

DIE ELEKTRONENSTRUKTUR DES ARSEININS (ARSABENZOLS)

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 UK for publication 6 October 1972)

Zusammenfassung—Die Elektronenstruktur von Arsenin wurde mit einem erweiterten CNDO/2 Verfahren untersucht. Orbitalenergien, Ionisierungspotentiale, Orbital- und Gesamtelektronendichte darstellungen sind angegeben und mit denen des Phosphorins und Pyridins verglichen.

Abstract—The electronic structure of arsenin has been investigated using an extended CNDO/2 approach. Orbital energies, ionization potentials, orbital and total electron density maps are given and compared with those of phosphorin and pyridine.

Bisher wurden die Arsa-Aromaten 1,¹ 2,² 3,³ 4² und 5⁴ beschrieben. Eine Röntgen-Strukturanalyse von 4 wurde mitgeteilt.⁵ In einer vorangegangenen Arbeit⁶ haben wir die Ergebnisse einer CNDO/2-Berechnung⁷ von 6 veröffentlicht. In dieser Arbeit berichten wir über die Resultate einer ersten Berechnung von 5.[†]

Orbitalenergien (Orbitalsequenz, Ionisierungspotentiale). Abb 1 zeigt das berechnete Korrelationsdiagramm von 5 bis 7 (E_{orbital} = Orbitalenergie). Die 1970⁶ von uns entdeckte Sequenzumkehr der beiden π -Orbitale von 7 ($a_2(\pi)/b_1(\pi)$) nach 6 ($b_1(\pi)/a_2(\pi)$) wurde inzwischen photoelektronenspektroskopisch bewiesen.⁸ Sie bleibt in 5 erhalten.⁸ $E_{\text{orbital}}(b_1(\pi))$ korreliert gut mit den gemessenen Ionisierungspotentialen ($IP(b_1(\pi))$)[‡] (Abb 2).

Orbitale. Abb 3 zeigt die vom Computer gezeichneten⁹ einsamen Elektronenpaare, Abb 4 und 5 die entsprechend erhaltenen $a_2(\pi)$ und $b_1(\pi)$ Orbitale (MOs) in 7 bis 5 (die Linien gleicher Elektronendichte in Abb 3 verlaufen in der Molekülebene und in Abb 4 und 5 in einer Ebene, die 1 au über der Molekülebene liegt). Die einsamen Elektronenpaare sind nicht lokalisiert und ihre Ausdehnung nimmt von 7 nach 5 zu. Die $a_2(\pi)$ MOs in 6 und 5 sind fast identisch. Sie unterscheiden sich aber merklich vom gleichen MO in 7. Die $b_1(\pi)$

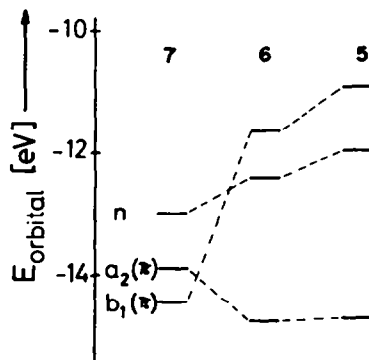


Abb 1. Vergleich der Orbitalenergien der einsamen Elektronenpaare (n) und der beiden obersten besetzten π -MOs ($a_2(\pi)$ und $b_1(\pi)$) in 7, 6 und 5.

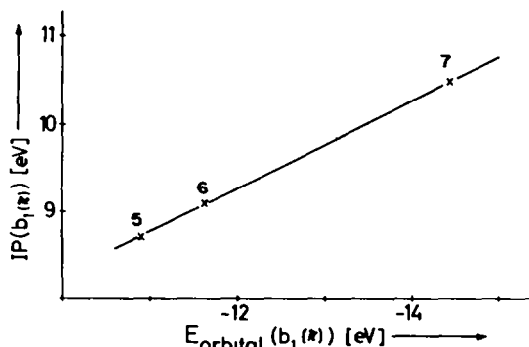


Abb 2. Korrelation zwischen den gemessenen Ionisierungspotentialen (IP) der $b_1(\pi)$ MOs (Ordinate) und den entsprechenden berechneten Orbitalenergien (E_{orbital}) (Abzisse) von 7, 6 und 5.

*Korrespondenzautor

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

‡IP der $b_1(\pi)$ MOs von 5 und 6: E. Heilbronner, persönliche Mitteilung.

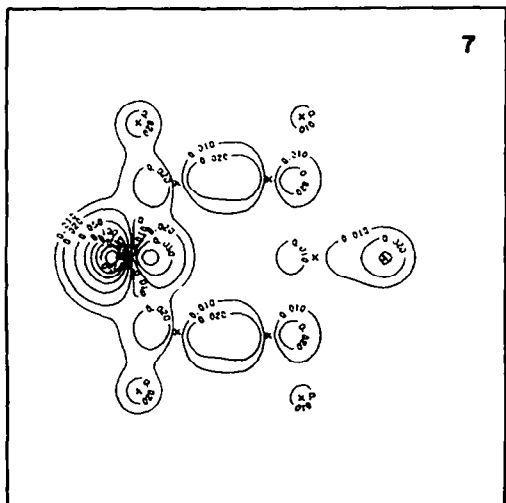
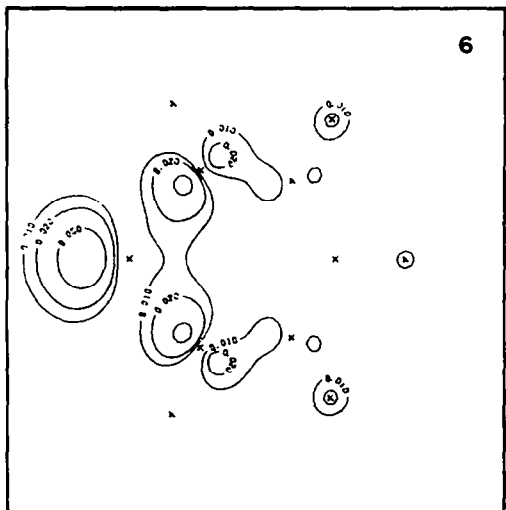
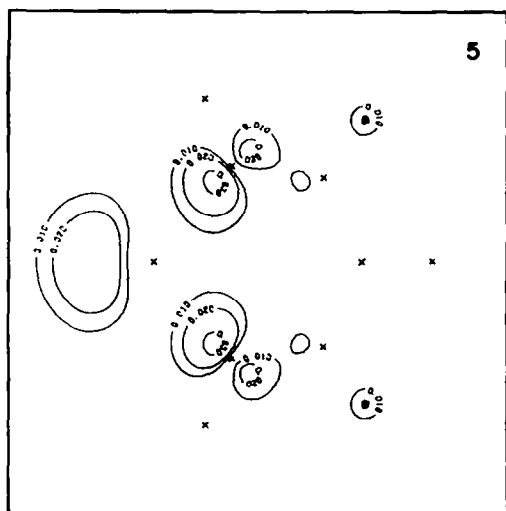


Abb 3. Computer-Zeichnungen (Linien gleicher Elektronendichte [in $e/a.u.^3$] in der Molekülebene) der einsamen Elektronenpaare in 7, 6 und 5.

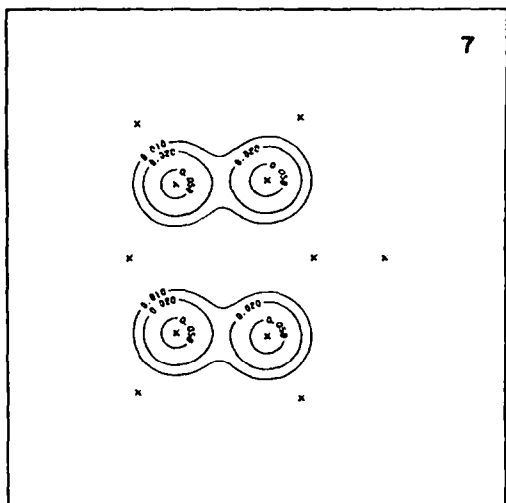
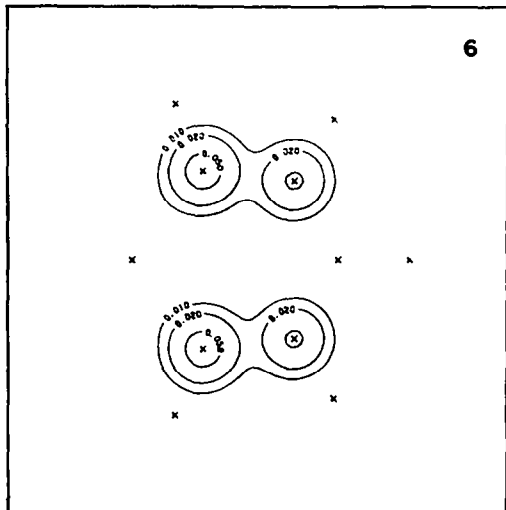
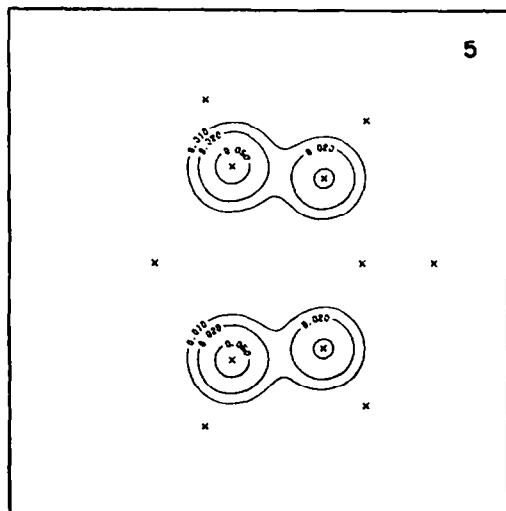


Abb 4. Computer-Darstellungen (Linien gleicher Elektronendichte in einer Ebene, die 1 au über der Molekülebene liegt) der $a_2(\pi)$ MOs in 7, 6 und 5.

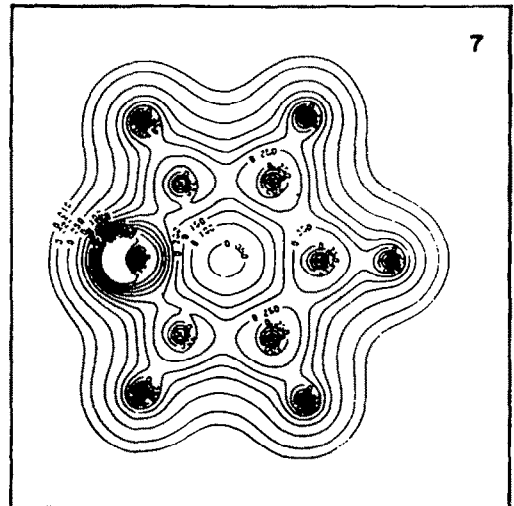
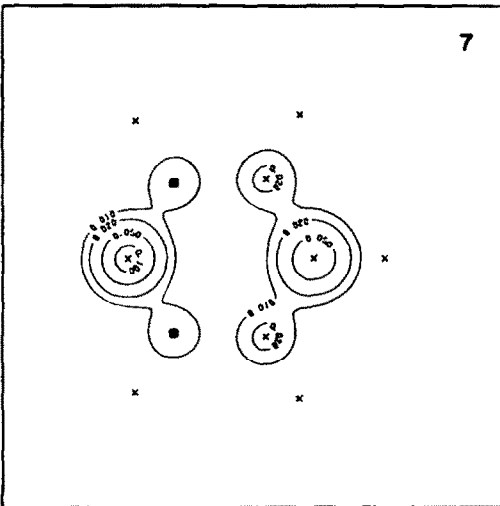
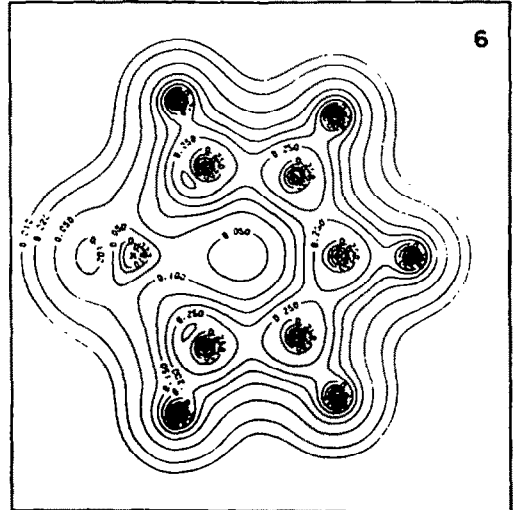
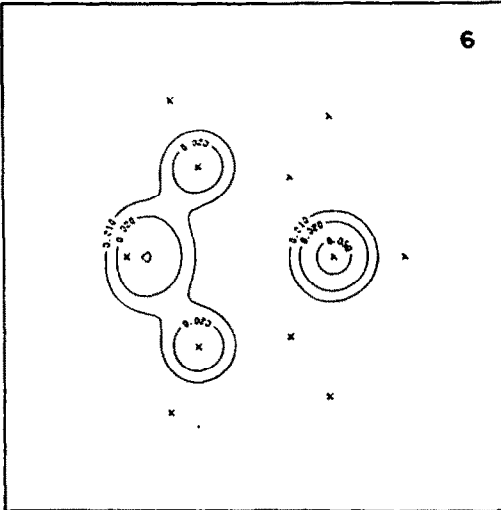
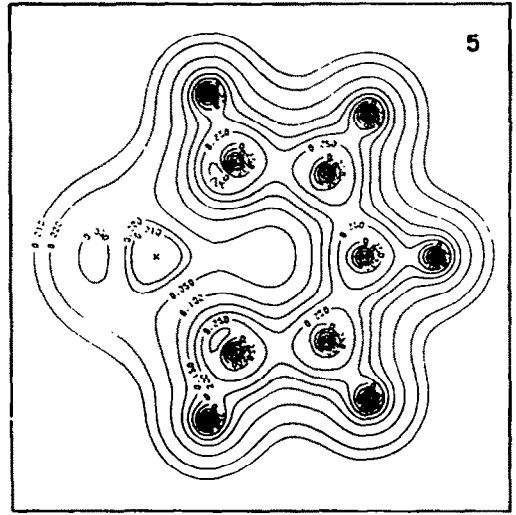
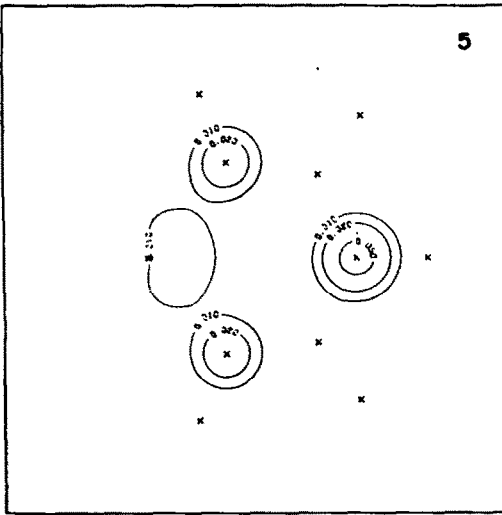


Abb 5. Computer-Darstellungen (Linien gleicher Elektronendichte in einer Ebene, die 1 au über der Molekülebene liegt) der $b_1(\pi)$ MOs in 7, 6 und 5.

Abb 6. Vergleich der vom Computer gezeichneten Gesamtelektronendichten [in e/au^3] in 7, 6 und 5. Die Schnittflächen stimmen mit der Molekülebene überein.

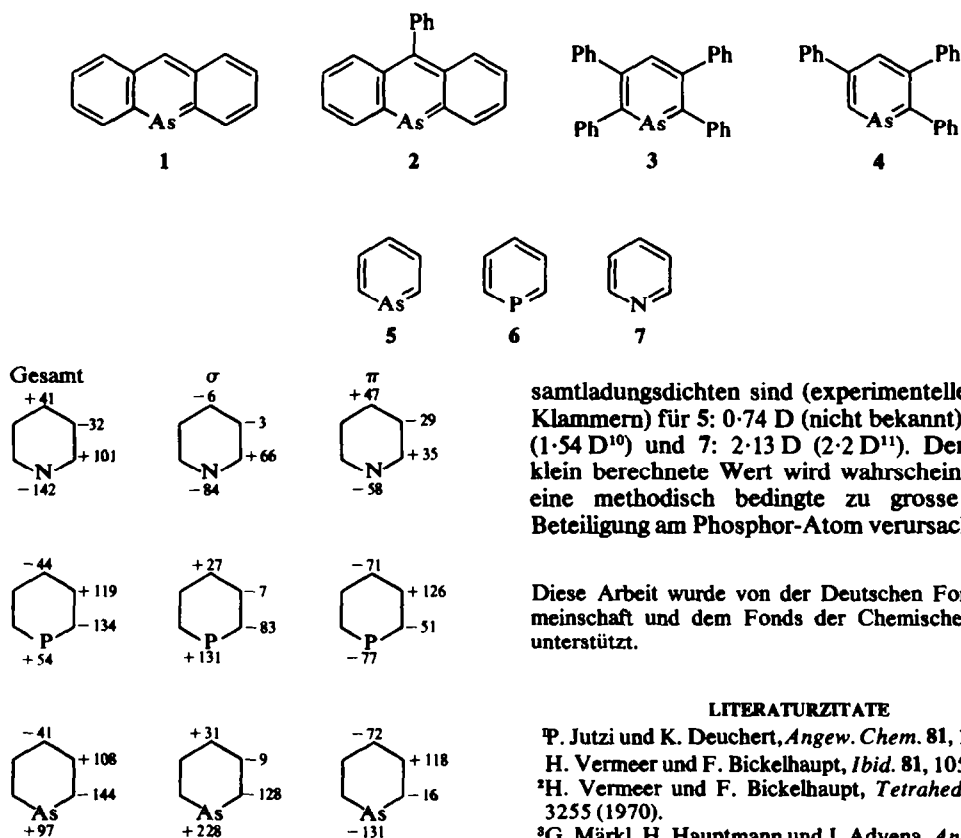


Abb 7. Ladungsverteilungsdiagramme [in $10^{-3}e$] der σ -, π - und Gesamtladungen.

MOs verlagern sich stetig und erheblich von 7 nach 5 vom Heteroatom zum Ring hin.

Elektronendichte (Dipolmoment). In Abb 6 werden Elektronendichten [in e/au^3] in 5 bis 7 miteinander verglichen. Da die Schnittflächen mit der Molekülebene übereinstimmen, sehen wir in dieser Abb σ -Elektronendichten. Diese nehmen im Heteroatombereich von 7 nach 5 stark ab. Dasselbe gilt, wie die Ladungsverteilungs-Diagramme [in $10^{-3}e$] der Abb 7 zeigen, für die Gesamtelektronenzahlen. Dafür nimmt die π -Elektronenzahl im gleichen Bereich zu. Die Dipolmomente der Ge-

samtladungsdichten sind (experimentelle Werte in Klammern) für 5: 0.74 D (nicht bekannt), 6: 0.94 D ($1.54 D^{10}$) und 7: 2.13 D ($2.2 D^{11}$). Der für 6 zu klein berechnete Wert wird wahrscheinlich durch eine methodisch bedingte zu grosse 3d AO-Beteiligung am Phosphor-Atom verursacht.

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

LITERATURZITATE

- ¹P. Jutzi und K. Deichert, *Angew. Chem.* **81**, 1051 (1969);
²H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Ibid.* **81**, 1052 (1969).
³H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters* 3255 (1970).
⁴G. Märkl, H. Hauptmann und J. Advena, *Angew. Chem.* **84**, 440 (1972).
⁵A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971).
⁶F. Sanz und J. J. Daly, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1970).
⁷H. Oehling und A. Schweig, *Tetrahedron Letters* 4941 (1970).
⁸J. A. Pople und D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York (1970).
⁹H. Oehling, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **83**, 723 (1971); A. Schweig, W. Schäfer und K. Dimroth, *Ibid.* **84**, 636 (1972); W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt und H. Vermeer, *Ibid.* **84**, 993 (1972).
¹⁰H. Hahn und J. Radloff, *Elektron. Rechenanl.* **14**, 128 (1972).
¹¹R. L. Kuczkowski und A. J. Ashe, III, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 457 (1972).
¹²A. L. McClellan: *Tables of Experimental Dipole Moments* S. 136. W. H. Freeman, San Francisco (1963).