

Berechnung ketten- und ringförmiger Phosphorwasserstoffe nach einem erweiterten MO-LCAO-Verfahren

K. ISSLEIB und W. GRÜNDLER

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/Saale

Eingegangen am 28. Februar 1968/25. März 1968

MO-LCAO-Calculation of Chain- and Ring Shaped Phosphorus Hydrides

We have calculated the electronic structure of the molecules P_nH_n , P_nH_{n+2} ($n = 2, 3, 4$), P_2 and P_4 by an extended MO-LCAO-method. The relation between the bond energies of these molecules and the electron distributions is discussed. The resulting molecular diagrams and the ordering of energy levels explain the existence of stable anions of cyclic phosphorus hydrides and permit to deal with a reaction mechanism of the cleavage of biphosphines. The bonds in P_4 almost exclusively consist of $P3p$ -functions, and bent bonds are present in the cyclic phosphorus hydrides. In agreement with experimental results the *cis*-configuration of P_2H_4 is more stable than the *trans*-configuration.

Nach einem erweiterten MO-LCAO-Verfahren wird die Elektronenstruktur der Moleküle P_nH_n und P_nH_{n+2} ($n = 2, 3, 4$) sowie P_2 und P_4 berechnet. Der Zusammenhang der Bindungsenergie dieser Moleküle mit der Elektronenverteilung wird diskutiert. Die erhaltenen Moleküldiagramme und Termschemata erklären die Existenz stabiler Anionen der cyclischen Phosphorwasserstoffe und erlauben, einen Reaktionsmechanismus für die Spaltung der Biphosphine anzugeben. Die Bindungen in P_4 bestehen nahezu ausschließlich aus $P3p$ -Funktionen, und in den cyclischen Phosphorwasserstoffen liegen gebogene P-P-Bindungen vor. Die *cis*-Form von P_2H_4 ist in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen stabiler als die *trans*-Form.

A l'aide d'une méthode MO LCAO élargie s'est calculée la structure électronique des molécules P_nH_n , P_nH_{n+2} ($n = 2, 3, 4$), P_2 et P_4 . La relation entre les énergies de liaison de ces molécules et la distribution électronique est discutée. Les diagrammes obtenus des molécules et l'ordre des niveaux énergétiques expliquent l'existence d'anions stables des hydrures de phosphore cycliques et permettent donner un mécanisme de réaction de fission de biphosphures. Les liaisons dans P_4 consistent presque exclusivement en $P3p$ fonctions, et dans les hydrures de phosphore cycliques ils existent des liaisons P-P courbées. La forme *cis* de P_2H_4 est plus stable que la forme *trans*, en accord avec les résultats expérimentaux.

In Fortsetzung der Beschreibung von Phosphorwasserstoffen $PH \dots PH_4$ [10] sowie PH_5 [11] nach dem erweiterten MO-LCAO-Verfahren [7] sollen die Rechnungen auch auf Phosphorwasserstoffe der Typen P_nH_n und P_nH_{n+2} ($n = 2, 3, 4$) als Modelle für entsprechende phosphororganische Verbindungen sowie auf die Moleküle P_2 und P_4 ausgedehnt werden.

1. Wahl der Parameter

Die Basisfunktionen und die Coulomb-Integrale entsprechen den in [10] verwendeten. Die Resonanz-Integrale wurden nach

$$H_{ij} = K \cdot (H_{ii} + H_{jj})/2 \cdot S_{ij}$$

aus den Coulomb-Integralen und den berechneten Überlappungsintegralen ermittelt. Als Justierparameter diente für alle Bindungen der an der Bindungs-

energie des Moleküls PH_3 justierte Wert von $K = 1,55$. Die Rechnungen erfolgten für die Bindungsabstände $\text{P-H} = 1,42 \text{ \AA}$, $\text{P-P} = 2,21 \text{ \AA}$. Alle nicht durch die Geometrie der P-P -Bindungen festgelegten Bindungswinkel wurden zu 90° angenommen und $3d$ -Funktionen des Phosphoratoms nicht berücksichtigt.

Die für die MO-LCAO-Rechnung verwendeten Coulomb-Integrale und die Überlappungsintegrale für Basisfunktionen direkt miteinander verbundener Atome sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Coulomb- und Überlappungsintegrale

$H(\text{H}1s) = -13,60 \text{ eV}$	$H(\text{P}3s) = -18,36 \text{ eV}$	$H(\text{P}3p) = -9,79 \text{ eV}$
$S(\text{P}3s, \text{H}1s) = 0,459$	$S(\text{P}3s, \text{P}3s) = 0,190$	$S(\text{P}3p_\pi, \text{P}3p_\pi) = 0,152$
$S(\text{P}3p_\sigma, \text{H}1s) = 0,513$	$S(\text{P}3p_\sigma, \text{P}3p_\sigma) = 0,358$	$S(\text{P}3s, \text{P}3p_\sigma) = 0,289$

2. Ergebnisse für kettenförmige Phosphorwasserstoffe

a) P_2

Mit den angegebenen Parametern für die Valenzelektronen der Phosphor- atome und der Bezeichnung $\text{P}s$, $\text{P}x$, $\text{P}y$, $\text{P}z$ für die Atomfunktionen $\text{P}3s$, $\text{P}3p_x$, $\text{P}3p_y$, $\text{P}3p_z$ erhält man folgende Wellenfunktionen der mit 2 Elektronen besetzten Zustände.

$$\begin{aligned} \psi_{1A_{1g}} &= 0,64065 (\text{P}_1s + \text{P}_2s) + 0,02833 (\text{P}_1z + \text{P}_2z), \\ \psi_{1A_{1u}} &= 0,70939 (\text{P}_1s - \text{P}_2s) - 0,17651 (\text{P}_1z - \text{P}_2z), \\ \psi_{2A_{1g}} &= -0,18064 (\text{P}_1s + \text{P}_2s) + 0,62246 (\text{P}_1z + \text{P}_2z), \\ \psi_{1E_{1g}} &= 0,65881 (\text{P}_1x + \text{P}_2x), \\ \psi_{2E_{1g}} &= 0,65881 (\text{P}_1y + \text{P}_2y). \end{aligned}$$

Die mit diesen Wellenfunktionen berechnete Bindungsenergie beträgt $3,764 \text{ eV}$ und ist damit um den Faktor 1,3 kleiner als die experimentelle Bindungsenergie ($5,031 \text{ eV}$).

Diese Differenz ist auf die Wahl des Justierparameters K in den Resonanz-Integralen zurückzuführen, dem für die P-P -Bindungsintegrale offenbar ein etwas größerer Wert zuzuschreiben ist. Aus diesem Grunde wurde auch für die im folgenden zu behandelnden Moleküle eine zu kleine P-P -Bindungsenergie gefunden.

Die berechneten Einelektronenenergien gestatten einen interessanten Vergleich mit nichtempirischen MO-LCAO-SCF-Rechnungen unter Einschluß der $\text{P}3d$ -Funktionen [2]. Die aus beiden Rechnungen resultierenden Termschemata sind zusammen mit spektroskopischen Daten [6] in Fig. 1 gegenübergestellt.

Während die nichtentarteten Zustände gute Übereinstimmung zeigen, ist in beiden Rechnungen eine umgekehrte Anordnung der zweifach entarteten E - bzw. π -Zustände festzustellen. Die von uns gefundene Reihenfolge der E -Zustände ist von der Parametrisierung unabhängig und setzt nur ein positives (p_π, p_π)-Überlappungsintegral voraus.

Für die Ionisierungsenergie erhalten wir $10,5 \text{ eV}$ in guter Übereinstimmung mit Boyd und Lipscomb [2], die $10,7 \text{ eV}$ berechneten. Die Populationen der Atomzustände zeigen ebenfalls nur geringe Unterschiede, die z. T. auf die Berücksichtigung von $3d$ -Zuständen in [2] zurückzuführen sind.

	$\text{P}3s$	$\text{P}3p_\sigma$	$\text{P}3p_\pi$
nach [2]	1,812	1,173	1,903
diese Arbeit	1,888	1,112	2,000.

Die von uns berechnete P-P-Bindungspopulation beträgt 0,756, mit einem σ -Anteil von 0,245 und einem π -Anteil von 0,511. Boyd und Lipscomb hingegen gelangen zu einer σ -Bindungspopulation von nur 0,055 und einer π -Population von 1,060.

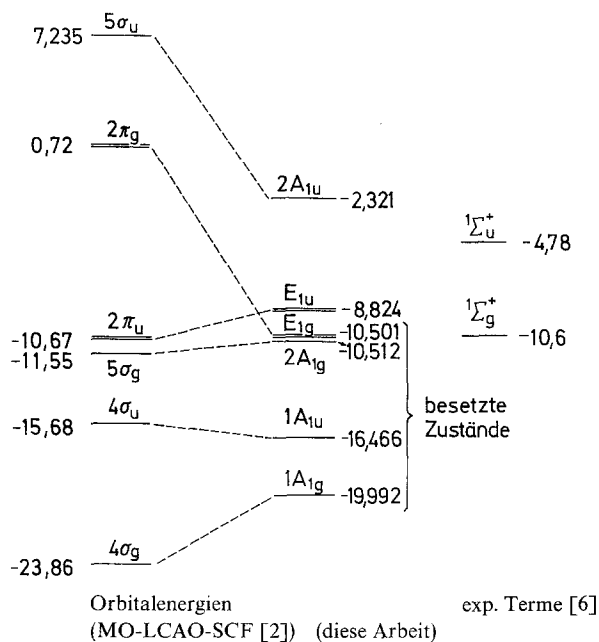


Fig. 1. Termschemata für P₂

b) P₂H₂

Das instabile Molekül P₂H₂ wurde massenspektrometrisch bei der Pyrolyse von Biphosphin P₂H₄ nachgewiesen [4]. Die Rechnungen erfolgten für die Symmetrie C_{2h} (trans-Konfiguration), die zu den irreduziblen Darstellungen A_g und B_u führt. Liegen die Pz-Funktionen in der P-P-Verbindungsline und die Py-Funktionen in den P-H-Verbindungsline, so resultieren die in Tab. 2 für die besetzten Zustände angegebenen Molekülfunktionen und Einelektronenenergien.

Tabelle 2. Molekülfunktionen und Einelektronenenergien für P₂H₂

	1A _g	1B _u	2B _u	2A _g	3A _g	4A _g
E (eV)	-20,624	-17,926	-12,650	-11,753	-10,501	-10,327
P ₁ s ± P ₂ s	0,54566	0,54854	-0,33420	0,21837	0	-0,23549
P ₁ x ± P ₂ x	0	0	0	0	0,65881	0
P ₁ y ∓ P ₂ y	-0,01926	0,00435	0,41427	-0,39646	0	0,27627
P ₁ z ± P ₂ z	0,00977	-0,08745	0,17232	0,27531	0	0,55605
H ₁ s ± H ₂ s	0,18202	0,30813	0,31106	-0,40188	0	0,10649

Als gesamte Bindungsenergie erhält man 8,182 eV. Ein experimenteller Wert ist nicht bekannt. Die massenspektrometrisch bestimmte Ionisierungsenergie von etwa 10,0 eV [4] stimmt mit der berechneten (10,3 eV) sehr gut überein. Der

niedrigste unbesetzte Zustand $3B_u$ liegt 1,503 eV über dem höchsten besetzten Zustand, und ihm entspricht die Molekülfunktion $\psi_{3B_u} = 0,76787 (P_1x - P_2x)$. Für das Molekül resultieren dann die folgenden Atomladungen und Bindungspopulationen

$$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{P} \begin{array}{c} 0,735 \\ +0,121 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} 0,742 \\ +0,121 \end{array} \text{H} . \\ -0,121 \end{array}$$

c) Biphosphin, P_2H_4

P_2H_4 ist als Grundkörper der Tetraorgano-biphosphine, R_2P-PR_2 , interessant. Es wurden sowohl die *cis*- (C_{2v}) als auch die *trans*-Form (C_{2h}) berechnet.

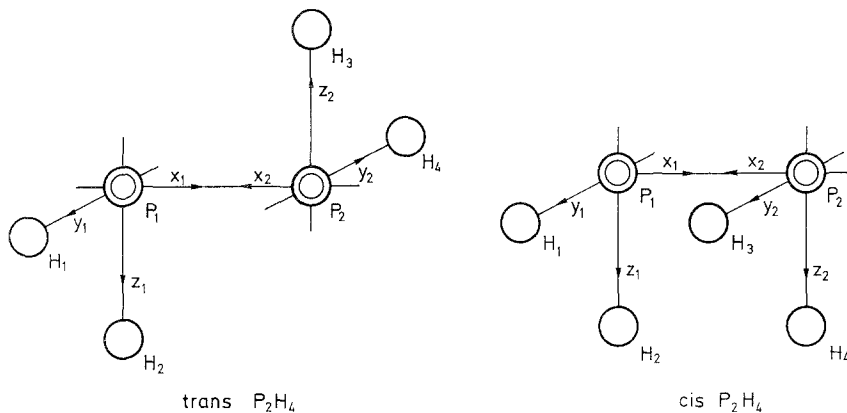


Fig. 2. Achsenwahl für P_2H_4 -cis und -trans

Mit der in Fig. 2 angegebenen Achsenwahl erhält man für die besetzten Zustände die folgenden Elektronenenergien und Molekülfunktionen.

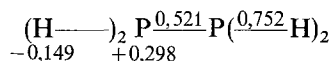
cis- P_2H_4 :

$$\begin{aligned} E_{1A_1} &= -20,998 \text{ eV}, \quad \psi_{1A_1} = 0,49476 (P_1s + P_2s) - 0,01694 (P_1x + P_2x + P_1y + P_2y) \\ &\quad + 0,14373 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s), \\ E_{1B_1} &= -18,653 \text{ eV}, \quad \psi_{1B_1} = 0,49349 (P_1s - P_2s) - 0,05472 (P_1x - P_2x) \\ &\quad - 0,00774 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\ &\quad + 0,22951 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s), \\ E_{1A_2} &= -13,930 \text{ eV}, \quad \psi_{1A_2} = 0,22276 (P_1y - P_2y - P_1z + P_2z) \\ &\quad + 0,34822 (H_1s - H_2s + H_3s - H_4s), \\ E_{1B_2} &= -12,936 \text{ eV}, \quad \psi_{1B_2} = -0,24783 (P_1y + P_2y - P_1z - P_2z) \\ &\quad + 0,39276 (H_1s - H_2s - H_3s + H_4s), \\ E_{2B_1} &= -12,107 \text{ eV}, \quad \psi_{2B_1} = -0,32696 (P_1s - P_2s) + 0,18546 (P_1x - P_2x) \\ &\quad + 0,33179 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\ &\quad + 0,16939 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s), \\ E_{2A_1} &= -11,529 \text{ eV}, \quad \psi_{2A_1} = -0,19016 (P_1s + P_2s) - 0,40868 (P_1x + P_2x) \\ &\quad + 0,25836 (P_1y + P_2y + P_1z + P_2z) \\ &\quad + 0,21189 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s), \\ E_{3A_1} &= -10,115 \text{ eV}, \quad \psi_{3A_1} = -0,26832 (P_1s + P_2s) + 0,46584 (P_1x + P_2x) \\ &\quad + 0,29888 (P_1y + P_2y + P_1z + P_2z) \\ &\quad + 0,09635 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s). \end{aligned}$$

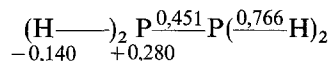
trans-P₂H₄:

$$\begin{aligned}
 E_{1A_g} &= -21,007 \text{ eV}, \quad \psi_{1A_g} = 0,49153 (P_1s + P_2s) - 0,00005 (P_1x + P_2x) \\
 &\quad - 0,02071 (P_1y + P_2y + P_1z + P_2z) \\
 &\quad + 0,14450 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s), \\
 E_{1B_u} &= -18,578 \text{ eV}, \quad \psi_{1B_u} = 0,50804 (P_1s - P_2s) - 0,05908 (P_1x - P_2x) \\
 &\quad - 0,00522 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\
 &\quad + 0,22574 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s), \\
 E_{1B_g} &= -14,184 \text{ eV}, \quad \psi_{1B_g} = 0,20155 (P_1y + P_2y - P_1z - P_2z) \\
 &\quad + 0,36025 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s) \\
 E_{2A_g} &= -12,625 \text{ eV}, \quad \psi_{2A_g} = -0,27067 (P_1s + P_2s) - 0,20316 (P_1x + P_2x) \\
 &\quad + 0,29072 (P_1y + P_2y + P_1z + P_2z) \\
 &\quad + 0,21483 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s) \\
 E_{1A_u} &= -12,581 \text{ eV}, \quad \psi_{1A_u} = 0,27786 (P_1y - P_2y - P_1z + P_2z) \\
 &\quad + 0,37652 (H_1s - H_2s - H_3s + H_4s), \\
 E_{2B_u} &= -10,709 \text{ eV}, \quad \psi_{2B_u} = 0,30246 (P_1s - P_2s) - 0,22342 (P_1x - P_2x) \\
 &\quad - 0,38982 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\
 &\quad - 0,19812 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s), \\
 E_{3A_g} &= -10,510 \text{ eV}, \quad \psi_{3A_g} = -0,17026 (P_1s + P_2s) + 0,58484 (P_1x + P_2x) \\
 &\quad + 0,15926 (P_1y + P_2y + P_1z + P_2z) \\
 &\quad + 0,00038 (H_1s + H_2s + H_3s + H_4s).
 \end{aligned}$$

Die Bindungsenergie beträgt 13,956 eV für die *cis*- und 13,808 eV für die *trans*-Form. Sie zeigt die um 0,148 eV = 3,4 kcal/Mol größere Stabilität der *cis*- gegenüber der *trans*-Form. Dieses Ergebnis wird durch Raman- und IR-spektroskopische [1, 14] sowie durch NMR-Untersuchungen [12] bestätigt. Die Elektronenverteilungen für *cis*-P₂H₄



und für *trans*-P₂H₄



unterscheiden sich hauptsächlich durch die Größe der P-P-Bindungspopulation. Der niedrigste unbesetzte Zustand hat in *cis*-P₂H₄ die Symmetrie B₁ und in *trans*-P₂H₄ B_u. Er liegt 6,250 bzw. 6,844 eV über dem höchsten besetzten Zustand, ihm entsprechen die Molekülfunktionen:

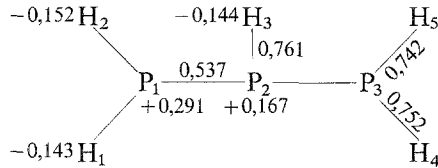
$$\begin{aligned}
 \textit{cis}\text{-P}_2\text{H}_4, \quad \psi_{3B_1} &= 0,17769 (P_1s - P_2s) + 0,90156 (P_1x - P_2x) \\
 &\quad - 0,21807 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\
 &\quad + 0,19414 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s), \\
 \textit{trans}\text{-P}_2\text{H}_4, \quad \psi_{3B_u} &= 0,21408 (P_1s - P_2s) + 0,90210 (P_1x - P_2x) \\
 &\quad - 0,23865 (P_1y - P_2y + P_1z - P_2z) \\
 &\quad + 0,17029 (H_1s + H_2s - H_3s - H_4s).
 \end{aligned}$$

Die Bedeutung dieser Zustände für die Reaktivität der Biphosphine wird in Abschnitt 4b) diskutiert.

d) Triphosphin, P₃H₅

Dieses Molekül wurde in die Betrachtung einbezogen, um die Änderung der Moleküleigenschaften bei länger-kettigen Phosphorwasserstoffen beurteilen zu

können. Die Rechnung¹ führt auf die Bindungsenergie 18,874 eV und das Moleküldiagramm



Der wesentliche Unterschied zu P_2H_4 besteht in der auf etwa die Hälfte verringerten Ladung des mittleren Phosphoratoms. Die Anregungsenergie ist mit 5,521 eV niedriger als für P_2H_4 .

3. Ergebnisse für ringförmige Phosphorwasserstoffe

a) Cyclo-Triphosphin, P_3H_3

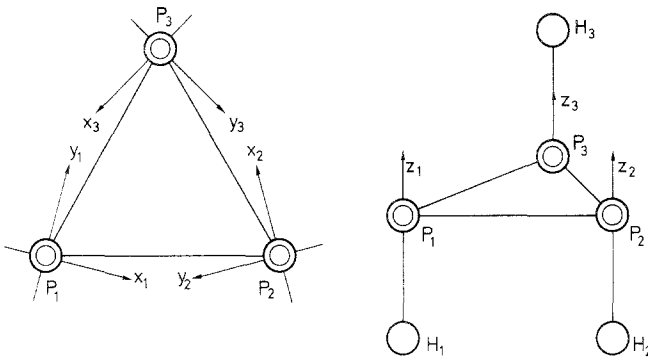
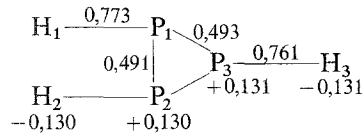


Fig. 3. Konfiguration und Achsenwahl für Cyclo-Triphosphin

Die berechnete Konfiguration für P_3H_3 entsprechend Fig. 3 weist ein Phosphor-Ringsystem mit Bindungswinkeln von 60° auf. Die Symmetrie ist C_{1h} mit den beiden Darstellungen A' und A'' . Das Moleküldiagramm



entspricht jenen geradkettiger Polyphosphine. Unerwartet sind die trotz der gebogenen Bindungen nicht erniedrigten P-P-Bindungspopulationen. Ihre Aufteilung gemäß:

	$n(\text{P}_1\text{P}_2)$	$n(\text{P}_1\text{P}_3)$
$n(ss)$	-0,011	-0,010
$n(pp)$	0,426	0,446
$n(sp)$	0,076	0,057

¹ Die berechneten Molekülfunktionen und Elektronenenergien für dieses und die folgenden Moleküle sind der Dissertation W. Gründler, Halle 1967, zu entnehmen.

zeigt, daß die Bindung vorwiegend durch $P3p$ -Funktionen erfolgt. Die Bindungsenergie beträgt 12,396 eV. Der unbesetzte Zustand $4A''$ befindet sich nur 4,145 eV über dem höchsten besetzten und ist für das chemische Verhalten des Phosphor-Dreirings von ausschlaggebender Bedeutung [siehe Abschnitt 4b)].

b) Cyclo-Tetraphosphin, P_4H_4

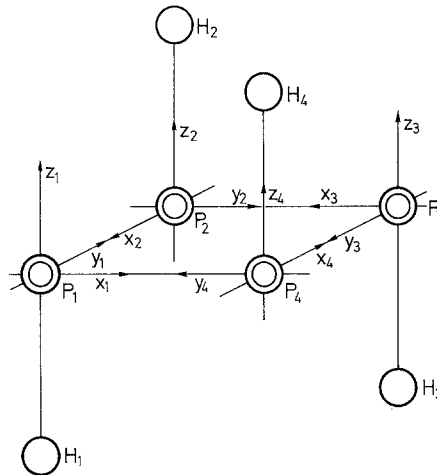
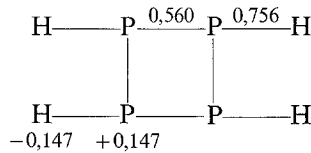


Fig. 4. Konfiguration und Achsenwahl für Cyclo-Tetraphosphin

P_4H_4 stellt den Grundkörper der in letzter Zeit viel untersuchten Tetraorgano-Cyclo-Tetraphosphine dar [3]. Die Berechnung erfolgte unter der Voraussetzung eines ebenen Phosphor-Vierlings (Fig. 4). Das Molekül enthält eine vierzählige Drehspiegelachse, die auf die Symmetriegruppe D_{2d} führt, von der die irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 , B_1 , B_2 und E verwirklicht sind. Das Moleküldiagramm

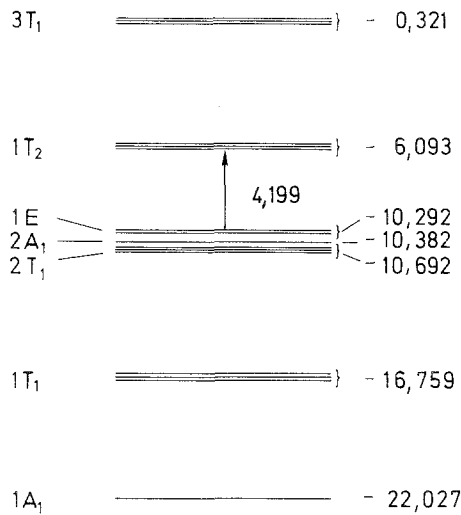


weist mit seiner hohen P–P-Bindungspopulation auf eine Verstärkung der P–P-Bindung gegenüber P_2H_4 hin. Die Bindungspopulation verteilt sich nach $n(ss) = 0,006$, $n(pp) = 0,432$ und $n(sp) = 0,122$ auf die beteiligten Atomfunktionen. Es liegt somit ein nicht zu vernachlässigender s -Anteil an der P–P-Bindung vor, der auch für Cyclo-Tetraphosphin zum Vorliegen gebogener Bindungen führt.

Die Bindungsenergie des Moleküls beträgt 16,392 eV. Die Anregungsenergie zum Zustand $4E$ ist mit 5,281 eV größer als für den Dreiring, aber kleiner als für das Biphosphin.

c) Tetramerer Phosphor, P_4

Das Molekül hat die Symmetrie T_d , die Koordinatenachsen wurden so gewählt, daß sie längs der Kanten des dem Tetraeder umschriebenen Würfels verlaufen. Die Basisfunktionen $P3s$ induzieren die Darstellungen A_1 und T_1 , während die Funktionen $P3p$ in den Darstellungen A_1 , E , T_1 und T_2 auftreten. Es sind also zweifach und dreifach entartete Zustände zu erwarten, wobei E und T_2 nur aus $P3p$ gebildet werden.

Fig. 5. Termschema für P_4

Das resultierende Termschema zeigt Fig. 5. Die Bindungsenergie beträgt 6,332 eV, und es entfallen damit auf jede der 6 Bindungen 1,055 eV. Der erste angeregte Zustand $1T_2$ liegt nur 4,199 eV über den besetzten Zuständen, und die Anregungsenergie ist somit ähnlich der des Cyclo-Triphosphins.

Die Bindungspopulation $n(PP)=0,299$ mit den Anteilen $n(ss)=-0,033$, $n(pp)=0,315$ und $n(sp)=0,017$ ist relativ niedrig und weist aus, daß sich die $P3s$ -Funktionen an der Bindung praktisch nicht beteiligen².

4. Diskussion der Ergebnisse

a) Bindungsenergie

Da die Bindungspopulation der P-H-Bindungen sowie die Ladung der Wasserstoffatome für alle untersuchten Phosphorwasserstoffe sehr ähnlich sind und den Größen für die P-H-Bindungen in PH_3 entsprechen, ist die Energie der P-H-Bindungen als konstant und gleich der in PH_3 anzunehmen. Der nach Abzug dieser Energieanteile von der gesamten Bindungsenergie verbleibende Wert stellt dann die Energie der P-P-Bindungen dar. Die so erhaltenen Energiegrößen sind aus den in 2a) genannten Gründen um den Faktor 1,5—2 niedriger als die experimentelle Bindungsenergie. Trotzdem sind die erhaltenen Größen (Tab. 3) für den qualitativen Vergleich der einzelnen P-P-Bindungen nützlich.

² Eine Berechnung des P_4 -Moleküls unter ausschließlicher Berücksichtigung der $P3p$ -Funktionen ist von Hart, Robin und Kuebler durchgeführt worden [5].

Die Gegenüberstellung der P-P-Bindungsenergie ΔE_{P-P} und der Bindungspopulation $n(P-P)$ zeigt zwar, daß in den Molekülen P_2 und P_2H_2 einer großen Bindungspopulation auch eine große Bindungsenergie entspricht, sie läßt aber keine Regelmäßigkeit in der Reihe der übrigen Phosphorwasserstoffe einschließlich P_4 erkennen und gestattet auch keine Erklärung des großen Energieunterschiedes zwischen P_2 und P_2H_2 .

Tabelle 3. Energie der P-P-Bindung

	ΔE_{P-P} (eV)	$n(PP)$	$Q(3s)$
P_2	3,764	0,7561	0,1124
P_2H_2	1,496	0,7352	0,3224
P_4	1,055	0,2989	0,2313
P_3H_3	0,789	0,4905 $P_1 - P_2$	0,3705 $P_{1,2}$
		0,4928 $P_{1,2} - P_3$	0,3694 P_3
P_4H_4	0,755	0,5597	0,3848
<i>cis</i> - P_2H_4	0,584	0,5208	0,4742
			0,3794 P_2
P_3H_3	0,580	0,5374	0,4730 $P_{1,3}$
<i>trans</i> - P_2H_4	0,436	0,4514	0,4770

Die Bindungspopulation der untersuchten Moleküle gibt also offenbar feinere Unterschiede in der Bindungsenergie nicht wieder. In der letzten Spalte von Tab. 3 ist die Veränderung der Besetzung des $P3s$ -Zustandes $Q(3s)$ angegeben, bezogen auf den $3s^2 3p^3$ -Zustand des freien Atoms. Diese Größe, die das Ausmaß der Promotion von Elektronen aus dem $3s$ - in die $3p$ -Zustände angibt, zeigt einen direkten

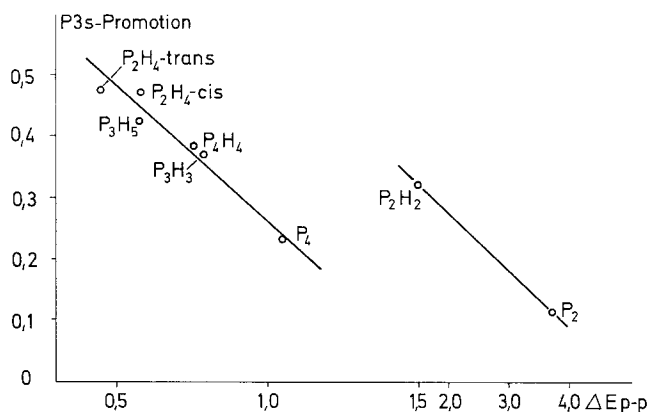


Fig. 6. Zusammenhang zwischen P-P-Bindungsenergie und Elektronenpromotion

Zusammenhang mit der P-P-Bindungsenergie (Fig. 6). Einem großen Promotionsbetrag entspricht eine niedrigere P-P-Bindungsenergie, d. h. für die untersuchten Moleküle ist das Ausmaß der Promotion auf die P-P-Bindungsenergie von bestimmendem Einfluß.

b) Anionbildung und Reaktivität der Phosphorwasserstoffe

Wie schon erwähnt, zeigen die berechneten Termschemata einiger Phosphorwasserstoffe eine relativ kleine Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Elektronenzuständen. Die kommt in Fig. 7 zum Ausdruck, in der für die wichtigsten untersuchten Moleküle sowie zum Vergleich für einkernige Phosphorwasserstoffe [10, 11] die Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Energieniveau (1. Anregungsenergie) angegeben ist. Die Lage

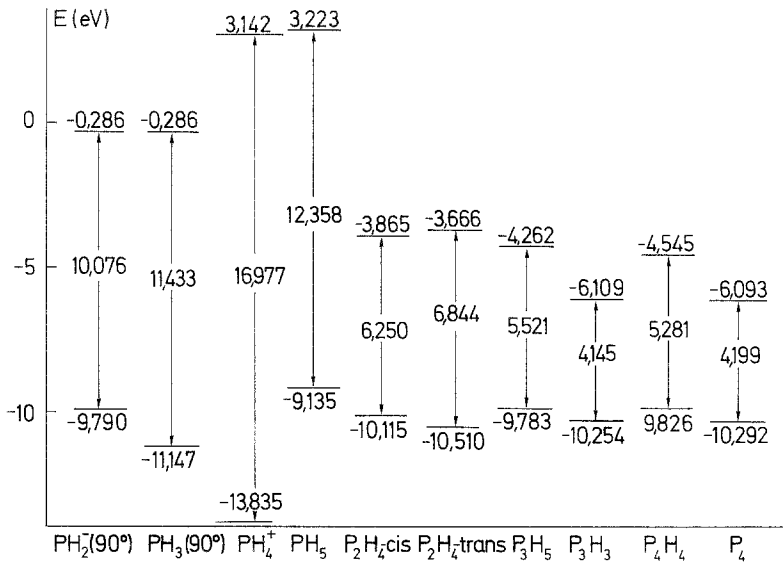
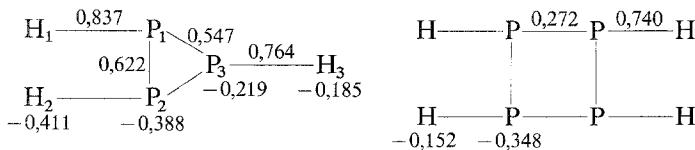


Fig. 7. 1. Anregungsenergie der Phosphorwasserstoffe

der langwelligsten Bande im UV-Spektrum dieser Verbindungen stimmt damit hinreichend gut überein: P_4 —4,2 eV, exp. 5,1 eV [5]; P_4H_4 —5,3 eV, exp. für $(CF_3)_4P_4$ 4,8 eV [13]³. Die Energielücke der ringförmigen Phosphorwasserstoffe hat etwa die gleiche Größe wie die zwischen den besetzten und den unbesetzten Zuständen in π -Elektronensystemen ungesättigter Kohlenwasserstoffe (4–5 eV). Letztere neigen bekanntlich zur Bildung stabiler Anionen, und ein ähnliches Verhalten ist deshalb auch für die ringförmigen Phosphorwasserstoffe zu erwarten. Im Dianion des Cyclo-Triphosphins [P_3H_3]²⁻ besetzen die zusätzlichen Elektronen einen nichtentarteten $4A''$ -Zustand und im biradikalischen Dianion des Cyclo-Tetraphosphins [P_4H_4]²⁻ den zweifach entarteten $4E$ -Zustand. Die resultierenden Moleküldiagramme für [P_3H_3]²⁻ sowie [P_4H_4]²⁻

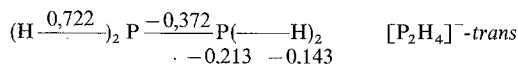
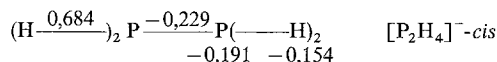


³ Die angegebenen Werte zeigen, daß trotz der zu kleinen P-P-Bindungsenergien Energiedifferenzen in den Termschemata dieser Verbindungen in der richtigen Größenordnung erhalten werden.

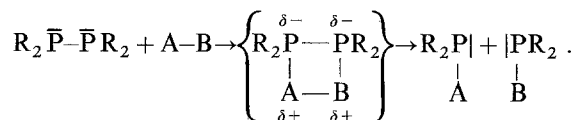
und ihr Vergleich mit den Moleküldiagrammen der neutralen Moleküle P_3H_3 und P_4H_4 zeigen, daß in beiden Fällen die Anionen stabil sein sollten und daß im Falle des Anions des Phosphor-Dreirings sogar mit einer Bindungsverstärkung zu rechnen ist. In Übereinstimmung damit konnte das Dianion des phenylsubstituierten Phosphor-Dreirings in Form von $(C_6H_5P)_3K_2 \cdot 2THF$ sowie Komplexverbindungen dieses Anions dargestellt werden [9]. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande des Dianions stimmt mit dem aus dem Termschema berechneten Wert gut überein (exp. 2,9 eV, ber. 3,2 eV).

Im Falle des Phosphor-Vierlings sind Anzeichen für die Existenz des Dianions in Komplexverbindungen vorhanden [8]. Die Herstellung eines Anions des P_4 -Moleküls erscheint aufgrund unserer Ergebnisse möglich.

Im Molekül P_2H_4 ist die 1. Anregungsenergie größer (vgl. Fig. 7). Wenn auch Anionen nicht mehr isoliert werden können, so ist doch ihre Bildung in Übergangszuständen chemischer Reaktionen zu erwarten. Damit spricht man Biphosphinen außer Donatoreigenschaften, die wie in Monophosphinen durch das freie Elektronenpaar der Phosphoratome bedingt sind, auch Akzeptoreigenschaften zu. Die zusätzlichen Elektronen besetzen in *cis*- und *trans*- P_2H_4 Zustände der Symmetrie B_1 bzw. B_u , deren in Abschnitt 2c) angegebene Molekülfunktionen in der P-P-Bindung eine Knotenfläche besitzen. Aus den Moleküldiagrammen für *cis*- $[P_2H_4]^-$ und *trans*- $[P_2H_4]^-$



resultiert, daß das zusätzliche Elektron zu einer negativen Bindungspopulation und damit zu einem instabilen Molekül führt. Der intermediären Anionenbildung muß also zwangsläufig eine ohne weiteren Energieaufwand sich vollziehende Bindungsspaltung folgen. Dies erklärt die leichte Spaltbarkeit der P-P-Bindung in Biphosphinen durch radikalische und polare Partner sowie durch Olefine [3]. Im Übergangszustand tritt ein Elektronenübergang zur P-P-Bindung ein, während die dann positivierten Partner durch die Donatorwirkung der Phosphoratome gebunden werden.



Die folgende Bindungsspaltung liefert die angegebenen Reaktionsprodukte. Dieser Mechanismus kann auch auf die Reaktion der Biphosphine mit Carbonylen angewendet werden, wobei sowohl die lediglich koordinierten Verbindungen als auch die durch Elektronenübergang und Spaltung entstandenen Phosphide mit Brückenstruktur hergestellt werden können [3]. Auf der Grundlage dieser Vorstellungen wird auch die im flüssigen Zustand leicht sich vollziehende gegenseitige Umwandlung der Phosphorringe verschiedener Größe verständlich.

5. Schlußfolgerungen

Die Anwendung des erweiterten MO-LCAO-Verfahrens auf Phosphorwasserstoffe zeigt sowohl die Möglichkeiten als auch die Grenzen der Methode. Die Begrenzung ist hauptsächlich durch die verwendete Näherung für die Resonanzintegrale bedingt, wobei die für alle Bindungen einheitliche Wahl des Justierparameters zu wesentlichen Fehlern führen kann. Dagegen werden nicht nur viele Eigenschaften des Grundzustandes der Moleküle richtig wiedergegeben, es sind auch qualitativ im wesentlichen richtige Aussagen über angeregte Zustände möglich.

Der Vergleich der P-P-Bindungsenergie mit den entsprechenden Bindungspopulationen und der Elektronenpromotion aus dem $P3s$ - in die $P3p$ -Zustände zeigt den wesentlichen Einfluß der Elektronenpromotion auf die Bindungsenergie.

Die berechneten Termschemata der Moleküle erlauben experimentell bestätigte Aussagen über die Stabilität von Anionen der Phosphorwasserstoffe und die Aufstellung eines Reaktionsmechanismus für die Spaltung der Biphosphine.

Da diese Ergebnisse unter Vernachlässigung von $3d$ -Zuständen am Phosphoratom erhalten wurden, wird die Anschauung gestützt, daß ihre Verwendung zur Erklärung wesentlicher Eigenschaften von Phosphorverbindungen nicht notwendig ist.

Wir danken Herrn Dipl.-Math. A. Wonka vom Institut für Numerische Mathematik (Dir.: Prof. Dr. Schincke) für die Berechnung der Eigenwertgleichungssysteme und Populationsanalysen auf ZRA 1.

Literatur

1. Baudler, M., u. L. Schmidt: *Z. anorg. allgem. Chem.* **289**, 219 (1957).
2. Boyd, D. B., and W. M. Lipscomb: *J. chem. Physics* **46**, 910 (1967).
3. Cowley, A. H.: *Chem. Reviews* **65**, 617 (1965).
4. Fehlner, T. P.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1819 (1966).
5. Hart, R. R., M. B. Robin, and N. A. Kuebler: *J. chem. Physics* **42**, 3631 (1965).
6. Herzberg, G.: *Molecular spectra and structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Nostrand: Princeton 1950.
7. Hoffmann, R.: *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).
8. Issleib, K., u. Mitarb.: unveröff.
9. —, u. E. Fluck: *Angew. Chem.* **78**, 597 (1966).
10. —, u. W. Gründler: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 64 (1966).
11. — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 70 (1967).
12. Lynden-Bell, R. M.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 888 (1961).
13. Mahler, W., and A. B. Burg: *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6161 (1958).
14. Nixon, E. R.: *J. physic. Chem.* **60**, 1054 (1956).

Professor Dr. K. Issleib
Institut für Anorganische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
X402 Halle (Saale), Weinbergweg