

## Bindungstheoretische Untersuchungen von Bor—Phosphor—Wasserstoff-Verbindungen mit semiempirischen SCF-Verfahren

Von

**B. M. Rode** und **H. Hofstätter**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 2. April 1973)

### *Investigations on Bonding in Some Boron—Phosphorus—Hydrogen-Compounds by Semiempirical SCF-Methods*

The applicability of the *CNDO/2* method for compounds containing boron, phosphorus and hydrogen is tested, comparing the results with *ab initio* calculations. Good agreement is found for most data; for P—H bonds, however, some methodical artefacts are found, leading to erroneous results, especially in regard to charge densities. An imperfect parametrization of phosphorus is supposed to be responsible for these artefacts.

Calculations were performed for a recently prepared compound,  $\mu$ -phosphinodiborane, and one possible isomer, in their respective *CNDO* minimum geometries. The energies obtained lead to the same predictions about their relative stability as is found experimentally.

Bonding is discussed by means of localized molecular orbitals, and the hybridization model, frequently used for such species, is tested critically.

### Einleitung

Die Synthese des  $\mu$ -Phosphinodiborans<sup>1</sup>, über die wir kürzlich berichteten, ermöglicht eine erweiterte theoretische Diskussion der Verbindungsklasse vom Typ des Diborans auf der Basis experimentellen Materials. Diese Verbindung ist überdies von besonderem Interesse, da an ihr die Bindungsverhältnisse bei Vorhandensein zweier ungleicher Brücken studiert werden können. Im Rahmen dieser Untersuchungen erwies es sich als zweckmäßig, eine generelle Überprüfung der Verwendbarkeit semiempirischer Verfahren zur Berechnung von Verbindungen durchzuführen, die sich aus Bor, Phosphor und Wasserstoff zusammensetzen.

## Methodik

Als Berechnungsmethode wurde das *CNDO/2*-Verfahren in der ursprünglichen Parametrisierung<sup>2</sup> verwendet. Die Verwendung des semiempirischen Verfahrens hatte den Vorteil, innerhalb annehmbarer Rechenzeiten von allen Verbindungen die vollständige Minimumsgeometrie ermitteln zu können, was speziell für das noch nicht näher untersuchte  $\mu$ -Phosphinodiboran von Interesse war.

Um die fast immer auftretenden Fehler des semiempirischen Verfahrens zu erfassen, wurden einige Testrechnungen an verwandten Verbindungen vorgenommen, für die verlässliche ab-initio-Untersuchungen vorliegen. Vor allem kamen hier  $B_2H_6$ <sup>3-5</sup>,  $PH_3$ <sup>6, 7</sup> und  $BH_3PH_3$ <sup>8</sup> in Frage.

Die Transformation kanonischer *MO*'s aus *SCF*-Berechnungen in lokalisierte hat sich für die Diskussion von Bindungen als sehr vorteilhaft erwiesen, da diese lokalisierten *MO*'s eine anschauliche Interpretation im Rahmen herkömmlicher chemischer Modelle gestatten. Zur Lokalisierung verwendeten wir die Methode nach *Boys*<sup>9</sup>. Als Vergleichsmaterial diente eine Berechnung von nach *Edmiston* und *Ruedenberg*<sup>10</sup> lokalisierten *MO*-Funktionen des Diborans<sup>5</sup>. Die Methode nach *Boys* hat für *CNDO/2*-Berechnungen gewisse Vorteile, da in diesen durch Vernachlässigung einiger 1-Zentren-Integrale keine exakte Grundlage für die Anwendung der *Edmiston*—*Ruedenberg*-Methode erhalten wird<sup>11</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

## 1. Untersuchungen zur Methode

$B_2H_6$ : Alle Bindungslängen und der Winkel zwischen Bor und den terminalen Wasserstoffen werden von der *CNDO/2*-Methode in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Geometrie<sup>12</sup> wiedergegeben. Der *CNDO*-Minimumswinkel am Brückenwasserstoff liegt jedoch etwa 10% unter dem experimentellen Wert. Die Zusammensetzung der lokalisierten *MO*'s stimmt gut mit entsprechenden ab-initio-Resultaten überein und wird später noch ausführlicher diskutiert werden. Mit Ausnahme des Brückenwasserstoffs, der im *CNDO*-Verfahren eine überhöhte positive Ladung erhält, entsprechen die Elektronendichten an den einzelnen Zentren den ab-initio-Werten.

$PH_3$ : Während der H—P—H-Winkel mit ab-initio und experimentellen Werten praktisch identisch ist, ergibt sich die P—H-Bindungslänge um etwa 10% zu hoch. Ausgesprochen fehlerhaft wird jedoch die Ladungsverteilung wiedergegeben, die dem Phosphor eine positive, dem H-Atom aber eine negative Partialladung zuweist. Dieser Fehler ist höchstwahrscheinlich auf die unzulängliche Parametrisierung des Phosphors in der *CNDO/2*-Methode zurückzuführen, die zu einer künstlich erhöhten Bindungsbeteiligung von d-Funktionen führt (s. auch später lokalisierte Eigenfunktionen).

$BH_3PH_3$ : In der Ladungsverteilung tritt — in etwas geringerem Ausmaß — bei der  $PH_3$ -Gruppe derselbe Fehler wie im Phosphin auf, der aber offenbar keinen störenden Einfluß auf die Elektronendichteverteilung der

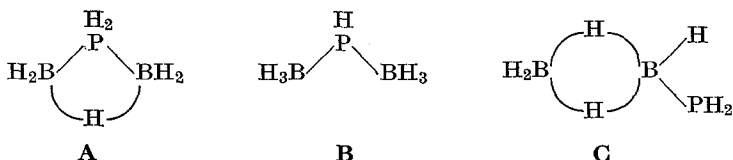
$\text{BH}_3$ -Gruppe hat. Das Gesamtdipolmoment wird im wesentlichen entsprechend der ab-initio-Berechnung<sup>8</sup> wiedergegeben.

Zusammenfassend konnte daher geschlossen werden, daß das *CNDO/2*-Verfahren imstande ist, die Geometrie der zu untersuchenden Moleküle in guter Näherung wiederzugeben, während die berechneten Ladungsdichten — speziell in der Umgebung des Phosphors — weniger verläßlich erscheinen. Dadurch wird leider auch ein Vergleich der berechneten Elektronendichten mit chemischen Verschiebungen aus Protonenresonanzmessungen sehr erschwert.

Eine Diskussion vom bindungstheoretischen Standpunkt aus sollte jedoch auf Grund dieser Berechnungen möglich sein, sofern eventuelle Artefakte der Phosphorparametrisierung berücksichtigt werden.

## 2. Minimumsgeometrien und Energien

Die Zusammensetzung  $\text{B}_2\text{H}_7\text{P}$  läßt, außer dem  $\mu$ -Phosphinodiboran (**A**), noch die Isomeren (**B** und **C**) zu:



**C** konnte auf Grund des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums eindeutig ausgeschlossen werden<sup>1</sup>. Wir berechneten daher die Verbindungen **A** und **B** in den jeweiligen Minimumsgeometrien, die zusammen mit Energien, Ladungsdichten und Dipolmomenten in Tab. 1 angegeben sind.

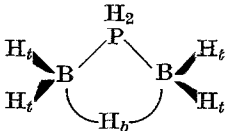
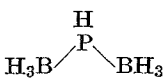
**A** zeigt sich nach diesen Berechnungen um etwa 70 kcal stabiler als das Isomere **B**, was der Erwartung aus den experimentellen Befunden<sup>1</sup> entspricht. Die Stabilisierung ist vollständig in der Erniedrigung der elektronischen Energie begründet, welche die in **A** erhöhte Kern—Kern-Abstoßungsenergie deutlich überwiegt. Ein weiterer, qualitativer Hinweis auf die Bevorzugung von Struktur **A** kann in der geringeren Polarität dieses Moleküls gesehen werden.

## 3. Bindung

Der Index nach *Wiberg*<sup>13</sup> hat sich mehrfach als brauchbare Größe zur Diskussion von Bindungen erwiesen. Ein Vergleich der entsprechenden Werte für  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_3\text{BP}(\text{H})_3$  und  $(\text{H}_3\text{B})_2\text{PH}$  mit  $\mu$ -Phosphinodiboran zeigt (Tab. 2), daß in diesem im wesentlichen die gleichen Bindungsverhältnisse herrschen, wie im Diboran, mit Ausnahme der zweiten Brücke, die offensichtlich aus zwei normalen Einfachbindungen zwischen Bor und Phos-

phor besteht. Diese Bor—Phosphor-Bindung scheint etwas schwächer als in Phosphinboran oder  $(\text{H}_3\text{B})_2\text{PH}$  zu sein, was durch die Ringstruktur durchaus erklärlich ist.

Tabelle 1. *CNDO*-Minimumgeometrien, Energiewerte und Ladungsdichten  $q$

		
Geometrie	B—H <sub>b</sub> = 1,297 Å B—H <sub>t</sub> = 1,361 Å P—H = 1,512 Å B—P = 1,888 Å ∠ H <sub>t</sub> BH <sub>t</sub> = 118,7°* ∠ HPH = 100,5°* ∠ BH <sub>b</sub> B = 102,3° ∠ BPB = 68,3°	B—H = 1,201 Å B—P = 1,808 Å P—H = 1,515 Å ∠ HBH = 115,7° ∠ BPB = 137,3°
El. Energie	— 55,55241 a. u.	— 54,15781 a. u.
Gesamtenergie	— 20,27417 a. u.	— 20,16892 a. u.
Bindungsenergie	— 3,05161 a. u.	— 2,94636 a. u.
$q_{\text{B}}$	3,136	3,294
$q_{\text{P}}$	4,764	4,481
$q_{\text{Ht(B)}}$	1,011	0,972
$q_{\text{H(P)}}$	1,045	1,102
$q_{\text{Hb(B)}}$	0,831	—
Dipolmoment	0,44 D	1,42 D

\* HBH- und HPH-Ebenen senkrecht zu Ringebene.

Tabelle 2. *Wiberg*-Bindungsindizes

Molekül	B—H <sub>z</sub>	B—H <sub>b</sub> —B	P—H	B—P
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,965	0,940	—	—
A*	0,920	0,878	0,964	1,063
(H <sub>3</sub> B) <sub>2</sub> PH	0,864	—	0,962	1,206
H <sub>3</sub> BPB <sub>3</sub>	0,883	—	0,973	1,166

\* Formelbild s. S. 1092.

Diese Ergebnisse werden durch die nach Lokalisierung erhaltenen *MO*'s bestätigt, wie ein Vergleich der prozentuellen Anteile der einzelnen Atomfunktionen (Tab. 3) ergibt. Gleichzeitig wird dabei aber nochmals die Überbetonung der Phosphor-d-Funktionen durch das *CNDO*-Ver-

fahren ersichtlich, da dieser hohe Anteil an der P—H-Bindung höchstwahrscheinlich unrealistisch ist.

Dadurch wird es auch schwierig festzustellen, ob der überraschend geringe Winkel am Phosphor — wie er sich für das  $\mu$ -Phosphinodiboran errechnet — nur durch die spezielle Bindungssituation des Ringes begründet ist oder sich z. T. durch methodische Artefakte ergibt.

Die im  $\mu$ -Phosphinodiboran auftretenden  $MO$ 's sind für die vier B—H<sub>t</sub>, aber auch — trotz Änderung des Winkels — für die Dreizentrenbindung B—H<sub>b</sub>—B praktisch identisch mit denen des Diborans. Dies ist ein gutes Beispiel für die Invarianz derartiger lokalisierter  $MO$ 's inner-

Tabelle 3. Prozentuelle Zusammensetzung der lokalisierten Eigenfunktionen

Molekül	Bindung	2s(B)	2p(B)	1s(H)	2s(P)	3p(P)	3d(P)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	B—H <sub>t</sub>	13,8	32,5	53,0	—	—	—
	B—H <sub>b</sub> —B	2 × 7,4	2 × 22,6	39,7	—	—	—
A*	B—H <sub>t</sub>	15,1	30,5	50,3	—	—	—
	B—H <sub>b</sub> —B	2 × 7,8	2 × 20,1	39,3	—	—	—
	P—H	—	—	51,8	14,0	27,6	6,1
	B—P	4,3	30,8	—	16,2	43,3	2,8
(H <sub>3</sub> B) <sub>2</sub> PH	B—H	13,7	30,8	48,0	—	—	—
	P—H	—	—	54,2	10,0	27,9	7,5
	B—P	3,5	27,6	—	30,1	35,9	1,9

\* Formelbild s. S. 1092.

halb ähnlicher Verbindungen, wie sie ja von diesem Verfahren erbracht werden sollte<sup>9</sup>.

Schließlich wurden noch die Ladungsschwerpunkte der nach der Lokalisierung erhaltenen  $MO$ 's betrachtet. Im Diboran liegen diese für die H<sub>t</sub>—B-Bindungen in Bindungsrichtung 0,32 Å vom Wasserstoff entfernt. Die Schwerpunkte der 3-Zentren- $MO$ 's liegen in der H<sub>b</sub> . . . H<sub>b</sub>-Achse, und zwar 0,65 Å in Richtung B . . . B-Achse verschoben, was dem Konzept der 3-Zentren-Bindung gut entspricht. Ein Vergleich mit Elektronendichtediagrammen von lokalisierten ab-initio- $MO$ 's<sup>5</sup> zeigt gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

Im  $\mu$ -Phosphinodiboran treten neben praktisch identisch liegenden  $MO$ 's der Borwasserstoffbindungen und den P—H- $MO$ 's zwei B—P- $MO$ 's auf. Ihre Schwerpunkte liegen in der Mitte zwischen beiden Atomen, jedoch etwas außerhalb der Verbindungslinie, was der Vorstellung „gebogener“ Bindungen in derartigen Molekülen entgegenkommt.

## 4. Diskussion des Hybridisierungsmodells

Für das Diboran wurden auch einfache Modellvorstellungen, wie etwa die Hybridisierung am Bor, zur Diskussion der Bindungen verwendet<sup>14</sup>. Lokalisierte *MO*'s erwiesen sich als geeignet, derartige — der *VB*-Theorie entstammende — Vorstellungen kritisch zu überprüfen. Die ab-initio-Berechnung von *Switkes* et al.<sup>5</sup> führte dabei zu einem Hybridisierungsgrad von  $sp^{2,5}$  und folgenden Hybridfunktionen:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{terminal}} &= 0,605 s_1 - 0,367 p_z + 0,707 p_x \\ &\quad (s_1 = 1,03 | 2s) - 0,189 | 1s) \\ \psi_{\text{Brücke}} &= 0,449 s_2 + 0,617 p_z + 0,646 p_y \\ &\quad (s_2 = 1,03 | 2s) - 0,259 | 1s) \\ &\quad (\text{Molekülachse} = z\text{-Achse})\end{aligned}$$

Auf analoge Weise erhielten wir aus den lokalisierten *CNDO*-Eigenfunktionen für die entsprechenden Bindungen (unter Weglassung der nicht von Bor stammenden Anteile und Renormierung dieser Rumpffunktionen)

$$\begin{aligned}\psi_{\text{terminal}} &= 0,546 s - 0,478 p_x + 0,688 p_y \\ \psi_{\text{Brücke}} &= 0,497 s + 0,559 p_x + 0,650 p_z \\ &\quad (\text{Molekülachse} = x\text{-Achse})\end{aligned}$$

Trotz Vernachlässigung der inneren *1s*-Funktionen resultieren sehr ähnliche Hybridfunktionen. Der Hybridisierungsgrad liegt mit  $sp^{2,7}$  zwischen dem der anfänglichen Modelle<sup>14</sup>,  $sp^3$ , und dem der ab-initio-Berechnungen<sup>5</sup>.

Dasselbe Verfahren ergibt beim  $(\text{BH}_3)_2\text{PH}$  — unter Einbeziehung einer B—P-Bindung — einen Hybridisierungsgrad von  $sp^{2,8}$ , der ebenfalls gut mit den berechneten Winkeln in Einklang zu bringen ist. Für den Phosphor konnte (unter Ausschluß der in dieser Bindung aufscheinenden *d*-Funktionen) ein  $sp^{1,6}$ -Hybrid ermittelt werden, das dem großen Winkel von  $\approx 137^\circ$  zufriedenstellend entspricht.

Der für das Bor im  $\mu$ -Phosphinodiboran ermittelte Wert (ebenfalls  $sp^{2,8}$ ) zeigt jedoch sofort, daß so einfache Modellvorstellungen, wie das Hybridisierungskonzept, bei Vorliegen anderer Einflüsse (hier z. B. Ausbildung eines unregelmäßigen Viererringes) keine sinnvolle Diskussionsgrundlage für Molekülgeometrien darstellen. Der deutlichste Hinweis ist die Differenz der berechneten Minimumwinkel  $\text{BH}_b\text{B}$  in dieser Verbindung und im Diboran, die trotz eines Betrages von mehr als  $20^\circ$  im Hybridisierungsgrad nicht zum Ausdruck kommt. Auch das in diesem

Molekül resultierende  $sp^{2,3}$ -Hybrid für Phosphor gibt keine zufriedenstellende Erklärung für die auftretende Minimumswinkel; allerdings stellt hier die vollständige Vernachlässigung der d-Anteile bei der Hybridberechnung a priori eine Fehlerquelle dar.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Hofstötter und E. Mayer, *Angew. Chem.*, **85**, 410 (1973).
- <sup>2</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
- <sup>3</sup> W. E. Palke und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **45**, 3948 (1966).
- <sup>4</sup> W. E. Palke und W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2384 (1966).
- <sup>5</sup> E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb und M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **51**, 2085 (1969).
- <sup>6</sup> D. B. Boyd und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **46**, 910 (1967).
- <sup>7</sup> D. B. Cook und P. Palmieri, *Chem. Phys. Letters* **3**, 219 (1969).
- <sup>8</sup> I. H. Hillier und V. R. Saunders, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 664.
- <sup>9</sup> S. F. Boys, *Revs. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- <sup>10</sup> C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Revs. Mod. Phys.* **35**, 467 (1963); *J. Chem. Phys.* **43**, 597 (1965).
- <sup>11</sup> C. Trindle und O. Sinanoglu, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 853 (1968).
- <sup>12</sup> L. S. Bartell und B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **42**, 1135 (1965).
- <sup>13</sup> K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
- <sup>14</sup> P. Torkington, *J. Chem. Phys.* **19**, 528 (1951).