

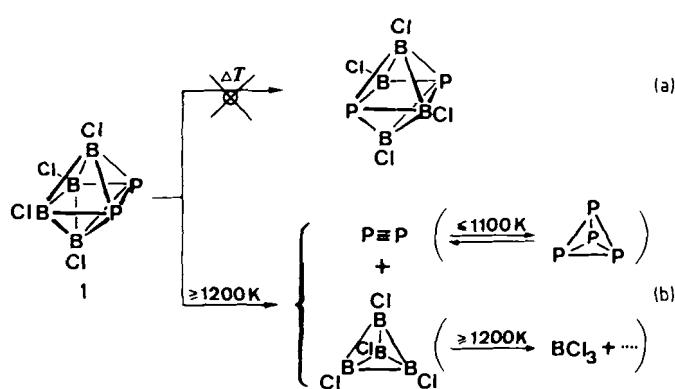
Thermischer Zerfall des Nichtmetall-Oktaeders $(ClB)_4P_2$ unter Abspaltung der Oktaederkante PP^{**}

Von Bahman Solouki, Hans Bock*, Wolfgang Haubold* und Willi Keller

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Wie reagieren Moleküle mittlerer Größe mit etwa vier bis zwanzig Zentren^[1, 2a]? Ihre hierbei wichtige Reaktionsdynamik ist wegen der rasch sehr groß werdenden Anzahl (3n-6) innerer Freiheitsgrade^[1, 2b] – ein Zwölf-Zentren-Molekül füllt somit einen 30dimensionalen Hyperraum – zur Zeit weder vorstellbar noch erfaßbar. Trotzdem können interessierte Chemiker bereits heute zur Lösung von Teilaufgaben dieses Problems beitragen, z. B. durch Synthese geeigneter Vorläufer-Verbindungen, bei deren Thermolyse sich kurzelebige^[2c] und gegebenenfalls „chemisch aktivierte“^[2d] Zwischenprodukte nachweisen lassen. Gestützt auf die experimentellen Resultate ermöglichen zusätzliche Energiehyperflächen-Berechnungen entlang ausgewählter dynamischer Molekülkordinaten^[2b] Näherungs-Einblicke in mikroskopische Reaktionsabläufe.

Die kürzlich durch Copyrolyse von $Cl_2B_2Cl_2$ und PCl_3 erhaltene Titelverbindung $(ClB)_4P_2$ **1**^[3a], ein *closo*-1,2-Diphosphahexaboran, wurde von uns als Modellspezies gewählt, weil sich Elektronenmangel-Cluster in thermischen Konkurrenz-Reaktionen sowohl durch Umlagerung [Gl. (a)] als auch durch Abspaltung von Elektronenbilanz-günstigen Abgangsmolekülen [Gl. (b)] stabilisieren können. Lehrbuchbeispiele sind die *ortho* → *meta* → *para*-Isomerisierung des Ikosaeder-Carborans $B_{10}C_2H_{12}$ und die dehydrierende Pyrolyse von B_2H_6 zu $B_{10}H_{14}$ ^[3b]. Das hier untersuchte Nichtmetall-Oktaeder **1** wählt unter möglichen Gasphasenther-



molyse-Pfaden, z. B. bei angenähert unimolekularen Bedingungen in einem weißglühenden Strömungsrohr (Abb. 1: $p \approx 10^{-4}$ mbar; $T > 1200\text{ K}$, PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik^[2c]), selektiv die Eliminierung des N_2 -analogen Diphosphor-Moleküls $P \equiv P$ [Gl. (b)]. Die Dimerisierung

$2 P_2 \rightleftharpoons P_4$ zum Phosphor-Tetraeder ist unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls PE-spektroskopisch untersucht worden^[4a]; sie erfolgt erst unterhalb 1100 K vollständig. Als zweites Spaltprodukt hinterbleibt das B_4Cl_4 -Tetraeder^[4b], welches bei den benötigten hohen Pyrolyse-Temperaturen bereits weitgehend zu BCl_3 ^[4c] und Bor disproportioniert (Abb. 1).

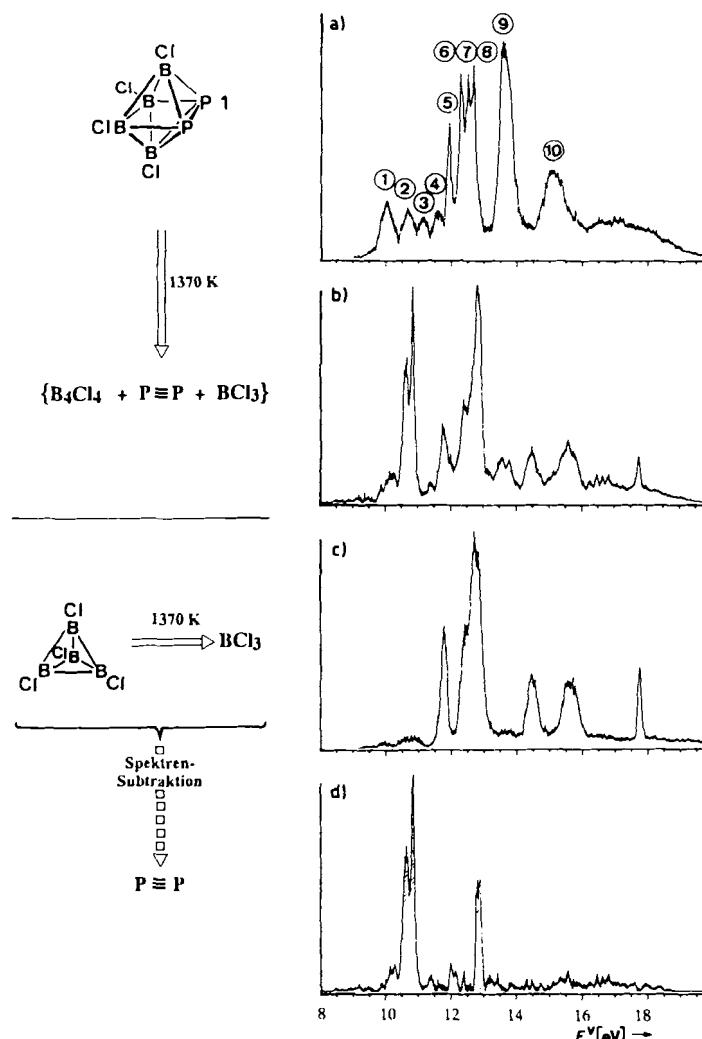


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von $(ClB)_4P_2$ (1) (a) sowie den Produktgemischen der Pyrolyse von 1 (b) und B_4Cl_4 (c) bei 1370 K . d) Das durch digitale Subtraktion (b) - (c) erhaltene Differenzspektrum (b) - (c) stimmt zufriedenstellend mit dem PE-Spektrum von P_2 [4a] überein. E^{V} = vertikale Ionisierungsenergie. Zur Zuordnung von ①–⑩ siehe [5].

Die hiermit nachgewiesene selektive thermische Abspaltung einer Oktaederkante zu einem Tetraeder [Gl. (b)] ist unerwartet und neuartig. Topologisch sind – wie auch bei einem Zerfall in zwei Dreiring-Radikale $(ClB)_2P^{\cdot}$ – formal sechs Bindungen und damit zwei mehr zu lösen als bei der Eliminierung einer Oktaederecke, z. B. von BCl zum vermutlich trigonal-bipyramidalen *closo*- $(ClB)_3P_2$. Dafür, daß die Zersetzung von 1 in $B_4Cl_4 + P_2$ energetisch begünstigt ist, sprechen die mutmaßliche Verteilung der 14 Gerüstelektronen auf eine σ_{PP} , zwei σ_{BBB} - und vier σ_{BPP} -Bindungen^[5] und daß der eingeschlagene Reaktionspfad ausgehend von der bekannten C_{2v} -Molekülstruktur von 1^[3a] entlang einer internen a_2 -Koordinate (Orbital)symmetrie-erlaubt sein muß^[6]. Diese Argumente lassen sich durch die Form der MNDO-Bildungsenthalpie-Hyperfläche (Abb. 2) (vgl. [2]) so-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. W. Haubold, Dr. W. Keller

Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Gasphasen-Reaktionen, 79. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Ländern Hessen und Baden-Württemberg gefördert. – 78. Mitteilung: H. Bock, M. Bankmann, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, im Druck; vgl. auch 77. Mitteilung, *ibid.* 49 (1990) 3.

wie insbesondere^[4a] weiterhin stützen, auch wenn diese unter der gewagten Annahme berechnet wurde, daß die für den Reaktionsverlauf (b) wesentlichen dynamischen Koordinaten des Zehn-Zentren-Moleküls mit insgesamt 24 inneren Freiheitsgraden^[16] durch die Abstandsänderung $\Delta d_{(B_4)(P_2)}$ und Δd_{pp} angenähert werden können.

Die umfangreichen Näherungsberechnungen (Abb. 2) sagen voraus, daß die Aktivierungsbarriere für die Reaktion (b) etwa 300 kJ mol⁻¹ betragen sollte – in qualitativer Über-

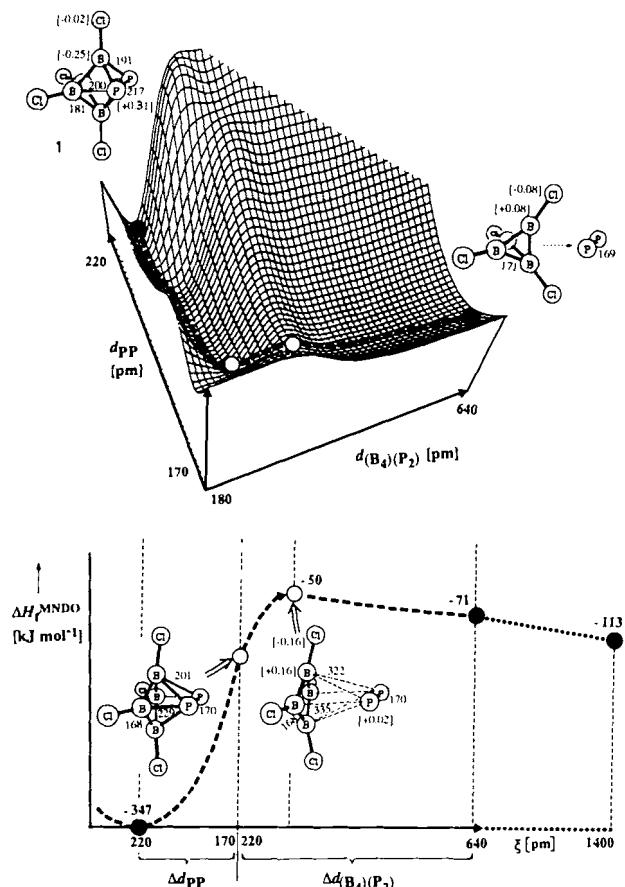


Abb. 2. Oben: Vereinfachte ΔH_f^{MNDO} -Energiehyperfläche entlang den Koordinaten $d_{(B_4)(P_2)}$ und d_{pp} mit den bekannten [3] Strukturdaten der Ausgangsverbindungen und Produkten (●: lokale Minima, ○: Koordinatenwechsel- sowie Sattelpunkt). Unten: Reaktionsprofil entlang des durch die Koordinate ξ definierten Schnittes durch die Hyperfläche (Oben: ---). Zu den markierten Stellen sind die berechneten Energien und Strukturen angegeben (Bindungslängen in pm, repräsentative MNDO-Ladungsverteilungen in eckigen Klammern).

einstimmung mit der benötigten hohen Pyrolysetemperatur. Die Reaktionsprodukte B_4Cl_4 und P_2 befinden sich in einem flachen, nur etwa 60 kJ mol⁻¹ unter dem Sattelpunkt liegenden Minimum – für den Fall des Zersetzungs-Gleichgewichtes (b) bedingt daher die nachfolgende thermische Disproportionierung $B_4Cl_4 \rightarrow BCl_3 + (B)$ den irreversiblen Verlauf. Als Sattelpunkts-Struktur suggerieren die geometrieeoptimierten MNDO-Rechnungen einen nur schwach geknickten B_4 -Ring, der sich erst entlang der Koordinate ξ zum Tetraeder schließt. Abspaltung des relativ elektronenreichen P_2 -Donors aus dem B_4P_2 -Cluster ändert die Ladungsverteilung insbesondere der axialen B-Zentren drastisch (Abb. 2: von -0.25 auf +0.16).

Insgesamt wird die thermische Abspaltung der P_2 -Oktaederkante aus **1** – trotz der drastischen Näherungen – durch die berechnete MNDO-Energiehyperfläche, die in Einklang ist mit experimentellen Details wie der hohen Pyrolysetemperatur und der auf den ersten Blick überraschenden Selektivität der Zersetzungsreaktion, plausibel erläutert. Offensichtlich ist mit der P_2 -Donorgruppe in das ansonsten elektronenarme Diphosphahexaboran eine geeignete "Soll-Bruchstelle" eingebaut – ein möglicherweise interessantes Synthese-Prinzip für die Darstellung spannungsreicher Nichtmetall-Tetraeder.

Eingegangen am 21. Mai 1990 [Z 3969]

- [1] a) Vgl. die Nobel-Preis-Vorträge: Y. T. Lee, *Angew. Chem.* 99 (1987) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 939; J. C. Polanyi, *ibid.* 99 (1987) 981 bzw. 26 (1987) 952; b) vgl. auch: Y. T. Lee, *Chem. Rev.* 87 (1987) 7A; R. D. Levine, R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press 1987, sowie jeweils zit. Lit.
- [2] a) H. Bock, *Polyhedron* 7 (1988) 2429; *Österr. Chem. Z.* 90 (1989) 142; *Abh. Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz* 1986, Nr. 2, S. 1–35; *Actual. Chim.* 1986, 33; *Nova Acta Leopold.* 59 (1985) 93; b) H. Bock, R. Dammel, B. Roth, *ACS Symp. Ser.* 232 (1985) 93; c) H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, D. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H. P. Wolf, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 31; d) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 481; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5261; H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 911, sowie jeweils zit. Lit.
- [3] a) W. Haubold, W. Keller, G. Sawitzki, *Angew. Chem.* 100 (1988) 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 925; b) vgl. beispielsweise N. Wiberg: *Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 820ff; J. J. Ott, C. A. Brown, B. M. Gimarc, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4269, zit. Lit.
- [4] a) PE-Spektrum von $P \equiv P$: H. Bock, H. Müller, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4365. Für das Gleichgewicht $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ beträgt die PE-spektroskopisch bestimmte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $\ln K_p = -27870 (1/T) + 12.90$; $R = 0.995$; die Dissoziationsenergie wird zu $\Delta H_f^{\text{MNDO}} \approx 177 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet; b) PE-Spektrum von B_4Cl_4 : P. R. LeBreton, S. Krano, M. Shahbaz, S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3937, zit. Lit.; Thermolyse von B_4Cl_4 : B. Solouki, H. Bock, W. Haubold, unveröffentlichte Ergebnisse; c) PE-Spektrum von BCl_3 : vgl. die Übersicht von H. Bock in *Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 8/23, Teil 5, Springer, Berlin 1975, S. 170f.
- [5] Im He(I)-Meßbereich werden nach der Faustregel $\sum (1s_n + np_e) / 2$ (vgl. [2c, 3]) etwa 15 der insgesamt 25 Valenzionisierungen erwartet, welche in die zugehörigen Radikalkation-Zustände mit den irreduziblen Darstellungen $\Gamma(C_{1v}) = 10a_1 + 3a_2 + 6b_1 + 6b_2$ führen. Hierzu wird angenommen, daß die formal $(4 \times 2(B) + 2 \times 3(P) = 14)$ Cluster-Gerüstelektronen angenähert auf eine σ_{pp} -Zweizentren-, zwei σ_{BB} - sowie vier σ_{BP} -Dreizentren-Bindungen verteilt sind. Die PE-spektroskopischen Ionisierungsbanden von **1** (Abb. 1a) werden durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten wie folgt zugeordnet: ① 10.1 eV (σ_{pp} , $3A_2$), ② 10.6 eV (n_p , $6B_1$), ③ 11.2 eV (n_p , $10A_1$), ④ 11.6 eV (σ_{pp} , $6B_2$), ⑤ 11.9 eV (σ_p , $9A_1$), ⑥ 12.3 eV (n_{Cl} , $5B_1$ und $2A_2$), ⑦ 12.5 eV (n_{Cl} , $5B_2$), ⑧ 12.7 eV (n_{Cl} , $8A_1$ und $4B_2$), ⑨ 13.6 eV (n_{Cl} , $4B_1/1A_2/3B_1$ und $7A_1$), ⑩ 15.1 eV (σ_{pp} , $6A_1$ und $3B_2$); wahrscheinliche Zuordnung der Bande bei 17.3 eV (σ_{BC_1} , $5A_1$).
- [6] Zur Orbital Correspondence Analysis in Maximum Symmetry (OCAMS) vgl. E. A. Halevi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 593, und für analoge OCAMS-Argumente zur D_{3d} -Symmetrieverbotenen Dimerisierung $2P_4 \rightleftharpoons P_8$ vgl. E. A. Halevi, H. Bock, B. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376. Für die hier diskutierte Reaktion wird vereinfachend wie folgt vorgegangen: Aus dem Vergleich der lokalisierten [5] Orbitale von $(HB)_4P_2$ ($\Gamma(C_{2v}) = 5a_1 + 2a_2 + 3b_1 + 3b_2$) mit denen von B_4H_4 ($\Gamma(C_{2v}) = 3a_1 + 1a_2 + 2b_1 + 2b_2$) und $P_2(\Gamma(C_{2v}) = 3a_1 + 1b_1 + 1b_2)$ folgt als Differenz $a_1 \times a_2 = a_2$. Orbital-Korrespondenz kann daher entlang einer internen a_2 -Koordinate erzeugt werden, welche die Symmetrie auf die der Untergruppe C_2 reduziert. Die $(3n - 6 = 24)$ internen Symmetriekoordinaten von $(HB)_4P_2$ transformieren in C_{2v} nach $(10a_1 + 2a_2 + 5b_1 + 7b_2)$, d. h. sie enthalten auch die irreduziblen Darstellungen $a_2(R)$, so daß die Dissoziation zu $B_4H_4 + P_2$ (Orbital)symmetrie – erlaubt ist.