

# Schwingungsberechnungen der käfigstrukturierten Molekülonen

## P<sub>7</sub><sup>3-</sup>, As<sub>7</sub><sup>3-</sup> und Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup>

B. N. Cyvin und S. J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norwegen

M. Somer und W. Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **41 a**, 549–552 (1986); eingegangen am 24. Dezember 1985

*Molecular Vibration Analysis of the Cage-Like Molecule Ions P<sub>7</sub><sup>3-</sup>, As<sub>7</sub><sup>3-</sup> and Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup>*

Normal coordinate analyses for the cage-like molecule ions P<sub>7</sub><sup>3-</sup>, As<sub>7</sub><sup>3-</sup> and Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup> with C<sub>3v</sub> symmetry were performed, based on a very simple initial force field with three numerical parameters transferred from P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. FIR frequencies of Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup> have been recorded. The force field was refined by adjusting the symmetry force constants to fit the observed frequencies. The final force fields were used to calculate the potential energy distribution terms (PED), the mean amplitudes of vibration and the first-order Coriolis coupling constants for the title molecule ions.

**Keywords:** Vibration Spectra, Cage Compounds, P<sub>7</sub><sup>3-</sup>, As<sub>7</sub><sup>3-</sup>, Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup>.

## Einleitung

Die Elemente P, As und Sb bilden mit den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkali-Metallen Me<sub>3</sub>X<sub>7</sub>- bzw. Me<sub>3</sub><sup>II</sup>X<sub>14</sub>-Verbindungen in denen käfigstrukturierte P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-analoge X<sub>7</sub><sup>3-</sup>-Molekülanionen als Gitterbausteine vorliegen. Speziell die Polyphosphide des Typs Me<sub>3</sub>P<sub>7</sub> wurden bezüglich ihrer Struktur, Bindungsverhältnisse, Schwingungsspektren und ihres chemischen Reaktionsverhaltens bearbeitet [1–11]. Weniger ausführlich wurden die Polyarsenide und Polyantimonide des gleichen Typs untersucht [12–15]. Der Erhalt der Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup>-Schwingungsfrequenzen wird zu einer einheitlichen und vergleichenden Zuordnung und zu weitergehenden Schwingungsberechnungen der Titelmolekülonen benutzt.

## Strukturparameter

Die schwingungsspektroskopisch relevanten Baugruppen der Titelverbindungen sind käfigstrukturierte X<sub>7</sub><sup>3-</sup>-Molekülonen. Ihre Bindungsabstände und -winkel, die in Tab. 1 aufgeführt sind, entstammen kristallographischen Arbeiten [1, 13, 15].

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

## Symmetriekoordinaten

Für die X<sub>7</sub><sup>3-</sup>-Molekülonen wurde ein P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-analoges Molekularmodell mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie verwendet (Abbildung 1). Eine Schwingungsanalyse ergibt für ein solches Käfigmolekülion die Verteilung der Normalschwingungen zu [16]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 + A_2 + 5E,$$

wobei die Fundamentalschwingungen in A<sub>1</sub> und E sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind und diejenige in A<sub>2</sub> IR-inaktiv und ramanverboten ist.

Die verwendeten Symmetriekoordinaten sind dieselben wie die der Schwingungsberechnungen des P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [16], wobei hier die S-Atome durch die Brück-

Tab. 1. Verwendete Strukturparameter für P<sub>7</sub><sup>3-</sup>, As<sub>7</sub><sup>3-</sup> und Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup> (a = apikal, b = basal, B = Brücke).

Molekül-Ion	r(X <sub>a</sub> –X <sub>B</sub> ) (Å)	r(X <sub>b</sub> –X <sub>b</sub> ) (Å)	r(X <sub>b</sub> –X <sub>B</sub> ) (Å)	∠X <sub>B</sub> X <sub>a</sub> X <sub>B</sub> (°)	Lit.
P <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	2,18	2,27	2,16	99*	[1]
As <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	2,400	2,515	2,354	98.6	[13]
Sb <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	2,769	2,895	2,727	99*	[15]

\* Geschätzt.

0340-4811 / 86 / 0300-0549 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

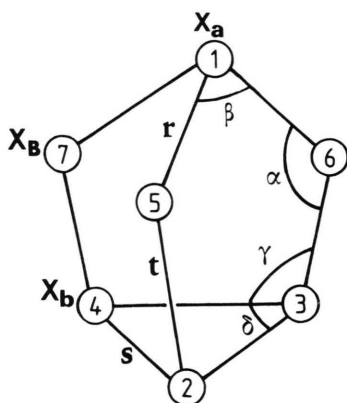


Abb. 1. Molekularmodell der Titelmoleküle mit  $C_{3v}$ -Symmetrie. Nur jeweils eine repräsentative Valenzkoordinate ist aufgeführt.

kenelementatome  $X_B$  ersetzt wurden. Die repräsentativen Koordinatentypen sind (Abb. 1):

- $r$  ( $X_a - X_B$ -Valenzen),
- $t$  ( $X_b - X_B$ -Valenzen),
- $s$  ( $X_b - X_b$ -Valenzen),
- $\beta$  ( $X_B - X_a - X_B$ -Deformationen) und
- $\gamma$  ( $X_B - X_b - X_b$ -Deformationen).

$X_a$  ist das apikale,  $X_B$  sind die verbrückenden und  $X_b$  die basalen Elementatome des  $X_3^{3-}$ -Käfigs.

### Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinatenanalyse

Die experimentellen Schwingungsfrequenzen des  $P_3^{3-}$  sind die des  $Ba_3P_{14}$  [5], wofür auch Polarisationsdaten als Zuordnungshilfe vorliegen. Diejenigen des  $As_3^{3-}$  entstammen dem  $Cs_3As_7$  mit Polarisationsangaben einer  $Cs_3As_7$ -Ethylendiamin-Lösung [13].  $(2,2,2\text{-crypt-Na}^+)_3Sb_3^{3-}$  wurde nach Critchlow und Corbett [15] dargestellt. Raman-Spektren der braunen Kristalle konnten wegen Laserlichtzerstörung nicht erhalten werden. FIR-Spektren der  $Sb_3^{3-}$ -Verbindung wurden mit einem Beckman-Interferometer von Polyethylen-(Na-crypt) $_3Sb_7$ -Preßlingen registriert. Die  $Sb_3^{3-}$ -Einzelbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) mit Intensitätsangaben lauten: 228 m, 221 sh, 212 w, 203 w, 198 w, 191 w, 180 w, 170 m, 160 ms, 144 w, 136 w, 125 w, 115 vw und 96 w (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder).

$$\begin{aligned} f_r(X_b - X_B) &= f_r(X_a - X_B) = 1.3 \\ f_s(X_b - X_b) &= 1.1 \\ f_x = f_\beta = f_\gamma = f_\delta &= 0.2 \end{aligned}$$

Tab. 2. Eingangskraftkonstanten (m dyn/Å) der Titelmoleküle

Nicht verwendete Frequenzwerte werden Kombinationen zugeordnet.

Ausgangspunkt der Normalkoordinatenanalyse ist ein sehr einfaches Kraftfeld, das durch eine Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundanzen ausgedrückt wird. Die numerischen Werte (m dyn/Å) für die Titelmoleküle, die mit denen des  $P_4S_3$  [16] identisch sind, werden in Tab. 2 angegeben.

Sodann wurde die jeweilige Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix in die Symmetrie-Kraftkonstanten-Matrix umgewandelt und die Kraftfelder wurden durch Anpassung der Symmetrie-Kraftkonstanten an die experimentellen und zugeordneten Frequenzwerte [5, 13] der Species  $A_1$  und E verfeinert. Dabei wurden sowohl die Normalkoordinaten-Transformationsmatrizen (L) [17] als auch die aus dem Eingangskraftfeld errechneten  $A_2$ -Frequenzwerte beibehalten.

Die aus dem Eingangs- und dem letztendlich erhaltenen Kraftfeld berechneten Frequenzwerte sind mitsamt den experimentellen Wellenzahlen in Tab. 3 zusammengefaßt und zugeordnet. Desgleichen sind die jeweiligen Verteilungen der potentiellen Energie (PED-Terme) [18] der Normalschwingungen mit in Tab. 3 aufgeführt. Die angenäherte schematisierte Beschreibung der Fundamentalschwingungen kann analog zu  $P_4S_3$  [16] vorgenommen werden.

Die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten des Eingangs- und Endkraftfeldes sind in Tab. 4 wiedergegeben.

### Verteilung der Potentiellen Energie (PED)

Die in Tab. 3 mitaufgeführten PED-Terme [18] der Titelmoleküle ergeben eine dem  $P_4S_3$  analoge Beschreibung der Normalschwingungen [16], d.h. bei den nahezu unvermischten Fundamentalschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_9$  und  $\nu_{10}$  ist eine klassische Beschreibung sinnvoll, während  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_6 - \nu_8$  doch stark gekoppelt und kaum charakteristisch sind.

Tab. 3. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Titelmoleküle und deren Zuordnung sowie ihre PED-Terme.

Molekül- ion	Zuord- nung	Schwingungs- frequenzen			PED-Terme*	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
P <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	A <sub>1</sub>	<i>v</i> <sub>1</sub>	487	459	459	68 <i>s</i> + 24 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>2</sub>	418	428	428	55 <i>r</i> + 45 <i>β</i>
		<i>v</i> <sub>3</sub>	332	329	393/329	55 <i>t</i> + 53 <i>r</i>
		<i>v</i> <sub>4</sub>	278	302	302	59 <i>β</i>
	A <sub>2</sub>	<i>v</i> <sub>5</sub>	138	138	—	100 <i>γ</i>
	E	<i>v</i> <sub>6</sub>	468	472	472	42 <i>γ</i> + 39 <i>r</i> + 33 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>7</sub>	425	393	329/393	51 <i>s</i> + 39 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>8</sub>	372	378	378	41 <i>s</i> + 33 <i>r</i> + 21 <i>γ</i>
		<i>v</i> <sub>9</sub>	265	285	285	47 <i>γ</i>
		<i>v</i> <sub>10</sub>	177	164	230/164 oder 207	81 <i>β</i>
As <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	A <sub>1</sub>	<i>v</i> <sub>1</sub>	313	262	262	71 <i>s</i> + 29 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>2</sub>	270	243	243	62 <i>r</i> + 44 <i>β</i> + 22 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>3</sub>	213	230	230	46 <i>t</i> + 39 <i>r</i>
		<i>v</i> <sub>4</sub>	179	167	167	60 <i>β</i>
	A <sub>2</sub>	<i>v</i> <sub>5</sub>	89	89	100?	100 <i>γ</i>
	E	<i>v</i> <sub>6</sub>	301	257	257	41 <i>γ</i> + 40 <i>r</i> + 34 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>7</sub>	273	239	239	42 <i>s</i> + 33 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>8</sub>	239	175	175	55 <i>s</i> + 47 <i>r</i> + 27 <i>γ</i>
						22 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>9</sub>	171	150	150	49 <i>γ</i> + 24 <i>β</i>
		<i>v</i> <sub>10</sub>	113	107	107	77 <i>β</i>
Sb <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	A <sub>1</sub>	<i>v</i> <sub>1</sub>	246	228	228	71 <i>s</i> + 28 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>2</sub>	211	212	212	61 <i>r</i> + 43 <i>β</i> + 22 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>3</sub>	167	198	198	46 <i>t</i> + 40 <i>r</i>
		<i>v</i> <sub>4</sub>	140	144	144	61 <i>β</i>
	A <sub>2</sub>	<i>v</i> <sub>5</sub>	70	70	84?	100 <i>γ</i>
	E	<i>v</i> <sub>6</sub>	236	221	221	43 <i>γ</i> + 42 <i>r</i> + 35 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>7</sub>	214	203	203	44 <i>s</i> + 35 <i>t</i>
		<i>v</i> <sub>8</sub>	188	165	165	49 <i>s</i> + 41 <i>r</i> + 24 <i>γ</i>
		<i>v</i> <sub>9</sub>	134	131	131	49 <i>γ</i> + 25 <i>β</i>
		<i>v</i> <sub>10</sub>	89	96	96	76 <i>β</i>

*a*: Aus dem Eingangskraftfeld erhaltene Frequenzen.*b*: Aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnete Frequenzen.*c*: Experimentelle Werte.

\* PED-Terme unter 20 sind nicht aufgeführt.

Tab. 4. Die diagonalen Symmetriekraftkonstanten ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) der *F*-Matrizen-Blocks der Eingangs- und Endkraftfelder der Titelmoleküle.

Species		Eingangskraftfeld für alle Moleküle	Letztendliche Kraftfelder		
			$P_7^{3-}$	$As_7^{3-}$	$Sb_7^{3-}$
A <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	1,73	1,85	1,60	1,95
	S <sub>2</sub>	1,34	1,36	1,32	1,60
	S <sub>3</sub>	1,28	1,19	0,98	1,21
	S <sub>4</sub>	0,52	0,58	0,43	0,53
A <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	0,20	0,20	0,20	0,20
	S <sub>2</sub>	1,44	1,40	1,01	1,28
E	S <sub>1</sub>	1,55	1,52	1,15	1,41
	S <sub>2</sub>	0,33	0,35	0,25	0,31
	S <sub>3</sub>	1,85	1,79	1,28	1,60
	S <sub>4</sub>	0,26	0,23	0,23	0,30
	S <sub>5</sub>				

### Mittlere Schwingungsamplituden

Das jeweils letztendliche Kraftfeld der Titelmoleküle wurde zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden [17] für alle interatomaren Abstände und verschiedenen Temperaturen verwendet. In Tab. 5 sind die numerischen Werte aufgeführt. Die korrespondierenden Daten innerhalb der Reihe der homologen Titelmoleküle und im Vergleich zu  $P_4S_3$  [16] und weiteren  $A_4B_3$ -Käfigmoleküle [19] harmonisieren sehr gut miteinander.

### Coriolis-Kopplungskonstanten

Die  $X_7^{3-}$ -Titelmoleküle ( $C_{3v}$ -Symmetrie) sind sog. symmetrische Kreiselmoleküle, für die es die verschiedenen Coriolis-Kopplungskonstanten  $\zeta^x$ ,  $\zeta^y$  und  $\zeta^z$  gibt [17, 20]. In Tab. 6 sind die wich-

Tab. 5. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden ( $\text{\AA}$ ) bei verschiedenen Temperaturen für die Titelmoleküle.

Abstand	$P_7^{3-}$			$As_7^{3-}$			$Sb_7^{3-}$		
	<i>T</i> = 0 K	298 K	773,15 K	<i>T</i> = 0 K	298 K	773,15 K	<i>T</i> = 0 K	298 K	773,15 K
$X_a - X_B$	0,052	0,061	0,088	0,045	0,065	0,102	0,038	0,057	0,090
$X_b - X_B$	0,052	0,062	0,090	0,044	0,064	0,099	0,037	0,057	0,089
$X_b - X_b$	0,052	0,060	0,087	0,045	0,065	0,101	0,037	0,057	0,089
$X_a \dots X_b$	0,056	0,069	0,102	0,048	0,074	0,116	0,040	0,065	0,103
$X(3) \dots X(5)$	0,061	0,083	0,127	0,052	0,088	0,139	0,044	0,080	0,126
$X_B \dots X_B$	0,066	0,095	0,147	0,054	0,096	0,152	0,045	0,085	0,135

Tab. 6. Coriolis-Kopplungskonstanten des  $\zeta_{iaib}^z$ -Typs für die Titelmolekülonen.

	$P_7^{3-}$	$As_7^{3-}$	$Sb_7^{3-}$
$\zeta_6$	0,276	0,275	0,279
$\zeta_7$	- 0,460	- 0,483	- 0,469
$\zeta_8$	- 0,118	- 0,098	- 0,112
$\zeta_9$	0,092	0,097	0,094
$\zeta_{10}$	- 0,347	- 0,346	- 0,346

tigsten Coriolis-Kopplungskonstanten 1. Ordnung des  $\zeta_{iaib}^z$ -Typs für die  $(E_a \times E_b)$ -Kopplung zusammengefaßt, die für die Titelmolekülonen aus dem

letztendlichen Kraftfeld errechnet wurden. Die Variation der numerischen Werte innerhalb der Reihe der Titelmolekülonen ist erstaunlich gering, wenn man den Masseneinfluß auf die Coriolis-Kopplungskonstanten [17] in Betracht zieht.

#### Anerkennungen

B. N. Cyvin dankt dem Norwegischen Allgemeinwissenschaftlichen Forschungsrat und W. Brockner dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] W. Dahlmann u. H. G. v. Schnering, *Naturwiss.* **58**, 623 (1971); **59**, 420 (1972); W. Dahlmann, Dissertation, Univ. Münster 1974.
- [2] H. G. v. Schnering, "Catenation of Phosphorus Atoms" in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [3] W. Bues, M. Somer, W. Brockner u. D. Grünewald, *Naturwiss.* **64**, 583 (1977).
- [4] H. G. v. Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies u. K. Peters, *Angew. Chem.* **91**, 755 (1979).
- [5] M. S. Somer, Dissertation TU Clausthal, 1979.
- [6] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger u. W. Faber, *Z. Naturforsch.* **35b**, 517 (1980).
- [7] M. C. Böhm u. R. Gleiter, *Z. Naturforsch.* **36b**, 498 (1981).
- [8] M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982).
- [9] W. Henkel, K. Ströbner, H. D. Hochheimer, W. Hönle u. H. G. v. Schnering, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy*, Bordeaux, France, September 1982, S. 459, John Wiley & Sons, New York.
- [10] W. Hönle, H. G. v. Schnering, A. Schmidpeter u. G. Burget, *Angew. Chem.* **96**, 796 (1984).
- [11] M. Baudler, R. Heumüller u. K. Langerbeins, *Z. anorg. allg. Chem.* **514**, 7 (1984).
- [12] W. Schmettow u. H. G. v. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 857 (1977).
- [13] M. Somer, W. Hönle u. H. G. v. Schnering, wird eingereicht an *Z. Naturforsch.*
- [14] D. G. Adolphson, J. D. Corbett u. D. J. Merryman, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7234 (1976).
- [15] S. C. Critchlow u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **23**, 770 (1984).
- [16] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1062 (1980).
- [17] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, Oslo, und Elsevier, Amsterdam 1968.
- [18] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley & Sons, New York 1970.
- [19] W. Brockner, M. Somer, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **36a**, 846 (1980).
- [20] J. H. Meal u. S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119; 1126 (1956).