

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?

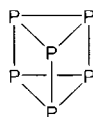
The hexaphosphabenzvalene **3** turned out to be the most stable P_6 isomer applying ab initio MP4(SDQ)/CEP-DZ* calculations, and therefore plays a favorite role for synthesis. The

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^[*]. 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?



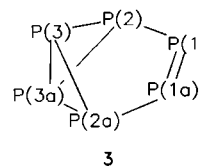
1



2

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].

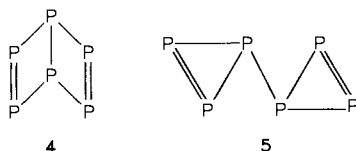


3

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*). Größ-

^[*] 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 [°] 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.

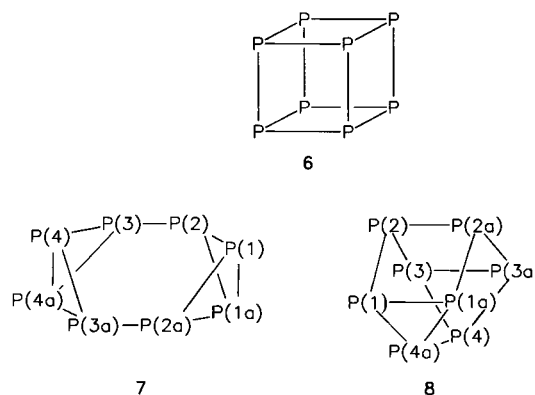
Tab. 2. Relative Stabilitäten [kcal mol⁻¹] einiger P_6 -Isomerer, berechnet mit (1) All-Elektronen-ab-initio-Methode, (2) Effektivem Rumpfpotential CEP und (3) Dichtefunktional-Formalismus DF^[9]; ZPE: Nullpunktsschwingungsenergie

	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 [°] 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. Fluck, 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]