

# Thermischer Zerfall des Nichtmetall-Oktaeders (ClB)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> 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<sup>[1, 2a)]</sup>? Ihre hierbei wichtige Reaktionsdynamik ist wegen der rasch sehr groß werdenden Anzahl (3n-6) innerer Freiheitsgrade<sup>[1, 2b)]</sup> – ein Zwölf-Zentren-Molekül füllt somit einen 30dimensionalen Hyperraum – zur Zeit weder vorstellbar noch erfassbar. Trotzdem können interessierte Chemiker bereits heute zur Lösung von Teilaspekten dieses Problems beitragen, z. B. durch Synthese geeigneter Vorläufer-Verbindungen, bei deren Thermolyse sich kurzlebige<sup>[2c)]</sup> und gegebenenfalls "chemisch aktivierte"<sup>[2d)]</sup> Zwischenprodukte nachweisen lassen. Gestützt auf die experimentellen Resultate ermöglichen zusätzliche Energiehyperflächen-Berechnungen entlang ausgewählter dynamischer Molekülkoordinaten<sup>[2b)]</sup> Näherungs-Einblicke in mikroskopische Reaktionsabläufe.

Die kürzlich durch Copyrolyse von Cl<sub>2</sub>BBCl<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub> erhaltene Titelverbindung (ClB)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> 1<sup>[3a)]</sup>, ein *closo*-1,2-Diphosphahexaboran, wurde von uns als Modells substanz 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<sub>10</sub>C<sub>2</sub>H<sub>12</sub> und die dehydrierende Pyrolyse von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu B<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>[3b)]</sup>. Das hier untersuchte Nichtmetall-Oktaeder 1 wählt unter möglichen Gasphasenther-

2 P<sub>2</sub> ⇌ P<sub>4</sub> zum Phosphor-Tetraeder ist unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls PE-spektroskopisch untersucht worden<sup>[4a)]</sup>, sie erfolgt erst unterhalb 1100 K vollständig. Als zweites Spaltprodukt hinterbleibt das B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Tetraeder<sup>[4b)]</sup>, welches bei den benötigten hohen Pyrolyse-Temperaturen bereits weitgehend zu BCl<sub>3</sub><sup>[4c)]</sup> und Bor disproportioniert (Abb. 1).

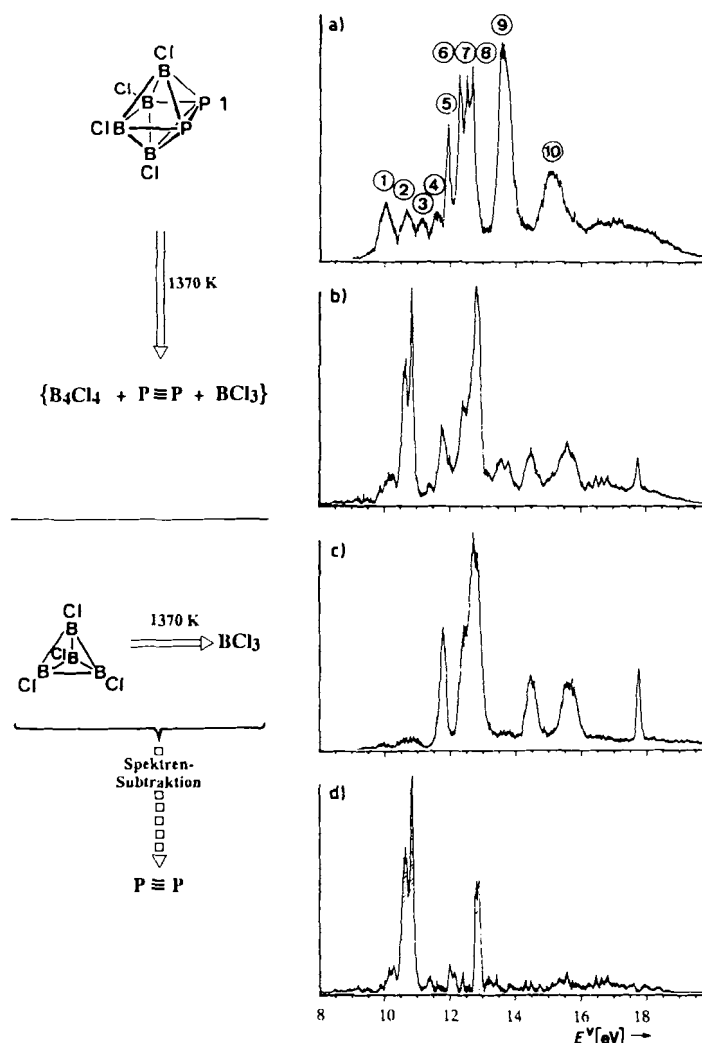
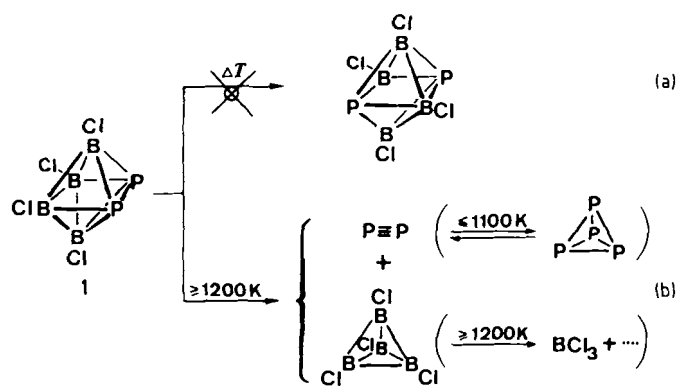


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von (ClB)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> 1 (a) sowie den Produktgemischen der Pyrolyse von 1 (b) und B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (c) bei 1370 K. d) Das durch digitale Subtraktion [2c] erhaltene Differenzspektrum (b - c) stimmt zufriedenstellend mit dem PE-Spektrum von P<sub>2</sub> [4a] überein. E<sup>v</sup> = vertikale Ionisierungsenergie. Zur Zuordnung von ①-⑩ siehe [5].

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

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)<sub>2</sub>P' – 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)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Dafür, daß die Zersetzung von 1 in B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> + P<sub>2</sub> energetisch begünstigt ist, sprechen die mutmaßliche Verteilung der 14 Gerüstelektronen auf eine  $\sigma_{PP}$ -, zwei  $\sigma_{BB}$ - und vier  $\sigma_{BP}$ -Bindungen<sup>[5]</sup> und daß der eingeschlagene Reaktionspfad ausgehend von der bekannten C<sub>2v</sub>-Molekülstruktur von 1<sup>[3a)]</sup> entlang einer internen a<sub>2</sub>-Koordinate (Orbital)symmetrie-erlaubt sein muß<sup>[6]</sup>. 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<sup>[4a)]</sup> 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<sup>[6]</sup> durch die Abstandsänderung  $\Delta d_{(B_4)(P_2)}$  und  $\Delta d_{PP}$  angenähert werden können.

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

Insgesamt wird die thermische Abspaltung der P<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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]

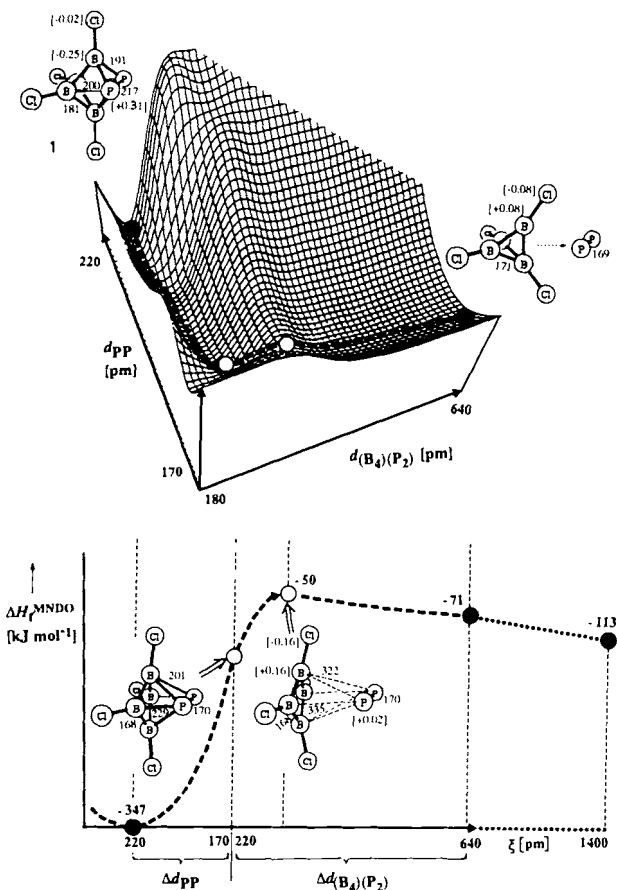


Abb. 2. Oben: Vereinfachte  $\Delta H_f^{MNDO}$ -Energiehyperfläche entlang den Koordinaten  $d_{(B_4)(P_2)}$  und  $d_{PP}$  mit den bekannten [3] Strukturdaten der Ausgangsverbindungen und Produkte (●: lokale Minima, ○: Koordinatenwechsel sowie Sattelpunkt). Unten: Reaktionsprofil entlang des durch die Koordinate  $\xi$  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<sup>-1</sup> 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 geometrie-optimierten MNDO-Rechnungen einen nur schwach geknickten  $B_4$ -Ring, der sich erst entlang der Koordinate  $\xi$  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).

- [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, J. 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  $\ln K_p \approx -27870 (1/T) + 12.90$ ;  $R = 0.995$ ; die Dissoziationsenergie wird zu  $\Delta H_f^{MNDO} \approx 177$  kJ mol<sup>-1</sup> 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  $\Sigma(1s_i + np_i)/2$  (vgl. [2c, 3]) etwa 15 der insgesamt 25 Valenzionisierungen erwartet, welche in die zugehörigen Radikalkation-Zustände mit den irreduziblen Darstellungen  $\Gamma(C_{2v}) = 10a_1 + 3a_2 + 6b_1 + 6b_2$  führen. Hierzu wird angenommen, daß die formal  $(4 \times 2(B) + 2 \times 3(P) = 14)$  Cluster-Gerüstelektronen angenähert auf eine  $\sigma_{PP}$ -Zweizentren-, zwei  $\sigma_{BB}$ - sowie vier  $\sigma_{BP}$ -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 ( $\sigma_{BP}$ ,  $3A_2$ ), ② 10.6 eV ( $n_P$ ,  $6B_1$ ), ③ 11.2 eV ( $n_P$ ,  $10A_1$ ), ④ 11.6 eV ( $\sigma_{BP}$ ,  $6B_2$ ), ⑤ 11.9 eV ( $\sigma_P$ ,  $9A_1$ ), 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 ( $\sigma_{BP}$ ,  $6A_1$  und  $3B_2$ ); wahrscheinliche Zuordnung der Bande bei 17.3 eV ( $\sigma_{Cl}$ ,  $5A_1$ ).
- [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  $D_{3h}$ -Symmetrie-verbotenen 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 irreduzible Darstellung  $a_2(R)$ , so daß die Dissoziation zu  $B_4H_4 + P_2$  (Orbital)symmetrie – erlaubt ist.