

DIE ELEKTRONENSTRUKTUR DES PHOSPHOLS UND ARSOLS

H. L. HASE und A. SCHWEIG*

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, D 3550 Marburg/Lahn, Biegenstrasse 12, Germany

und

H. HAHN und J. RADLOFF

Zentrale Rechenanlage der Universität Marburg, D 3550 Marburg/Lahn, Neue Kasseler Strasse 4, Germany

(Received in Germany 4 September 1972; Received in the UK for publication 6 October 1972)

Zusammenfassung—Die Elektronenstruktur von Phospholen und Arsolen wurde mit einem erweiterten CNDO/2 Verfahren untersucht. Konformationsprobleme, Orbitalenergien und Orbitalsequenz, Orbital- und Gesamtelektronendichten und Substituenteneffekte werden betrachtet. In allen Fällen werden Arsole, Phosphole und Pyrrole miteinander verglichen.

Abstract—The electronic structure of phosphols and arsols has been investigated using an extended CNDO/2 approach. Conformational problems, orbital energies and sequence, orbital density and total density plots and substituent effects are considered. In all cases comparison is made between arsols, phosphols and pyrrols.

Von 1 und 2 existieren bisher nur Substitutionsprodukte 4¹ und 5.^{2,3} Röntgen-Strukturdaten von 5a ($R_1 = R_2 = \text{Ph}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$)⁴ und 5b ($R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$)⁵ sind bekannt. Konjugationsenergien von 1 und 2 wurden mit der HMO Methode⁶ und Inversionsbarrieren von 5c ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$) und 5d ($R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$) mit einer geeignet parametrisierten CNDO/2-Methode⁷ berechnet. In dieser Arbeit berichten wir zum ersten Mal umfassend über die Elektronenstruktur von 1 und 2.[†]

Struktur (Konformation, Inversionsbarriere). Den Berechnungen von 2 liegen die gemessenen Strukturdaten (im Fünfring) von 5a und 5b zugrunde. In 1 wurden diese Daten mit einer C-As Bindungslänge von 1.872 Å⁸ und einem C₂AsC₃ Bindungswinkel von 88.6° kombiniert. Für den Winkel zwischen Ringebene und X-H Bindung (X = As und P) (α) (entsprechend den stabilsten Konformationen von 1 und 2) finden wir 95° in 1 und 92° in 2 (Abb 1, Energie in $[4 \times 10^{-3}$ au]). Die Inversionsbarriere (Energiedifferenz zwischen pyramidalen (stabiler) und planarer Konformation) ist in 1 3.4 kcal/Mol grösser als in 2. Der entsprechende experimentelle Unterschied

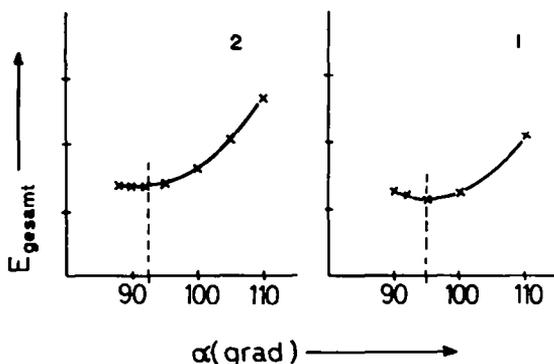


Abb 1. Gesamtenergie (E_{gesamt}) gegen den Winkel zwischen Ringebene und X-H Bindung (α). Die Energieminima (gestrichelte Geraden) werden für 2 bei 92° und für 1 bei 95° erhalten.

zwischen AsH₃ und PH₃ ist 2–7 kcal/Mol⁹ und zwischen 6 und 7 11.5 kcal/Mol.¹⁰

Orbitalenergien (Stabilität des einsamen Elektronenpaares, Orbitalsequenz). In Abb 2 werden die Energien (E_{orbital}) der beiden obersten besetzten Orbitale (MOs) in den planaren und pyramidalen Konformationen von 1 und 2 miteinander verglichen. Die einsamen Elektronenpaare (n MOs) sind gegenüber den entsprechenden b_1 (π) MOs wesentlich stabiler. Abb 3 zeigt das berechnete Korrelationsdiagramm von 1 bis 3 (diesen und allen weiteren Ergebnissen liegen die Grundzustands-

*Korrespondenzautor.

†Methode: Ein auf die vierte Periode erweitertes CNDO/2-Verfahren. Über die Methode wird gesondert berichtet.

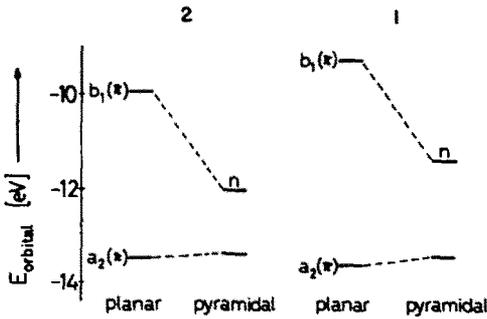
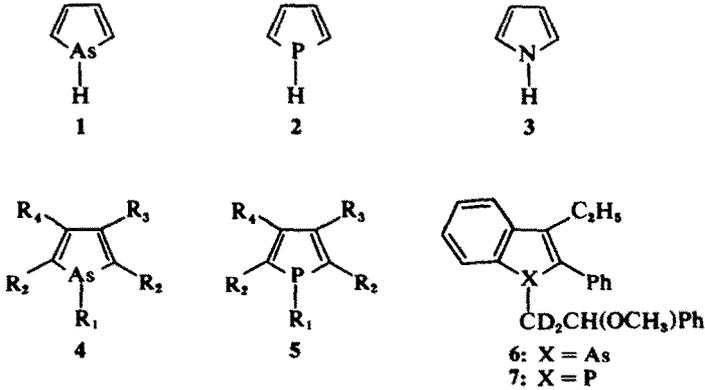


Abb 2. Vergleich der Orbitalenergien der beiden obersten besetzten MOs in den planaren und pyramidalen Konformationen von 1 und 2.

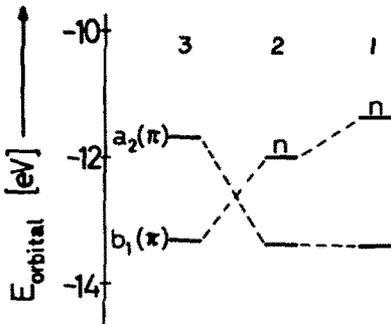


Abb 3. Berechnetes Korrelationsdiagramm der beiden obersten besetzten MOs in 1 bis 3.

konformationen zugrunde: Pyramidal für 1 und 2 und planar für 3. Von 3 nach 2 wird eine dem Orbitaltausch von Pyridin nach Phosphorin^{11,12} entsprechende Sequenzumkehr vorhergesagt.

Orbitale. Abb 4 zeigt das vom Computer gezeichnete $b_1(\pi)$ MO in 3 und die entsprechenden einsamen Elektronenpaare in 1 und 2 und Abb 5 das $a_2(\pi)$ MO in 3 und die entsprechenden MOs in 1 und 2 (die Linien gleicher Elektronendichte [in e/au^3] in Abb 5 verlaufen in einer Ebene, die 1 au über der Molekülebene liegt, und in Abb 4

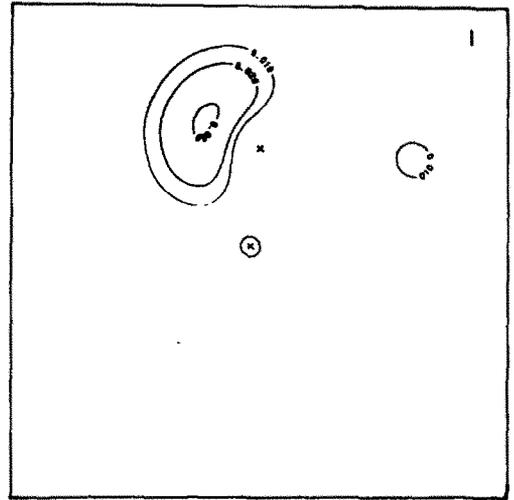


Abb. 4a.

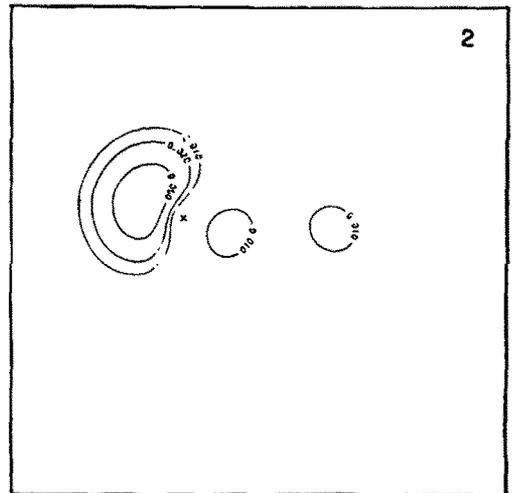


Abb. 4b.

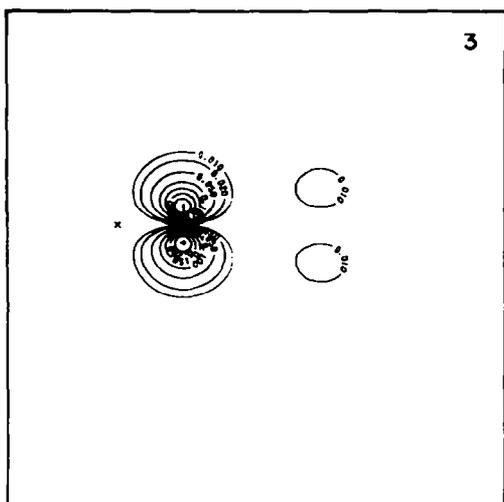


Abb. 4c.

Abb 4. Computer-Zeichnungen der einsamen Elektronenpaare in 1 und 2 und des entsprechenden $b_1(\pi)$ MO in 3. Die Linien gleicher Elektronendichte [in e/au^3] verlaufen in der Symmetrieebene senkrecht zur Molekülebene.

in der Symmetrieebene senkrecht zur Molekülebene). Die einsamen Elektronenpaare in 1 und 2 sind nicht lokalisiert und sind unter einem Winkel von etwa 155° (bezogen auf die Molekülebene) von den Ringen weggerichtet. Die Elektronenverteilung in den C—C Bindungen der $a_2(\pi)$ MOs von 1 bis 3 ist praktisch identisch. Die Dichten um die Atome C_2 und C_3 sind in 1 und 2 jedoch einander wesentlich ferner als in 3.

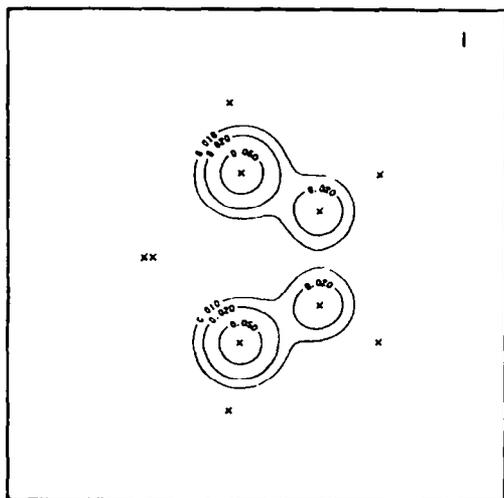


Abb. 5a.

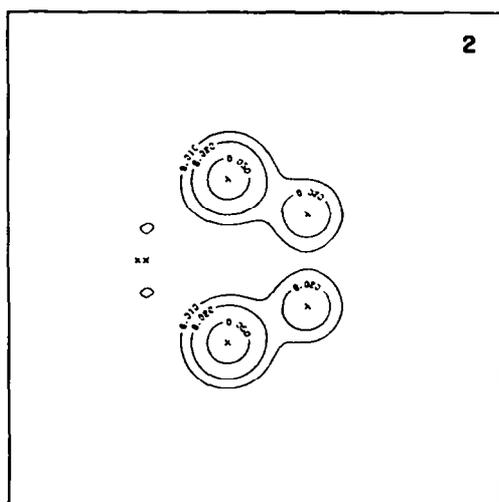


Abb. 5b.

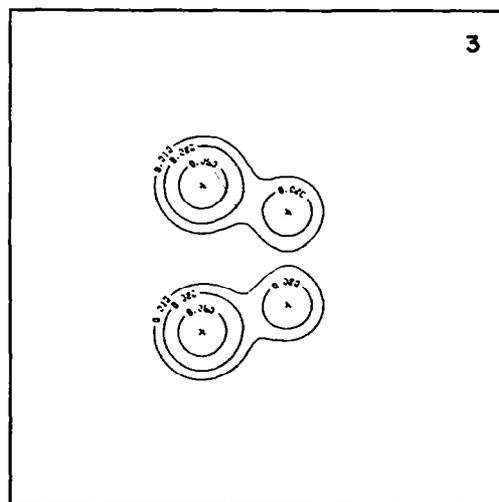


Abb. 5c.

Abb. 5. Computer-Darstellungen des $a_2(\pi)$ MO in 3 und der entsprechenden MOs in 1 und 2. Die Linien gleicher Elektronendichte [in e/au^3] verlaufen in einer Ebene, die 1 \AA über der Molekülebene liegt.

Substituenteneffekte. In Abb 6 sind die Korrelationsdiagramme von 1 und 4a ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = Me$), von 2 und 5e ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = Me$) und von 3 und 3a (2,5-Dimethyl-Derivat von 3) angegeben. In Übereinstimmung mit Abb 5 (MOs mit grossen Dichten an C_2 und C_3) werden die $a_2(\pi)$ MOs stark durch die Methyl-Substituenten angehoben. Die $b_1(\pi)$ bzw. n-MOs beliben praktisch unbeeinflusst (nach hier nicht gezeigten Schnitten in der Molekülebene verläuft

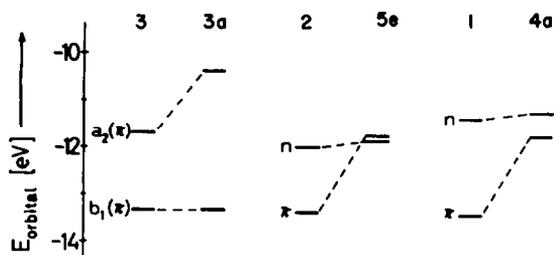


Abb 6. Korrelationsdiagramme der beiden obersten besetzten MOs von 1 und 4a ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = Me$), von 2 und 5e ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = Me$) und von 3 und 3a (2,5-Dimethyl-Derivat von 3).

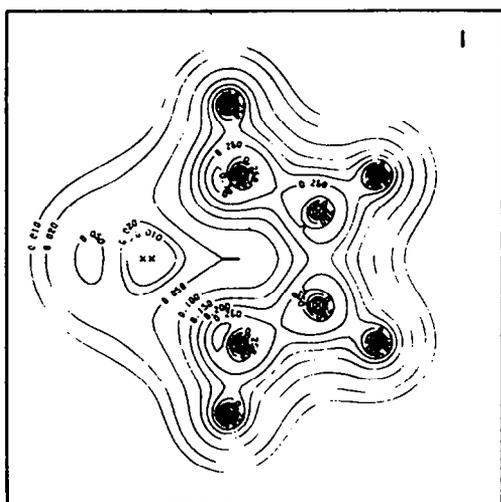


Abb. 7a.

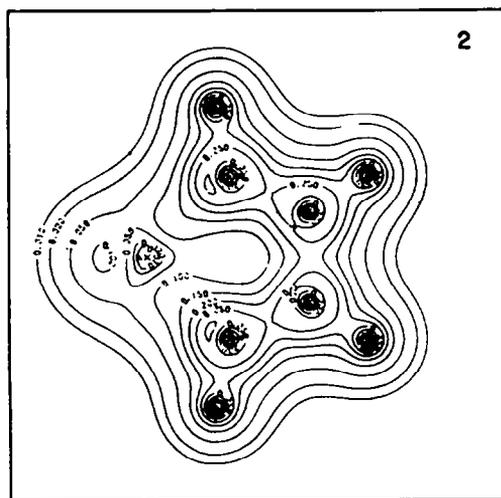


Abb. 7b.

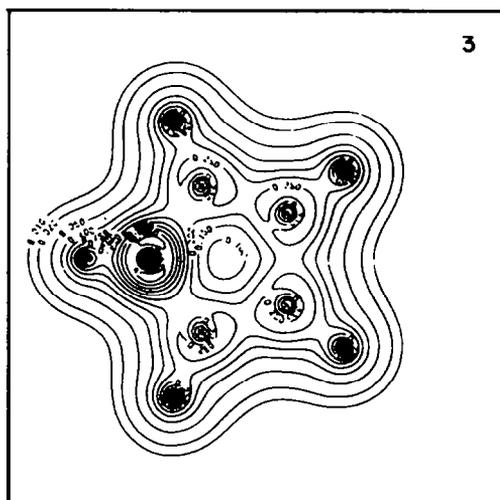


Abb. 7c.

Abb 7. Vergleich der vom Computer gezeichneten Gesamtelektronendichten [in e/au^3] in 1, 2 und 3. Die Schnittflächen verlaufen in der Molekülebene von 3 und in 1 und 2 in entsprechenden Ebenen.

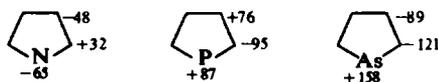


Abb 8. Ladungsverteilungsdiagramme [in $10^{-3} e$] der Gesamtladungen.

bei diesen MOs ein Knoten im C_2 - und C_5 -Bereich). Vorläufige photoelektronenspektroskopische Ergebnisse an 5f ($R_1 = Ph$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$) und 5g ($R_1 = Ph$, $R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = H$) lassen in Übereinstimmung mit Abb 6 in 5g auf die Sequenz (π/n) schließen.¹³ Die gleiche Sequenz ist auch für 4b ($R_1 = Ph$, $R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = H$) wahrscheinlich.¹³ Vermutlich werden, methodisch bedingt, die n-MOs in 1, 2 und deren Derivaten zu energiereich berechnet.

Elektronendichte (Dipolmoment). Abb 7 zeigt die Elektronendichten [in e/au^3] von 1 bis 3 (Schnitte in der Molekülebene). In 1 und 2 nehmen die Dichten entsprechend den Sechsrings-Systemen¹³ um das Heteroatom herum stark ab. Ebenfalls ganz analog wie bei den Sechsringsystemen^{11,12} kehrt sich das Vorzeichen der Ladungen in 1 und 2 gegenüber 3 an allen Ringatomen um (Abb 8). Die Dipolmomente der Gesamtladungsdichten sind (experimentelle Vergleichswerte in Klammern): für 3: 2.1 D (1.6–1.8 D¹⁴), für 2: 2.7 D (5a: 1.45 D², 5h ($R_1 = Bu$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$): 1.23 D¹⁵, 5i ($R_1 = Bu$, $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = Me$): 2.00 D¹⁵) und für 1: 3.1 D (nicht bekannt). Geringe

Änderungen in 1 und 2 in Richtung planare Konformation verursachen eine starke Reduktion der berechneten Werte.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATURZITATE

- ¹F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas und D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5099 (1960); G. Märkl und H. Hauptmann, *Tetrahedron Letters* 3257 (1968); *Angew. Chem.* **84**, 438 (1972); *Ibid.* **84**, 439 (1972).
- ²Review: A. N. Hughes und C. Srivanavit, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 1 (1970).
- ³F. Mathey und R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim.* 4433 (1970).
- ⁴W. P. Ozbirn, R. A. Jakobson und J. C. Clardy, *Chem. Comm.* 1062 (1971).
- ⁵P. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail und L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5779 (1970).
- ⁶D. A. Brown, *J. Chem. Soc.* 929 (1962).
- ⁷A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6507 (1971).
- ⁸F. Sanz und J. J. Daly, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1972).
- ⁹R. E. Weston, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2645 (1954).
- ¹⁰R. H. Bowman und K. Mislow, *Ibid.* **94**, 2861 (1972).
- ¹¹H. Oehling und A. Schweig, *Tetrahedron Letters* 4941 (1970); weitere Lit. zit. vgl.¹²
- ¹²H. L. Hase, A. Schweig, H. Hahn und J. Radloff, *Tetrahedron* **29**, 475 (1973).
- ¹³W. Schäfer, A. Schweig, G. Märke, H. Hauptmann und F. Mathey, *Angew. Chem.* im Druck.
- ¹⁴A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments* S. 103. Freeman, San Francisco (1963).
- ¹⁵H. Lumbroso, D. M. Bertin und F. Mathey, *Compt. Rend. Série C*, 274, 100 (1972).