

Die P=P-Doppelbindung und die phosphoraromatischen Verbindungen P_5^- und P_6 . Ab-initio-Berechnungen von Strukturen und Stabilitäten

Rudolf Janoschek

Institut für Theoretische Chemie der Universität Graz,
Mozartgasse 14, A-8010 Graz

Eingegangen am 8. Mai 1989

Key Words: Phosphorus double bond / Hexaphosphabenzene / Pentaphosphacyclopentadienyl anion

Phosphor zeigt in den Eigenschaften seiner Doppelbindung eine engere Verwandtschaft mit Kohlenstoff als das dazu homologe Silicium. Das phosphoraromatische P_6 unterscheidet sich von Benzol weniger in den π -Elektroneneffekten als im σ -Gerüst, während sich P_5^- in jeder Hinsicht als der phosphoraromatische Prototyp erweist.

Seit der ersten Synthese einer Verbindung mit einer P=P-Doppelbindung im Jahr 1981¹⁾ konnten zahlreiche Diphosphene hergestellt werden²⁾. Die aufgedeckten Analogien zwischen der Phosphor- und der Kohlenstoffchemie gaben den Ansporn zur Synthese weiterer überraschender Verbindungen. Hexaphosphabenzol, P_6 , wurde 1985 hergestellt, allerdings nicht in freier Form, sondern als Tripeldecker-Sandwichkomplex³⁾. Ein Pentaphosphacyclopentadienid-Ion, P_5^- , wurde 1987 beschrieben⁴⁾.

Quantenchemische Ab-initio-Berechnungen an Phosphor- π -Systemen wurden bereits durchgeführt. Für Diphosphen, $HP=PH$, liegen zuverlässige Strukturdaten und die π -Bindungsstärke vor⁵⁾. Für Hexaphosphabenzol, P_6 , wurden Struktur⁶⁾ und harmonische Schwingungsfrequenzen⁷⁾ berechnet. Semi-empirische MNDO-Rechnungen⁸⁾ lieferten Bindungslängen in Phosphorwasserstoffen systematisch um etwa 10% zu kurz, während relative Stabilitäten wie etwa zwischen $2P_4$ und P_8 um 100 kcal/mol von Ab-initio-Rechnungen⁹⁾ abweichen. Aus diesem Grund werden hier MNDO-Resultate für Phosphorverbindungen im folgenden nicht weiter erwähnt.

Die Synthese unerwarteter Verbindungen ruft die Quantenchemie auf den Plan, denn diese ist in der Lage, individuelle Eigenschaften isolierter Moleküle zu bestimmen, ohne störende Komplex-Liganden oder Substituenten. Die experimentelle Basis der postulierten P=P-Doppelbindung ist nur die durch Röntgenbeugung bestimmte Zweifachkoordination des Phosphors und allenfalls die für energetische Aspekte vagen Indizien wie P=P-Bindungslängen oder NMR-Daten^{2c,d)}. Ob von einer P=P-Doppelbindung im energetischen Sinn gesprochen werden kann, soll hier untersucht werden. Immerhin gab es für die Si=Si-Doppelbindung in dieser Hinsicht eine Überraschung insofern, als die Si=Si-Bindungsdissoziationsenergie in $H_2Si=SiH_2$ geringer ist als die für Si-Si in $H_3Si-SiH_3$ ¹⁰⁾. Ferner wird der Frage nachgegangen, inwieweit eine Analogie zwischen

The P=P Double Bond and the Phosphaaromatic Compounds P_5^- and P_6 . Ab initio Calculations of Structures and Stabilities

In its double bond properties phosphorus exhibits a closer relationship to carbon than the homologous silicon. The phosphaaromatic P_6 differs from benzene mainly in the σ framework properties, whereas both species show similar π electron effects. P_5^- is, in every respect, the phosphaaromatic prototype.

Kohlenstoff und Phosphor besteht, wenn formal konjugierte Doppelbindungen vorliegen wie etwa in $HP=P-P=PH$. Schließlich werden Struktur und harmonische Schwingungsfrequenzen der phosphoraromatischen Verbindung P_5^- präsentiert und mit den entsprechenden Daten von P_6 verglichen.

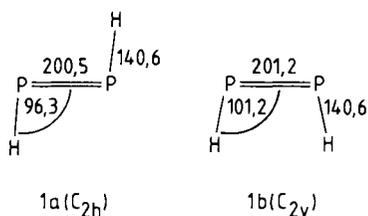
Die Frage, warum P_6 nicht wie Benzol in freier Form hergestellt werden konnte, wird auf mehrerlei Weise zu beantworten versucht. Hat P_6 in der aromatischen Struktur etwa eine zu geringe π -Elektronen-Delokalisierungsstabilisierung und/oder gar eine Ringspannung? Hat P_6 radikalischen Charakter und/oder eine zu geringe thermodynamische Stabilität? Gibt es für P_6 noch andere energetisch tief liegende Isomere?

Die Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 82 unter Verwendung der 6-31G(d)-Basis in der SCF-Näherung durchgeführt¹¹⁾. Bindungsdissoziationsenergien erfordern die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, die mit MP2 erfahrungsgemäß zu überraschend guten Werten führt¹²⁾. Alle hier angegebenen Dissoziationsenergien enthalten Nullpunktsschwingungskorrekturen.

P_2H_2

Diphosphen existiert in zwei Isomeren, wobei die *trans*-Form (**1a**) um 3.4 kcal/mol stabiler ist als die *cis*-Form (**1b**). In Tab. 1 sind markante Eigenschaften der P=P-Bindung in Diphosphen denen der P-P-Bindung in Diphosphan, H_2P-PH_2 , gegenübergestellt. Die P=P-Bindungslänge und die P=P-Streckschwingungsfrequenz deuten zwar auf die Existenz einer Doppelbindung hin, aber die entscheidende Voraussetzung für eine Bindungsverstärkung durch „Doppelbindung“ beruht auf der Natur der Dissoziationsprodukte im Grundzustand:





Ähnlich wie bei Ethylen die Methylenradikale haben auch bei Diphosphen die Dissoziationsprodukte HP im Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen, im Gegensatz zu Disilen, $H_2Si=SiH_2$, wo der Grundzustand von SiH_2 ein Singulett ist. Somit ist die olefinische C=C-Doppelbindung in einem wesentlichen Punkt mit der P=P-Doppelbindung verwandt, aber nicht mit der Si=Si-Doppelbindung, was in Tab. 1 in der Spalte mit den Dissoziationsenergien D_0 zum Ausdruck kommt. Die π -Bindungsstärke E_π , wie sie aus Rotationsbarrieren resultiert, gibt keine Auskunft darüber, ob und inwieweit eine Doppelbindung in einem Alken stärker ist als die Einfachbindung im entsprechenden Alkan. Oder mit andern Worten, die XX- σ -Bindungssinkremente in Alkanen sind nicht auf Alkene übertragbar.

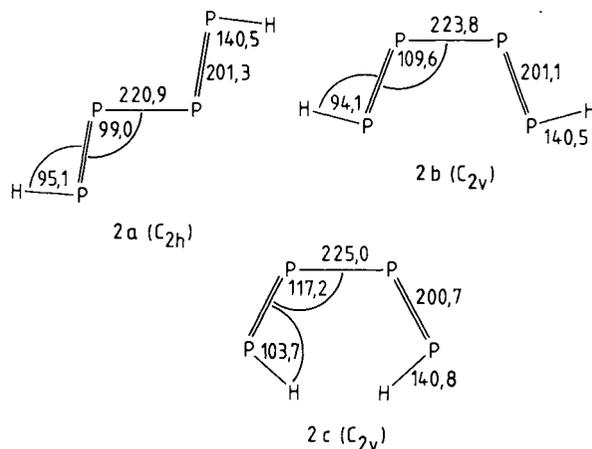
Tab. 1. Bindungslängen XX und harmonische Schwingungsfrequenzen $\nu(XX)$ [SCF/6-31 G(d)], Bindungsdissoziationsenergien $D_0(XX)$ (kcal/mol) [MP2/6-31 G(d)] und π -Bindungsstärken E_π (kcal/mol) [MCSCF/6-31 G(d)] aus Rotationsbarrieren. Experimentelle Werte in Klammern: Bindungslängen und Frequenzen aus Lit.⁵; die mit * bezeichneten Werte beziehen sich auf substituierte Verbindungen

	XX (pm)	$\nu(XX)$ (cm ⁻¹)	$D_0(XX)$	E_π^{51}
HP=PH	200.5 (201)*	630 (610)*	65	34
H ₂ P-PH ₂	221.4 (221.9)	449 (428)	49 (48) ¹³⁾	
H ₃ C=CH ₂	131.7 (133.9)	1856 (1623)	165 (167) ¹⁴⁾	65
H ₃ C-CH ₃	152.7 (153.4)	1063 (995)	88 (88) ¹⁵⁾	
H ₂ Si=SiH ₂	212.9 (216)*	653 (630)*	65 ^{10a)}	25
H ₃ Si-SiH ₃	235.3 (232.7)	466 (432)	73 (74) ¹⁵⁾	

P₄H₂

Das einfachste System mit konjugierten P=P-Doppelbindungen ist HP=P-P=PH. Anders als bei 1,3-Butadien gibt es bei der homologen Phosphorverbindung unter Zugrundelegung der Planarität sechs Konformere; drei davon sollen hier einander gegenübergestellt werden: *all-trans* (**2a**), *trans-cis-trans* (**2b**) und *all-cis* (**2c**). In **2a** fällt auf, daß die Geometriedaten weitgehend mit denen für **1a** (P=P, PH) bzw. Diphosphan (P-P) übereinstimmen, woraus einerseits auf geringe π -Konjugationseffekte und andererseits auf die Bedeutungslosigkeit des traditionellen Hybridisierungskonzeptes der Kohlenstoffchemie zu schließen ist. Der signifikante Unterschied der Bindungslängen C(sp³)-C(sp³) und C(sp²)-C(sp²)¹⁶⁾ wiederholt sich beim Phosphor nicht. Die Konformeren **2b** und **2c** sind sterisch behindert, was im besonderen durch die drastische Aufweitung des P=P-P-Winkels von 99.1° (**2a**) auf 109.6° (**2b**) und 117.2° (**2c**) zum Ausdruck kommt. Den relativen Stabilitäten 0 (**2a**), 6.0 (**2b**) und 11.2 (**2c**) kcal/mol stehen die vergleichsweise geringen *trans-gauche*-Unterschiede bei 1,3-Butadien und Tetrasila-

1,3-butadien von jeweils 1 kcal/mol gegenüber. Wegen H...H = 196 pm in **2c** ist die Annahme der Planarität sicher nicht ganz realistisch, aber zur späteren Definition einer π -Delokalierungsenergie für P₆ ist eine planare Geometrie nützlich.



P₆

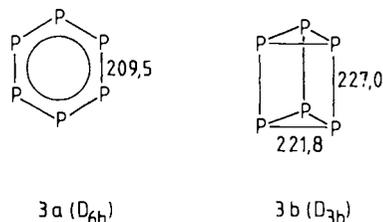
Die berechnete P=P-Bindungslänge von 209.5 pm in der aromatischen Struktur von freiem P₆ weicht erheblich von dem gemessenen Wert von 217.0 pm ab, wenn P₆ in einen Tripeldecker-Sandwich-Komplex eingebaut ist. Demnach hat hier P₆ seine individuellen Eigenschaften infolge des Einflusses zweier Mo-Atome zu beiden Seiten des P₆-Ringes weitgehend eingebüßt. In Anbetracht der P=P-P-Winkel in **2a**, **2b**, **2c** ist die planare P₆-Struktur mit sechs PPP-Winkeln von 120° als gespannter Ring zu bezeichnen. In der Tat liefert die homodesmotische Reaktionsgleichung (1)



mit den ungespannten Referenzstrukturen **1a** und **2a** mit $\Delta E = +8.5$ kcal/mol eine Destabilisierung für P₆, die sich aus Ringspannung und π -Elektronendelokalisierungsstabilisierung zusammensetzt, wobei erstere dominiert. Ob demgegenüber die Verwendung der gespannten Referenzstrukturen **1b** und **2c** mit $\Delta E = -14.8$ kcal/mol einen eindeutigen Wert für die π -Delokalierungsenergie liefert, ist fraglich, denn diese Energie kann auch als dreifache H...H-Abstoßungsenergie in **2c** interpretiert werden, was auch mit der Energiedifferenz zwischen **2b** und **2c** verträglich wäre. Die Verwendung von **1a** und **2b** in (1) führt zu $\Delta E = -9.5$ kcal/mol. Die mangels eindeutiger Referenzsysteme nicht näher bestimmbare π -Delokalierungsstabilisierung von P₆ liegt demnach zwischen 9.5 und 14.8 kcal/mol.

Die Gegenüberstellung der π -Delokalierungsenergien einiger Sechsringe in Tab. 2 zeigt, wie wenig diese künstlich erzeugten Größen mit irgendeiner beobachtbaren Moleküleigenschaft zu tun haben. Viel aufschlußreicher für Stabilität und Reaktivität ist die Untersuchung der Energiehyperfläche anhand der harmonischen Schwingungsfrequenzen. Aus Tab. 2 folgt, daß die aromatische P₆-Struktur nicht pragmatisch als planar bezeichnet werden kann, denn die entartete E_{2u}-Schwingung hat eine Frequenz von nur 51 cm⁻¹,

was leicht zu einer nicht-planaren, bootförmigen Verzerrung führen kann. Das ist ein deutlicher Hinweis für radikalisches Verhalten und für ein vergleichsweise stabiles Hexaphosphaprisman (**3b**). Tatsächlich ist, noch ausgeprägter als bei Si₆H₆, **3b** um 24 kcal/mol stabiler als **3a**. Eine treffende Zusammenfassung dieser Situation kann aus der Literatur¹⁷⁾ entnommen werden: „Der Phosphor neigt zur Bildung kleinerer Bindungswinkel als der Kohlenstoff; dies kann zu einer unterschiedlichen Stabilitätsreihenfolge bei den cyclischen Verbindungen beider Elemente führen.“



Tab. 2. Stabilisierungsenergie ΔE durch π -Elektronendelokalisierung [nach Gl. (1)]; Frequenz der E_{2u}-Schwingung⁷⁾; relative Energie E der Prismanstruktur (D_{3h}) bezüglich der jeweiligen D_{6h}-Struktur [SCF/6-31 G(d)]

	C ₆ H ₆	Si ₆ H ₆	P ₆ (3a)
ΔE (kcal/mol)	25	16	10–15
$\nu(E_{2u})$ (cm ⁻¹)	404	105	51
E (kcal/mol)	130	-13	-24

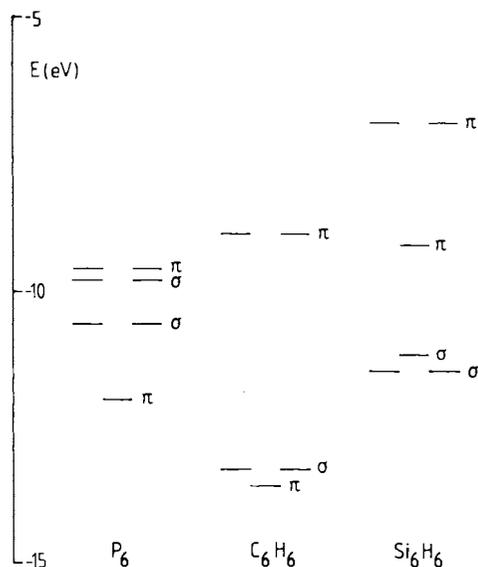


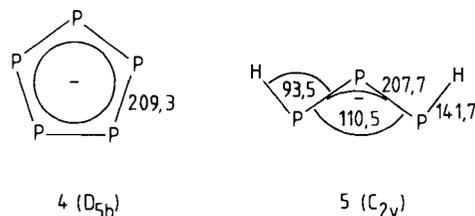
Abb. 1. Die energetisch höchsten, doppelt besetzten Orbitale der Sechsringe P₆, C₆H₆ und Si₆H₆⁷⁾ in D_{6h}-Symmetrie [SCF/6-31 G(d)]

Die energetisch höchsten, doppelt besetzten Molekülorbitale einiger Sechsringe werden in Abb. 1 miteinander verglichen. In P₆ sind Orbitale für π -Elektronen und solche für einsame Paare vermischt. In C₆H₆ sind Orbitale für π -Elektronen und solche für CC- σ -Bindungen vermischt. Eine energetische Trennung von σ - und π -Orbitalen liegt nur bei Si₆H₆ vor, aber nicht dort, wo sie bisher als Arbeitshypothese vorausgesetzt worden ist. Die Orbitalenergien in Abb. 1 las-

sen den Wert einer alleinigen Betrachtung von π -Orbitalen und insbesondere den Begriff des aromatischen Sextetts als fragwürdig erscheinen.

P₅⁻

Die P=P-Bindungslänge in P₅⁻ (**4**) ist mit 209.3 pm etwas kürzer als in P₆ (**3a**). Der PPP-Winkel von 108° in **4** deutet beim Vergleich mit P₃H₂⁻ (**5**) auf einen nahezu spannungsfreien Fünfring hin. Anders als bei P₆ befinden sich unter den harmonischen Schwingungsfrequenzen von P₅⁻ keine extrem kleinen Werte (Tab. 3). Die Zuordnung der Ramanbande bei 463 cm⁻¹ zu A₁ konnte durch die Rechnung bestätigt werden. Die gemessene IR-Bande bei 814 cm⁻¹ wird dem Kombinationsübergang E₁ + E₂, der laut Rechnung bei 820 cm⁻¹ liegt, zugeordnet.



Tab. 3. Harmonische Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) von P₅⁻ (**4**) (D_{5h}-Symmetrie). Die SCF/3-21 G(d)-Frequenzen wurden zum besseren Vergleich mit Meßwerten mit einem Faktor 0.9 skaliert

E ₂ '	E ₂	A ₁ '	E ₂	E ₁
210	313	463	478	507

Die Berechnung elektronisch angeregter Zustände eines Anions stellt hohe Anforderungen an die Rechenmethode. Infolge der Größe von P₅⁻ konnten zunächst nur qualitative Aussagen erzielt werden. Die 6-31 G(d)-Basis wurde mit diffusen Zusatzfunktionen sp(0.018) erweitert. Eine beschränkte Konfigurationsentwicklung (CI) lieferte in Übereinstimmung mit Messungen^{4c)}, daß die niedrigste Anregung einem n → π^* -Übergang entspricht (berechnet 4.30, gemessen 3.35 eV), während der niedrigste π → π^* -Übergang um etwa 0.5 eV höher liegt (berechnet 4.77, gemessen 3.87 eV).

Zweifach koordinierter Phosphor wurde in der Literatur schon öfters als sp²-hybridisiert bezeichnet, was allerdings im Widerspruch zu den Bindungswinkeln stehen könnte, falls bei Phosphor überhaupt ein Zusammenhang zwischen Hybridisierung und Bindungswinkel besteht. Phosphor, der sp²-hybridisiert ist, müßte wegen der vier σ -Valenzelektronen die Valenzkonfiguration s¹3p²6s² besitzen. Die Rechnungen zeigen aber, daß für alle hier untersuchten Verbindungen, unabhängig vom Bindungswinkel (93° in **5** bis 120° in **3a**), eine weitgehend konstante σ -Valenzkonfiguration s¹8p²1d⁰1 vorliegt, die eher der des freien P-Atoms, s²p², als einer sp²-Hybridisierung, s¹3p², entspricht.

CAS-Registry-Nummern

P: 7723-14-0 / P₅⁻: 109660-04-0 / P₆: 15924-07-9

- ¹⁾ M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; **104** (1982) 6167.
- ²⁾ ^{2a)} A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389. — ^{2b)} *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 386. — ^{2c)} O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924. — ^{2d)} K. W. Zilm, G. G. Webb, A. H. Cowley, M. Pakulski, A. Orendt, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2032.
- ³⁾ O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351.
- ⁴⁾ ^{4a)} M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 87. — ^{4b)} M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419. — ^{4c)} M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.
- ⁵⁾ M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5217.
- ⁶⁾ S. Nagase, K. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **126** (1986) 43.
- ⁷⁾ S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 4513.
- ⁸⁾ N. C. Baird, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 341.
- ⁹⁾ G. Trinquier, J. P. Daudey, N. Komiha, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7210; weitere Zitate in Lit.⁹⁾
- ¹⁰⁾ ^{10a)} R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **22** (1988) 128. — ^{10b)} D. S. Horowitz, W. A. Goddard, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **163** (1988) 207.
- ¹¹⁾ J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Ragavachari, R. A. Whiteside, B. S. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, GAUSSIAN 82, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1983.
- ¹²⁾ W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, S. 278, Wiley, New York 1986; weitere Beispiele in Lit.^{10a)}
- ¹³⁾ D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Harlow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, *Nat. Bur. Stand. U.S. Tech. Note* 230-3 (1968).
- ¹⁴⁾ J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66** (1966) 465.
- ¹⁵⁾ R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 246.
- ¹⁶⁾ P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, S. 56, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ¹⁷⁾ M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.

[145/89]