

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. V.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. V.'¹, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 3, 343 – 350

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078213

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078213>

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. V.¹

Vergleich von MINDO/3 und MNDO

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 werden die beiden semiempirischen Rechenverfahren MINDO/3 und MNDO hinsichtlich der Genauigkeit in der Berechnung von Bildungsenthalpien, Ionisationspotentialen, Geometrien sowie Dipolmomenten von Phosphorverbindungen im Vergleich zu experimentellen Größen untersucht.

The calculated data of the heat of formation, ionization potential, geometry and dipole moments by the semiempirical methods MINDO/3 and MNDO are compared to experimental values of phosphorus compounds.

1 EINLEITUNG

Im Verlauf unserer systematischen Untersuchungen³ hinsichtlich der Aussagekraft des semiempirischen SCF-Verfahrens MINDO/3² in der Berechnung von Phosphorverbindungen wurde als weiterentwickeltes Verfahren MNDO⁴ von Dewar *et al.* vorgestellt. Ohne Zweifel besitzt MNDO einen höheren Approximationsgrad an die vollständige Roothan-Hall-Näherung,⁵ berücksichtigt es doch explizit alle auftretenden Zweizentren-Elektronenwechselwirkungsterme, sofern sie nicht aus Invarianzgründen vernachlässigt werden. Aus diesen Gründen war MNDO auch pauschal als überlegen gegenüber MINDO/3 bezeichnet worden.⁶ Solche verallgemeinernden Einschätzungen sind jedoch bei der Untersuchung spezieller Verbindungsklassen kritisch zu betrachten, gibt es doch genügend Beispiele bei denen theoretisch "schwächere" Verfahren in bestimmten Bereichen zu besseren Ergebnissen führen. Im vorliegenden Fall gibt insbesondere die Verwendung von Atomparametern in MNDO Anlaß zu Vorbehalten, da die Verwendung von Bindungsparametern in MINDO/3 diesem Verfahren ein höheres Maß an Flexibilität in der Anpassung an experimentelle Werte gestattet.

In einer Serie von Berechnungen an Phosphorverbindungen sollte im Vergleich festgestellt werden, ob MNDO, wie behauptet,⁶ tatsächlich zu

besseren Ergebnissen führt als MINDO/3. Durch die von uns ermittelten Parameter¹ für P—O, P—F und P—Cl Bindungen des MINDO/3-Verfahrens konnte dieser Bereich erheblich erweitert werden. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß die MINDO/3-Rechnungen nicht mit den ursprünglichen Parametern für die P—C Bindung^{2c} durchgeführt wurden, sondern mit den von uns neu bestimmten Werten.³ Verglichen wurden die Ergebnisse in der Bestimmung der Bildungsenthalpie ΔH_f , vertikalen Ionisationspotentiale IP, Dipolmomente μ und Molekülgemometrien.

2 ERGEBNISSE

2.1 Bildungsenthalpien

In Tabelle I sind die mit MINDO/3 und MNDO berechneten Bildungsenthalpien mit den experimentellen Werten aufgeführt. Tabelle V zeigt die durchschnittlichen Fehlerabweichungen der beiden Rechenverfahren an. Dabei ist die durchschnittliche Abweichung über alle berechneten Phosphorverbindungen nicht sehr unterschiedlich. Deutliche Differenzen zeigen sich jedoch bei den aufgeschlüsselten Werten für Kationen bzw. neutrale Moleküle. Für sämtliche, nach Bindungsarten aufgeschlüsselten Verbindungen gilt, daß MINDO/3 für

TABELLE I

Vergleich der berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f (kcal/Mol) von MNDO mit MINDO/3 und experimentellen Werten

Verbindung	MNDO	MINDO/3	Exper.
Ph ₃	3.9	2.5	1.3 ^a
P ₂ H ₄	-2.8	8.7	5.0 ^a
HCP	41.8	-8.0	—
MePH ₂	-14.4	-9.8	—
(Me) ₂ PH	-31.5	-19.5	—
(Me) ₃ P	-47.2	-16.6	-23.5 ^b
(Et) ₃ P	-62.9	-7.3	-11.8 ^b
PhPH ₂	16.8	53.1	—
PO	-21.2	-24.2	-1.5 ^c
P ₄ O ₆	-521.2	-511.1	-529.2 ^c
P(OH) ₃	-217.7	-203.0	-207.1 ^d
P(OEt) ₃	-220.0	-196.2	-196.4 ^b
P(OMe) ₃	-204.7	-166.8	-168.3 ^b
PF ₃	-229.4	-224.4	-225.0 ^e
PF ₂	-138.1	-128.2	-117.8 ^e
PF	-9.9	-8.7	-9.2 ^e
P ₂ F ₄	-289.7	-271.5	—
PF ₃ ⁺	63.3	-19.4	48.0 ^f
PF ₂ ⁺	83.6	52.8	$\leq 117^f$
PF ⁺	187.7	160.4	$\leq 252^f$
EtPCl ₂	-85.6	-47.3	-60 ^g
P ₂ Cl ₄	-127.5	-93.0	-106 ^h
PCl ₃	-96.7	-74.5	-73.2 ^h
PCl ₂	-49.6	-33.2	-25 ^h
PCl ₃ ⁺	171.2	138.7	175 ^h
PCl ₂ ⁺	180.2	160.4	182 ^h
PCl ⁺	237.4	211.6	257 ^h
P ₂ Cl ₃ ⁺	154.3	126.8	135 ^h
P ₂ Cl ₂ ⁺	194.8	156.3	157 ^h (215, 245) ^h
MePCl ₂	-80.2	-54.0	—
Me ₂ PCl	-63.0	-38.3	—
CH ₂ ClPCl ₂	-86.2	-86.7	—
PN	33.7	—	45.3 ⁱ
Et ₂ NPCl ₂	-96.3	—	-70 ^j
PF ₃ CN	-33.2	—	20.8 \pm 13.8 ^k
PF ₂ CN	-127.7	—	-85.5 \pm 13.8 ^k

^a Ref. 7.^b Ref. 8.^c Ref. 9.^d Ref. 10.^e Ref. 11.^f Ref. 12.

^g Ref. 8 mit einer geschätzten Verdampfungsenthalpie von 11 Kcal/Mol.

^h Ref. 13.ⁱ Ref. 14.

^j Ref. 8 mit einer geschätzten Verdampfungsenthalpie von 13 Kcal/Mol.

^k Ref. 15.

neutrale Verbindungen wesentlich genauere Ergebnisse liefert. Besonders der Wert von MNDO für Triethylphosphin (Et)₃P weicht stark vom experimentellen Ergebnis ab. Demgegenüber liefert MNDO bessere Ergebnisse für die Kationen. Dazu muß beachtet werden, daß die Parameter

für die P—F Bindung in MINDO/3 ausschließlich für neutrale Verbindungen bestimmt wurden; es hatte sich gezeigt, daß es unmöglich ist mit dem gleichen Parametersatz gute Ergebnisse für neutrale und kationische Moleküle mit MINDO/3 zu erzielen.¹ Hier scheint bei der Parametrisierung von MNDO ein Kompromiß vorzuliegen mit allerdings zweifelhaftem Ergebnis: Zwar sind die Ergebnisse der Kationen zu ungünstigen der neutralen Moleküle besser als bei MINDO/3, die Absolutabweichungen aber immer noch so hoch, daß es fraglich ist ob sich die damit ergebenden Ungenauigkeiten bei den Neutralverbindungen aufwiegen lassen. Immerhin sind diese fast 3x so groß wie bei MINDO/3.

Ein interessantes Ergebnis ist es auch, daß die Fehlerabweichungen von MNDO mit wenigen Ausnahmen zu negativeren Werten führen, während bei MINDO/3 eine gleichmäßige Streuung in beide Richtungen zu verzeichnen ist. Zum Vergleich sind auch einige MNDO-Ergebnisse von P—N Verbindungen aufgeführt, die mit MINDO/3 nicht berechnet werden können. Hier zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Hang zu negativeren Werten.

2.2 Ionisationsenergien

Tabelle II zeigt im einzelnen die mit MINDO/3 und MNDO berechneten Ionisationsenergien (negative Eigenwerte der höchsten, besetzten Orbitale) im Vergleich zu den experimentellen Werten, während in Tabelle V wiederum die durchschnittlichen Fehlerabweichungen, aufgeschlüsselt nach Verbindungsklassen, aufgeführt sind. Daraus ist zu erkennen, daß in fast allen Fällen MINDO/3 dem MNDO-Verfahren überlegen ist. Die gesamtdurchschnittliche Fehlerabweichung über alle 18 Verbindungen ist bei MINDO/3 mit 0.75 eV fast nur halb so groß wie bei MNDO (1.33 eV). Lediglich den "MINDO/3-Perfluoroffekt"¹ scheint MNDO überwunden zu haben. Der durchschnittliche Fehler bei den P—F IPs liegt bei MNDO in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Verbindungsklassen, während MINDO/3 eine drastische Verschlechterung im Vergleich zu den übrigen Ergebnissen aufweist. Ohne die P—F IPs, die man kaum zu den mit MINDO/3 berechenbaren Größen zählen kann, verringert sich die durchschnittliche Fehlerabweichung für dieses Verfahren auf 0.35 eV und zeichnet es als unbedingt überlegen gegenüber MNDO aus. Aufschlußreich ist fernerhin die Tatsache, daß die MNDO Ergebnisse mit einer Ausnahme immer zu höheren

TABELLE II

Vergleich der berechneten, vertikalen Ionisationspotentiale I_p (eV) von MNDO mit MINDO/3 und experimentellen Werten

Verbindung	MNDO	MINDO/3	Exper.
PH_3	11.34	9.83	9.90 ^a
P_2H_4 (trans)	10.32	8.34	9.69 ^b
P_2H_4 (cis)	11.10	9.16	9.69 ^b
HCP	11.24	10.75	10.73 ^c
MePH_2	10.77	9.31	9.62 ^d
$(\text{Me})_2\text{PH}$	10.23	8.87	9.08 ^d
$(\text{Me})_3\text{P}$	9.75	8.52	8.60 ^d
$(\text{Et})_3\text{P}$	9.68	8.49	8.28 ^d
PhPH_2	9.48	8.40	8.70, ^e 8.47 ^f
P_2Me_4 (trans)	9.34	7.84	8.00 ^b
P_2Me_4 (cis)	—	8.50	8.71 ^b
$\text{P}(\text{OH})_3$	10.98	9.47	—
$\text{P}(\text{OEt})_3$	10.51	8.80	8.80 ^g
$\text{P}(\text{OMe})_3$	10.60	9.12	9.00 ^g
P_4O_6	11.68	7.15	—
PF_3	13.13	9.39	12.30 ^h
PF	8.64	7.43	11.40 ^h
P_2F_4 (trans)	10.51	8.38	9.64 ⁱ
P_2F_4 (cis)	10.59	8.33	—
PCl_3	12.18	9.68	10.50 ^g
P_2Cl_4 (trans)	10.88	9.12	9.36 ^j
P_2Cl_4 (cis)	10.91	9.02	—
MePCl_2	11.35	9.24	9.85 ^k
Me_2PCl	10.55	8.82	9.20 ^k
$\text{CH}_2\text{CIPCl}_2$	11.64	9.57	10.30 ^l

^a Ref. 16.^b Ref. 17.^c Ref. 18.^d Ref. 19.^e Ref. 20.^f Ref. 21.^g Ref. 22.^h Ref. 12.ⁱ Ref. 23.^j Ref. 13.^k Ref. 24.^l Ref. 25.

Werten verschoben sind. Bei MINDO/3 liegt eine genau umgekehrte Tendenz vor, hier liegen mit 3 Ausnahmen alle Werte zu niedrig. Insgesamt liegen die durchschnittlichen Fehlerabweichungen bei MNDO zwischen 1 und 2 eV und machen dieses Verfahren nur bedingt für die Berechnung von Ionisationspotentialen von Phosphorverbindungen brauchbar.

2.3 Dipolmomente

Das Versagen von MINDO/3 bei der Berechnung von Dipolmomenten war früher bereits festgestellt worden.^{3b} Von MNDO sollten bessere

TABELLE III

Vergleich von berechneten Dipolmomenten (D) von MNDO mit MINDO/3 und experimentellen Werten

Verbindung	MNDO	MINDO/3	Exper.
PH_3	1.35	2.70	0.58 ^a
HCP	1.58	3.33	0.67 ^b
MePH_2	1.61	2.30	1.10 ^a
$(\text{Me})_2\text{PH}$	1.81	1.75	1.23 ^a
$(\text{Me})_3\text{P}$	1.94	1.13	1.19 ^a
$\text{P}(\text{OEt})_3$	1.61	0.59	1.96 ^c
$\text{P}(\text{OMe})_3$	1.60	0.73	1.83 ^c
PF_3	2.44	2.06	1.03 ^c
PCl_3	1.39	1.59	0.80 ^c
$(\text{Et})_3\text{P}$	1.77	1.41	1.45 ^d

^a Ref. 26.^b Ref. 27.^c Ref. 28.^d Ref. 29.

Resultate zu erwarten sein, da bei diesem Verfahren die Dipolmomente als experimentelle Referenzgrößen in das Parametrisierungsverfahren eingeschlossen worden waren.⁴ Tabelle III zeigt die mit MINDO/3 und MNDO berechneten Dipolmomente im Vergleich zu experimentellen Werten. Aus Tabelle Va ist zu erkennen, daß es in der Tat gelungen ist, die durchschnittlichen Fehlerabweichungen bei den Dipolmomenten von Phosphorverbindungen von 1.09 D bei MINDO/3 auf 0.64 D bei MNDO zu reduzieren. Dabei liegen die MNDO-Werte mit Ausnahme der beiden P—O Verbindungen immer so hoch. Die Trendangaben, von PH_3 über MePH_2 , Me_2PH zu Me_3P werden von MNDO nicht korrekt wiedergegeben. Da außerdem die Werte häufig um über 100% höher liegen als die experimentellen Daten, kann MNDO kaum als ein Verfahren zur Berechnung von Dipolmomenten von P-Verbindungen angesehen werden.

2.4 Bindungslängen und Bindungswinkel

Tabelle IV zeigt für eine Reihe von berechneten Verbindungen die Bindungslängen und Bindungswinkel von MINDO/3 und MNDO im Vergleich mit experimentellen Werten. Die durchschnittlichen Fehlerabweichungen sind für die Bindungslängen, nach Bindungsklassen aufgeschlüsselt, in Tabelle Vb aufgeführt. Eine solche durchschnittliche Fehlerberechnung wurde für Bindungswinkel nicht durchgeführt, da keine ausreichende Zahl von vergleichbaren experimentellen

TABELLE IV

Vergleich von experimentellen Bindungslängen AB (\AA) und Bindungswinkeln ABC ($^\circ$) von MNDO mit MINDO/3 und experimentellen Werten

Verbindung	Struktur-element	MNDO	MINDO/3	Exper.
PH_3 P_2H_4 (gauche)	PH	1.340	1.419	1.419 ^a
	HPH	96.1	100.3	93.7 ^a
	PP	2.030	2.091	2.218 ^b
	PH	1.341	1.426/1.430	1.451 ^b
HCP	θ^*	4.6	42.3	81; ^b 74 ^c
	PC	1.428	1.502	1.542 ^b
	PH	1.343	1.420	1.423; ^j 1.414 ^j
MePH_2	PC	1.751	1.824	1.858; ^j 1.863 ^j
	PH	1.347	1.422	1.445 ⁱ
	PC	1.756	1.831	1.853 ⁱ
Me_2PH	PC	1.764	1.838	1.846; ^k 1.841 ^l
	CPC	10.66	112.9	98.6; ^k 99.1 ^l
	PO	1.427	1.420	1.488 ^a
P_4O_6	PO	1.604	1.639	1.670; 1.650 ^a
	POP	132.3	119.7	128.5; 127.5 ^a
	OPO	96.2	103.9	99 ^a
	PF	1.556	1.744	1.520 ^a
P_2F_4 (trans)	PPF	98.9	105.4	104 ^a
	PP	2.211	2.179	2.281 ^d
	PF	1.548	1.784/1.827	1.580 ^d
	θ^*	174.0	155.8	trans ^d
P_2Cl_4 (trans)	PP	2.105	2.108	—
	PCl	1.982	2.060/2.032	—
	PCl	171.1	134.8	trans ^e
	ClPCl	1.990	2.017	2.042 ^a
P_2Me_4 (trans)	PP	105.2	107.9	100.1 ^a
	PC	2.048	2.227	2.192 ^f
	θ^*	1.758	1.839/1.841	1.853 ^f
	θ^*	173.5	159.8	164 ^f
PH_2PF_2 (trans)	PP	1.339	2.104	2.218 ^g
	PH	2.090	1.411	1.42 ^g
	PF	1.551	1.774	1.587 ^g
	θ^*	175.0	169.1	trans ^g

* $\theta = 0^\circ$ = Diederwinkel um die PP-Achse. $\theta = 180^\circ$ = trans
 $\theta = 0^\circ$ = cis.

^a Ref. 30.

^b Ref. 31.

^c Ref. 32.

^d Ref. 33.

^e Ref. 34.

^f Ref. 35.

^g Ref. 36.

^h Ref. 41.

ⁱ Ref. 37.

^j Ref. 38.

^k Ref. 39.

^l Ref. 40.

Daten vorlag. Erneut zeigt sich MINDO/3 mit Ausnahme der P—F Verbindungen dem MNDO-Verfahren überlegen, und das z.T. sehr deutlich. Ohne die P—F Verbindungen sinkt die durchschnittliche Fehlerabweichung bei MINDO/3 in der Berechnung von Bindungslängen auf 0.039 \AA ,

ein deutlich besserer Wert als die 0.087 \AA von MNDO. Während MNDO also auch hier den "MINDO/3-Perfluoreffekt" überwunden zu haben scheint, sind die Ergebnisse bei den übrigen Verbindungen schlechter, wenn auch noch brauchbar. Dabei tendieren bei beiden Verfahren die

TABELLE Va.

Durchschnittliche Fehlerabweichungen in MINDO/3 und MNDO bei der Berechnung der Bildungsenthalpien (Kcal/Mol), Ionisationspotentiale (eV) und Dipolmomente (D)

Verbindungen	$\Delta\Delta H_f/n$			$\Delta IP/n$			$\Delta \text{Dipolmoment}/n$	
	n^a	MINDO/3	MNDO	n^a	MINDO/3	MNDO	n^a	MINDO/3
P—C, P—H	4	4.1	21.3	8	0.30	1.10	—	—
P—O	5	9.3	19.7	2	0.06	1.66	—	—
P—F (neutral)	3	3.8	8.5	3	2.71	1.49	—	—
P—F (Kationen)	3	74.4	37.7	—	—	—	—	—
P—Cl (neutral)	4	8.8	23.8	5	0.56	1.48	—	—
P—Cl (Kationen)	4	27.9	11.1	—	—	—	—	—
Σ (neutral)	16	6.9	19.0	—	—	—	—	—
Σ (Kationen)	7	47.8	22.5	—	—	—	—	—
Σ	23	19.3	20.1	18	0.75	1.33	10	1.09
								0.64

^a n = Zahl der jeweilig berechneten Moleküle. Im Fall der P_2X_4 -Verbindungen sind jeweils nur die trans-Werte für die Ionisationspotentiale berücksichtigt worden.

Abweichungen zu kürzeren Bindungslängen; Ausnahmen sind zumeist die P—F Bindungen. Bei den wenigen vergleichbaren Werten für die Bindungswinkel und Diederwinkel ergeben beide Verfahren brauchbare Ergebnisse, wobei die MNDO-Werte etwas genauer sind.

3 LINEARE REGRESSIONS- UND VARIANZANALYSE

Die in der Tabelle V angegebenen durchschnittlichen Fehlerabweichungen sind in der gleichen Form aufgeführt wie in Dewars Originalarbeiten.^{2,4} Zusätzlich dazu haben wir eine lineare Regressions- und Varianzanalyse durchgeführt, deren Ergebnisse aussagekräftiger sein sollten. Die Rechnungen erfolgten auf 80%igem Sicherheitsniveau. In Tabelle VI sind für die verschiedenen

Größen die Achsenabschnitte a und die Steigungen b mit ihren Vertrauensgrenzen aufgeführt:

$$X(\text{exp.}) = a + bX(\text{ber.})$$

Fernerhin finden sich die Werte für die Regressionskoeffizienten r und die Standardabweichungen SE. Bei der Auswertung der Geometriedaten wurden nur Bindungslängen von mindestens 4 Werten der gleichen Bindung berücksichtigt.

Die Daten für die Bildungsenthalpien zeigen, daß es noch gerechtfertigt ist von einer linearen Korrelation zu sprechen. Die Standardabweichungen entsprechen qualitativ den Ergebnissen der Durchschnittsabweichungen; bessere Ergebnisse von MINDO/3 bei neutralen Verbindungen gegenüber MNDO, umgekehrtes Resultat bei den Kationen, und etwa ausgeglichene Ergebnisse im Schnitt über alle Verbindungen.

Bei den Ionisationspotentialen kann hingegen nicht mehr von einer linearen Regression gesprochen werden. Gleches gilt für die Dipolmomente, bei denen der Wert für die Steigung b bei MINDO/3 einen grotesken negativen Wert bekommt. Ein Steigungswert von praktisch Null disqualifiziert auch MNDO als eine Methode zur Berechnung von Dipolmomenten von Phosphor(III)-Verbindungen.

Bei den Werten für die Bindungslängen ist zu beachten, daß die berechneten Daten z.T. nur äußerst gering schwanken, bei den P—H Bindungen liegen die Veränderungen fast nur auf der dritten Dezimalen. Von Bedeutung sind hier eher die Werte der Standardabweichungen, die mit Ausnahme der MINDO/3 P—P Bindungslängen gut sind.

TABELLE V

Durchschnittliche Fehlerabweichungen in den berechneten Bindungslängen (\AA) in MINDO/3 und MNDO

Bindung	$\Delta \text{Bindungslänge}/n$		
	n^a	MINDO/3	MNDO
P—H	5	0.011	0.089
P—C	5	0.023	0.099
P—F	3	0.212	0.035
P—Cl	1	0.025	0.052
P—O	2	0.045	0.059
P—P	4	0.095	0.133
Σ	20	0.065	0.087

^a n = Zahl der berücksichtigten Moleküle.

TABELLE VI
Ergebnisse der linearen Regressions- und Varianzanalyse
 $X(\text{exp}) = a + b X(\text{theor.})$

A Bildungsenthalpien				
a. neutrale Moleküle				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (Kcal/Mol)
MINDO/3	-1.912 ± 3.017	0.969 ± 0.018	0.998	9.338
MNDO	-22.075 ± 4.848	0.960 ± 0.028	0.995	15.007
b. Kationen				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (Kcal/Mol)
MINDO/3	-34.370 ± 35.933	0.954 ± 0.202	0.904	36.976
MNDO	35.878 ± 31.328	0.745 ± 0.177	0.884	32.237
c. Sämtliche Verbindungen				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (Kcal/Mol)
MINDO/3	-14.779 ± 4.645	0.897 ± 0.027	0.991	22.640
MNDO	-13.970 ± 4.787	0.995 ± 0.028	0.992	23.332
B Ionisationspotentiale				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (eV)
MINDO/3	6.406 ± 1.414	0.263 ± 0.147	0.380	0.695
MNDO	4.931 ± 1.732	0.593 ± 0.180	0.603	0.850
C Dipolmomente				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (D)
MINDO/3	3.674 ± 0.457	$-1.617 - 0.362$	-0.861	0.499
MNDO	1.600 ± 0.322	0.093 ± 0.255	0.136	0.351
D Bindungslängen				
a. P—C Bindungen				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (\AA)
MINDO/3	-0.1434 ± 0.1083	1.0676 ± 0.060	0.9968	0.0167
MNDO	-0.2072 ± 0.1027	1.0610 ± 0.057	0.9971	0.0158
b. P—H Bindungen				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (\AA)
MINDO/3	1.0584 ± 0.2069	0.2531 ± 0.1448	0.7103	0.0050
MNDO	1.9649 ± 0.5278	-0.4391 ± 0.3694	-0.5658	0.0127
c. P—P Bindungen				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	SE (\AA)
MINDO/3	2.2456 ± 3.775	-0.0428 ± 1.695	-0.0253	0.1112
MNDO	-2.3255 ± 1.8499	1.9846 ± 0.8305	0.9225	0.0545

4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Bereich der von uns untersuchten Phosphor(III)-Verbindungen läßt der Vergleich der beiden Methoden das MNDO-Verfahren nicht unbedingt also überlegen erscheinen. Je nach Anwendungsbereich zeigen beide Verfahren Stärken und Schwächen. Deutlich bessere Ergebnisse liefert MNDO lediglich bei der Berechnung von Kationen, bei den Dipolmomenten, sowie im Fall der P—F Verbindungen bei den Ionisationspotentialen und Bindungslängen. Dabei zeigen jedoch die Ergebnisse der linearen Regressions- und Varianzanalyse, daß lediglich bei den Werten für die Bildungsenthalpien von einer linearen Korrelation gesprochen werden kann.

Auffallend ist, daß die Fehlerabweichungen von MNDO in allen Fällen, bei denen Aufschlüsselungen für Verbindungsklassen möglich sind, ein recht uniformes Verhalten zeigen. Demgegenüber zeigen die MINDO/3-Ergebnisse innerhalb der einzelnen Gruppierungen starke Schwankungen. Als Begründung bietet sich die Wahl des Parametrisierungsverfahrens an, das ja bei MINDO/3 bindungsspezifische Parameter α_{XY} und B_{XY} benutzt, während bei MNDO atomspezifische Parameter α_X und β_X Verwendung finden. Dewars Aussage, daß die Verwendung von atomaren Parametern in MNDO gleich gute Ergebnisse wie bei Verwendung von Bindungsparametern hervorbringt,⁴ ist im Fall der von uns untersuchten Phosphor(III)-Verbindungen zweifelhaft. Die hier vorliegenden Ergebnisse empfehlen die Verwendung von Bindungsparametern.

DANKSAGUNG

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

LITERATUR

- MINDO/3-Berechnungen von phosphororganischen Verbindungen. IV. Parametrisierung und Berechnung von Verbindungen mit P—O, P—F und P—Cl Bindungen. G. Frenking, H. Goetz und F. Marschner, eingereicht bei *Phosphorus and Sulfur*.
- (a) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975); (b) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *ibid.*, **97**, 1294 (1975); (c) M. J. S. Dewar, D. H. Lo, and C. A. Ramsden, *ibid.*, **97**, 1311 (1975).
- G. Frenking, H. Goetz, and F. Marschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5295 (1978); (b) H. Goetz, G. Frenking, and F. Marschner, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 309 (1978); (c) G. Frenking, H. Goetz, and F. Marschner, angenommen zur Veröffentlichung bei *Phosphorus and Sulfur*; (d) s. Ref. 1.
- (a) M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907 (1977); (b) M. J. S. Dewar, M. L. McKee and H. S. Rzepa, *ibid.*, **100**, 3607 (1978).
- M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
- Bemerkung von Dewar und Ford in Ref. 3(a).
- D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, and R. H. Schumm, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Techn. Note No. 270-3 (1968).
- J. D. Cox and G. Dilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1960.
- I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Supplement, Springer Verlag, Berlin, 1977.
- S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jaques, M. F. Mole, and J. C. Coubrey, *Quart. Rev.*, **17**, 204 (1963).
- JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Company, Midland, Mich. 1961.
- D. F. Torgerson and J. B. Westmore, *Can. J. Chem.*, **53**, 933 (1975).
- A. A. Sandoval, H. C. Moser, and R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **67**, 124 (1963).
- K. A. Gingerich, *ibid.*, **73**, 2734 (1969).
- P. W. Harland, D. W. H. Rankin, J. C. J. Thynne, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **13**, 395 (1974).
- D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.
- S. Elbel, H. TomDieck, G. Becker, and W. Ensslin, *Inorg. Chem.*, **15**, 1235 (1976).
- D. C. Frost, S. R. Lee, and C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 472 (1973).
- S. Elbel and H. TomDieck, *Z. Naturforsch.*, **B31**, 178 (1976).
- H. Bock, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 343 (1975).
- T. B. Debies and J. W. Rabalais, *Inorg. Chem.*, **13**, 308 (1974).
- D. Betteridge, M. Thompson, A. D. Baker, and N. R. Kemp, *Anal. Chem.*, **44**, 2005 (1972).
- S. Cradock and D. H. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **68**, 940 (1972).
- M. F. Lappert, J. B. Podley, B. T. Wilkens, O. Stelzer, and E. Unger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1207 (1975).
- V. V. Zverev, F. I. Vilesov, V. I. Vovna, S. N. Sopatin, and Yu. P. Kitaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1051 (1975).
- J. R. Weaver and R. W. Parry, *J. Inorg. Chem.*, **5**, 718 (1966).
- H. Christina, E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 582 (1975).
- A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman, San Francisco, Calif. 1963.
- G. Kodama, J. R. Weaver, J. LaRochelle, and R. W. Parey, *Inorg. Chem.*, **5**, 710 (1966).
- Tables of Interatomic Distances*, The Chemical Society, Spec. Publ. 11, London (1958).
- B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, and G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.*, **11**, 371 (1972).
- J. R. Darig, C. A. Carreira, and J. D. Odon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2688 (1974).
- H. L. Hodges, L. S. Su, and L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **14**, 599 (1975).

34. S. G. Frankiss and F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1235 (1965).
35. A. McAdam, B. Beagley, and T. G. Hewitt, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 2732 (1970).
36. R. L. Kuczkowski, H. W. Schiller, and R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **10**, 2505 (1971).
37. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 832 (1960).
38. T. Kojima, E. L. Breigh, and C. C. Lin, *ibid.*, **35**, 2139 (1961).
39. L. S. Bartell and L. O. Brockway, *ibid.*, **32**, 512 (1960).
40. D. R. Lide, jr. and D. E. Mann, *ibid.*, **29**, 914 (1958).
41. J. K. Tyler, *ibid.*, **40**, 1170 (1964).