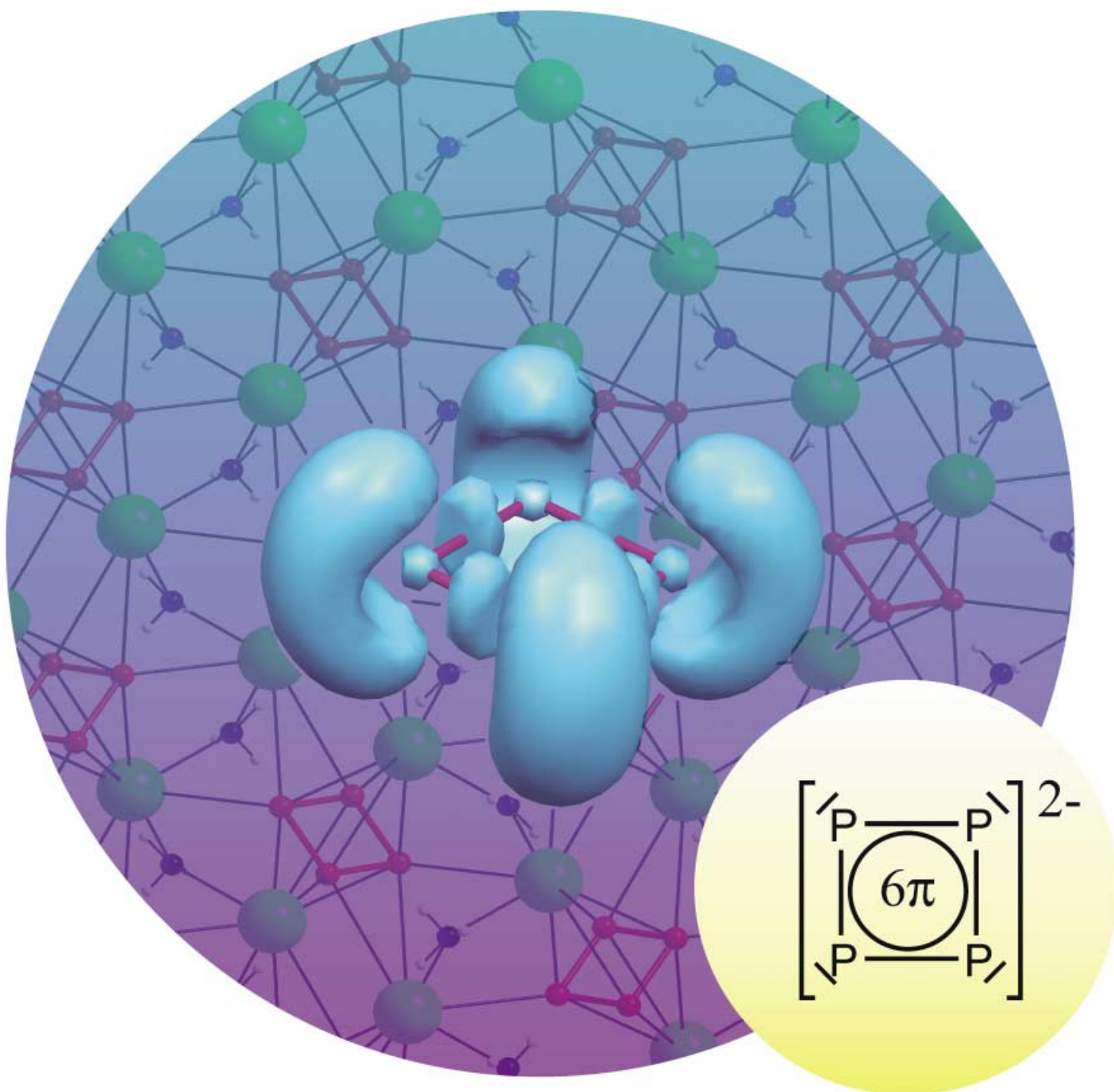


Zuschriften



Wie auf den folgenden Seiten beschrieben, gelang N. Korber et al. ausgehend von Diphosphan (P_2H_4) als Phosphorquelle die Synthese einer Verbindung mit isolierten 6π -aromatischen P_4^{2-} -Einheiten, eines noch fehlenden Gliedes in der Reihe der E_4^{2-} -Ionen der Stickstoffgruppe.

Aromatisches Polyphosphid

P₄²⁻ – ein 6π-aromatisches Polyphosphid im Dicaesiumcyclotetraphosphid-Ammoniak(1/2)**

Florian Kraus, Jürgen C. Aschenbrenner und Nikolaus Korber*

In memoriam Marianne Baudler

Die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor wird in den Analogien zwischen Kohlenwasserstoffen und Polyphosphanen oder -phosphiden besonders deutlich, wie in Übersichtsarbeiten von Baudler und Glinka ausgezeichnet zusammengefasst ist.^[1–3] Diese Analogien erstrecken sich allerdings fast ausschließlich auf gesättigte Systeme mit Element-Element-Einfachbindungen. Polyphosphorverbindungen mit Mehrfachbindungsanteilen sind dagegen naturgemäß sehr selten. Eine Ausnahme könnten die besonders stabilen aromatischen Spezies bilden. In Analogie zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen C₄H₄²⁻, C₅H₅⁻ und C₆H₆ sollten gemäß der Schrägbeziehung P₄²⁻ (Cyclotetraphosphid-Dianion), P₅⁻ (Cyclopentaphosphid-Anion) und P₆ („Hexaphosphor“) zu erwarten sein.

Das Pentaphosphacyclopentadienyl-Anion, P₅⁻, wurde NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen^[4–7] und ist als Ligand in metallorganischen Komplexen bekannt.^[8] Salzartige Verbindungen mit einem isoliertem P₅⁻-Ion wurden bisher nicht hergestellt. Neutrale P₆-Moleküle wurden kürzlich in der Gasphase massenspektrometrisch detektiert, allerdings liegen keine gesicherten Informationen über ihre Struktur vor.^[9,10] Als Komplexligand ist Hexaphosphabenzol, P₆, wohlbekannt.^[11] Das Tetraphosphacyclobutadienyl-Dianion, P₄²⁻, war, auch als NaP₄⁻, Gegenstand theoretischer^[12,13] und photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen in der Gasphase.^[13] Annähernd quadratisch-planares P₄²⁻ ist bisher nur als Ligand in metallorganischen Komplexen bekannt. In einem Fall liegen zwei unterschiedliche P-P-Bindungs-

längen vor, sodass sich D_{2h}-Symmetrie ergibt,^[14] im anderen Fall ist P₄²⁻ drachenförmig verzerrt.^[15,16] Isolierte P₄²⁻-Ionen außerhalb der Ligandensphäre eines Übergangsmetallions sind bisher im Festkörper nicht nachgewiesen worden. Die homologen E₄²⁻-Ionen der Stickstoffgruppe sind jedoch bekannt. 1977 wurden in der Arbeitsgruppe um Corbett Bi₄²⁻-Salze aus K₃Bi₅ oder K₃Bi₂ in Gegenwart von 2,2,2-crypt (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) in Ethylendiamin synthetisiert,^[17] 1984 folgte ein Sb₄²⁻-Salz, das aus KGeSb und 2,2,2-crypt in Ethylendiamin gewonnen wurde.^[18] 2002 gelang die Synthese eines As₄²⁻-Salzes, [Na(NH₃)₅]₂As₄·2NH₃, durch Reduktion von Arsen mit in Ammoniak gelöstem Natrium.^[19] Analoge Umsetzungen von weißem oder rotem Phosphor mit Alkalimetall (M) in flüssigem Ammoniak führten nicht zu den Ammoniakaten von M₂P₄, sondern zu Ammoniakaten der stabileren Nachbaphase M₃P₇.

Ausgehend von Diphosphan(4) (P₂H₄, **1**) als einer neuen Phosphorquelle ist es in dieser Arbeit nun erstmals gelungen, Dicaesiumcyclotetraphosphid-Ammoniak(1/2) (Cs₂P₄·2NH₃, **2**) mit planarer, nahezu quadratischer P₄²⁻-Einheit in flüssigem Ammoniak zu synthetisieren.

Hierzu wurde **1** bei –78 °C mit Caesium umgesetzt und nach beendeter Gasentwicklung wasserfreies Ammoniak

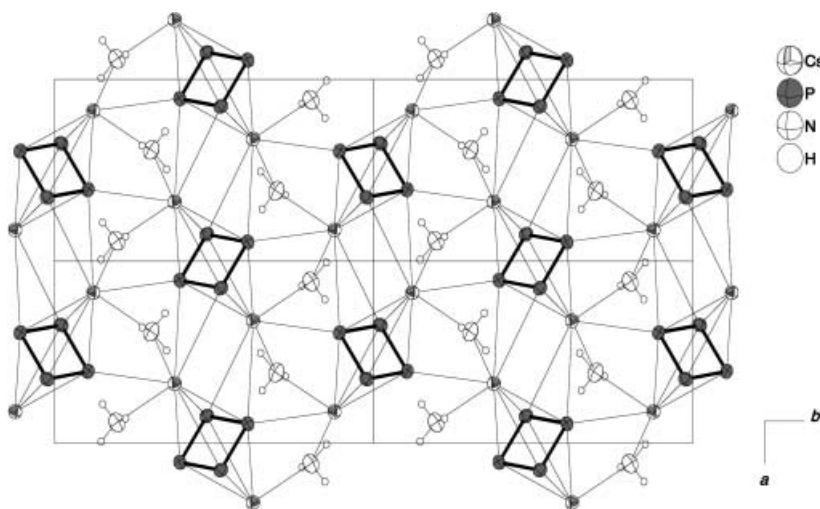


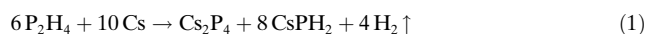
Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂P₄·2NH₃. Projektion auf die *ab*-Ebene; Schwingungsellipsoide für 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[*] Prof. Dr. N. Korber, Dipl.-Chem. F. Kraus, J. C. Aschenbrenner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-1812
E-mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Chemischen Fabrik Wülfel für eine großzügige Spende von Calciumphosphid. F.K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

aufkondensiert. Nach einigen Tagen Aufbewahrung bei –40 °C wurden transparente gelbe würfelförmige Kristalle von **2** als Hauptprodukt erhalten, die durch Tieftemperatur-röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abbildungen 1 und 2).^[20] Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden gelben Lösung belegt das ausschließliche Vorliegen von CsPH₂ mit einer chemischen Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von δ = –260.6 ppm.^[21] Somit lässt sich die formale Bruttoreaktionsgleichung (1) aufstellen, in der Ammoniak zur Vereinfachung unberücksichtigt bleibt.



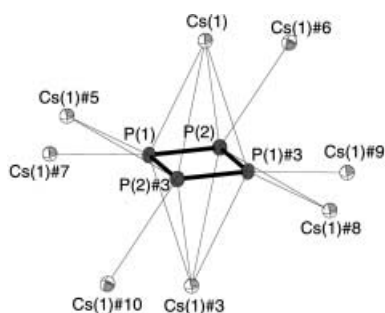


Abbildung 2. Umgebung von P_4^{2-} . Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-P(2) 2.146(1), P(1)-P(2)#3 2.1484(9), P(1)-Cs(1) 3.7665(8), P(1)-Cs(1)#3 3.7023(7), P(1)-Cs(1)#5 3.8937(8), P(1)-Cs(1)#7 3.7529(8), P(2)-Cs(1) 3.7089(8), P(2)-Cs(1)#3 3.7651(7), P(2)-Cs(1)#6 3.7587(7), P(2)-Cs(1)#8 3.6742(9); P(1)-P(2)-P(1)#3 89.76(4), P(2)-P(1)-P(2)#3 90.24(4). Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #3 $-x+1, -y, -z$; #5 $-x, -y, -z$; #6 $x+1/2, -y+1/2, z$; #7 $x, y, z-1$; #8 $x+1, y, z$; #9 $-x+1, -y, -z+1$; #10 $-x+1/2, y-1/2, -z$.

Die P-P-Abstände in **2** betragen 2.146(1) Å und 2.1484(9) Å. Ein Vergleich zeigt, dass diese Bindungen kürzer sind als die P-P-Einfachbindung in Diphosphan(4) (2.219 Å), aber signifikant länger als die P-P-Doppelbindung in Bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)diphosphen (2.034 Å).^[22] In anderen homoatomaren Polyphosphoranionen, z.B. in P_7^{3-} (Abbildung 3), betragen die P-P-Bindungslängen 2.12–

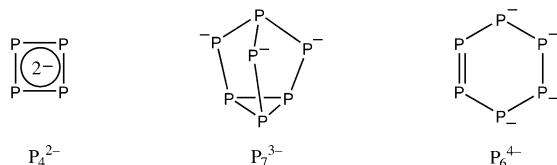


Abbildung 3. Anionische Einheiten in $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ (**2**), $Cs_3P_7 \cdot 3NH_3$ (**3**) und K_4P_6 (**4**).

2.29 Å, wobei sich die kürzeren Bindungen von der dreieckigen P-P-P-Basisfläche zu den formal negativ geladenen, zweibindigen Phosphoratomen erstrecken.^[23] Die P-P-Bindungslänge in P_4^{2-} kann somit nicht als Aromatizitätskriterium dienen.

Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, dass **2** auch aus weißem Phosphor und Caesium in THF mit anschließender Solvation in flüssigem Ammoniak erhalten werden kann. Allerdings entsteht **2** nur als Nebenprodukt, das Hauptprodukt dieser Reaktion ist $Cs_3P_7 \cdot 3NH_3$ (**3**). Im ^{31}P -NMR-Spektrum^[24] (Abbildung 4) der überstehenden Lösung tritt ein Singulett bei $\delta = 349.1$ ppm ($-35^\circ C$) oder $\delta = 345.8$ ppm ($-60^\circ C$) auf. Anhand dieser chemischen Verschiebung kann es sich nicht um ein Signal von P_7^{3-} handeln,^[1,23,25] und wir ordnen es dem P_4^{2-} -Ion zu. Eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wurde allerdings schon früher einem anderen Polyphosphid zugeschrieben. Von Schnering et al. nahmen in diesen Studien ^{31}P -NMR-Spektren von M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) in Ethylendiamin bei $10^\circ C$ auf und beobachteten

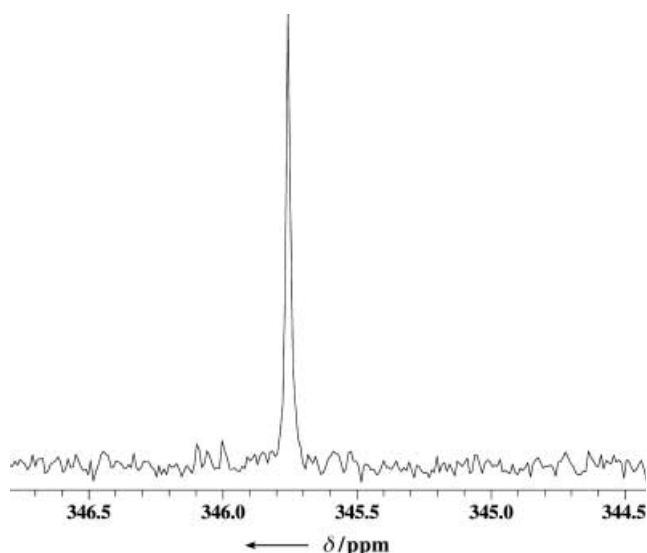


Abbildung 4. ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung, die nach Reaktion von Caesium mit weißem Phosphor in flüssigem Ammoniak bei $-60^\circ C$ erhalten wird.

unter anderem Singulett bei $\delta = 331$ ($M = K$) bis 348 ppm ($M = Cs$), die dem „valenztautomeren 10π -System“ P_6^{4-} zugeordnet wurden,^[26] dem einzigen anderen in einem ionischen Festkörper bekannten cyclischen Polyphosphid mit Mehrfachbindungsanteilen.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben wir ebenfalls Solvationsexperimente mit K_4P_6 (**4**, Abbildung 3) in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Im NMR-Spektrum^[27] werden drei Signale beobachtet (A, B, C), wobei Signal C eindeutig dem PH_2^- -Ion und Signal B dem P_7^{3-} -Ion zugeordnet wird (Abbildung 5). Signal A ist sowohl im $^{31}P\{^1H\}$ - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 330.3$ ppm ($-35^\circ C$) oder $\delta = 327.3$ ppm ($-60^\circ C$). Angesichts der schon in der früheren Arbeit gezeigten Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Alkalimetallgegenion ist die Identität dieser Polyphosphorspezies und jener in der Lösung von $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ sehr wahrscheinlich. Wir ordnen das Signal bei

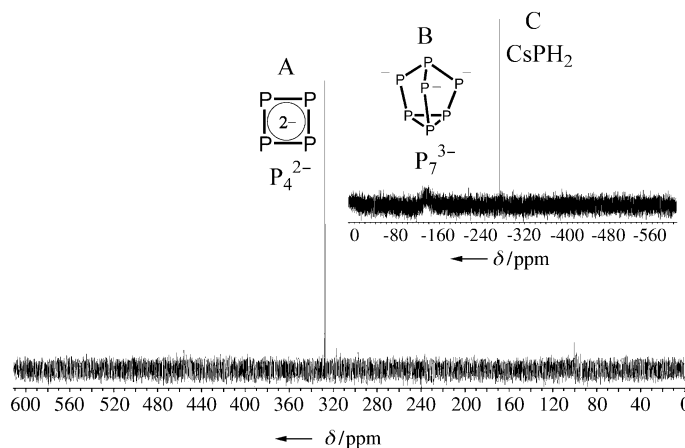


Abbildung 5. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Solvationsprodukte von K_4P_6 in flüssigem Ammoniak bei $-60^\circ C$.

etwa 348 ppm dem P_4^{2-} - und nicht dem P_6^{4-} -Ion zu, da die Bildung eines P_6^{4-} -Ions in flüssigem Ammoniak aus P_4^{2-} nicht plausibel erscheint. Zudem ist die relativ starke Tieffeldlage eines vierfach negativ geladenen P_6 -Cyclus mit nur einer formalen $P=P$ -Bindung schwer vorstellbar, kann aber andererseits gut mit dem aromatischen 6π -System des P_4^{2-} -Ions vereinbart werden. Die chemische Verschiebung des aromatischen 6π -Systems P_5^{2-} beträgt zum Vergleich etwa 468 ppm (in THF bei 25°C).^[4-7]

Aus quantenchemischen Rechnungen^[28] auf unterschiedlichen Niveaus^[29] erhielten wir die Gestalt der Molekülorbitale von Cs_2P_4 und P_4^{2-} (Abbildung 6).^[30] Dass für Cs_2P_4 oder

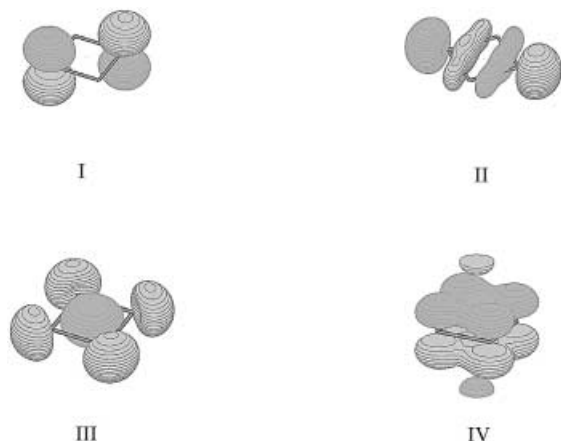


Abbildung 6. Konturliniendiagramme der Molekülorbitale von Cs_2P_4 (D_{4h} -Symmetrie). I) doppelt entartetes HOMO, $E = -0.225$ H; II) doppelt entartetes HOMO - 1, $E = -0.240$ H; III) HOMO - 2, $E = -0.352$ H; IV) HOMO - 3, $E = -0.358$ H.

P_4^{2-} der gleiche Satz an π -Molekülorbitalen wie bei bekannten aromatischen Spezies wie C_6H_6 , $C_5H_5^-$, $C_4H_4^{2-}$, P_5^- oder dem im engeren Sinn isosteren $cyclo-S_4^{2+}$ erhalten wird, belegt die Aromatizität des Systems.^[13] Für die Bindungsordnung in P_4^{2-} ergibt sich auf HF/6-311 + G**-Niveau mit der AIM-Methode^[31,32] 1.53, was gut mit einem einfachen Frost-Musulin-Modell zu vereinbaren ist. Eine Berechnung der chemischen Verschiebung auf HF/aug-cc-pVQZ-Niveau mit der GIAO-Methode ergibt für P_4^{2-} $\delta = 359.6$ ppm, was vom experimentellen Wert um nur etwa 11 ppm abweicht.^[33-37] Für P_5^{2-} als Vergleichsspezies wird eine chemische Verschiebung von 428.1 ppm berechnet, wobei die Abweichung zum experimentell bestimmten Wert nur 40 ppm beträgt. Somit erhärten diese Ergebnisse die Zuordnung des Signals bei etwa 348 ppm zu P_4^{2-} .

Mit dem P_4^{2-} -Dianion wurde das letzte zu erwartende Glied in der Reihe der E_4^{2-} -Ionen der Stickstoffgruppe hergestellt. Zum N_4^{2-} -Ion liegen bisher nur theoretische Untersuchungen vor, die allerdings z.B. Li_2N_4 als stabiles Teilchen vorhersagen.^[38]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt. Diphosphan(4) wurde durch Hydrolyse von

Calciumphosphid in einer modifizierten Apparatur nach Baudler et al. synthetisiert.^[39] In einem Schlenkrohr wurden 1.1 g destilliertes Caesium (8.27 mmol) vorgelegt und bei -78°C unter schwachem Rotlicht etwa 2 mL Diphosphan(4) einkondensiert. Nach beendeter Gasentwicklung wurden etwa 10 mL wasserfreies NH_3 aufkondensiert, wobei eine gelbe Lösung entstand. Der Ansatz wurde bei -40°C aufbewahrt, wobei sich nach einigen Tagen gelbe würfelförmige Kristalle gebildet hatten, die röntgenographisch charakterisiert wurden.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Avance-Bruker-Multikern-Spektrometer (^1H : 400 MHz) mit temperierbarem Probenkopf eingesetzt. Die ^{31}P -Spektren wurden von einer Lösung in etwa 300 μL flüssigem Ammoniak unter Zusatz von 100 μL $[D_8]\text{THF}$ über den Bereich von $\delta = +600$ bis -600 ppm bei -60°C oder -35°C gegen 85-proz. Phosphorsäure als externem Standard aufgenommen. Externer Standard der ^1H -NMR-Spektren war TMS.

Eingegangen am 30. April 2003 [Z51776]

Stichwörter: Aromatizität · Phosphacyclen · Phosphane · Polyphosphide

- [1] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623–1667.
- [2] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1273–1297.
- [3] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419–441.
- [4] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87–94.
- [5] M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 280–281.
- [6] M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 381–382.
- [7] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1159–1160.
- [8] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, 35, 1140–1144.
- [9] D. Schröder, H. Schwarz, M. Wulf, H. Sievers, P. Jutzi, M. Reiher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3513–3515.
- [10] M. Reiher, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5501–5506.
- [11] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351–353.
- [12] A. F. Cuthbertson, C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 49, 91–97.
- [13] A. E. Kuznetsov, H. J. Zhai, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6062–6070.
- [14] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1377–1379.
- [15] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1023–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 969–971.
- [16] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1355–1357.
- [17] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482–2487.
- [18] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770–774.
- [19] N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 84–85.
- [20] Kristalldaten von **2**: $H_6N_2Cs_2P_4$, monoklin, $P2_1/a$ (Nr. 14), $a = 6.6580(7)$, $b = 12.579(1)$, $c = 6.7026(7)$ Å, $\beta = 106.18(1)^\circ$, $V = 539.11(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.611$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.287$ mm⁻¹, $Z = 2$. Stoe-IPDS-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 123(1)$ K, 2θ -Abtastung, 9093 gemessene Reflexe ($3.16^\circ < \theta < 25.96^\circ$), 1259 symmetrie-unabhängige Reflexe, davon 1189 mit $I > 2\sigma(I)$ ($R_{\text{int}} = 0.0575$). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS97), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL97). Wasserstoffatome lokalisiert und isotrop eingesezt, 49 verfeinerte Parameter, Konvergenz

- bei $wR_2 = 0.0477$ (alle Reflexe), entspricht konventionellem $R = 0.0206$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-413072 angefordert werden.
- [21] NMR-Daten der Lösung des $\text{Cs/P}_2\text{H}_4$ -Ansatzes in NH_3 : ^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , TMS ext.): $\delta = -1.31$ ppm (d, $^1J(\text{P,H}) = 141$ Hz); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , TMS ext.): $\delta = -1.31$ ppm (s); ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -260.6$ ppm (t, $^1J(\text{P,H}) = 141$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -260.4$ ppm (s).
- [22] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [23] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *539*, 95–109.
- [24] NMR-Daten der Lösung des Cs/P_4 -Ansatzes in NH_3 : ^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , TMS ext.): $\delta = 5.34$ ppm (s, OH^- von an P_4 haftendem H_2O); ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 345.8$ ppm (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 345.8$ ppm (s).
- [25] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1690–1697.
- [26] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 261–279.
- [27] NMR-Daten der Lösung von **4** in NH_3 : ^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS ext.): $\delta = -1.48/-1.46$ ppm ($-35/-60^\circ\text{C}$) (d, $^1J(\text{P,H}) = 140$ Hz); ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext.): $\delta = -273.3/-270.6$ ($-35/-60^\circ\text{C}$) (t, $^1J(\text{P,H}) = 140$ Hz, PH_2^-), $-135/-145$ ($-35/-60^\circ\text{C}$) (m, P_7^{3-}), $330.3/327.3$ ppm ($-35/-60^\circ\text{C}$) (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext.): $\delta = -273.3/-270.6$ ($-35/-60^\circ\text{C}$) (s), $-135/-145$ ($-35/-60^\circ\text{C}$) (m, P_7^{3-}), $330.3/327.3$ ppm ($-35/-60^\circ\text{C}$) (s).
- [28] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [29] Die hier gezeigte Rechnung von molekularem Cs_2P_4 in D_{4h} -Symmetrie wurde auf CCSD(T)/LanL2DZ-Niveau ausgeführt. Eine Rechnung auf MP4-Niveau ergab identische Orbitaleigenenergien. Mit HF, CISD, MP2 und B3LYP waren die berechneten Eigenenergien weniger negativ. Nach voller Geometrieoptimierung wurde durch Schwingungsanalyse überprüft, ob es sich um einen Grundzustand handelt. Für das P_4^{2-} -Ion wurden analoge Rechnungen auf HF/6-311++G**-, HF/6-311++G(3df,3pd)- und HF/aug-cc-pVTZ-Niveau ausgeführt, wobei sich die Gestalt der Molekülorbitale nicht veränderte. Auf höheren theoretischen Niveaus (MP2, MP4) zeigte sich ebenfalls keine Änderung. Die Eigenenergien der obersten beiden Molekülorbitale sind – wie für dieses Dianion auch zu erwarten – positiv. In Lit. [13] wurde bereits gezeigt, dass es sich bei der Struktur des P_4^{2-} -Ions um ein Minimum auf der Potentialfläche handelt.
- [30] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.
- [31] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [32] R. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [33] R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5688–5691.
- [34] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [35] T. M. Alam, *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 888–906.
- [36] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137–2144.
- [37] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293–352.
- [38] G. van Zandwijk, R. A. J. Janssen, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4155–4164.
- [39] M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, H. Muntenbeck, C. P. Schöner, W. Faber, U. M. Krause, W. Kronenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1133–1139.