

Natriumpentaphosphacyclopentadienid NaP_5 und das Pentaphosphacyclopentadienid-Ion P_5^{\ominus} : Theoretische Studien zu Molekülstruktur, IR- und Raman-Spektren**

Von Tracy P. Hamilton und Henry F. Schaefer III*

In einer Übersicht^[1] und in einer Mitteilung in dieser Zeitschrift^[2] wurde kürzlich über die Synthese und einige Eigenchaften von NaP_5 und P_5^{\ominus} berichtet. Die Lösungen von NaP_5 sind goldorange, extrem oxidationsempfindlich und bei einer Konzentration von 10^{-2} M 7–10 Tage bei Raumtemperatur stabil. Aus dem UV-Spektrum schlossen Baudler et al.^[2] auf einen aromatischen Charakter von P_5^{\ominus} , was aufgrund der sechs π -Elektronen naheliegend ist. P_5^{\ominus} wurde zusammen mit anderen P_n^{\ominus} ($n = 1-4, 6-9$) auch im Negativ-Ionen-Massenspektrum von rotem Phosphor bei 325°C beobachtet^[3].

In ihrer Mitteilung von 1988 berichten Baudler et al.^[2] auch über die IR- und Raman-Spektren dieser Verbindung. Dabei ordnen sie eine starke IR-Bande bei 815 cm^{-1} und eine mittelstarke, polarisierte Raman-Bande bei 463 cm^{-1} der E'_1 - bzw. A'_1 -Schwingung des planaren, fünfatomigen Ringes mit D_{5h} -Symmetrie zu. Die Zuordnung der IR-Grundschwingung bei 815 cm^{-1} erschien uns zweifelhaft, da selbst P_2 mit einer formalen Dreifachbindung eine niedrigere P-P-Streckschwingungsfrequenz, $\omega_e = 781 \text{ cm}^{-1}$ ^[4], aufweist. P_2^{\oplus} und P_2^{\ominus} , die beide formal höhere Bindungsordnungen (2.5) haben als für P_5^{\ominus} mit D_{5h} -Symmetrie zu erwarten ist, haben als Schwingungsfrequenzen (harmonisch)^[3, 4] $\omega_e(\text{P}_2^{\oplus}) = 672$ und $\omega_e(\text{P}_2^{\ominus}) = 640 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Somit entspricht eine P-P-Streckschwingungsfrequenz in P_5^{\ominus} von 815 cm^{-1} nicht unserer Erwartung.

Wir berichten nun über ab-initio-MO-Berechnungen für die Systeme P_5^{\ominus} und NaP_5 . Es wurden SCF-Rechnungen mit drei Basissätzen aus kontrahierten Gauß-Funktionen durchgeführt. Der kleinste Basissatz war der 3-21G*-Satz von Pople et al.^[5], die Doppelzeta-Basis mit Polarisationsfunktionen (DZ + P) war die von Huzinaga^[6] sowie Dunning und Hay^[7]. Der Orbitalexponent für den Satz von sechs d-artigen Funktionen an jedem Phosphoratom betrug $\alpha = 0.5$. Der größte Basissatz enthielt zusätzlich diffuse s- und p-Funktionen für die Phosphoratome, um den Anioncharakter des P_5^{\ominus} -Ions besser zu beschreiben. In diesem (DZ + P + diffus)-Basissatz betrugen die Orbitalexponenten der hinzugefügten primitiven Gauß-Funktionen^[8] $\alpha_s(\text{P}) = \alpha_p(\text{P}) = 0.0348$. Das P_5^{\ominus} -Ion wurde somit durch 95 (3-21G*), 120 (DZ + P) und 140 (DZ + P + diffus) kontrahierte Gauß-Funktionen beschrieben.

Die SCF-Strukturen von NaP_5 und P_5^{\ominus} zeigt Abbildung 1. Alle Strukturparameter wurden optimiert, und für jede Struktur wurde bewiesen, daß sie einem Minimum der Potentialhyperfläche entspricht. Die P-P-Abstände im P_5 -Ring betragen 2.081 \AA (P_5^{\ominus} ; 3-21G*) und 2.093 \AA (NaP_5 ; 3-21G*), d. h. die Wechselwirkung des Na^{\oplus} -Ions mit dem P_5^{\ominus} -Ring verlängert die P-P-Bindungen um 0.012 \AA , ein Ergebnis, das ziemlich unabhängig vom verwendeten Basissatz sein sollte. In isoliertem P_5^{\ominus} variieren die Bindungslängen nur geringfügig, wenn die Größe des Basissatzes von

3-21G* über DZ + P [$r(\text{P-P})$ wird 0.012 \AA größer] auf DZ + P + diffus [eine weitere Verlängerung um 0.002 \AA erhöht wird]. Aufgrund früherer Erfahrungen^[9] sollte die mit dem größten Basissatz bestimmte P-P-Bindungslänge in P_5^{\ominus} (2.095 \AA) eine Genauigkeit von $\pm 0.02 \text{ \AA}$ aufweisen.

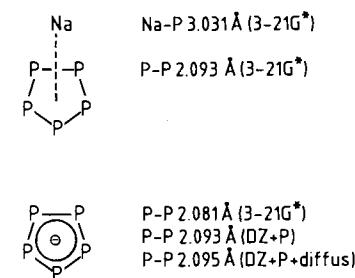


Abb. 1. Ab-initio-berechnete Molekülstrukturen von P_5^{\ominus} und NaP_5 , die nach Schwingungsanalyse unter der Annahme harmonischer Schwingungen echte Gleichgewichtsstrukturen sind (siehe Text).

Ist mit unserem Ergebnis $r_e(\text{P-P}) = 2.095 \pm 0.02 \text{ \AA}$ für P_5^{\ominus} eine Aussage über die Aromatizität dieses Anions möglich? Die beiden experimentell belegten P-P-Bindungslängen in der Gasphase betragen 2.219 \AA (Diphosphan P_2H_4 ^[10]) und 2.223 \AA (Tetraphosphor P_4 ^[11]). Da die P-P-Bindungen in P_5^{\ominus} ca. 0.12 \AA kürzer sind als diese P-P-Bindungen, folgern wir, daß auf der Grundlage der Molekülstruktur (es mag auch andere Kriterien geben^[12]) für die elektronische Struktur von P_5^{\ominus} konjugative Effekte von Bedeutung sind.

Die unter der Annahme harmonischer Schwingungen berechneten Schwingungsfrequenzen sowie die IR-Intensitäten von isoliertem P_5^{\ominus} können Tabelle 1 entnommen werden. Sie

Tabelle 1. Berechnete SCF-Gesamtenergien [Hartree] und Schwingungsfrequenzen (harmonisch) [cm^{-1}] für das P_5^{\ominus} -Ion. Nur die E'_1 -Grundschwingung ist IR-erlaubt. Ihre sehr schwachen IR-Intensitäten sind in Klammern in km mol^{-1} angegeben.

Basissatz	3-21G*	DZ + P	DZ + P + diffuse Funktionen
Gesamtenergie	-1695.55363	-1703.68491	-1703.70000
Grundschwingungen			
P-P-Streckschwingung E'_1	575 (0.01)	568 (0.02)	564 (0.07)
P-P-Streckschwingung E'_2	548	535	532
P-P-Streckschwingung A'_1	523	514	509
In-plane-Deformations-schwingung E'_2	349	341	336
Out-of-plane-Deformations-schwingung E''_2	234	229	224

sind offensichtlich nicht in Einklang mit Baudlers Zuordnung einer starken IR-Bande bei 815 cm^{-1} zu einer D_{5h} -Struktur von P_5^{\ominus} . Erstens liegt die berechnete E'_1 -Schwingungsfrequenz mit 564 cm^{-1} (DZ + P + diffus, SCF) sehr viel niedriger – eine Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und der Anharmonizität^[13] würde lediglich zu einer weiteren Erniedrigung dieser Schwingungsfrequenz führen; zweitens ergab sich für die E'_1 -Grundschwingung von P_5^{\ominus} eine sehr geringe IR-Intensität von nur 0.07 km mol^{-1} .

Könnte die Bindung von Na^{\oplus} an P_5^{\ominus} das für P_5^{\ominus} berechnete IR-Spektrum drastisch beeinflussen? Mit den 3-21G*-Basissatz ergeben sich die SCF-Schwingungsfrequenzen (har-

* Prof. H. F. Schaefer III, T. P. Hamilton
Center for Computational Quantum Chemistry
School of Chemical Sciences
University of Georgia
Athens, GA 30602 (USA)

** Mitteilung CCQC No. 44. Diese Arbeit wurde vom US Air Force Office of Scientific Research (Grant AFOSR-88-0167) gefördert. Wir danken Dr. Brian Yates für einen Hinweis auf dieses Thema.

monisch) von NaP_5 zu 560 (E_1), 533 (E_2), 510 (A_1), 351 (E_2), 244 (E_2), 212 (A_1) und 122 cm^{-1} (E_1). Somit führt die Bindung von Na^+ in einer C_{5v} -symmetrischen Anordnung (wie von Baudler et al. vorgeschlagen) tatsächlich zu einer Verschiebung der E'_1 -Schwingungsfrequenz, jedoch zu niedrigeren Frequenzen und nur um 15 cm^{-1} (von 575 auf 560 cm^{-1}). Des weiteren nimmt die IR-Intensität zu, bleibt jedoch mit 0.5 km mol^{-1} immer noch sehr schwach. Somit kann die von Baudler et al. beobachtete Bande bei 815 cm^{-1} keiner Grundschwingung eines NaP_5 -Moleküls mit C_{5v} -Symmetrie entsprechen.

Dagegen sind unsere theoretischen Studien in Einklang mit Baudlers Zuordnung einer mittelstarken, polarisierten Raman-Bande bei 463 cm^{-1} zu einer A'_1 -P-P-Streckschwingung. Die ab-initio^[14]-3-21G*- A'_1 -Raman-Intensität beträgt 63 $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$, ein Wert, der im Vergleich zu bekannten Raman-Intensitäten^[15] durchaus als „mittelstark“ bezeichnet werden kann (vgl. z. B. 302 $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$ für die stärkste Raman-Bande (A_{1g}) von Ethan und 6 $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$ für die entsprechende schwächere Raman-Bande (A_g) von Ethen). Unsere (DZ + P + diffus)-SCF-Rechnung ergibt für die harmonische Schwingung eine Frequenz von 509 cm^{-1} und somit eine Abweichung um 9.9 % vom experimentellen Wert nach oben. Dieser Fehler liegt gerade in der Größenordnung, die man wegen der Vernachlässigung von Korrelationseffekten und Anharmonizität in der theoretischen Behandlung erwartet^[19]. Somit stimmen Theorie und Experiment hinsichtlich der Raman-Bande überein, widersprechen sich aber bei der Zuordnung der starken IR-Bande bei 815 cm^{-1} .

Können wir eine Interpretation der von Baudler et al.^[2] beobachteten starken IR-Bande vorschlagen? Das ist durchaus möglich. Das P_3^{\oplus} -Ion, das isovalenzelektronisch mit N_2O ist, hat $D_{\infty h}$ -Symmetrie, kurze P-P-Bindungen (1.920 Å) und eine asymmetrische P-P-Streckschwingung der Frequenz $\omega_3 = 886 \text{ cm}^{-1}$ auf dem (DZ + P)-SCF-Niveau. Diese Schwingungsfrequenz (harmonisch) liegt 8.7 % über der von Baudler et al. beobachteten und hat eine sehr hohe IR-Intensität von 338 km mol^{-1} . Somit kommt dieser theoretische Wert für die asymmetrische P-P-Streckschwingung von P_3^{\oplus} der Baudlerschen P_5^{\oplus} -Zuordnung sehr nahe. Jedoch findet sich in der Arbeit von Baudler et al. kein Hinweis darauf, daß das experimentell untersuchte NaP_5 mit NaP_3 kontaminiert gewesen sein könnte.

Eingegangen am 21. November 1988 [Z 3063]

CAS-Registry-Nummern:
 NaP_5 : 113035-94-2/ P_5^{\oplus} : 109660-04-0.

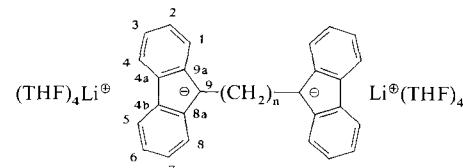
- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280.
- [3] J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Friedhoff, K. M. McHugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 352.
- [4] K. P. Huber, G. Herzberg: *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [5] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2797.
- [6] S. Huzinaga: *Approximate Atomic Wavefunctions. II*, (Department of Chemistry Report), University of Alberta, Edmonton, Alberta, Kanada 1971.
- [7] T. H. Dunning, P. J. Hay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York 1977, S. 1–27.
- [8] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265.
- [9] Siehe zum Beispiel H. F. Schaefer III in D. R. Lide, M. A. Paul (Hrsg.): *Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information*, National Academy of Sciences, Washington, DC, USA 1974, S. 591–602.
- [10] J. R. Durig, L. A. Carreira, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2688.

- [11] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* 11 (1981) 346.
- [12] J. E. Ricc, T. J. Lee, R. B. Remington, W. D. Allen, D. A. Clabo, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2902.
- [13] Siehe zum Beispiel B. H. Besler, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 360.
- [14] M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, H. F. Schaefer III, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 531.
- [15] M. Gussoni in W. B. Person, G. Zerbi (Hrsg.): *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 221–238.

Die Strukturen von 1,n-Bis(9-lithio-9-fluorenyl)-ethan · 8THF und -hexan · 8THF als Modelle solvensseparierter Ionenpaare **

Von Bardo Becker, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Die Geschwindigkeit eines intramolekularen Elektronenaustauschs hängt außer von geometrischen Faktoren auch von der Ionenpaarstruktur der beteiligten geladenen π -Systeme ab^[1–3]. So wurde für die Alkalimetallderivate verschiedener Radikal-anionen beobachtet, daß der intramolekulare Elektronentransfer durch Übergang von Kontaktionenpaaren zu solvensseparierten Ionenpaaren^[3, 4] sowie durch eine Anordnung des Gegenions zwischen den geladenen Untereinheiten^[5] beschleunigt wird. Spektroskopische Untersuchungen biselektrophorischer Systeme in Lösung liefern oft nur indirekte Informationen über die für den Elektronentransfer relevante Struktur^[3, 5]. Kristallstrukturuntersuchungen von Carbanionen wurden zumeist an Salzen durchgeführt, die Heteroatom-Basen als kristallisationsfördernde oder stabilisierende Liganden enthielten, und ergaben Kontaktionenpaare^[6]. Die „Ablösung“ des Gegenions vom Carbanion gelang mit Kronenethern^[7], Tetramethyl-ethylenediamin^[8] und Ethylenediamin^[9] als Liganden. Wir konnten nun die diionischen Systeme 1,n-Bis(9-lithio-9-fluorenyl)-ethan und -hexan als Addukte mit acht THF-Molekülen (1 bzw. 2) aus reinem THF kristallisieren. Ihre Molekülstrukturen sind Modelle für solvensseparierte Ionenpaare, in denen jedes Lithium-Ion tetraedrisch von vier THF-Molekülen umgeben ist und in denen sich die Fluoreneinheiten maximal ausweichen.



1: n = 2
2: n = 6

Zur Gewinnung von 1 werden 0.2 g (0.56 mmol) 1,2-Di(9-fluorenyl)ethan in 40 mL wasserfreiem THF bei – 20 °C mit hochaktivem Lithium behandelt^[10]. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot, und ein feinkristalliner Niederschlag fällt

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. B. Becker
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1

Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 31 48, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.