

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. IV.¹

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

^a Fachgebiet Theoretische Organische Chemie, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin 12

To cite this Article Frenking, G. , Marschner, F. and Goetz, H.(1980) 'MINDO/3-BERECHNUNGEN VON PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN. IV.¹', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 3, 337 — 341

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078212

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078212>

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. IV.¹

Parametrisierung und Berechnung von Verbindungen mit P—O, P—F, und P—Cl Bindungen

G. FRENKING, F. MARSCHNER und H. GOETZ

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

(Received May 30, 1979 in final form November 27, 1979)

Es wird über die Bestimmung der Parameter α_{XY} für die Kernabstoßung und B_{XY} für das Resonanzintegral der Bindungen P—O, P—F, und P—Cl im MINDO/3-Verfahren berichtet. Die berechneten Werte für die Bildungsenthalpien, Ionisationspotentiale und Geometrien werden mit experimentellen Daten verglichen.

The parameters α_{XY} and B_{XY} for the core repulsion and the resonance integrals in MINDO/3 are reported for the P—O, P—F, and P—Cl bondings. The heat of formation, ionization potentials and geometries are compared to experimental data.

1 EINLEITUNG

Die Berechnungsmöglichkeiten von Phosphorverbindungen nach dem MINDO/3-Verfahren² waren bislang u.a. insofern eingeschränkt, als nur Moleküle mit den Elementen P, H und C berechnet werden konnten.³⁻⁵ Um diesen begrenzten Bereich zu erweitern wurde eine Parametrisierung der P—O, P—F, und P—Cl Bindungen unternommen. Dies bedeutet die Bestimmung von α_{XY} und B_{XY} in den Ausdrücken für die Kernabstoßung und das Resonanzintegral. Da in MINDO/3 keine d-AOs enthalten sind, beschränken sich die Berechnungen auf Phosphor(III)-Verbindungen.

2 ERGEBNISSE

Die Bestimmung der Zahlenwerte für α_{XY} und B_{XY} erfolgte durch Minimierung der Fehlerquadrate in den Abweichungen der errechneten Bildungsenthalpien gegenüber experimentellen Standardwerten. In Tabelle I sind die ermittelten Werte für α_{XY} und B_{XY} der drei parameterisierten Bindungen aufgeführt. In Tabelle II sind die Bildungsenthalpien der berechneten Moleküle im Vergleich zu den experimentellen Daten angegeben. In den Tabellen III und IV sind die experimentellen und berechneten Ergebnisse der

vertikalen Ionisationspotentiale (IP), Dipolmomente und Geometrien angegeben. Dabei wird unter berechnetem, vertikalem Ionisationspotential nach Koopmans Theorem⁶ der negative Eigenwert des höchsten, besetzten Orbitals (HOMO) verstanden.

2.1 P—O Verbindungen

Als experimentelle Referenzverbindungen wurden zunächst nur Triisopropylphosphit $P(OiPr)_3$, Triethylphosphit $P(OEt)_3$, sowie Trimethylphosphit $P(OMe)_3$ herangezogen. Die dabei bestimmten Parameter ergaben auch bei den Berechnungen der anorganischen Verbindungen PO , P_4O_6 und $P(OH)_3$ derart gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für ΔH_f , daß eine weitere Korrektur unnötig wurde. Dies ist einigermaßen überraschend, da etwa die Phosphoroxide eine völlig andere Bindungsstruktur aufweisen.

TABELLE I

Werte für α_{XY} und B_{XY}

| | α_{XY} | B_{XY} |
|------|---------------|----------|
| P—O | 1.6625 | 0.4700 |
| P—F | 1.7500 | 0.3000 |
| P—Cl | 1.5400 | 0.2800 |

TABELLE II
Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien [kcal/Mol]

| | MINDO/3 | Exper. |
|---|---------|--|
| PO | -24.1 | -1.46 ^a |
| P ₄ O ₆ | -511.1 | -529.2 ^a |
| P(OH) ₃ | -202.9 | -207.1 ^b |
| P(OMe) ₃ | -166.7 | -168.3 \pm 1.5 ^c |
| P(OEt) ₃ | -196.2 | -196.4 \pm 1.5 ^c |
| P(OiPr) ₃ | -199.6 | -223.3 \pm 2.2 ^c |
| PF ₃ | -224.3 | -225.0 \pm 1 ^d |
| PF ₂ | -128.2 | -117.8 \pm 2 ^d |
| PF | -8.6 | -9.2 \pm 4.6 ^d |
| PF ₃ ⁺ | -19.4 | 48 ^e |
| PF ₂ ⁺ | 52.8 | \leq 117 ^e |
| PF ⁺ | 160.3 | \leq 252 ^e |
| P ₂ F ₄ | -284.6 | — |
| PCl ₃ | -74.5 | -73.2 ^f |
| P ₂ Cl ₄ | -93.0 | -106 ^f |
| EtPCl ₂ | -47.2 | -60 ^f |
| MePCl ₂ | -53.9 | — |
| Me ₂ PCl | -38.2 | — |
| CH ₂ ClPCl ₂ | -68.6 | — |
| CCl ₃ PCl ₂ | -82.7 | — |
| PCl ₂ | -33.1 | -25 ^f |
| PCl | 38.1 | 25 ^f |
| PCl ₂ ⁺ | 160.4 | 182 ^f |
| PCl ₃ ⁺ | 211.6 | 257 ^f |
| PCl ₃ ⁺ | 138.7 | 175 ^f |
| P ₂ Cl ₂ ⁺ | 156.3 | 157 ^f (215, ^f 245 ^f) |
| P ₂ Cl ₃ ⁺ | 126.7 | 135 ^f |
| P ₂ Cl ₄ ⁺ | 103.4 | 110 ^f |

^a Lit. 11.^b Lit. 12.^c Lit. 13.^d Lit. 14.^e Lit. 15.^f Lit. 16.

^g Der Wert wurde Lit. 16 entnommen mit einer extrapolierten Verdampfungswärme von ca. 11 kcal/Mol.

Sowohl das erste als auch das zweite Ionisationspotential zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; ebenso können die errechneten Geometrien als zufriedenstellend bezeichnet werden. Wie bereits früher festgestellt wurde,⁵ versagt MINDO/3 bei der Berechnung der Dipolmomente.

2.2. P—F Verbindungen

Im Verlauf unserer Untersuchungen stellte es sich heraus daß es unmöglich ist, Parameter zu finden mit denen gleichzeitig befriedigende Ergebnisse für neutrale wie auch ionische P—F Verbindungen erzielt werden können. Wir entschieden uns für

eine Parametrisierung mit den ΔH_f -Werten der neutralen Verbindungen als Standard. Zum einen scheint uns hier der Anwendungsbereich größer; zum anderen unterliegen die experimentellen Werte bei den ionischen Verbindungen einer größeren Fehlergrenze.

Tabelle II zeigt die gute Übereinstimmung in den ΔH_f -Werten der neutralen Verbindungen, während die Daten für die Kationen zwar in der Sequenz übereinstimmen, in den Absolutwerten jedoch sehr große Abweichungen zeigen.

Aus den Tabellen III und IV ist zu erkennen, daß der "MINDO/3-Perfluoreffekt," der bei den perfluorierten Kohlenstoffverbindungen sich in zu niedrigen Ionisationspotentialen äußert,⁶ auch bei den Phosphorverbindungen auftritt. Die Bindungslängen sind zu groß angegeben, während die Ionisationspotentiale viel zu niedrig liegen. Die Bestimmung der Bindungswinkel und Konformationen scheint jedoch viel genauer. Konformationsuntersuchungen mit MINDO/3 an P₂F₄ zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.¹

2.3 P—Cl Verbindungen

Tabelle II zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten Bildungsenthalpien mit den experimentellen Werten. Insbesondere die Trendaussagen ergeben eine korrekte Wiedergabe der gemessenen Reihenfolge. Dies gilt auch für die Ionisationspotentiale, deren Absolutwerte in allen Fällen um 0.2–1 eV unter den experimentellen Werten liegen.

Auch die Ergebnisse für die Geometrien sind gut. P₂Cl₄ wird im Gegensatz zu P₂H₄ in einer vertwisteten trans-Konformation berechnet, was mit den experimentellen Werten übereinstimmt.¹

3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

MINDO/3-Berechnungen mit den aufgeführten Parametern α_{XY} und B_{XY} geben gute Ergebnisse für die Bildungsenthalpien von P—O, P—Cl und neutralen P—F Verbindungen. Die berechneten Ergebnisse der Ionisationspotentiale von P—O und P—Cl Verbindungen können als Stütze bei der Bestimmung und Interpretation von vertikalen Ionisationspotentialen dienen. Die berechneten Geometriewerte sind, mit Ausnahme der P—F Bindungslängen, gut.

TABELLE III
Berechnete und experimentelle Ionisationspotentiale (eV) und
Dipolmomente (D)

| | Ionisationspotential ⁱ | | Dipolmoment | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--|-------------|-------------------|
| | MINDO/3 | Exper. | MINDO/3 | Exper. |
| P ₄ O ₆ | 7.15 (3) 9.83 (2) | — | 0.0 | — |
| P(OH) ₃ | 9.47 (1) 11.30 (2) | — | 2.54 | — |
| P(OMe) ₃ | 9.12 (1) 10.49 (3) | 9.0 (1) ^a 10.6 (2) 11.1 (4) | 0.73 | 1.83 ^h |
| P(OEt) ₃ | 8.80 (1) 10.2–10.3 (3) | 8.8 ^b 10.1 10.6 | 0.59 | 1.96 ^h |
| P(OiPr) ₃ | 8.59 (1) 10.0–10.1 (3) | — | 0.46 | 1.98 ^h |
| PF ₃ | 9.39 (1) | 12.30 ^e | 2.06 | 1.03 ^h |
| PF | 7.43 (1) | 11.4 ^c | 0.22 | — |
| P ₂ F ₄ | 8.38 (1) 9.70 (1) | 9.64 12.45 | 0.01 | — |
| PCl ₃ | 9.68 (1) 11.06 (2) | 10.5 ^e 11.7 | 1.59 | 0.80 ^h |
| P ₂ Cl ₄ | 9.12 (1) 10.0 (1) | 9.36 ^b | 0.19 | — |
| MePCl ₂ | 9.24 (1) 10.7 (1) | 9.85 ^f 11.60 | 3.08 | — |
| Me ₂ PCl | 8.82 (1) 11.0 (1) | 9.20 ^f 10.95 | 2.71 | — |
| CH ₂ ClPCl ₂ | 9.57 (1) 10.8 (1) | 10.3 ^g 11.8 | 2.29 | — |
| (CH ₂ Cl) ₂ PCl | 9.23 (1) 10.9–11.3 (3) | 10.0 ^g 11.1 | 0.61 | — |
| CCl ₃ PCl ₂ | 9.98 (1) 11.0–11.5 (5) | 10.25 ^f 11.60 | 0.26 | — |

^a Lit. 17.^b Lit. 16.^c Lit. 15.^d Lit. 18.^e Lit. 19.^f Lit. 20.^g Lit. 21.^h Lit. 22.ⁱ Die Zahl in Klammern gibt die Multiplizität der Band an.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden die Parameter für P, S, Si, und Cl für das MNDO-Verfahren⁷ veröffentlicht.⁸ MNDO besitzt gegenüber MINDO einen höheren Approximationsgrad an die vollen Roothaan-Hall Gleichungen, weshalb die MNDO-Ergebnisse auch pauschal denen von MINDO/3 als überlegen bezeichnet wurden.³ Ob diese Aussage auch für die von uns untersuchte Verbindungsklasse der Phosphor(III)-Moleküle

gilt soll in einer gesonderten Untersuchung festgestellt werden.¹⁰

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität für ihre Unterstützung.

TABELLE IV
Berechnete und experimentelle Molekülgeometrien

| Verbindung | Lit. | Ber. (exper.) Bindungslängen (Å) und Winkel (°) |
|-----------------|--------------|---|
| P_4O_6 | ^a | PO, 1.639 (1.67; 1.65); POP, 119.7 (128.5; 127.5); OPO, 103.9 (99) |
| PO | ^a | PO, 1.420 (1.488) |
| $P(OH)_3$ | — | PO, 1.572; OH, 0.948; OPO, 113.7; POH, 150.4 |
| $P(OMe)_3$ | — | PO, 1.575; OPO, 117.3; POC, 178.6 |
| $P(OEt)_3$ | — | PO, 1.578; OPO, 118.0; POC, 173.5; OCC, 116.9 |
| $P(OiPr)_3$ | — | PO, 1.582; OPO, 118.5; POC, 176.7 |
| PF_3 | ^a | PF, 1.744 (1.52); FPF, 105.4 (104) |
| PF_2 | — | PF, 1.744; FPF, 104.9 |
| PF | — | PF, 1.701 |
| PF_3^+ | ^c | PF, 1.668; FPF, 117.9 (planar = 120) |
| PF_2^+ | — | PF, 1.662; FPF, 109.0 |
| PF^+ | — | PF, 1.630 |
| P_2F_4 | ^d | PF, 1.784, 1.827 (1.58); PP, 2.179 (2.281); FPP, 58.9, 119.5 (95.4); FPF, 101.7 (99.1); θ^* , 155.8 (trans = 180) |
| PCl_3 | ^a | PCl, 2.017 (2.042); CIPCl, 107.9 (100.1) |
| P_2Cl_4 | ^b | PCl, 2.060, 2.032; PP, 2.127; CIPP, 86.2, 113.1; CIPCl, 108.7; θ^* , 134.8 (trans = 180) |
| $EtPCl_2$ | — | PCl, 2.047; PC, 1.881; CIPCl, 102.0; CIPCl, 107.0 |
| $MePCl_2$ | — | PCl, 2.049; PC, 1.832; CIPCl, 102.6; CIPCl, 107.0 |
| Me_2PCl | — | PCl, 2.063; PC, 1.836; CIPCl, 104.3; CPC, 110.4 |
| CH_2ClPCl_2 | — | PCl, 2.050; PC, 1.815; CIPCl, 102.6; CIPCl, 107.5 |
| $(CH_2Cl)_2PCl$ | — | PCl, 2.045; PC, 1.812; CIPCl, 111.1; CPC, 111.0 |
| CCl_3PCl_2 | — | PCl, 2.045; PC, 1.799; CIPCl, 105.6; CIPCl, 104.7 |
| PCl_2 | — | PCl, 1.989; CIPCl, 110.8 |
| PCI | — | PCl, 1.926 |
| PCl_2^+ | — | PCl, 1.918; CIPCl, 114.5 |
| PCl^+ | — | PCl, 1.849 |
| PCl_3^+ | — | PCl, 1.955; CIPCl, 117.7 |
| $P_2Cl_2^+$ | — | PCl, 1.959; PP, 1.854; CIPP, 121.3; CIPPCl, 180.0 = trans |
| $P_2Cl_3^+$ | — | P1Cl1, 1.978; P2Cl2, 1.990; P2Cl3, 1.994; PP, 1.902; Cl1PPCl2, 0.0 = cis; Cl1PPCl3, 180.0 = trans; Cl1PP, 111.2; Cl2PP, 129.9; Cl3PP, 119.0; Cl2PCl3, 111.0 |
| P_2Cl^* | — | PCl, 1.991; PP, 2.138; CIPP, 107.7; CIPCl, 109.0; $\theta = 116.5$ |

^a Lit. 23.^b Lit. 24.^c Lit. 17.^d Lit. 25.* θ = Diederwinkel um die PP-Achse. $\theta = 180$ = trans, $\theta = 0$ = cis

LITERATUR

1. Teil III: MINDO/3-Berechnungen von phosphororganischen Verbindungen. III. Konformationsberechnungen und Ionisationspotentiale von P_2X_4 -Molekülen, G. Frenking, H. Goetz, F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 295 (1979).
2. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
3. G. Frenking, H. Goetz und F. Marschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5295 (1978).
4. M. J. S. Dewar, D. H. Lo und C. A. Ramsden, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1311 (1975).
5. H. Goetz, G. Frenking und F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 309 (1978).
6. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1307 (1975).
7. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
8. M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 3607 (1978).
9. T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1934).
10. G. Frenking, H. Goetz und F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, eingereicht zur Veröffentlichung.
11. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, I. Barin, O. Knacke, Supplement, Springer Verlag Berlin, 1977.

12. S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jaques, M. F. Mole und J. C. McCorbrey, *Quart. Rev.*, **17**, 204 (1963). Die Verdampfungswärme wurde mit 20 kcal/Mol abgeschätzt.
13. J. D. Cox und G. Dilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
14. *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chemical Company, Midland, Mich. 1961.
15. D. F. Torgerson und J. B. Westmore, *Can. J. Chem.*, **53**, 933 (1975).
16. A. A. Sandoval, H. C. Moser und R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **67**, 124 (1963).
17. V. V. Zverev und Yu. T. Kitaev, *Russ. Chem. Rev.*, **46**, 791 (1977).
18. S. Cradock und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 940 (1972).
19. D. Betteridge, M. Thompson, A. D. Baker und N. R. Kemp, *Anal. Chem.*, **44**, 2005 (1972).
20. M. F. Lapper, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1207 (1975).
21. V. V. Zverev, F. I. Vilesov, V. I. Vovna, S. N. Sopatin und Yu. P. Kitaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1051 (1975).
22. A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman, San Francisco, Calif. 1963.
23. *Tables of Interatomic Distances*, The Chemical Society, Spec. Prbl. 11, London, 1958.
24. S. G. Frankiss und F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1235 (1965).
25. H. L. Hodges, L. S. Su und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **14**, 599 (1975).