

Die hypothetischen Phosphor-Cluster P_6 und P_8 – welche Isomeren wären die stabilsten?*

Rudolf Janoschek

Institut für Theoretische Chemie der Universität,
Mozartgasse 14, A-8010 Graz

Eingegangen am 13. Juli 1992

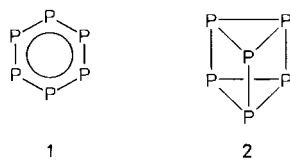
Key Words: Phosphorus clusters / Calculations, ab initio

The Hypothetic Phosphorus Clusters P_6 and P_8 – Which Isomers Would Be the Most Stable Ones?

The hexaphosphabenzvalene 3 turned out to be the most stable P_6 isomer applying ab initio MP4(SDQ)/CEP-DZ* calculations, and therefore plays a favorite role for synthesis. The

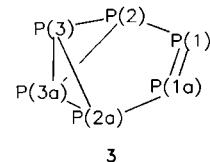
cubic P_8 is replaced by a polycyclic structure 8 which is more stable by 49 kcal mol⁻¹, but still thermodynamically unstable with respect to 2 P_4 .

Das hypothetische P_6 -System hat zuerst als Hexaphosphabenzol (1), zum Vergleich mit Benzol, das theoretische Interesse verschiedener Autoren auf sich gelenkt^[1–3]. Als allgemein erkannt wurde, daß beim Phosphor Käfigstrukturen stabiler als planare Ringe sind, wie beispielsweise bei P_4 , wurde auch an weitere P_6 -Isomere gedacht. Aber sowohl semiempirische MNDO-Rechnungen^[1] als auch ab-initio-SCF-Rechnungen ohne d-Funktionen in der Funktionsbasis^[2] erwiesen sich bei der Berechnung von Strukturen und relativen Stabilitäten von Phosphor-Clustern aufgrund von Erfahrungen als unbrauchbar. Ab-initio-SCF/6-31G*-Rechnungen an 1 und Hexaphosphaprisman (2) erbrachten, daß letzteres um 24 kcal mol⁻¹ stabiler ist als 1^[3]. Das ist der gegenwärtige Stand auf ab-initio-Niveau^{*[1]}. Folgende Fragen sind noch offen: Wo liegen auf der Energieskala weitere P_6 -Isomere? Welchen Einfluß haben Elektronenkorrelation und Nullpunktschwingungsenergie auf die relativen Stabilitäten verschiedener P_6 -Isomere?



Solche Fragen werden nicht nur durch theoretische Bedürfnisse genährt. Auch von experimenteller Seite wird ein nachhaltiges Interesse entgegengebracht. Verbindung 1 wurde bereits in einem Tripeldecker-Sandwichkomplex hergestellt^[4]. Überraschenderweise war die nächste nachgewiesene P_6 -Struktur ein bicyclischer Komplexligand, den man sich aus Hexaphosphabenzvalen 3 entstanden denken

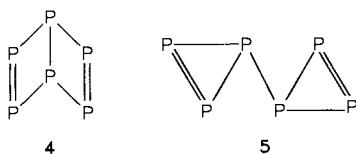
kann^[5]. Daran wurde von quantenchemischer Seite bisher nicht gedacht. Auch ein Tricyclohexaphosphan wurde kürzlich nachgewiesen, das aufgrund der Röntgenstruktur-Analyse ein Vorläufer für die freie Verbindung 3 sein könnte^[6].



Ab-initio-SCF/6-31G*-Rechnungen mit dem Programm GAUSSIAN 88^[7] wurden zur Strukturbestimmung der Isomeren 1 (D_{6h}), 2 (D_{3h}), 3 (C_{2v}), Hexaphospha-Dewar-Benzol (4) (C_{2v}) und Hexaphosphabi(cycloprop-2-enyl) (5) (C_{2h}) durchgeführt. Die berechneten Strukturparameter sollen hier nur für das mit Abstand stabilste Isomer 3 in Tab. 1 angegeben werden. Für die fünf berechneten Minima ergaben Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau MP2/6-31G* den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die relativen Stabilitäten. Zur Bestimmung der Nullpunktschwingungsenergien wurde die semiempirische PM3-Methode mit dem Programm MOPAC 6^[8] herangezogen. Aus der Erfahrung zeigen sich die semiempirisch bestimmten harmonischen Schwingungsfrequenzen gegenüber den ab-initio-SCF berechneten in der Qualität als mindestens ebenbürtig. Während die Nullpunktschwingungsenergien der verschiedenen P_6 -Strukturen nur zwischen 5 und 6 kcal mol⁻¹ schwanken, führt die Elektronenkorrelation zu Korrekturen der zunächst auf SCF-Niveau berechneten relativen Stabilitäten von über 20 kcal mol⁻¹. Alle Rechnungen wurden mit der ab-initio-SCF/CEP-DZ*-Methode (CEP = core effective potential) wiederholt, wobei die Rumpfelektronen durch ein effektives Potential ersetzt wurden und nur die Valenzelektronen dem ab-initio-Formalismus unterworfen waren. Die mit MP2/CEP-DZ* berechneten relativen Stabilitäten zeigen hervorragende Übereinstimmung mit den entsprechenden All-Elektronen-ab-initio-Resultaten (MP2/6-31G*). Grö-

* Nach der Einreichung dieses Manuskriptes erschien eine Arbeit über ab-initio-Berechnungen an P_6 : D. S. Warren, B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5378–5385. Diese Rechnungen basieren aber nur auf SCF/6-31G*-Niveau, ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, und sind somit mit denen von Tab. 2, Zeile 1 identisch.

ßere Phosphor-Cluster wie P_8 können demnach bedenkenlos in dieser Valenzelektronennäherung berechnet werden. Um die Sicherheit der mit MP2 berechneten Elektronenkorrelationsenergien bewerten zu können, wurden auf dem CEP-DZ*-Niveau auch noch MP3- und MP4(SDQ)-Rechnungen durchgeführt. Von dieser quantitativ gesicherten Grundlage aus kann dem Dichtefunktional-Formalismus (DF)^[9] nur wenig Vertrauen entgegengebracht werden, zumal dessen relative Energien um bis zu 20 kcal mol⁻¹ von den mit ab-initio-Methoden berechneten abweichen.



Tab. 1. Berechnete (SCF/6-31G*) Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von 3

$P(1)-P(2)$	223.6
$P(1)-P(1a)$	199.5
$P(2)-P(3)$	220.4
$P(3)-P(3a)$	219.2
$P(2)-P(1)-P(1a)$	105.1
$P(1)-P(2)-P(3)$	107.0
$P(3)-P(2)-P(3a)$	59.6
$P(2)-P(3)-P(2a)$	91.6

Das entscheidende Ergebnis aus Tab. 2 ist die herausragende thermodynamische Stabilität des P_6 -Isomers 3, das gegenüber den anderen Isomeren um mehr als 15 kcal mol⁻¹ stabiler ist. Ferner ist ersichtlich, daß die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei Isomeriefragen obligatorisch ist. Gelingt die Synthese von freiem P_6 , so sagen die ab-initio-Rechnungen eindeutig die Struktur 3 voraus.

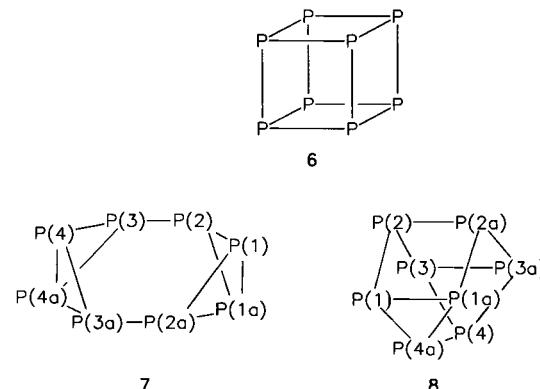
Tab. 2. Relative Stabilitäten [kcal mol⁻¹] einiger P_6 -Isomerer, berechnet mit (1) All-Elektronen-ab-initio-Methode, (2) Effektivem Rumpfpotential CEP und (3) Dichtefunktional-Formalismus DF^[9]; ZPE: Nullpunktsschwingungsenergie

	1 (D_{6h})	2 (D_{3h})	3 (C_{2v})	4 (C_{2v})	5 (C_{2h})
(1) SCF/6-31G*	0.0 ^[a]	-24.3	-30.7	-12.7	-10.1
MP2 + ZPE	0.0 ^[b]	-1.8	-23.2	-0.2	-7.6
(2) SCF/CEP-DZ*	0.0 ^[c]	-17.1	-26.3	-10.2	-0.3
MP2 + ZPE	0.0 ^[d]	-2.5	-21.2	-0.6	1.9
MP3 + ZPE	0.0 ^[e]	-10.3	-24.2	-6.9	-5.6
MP4 (SDQ) + ZPE	0.0 ^[f]	-10.4	-25.1	-7.3	-5.5
(3) DF	0.0 ^[g]	-29.7	-33.7	-18.7	-4.4

^[a] -2044.27393 h. - ^[b] -2044.92866 h. - ^[c] -38.02026 h. - ^[d] -38.65116 h. - ^[e] -38.68948 h. - ^[f] -38.69786 h. - ^[g] 490.9 kcal mol⁻¹ (Atomisierungsenergie). - 1 h = 627.46 kcal mol⁻¹.

Seit der ersten theoretischen Behandlung von hypothetischem P_8 ^[10] haben auch alle Autoren von darauffolgenden Arbeiten das P_8 -System fraglos als kubisch (O_h) angenommen, wobei stets 2 P_4 stabiler waren als P_8 (O_h)^[11]. Von dem bicyclischen Fragment in 3 inspiriert wurde P_8 hier nicht

nur als Hexaeder 6 (O_h), sondern auch in der Form 7 (D_{2h}) und aufgrund der Prognose durch DF-Rechnungen^[9] in der Form 8 (C_{2v}) berechnet, um stabilere P_8 -Isomere zu finden. Die Strukturdaten von 8 sind in Tab. 3 aufgeführt. Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß das Isomer 8 um 49 kcal mol⁻¹ stabiler ist als kubisches P_8 . Für die Bedeutung der Elektronenkorrelation und die Fragwürdigkeit des DF-Formalismus gilt wieder das bereits für P_6 gesagte. Die DF-Rechnungen liefern zwar für P_8 das gleiche Isomer als das stabilste wie die ab-initio-Rechnungen, aber die Abweichungen der relativen Energien der Isomeren von den ab-initio-Rechnungen betragen hier bis zu 26 kcal mol⁻¹. Die kürzlich von Jones^[9] gestellte Frage, ob ab-initio-Rechnungen die aus DF-Rechnungen gewonnene Vorhersage eines thermodynamisch stabilen P_8 -Isomers bestätigen, muß nun nach Tab. 4 verneint werden.



Tab. 3. Berechnete (SCF/CEP-DZ*) Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von 8

$P(1)-P(2)$	224.0
$P(2)-P(2a)$	221.1
$P(1)-P(4a)$	219.1
$P(4)-P(4a)$	221.1
$P(1)-P(2)-P(3)$	106.3
$P(1)-P(2)-P(2a)$	90.7

Tab. 4. Relative Stabilitäten [kcal mol⁻¹] dreier P_8 -Isomerer bezüglich 2 P_4 , berechnet mit (1) Effektivem Rumpfpotential CEP und (2) Dichtefunktional-Formalismus DF^[9]

	2 P_4 (T_d)	6 (O_h)	7 (D_{2h})	8 (C_{2v})
(1) SCF/CEP-DZ*	0.0 ^[a]	38.5	25.4	6.8
MP2 + ZPE	0.0 ^[b]	56.3	22.3	7.2
(2) DF	0.0 ^[c]	29.7	6.5	-10.8

^[a] -50.78263 h. - ^[b] -51.61062 h. - ^[c] 719.0 kcal mol⁻¹ (Atomisierungsenergie). - 1 h = 627.46 kcal mol⁻¹.

Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, Bielefeld, danke ich für seine Anregung, die der Auslöser für diese Arbeit war.

* Herrn Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[1] N. B. Baird, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 341 - 347.

^[2] S. Nagase, K. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 43 - 47; S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 4513 - 4517.

^[3] R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2121 - 2124.

- [⁴] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–352.
- [⁵] O. J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 562–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 553–554.
- [⁶] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge, M. Penk, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 75–81.
- [⁷] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, *GAUSSIAN 88*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1988**.
- [⁸] J. J. P. Stewart, *MOPAC 6*, F. J. Seiler Res. Lab. US Air Force Academy, CO 80840, **1990**.
- [⁹] R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6710–6721; R. O. Jones, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 647–657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 630–640; R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7564–7572.
- [¹⁰] E. Flück, C. M. E. Pavlidou, R. Janoschek, *Phosphorus Sulfur* **1979**, *6*, 469–474.
- [¹¹] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4503–4506; G. Trinquier, J. P. Dandey, N. Komika, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7210–7212; R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260–7264, K. Raghavachari, R. C. Haddon, J. S. Binkley, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 219–224.

[282/92]