

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BINDUNGSWINKELFLEXIBILITÄT AM DREIBINDIGEN PHOSPHOR

Adolf Zschunke^a; Hinrich Meyer^a

^a Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle, DDR

To cite this Article Zschunke, Adolf and Meyer, Hinrich(1980) 'BINDUNGSWINKELFLEXIBILITÄT AM DREIBINDIGEN PHOSPHOR', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 9: 1, 117 — 120

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078227

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078227>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BINDUNGSWINKELFLEXIBILITÄT AM DREIBINDIGEN PHOSPHOR

ADOLF ZSCHUNKE und HINRICH MEYER

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle, DDR.

(Received November 20, 1979)

The plot of the potential energy of a phosphin as a function of the *s*-character of the lone-pair at the phosphorus displays that in alkyl- and arylphosphines small changes of the energy can cause considerable changes of the bond angles. A measure for these changes is the coupling constant $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$. The drastic changes of the coupling constants and therefore the changes of the bond angles at the phosphorus atom are due to the steric interactions of both, the neighbouring substituents in the 1,3-oxaphosphorinanes and the substituents in endo-2,8-position in the 1-phospha-3,7-dioxabicyclo-[3,3,1] nonanes.

Die Darstellung der potentiellen Energie eines Phosphins als Funktion des *s*-Charakters des freien Elektronenpaares am Phosphor läßt erkennen, daß in den Alkyl- und Arylphosphinen geringfügige Energieänderungen zu beträchtlichen Bindungswinkeländerungen führen können. Als qualitatives Maß für diese Änderungen dient die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$. Die drastischen Änderungen der Kopplungskonstanten und damit die Änderungen der Bindungswinkel am Phosphoratom sind auf sterische Wechselwirkungen, sowohl der benachbarten Substituenten in den 1,3-Oxaphosphorinanen, als auch der Substituenten in endo-2,8-Stellung in den 1-Phospha-3,7-dioxabicyclo [3,3,1] nonanen zurückzuführen.

In den Phosphinen lassen sich die verschiedenen Bindungswinkel am Phosphor mit Hilfe der Hybridisierung der *s*- und *p*-Orbitale des Phosphors beschreiben.¹ Eine Triebkraft für die Bildung dieser Hybride ist u.a. das Bestreben des freien Elektronenpaares, das kernnahe 3*s*-Orbital einzunehmen.² Dieser Sachverhalt ist u.a. aus der steigenden Promotionsenergie³ bei abnehmendem *s*-Charakter des freien Elektronenpaares in den Phosphor-Hybridorbitalen zu erkennen (siehe Abbildung I). Beim Stickstoff ist dieser Anstieg steiler als beim Phosphor.³

Betrachtet man das Zustandekommen der Bindungswinkel im Molekül als Gleichgewicht von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen der die Bindung bildenden Atome, so kann man die attraktive Wechselwirkung als Term negativer potentieller Energie (echte Bindungsenergie),⁴ die repulsive Wechselwirkung als Terme positiver Energie (Promotionsenergie, Pauli-Repulsion,

sterische Wechselwirkung der Liganden u.s.w.) beschreiben. In Abbildung I ist die Potentialkurve des Trimethylphosphins als Summe dreier Kurven dargestellt. Als Ordinate wird der *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor gewählt, aus dem sich die Bindungswinkel der Liganden bestimmen lassen. Die Kurve der Promotionsenergie ist nahezu eine Gerade. Die abgeschätzte restliche Repulsionsenergie wurde in einer Kurve zusammengefaßt. Wegen der ähnlichen Elektronegativität von Phosphor und Kohlenstoff³ hat die Kurve für die Bindungsenergie eine geringe Steigung. Daraus folgt für die resultierende Potentialkurve ein sehr abgeflachtes Minimum.

Analog dem Trimethylphosphin (zur Konstruktion der Kurven dienten die Promotionsenergien,³ die mittlere Bindungsenergie der P—C-Bindung von 2.7 eV,⁵ die Inversionsbarriere von PMe_3 von 1.61 eV⁶ und die Bindungswinkel in PMe_3 von 98.8°)⁷ dürften demzufolge in Alkyl- und Arylphosphinen schon sterische Effekte relativ kleiner Energie (z.B. Konformationsänderungen) beträchtliche Bindungswinkeländerungen am Phosphor hervorrufen.

Elektronegativere Liganden am Phosphor bevorzugen die Bindung mit Phosphor-Orbitalen, die einen hohen *p*-Anteil haben.⁸ Demzufolge nimmt die Bindungsenergie mit zunehmenden *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor stark zu. Daraus resultiert ein steilerer Anstieg der Potentialkurve.

Wenn man davon ausgeht, daß zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeiten (etwa durch Konjugation) der planaren Struktur bei den Phosphinen vernachlässigbar sind, so entsprechen die

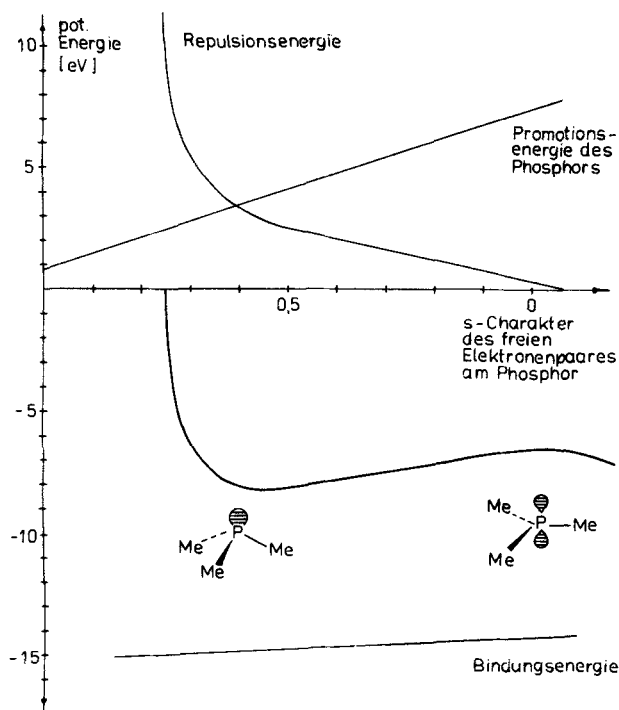


ABBILDUNG 1 Potentialkurve (verstärkte Kurve) von Trimethylphosphin.

Energiedifferenzen zwischen Minimum und planarer Struktur (freies Elektronenpaar mit reinem *p*-Charakter) etwa der Inversionsbarriere der Phosphine. Das vorliegende Modell erklärt somit, warum die Inversionsbarrieren bei elektro-negativen Liganden steigen, bei elektropositiven Liganden jedoch abnehmen, ohne daß dafür die Bindungswinkel der Gleichgewichtsstruktur maßgebend sind.⁶

Die Bindungswinkelflexibilität dürfte demzufolge besonders in Alkyl- und Arylphosphinen bzw. in Phosphinen mit elektropositiven Liganden beobachtbar sein.

Zum Nachweis der Bindungswinkelflexibilität am Phosphor ist die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ geeignet.

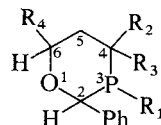
Allerdings hat diese Kopplungskonstante, offensichtlich wegen des überwiegenden *s*-Charakters des freien Elektronenpaares,^{9,10} in den Phosphinen ein negatives Vorzeichen und kann nicht quantitativ mit den bekannten¹¹⁻¹³ Näherungsgleichungen für den Kontakt-Term^{14,15} beschrieben werden:

Trotzdem bleibt die qualitative Regel gültig, daß der Betrag von $^1J(^{31}\text{C}^{13}\text{C})$ mit wachsendem *s*-

Charakter desjenigen Phosphor-Orbitals, das für die Bindung mit dem betrachteten C-Atom verwendet wird, zunimmt.^{16,17}

Es sollten jedoch nur ähnliche Moleküle (Homologe oder Stereoisomere) verglichen werden.

In den 2,3-disubstituierten 1,3-Oxaphosphorinane 1-4 können die auftretenden Diastereomere durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren unterschieden und zugeordnet werden.¹⁸



- 1 ($R_1 = \text{Ph}, R_2, R_3, R_4 = \text{H}$)
- 2 ($R_1 = i\text{-Bu}, R_2, R_3, R_4 = \text{H}$)
- 3 ($R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}, R_3, R_4 = \text{H}$)
- 4 ($R_1 = \text{Ph}, R_2, R_3, R_4 = \text{Me}$)

Bemerkenswert sind die großen Differenzen der Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}-\text{C}-2)$ bei *cis*- und *trans*-Anordnung der Substituenten in 2,3-Stellung.

Im Diastereomer mit *trans*-ständigen Resten in 2,3-Stellung dominiert im Konformerengleichgewicht das Konformer mit diäquatorialer Stellung dieser Reste. Da eine sterische Wechselwirkung dieser Reste vernachlässigbar ist, können die am *trans*-Isomer gemessenen Kopplungskonstanten als Ausgangswerte dienen.

In den Derivaten mit *cis*-ständigen 2,3-Substituenten dominieren die Konformere mit axialen Substituenten am Phosphor. Hier ruft die Abflachung des Ringes am Phosphor^{19,20} eine verstärkte sterische Wechselwirkung der *cis*-ständigen Reste in 2,3-Position hervor. Indem der axiale Substituent am Phosphor dieser Wechselwirkung ausweicht, vergrößert er den Bindungswinkel Substituent-Phosphor-C-2 und damit den

TABELLE I

Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ der Verbindungen 1-4 (Hz)

Verbindung		C-2	C-4
1	<i>cis</i>	-24.5 ^a	15.6
	<i>trans</i>	-7.3 ^a	16.1
2	<i>trans</i>	12.7	21.5
3	<i>cis</i> <i>cis</i> ^b	28.0	13.2
	<i>cis</i> <i>trans</i>	23.5	12.7
4	<i>cis</i> <i>cis</i>	-26.9	11.9
	<i>trans</i> <i>trans</i>	-7.0	18.0

^a Das Vorzeichen wurde nur bestimmt, wenn angegeben.

^b Die erste *cis/trans*-Bezeichnung bezieht sich auf die 2,3-Stellung, die zweite auf die 3,4-Stellung (3) b.z.w. auf die 3,6-Stellung (4).

s-Charakter des Hybridorbitals am Phosphor, das die P—C-2-Bindung bildet. Ein Ausweichen des Substituenten am C-2 führt gleichfalls zu erhöhtem s-Charakter des Hybrid-orbitals am C-2 für die Bindung mit dem Phosphor. Beide Effekte rufen eine Vergrößerung des Betrages der Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ hervor. Entsprechend Abbildung I dürfte die Hybridisierungsänderung am Phosphor jedoch leichter möglich sein. Die Verkleinerung des Betrages von $^1J(^{31}\text{P}-\text{C}-4)$ ist ein weiteres Indiz für die Hybridisierungsänderung am Phosphor.

Es ist allerdings zu beachten, daß die gemessenen Kopplungskonstanten Durchschnittswerte der im Gleichgewicht befindlichen Konformere darstellen und nicht direkt mit der Geometrie eines Konformers korreliert werden können. Die obige Aussage hat deshalb nur qualitativen Charakter, kann aber mehr oder weniger auf beide Konformere bezogen werden (siehe Abbildung II).

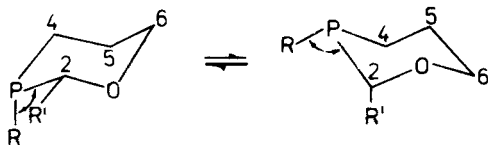


ABBILDUNG 2 Konformerengleichgewicht von *cis*-2,3-Dialkyl-1,3-oxaphosphorinan.

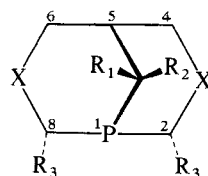
Daß die aus den Unterschieden der Kopplungskonstanten gefolgerten Geometrieänderungen in 1–4 tatsächlich auf eine Wechselwirkung der benachbarten *cis*-ständigen Substituenten zurückzuführen ist, zeigt ein Vergleich mit den wesentlich kleineren Änderungen der Kopplungskonstanten in den diastereomeren 1,4-disubstituierten Phosphorinanen.^{21, 22}

Einen ähnlichen Effekt ruft die 1,3-Wechselwirkung (besser 2,8-Wechselwirkung) *cis*-ständiger Substituenten am 1-Phospha-3,7-dioxabicyclo [3,3,1] nonan hervor (siehe Tabelle II).

TABELLE II

Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ der Verbindungen 5–8 (Beträge in Hz)

Verbindung	C-2	C-8	C-9
5	15.9	15.9	11.0
6	34.2	29.3	10.7
7	33.0	33.0	10
8	31.9	31.9	11.0



- 5 (X = CH₂, R₁, R₂, R₃ = H)
- 6 (X = O, R₁ = H, R₂ = *i* Pr, R₃ = Ph)
- 7 (X = O, R₁, R₂ = Me, R₃ = Ph)
- 8 (X = O, R₁, R₂ = Me, R₃ = *p*-Tol)

Als Vergleichsverbindung dient 1-Phosphabicyclo [3,3,1] nonan (5).²³ Die Substituenten R₃ sind in 7 und 8 stets äquivalent, d.h. *cis*-ständig. Relativ zum Bicyclus sind sie höchstwahrscheinlich in endo-Stellung. Dafür sprechen die großen Absolutwerte der Kopplungskonstanten

$$^2J(^{31}\text{P}-\text{C}-^1\text{H})(15-16 \text{ Hz}).^{24, 25}$$

Die sterische Wechselwirkung der Substituenten (R₃) in 2- und 8-Stellung erweitert den Bindungswinkel C-8—P—C-2, ohne daß sich die Bindungswinkel bezüglich der P—C-9-Bindung (bicyclische Struktur) ändern können. Die Aufweitung geht demzufolge auf Kosten des s-Charakters des freien Elektronenpaares. Sie führt zu einer beträchtlichen Vergrößerung der Absolutwerte von $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

Der Nachweis der sterischen Wechselwirkung mittels der P—C-Kopplungskonstante, der auf die Flexibilität der Phosphor-Bindungswinkel zurückgeht, dient hier gleichzeitig zur Bestätigung der endo-Anordnung der *cis*-ständigen Substituenten. Bei *exo*-Stellung wäre keine sterische Wechselwirkung zu erwarten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Verbindungen 1–8 wurde bereits beschrieben.^{18, 23, 25} Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER-HX-90-Spektrometer in FT-mode bei 22.63 MHz mit ^1H -Breitbandentkopplung und Deuteriumlock aufgenommen. Es wurden ca 1 mol. Lösungen in CDCl₃ bei 35°C untersucht.

DANKSAGUNG

Den Herren Prof. Dr. K. Issleib, Dr. H. Oehme und Dr. F. Krech sind wir für die Überlassung der Substanzen dankbar.

LITERATUR

- S. O. Grim, H. J. Plastas, C. C. Huheey und J. E. Huheey, *Phosphorus*, **1**, 61 (1971).
- M. B. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6333 (1978), *Inorg. Chem.*, **17**, 2261 (1978).

3. J. Heinze und H. H. Jaffee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
4. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
5. F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, dtsch. Übers. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
6. K. Mislow, *Trans. N.Y. Acad. Sci., Serie 11*, **35**, 227 (1973). J. D. Andose, A. Rank und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6904 (1974).
7. G. Frenking, H. Goetz und F. Marschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5295 (1978).
8. H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).
9. F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4940 (1969).
10. C. J. Jameson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6232 (1969).
11. J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.*, **8**, 1 (1964).
12. A. Pidcock, R. E. Richards und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, 1674 (1967).
13. Z. B. Maksic', M. Eckert-Maksic' und M. Randic', *Theoret. chim. acta*, **22**, 70 (1971).
14. J. N. Murell, *Progress in NMR-Spectroscopy*, **6**, 1 (1971). Edit.: J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe.
15. E. G. Finer und R. K. Harris, *ibid.* **6**, 61 (1971). M. D. Beer und R. Grinter, *J. Magnet. Reson.*, **31**, 187 (1978). J. R. Llinas, E.-J. Vincent und G. Pfeiffer, *Bull. Soc. Chim. France*, **11**, 3209 (1973).
16. B. F. Mann, *J C S Perkin II*, **30**, (1972).
17. J. E. Parr, *J C S Faraday II*, **74**, 933 (1978).
18. A. Zschunke, H. Meyer, E. Leissring, H. Oehme und K. Issleib, *Phosphorus a. Sulfur*, **5**, 81 (1978).
19. A. T. McPhail, P. A. Luhan, S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2126 (1972).
20. A. T. McPhail, J. J. Breen, J. H. Somers, J. C. H. Stede jun. und L. D. Quin, *Chem. Commun.*, 1020 (1971).
21. S. I. Feathermann und L. D. Quin, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 1955.
22. G. D. Macdonnell, K. D. Berlin, J. R. Baker, S. E. Ealich, D.v.d. Helm und K. L. Marsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 4535 (1978).
27. Das 1-Phospha-bicyclo[3,3,1] nonan (*V*) verdanken wir Herrn Dr. F. Krech, Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle.
24. J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J C S Chem. Comm.*, 1469 (1968).
25. K. Issleib, H. Oehme, H. Meyer und E. Leissring, Publ. in Vorber.