

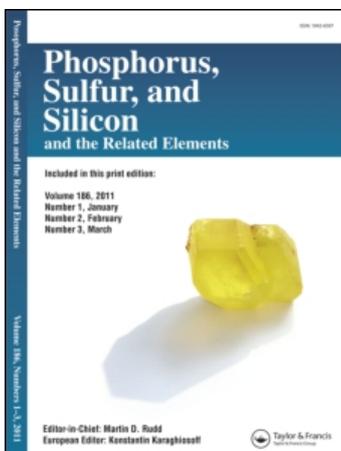
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

MINDO/3-BERECHNUNGEN VON PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN III Konformationsberechnungen und Ionisationspotentiale von P_2X_4 -Molekülen

G. Frenking^a; H. Goetz^a; F. Marschner^a

^a Fachgebiet Theoretische Organische Chemie, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin

To cite this Article Frenking, G. , Goetz, H. and Marschner, F.(1979) 'MINDO/3-BERECHNUNGEN VON PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN III Konformationsberechnungen und Ionisationspotentiale von P_2X_4 -Molekülen', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 3, 295 – 300

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077483

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077483>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

MINDO/3-BERECHNUNGEN VON PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN III¹

Konformationsberechnungen und Ionisationspotentiale von P₂X₄-Molekülen

G. FRENKING, H. GOETZ, und F. MARSCHNER

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Fachgebiet Theoretische Organische Chemie, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12*

(Received September 28, 1978; in revised form February 13, 1979)

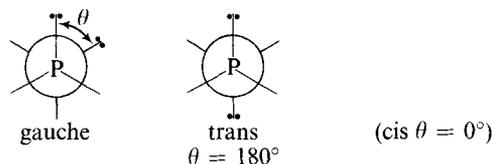
Es wird über MINDO/3-Berechnungen der Moleküle P₂H₄, P₂F₄, P₂Cl₄, P₂Me₄, and PH₂PF₂ in Abhängigkeit vom Dihedralwinkel θ um die PP-Achse berichtet. Die Strukturdaten der verschiedenen Rotationskonformeren, die Ladungsverteilungen, Ionisationspotentiale, sowie die aus lokalisierten Orbitalen (LMOs) ermittelte Hybridisierung der PP-Bindungen werden diskutiert und mit experimentellen Werten verglichen. MINDO/3-Calculations of the molecules P₂H₄, P₂F₄, P₂Cl₄, P₂Me₄, and PH₂PF₂ as function of the dihedral angle θ around the PP-axis are reported. The structural data of the different conformations, the ionization potentials, the charge distribution, and the hybridization of the PP-bonds determined from Localized Orbitals (LMOs) are discussed and compared to experimental values.

1 EINLEITUNG

Konformationsanalysen von Molekülen der allgemeinen Formel P₂X₄ sind Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen.²⁻⁷ Nachdem durch Parametrisierung u.a. der P-Cl und P-F Bindungen¹⁰ das MINDO/3-Verfahren⁸ für einen größeren Bereich von Phosphorverbindungen zugänglich wurde, konnten die Verbindungen P₂F₄, P₂Cl₄, und PH₂PF₂ berechnet und gemeinsam mit den Ergebnissen für P₂H₄ und P₂Me₄ zu experimentellen Daten korreliert werden. Der Versuch, auch P₂(CF₃)₄ in diese Untersuchungen einzuschließen scheiterte, da für diese Verbindung MINDO/3 nicht konvergiert.

2 DETAILS DER BERECHNUNGEN

Das MINDO/3-Verfahren beinhaltet eine Geometricoptimierung aller gewünschten Strukturparameter in Abhängigkeit von der Gesamtenergie nach dem Davidon-Fletcher-Powell Verfahren.⁹ Wir berechneten zum einen die genannten Verbindungen als Funktion von fixierten θ im Bereich von $\theta = 0^\circ$ (cis) bis $\theta = 180^\circ$ (trans) in Intervallen von 30° , wobei alle übrigen Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel) optimiert wurden:



Zum anderen gaben wir jeweils die cis- ($\theta = 0^\circ$) und trans- ($\theta = 180^\circ$) Geometrien als Startwerte in MINDO/3 ein und ließen sämtliche Geometrieparameter einschließlich θ optimieren. Zur Beurteilung der MINDO/3-Ergebnisse sei noch angegeben, daß die Durchschnittsabweichungen in der Berechnung der Bildungsenthalpie von neutralen Phosphorverbindungen < 10 Kcal/Mol betragen.^{2,3}

Aus den MINDO/3-Orbitalen wurden lokalisierte Orbitale (LMOs) nach dem Energieminimierungsprinzip von Edmiston und Ruedenberg²² gewonnen. Die Koeffizienten der Atomorbitale in den einzelnen LMOs gestatten die Bestimmung der Hybridisierungen in den einzelnen Bindungen bzw. lone-pair (n_p) Orbitalen. Aus der Transformationsmatrix wurde durch Bestimmung der Koeffizienten, mit denen die einzelnen LMOs in die beiden höchsten, besetzten MINDO/3-Orbitale mischen, die Zuordnung der beiden ersten Ionisationspotentiale zu einzelnen Bindungen bzw. lone-pair-Elektronen gewonnen.

TABELLE I

MINDO/3 und experimentelle Werte für die Bildungsenthalpie (ΔH_f) in Kcal/Mol, Ladungsverteilung δq , sowie Hybridisierung der PP-Bindung.

	ΔH_f				$\delta q(P)$		%s (P-P)	
	MINDO/3		Experiment		MINDO/3		MINDO/3	
	trans	gauche	trans	gauche	trans	gauche	trans	gauche
P_2H_4	+10.6	+8.5	—	+5.0 ^a	-0.05	-0.04	19.1	19.9
P_2F_4	-271.5	-266.5	—	—	+0.68	+0.61	22.6	21.8
P_2Cl_4	-93.0	-90.5	-106 ^b	—	+0.54	+0.46	26.2	25.9
P_2Me_4	+0.9	-3.4	—	—	-0.02	-0.01	19.0	18.8
PH_2PF_2	-134.2	-137.2	—	—	-0.41	-0.44	26.4	25.8
					+0.96	+0.98	11.3	13.4

^a Lit. 13;

^b Lit. 5.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle I zeigt im Vergleich zu den experimentellen Daten die MINDO/3-Ergebnisse für die Bildungsenthalpie, Ladungsverteilung, sowie Hybridisierung der PP-Bindungen. Tabelle II gibt die berechneten und experimentellen Werte für die ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale an, sowie die aus den Rechenergebnissen ermittelte Zuordnung zu Bindungs—oder lone-pair-Elektronen. In Tabelle III sind die Strukturdaten der

gauche- und trans-Konformeren verzeichnet. Soweit vorhanden, sind experimentelle Werte ebenfalls aufgeführt. Abbildung 1 zeigt die Werte für die Bildungsenthalpie als Funktion von θ .

Für alle fünf berechneten Moleküle P_2X_4 ergaben sich jeweils Minima sowohl für trans—als auch für gauche-Konformere, wobei die trans-Konformeren mehr oder weniger große Abweichungen von $\theta = 180^\circ$ aufwiesen. In Abbildung 1 sind die Minima jeweils durch Pfeile angezeigt. Es ist für die Beurteilung des MINDO/3-Verfahrens

TABELLE II

MINDO/3 und experimentelle Werte für die ersten beiden, vertikalen Ionisationspotentiale (eV)

	MINDO/3				experim.	
	trans Zuordnung	IP	gauche Zuordnung	IP	trans IP	gauche IP
P_2H_4	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	8.34	$+n_p, -n_{p'}$	9.16	9.69 ^b	9.69 ^b
	$+n_p, -n_{p'}$	11.06	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	9.23	11.50 ^b	10.38 ^b
P_2F_4	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	8.35	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	8.33	9.64 ^d	—
	$F_2-P-P-F_2$	10.61	$+n_p, -n_{p'}$	9.78	12.45 ^d	—
PH_2PF_2	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	8.45	$n_{p(F)}, P-P$	8.93	—	—
	$n_{p(H)}$	10.27	$n_{p(H)}$	9.29	—	—
P_2Cl_4	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	9.12	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	9.02	9.36 ^c	—
	$Cl_2-P-P-Cl_2$	10.00	$+n_p, -n_{p'}$	9.40	—	—
P_2Me_4	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	7.84	$+n_p, +n_{p'}, P-P$	8.50	8.00 ^b	8.71 ^b
	$+n_p, -n_{p'}$	9.47	$+n_p, -n_{p'}$	8.58	9.40 ^b (7.88 ^a) (9.54 ^a)	9.40 ^b (8.79 ^a) (— ^a)

^a Lit. 7;

^b Lit. 4;

^c Lit. 5;

^d Lit. 14.

TABELLE III

MINDO/3 und experimentelle Werte der Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel.

Verb.	Struktur element	MINDO/3		Experiment
		trans	gauche	
P ₂ H ₄	PH	1.427/1.427	1.426/1.430	1.451 ^c
	PP	2.114	2.091	2.218 ^c
	HPH	98.7	99.0	91.3 ^c
	HPP	104.7/104.3	106.0/110.0	95.2 ^c
	θ	173	42	81 ^c /74 ^f
P ₂ F ₄	PF	1.788/1.789	1.784/1.786	1.587 ^e
	PP	2.154	2.146	2.281 ^e
	FPF	99.7	103.0	99.1 ^e
	FPP	98.6/98.8	105.9/108.6	95.4 ^e
	θ	174	10	163.7 ^e
PH ₂ PF ₂	PH	1.411	1.410	1.42 ^a
	PF	1.774	1.775	1.587 ^a
	PP	2.104	2.083	2.218 ^a
	HPH	102.7	102.5	93.2 ^a
	FPF	102.7	102.5	98.2 ^a
	HPP	113.4	115.8/116.2	90.3 ^a
	FPP	104.1	107.8/110.0	97.2 ^a
	θ	169	11	trans ^a
P ₂ Cl ₄	PCl	2.060/2.032	2.035/2.037	—
	PP	2.108	2.072	—
	CIPCl	108.7	107.0	—
	CIPP	86.2/113.1	109.4/113.7	—
	θ	134	15	trans ^d
P ₂ Me ₄	PC	1.839/1.841	1.842/1.843	1.853 ^b
	PP	2.227	2.223	2.192 ^b
	CPC	110.4	109.0	99.6 ^b
	CPP	114.6/116.8	114.4/118.1	101.1 ^b
	θ	159	58	164 ^b

^a Lit. 2;^b Lit. 15;^c Lit. 16;^d Lit. 12;^e Lit. 6;^f Lit 17.

interessant zu sehen, daß auch recht flache Minima neben tiefer liegenden als Endpunkte der Berechnungen ausgewiesen werden. Die Rotationsbarriere ergibt sich in allen Fällen als ≤ 5 Kcal/Mol.

Die Zuordnung der ersten beiden gemessenen, vertikalen Ionisationspotentiale erfolgte in allen Fällen, bei denen P₂X₄-Moleküle PE-spektroskopisch untersucht wurden,⁴ mit dem Resultat, daß es sich um die n₊ und n₋ Kombinationen der beiden n_p-Orbitale handelt. Dabei sollte die Aufspaltung von n₊ und n₋ sich mit trans \gg gauche ergeben.¹¹ Auch die MINDO/3-Ergebnisse zeigen eine deutlich größere Aufspaltung der beiden ersten Ionisationspotentiale für das trans- gegenüber dem gauche-Konformeren; die Zuordnung zeigt aber auch deutliche Anteile von Bindung-

selektronen der P-P und auch P-Halogen Bindungen an.

Die Werte für den % s-Gehalt der PP-Bindungen in Abhängigkeit von θ sind für die Bestimmung der NMR Kopplungskonstanten ¹J(PP) von Interesse. NMR-Untersuchungen an Tetraalkyldiphosphinen führten zu dem Schluß, daß ¹J(PP) stark von der Hybridisierung der PP-Bindung abhängt.¹⁹⁻²¹ Andererseits hatten Albrand *et al.*¹⁸ festgestellt, daß die Berechnung von ¹J(PP) in Abhängigkeit von θ sehr unterschiedliche Werte ergibt im Falle von P₂H₄ (+10.92 bei $\theta = 180^\circ$, -283.03 bei $\theta = 0^\circ$). Getrennte Berechnungen der drei Wechselwirkungsterme für die Kopplungskonstante (Fermi-Kontakt, Dipol-Dipol und Orbital-Dipol Wechselwirkung) ergaben, daß praktisch ausschließlich

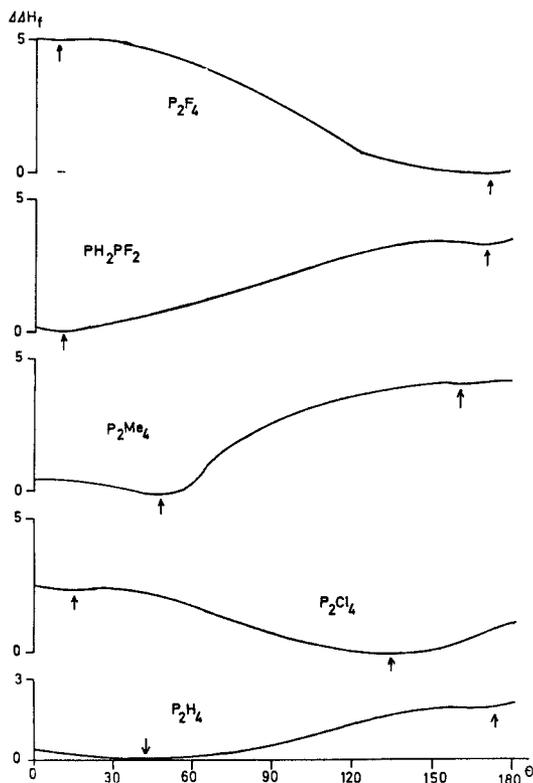


ABBILDUNG 1. Änderung der Bildungsenthalpie $\Delta\Delta H_f$ (Kcal/Mol) in Abhängigkeit von θ .

der Fermikontakt für diese Wechselwirkung verantwortlich ist. Sie kamen zu dem Schluß, daß $^1J(PP)$ auch ohne Veränderung der Hybridisierung in der PP-Bindung stark von θ abhängt. Dies wird durch die Werte in Tabelle 1 bestätigt. Die Hybridisierung der PP-Bindung ist nur wenig unterschiedlich für die beiden Konformeren (dies gilt auch für die Hybridisierung in den n_p -Orbitalen, deren Werte hier nicht angegeben sind). Andererseits zeigt sich, daß die Werte für die Ladungsverteilung an den beiden P-Atomen bei P_2F_4 und P_2Cl_4 recht unterschiedliche Werte zeigt für die jeweiligen Konformeren. Damit ist es fragwürdig, ob die Dipol-Dipol- und Dipol-Orbital-Anteile an der Kopplungskonstanten auch bei diesen beiden Verbindungen vernachlässigt werden können.

Die Strukturdaten in Tabelle III zeigen im allgemeinen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Wegen der Abweichung von den exakten cis bzw. trans Geometrien treten z.T. unterschiedliche Werte für die beiden am gleichen P-Atom befindlichen

Substituenten auf; sie wurden nicht aufgeführt, wenn sie außerhalb der angegebenen Größenordnung lagen.

Die Verbindungen sollen nun im einzelnen besprochen werden.

P_2H_4

Die MINDO/3-Werte für P_2H_4 sind teilweise bereits veröffentlicht worden.¹ P_2H_4 wurde experimentell als einziges Molekül der Klasse P_2X_4 mit einer gauche-Konformation als stabilstes Isomeres ermittelt.⁴ Dieses Ergebnis wird auch von MINDO/3 für P_2H_4 wiedergegeben. Tabelle 1 zeigt aber auch eine geringe Energiedifferenz der gauche- und trans-Isomeren und läßt damit bei höheren Temperaturen ein Gemisch der beiden Konformeren erwarten. Tatsächlich führte eine Analyse der photoelektronen(PE) - spektroskopischen Untersuchungen von P_2H_4 dazu, den Anteil an trans-Konformeren auf ca. 10% zu bestimmen, und sowohl für das gauche—als auch das trans-Konformere Werte für die aufgespaltenen n_+ und n_- Kombinationen der lone-pair-(n_p)-Ionisationspotentiale anzugeben⁴ (Tabelle 2). Dabei stimmen die MINDO/3-Ergebnisse mit den experimentellen Daten darin überein, daß für beide Aufspaltungen gilt:¹¹ trans \gg gauche; die Zuordnung der berechneten IPs zu einzelnen Orbitalen weist aber eine umgekehrte Sequenz für die beiden Isomeren auf. Während das erste IP des trans-Isomeren dominierend von der n_+ Kombination und dem PP-Bindungsorbital bestimmt wird, das zweite IP von der n_- Kombination der n_p -Orbitale, ist diese Reihenfolge genau umgekehrt beim gauche-Isomeren.

P_2F_4

Im Gegensatz zu P_2H_4 ergaben Strukturuntersuchungen, daß P_2F_4 fast ausschließlich in der trans-Form vorliegen sollte.⁶ Auch aus dem PE-Spektrum ließen sich keine Rückschlüsse auf das Vorliegen von gauche-Isomeren ziehen.⁴ Tabelle I und Abbildung 1 zeigen, daß auch MINDO/3 das trans-Konformere als stabiler ausweist und für P_2F_4 die größte Rotationsbarriere von allen berechneten P_2X_4 -Molekülen berechnet. Der Unterschied aber etwa gegenüber P_2Me_4 ist nicht sehr stark und sollte erwarten lassen, daß ein bei höheren Temperaturen aufgenommenes PE-Spektrum IPs des gauche-Konformeren angibt. Diese sollten für die ersten beiden IPs erneut eine

geringere Aufspaltung gegenüber dem trans-Konformeren aufweisen und hauptsächlich aus den n_+ (1.IP, neben P-P) und n_- (2.IP) Kombinationen der n_p -Orbitale bestehen. Bei dem trans-Konformeren sollten diese beiden IPs nach MINDO/3 als erstes und drittes IP (bei 10.92 eV) erscheinen; dazwischen liegt ein IP, daß über sämtliche 5 Bindungen des Moleküls delokalisiert ist.

Die Ladungsverteilung an den beiden P-Atomen ist für die beiden Konformeren ebenfalls recht unterschiedlich. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung sollte demnach für das trans-Konformere deutlich größer sein als für das gauche-Konformere und daher als Anteil an der Kopplungskonstanten nicht, wie in Fall von P_2H_4 , zu vernachlässigen sein.

MINDO/3 berechnet neben den aufgeführten Rotationsisomeren ein weiteres, bei dem 2 Fluoratom eine Art Dreizentrenbindung mit fast gleichen Abstände zu beiden P-Atomen aufweisen. Dieses Isomere sollte mit einer Bildungsenthalpie von -248.6 Kcal/Mol wesentlich stabiler als das trans-Isomere sein.

P_2Me_4

Nach MINDO/3 liegt das stabilere Konformere in einer relativ stark verdrehten trans-Form vor, etwa 4 Kcal/Mol stabiler als das gauche-Konformere. Experimentell wird ein Gemisch beider Isomeren beobachtet, wobei auf Grund der PE-Daten das trans-Isomere mit 84% gegenüber nur 16% des gauche-Isomeren überwiegt.⁴ Die Aufspaltung der Signale im¹³C-NMR Spektrum von Tetraalkyldiphosphinen bei tiefen Temperaturen hatte dazugeführt, das gauche-Isomere als stabiler gegenüber dem trans-Isomeren anzusehen, da nur bei ersterem je 2 unterschiedliche Substituenten vorhanden seien.¹⁹⁻²¹ Bei diesen Untersuchungen war jedoch das trans-Isomere nur mit exakt $\theta = 180^\circ$ betrachtet worden. Mikrowellenmessungen,¹⁵ die ebenso wie die PE-Daten das trans-Konformere als stabiler auswiesen, zeigten jedoch ebenso wie unsere MINDO/3-Ergebnisse, daß die Geometrie des trans-Isomeren deutliche Abweichungen von $\theta = 180^\circ$ aufweist. Dies erklärt plausibel, warum trotz größerer Stabilität des trans-Isomeren bei tiefen Temperaturen unterschiedliche Signale im¹³C-NMR Spektrum gefunden werden.

Das PE-Spektrum weist nach Cowley⁷ ein einziges, nicht aufgespaltenes n_p -IP für das gauche-Konformere auf bei 8.79 eV, während das trans-

Konformere ein Aufspaltungsmuster bei 7.88 bzw. 9.54 eV zeigt. Elbel *et al.*⁴ sehen den dritten Peak als Entartung der n_+ Kombinationen der gauche- und trans-Isomeren an. Danach weist auch das gauche-Konformere eine Aufspaltung der n_p -IPs auf mit Werten von 8.71 (n_-) und 9.40 (n_+) eV, während für das trans-Konformere Werte von 8.00 (n_-) und 9.40 (n_+) eV angegeben sind.

Die MINDO/3-Ergebnisse zeigen Aufspaltungsmuster mit einer Zuordnung von n_+ , P-P für das 1.IP und n_- für das 2. IP, was sowohl für das gauche- als auch das trans-Konformere gilt. Der Split der beiden IPs des gauche-Isomeren ist mit 0.08 eV sehr klein. In Analogie zu den Ergebnissen für P_2H_4 , bei denen MINDO/3 ebenfalls eine sehr kleine Aufspaltung errechnet, stützen unsere Ergebnisse die Beobachtung von Elbel *et al.*⁴ wonach auch das gauche-Isomere eine n_p -Aufspaltung zeigt.

PH_2PF_2

Formal liegt PH_2PF_2 zwischen P_2H_4 und P_2F_4 . Experimentell wurde das trans-Konformere als stabilstes Isomeres ermittelt.² MINDO/3 weist im Gegensatz dazu das gauche-Konformere als stabiler aus (Abb. 1 und Tabelle I). Dabei sollte aber die Rotationsbarriere klein genug sein, um im PE-Spektrum die IPs beider Isomere zu finden. PE-Daten liegen für PH_2PF_2 nicht vor. Die Verbindung nimmt insofern eine Sonderstellung unter den berechneten Molekülen ein, als die beiden P-Atome unterschiedlich substituiert sind, und daher für die PE-Spektren keine symmetrische Aufspaltung der n_p -Orbitale in n_+ und n_- Kombinationen zu erwarten sind. Nach MINDO/3 sollte das 1.IP des trans-Konformeren überraschenderweise wie die übrigen Verbindungen durch Kombination von n_+ und P-P Bindungselektronen gebildet sein. Das zweite IP wird hauptsächlich durch das n_p -Orbital am P(H) bestimmt. Die Aufspaltung ist auch hier größer als beim gauche-Isomeren. Dort ist das 1.IP jedoch hauptsächlich durch das n_p -Orbital am P(F)-Atom, neben der PP-Bindung bestimmt; das zweite IP entspricht weitgehend dem des trans-Isomeren.

P_2Cl_4

In Übereinstimmung mit experimentellen Meßergebnissen¹² weist MINDO/3 das trans-Konformere des P_2Cl_4 als stabiler gegenüber dem gauche-Isomeren aus. Das massenspektroskopisch

bestimmte 1. IP stimmt gut mit dem 1. IP der MINDO/3-Berechnung überein (Tabelle I). PE-spektroskopische Daten liegen für P_2Cl_4 nicht vor. Nach MINDO/3 sollte neben der wiederum wesentlich größeren Aufspaltung des trans-Konformeren die schwächere Aufspaltung des gauche-Konformeren zu beobachten sein, da die Rotationsbarriere gering ist. Dabei entspricht die Zuordnung der berechneten IPs denen des P_2F_4 Moleküls. Auch hier schiebt sich ein P_2Cl_4 Bindungsorbital als 2. IP zwischen das 1. IP (n_+ , P-P) und das dritte IP bei 10.38 eV (n_-). Das gauche-Isomere weist die Zuordnung auf: 1. IP (n_+ , P-P) und 2. IP (n_-).

Auch beim P_2Cl_4 ist die Ladungsverteilung der beiden Konformeren recht unterschiedlich und sollte danach einen Einfluß auf die Kopplungskonstante $^1J(PP)$ in Abhängigkeit von θ ausüben, der gegenüber P_2H_4 nicht zu vernachlässigen ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach den MINDO/3-Ergebnissen sollte die Rotationsbarriere für alle 5 berechneten Verbindungen der Gruppe $P_2X_4 \leq 5$ Kcal/Mol betragen. P_2F_4 sollte die höchste Rotationsbarriere besitzen. Die ersten beiden Ionisationspotentiale weisen neben den n_+ und n_- Kombinationen der beiden n_p -Orbitale in allen Fällen einen deutlichen Anteil des P-P Bindungsorbitals auf. Im Fall von P_2F_4 und P_2Cl_4 schiebt sich ein über das gesamte Molekül delokalisierte Bindungsorbital als 2. IP des trans-Konformeren ein. Die MINDO/3-Ergebnisse stimmen in weiten Teilen mit den experimentellen Werten überein und geben Hinweise für noch ausstehende Untersuchungen.

DANKSAGUNG

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität, sowie dem Fond der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung. Dem Referenten des Manuskriptes sei ebenfalls an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen gedankt.

LITERATUR

1. MINDO/3-Berechnungen von phosphororganischen Verbindungen. II. Ionisationspotentiale und Strukturdaten einfacher Phosphine. H. Goetz, G. Frenking und F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 309 (1978).
2. R. L. Kuczkowski, H. W. Schiller, und R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **10**, 2505 (1971).
3. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, und M. C. Padolina, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2648 (1974).
4. S. Elbel, H. tomDieck, G. Becker, und W. Ensslin, *Inorg. Chem.*, **15**, 1235 (1976).
5. A. A. Sandoval, H. C. Moser, und R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **67**, 124 (1963).
6. H. L. Hodges, L. S. Su, und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **14**, 599 (1975).
7. A. H. Cowley, *Phosphorus and Sulfur*, **2**, 283 (1976).
8. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, und D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
9. W. C. Davidson, **10**, 406 (1968); R. Fletcher, *Comput. J.*, **8**, 33 (1965); R. Fletcher, M. J. D. Powell, **6**, 163 (1963).
10. G. Frenking, H. Goetz, und F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, vorb. zur Veröff.
11. J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965).
12. S. G. Frankiss und F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1235 (1965).
13. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, und R. H. Schumm, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Techn. note No. 270-3 (1968).
14. S. Craddock und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 940 (1972).
15. A. McAdam, B. Beagley, und T. G. Hewitt, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 2732 (1970).
16. B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, und G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.*, **11**, 371 (1972).
17. J. R. Darig, C. A. Carreira, und J. D. Odon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2688 (1974).
18. J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire, und J. B. Robert, *Chem. Phys. Letters*, **38**, 521 (1976).
19. S. Aime, R. K. Harris, und E. M. McVicker, *J. C. S. Chem. Comm.* 426 (1974).
20. H. Christina, E. McFarlane, und W. McFarlane, *J. C. S. Chem. Comm.* 582 (1975).
21. R. K. Harris und E. M. McVicker, *J. C. S. Chem. Comm.* 886 (1975).
22. C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
23. G. Frenking, H. Goetz, und F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, vorb. z. Veröff.