

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. II. Ionisationspotentiale und Strukturdaten einfacher Phosphine

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

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

To cite this Article Goetz, H. , Frenking, G. and Marschner, F.(1978) 'MINDO/3-BERECHNUNGEN VON PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN. II. Ionisationspotentiale und Strukturdaten einfacher Phosphine', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 309 — 316

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069844

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069844>

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. II. Ionisationspotentiale und Strukturdaten einfacher Phosphine

H. GOETZ, G. FRENKING 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 November 7, 1977)

Es wird über die MINDO/3-Berechnungen der Verbindungen PH, PH₂, PH₃, P₂H₄, CH₃PH₂, (CH₃)₂PH, (CH₃)₃P, C₂H₅PH₂, (C₂H₅)₂PH, (C₂H₅)₃P, HCP, CH₂PH, C₆H₅PH₂, (n-C₃H₇)₃P, und (n-C₄H₉)₃P berichtet. Die PE-spektroskopisch ermittelten Ionisationspotentiale werden mit den niedrigsten besetzten Orbitalen verglichen. Lokalisierte Orbitale wurden nach dem Ruedenberg'schen Lokalisierungsverfahren erhalten. Der Hybridisierungsgrad der P–H Bindungen und des lone-pair Orbitals am Phosphor wird mit physikalischen Eigenschaften wie Kopplungskonstante, chemical shift, Basizität, Schwingungsfrequenz, Ionisationspotential und Geometriedaten korreliert. Die Kopplungskonstante zeigt eine überraschende indirekte Proportionalität mit dem Hybridisierungsgrad für die P–H Bindung; dies unterscheidet sich zur direkten Proportionalität für C–H Bindungen. P₂H₄ wird in Abhängigkeit vom Dihedralwinkel um die P–P Achse berechnet. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zeigt sich eine gauche-Konformation als stabilste; die Rotationsbarriere ist fast identisch mit der von *ab-initio* Rechnungen.

The MINDO/3-results of the compounds PH, PH₂, PH₃, P₂H₄, CH₃PH₂, (CH₃)₂PH, (CH₃)₃P, C₂H₅PH₂, (C₂H₅)₂PH, (C₂H₅)₃P, HCP, CH₂PH, C₆H₅PH₂, (n-C₃H₇)₃P, and (n-C₄H₉)₃P are reported. The lowest occupied orbitals are compared to the Ionization Potentials which are reported from PE-spectroscopy. The hybridization of the P–H bonding and lone-pair is correlated to physical data such as coupling constant, chemical shift, basicity, vibration-frequency, ionization energy, and geometrical data. The coupling constant shows a surprising indirect proportionality to the %s of the P–H bonding; this is opposite to the results for C–H bonding. P₂H₄ is calculated as a function of the dihedral angle around the P–P axis. The most stable conformation is shown to be a gauche-conformation which is in agreement with experiment. The rotation-barrier is nearly identical to the results of *ab-initio* calculations.

1 EINLEITUNG

In der vorausgegangenen Arbeit dieser Serie¹ hatten wir über die Parametrisierung des MINDO/3—Verfahrens für P–C Bindungen berichtet. Mit diesen neuen Parametern α_{XY} und B_{XY} (0.5000 bzw. 0.8700) für die Kernabstoßung bzw. die Resonanzintegrale, die sich von denen in Dewars Originalarbeit unterscheiden, sind die folgenden Berechnungen durchgeführt worden. Fernerhin wurden die mit MINDO/3 erzielten kanonischen MO's nach dem Ruedenberg'schen Lokalisierungskriterium der maximalen intraorbitalen Elektronenabstoßung² in lokalisierte MO's (LMO) überführt, um eine Korrelation zwischen Hybridisierung und physikalischen Eigenschaften der Moleküle zu untersuchen.

2 IONISATIONSPOTENTIALE

Tabelle I stellt die mit MINDO/3 errechneten 1. Ionisationspotentiale den experimentellen Werten aus der PE-Spektroskopie gegenüber. Dabei werden

unter berechneten Ionisationspotentiale die negativen Eigenwerte der niedrigsten besetzten MO's verstanden, die nach Koopmans Theorem²³ mit den Ionisationspotentialen korreliert werden können. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ist zufriedenstellend. Die Ergebnisse sollen im folgenden etwas genauer diskutiert werden.

a) PH, PH₂, PH₃, P₂H₄

Die ersten Ionisationspotentiale der instabilen Moleküle PH und PH₂ entsprechen reinen p_p AO's mit dem Koeffizienten 1.000. Der Wert von PH₂, der wesentlich niedriger liegt als die Werte von PH und PH₃, erscheint vernünftig, da die IP's von Radikalen immer niedriger sind als die IP's von vergleichbaren nichtradikalischen Verbindungen.

Für PH₃ gibt Turner⁴ drei Ionisationsenergien an, die bei 9.9, 13.0 und 21.2 eV liegen. Neuere Arbeiten⁵ zeigen eine einzelne Bande bei 10.60 eV und eine breite Doppelbande bei ca 13.40 eV.

TABELLE I
Erste Ionisationspotentiale (in eV)

	A	B
PH	8.13	—
PH ₂	5.18	—
PH ₃	9.83	10.60(9.90)
P ₂ H ₄	9.16	9.69
M ₁	9.31	9.62
M ₂	8.87	9.08
M ₃	8.52	8.60
E ₁	9.32	—
E ₂	8.92	—
E ₃	8.49	8.28
n-Bu ₃	8.43	8.00(8.17)
n-Pr ₃	8.47	8.22
HCP	10.75	10.73
CH ₃ PH	9.53	—
PhPH ₂	8.40	8.47(8.7)

A: Mit MINDO/3 berechnete Werte.

B: Experimentelle Werte.

Erstere entspricht dem n_p -Elektron das nach MINDO/3 bei 9.83 eV liegt, wobei es zu 87.1% am Phosphor lokalisiert ist mit 70.0% p_p Anteil. Dies stimmt gut mit *ab-initio* Rechnungen überein,⁶ die 88% Phosphorlokalisierung bzw. 73% p_p Anteil ergeben. Die Doppelbande wird von MINDO/3 mit zwei nahezu entarteten Orbitalen bei 13.32 bzw. 13.34 eV sehr gut wiedergegeben. Es handelt sich um P—H Bindungsorbitale die zu 49% am Phosphor lokalisiert sind, ohne jeden s_p Anteil. Die in Turners Werten aufgeführte dritte Bande bei 21.2 eV ist bei MINDO/3 als 4. Orbital bei 22.16 eV angesiedelt. Es handelt sich um ein Orbital mit C_{3v} -Symmetrie mit 66.6% s_p Anteil ohne jegliche p_p Beteiligung und gleichmäßigen Anteilen der drei s_H AO's.

Das gemessene PE-Spektrum von P₂H₄⁹ zeigt zwei IP's, die den gauche Kombinationen n_- und n_+ der beiden n_p Orbitale zugeordnet werden. Ihre Werte liegen bei 9.69 und 10.38 eV. Die zum Vergleich herangezogenen Rechnungen zeigen, daß dieser Split nur von den *ab-initio* Rechnungen wiedergegeben wird, während die dabei benutzten semiempirischen Verfahren lediglich zwei entartete n_p -Orbitale zeigen.⁹ Im Gegensatz dazu wird diese Aufspaltung ebenfalls von MINDO/3 reproduziert, wenngleich die Energielagen von 9.16 und 9.23 eV noch zu eng beieinander liegen. Das erste IP ist zu 79.9% an den beiden P-Atomen lokalisiert mit einem Anteil von 19.9% s_p . Das zweite IP ist sogar mit 98.0% praktisch völlig am Phosphor lokalisiert mit nur 7.2% s_p . Es folgen zwei Orbitale mit H—P—P—H bzw. H'—P—P—H' Verteilung bei 12.09 und 13.14 eV. Experimentell zeigt sich ein schlecht

aufgelöster Doppelpeak bei 12.18 und *ca.* 12.80 eV der dem σ - P—P bzw. π - P—H IP zugeschrieben wird. Fernerhin zeigt sich ein π/σ P—H IP bei 13.87 eV, das von MINDO/3 bei 14.10 eV als H₂—P—P—H₂ Orbital erscheint.

b) Methylphosphine

Die experimentellen IP's von CH₃PH₂ (M₁), (CH₃)₂PH (M₂), und (CH₃)₃P (M₃) zeigen große Ähnlichkeiten in den Bandenkonturen:⁷ Deutlich aufgelöste Banden für n_p , dann für die C—P Bindung und schließlich eine breite Bande für die C—H Bindungen, wobei sich die Peaklage systematisch zu niedrigeren Werten verschiebt mit höherem Substitutionsgrad. Für M₁ liegen diese Werte bei 9.6 eV für n_p , 12.4 eV für C—P, und beginnend bei 13.7 eV für die C—H Bindungen. M₂: 9.08 eV für n_p , 11.87 eV für C—P, und ab 13.65 eV für C—H. M₃: 8.6 eV für n_p , 11.3 eV für C—P, 13.5 eV für C—H. MINDO/3 zeigt das n_p Orbital für M₁ bei 9.31 eV zu 76% am Phosphor lokalisiert mit 63.7% p_p , die nächsten 2 Orbitale bei 11.89 und 12.53 eV sind über P—C—H delokalisiert, ab 13.94 eV liegen einige stark delokalisierte MO's. Das Bild bei M₂ ist ähnlich: n_p liegt bei 8.87 eV mit 71.1% am P und 63% p_p , dann 2 Orbitale bei 11.75 und 12.04 eV mit P—C—H Verteilung, danach eine Serie von delokalisierten MO's ab 13.72 eV. Die Werte für M₃ sind wie folgt: 8.52 eV für das n_p Orbital mit 68.4% am Phosphor und 63.7% p_p . Danach 2 fast entartete Orbitale bei 11.76 und 11.77 eV mit hauptsächlich P—C Verteilung. Eine Serie von stark delokalisierten MO's folgt ab 12.87 eV.

c) Ethylphosphine

Von den drei Ethylphosphinen C₂H₅PH₂ (E₁), (C₂H₅)₂PH (E₂), und (C₂H₅)₃P (E₃) ist lediglich das 1. IP von E₃ mit 8.28 eV gemessen worden.^{7b} Mit MINDO/3 ergibt sich hier ein Wert von 8.49 eV für ein n_p -Orbital das zu 67.2% am Phosphor mit 62.3% p_p lokalisiert ist. Ansonsten deutet MINDO/3 auf ein Bild der Ethylphosphin IP's hin das dem der Methylphosphine qualitativ ähnlich ist, wobei die Bandenlagen zu niedrigeren Werten verschoben sind. E₁ hat danach ein n_p IP von 9.32 eV mit 51.6% am P und 49.8% p_p . Darauf folgen 2 Orbitale mit P—C—H Verteilung die bei 11.23 und 11.76 eV liegen. Die Serie der C—H IP's beginnt bei 12.13 eV. E₂ zeigt einen n_p -Wert von 8.92 eV mit 69.2% am P und 60.6% p_p . Die beiden P—C—H Orbitale liegen bei 11.07 und 11.13 eV, die Serie der

C—H Orbitale beginnt bei 11.65 eV. E_3 schließlich zeigt nach dem erwähnten n_p Orbital 2 weitere Orbitale mit P—C—H Verteilung bei 10.88 eV und 10.94 eV, die Serie der C—H Orbitale beginnt bei 11.70 eV.

*d) Tri-*n*-Butylphosphin (*n*-Bu₃) und Tri-*n*-Propylphosphin (*n*-Pr₃)*

n-Bu₃ wurde experimentell gemessen und zeigt im PE-Spektrum bei 8.00 eV ein n_p -IP und bei 10.02 eV ein P—C IP.⁸ Eigene Messungen von uns ergaben für *n*-Bu₃ Werte von 8.17 eV für das n_p -IP, 10.25 eV für das P—C IP, und ab 11.55 eV mehrere Banden für die C—H IP's. Das PE-Spektrum von *n*-Pr₃, das bisher noch nicht veröffentlicht worden ist, ergab Werte, die sich in das Bild der Alkylphosphine einreihen: 8.22 eV für das n_p -IP, 10.27 eV für das C—P IP, und 11.77 eV markiert den Beginn der C—H IP's.

MINDO/3 zeigt für *n*-Bu₃ ein n_p -Orbital bei 8.43 eV mit 65.8% Phosphorlokalisierung und 61.7% p_p -Anteil. Danach folgen zwei MO's mit hauptsächlichlicher P—C—H Verteilung bei 10.47 und 10.72 eV. Die Serie der C—H IP's beginnt bei 10.91 eV. Die MINDO/3 Werte für *n*-Pr₃ fügen sich in dieses Bild ein: 8.47 eV für das n_p -IP mit 65.6% Phosphorlokalisierung und 61.0% p_p . Danach folgen zwei Orbitale bei 10.65 und 10.82 eV mit vorwiegender P—C—H Lokalisierung. Die Serie der C—H IP's beginnt bei 11.21 eV.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß MINDO/3 das Bild der Ionisationspotentiale bei den Alkylphosphinen semiquantitativ richtig wiedergibt. Die Tendenz, daß die Ionisationspotentiale mit höherem Substitutionsgrad wie auch mit Kettenverlängerung der Alkylsubstituenten absteigen, ist richtig wiedergegeben. Auch das qualitativ ähnliche Bild der PE-Spektren aller erwähnten Alkylphosphine, also drei Banden in der Reihenfolge n_p , C—P, C—H, ist angedeutet. Die noch nicht gemessenen PE-Spektren von E_1 und E_2 lassen sich auf Grund der MINDO/3 Ergebnisse abschätzen.

e) HCP, CH₂PH

Das gemessene IP von HCP zeigt zwei Peaks bei 10.79 und 12.86 eV, wobei das erste als π_{C-P} und das zweite als n_p IP zugeordnet wurde.¹⁰ Zwar gibt MINDO/3 mit 10.75 eV ein erstes IP an, das sehr gut mit dem Wert des ersten experimentellen IP übereinstimmt, jedoch weist es dies als n_p IP aus mit 68.7% Phosphorlokalisierung und 42.8% p_p . Erst

danach folgen zwei entartete Orbitale bei 11.20 eV, die reinen C—P π -Bindungen entsprechen. Ähnlich ist der Fall bei CH₂PH, das allerdings experimentell noch nicht bestimmt wurde. Hier zeigt MINDO/3 ein erstes n_p -IP bei 9.53 eV mit 67.9% Phosphorlokalisierung und 52.5% p_p an. Ein reines C—P π -Bindungsorbital folgt bei 10.69 eV. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der Reihe HCP, CH₂PH, CH₃PH₂, sinkende IP's für das n_p von MINDO/3 angegeben werden; dies stimmt zwar mit dem Experiment überein, jedoch ist die Sequenzfolge von C—P und n_p IP bei MINDO/3 umgekehrt als es auf Grund der experimentellen Befunde in der Literatur¹⁰ erscheint.

f) Phenylphosphin

Die experimentell berichteten PE-Spektren zeigen teilweise recht unterschiedliche Ergebnisse. Während Debies *et al.*¹¹ ein erstes IP bei 8.47 eV angeben, das nächste dann bei 11.22 eV, gibt Bock^{5c} IP's an bei 8.7, 9.2, und 10 eV. MINDO/3 zeigt ein erstes IP bei 8.40 eV das zu 30% am Phosphor, ansonsten als π -Bindung über den Phenylring verteilt ist. Bei 9.12 eV liegt das nächste Orbital als reine C—C π -Bindung ohne jeglichen Phosphoranteil vor. Bei 9.77 eV findet sich das dritte IP, das qualitativ dem ersten sehr ähnlich ist mit ebenfalls ca. 30% P-Anteil. Das vielleicht überraschendste Ergebnis ist dabei, daß MINDO/3 kein reines n_p Orbital liefert.

3 HYBRIDISIERUNG

Die MO-Koeffizienten der LMO's gestatten es, den Hybridisierungsgrad jeder Bindung bzw. lone-pairs am jeweiligen Atom zu berechnen. Tabelle II gibt den %*s*-Gehalt in den P—H und lone-pair LMO's am Phosphoratom an. Die Korrelation von Hybridisierung mit physikalischen Eigenschaften wie Bindungslänge, Bindungswinkel, Schwingungsfrequenz, Basizität, Ionisationspotential etc. welche weitgehend von einzelnen Bindungen bzw. Elektronenpaaren im Molekül bestimmt werden, ist in vielen Fällen erfolgreich versucht worden.¹²

In Abbildung 1 sind die experimentellen n_p Ionisationspotentiale gegen die n_p -%s aufgetragen. Es läßt sich erwarten, daß mit steigendem Anteil an energetisch tiefer liegendem *s*-AO das Ionisationspotential größer wird. Dies ist in Abbildung 1 weitgehend bestätigt. Der Wert für Phenylphosphin ist nicht aufgetragen, da nach MINDO/3 kein eindeutiges n_p IP ausgewiesen wird.

TABELLE II

Hybridisierung am Phosphor in P—H Bindungen und lone-pair; pK_a -Werte und Schwingungsfrequenzen der P—H Streck-schwingungen

	% s_p (P—H)	% s_p (n_p)	pK_a	P—H (cm^{-1})
PH_3	19.7	53.4	-14.0^a	2328 ^c
P_2H_4	19.0; 20.0	53.5	—	2312 ^c
M_1	19.1	48.7	1.0 ^b	2311 ^c
M_2	18.7	42.4	3.91 ^b	2290 ^c
M_3	—	34.6	8.65 ^b	—
E_1	19.3	49.8	—	—
E_2	18.7	45.6	—	—
E_3	—	37.1	8.69 ^b	—
HCP	—	66.7	—	—
CH_3PH	21.7	55.4	—	—
PhPH_2	19.6	50.4	—	2280 ^c

^a Lit. 19.

^b Lit. 20.

^c Lit. 21.

Eine weitere Eigenschaft die mit dem lone pair korreliert werden kann ist die Basizität. Ein steigender s -Anteil im lone-pair sollte die Lewis-Basen-Aktivität verringern. Die Werte in Tabelle II bestätigen diese Annahme. Danach sollte die Basizität von HCP sehr gering sein im Vergleich zu den anderen aufgeführten Verbindungen, während die von Phenylphosphin etwa in der Größenordnung von Methylphosphin liegen sollte.

Mit guten Ergebnissen ist die Korrelation von Bindungslänge und Schwingungsfrequenz von C—H Bindungen mit dem % s -Gehalt versucht worden.¹² Tabelle II zeigt, daß die Annahme, daß mit steigendem Anteil von % s die Schwingungsfrequenz ebenfalls ansteigt, mit Ausnahme von Phenylphosphin, auch für die vorliegenden Moleküle gilt. Eventuell ist das π -Elektronengerüst des Phenylrings wie auch bei der Zuordnung der IP's zur lone-pair Hybridisierung für diese Unregelmäßigkeit verantwortlich. Auf eine

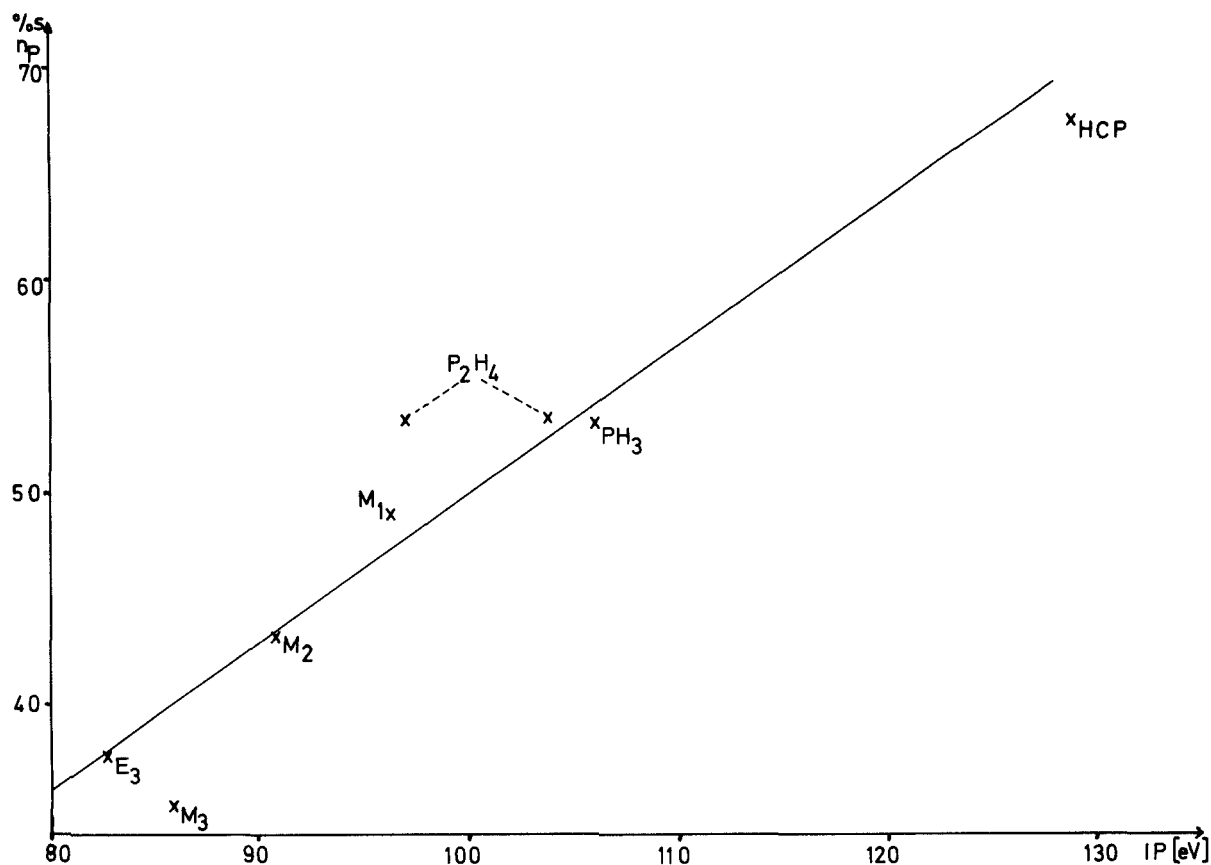


ABBILDUNG 1 Korrelation der experimentellen lone-pair Ionisationspotentiale mit der errechneten lone-pair Hybridisierung % s_p (n_p).

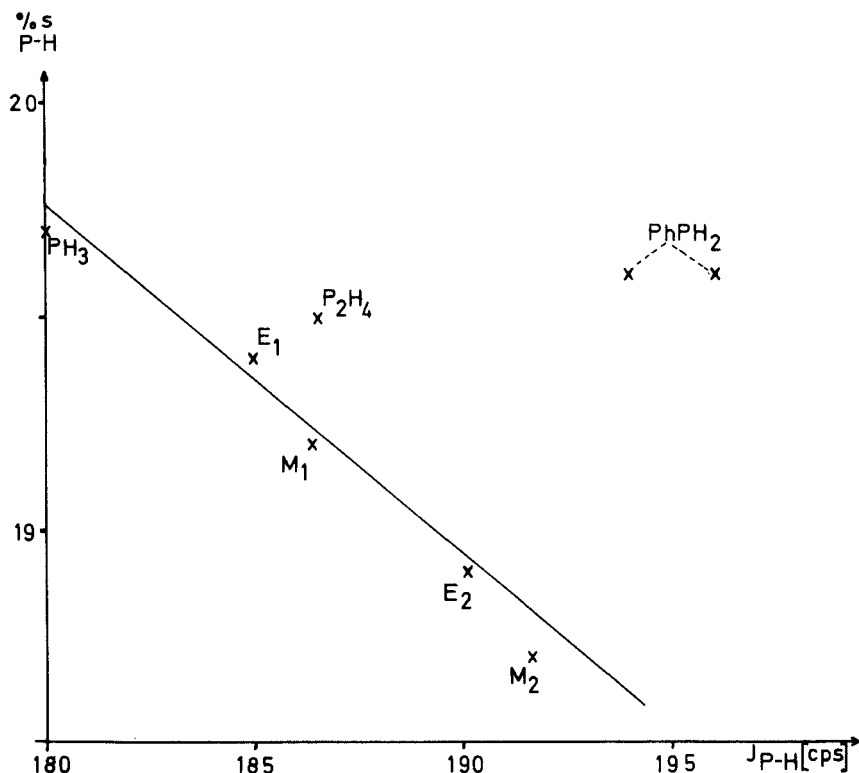


ABBILDUNG 2 Korrelation von experimenteller Kopplungskonstante P-H in cps und % s_p der P-H Bindungen.

systematisch steigende Bindungslänge der p-H Bindungen mit steigendem s_p -Gehalt kann wegen der fehlenden experimentellen Daten nicht geschlossen werden, obwohl die beiden vorhandenen Werte für M_1 (1.423 Å¹³; 1.414 Å¹⁴) und M_2 (1.445 Å¹³) einen solchen Trend andeuten.

Für die ¹³C-NMR Spektroskopie ist eine direkte Proportionalität zwischen Hybridisierung und Kopplungskonstante J_{C-H} gefunden worden.¹⁵

$$J_{C-H} = 5 \times (\%s) \quad (1)$$

Vergleiche von berechneter Hybridisierung mit der gemessenen Kopplungskonstante haben diese Gleichung bestätigt.¹² Es liegt nahe, eine solche Beziehung auch für die P-H Bindungen zu vermuten. Abbildung 2 zeigt die Gegenüberstellung von %s in den P-H Bindungen mit der exper. Kopplungskonstante J_{P-H} , soweit sie von den untersuchten Verbindungen vorlagen.¹⁶ Die sich andeutende Gerade, bei der sich der Wert für Phenylphosphin erneut nicht einfügt, weist überraschenderweise im Gegensatz zu (1) eine

indirekte Proportionalität auf:

$$J_{P-H} = K \times 1/(\%s) \quad (2)$$

Ob eine solche Beziehung für P-H Bindungen allgemein gültig ist muß in weiteren Berechnungen festgestellt werden.

4 LADUNGSVERTEILUNG UND STRUKTURDATEN

MINDO/3 gibt für alle berechneten Verbindungen eine P-C Polarisierung an mit $P(\delta^-)-C(\delta^+)$, sowie für die P-H Bindungen $P(\delta^-)-H(\delta^+)$, mit Ausnahme von PH welches eine $P(\delta^+)-H(\delta^-)$ Polarisierung aufweist. Friedemann *et al.*¹⁷ zeigten, daß eine Korrelation der berechneten Nettoladung am Phosphor mit dem chemical shift σ_p möglich ist. Da für σ_p jedoch auch der Hybridisierungsgrad am jeweiligen Atom stark verantwortlich ist, haben wir in Abbildung 3 eine Korrelation der experimentell bestimmten σ_p -Werte¹⁶ sowohl mit der Nettoladung am Phosphor (3a) als auch mit dem %s Gehalt im

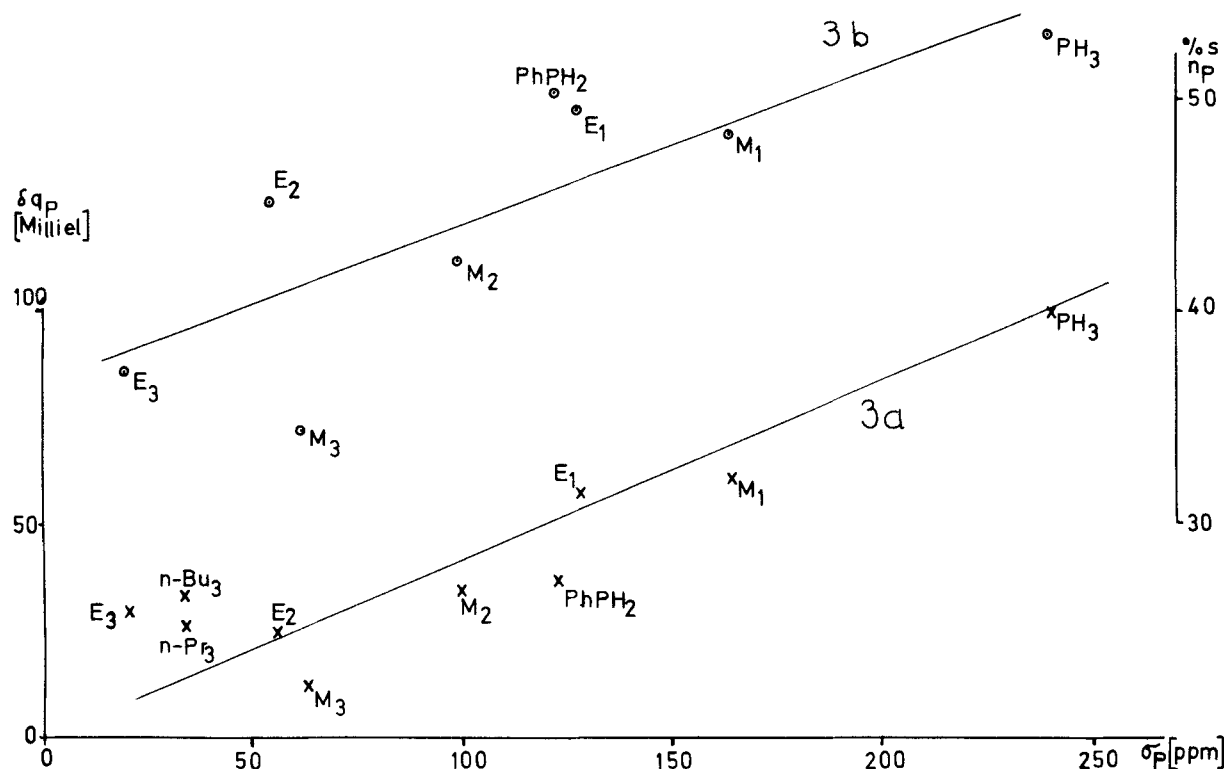


ABBILDUNG 3 Korrelation des chemical shift σ_P der Phosphoratome mit (a) der Partialladung am Phosphor δq_P , (b) der Hybridisierung im lone-pair $\%s n_P$.

lone-pair untersucht (3b). Die beiden Geraden bestätigen qualitativ die Annahme, daß mit steigendem $\%s$ im lone-pair und Anstieg der Partialladung δq_P auch σ_P ansteigt.

Wie bereits MINDO/2 versagt auch MINDO/3 bei der Berechnung von Dipolmomenten. Während experimentell steigende Dipolmomente von PH_3 (0.58 D) zum M_3 (1.19 D) gemessen wurden,¹⁸ berechnet MINDO/3 fallende Werte von PH_3 (2.70 D) zum M_3 (1.13 D). Ähnlich groß ist die Diskrepanz bei HCP, hier berichtet MINDO/3 einen Wert von 3.33 D während experimentell 0.67 D gemessen wurden.¹⁰

Eine Vergleich der berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel von MINDO/3 mit gemessenen Werten zeigte eine gute Übereinstimmung.¹ Wir berechneten P_2H_4 in Abhängigkeit vom Dihedralwinkel um die P—P Achse θ . Experimentell hatte sich eine gauche-Konformation mit einem Wert von 74° für θ als die stabilste Form ergeben.²²

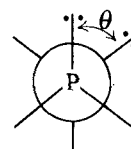
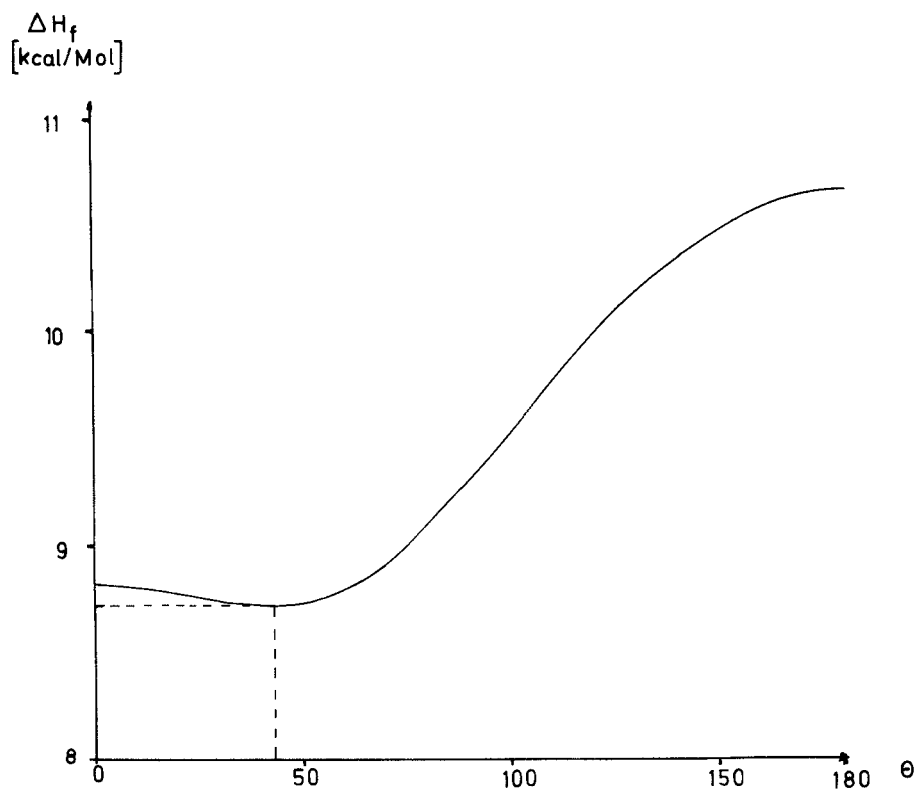


Abbildung 4 zeigt die mit MINDO/3 erzielten Bildungsenthalpien in Abhängigkeit von θ . Danach favorisiert auch MINDO/3 eine gauche-Konformation, allerdings mit einem Wert von 42.3° für θ . Die Rotationsbarriere errechnet sich aus diesen Ergebnissen zu 1.9 kcal/Mol, in sehr guter Übereinstimmung mit *ab-initio* Resultaten (*ca.* 0.08 eV = 1.8 kcal/Mol).⁹ Die mit MINDO/3 errechnete Bildungsenthalpie dieser Konformation beträgt 8.74 kcal/Mol, der experimentelle Wert beträgt 5.0 kcal/Mol.²⁴


 ABBILDUNG 4 Bildungsenthalpie ΔH_f von P_2H_4 in Abhängigkeit vom Dihedralwinkel.

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität für ihre Unterstützung. Ebenso bedanken wir uns bei Frau Dr. H. Juds für die Durchführung der PE-Messungen.

MESSEDETAILS

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) mit einem Ar/Xe-Gemisch als internem Standard aufgenommen. Die maximale Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert aus 5 Messungen betrug ± 0.05 eV.

LITERATUR

1. "Calculation of Phosphororganic Compounds by MINDO/3. I. Parametrisation of the P-C Bond." G. Frenking, H. Goetz und F. Marschner, eingereicht bei *J. Am. Chem. Soc.*
2. C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
3. M. J. S. Dewar, D. H. Lo und C. A. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1311 (1975).
4. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley-Interscience, London, 1970), p. 360.
5. (a) A. W. Potts und W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. A* **326**, 181 (1972); (b) C. A. McDowell und J. A. Stenhouse, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 1 (1970); (c) H. Bock, *Pure Appl. Chem.* **44**, 343 (1975).
6. J. M. Lehn und B. Munsch, *Mol. Phys.* **23**, 91 (1972).
7. (a) M. F. Lappert, J. B. Podley, B. T. Wilkens, O. Stelzer und E. Unger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1207 (1975); (b) S. Elbel und H. TomDieck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 178 (1976).
8. H. Schmidt, A. Schweig, F. Matthey und G. Müller, *Tetrahedron* **31**, 1287 (1975).
9. S. Elbel, H. TomDieck, G. Becker und W. Ensslin, *Inorg. Chem.* **15**, 1235 (1976).
10. D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 472 (1973).
11. T. B. Debies und J. W. Rabalais, *Inorg. Chem.* **13**, 308 (1974).
12. G. Frenking, H. Kato, K. Hirao und K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 2769 (1975).
13. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 832 (1960).
14. T. Kojima, E. L. Breig und C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **35**, 2139 (1961).
15. N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).

16. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. VanWazer, *Topics of Phosphorus Chemistry*, Vol. V, Chapter 4, p. 227f. (1974).
17. R. Friedemann, W. Gründler und K. Issleib, *Tetrahedron* **26**, 2861 (1970).
18. J. R. Weaver und R. W. Parry, *J. Inorg. Chem.* **5**, 718 (1966).
19. R. E. Western und J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3074 (1954).
20. W. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5791 (1960).
21. D. E. C. Corbridge, *Topics of Phosphorus Chemistry*, Vol. VI, p. 235 (1975).
22. J. R. Darig, C. A. Carreira und J. D. Odon, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2688 (1974).
23. T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
24. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey und R. H. Schumm, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note, No 270-3 (1968).