

π-SCF-MO-BERECHNUNGEN AN PHOSPHORANEN

B. KLABUHN*

Inst. für Organ. Chem., am Lehrgebiet für Theor. Org. Chemie
der Technischen Universität, Berlin

(Received in Germany 22 November 1973; Received in the UK for publication 4 March 1974)

Abstract—The ground state properties of three phosphoranes are calculated by use of a semiempirical π-SCF-MO-method. The resulting relative thermodynamic stabilities are correlated with the reactivities of those phosphoranes.

Ausgangspunkt. Trotz des Interesses, das Phosphorane wegen ihrer präparativen Bedeutung beanspruchen können, sind quantenchemische Berechnungen dieser Verbindungen bisher nur vereinzelt vorgenommen worden. Dabei wurde sowohl mit der "Extended Hückel"-Methode¹ als auch mit einem "ab initio LCAO-SCF-MO"-Verfahren² die Modellstruktur $H_3P=CH_2$ berechnet, eine Diskussion des UV-Spektrums des Cyclopentadienylidentriphenylphosphorans³ basierte auf den Ergebnissen einer "Molecule in Molecule" (MIM)-Berechnung. Aufbauend auf mit Hilfe eines HMO-Modells gewonnene qualitative Aussagen über Phosphorane⁴⁻⁶ schien die Durchführung einer π-SCF-MO-Berechnung deshalb wünschenswert, weil so einerseits schon ein brauchbares Bild der Ladungsverteilung zu gewinnen ist, andererseits auch noch Moleküle mit vielen Zentren behandelt werden können. Die untersuchten Verbindungen sind in Abb 1 dargestellt.

empirische Festlegung von Parametern so erfolgen, dass die Ein-[Zwei]-Elektronenintegrale das Transformationsverhalten (1) [(2)] zeigen.

$$H'_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)H^r\phi_{\nu}(1)d\tau_1 = \sum_m \sum_n M_{\mu m}M_{\nu n}H_{mn} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\rho\sigma)' &= \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)(e^2/r_{12})\phi_{\rho}(2)\phi_{\sigma}(2)d\tau_1d\tau_2 \\ &= \sum_m \sum_n \sum_r \sum_s M_{\mu m}M_{\nu n}M_{\rho r}M_{\sigma s}(mn|rs) \quad (2) \end{aligned}$$

$M_{\mu r}$ sind dabei die Elemente der Transformationsmatrix.

Bei der üblichen Vereinfachung⁸ der Roothaan-Gleichungen⁹ durch Einführung des "Diatomic Differential Overlap" und Verwendung des "Goeppert-Mayer-Sklar"-Potentials zur Berechnung der Integrale H_{ii} ergeben sich für den Fall,

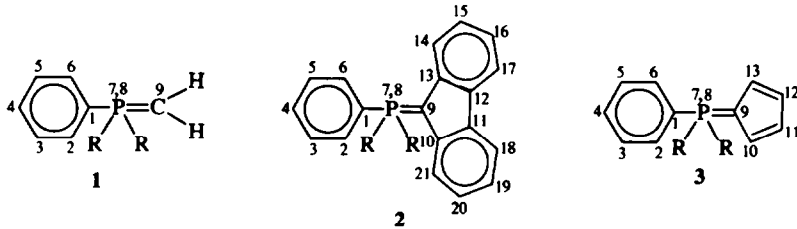


Abb 1. Strukturen der berechneten Verbindungen.

Berechnungsmethode. Bei der π-SCF-MO-Berechnung der Phosphorane 1, 2 und 3 ohne Berücksichtigung der Reste R zeigen das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital am Phosphor das gleiche Symmetrieverhalten in Bezug auf die Molekülebene (x,y-Ebene) wie die p_z -Orbitale der Liganden. Dadurch treten Probleme bezüglich der Invarianz der Gesamt-π-Energie bei Koordinatentransformationen auf, die Pople⁷ bei Einführung der CNDO-Näherung für Allvalenzelektronenberechnungen diskutiert hat. Er zeigte, dass nur dann eine Invarianz der Gesamtenergie gewährleistet ist, wenn die Vereinfachungen und die

dass ein Atom zwei Orbitale r und s zum π-Elektronensystem beisteuert, die Elemente F_{ij} der Säkulardeterminanten $|F_{ij} - E \cdot S_{ij}|$ wie folgt: Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} i \neq r, i \neq s \\ F_{ii} &= I_i + 0.5P_{ii}(ii|ii) \\ &+ \sum_{j \neq i} (P_{ji} - Q_j)(ii|jj) + 2P_{ri}(ii|rs) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{rr} &= I_r + 0.5P_{rr}(rr|rr) \\ &+ \sum_{j \neq r} (P_{ji} - Q_j)(rr|jj) - 0.5(P_{rs} - Q_s)(rs|rs) \quad (4) \end{aligned}$$

Nichtdiagonalelemente:

$$i, j \neq r, i, j \neq s$$

$$F_{ij} = \beta_{ij} - 0.5P_{ij}(ii|jj) \quad (5)$$

$$i \neq r, i \neq s$$

$$F_{rr} = \beta_{rr} - 0.5P_{rr}(ii|rr) - 0.5[P_{rs}(ii|rs)] \quad (6)$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - 0.5P_{rs}(rr|ss) + 1.5P_{rs}(rs|rs) + \sum_{i \neq r, s} (P_{ii} - Q_i)(ii|rs) \quad (7)$$

Dabei ist I_i das Valenzzustandsionisationspotential eines Elektrons im Orbital i , P_{ij} ein Element der Bindungsordnungsmatrix und Q_i die Zahl der Elektronen, die das Orbital i zum π -System beisteuert.

Man sieht also, dass zusätzlich zu den Integralen, die man bei einer π -SCF-MO-Berechnung mit nur einem Orbital pro Zentrum benötigt, die Integrale $(ii|rs)$ und $(rs|rs)$ berücksichtigt werden müssen. Aus der Transformationsbedingung (2) ergibt sich nun, dass die Werte dieser Integrale bei vorgegebenen Werten der üblichen Zweielektroneneinzentren- bzw. Zweielektronenzweizentrenintegrale, $(ii|ii)$ bzw. $(ii|jj)$, nicht mehr frei wählbar sind, insbesondere im allgemeinen nicht vernachlässigt werden dürfen. Wenn die Resonanzintegrale $\beta_{ij} = \int \phi_i(1)H^e\phi_j(1)$ als $\beta_{ij} = K_{ij} \cdot S_{ij}$ angesetzt werden, muss diese Berechnung die Transformationsbedingung (1) erfüllen. Die sich so ergebenden Beschränkungen bei der Wahl der Parameter sollen im folgenden diskutiert werden.

Beziehungen zwischen den Parametern. Um die Wirkung der Transformationsbedingungen (1) und (2) zu erläutern, genügt die Betrachtung eines Dreizentrensystems in der x - y -Ebene mit 4 Orbitalen, das einer Drehung um die z -Achse (Drehwinkel θ) unterworfen wird. Das Zentrum II soll die Orbitale $d_{xz}[2]$ und $d_{yz}[3]$ zum π -Elektronensystem beisteuern, die Zentren I und III je ein p_z -Orbital, [1] bzw. [4]. Der Winkel zwischen der Verbindung der Zentren I und II mit der x -Achse vor der Drehung sei α , nach der Drehung $\alpha - \theta$. Entsprechend ist der Winkel der Verbindungslinie der Zentren II und III vor der Drehung β , nachher $\beta - \theta$. Die zur Beschreibung der Drehung geeignete Transformationsmatrix ist gegeben durch (8).

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Diskussion der Resonanzparameter: Die auftretenden Resonanzintegrale sind von der Form

$$H_{ij} = K_{ij} \times \cos \alpha \times S \quad (9)$$

wenn S das maximale Überlappungsintegral bei gegebenem Abstand zwischen einem p_z - und einem d_z -Orbital ist. Nach (1) muss gelten:

$$H'_{12} = M_{11}M_{22}H_{12} + M_{11}M_{23}H_{13} = \cos \theta H_{12} + \sin \theta H_{13} = \cos \theta \times K_{12} \times \cos \alpha \times S + \sin \theta \times K_{13} \times \sin \alpha \times S \quad (10)$$

H'_{12} muss gleich sein mit

$$H''_{12} = K_{12} \times \cos(\alpha - \theta)S = \cos \theta \times K_{12} \times \cos \alpha \times S + \sin \theta \times K_{12} \times \sin \alpha \times S \quad (11)$$

Daraus folgt $K_{12} = K_{13}$, entsprechend lässt sich zeigen, dass $K_{24} = K_{34}$ sein muss.

Diskussion des Integrals $(rs|rs)$. In unserem Dreizentrenmodell tritt ein Integral dieses Typs auf, nämlich $(23|23)$. Um Aussagen über den Wert dieses Integrals machen zu können, untersucht man das Transformationsverhalten des Einzentrenintegrals $(22|22)$, dessen Wert sich bei einer Drehung um die z -Achse nicht ändern darf. Nach (2) ergibt sich:

$$(22|22)' = \cos^4 \theta (22|22) + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (22|33) + \sin^4 \theta (33|33) + 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (23|23) \quad (12)$$

Da $(22|22)$ gleich $(33|33)$ ist und $(22|22)' = (22|22)$ sein soll, folgt aus (12)

$$(23|23) = 0.5[(22|22) - (22|33)]. \quad (13)$$

Damit ist bei vorgegebenen Werten von $(22|22)$ und $(22|33)$ das Integral $(23|23)$ festgelegt, es wird insbesondere nur dann Null, wenn $(22|22)$ gleich $(22|33)$ ist.

Diskussion der Integrale $(ii|rs)$. In unserem Beispiel ist ein Integral dieses Typs gegeben durch $(11|23)$. (2) ergibt angewendet auf $(11|22)$:

$$(11|22)' = \cos^2 \theta (11|22) + 2 \cos \theta \sin \theta (11|23) + \sin^2 \theta (11|33) \quad (14)$$

Die Zweielektronenzweizentrenintegrale zwischen einem p_z und dem d_{xz} -Orbital kann man bestimmen durch:

$$(11|22) = \cos^2 \alpha W_{\max} + \sin^2 \alpha W_{\min}, \quad (15)$$

wobei W_{\max} die Wechselwirkung ist, wenn das p_z -Orbital auf der x -Achse und W_{\min} , wenn es auf der y -Achse steht. Damit folgt aus (14):

$$(11|22)' = \cos^2 \theta [\cos^2 \alpha W_{\max} + \sin^2 \alpha W_{\min}] + 2 \sin \theta \cos \theta (11|23) + \sin^2 \theta [\sin^2 \alpha W_{\max} + \cos^2 \alpha W_{\min}] \quad (16)$$

Die Wechselwirkung zwischen $p_z[1]$ und d_{xz} nach

der Drehung ergibt sich zu:

$$(11|22)^* = \cos^2(\alpha - \theta)W_{\max} + \sin^2(\alpha - \theta)W_{\min} \quad (17)$$

Dann kann $(11|22)'$ nur gleich $(11|22)^*$ sein, wenn gilt

$$(11|23) = \cos \alpha \sin \alpha [W_{\max} - W_{\min}] \quad (18)$$

Wenn W_{\max} und W_{\min} nach dem "point-charge"-Modell¹⁰ bestimmt werden, sind damit sowohl $(ii|rr)$ als auch $(ii|rs)$ festgelegt.

Wahl der Parameter: Die verwendeten Einzentrenparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Parameter der π -SCF-MO-Berechnung

Atom	li [eV]	(ii ii) [eV]	Z_{eff}
C ¹¹	10.62	10.39	1.40
P ¹³	2.86	1.41	0.92

Bindungslängen in [Å]: $r(\text{C-C}) = 1.40$, $r(\text{C-P}) = 1.80$, $r(\text{P-C}_6) = 1.65$ [1], = 1.75 [2, 3]. Bindungswinkel 120° (im Sechsring), 108° (im Fünfring), planare Anordnung der Atome.

Die Zweielektronenzweizentrenintegrale wurden nach dem "point-charge"-Modell¹⁰ berechnet. Die Werte der Integrale $(d_{xz}d_{xz}|d_{yz}d_{yz})$ und $(d_{xz}d_{xz}|d_{xz}d_{xz})$ wurden gleichgesetzt, damit folgt für $(d_{xz}d_{xz}|d_{xz}d_{yz})$ aus (13) der Wert Null. Zur Berechnung der Resonanzintegrale nach (9) wurde für K_{c-c} der schon verwendete Wert¹¹ von 5.2 eV angenommen. S wurde aus Slaterorbitalen mit effektiven Kernladungszahlen nach Burns¹² berechnet. Auf eine numerische Festlegung der Resonanzparameter zwischen Kohlenstoff und Phosphor wurde verzichtet, da Berechnungen mit Werten für K_{c-p} zwischen 4 und 6 eV keine qualitativen Unterschiede für die Ladungsverteilung und die MO-Energien ergaben.

Ergebnisse. Für $K_{c-p} = 5$ eV sind die MO-Diagramme von 1, 2 und 3 in Abb 2 dargestellt. Einen Vergleich der MO-Koeffizienten des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) für die drei Verbindungen zeigt Tabelle 2.

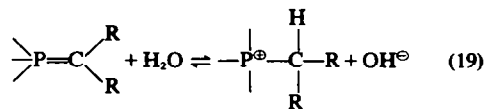
Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Reaktivität der Phosphorane. Experimentell ist bekannt,¹⁴ dass 1 mit Wasser spontan reagiert, während 2 und 3 gegen Hydrolyse beständig sind, 3 sogar gegen Natriumhydroxid in siedendem Äthanol. 1 geht Wittig-Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen ein, 2 nur noch mit den stärker elektrophilen Aldehyden, 3 dagegen ist als Wittigreagenz unbrauchbar.

Gemeinsam ist diesen Reaktionen, dass auf Kosten der d_{π} - p_{π} -Bindung P-C, eine neue σ -Bindung

Tabelle 2. MO-Koeffizienten und MO-Energien des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) der Verbindungen 1, 2 und 3

Atomorbital	Verbindung		
	1	2	3
1	0.03	-0.01	0.00
2	0.07	-0.05	0.00
3	-0.01	0.00	0.00
4	-0.07	0.04	0.00
5	-0.01	0.00	0.00
6	0.07	-0.05	0.00
7 (d_{xz})	-0.16	0.11	0.00
8 (d_{yz})	0.53	-0.36	-0.03
9	0.82	-0.56	-0.05
10		0.08	-0.61
11		0.23	-0.35
12		0.23	-0.38
13		0.06	-0.60
14		0.31	
15		0.03	
16		-0.29	
17		-0.17	
18		-0.17	
19		-0.29	
20		0.03	
21		0.31	
MO-Energie [eV]	-8.40	-7.92	-7.98

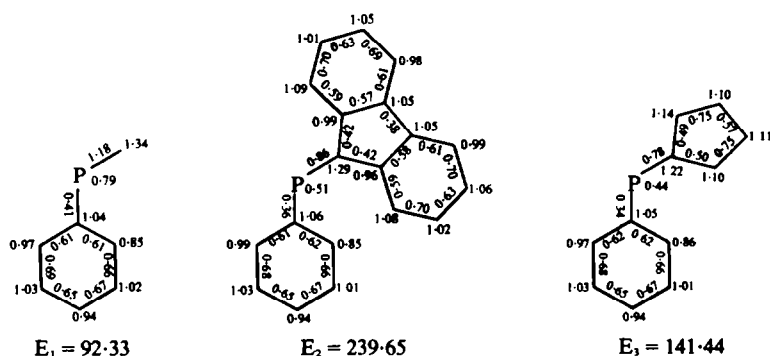
gebildet wird, z.B.



Da man annehmen kann, dass der Energiegewinn bei der Ausbildung der σ -Bindung bei den untersuchten Phosphoranen ungefähr gleich gross ist, wird für die Energiebilanz der Reaktion der Unterschied in den π -Bindungsenergien der Verbindungen 1, 2 und 3 entscheidend sein. Zur Abschätzung dieser Differenzen subtrahiert man von den Gesamt- π -Energien von 2 und 3, E_2 und E_3 , die Gesamt- π -Energie von 1, E_1 , und die π -Bindungsenergie des Fluorenyl- $[E_2^{\pi}]$ bzw. des Cyclopentadienylrestes $[E_3^{\pi}]$. Man bestimmt auf diese Weise, wie gross relativ zu 1 die Stabilisierung von 2 und 3 durch Ladungsdelokalisierung im Ylidrest ist. Die Werte für E_2^{π} und E_3^{π} wurden aus einer π -SCF-MO-Berechnung mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern erhalten.

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= E_2 - E_1 - E_2^{\pi} \\ &= -239.65 - (-92.33) - (-145.22) \\ &= -1.90 \text{ eV} \\ \Delta E_3 &= E_3 - E_1 - E_3^{\pi} \\ &= -141.44 - (-92.33) - (-46.95) \\ &= -2.16 \text{ eV} \end{aligned} \quad (20)$$

Die Phosphorane 2 und 3 sind also thermodyna-

Abb 2. Molekülorbitaldiagramme und Gesamt- π -Energien [eV] der Verbindungen 1, 2 und 3.

misch erheblich stabiler als 1, Reaktionen analog (19) für 2 und 3 entsprechend endothermer als für 1. Bei so ähnlichen Reaktionen wie der Umsetzung von 1, 2 und 3 mit einem gegebenem Elektrophil sollte man eine lineare Beziehung zwischen den Reaktionswärmen und der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger annehmen können (Bell-Evans-Polanyi-Prinzip¹⁵). Aus (20) folgt dann

$$\Delta G_1^\ddagger \ll \Delta G_2^\ddagger < \Delta G_3^\ddagger, \quad (21)$$

so dass die erhaltenen Energiedifferenzen die beobachtete Abstufung der Reaktivität von 1, 2 und 3 richtig wiedergeben.

Bei Verbindung 3 ist der Angriff eines Elektrophils auf die P=C₅-Bindung energetisch offensichtlich bereits so ungünstig, dass eine Substitution am Cyclopentadienylrest leichter abläuft.¹⁶ Die Betrachtung des berechneten HOMO von 3 (Tabelle 2) zeigt deutlich, dass der Angriff von Elektrophilen bevorzugt im Cyclopentadienylrest stattfinden sollte, und zwar in β -Stellung zum Phosphor, weil hier der MO-Koeffizient am grössten ist.¹⁷ Auch dieser Befund stimmt mit experimentellen Ergebnissen überein.¹⁶ Ergänzend sei bemerkt, dass bei 1 und 2 die MO-Koeffizienten des HOMO am Kohlenstoffatom 9 den grössten Wert haben.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. H. Goetz danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3929 (1970)
- ²I. Absar und J. R. Van Wazer, *Ibid.* **94**, 2382 (1972)
- ³K. Iwata, S. Yoneda und Z. Yoshida, *Ibid.* **93**, 6745 (1971)
- ⁴H. Goetz und F. Marschner, *Tetrahedron* **27**, 1669 (1971)
- ⁵H. Goetz und F. Marschner, *Ibid.* **27**, 3581 (1971)
- ⁶H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann.* **724**, 1 (1969)
- ⁷J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965)
- ⁸C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
- ⁹M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969), S. 82, 98
- ¹⁰M. J. Bielefeld und D. D. Fitts, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4804 (1966)
- ¹¹B. Klabuhn, E. Clausen und H. Goetz, *Tetrahedron* **29**, 1153 (1973)
- ¹²D. M. Burns, *J. Chem. Physics* **41**, 1521 (1963)
- ¹³K. A. Levison und P. G. Perkins, *Theoret. Chim. Acta* **14**, 206 (1969)
- ¹⁴A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York and London (1966)
- ¹⁵M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill Company, New York (1969), S 284
- ¹⁶F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6167 (1957)
- ¹⁷K. Fukui, *Fortschritte d.chem. Forschung* **15**, 1 (1970)