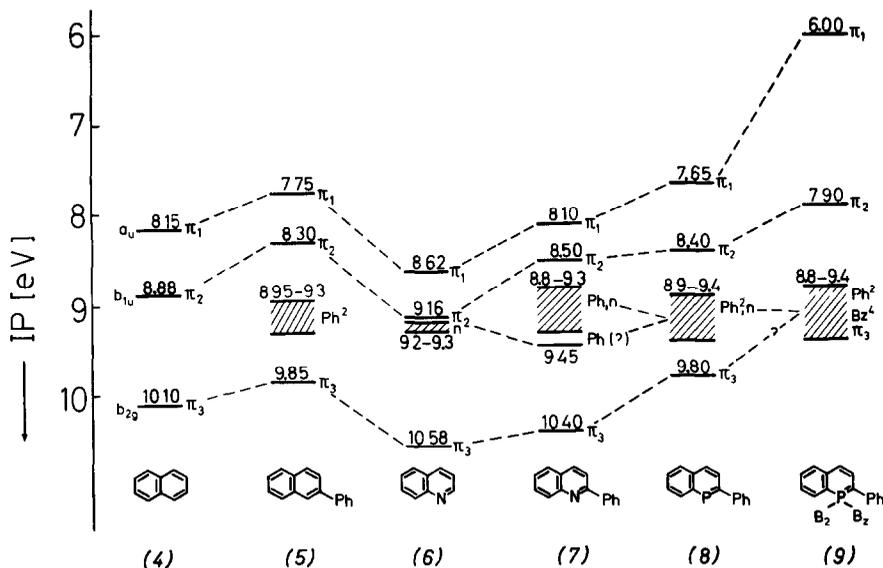


Abb. 1

Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in Naphthalin (4), 2-Phenyl-naphthalin (5), Chinolin (6), 2-Phenylchinolin (7), 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin (8) und 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (9). Die über den Niveaus angegebenen Zahlen sind vertikale Ionisierungspotentiale. Die Zahlen an den schraffierten Bereichen geben die abgeschätzte Ausdehnung der entsprechenden Signale wieder.

Das lone-pair Orbital ((6) 9.2 - 9.3 eV ⁷) wird durch die Substitution wenig beeinflusst und liegt bei (7) unter der Phenylbande bei ca. 9 eV.

Da die lone pair Energien in den Verbindungsklassen (1) ⁹ und (3) ¹⁰ mit denen der Stickstoffanaloge übereinstimmen, erwarten wir auch für (8) die Ionisation des freien Elektronenpaares am Phosphoratom bei ca. 9 eV. Das Intensitätsverhältnis der Phenylbande bezogen auf die π_1 Bande ((5) 2,0 : 1, (7) 3,1 : 1, (8) 3,2 : 1) unterstützt diese Interpretation des Spektrums. Die verbleibenden drei Banden im Spektrum von (8) entsprechen den MOs π_1 bis π_3 (vgl. Abb.1) ¹¹.

Ein Beweis ¹² dieser Zuordnung ist anhand einer Korrelation der Ionisierungspotentiale (IPs) der MOs mit dem IP des $\pi(2b_1)$ MO der Sechsringsysteme Ben-

zol ($9,24 \text{ eV}^8$), Pyridin ($10,50 \text{ eV}^{13}$) und (1) ($9,1 \text{ eV}^{13}$) möglich. Das $\bar{\pi}(2b_1)$ MO weist eine hohe Elektronendichte am Heteroatom auf und ist zu den Nachbaratomen bindend. Dies trifft nach CNDO/2¹⁴ Rechnungen auch für das $\bar{\pi}_1$ und das $\bar{\pi}_3$ MO in (2), (4) und (6) zu¹⁵. Nach Abb. 2 ergeben sich als Bestätigung der Zuordnung für beide MOs sehr gute Korrelationen (2 Geraden mit paralleler Steigung), während für $\bar{\pi}_2$ eine schlechte Korrelation mit abweichender Steigung resultiert.

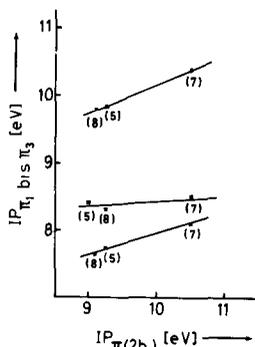


Abb. 2

Korrelation zwischen den Ionisierungspotentialen der $\bar{\pi}_1$ bis $\bar{\pi}_3$ MOs in den Verbindungen (5), (8) und (7) (Ordinate) und den Ionisierungspotentialen der $\bar{\pi}(2b_1)$ MOs in Benzol, Pyridin und Phosphorin (Abzisse)

Die Einführung zweier Benzylsubstituenten am Phosphoratom führt zu einer drastischen Destabilisierung ($1,65 \text{ eV}$) des $\bar{\pi}_1$ MO. Die ebenfalls beträchtliche Verschiebung des $\bar{\pi}_3$ MOs läßt

sich nicht genau angeben, da die entsprechende Bande unter der sehr intensiven Bande der drei aromatischen Reste bei ca. 9 eV verborgen liegt. Auffällig beim Vergleich von (8) und (9) jedoch ist die starke Anhebung der MOs mit hohen Elektronendichten am Heteroatom und bindenden Wechselwirkungen zwischen diesem und den benachbarten C-Atomen. Ähnliche Verschiebungen finden wir auch in den Spektren der λ_5 -Phosphorine¹⁶. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß das λ_5 -Phosphoratom in den Phospha-Aromaten an der π Konjugation beteiligt ist.

Unsere Ergebnisse legen nahe, daß die stark bathochrome Verschiebung der langwelligsten UV-Absorption um $135 \text{ nm}^{4,5}$ von (9) verglichen mit (8) im wesentlichen durch die ungewöhnlich große Destabilisierung des $\bar{\pi}_1$ MO zu erklären ist.

Literaturzitate

1. 35 Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 34. Mitteilung A.Schweig und W.Thiel, eingereicht zur Publikation
2. G.Markl, Angew.Chem. 78, 907 (1966)
3. P.de Koe und F.Bickelhaupt, Angew.Chem. 80, 912 (1968)
4. G.Markl und K.H.Heier, Angew.Chem. 84, 1067 (1972)
5. G.Markl und K.H.Heier, Angew.Chem. 84, 1066 (1972)
6. Die Photoelektronenspektren wurden mit einem PS-16 Photoelektronenspektrometer der Fa.Perkin-Elmer, Beaconsfield, England, aufgenommen.
7. D.M.W.van den Ham und D.van der Meer, Chem Phys.Lett. 15, 549 (1972), F.Brogli, E.Heilbronner und T Kobayashi, Helv.Chim.Acta 55, 274 (1972)
8. D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970
9. H.Oehling, W.Schafer und A.Schweig, Angew.Chem. 83, 723 (1971), Angew. Chem. internat.Ed. 10, 656 (1971)
10. W.Schafer, A.Schweig, F.Bickelhaupt und H.Vermeer, unveröffentlichte Ergebnisse
11. Diese Zuordnung wird auch durch CNDO/2-Rechnungen ¹⁴ an (2), (4) und (6) gestützt, die eine analoge Orbitalsequenz für alle drei Verbindungen vorher-sagen.
12. W.Schafer, A.Schweig, F.Bickelhaupt und H.Vermeer, Angew.Chem. 84, 993 (1972), Angew.Chem internat.Ed. 11, 924 (1972)
13. C.Batich, E.Heilbronner, V.Hornung, A.J.Ashe III, D.T.Clark, U.T.Cobley, D.Kilcast und I.Scalan, J.Amer.Chem.Soc. 95, 928 (1973)
14. J.A.Pople und D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970
15. H.L.Hase und A.Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
16. A.Schweig, W.Schafer und K.Dimroth, Angew.Chem. 84, 636 (1972), Angew. Chem. internat.Ed. 11, 631 (1972), W.Schafer, A.Schweig, K.Dimroth und H.Kanter, unveröffentlichte Ergebnisse.