

ca. 1 g (13 mmol) Dimethylenecyclobuten [8] versetzt und 4 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Bei 0 °C kristallisiert Komplex 3 in orangefarbenen Plättchen aus. Ausbeute 400 mg (36%). Spektroskopische Daten: IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1994, 1950, 1883 (CO); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 4.58 (s, 2H; CH), 2.58, 1.96 (d, ²J = 2.3 Hz, jeweils 2H; CH₂); MS (70 eV): m/z 214 (M^+ , 14%), 186 ($M^+ - CO$, 10), 158 ($M^+ - 2 CO$, 12), 130 ($M^+ - 3 CO$, 40), 52 (Cr⁺, 100).

Eingegangen am 25. Oktober 1990 [Z4251]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

1, 5291-90-7; 3, 133777-09-0; [Cr(CH₃CN)₃(CO)₃], 16800-46-7.

- [1] B. A. W. Coller, M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Austr. J. Chem.* 21 (1968) 1807.
- [2] J. Waite, M. G. Papadopoulos, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 142.
- [3] R. D. Brown, P. D. Godfrey, B. T. Hart, A. L. Ottrey, M. Onda, M. Woodruff, *Austr. J. Chem.* 36 (1983) 639.
- [4] R. D. Brown, F. R. Burden, *Chem. Commun.* 1966, 448.
- [5] Ein η^2 -koordinierter Komplex von 1 ist bekannt: R. B. King, C. A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2409. Ebenfalls bekannt sind Cr(CO)₃-Komplexe von einem höheren Homologen, einem substituierten *ortho*-Chinodimethan. Hier sind zwei cyclische und eine exocyclische Doppelbindung koordiniert: M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 49. *ortho*-Chinodimethan-Chromkomplexe werden auch als wichtige Intermediate diskutiert: E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* 102 (1990) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 407.
- [6] Einkristalle aus Pentan; $a = 6.355(1)$, $b = 7.255(1)$, $c = 9.940(2)$ Å; $\alpha = 86.74(1)$, $\beta = 81.40(1)$, $\gamma = 79.66(1)$; $V = 445.6(2)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$; $P\bar{T}$ (Nr. 2); Kristallgröße 0.8 0.3 0.2 mm; Meßbereich $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$; 2008 unabhängige Reflexe, davon 1760 beobachtet mit $F > 6\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome, H-Atome isotrop mit $d(C-H) = 96 \text{ pm}$; 142 verfeinerte Parameter; $R = 0.032$, $R_w = 0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55146, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1313.
- [8] W. D. Hustman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 342.

[Cu(η^2 -H₂)Cl], eine Modellverbindung für H₂-Komplexe; IR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen**

Von Harald S. Plitt, Michael R. Bär, Reinhart Ahlrichs* und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Erstmals wurde 1984 von Kubas et al. mit [W(CO)₃(PCy₃)₂(H₂)] (Cy = Cyclohexyl) ein Komplex dargestellt, in dem molekularer Wasserstoff η^2 an ein Metallzentrum koordiniert ist^[1]. Weitere Komplexe dieser Art konnten in der folgenden Zeit als stabile Festkörper^[2], in Argonmatrices^[3] und in flüssigem Xenon^[4] nachgewiesen werden, jedoch nur, wenn sie wie im Falle des Wolframkomplexes durch zusätzliche Liganden stabilisiert waren. Dagegen sind einfacher aufgebauten Wasserstoffkomplexe, die als Modellverbindungen für diese Substanzklasse dienen könnten, bis heute

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, H. S. Plitt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Prof. Dr. R. Ahlrichs, M. R. Bär
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für seine Unterstützung bei den theoretischen Untersuchungen.

unbekannt^[5]. Wir stellen hier mit dem Kupferkomplex [Cu(η^2 -H₂)Cl] die erste experimentell nachgewiesene Verbindung dieses Typs vor, die auch ab-initio-Rechnungen zugänglich ist.

Werden monomeres Kupfer(I)-chlorid^[6] und elementarer Wasserstoff^[7] gemeinsam in einer Argonmatrix kondensiert, so treten im IR-Spektrum augenblicklich Absorptionsbänder auf^[8, 9], die einem CuCl-Komplex mit side on koordiniertem Wasserstoff zugeordnet werden müssen (siehe Tabelle 1 und^[10]).

Tabelle 1. IR-Schwingungsfrequenzen [a] von matrixisoliertem [Cu(η^2 -H₂)Cl] sowie der entsprechenden mono- und dideuterierten Komplexe.

Zuordnung	[Cu(η^2 -H ₂)Cl]	[Cu(η^2 -D ₂)Cl]	[Cu(η^2 -T ₂)Cl]
v(CuCl)	410.7	ca. 409	407.8
v(CuH) _{as}	934.8	765.6	696.6
v(CuH) _s	1538.9	1353.7	1077.0
v(HH)	3222.0 [b]	2900.4	2394.6

[a] Alle Frequenzen in [cm⁻¹]. [b] Zusätzlich zu dieser Bande trat in allen Spektren der Versuche mit CuCl und ¹H₂ noch eine Absorptionsbande bei 3425.95 cm⁻¹ auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnte [14].

Diese Absorptionsbänder konnten in Kontrollversuchen, in denen entweder nur CuCl und Argon oder nur eine Mischung aus Wasserstoff und Argon untersucht wurden, nicht beobachtet werden. Die Bandenlagen für die Metall-Wasserstoff-Schwingungen von [Cu(η^2 -H₂)Cl] stimmen gut mit den von Kubas et al. für festes [W(CO)₃(PCy₃)₂(H₂)] gefundenen überein^[11], es scheint allerdings, daß dort bei der Zuordnung der Absorptionsbänder antisymmetrische und symmetrische Schwingungen verwechselt wurden^[11].

Ab-initio-Rechnungen^[15] an freiem CuCl und H₂ sowie an [Cu(η^2 -H₂)Cl] mit C_{2v} -Symmetrie und am entsprechenden Komplex mit end on koordiniertem Wasserstoff ($C_{\infty v}$ -Symmetrie) ergeben im Falle der unkoordinierten Spezies Geometrien und IR-Schwingungsfrequenzen^[16], die gut mit bereits bekannten^[20] übereinstimmen. Der berechnete H-H-Abstand in [Cu(η^2 -H₂)Cl] ist mit 80.7 pm (MP2) oder 79.4 pm (CPF) um 6.9 bzw. 4.9 pm größer als der in H₂^[16]. Der Cu-H-Abstand in [Cu(η^2 -H₂)Cl] ist mit 157.2 pm (MP2) oder 161.1 pm (CPF) deutlich länger als der in CuH (146.2 pm)^[20]. Dagegen ist der Cu-Cl-Abstand in [Cu(η^2 -H₂)Cl] mit 204.7 pm (MP2) oder 207.5 pm (CPF) nahezu identisch mit dem in freiem CuCl^[16].

In Abbildung 1 ist ein Schnitt durch die H-H-Cu-Bindung in der Molekülebene gezeigt. Das dargestellte MO bildet

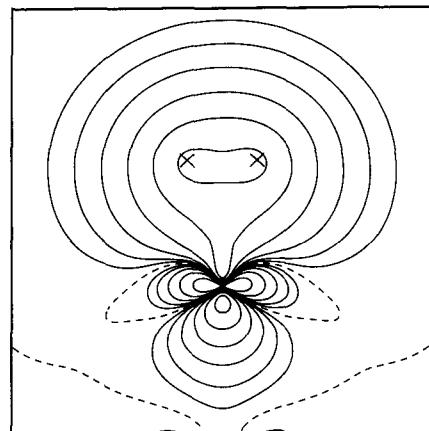


Abb. 1. Konturliniendiagramm des MOs 10a₁ von [Cu(η^2 -H₂)Cl]. Werte der Wellenfunktion: 0.0 (Knotenebene; gestrichelt), ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.16 , ± 0.32 , ± 0.64 .

nach einer Populationsanalyse^[21] der SCF-Wellenfunktion eine starke Dreizentrenbindung (Besetzungszahl = 1.1). So- wohl die bindenden H-H- als auch die bindenden Cu-H- Wechselwirkungen sind zum größten Teil auf diese Dreizentrenbindung zurückzuführen. Andere MOs tragen nicht signifikant zur H-H- oder zur Cu-H-Bindung bei.

In Abbildung 2 sind zum Vergleich die experimentell bestimmten und die berechneten IR-Bandenlagen mit den zugehörigen skalierten Intensitäten schematisch wiedergegeben.

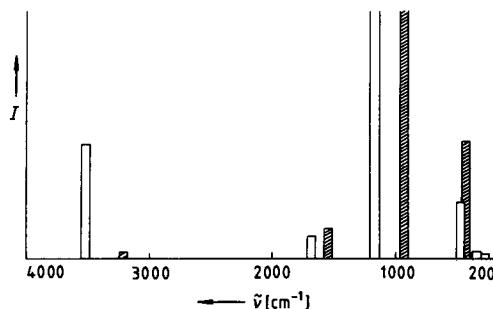


Abb. 2. Schematische Wiedergabe des experimentell bestimmten (schraffiert) und auf MP2-Niveau berechneten IR-Spektrums (Frequenzlagen und auf die intensivste Bande normierte Intensitäten I) von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$.

Die Abweichungen der für $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ auf MP2-Niveau berechneten harmonischen Frequenzen (Tabelle 2) von den gemessenen liegen im Bereich dessen, was aufgrund der fehlenden Berücksichtigung der Anharmonizitäten in den Schwingungen des Moleküls zu erwarten ist. Dagegen stimmen die ab initio berechneten IR-Frequenzen und deren Isotopenverschiebungen mit den entsprechenden Ergebnissen der Normalkoordinatenanalyse gut überein; beide Verfahren gehen von einer harmonischen Näherung aus.

Tabelle 2. Auf MP2-Niveau berechnete Schwingungsfrequenzen [a] von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ sowie der entsprechenden mono- und dideuterierten Komplexe.

Zuordnung	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}^2\text{H})\text{Cl}]$	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-D}_2)\text{Cl}]$
„rocking“	285.6	239.6	213.2
„out of plane“	308.3	272.1	230.2
v(CuCl)	445.7	443.7	441.9
v(CuH) _{as}	1170.1	936.9	842.0
v(CuH) _s	1681.9	1496.2	1191.5
v(HH)	3517.0	3055.1	2488.5

[a] Alle Frequenzen in cm^{-1} .

Für den Komplex mit end on koordiniertem H_2 -Liganden wurden ebenfalls die harmonischen Frequenzen berechnet. Die zwei negativen Eigenwerte in der Kraftkonstantenmatrix dieses Moleküls zeigen, daß die berechnete Geometrie keinem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Für einen Kupferkomplex mit gewinkeltem H_2 -Liganden (C_s -Symmetrie) konnte bei einer Energieoptimierung keine Potentialmulde ermittelt werden; vielmehr konvergieren diese Rechnungen zur Geometrie von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$.

Die Bildungsenergien für den side on und den end on koordinierten Komplex wurden ebenfalls durch ab-initio-Rechnungen bestimmt (Schema 1)^[17]. Die errechneten Wer-



Schema 1.

te zeigen, daß beide Komplexe stabil gegenüber dem Zerfall in die Ausgangsverbindungen sind. Dabei ist der end on koordinierte Komplex wesentlich instabiler als $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$. Die Bindungsenergie von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ entspricht in der Größenordnung derjenigen für die erste Koordination eines CO-Liganden an ein Nickelzentrum^[22].

Die überraschend große Bildungsenergie und die starke CuH_2 -Dreizentrenbindung in $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ lassen Versuche zur Stabilisierung von Komplexen der Zusammensetzung $[(\text{CuCl})_n(\text{H}_2)_m]$ und verwandten Verbindungen bei tiefen Temperaturen aussichtsreich erscheinen. Auch die Eigenschaften von monomerem Kupfer(I)-chlorid im Hinblick auf die katalytische Hydrierung sollten untersucht werden.

Eingegangen am 11. Januar 1991 [Z 4378]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$, 133870-40-3; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}^2\text{H})\text{Cl}]$, 133870-41-4; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-D}_2)\text{Cl}]$, 133870-42-5; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{35}\text{Cl}]$, 133870-43-6; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{37}\text{Cl}]$, 133870-44-7; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{35}\text{Cl}]$, 133870-45-8; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{35}\text{Cl}]$, 133870-46-9; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{37}\text{Cl}]$, 133870-47-0; $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)^{37}\text{Cl}]$, 133870-48-1.

- [1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. L. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 451–452.
- [2] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 95–101.
- [3] R. L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2374–2379; R. L. Sweany, A. Moroz, *ibid.* 111 (1989) 3577–3583.
- [4] G. E. Gadd, R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2547–2552; R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *ibid.* 108 (1986) 3645–3651.
- [5] Bei der Cokondensation von Metallatomen und Wasserstoff in Edelgasmatrices konnte nur die Spaltung der H_2 -Bindung und die Bildung einer Hydridbindung zum Metallzentrum beobachtet werden: G. A. Ozin, C. Gracie, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 643–645; G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *ibid.* 88 (1984) 645–648.
- [6] Monomeres Kupfer(I)-chlorid wurde durch Reaktion von Kupferspänen mit elementarem Chlor bei ca. 1300 K in einer Knudsen-Zelle dargestellt.
- [7] Unter den üblichen Matrixisolationsbedingungen ist es möglich, Wasserstoff und seine Isotope in Konzentrationen von bis zu 10% in Argonmatrix einzubringen: G. R. Smith, J. A. Warren, W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 1591–1593; J. A. Warren, G. R. Smith, W. A. Guillory, *ibid.* 72 (1980) 4901–4908.
- [8] Den Kryostaten und die Aufdampfbedingungen haben wir bereits beschrieben: R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7905. Die IR-Untersuchungen wurden mit einem FT-IR-Gerät (Bruker-IFS66v) durchgeführt. Oberhalb von 500 cm^{-1} wurden die Spektren mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen, darunter mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} .
- [9] Werden statt $^1\text{H}_2$ $^2\text{H}_2$ oder Gemische aus $^1\text{H}_2$, $^2\text{H}_2$ und $^1\text{H}^2\text{H}$ verwendet, so sind diese Banden verschoben (Tabelle 1). Diese Isotopenverschiebungen belegen die Anwesenheit eines einzelnen H_2 -Liganden in der untersuchten Spezies.
- [10] Neben den Frequenzen in Tabelle 1 konnten zusätzliche Banden im Bereich der CuCl-Schwingung beobachtet werden. Wir ordnen sie den CuCl-Valenzschwingungen (ν_{CuCl}) der folgenden Isotopomere von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ zu: $(^1\text{H}_2)^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$: 408.84 cm^{-1} ; $(^1\text{H}_2)^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 404.02 cm^{-1} ; $(^1\text{H}_2)^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 401.12 cm^{-1} und $(^2\text{H}_2)^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$: ca. 406 cm^{-1} ; $(^2\text{H}_2)^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 401.12 cm^{-1} ; $(^2\text{H}_2)^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 398.23 cm^{-1} . Die Intensitätsverhältnisse dieser Banden in den Spektren entsprechen denen des ungestörten CuCl mit seinen vier natürlichen Isotopomeren: $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$: 420.41 cm^{-1} ; $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$: 418.00 cm^{-1} ; $^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 413.66 cm^{-1} ; $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$: 411.25 cm^{-1} ; T. P. Martin, H. Schaber, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3541–3546. Zusammen mit den beobachteten $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Verschiebungen für die symmetrische und antisymmetrische CuH-Schwingung [9] wird damit die Zusammensetzung der untersuchten Spezies aus einem H_2 -Liganden und einer CuCl-Einheit bestätigt.
- [11] Für $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ wurden Kraftkonstantenrechnungen für die fünf Schwingungen in den Rassen A_1 und B_1 [12] durchgeführt. Wegen der großen Anharmonizität von Schwingungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist [13], sind die erhaltenen harmonischen Frequenzen und ihre entsprechenden Isotopenverschiebungen nicht mit den experimentellen Daten vergleichbar. Diese Modellrechnungen (Normalkoordinatenanalyse und ab-initio-Rechnungen für $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$) zeigen, daß für die Koordination eines H_2 -Liganden an ein Metallzentrum wegen des geringen Bindungswinkels am Metallatom ($\alpha = 29.7^\circ$ (MP2), 28.5° (CPF)) eine starke Kopplung der Metall-Wasserstoff-Schwingungen und außerdem eine hohe CuH/CuH-Wechselwirkungskonstante zu erwarten sind. Das heißt aber auch, daß die antisymmetrische CuH-Schwingung bei tieferen Wellenzahlen als die symmetrische liegt. Diese Zuordnung ist übertragbar, da wegen der ähnlichen Bandenlagen und Isotopenverschiebungen der MH-

- Schwingungen in $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ und den bisher bekannten Wasserstoffkomplexen ähnliche Schwingungsbewegungen vorliegen.
- [12] Für die Modellrechnungen zum Kraftfeld von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ (Rassen A₁ und B₁) wurden die folgenden Kraftkonstanten abgeschätzt: $f(\text{CuCl}) = 230$, $f(\text{CuH}) = 100$, $f(\text{HH}) = 300$, $f(\text{ClCuH}) = 10$, $f(\text{CuH/CuH}) = 45$, $f(\text{CuH}/\text{HH}) = 5$, $f(\text{CuCl}/\text{CuH}) = 10 \text{ N m}^{-1}$.
- [13] H. J. Becher, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10 (1968) 156–205.
- [14] Wir vermuten, daß die Bande bei 3425.95 cm^{-1} einer durch Fermi-Resonanz verschobenen Kombinationsschwingung ($2 \times v(\text{CuH})_{\text{as}} + v(\text{CuH})_{\text{s}}$) zuzuordnen ist. Die Intensität dieser Absorptionsbande wäre dann fast ganz der HH-Schwingung entnommen. In Versuchen mit $^1\text{H}_2$, $^{1\text{H}^2}\text{H}$ und $^{2\text{H}}_2$ konnten im Bereich hoher Wellenzahlen (4122.14, 3731.13 bzw. 2965.44 cm^{-1}) zusätzliche, nur schlecht aufgelöste Absorptionsbeobachtet werden. Sie entsprechen nicht den bisher beobachteten Schwingungen von matrixisolierter Wasserstoff. Auch treten sie nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von CuCl in der Matrix auf. Wir ordnen diese Banden deshalb einer lockeren Wechselwirkung des molekularen Wasserstoffs mit monomerem Kupfer(I)-chlorid zu. Für diese Zuordnung spricht auch die geringe Abweichung der gemessenen HH-Absorptionsfrequenz von der im Wasserstoff sowie die entsprechenden Verhältnisse in den $^2\text{H}_2$ -Komplexen [20].
- [15] Es wurden sowohl CI-Rechnungen mit der CPF-Methode [18] (nur Geometrieoptimierungen) als auch MP2-Rechnungen mit dem Programm Paket CADPAC [19] (Geometrieoptimierungen und harmonische Frequenzen) durchgeführt. Basissätze für die CI-Rechnungen: Kupfer – relativistisches Pseudopotential (Ne-Rumpf) $8s7p6d2f/[6,5,3,2]$, Chlor – $12s9p2d1f/[7,5,2,1]$, Wasserstoff – $6s2p1d/[4,2,1]$. Basissätze für die MP2-Rechnungen: Kupfer – $14s1p6d3f/[8,6,4,2]$, Chlor – $12s9p2d/[7,5,2]$, Wasserstoff – $5s1p/[3,1]$.
- [16] Für die unkoordinierten Moleküle CuCl und H_2 wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (MP2/CPF/Exp. [20]): $d(\text{CuCl}) = 205.8/207.7/205.1 \text{ pm}$; $\omega(\text{CuCl}) = 420.3/412.5/415.3 \text{ cm}^{-1}$; $d(\text{HH}) = 73.8/74.5/74.1 \text{ pm}$; $\omega(\text{HH}) = 4545.3/4351.5/4401.2 \text{ cm}^{-1}$.
- [17] In den Bildungsgleichungen angegeben sind die berechneten Energien auf MP2-Niveau. Die entsprechenden Werte für die CPF-Methode sind in Klammern aufgeführt.
- [18] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 890.
- [19] R. D. Amos, J. E. Rice, *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package*, Issue 4.0, Cambridge 1987.
- [20] K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, Toronto 1979.
- [21] Es wurde eine Populationsanalyse nach Roby und Davidson durchgeführt: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys.* 27 (1974) 81; R. Heinemann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 41 (1976) 33. Die dabei erhaltenen Besetzungszahlen (SEN – Shared Electron Number) sind ein zuverlässiges Maß für die kovalente Bindungsstärke. Typische Werte hierfür sind SEN = 2.94 für N_2 , SEN = 2.28 für eine C-C-Doppelbindung und SEN = 1.46 im Wasserstoffmolekül: R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 120.
- [22] In A. E. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5026–5031: $\text{Ni} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO}) + \text{ca. } 140 \text{ kJ mol}^{-1}$.

tautomerie zeigen. Die Intensitäten der ^{31}P -NMR-Signale sprechen nicht für die ausgeprägte Bevorzugung eines bestimmten P/As-Verhältnisses in den Clustern [1].

Böhm und *Gleiter*^[2] untersuchten die Valenztautomerie von $\text{P}_7^{3\ominus}$ mit MINDO/3-Rechnungen. Sie analysierten die Ladungsverteilung im Anion und die Struktur des Übergangszustandes und berechneten für die Tautomerie eine Aktivierungsenergie von $59.12 \text{ kJ mol}^{-1}$, die recht gut mit den Ergebnissen temperaturabhängiger ^{31}P -NMR-Untersuchungen von *Baudler* et al.^[3, 4] übereinstimmt.

Gimarc und *Joseph* wandten das Konzept der „topologischen Ladungsstabilisierung“ auf gemischte Nortricyclan-Cluster an^[5]. Damit deuteten sie experimentelle Befunde von *Blachnik* und *Wickel*, nach denen in einer Mischung von P_4S_3 und As_4S_3 im Molverhältnis 1:3 vor allem PAs_3S_3 vorliegt^[6]. Nach ihrem Konzept entstehen besonders stabile Strukturen, wenn in einem homoatomaren isoelektronischen Referenzsystem die Positionen größter Ladungsdichte mit Heteroatomen größerer Elektronegativität besetzt werden. Die Ladungsdichte an den einzelnen Positionen bestimmten sie durch Populationsanalyse ausgehend von einer Extended-Hückel-Wellenfunktion für $\text{P}_7^{3\ominus}$. In einer späteren Arbeit verwendeten *Gimarc* und *Ott* denselben Ansatz, um unter anderem Aussagen über die relative Stabilität von Clustern der Zusammensetzung $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3\ominus}$ zu machen^[7].

Angeregt von Diskrepanzen zwischen den auf diesem Weg erhaltenen Vorhersagen und unseren NMR-Untersuchungen^[1] führten wir Restricted-Hartree-Fock-Rechnungen^[8] an Clustern der Zusammensetzung $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3\ominus}$ durch ($x = 0, 1, 2, 3, 7$). Um einerseits die Ab-initio-Behandlung der Valenzschale zu gewährleisten, andererseits den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, verwendeten wir an Ionisierungs- und Anregungsenergien justierte Pseudopotentiale^[9]. Als Basissatz wurde ein für diese Pseudopotentiale optimierter Double-Zeta-Basisatz mit Polarisationsfunktionen (DZP) verwendet^[10]. Eine Erweiterung des Basisatzes um diffuse s- und p-Funktionen (DZPD) – wie bei Anionen üblich – führte zu keinen wesentlichen Änderungen der Strukturparameter (Tabelle 1). Wegen der strukturellen Verwandt-

Tabelle 1. Vergleich unabhängiger Strukturparameterr ($C_{av} \sim 3m$) von $\text{P}_7^{3\ominus}$ und Li_3P_7 , die in HF-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen erhalten wurden, mit den experimentellen Werten für Li_3P_7 (Energien in Hartree, Abstände in $a = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$, Winkel in $^\circ$). Zur Struktur von $\text{P}_7^{3\ominus}$ siehe Abbildung 1 links oben.

	$\text{P}_7^{3\ominus}$ isoliert		Li_3P_7	
	DZP	DZPD	exp. [13]	DZP [10]
E_{el}	−44.664092	−44.695588	–	−67.466587
$\varepsilon_{\text{homo}}$	+0.196383	+0.169834	–	−0.283442
$r_{bb} [\text{a}]$	4.25	4.24	4.26	4.19
$r_{be} [\text{a}]$	4.09	4.09	4.05	4.16
$r_{ae} [\text{a}]$	4.18	4.18	4.17	4.15
$\omega_{eae} [\text{a}]$	102.6	102.4	101.7	101.0

[a] r_{bb} : Abstand zwischen basalen Atomen; r_{ae} : Abstand zwischen den äquatorialen und dem apicalen Atom; r_{be} : Abstand zwischen äquatorialen und basalen Atomen; ω_{eae} : Winkel am apicalen zwischen zwei äquatorialen Atomen.

schaft der diskutierten Cluster ist auch kein nennenswerter Einfluß der Valenzelektronenkorrelation auf die betrachteten Eigenschaften zu erwarten. Alle Clusterstrukturen wurden in der höchstmöglichen Punktsymmetrie optimiert ebenso der in^[2] postulierte Übergangszustand.

Ab-initio-Rechnungen an isolierten anionischen Systemen sind problematisch, da Orbitale mit positiver Orbitalenergie besetzt werden können. Dies deutet darauf hin, daß derartige Systeme im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung nicht stabil sind. Durch Hinzufügen von Kontinuumsfunktionen

Bestimmen ausschließlich Partialladungen die relative Stabilität der isomeren Heptaheteronortricyclan-Anionen $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3\ominus}$?**

Von Armin Burkhardt, Wolfgang Höne* und Ulrich Wedig

Professor Hans Georg von Schnerring
zum 60. Geburtstag gewidmet

Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_3[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]$ ($0 \leq x \leq 7$) können aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis bei 900 K synthetisiert werden. Die dunkelroten Mischkristalle mit $x \approx 3$ lösen sich rückstandslos in Ethylendiamin. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung folgt, daß wie bei den Polyphosphiden M_3P_7 ($\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$) Trianionen mit Heteronortricyclan-Struktur (vgl. Abb. 1) vorliegen, die bei Raumtemperatur Valenz-

[*] Dr. W. Höne, Dipl.-Chem. A. Burkhardt, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Hoechst AG gefördert.