

Höhere Koordinationen von Hauptgruppenelementen *

Von JÜRIG HELLER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

Electron rich compounds (e.g. xenonfluorides and phosphoranes), as well as electron deficient compounds (e.g. boranes and some organometallic compounds), both bearing atoms with unusually high coordination numbers, seem to violate the octet rule. Their unexpected stability however, can be explained with a simple molecular orbital treatment. After a short recapitulative look at the procedure of the MO method, illustrated by H_2 and BeH_2 , an MO approach to xenondifluoride is discussed and the results are compared with the physical properties of XeF_2 . A special feature of some electron rich compounds with

the structure of a trigonal bipyramide is their ability of ligand reorganisation (pseudorotation). Experimental data supporting pseudorotation in some fluorophosphoranes are reviewed. Graphs are mentioned as a useful tool in analysing a sequence of pseudorotations. Ligand reorganisation is dealt with in terms of two different models. Finally some comments on electron deficient compounds are given.

Einleitung

Es sind heute viele stabile Verbindungen bekannt, bei denen die Oktettregel formal verletzt ist; einerseits die sogenannten Elektronenüberschuß-Verbindungen, zu

* Leicht erweiterte Fassung eines Seminarvortrages am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, Februar 1968.

denen die Edelgasverbindungen¹⁻⁴, die Polyhalogenide⁵ und Verbindungen mit quinquiligantem* Phosphor⁷ zählen; andererseits Elektronenmangel-Verbindungen, wie Diboran, dimeres Trimethylaluminium und andere metallorganische Verbindungen^{8,9}. In beiden Verbindungstypen besitzen Hauptgruppenelemente ungewöhnlich hohe Koordinationszahlen.

Der folgende Artikel befaßt sich mit zwei Aspekten dieser Verbindungen: einmal mit der Frage, wie sich ihre unerwartete Stabilität erklären läßt, ferner mit dem Phänomen der Ligand-Reorganisation bei gewissen Phosphorverbindungen.

Stabilität von Elektronenüberschuß-Verbindungen

Es wurde verschiedentlich eine Beteiligung der *d*-Orbitale bei den Bindungen in diesen elektronenreichen Molekülen postuliert¹⁰⁻¹². Diese Annahme wird aber von anderen Autoren stark angezweifelt, vor allem wegen der hohen Energie dieser Orbitale^{9,13-15}.

Eine Möglichkeit, die ungewohnten Bindungsverhältnisse in Elektronenüberschuß- (wie auch in Elektronenmangel-) Verbindungen ohne die Einbeziehung von *d*-Orbitalen zu interpretieren, wird durch die Molekülorbitaltheorie gegeben. Die MO-Theorie, und zwar in Form einer einfachen Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-MO), ist Inhalt der « Bindungen ». In dimerem Trimethylaluminium z. B. kann man also ohne weiteres von quinquiligantem Kohlenstoff sprechen, sondern vielmehr einige Ergebnisse von solchen Berechnungen in qualitativer Weise gedeutet werden. Am Beispiel von Wasserstoff und Beryllium wird das Prinzip der MO-Methode kurz erläutert¹⁶, und

* Mit dem Ausdruck « ligant »⁶ soll klargestellt werden, daß nur über die topologische Beziehung, das Verknüpfungsschema der Atome etwas ausgesagt werden soll und vorerst noch nichts über die Natur der « Bindungen ». In dimerem Trimethylaluminium z. B. kann man also ohne weiteres von quinquiligantem Kohlenstoff sprechen.

** Ich danke Herrn Professor G. WAGNIÈRE für die Durchsicht des physikalisch-chemischen Teils dieser Arbeit.

¹ N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.

² H. H. CLAASSEN, H. SELIG und J. G. MALM, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3593.

³ C. L. CHERNIK *et al.*, *Science* 138 (1962) 136.

⁴ J. G. MALM, H. SELIG, J. JORTNER und S. A. RICE, *Chem. Rev.* 65 (1965) 199.

⁵ E. E. HAVINGA und E. H. WIEBENGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 724.

⁶ R. S. CAHN, C. INGOLD und V. PRELOG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413.

⁷ R. SCHMUTZLER, in *Halogen Chemistry* (Ed. V. GUTMANN), Vol. 2, S. 31, Academic Press, London/New York 1967.

⁸ R. E. RUNDLE, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 45.

⁹ R. E. RUNDLE, in *Survey of Progress in Chemistry* (Ed. A. F. SCOTT), Vol. 1, S. 81, Academic Press, New York/London 1963.

¹⁰ L. C. ALLEN und W. DEW. HORROCKS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4344.

¹¹ Y. J. ISRAËLI, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 1336.

¹² R. BERSOHN, *J. Chem. Physics.* 38 (1963) 2913.

¹³ R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 112.

¹⁴ J. JORTNER, E. G. WILSON und S. A. RICE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 815.

¹⁵ C. A. COULSON, *J. Chem. Soc.* 1964, 1442.

¹⁶ Vgl. H. B. GRAY, *Electrons and Chemical Bonding*, Benjamin, New York 1965.

anschließend wird eine Berechnung für Xenondifluorid diskutiert¹³⁻¹⁵.

MO-Modell für H₂

Die 1s-Valenzorbitale der beiden Wasserstoffatome überlappen zwischen den Kernen. Durch lineare Kombination (Addition oder Subtraktion) der beiden Atomorbitale können neue, beide Atome umfassende Molekülorbitale formuliert werden. Durch Normierungsfaktoren (c_1 und c_2) wird erreicht, daß die Wahrscheinlichkeit, im gesamten Raum ein Elektron zu finden, gleich 1 ist.

Bei gleichen Vorzeichen der AO's (positive Überlappung) entsteht ein bindendes Orbital mit größter Elektronendichte zwischen den Kernen (Abb. 1a). Subtraktion (negative Überlappung) ergibt ein antibindendes Orbital mit einer Knotenebene zwischen den Kernen; Elektronen in diesem Orbital halten sich bevorzugt bei den Kernen auf (Abb. 1b). Beide MO's sind rotationsymmetrisch bezüglich der Bindungsachse und werden als σ -Bindungen bezeichnet.

$$\text{a) } (\psi^b) = c_1(1s_a + 1s_b)$$



$$\text{b) } (\psi^a) = c_2(1s_a - 1s_b)$$



Abb. 1. Bildung eines bindenden (a) und eines antibindenden (b) Molekülorbitals aus den Atomorbitalen von Wasserstoff

Die Energien der Orbitale werden bezogen auf die Energie eines Elektrons in unendlicher Entfernung von den Kernen und können in einem Energieniveauschema eingezeichnet werden (Abb. 1c).

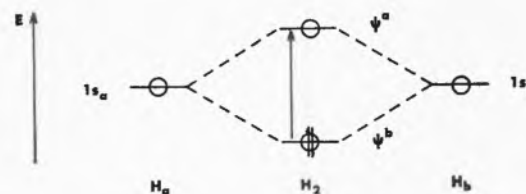


Abb. 1c. Energieniveauschema für das H₂-Molekül

Die Energie der Wasserstoff-Atomorbitale kann aus den Naturkonstanten (*ab initio*) berechnet werden. Bei komplizierteren Atomen, bei denen die Schrödinger-Gleichung nicht mehr exakt gelöst werden kann, werden

die Energien der AO's experimentell bestimmt. Die Energie des höchsten besetzten Valenzorbitals entspricht ungefähr dem ersten Ionisationspotential des Atoms, die Energien anderer AO's können aus dem Studium der Elektronenspektren ermittelt werden.

Analog entsprechen näherungsweise die Energie des höchsten besetzten MO's dem ersten Ionisationspotential des Moleküls, die Energiedifferenzen zwischen besetzten und unbesetzten MO's den Energien der Elektronenübergänge und die Energie, die durch das Versetzen der Elektronen aus den Atomorbitalen in Molekülorbitale gewonnen wird, der Bindungsenergie des Moleküls. So können also aus dem berechneten Energieniveauschema die zu erwartenden UV-Absorptionen, das Ionisationspotential sowie die Stabilität der Verbindung abgelesen werden.

MO-Modell für BeH₂

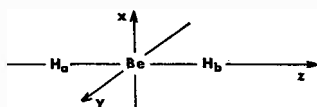


Abb. 2a. Koordinatensystem für Berylliumhydrid

Bei mehratomigen Molekülen wird analog vorgegangen wie bei zweiatomigen. Das lineare Berylliumhydrid-Molekül liege auf der z-Achse eines Koordinatensystems (Abb.2a). Die p_x- und p_y-Orbitale des Berylliums besitzen gleichviel positive wie negative Überlappung mit den Orbitalen der Wasserstoffatome. Aus den übrigen, an den Bindungen aktiv beteiligten Atomorbitalen können, ähnlich wie bei H₂, Linearkombinationen gebildet werden (Abb.2b).

Um die MO's detaillierter zu beschreiben, sind gute numerische Werte für die Koeffizienten, mit denen sich die Valenzorbitale der Atome an den MO's beteiligen, notwendig. Da die Orbitale von Beryllium bedeutend weniger stabil sind als das Wasserstoff-Orbital, kann angenommen werden, daß sich die Elektronen in den bindenden Orbitalen häufiger in der Nähe der Wasserstoffkerne aufhalten, d.h. $c_2 > c_1$, und $c_4 > c_3$. Umgekehrt werden in den antibindenden Orbitalen die Elektronen gezwungen, sich größtenteils beim Beryllium aufzuhalten, d.h. $c_5 > c_6$, und $c_7 > c_8$.

Im Energieniveauschema (Abb.2c) gehen das 2p_x- und das 2p_y-Orbital des Berylliums unverändert als «nichtbindende Orbitale» ins MO-Termschema ein.

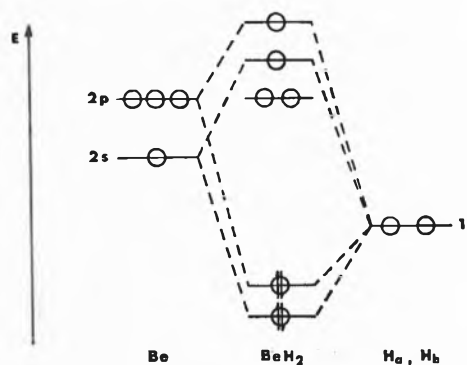


Abb. 2c. Energieniveauschema für Berylliumhydrid

Im Grundzustand von Berylliumhydrid besetzen die vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen die stabilsten Molekülorbitale. Der Grundzustand von BeH₂ ergibt sich damit als $(\psi_s^b)^2 (\psi_z^b)^2$.

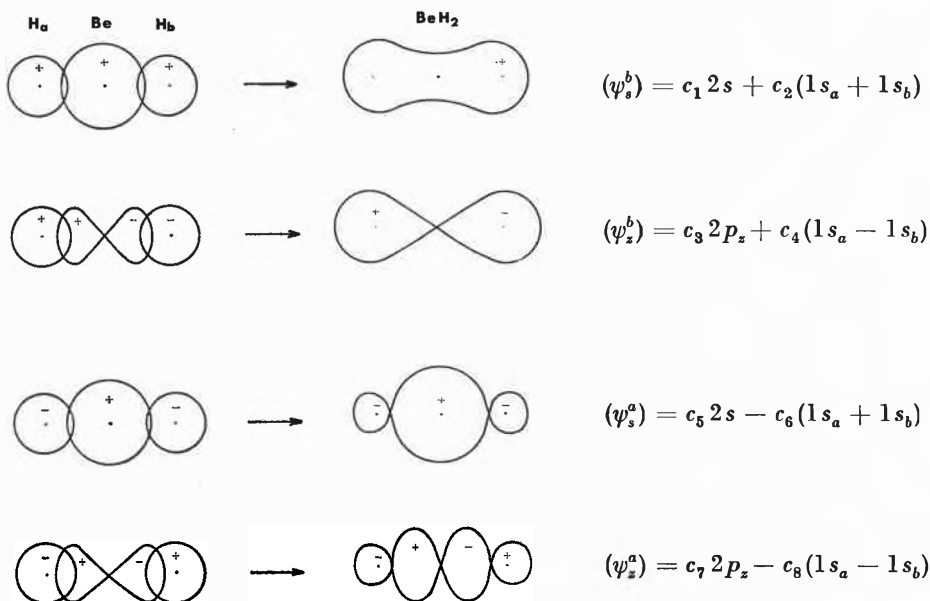


Abb. 2b. Bildung von Molekülorbitalen für Berylliumhydrid

MO-Modell von XeF₂

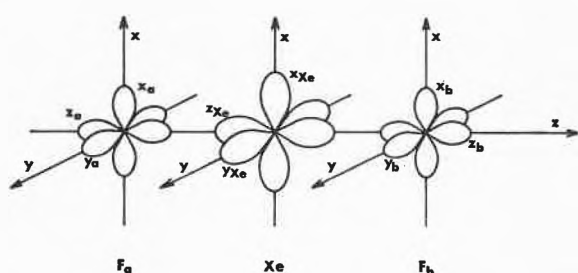
Am Beispiel des linearen Xenondifluorids sollen qualitativ die Ergebnisse der MO-Berechnungen für eine Elektronenüberschuß-Verbindung gezeigt werden¹³⁻¹⁵.

Für die Bildung von Molekülorbitalen kommen folgende Valenzorbitale in Frage:

von den beiden Fluoratomen: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

von Xenon: $5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$

Für die Linearkombination werden der Einfachheit halber nur die p -Orbitale berücksichtigt. Es sollen die p_z -Orbitale in der Molekülachse liegen, z. B. wie folgt:



Dann können folgende Kombinationen gebildet werden:

$$\sigma_z^b = c_1 z_{Xe} + c_2 (z_a - z_b)$$

$$\sigma_z^n = c_3 (z_a + z_b)$$

$$\sigma_z^a = c_4 z_{Xe} - c_5 (z_a - z_b)$$

Wegen der relativen Stabilität der beteiligten Valenzorbitale ist zu erwarten, daß

$$c_2 > c_1 \text{ und } c_4 > c_5.$$

Für die Bildung der π -Molekülorbitale wird gleich vorgegangen.

$$\pi_x^b = c_6 x_{Xe} + c_7 (x_a - x_b)$$

$$\pi_x^n = c_8 (x_a + x_b)$$

$$\pi_x^a = c_9 x_{Xe} - c_{10} (x_a - x_b)$$

Mit den p_y -Orbitalen ergeben sich analoge Orbitale, die gleiche Energien haben wie die entsprechenden π_x -Orbitale. Die Symbole z, x, y stehen als Abkürzungen für die Wellenfunktionen der p_z, p_x bzw. p_y -Atomorbitale; die Indices x_e, a, b geben an, daß die betreffenden Orbitale vom Xenon bzw. vom Fluoratom a oder b stammen.

Es ist zu erwarten, daß σ^n und π^n ähnliche Energien haben wie die $2p$ -Orbitale der Fluoratome, da die Überlappung zwischen den AO's der beiden Fluor nicht groß ist.

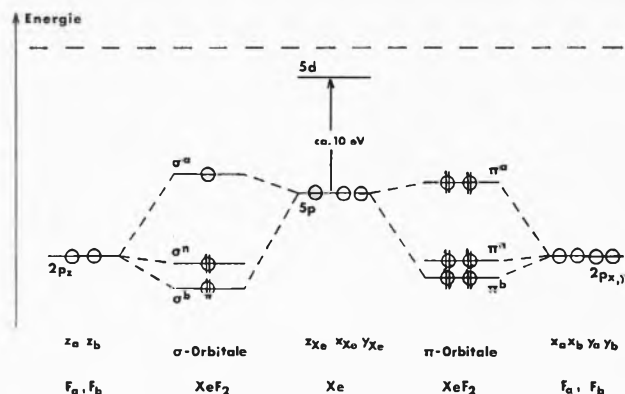
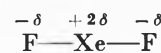


Abb. 3. Energieniveauschema von Xenondifluorid¹⁵

Es wurden im ganzen 9 Molekülorbitale gebildet (Abb. 3), von denen die 8 energieärmsten von den zur Verfügung stehenden 16 Valenzelektronen der verwendeten p -Atomorbitale besetzt werden. Die π -Orbitale sind dadurch vollständig gefüllt. Die Stabilisierung durch die Elektronen in den bindenden Orbitalen wird kompensiert von der Destabilisierung durch die Elektronen in den antibindenden Orbitalen, wodurch die π -Orbitale keinen Beitrag zur Bindung geben. Die Bindungen in Xenondifluorid scheinen also σ -Charakter zu haben und weitgehend auf der stabilisierenden Wirkung der Elektronen im bindenden σ -Orbital zu beruhen, da die Elektronendichte in σ_z^a um die beiden Fluoratome am größten ist und dieses MO praktisch nicht bindet.

Aus den Werten für c_1 und c_2 lassen sich die Partialladungen der Atome bestimmen (man kann annehmen, daß die Elektronendichteverteilung in den π -Orbitalen gleich ist, wie wenn sich die Elektronen noch in den Atomorbitalen, aus denen die MO's gebildet wurden, befinden würden, ferner, daß die Elektronen im nichtbindenden σ -Orbital gleichmäßig auf die beiden Fluoratome verteilt sind):



Man erhält, daß δ zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}$ liegt.

Die Größenordnung der Ladungsverteilung kann experimentell mit NMR geprüft werden. Je kleiner die Elektronendichte um einen Atomkern ist, desto weniger wird er abgeschirmt, d.h. bei desto tieferem Feld erscheint das Signal des Kerns. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronendichte ist bei Fluorkernen allerdings viel weniger genau als bei Protonen. Vergleicht man z.B. die chemische Verschiebung von ¹⁹F in XeF₂ mit derjenigen in der -CHF-Gruppe, bei der die Partialladung des Fluoratoms aus dem Dipolmoment zu $-0,2$ bestimmt wurde, so muß man in XeF₂ auf eine Partialladung von $0,75$ auf jedem Fluoratom schließen. Ein analoger Vergleich mit HF, dessen Dipolmoment einer Partialladung von $-0,39$ entspricht und das eine ähnliche Position des ¹⁹F-Signals wie XeF₂

werden können. Sie gibt aber ein Bild für die Elektronenverteilung in Xenondifluorid, das mit demjenigen der MO-Theorie weitgehend identisch ist.

Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor als Zentralatom

Im Zusammenhang mit der Struktur von Methan oder Tetrachlorkohlenstoff ist dem Chemiker das Bild eines regulären Tetraeders geläufig, mit dem Kohlenstoffatom im Zentrum und den Liganden an den Ecken des Tetraeders. Diese können auch als Punkte aufgefaßt werden, die auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius des C-H- bzw. C-Cl-Abstandes um das Zentralatom gleichmäßig verteilt sind.

Da es nicht möglich ist, fünf Punkte auf einer Kugeloberfläche gleichmäßig zu verteilen, können die Liganden in Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor nicht gleichmäßig um das Zentralatom angeordnet sein, und es wird damit Liganden geben müssen, die sich durch ihre besondere Lage von anderen Liganden unterscheiden.

Wenn man annimmt, daß die Liganden bzw. die Elektronenbindungen vom Zentralatom mit den Liganden sich gegenseitig abstoßen, dann wird eine Struktur zu erwarten sein, bei der die Liganden möglichst weit voneinander entfernt sind. Minimisiert man die Summe aller Abstoßungsenergien, so zeichnen sich zwei Strukturen als besonders günstig aus: eine tetragonale Pyramide, in der sich der Ligand an der Pyramidenspitze von den vier Liganden der Grundfläche unterscheidet, sowie eine trigonale Bipyramide, bei der die beiden apikalen Liganden an den Spitzen eine andere Umgebung haben als die drei äquatorialen Liganden, welche die Grundfläche der Bipyramide aufspannen¹⁹. Obschon aufgrund solcher theoretischer Überlegungen gefunden wurde, daß für die tetragonale Pyramide eine geringfügig höhere Energie zu erwarten ist, können daraus keine eindeutigen Schlußfolgerungen für die Struktur dieser Verbindungen gezogen werden^{19, 20}.

Aus experimentellen Untersuchungen ging jedoch hervor, daß Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor als Zentralatom tatsächlich die Struktur einer trigonalen Bipyramide besitzen²¹⁻²³.

Die Bindungen in Phosphorpentafluorid (und anderen Phosphorverbindungen) können mit folgendem Modell beschrieben werden^{9, 24}:

1. Drei sp^2 -hybridisierte Phosphoratomorbitale bilden mit drei Liganden normale Elektronenpaarbindungen.
2. Das dritte p -Orbital kann mit je einem p -Orbital von zwei weiteren Fluoratomen zu drei MO's kombinieren,

welche alle drei Atome umfassen, ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Orbital. Die vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen besetzen die untersten beiden MO's (Abb. 5).

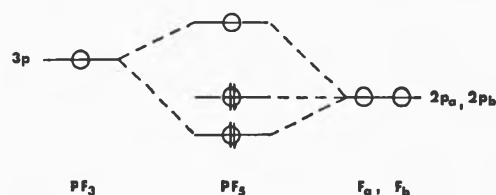


Abb. 5. MO-Termschema von Phosphorpentafluorid

Diese Phosphorverbindungen sind aber auch wegen ihrer Fähigkeit zur Ligandreorganisation interessant²³⁻²⁶. Da Liganden in apikalen bzw. äquatorialen Positionen verschiedene Umgebungen besitzen, absorbieren sie im NMR-Spektrum auch bei verschieden starkem Feld. Es ist daher zweckmäßig, die Ligandreorganisation in Fluorphosphoranen mit Hilfe der ¹⁹F-Kernresonanzspektroskopie zu untersuchen^{7, 27-29}.

In Trimethyl-difluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$, sind die beiden Fluoratome gleichwertig. Das Signal bei +4,8 ppm (relativ zu CFCl_3) ist durch eine große Phosphor-Fluor-Kopplung von 542 Hz in zwei Gruppen aufgespalten, welche ihrerseits durch die Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen in Multiplette aufgespalten werden (Abb. 6a).

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von Dimethyl-trifluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$, zeigt, daß zwei verschiedene Fluor-Umgebungen vorhanden sein müssen (Abb. 6b).

Diese Beobachtungen sind im Einklang mit der Annahme, daß beide Verbindungen die Struktur einer trigonalen Bipyramide besitzen, wobei die Methylgruppen die äquatorialen Positionen besetzen.

Äquatoriale Substituenten besitzen zwei Nachbarn im 90°-Winkel, apikale aber deren drei. Damit wäre *a priori* zu erwarten, daß die Methylgruppen die äquatorialen Positionen bevorzugen würden, um die Van-der-Waals-Abstoßungen möglichst klein zu halten (zwischen Substituenten im 120°-Winkel sind keine bedeutenden Wechselwirkungen zu erwarten). Die Tatsache, daß aber auch die Wasserstoffatome in HPF_4 und H_2PF_3 äquatoriale Positionen besetzen³⁷, weist darauf hin, daß die Lage der Liganden in einer trigonalen Bipyramide von anderen Faktoren als von ihrer Größe abhängt.

¹⁹ R. J. GILLESPIE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 885.

²⁰ J. ZEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 324 (1963) 241.

²¹ K. W. HANSEN und L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1775.

²² L. S. BARTELL und K. W. HANSEN, *ibid.* 4 (1965) 1777.

²³ D. HELLWINKEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 99 (1966) 3628, und dort zitierte Literatur.

²⁴ R. F. HUDSON, *Angew. Chem.* 79 (1967) 756.

²⁵ M. J. GALLACHER und I. D. JENKINS, in *Topics in Stereochemistry* (Ed.: E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER), Vol. 3, S. 1, Interscience Publishers (Wiley), New York 1968.

²⁶ F. H. WESTHEIMER, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 70 und dort zitierte Literatur.

²⁷ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER und R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 613.

²⁸ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER, K. J. PACKER und R. SCHMUTZLER *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1298.

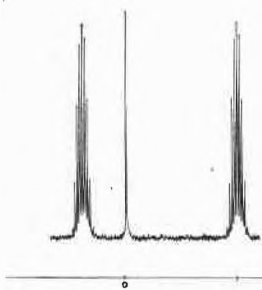
²⁹ R. SCHMUTZLER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 530.

a) $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$

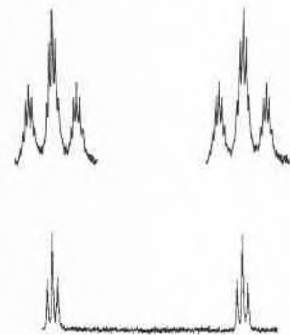


$\delta = +4,8 \text{ ppm}$
 $J_{\text{PF}} = 542 \text{ cps}$
 $J_{\text{FH}} = 12 \text{ cps}$

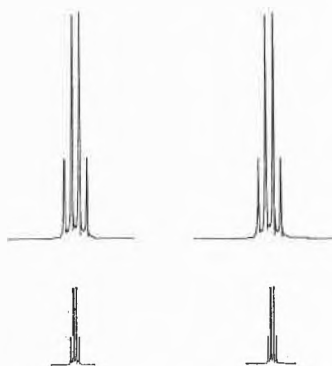
b) $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$



F_{ap}	F_{aq}
$\delta = +3,1 \text{ ppm}$	$\delta = 87,9 \text{ ppm}$
$J_{\text{PF}} = 777 \text{ cps}$	$J_{\text{PF}} = 968 \text{ cps}$
$J_{\text{FF}} = 27 \text{ cps}$	$J_{\text{FF}} = 27 \text{ cps}$
$J_{\text{FH}} = 13 \text{ cps}$	$J_{\text{FH}} = \text{etwa } 2 \text{ cps}$



c) CH_3PF_4



$\delta = +46,5 \text{ ppm}$
 $J_{\text{PF}} = 967 \text{ cps}$
 $J_{\text{FH}} = 6-7 \text{ cps}$

Abb. 6. ^{19}F -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ (a), $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ (b) und CH_3PF_4 (c)*. Über den maßstabgetreu dargestellten Spektren sind zum Teil die besser aufgelösten (a,b), bzw. vergrößerten (c) Signale wiedergegeben. ppm-Werte relativ zu CFCl_3

* Ich danke Herrn Professor Dr. R. SCHMUTZLER, daß er mir freundlicherweise die in Abb. 6 wiedergegebenen NMR-Spektren zur Verfügung gestellt hat. Vgl. auch R. SCHMUTZLER⁷.

BENT³⁰ formulierte als Regel, daß sich atomarer *s*-Charakter in Orbitalen konzentriert, welche gegen elektropositive Substituenten gerichtet sind, oder atomarer *p*-Charakter sich in Orbitalen konzentriert, welche gegen elektronegative Substituenten gerichtet sind.

Diese Regel, die allgemein bestätigt gefunden wurde, wird von GILLESPIE in anschaulicher Weise damit erklärt, daß die Molekülstruktur im allgemeinen nicht durch die Wechselwirkungen zwischen den Liganden, sondern durch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren der Valenzschale des Zentralatoms bestimmt wird. Daraus folgt unter anderem, daß die apikalen Liganden weiter vom Zentralatom entfernt sein müssen als die äquatorialen und daß von verschiedenartigen Liganden «die am wenigsten elektronegativen, d.h. die mit den größten bindenden Orbitalen, die äquatorialen Positionen besetzen» werden «und die am stärksten elektronegativen Liganden die axialen Positionen».³¹

Die Regel ist auch unmittelbar aus einem einfachen MO- (oder VB-) Modell verständlich, aus dem hervorgeht, daß die apikalen Substituenten negative Partialladungen tragen müssen*, wozu elektronegativer Atome besser befähigt sind. Aus dem Modell folgt auch, daß die axialen Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen länger zu erwarten sind als die normalen äquatorialen Elektronenpaarbindungen²⁹, was auch gefunden wurde.

Im Spektrum von Dimethyl-trifluorphosphoran (Abb. 6b) werden beide Fluorsignale durch die Kopplung mit dem Phosphor in Dublette aufgespalten, welche durch Fluor-Fluor-Kopplungen weiter aufgespalten werden, diejenigen der beiden apikalen Fluor zu Dubletten, diejenigen des äquatorialen Fluors zu Tripletten. Die Kopplung der apikalen Fluoratome mit den sechs Protonen der beiden Methylgruppen gibt eine weitere Aufspaltung jeder Linie zu einem Septuplett; die Kopplung der Protonen mit dem äquatorialen Fluor ist sehr klein.

Obschon die axialen P-F-Bindungen mehr ionischen Charakter haben als die äquatorialen, absorbieren die apikalen Fluorkerne bei tieferem Feld, vermutlich im Zusammenhang damit, daß die axialen Bindungen länger und schwächer sind als die äquatorialen**.

Weitere Information erhält man aus einem Vergleich der Phosphor-Fluor-Kopplungen, bei den apikalen Fluor 777 Hz, beim äquatorialen 968 Hz. Dies zeigt an, daß die apikalen Fluoratome weiter vom Phosphor entfernt sind oder daß die axialen P-F-Bindungen weniger *s*-Charakter besitzen als die äquatorialen²⁷. Diese Aus-

* Die axialen Bindungen in Phosphoranen sind vergleichbar mit den σ -Bindungen von XeF_2 .

** In anderem Zusammenhang wurde die Möglichkeit einer Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Fluorkernen durch voluminöse Nachbargruppen in Betracht gezogen (vgl. J. W. EMSLEY, J. FEENEY und L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Kap. 11, Pergamon Press, Oxford 1966; D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1960, 877).

³⁰ H. A. BENT, *Chem. Rev.* 61 (1961) 275.

³¹ R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Soc.* 1963, 4672; *Angew. Chem.* 79 (1967) 885.

sage wird bestätigt durch IR-Daten: in der Difluorverbindung wird eine Frequenz bei 620–640 cm^{-1} der P-F-Streckschwingung zugeordnet. Bei der Trifluorverbindung erscheint neben einer Absorption bei 711–756 cm^{-1} eine neue, energiereichere Absorption bei 900–944 cm^{-1} , die der kürzeren Bindung des Phosphors mit dem äquatorialen Fluor zugeordnet wird^{27, 32}.

Aus den bis jetzt abgeleiteten Befunden wäre zu erwarten, daß bei Methyl-tetrafluorphosphoran, CH_3PF_4 , im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei Signalgruppen bei etwa +3 bzw. +88 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 auftreten würden. Das Spektrum (Abb. 6c) besteht aber nur aus einer Signalgruppe bei +46,5 ppm, mit einer P-F-Kopplung von 967 Hz und weiterer Aufspaltung der Linien durch Kopplung mit den drei Protonen der Methylgruppe²⁷. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, daß die Fluoratome äquivalent werden infolge eines raschen internen Austausches. Da die Kopplungen mit dem Phosphor und mit den Protonen erhalten bleiben, wird angenommen, daß der Austausch intramolekular verläuft.

1960 wurde von BERRY³³ ein als Pseudorotation* bezeichneter Mechanismus für eine solche Ligandreorganisation bei Phosphor-pentafluorid, bei dem die Fluoratome ebenfalls spektroskopisch äquivalent sind³⁴, postuliert (Abb. 7). Dabei behält einer der äquatorialen Liganden (1) seine Lage (Pivot). Die anderen beiden äquatorialen Liganden (2, 3) bewegen sich in der Ebene, welche die Grundfläche der Bipyramide enthält, auf diesen fixierten Liganden zu, während sich die beiden apikalen Liganden (4, 5) in einer Ebene senkrecht dazu von ihm wegbewegen. Die apikalen Positionen werden von zwei ehemals äquatorialen Liganden besetzt, während sich in zwei der äquatorialen Positionen die ehemals apikalen Liganden befinden.

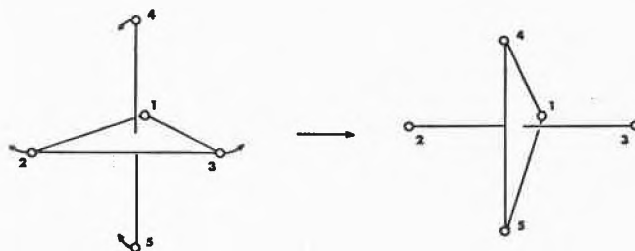


Abb. 7. Schematische Darstellung der Pseudorotation nach BERRY

Im Falle von Methyl-tetrafluorphosphoran würde die Methylgruppe die günstige äquatoriale Lage einnehmen, während je zwei Fluoratome abwechselnd in

* Dieser Ausdruck wurde bereits früher in einem anderen Zusammenhang verwendet. Vgl. J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER und R. SPITZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2483.

³² Vgl. auch A. J. DOWNS und R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1927; *ibid.* 23 (1967) 681.

³³ R. S. BERRY, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 933.

³⁴ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL und C. P. SLICHTER, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 279.

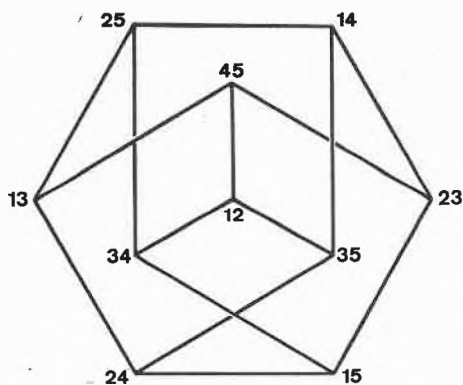


Abb. 8. Petersen-Graph

äquatorialer und apikaler Lage sein würden. Tatsächlich entspricht die chemische Verschiebung ziemlich genau dem Mittelwert von 3 und 88 ppm.

In Phosphor-pentafluorid kann durch Wiederholung dieser Ligandreorganisation, wobei jedesmal ein anderer Ligand fixiert bleibt, die beobachtete spektroskopische Äquivalenz der Liganden erreicht werden.

Eine Folge von Ligandreorganisationen kann am einfachsten mit Hilfe eines Petersen-³⁵ oder eines Balaban-Graphen³⁶ analysiert werden. Im allgemeinsten Fall, in dem eine trigonale Bipyramide 5 verschiedene Liganden besitzt, ist jedes der zehn möglichen diastereomeren Enantiomerenpaare eindeutig definiert durch die beiden apikalen Liganden (es gibt zehn verschiedene Möglichkeiten, um von 5 Liganden je 2 herauszulesen). Diese 10 Kombinationen bilden die Knotenpunkte oder Ecken eines Petersen-Graphen (Abb.8). Die drei von jeder

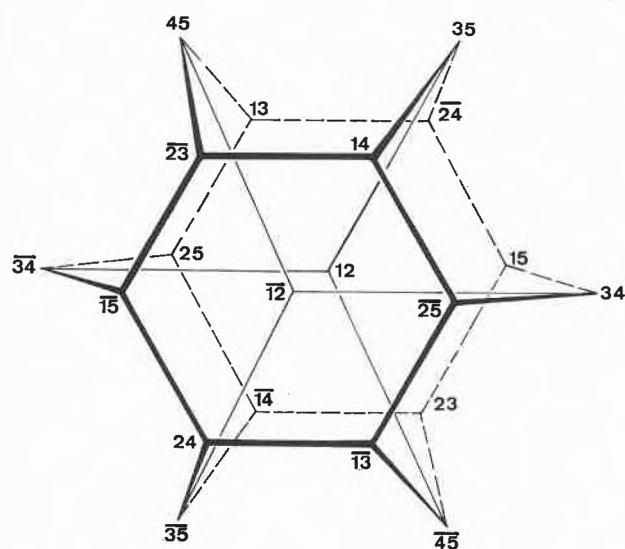


Abb. 9. Balaban-Graph

³⁵ J. D. DUNITZ und V. PRELOC, *Angew. Chem.* 80 (1968) 700.

³⁶ K. E. DEBRUIN, K. NAUMANN, G. ZON und K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck; ich danke Herrn Professor Dr. A. S. DREIDING, daß er mich auf diese Publikation aufmerksam gemacht hat.

Ecke ausgehenden Kanten entsprechen den drei möglichen Pseudorotationen, wobei jedesmal ein anderer der drei äquatorialen Liganden als Pivot fixiert bleibt.

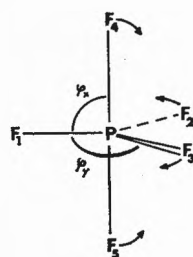
Im Balaban-Graphen mit 20 Ecken und 30 Kanten (Abb.9) kann außerdem noch die Chiralität berücksichtigt werden. Die Chiralität einer trigonalen Bipyramide mit fünf verschiedenen Ecken kann willkürlich nach folgendem Prinzip festgelegt werden³⁷: nimmt, vom apikalen Liganden mit kleinerer Ordnungszahl aus gesehen, die Ordnungszahl der äquatorialen Liganden im Uhrzeigersinn zu, so wird das Isomere nicht überstrichen (z. B. 12); im andern Fall wird es überstrichen (z. B. 12)*.

Es ist schwierig, dynamische Prozesse wie denjenigen der Pseudorotation in Termen der MO-Theorie zu behandeln. Qualitativ kann man argumentieren, daß die axialen Bindungen, die mit dem p_z -Orbital des Phosphors gebildet werden, in zunehmendem Maße mehr s - und p_y -Charakter annehmen, während den bewegten äquatorialen Bindungen gleichzeitig die Beteiligung der s - und p_y -Orbitale entzogen wird, bis sie in der axialen Endposition nur noch p_x -Charakter besitzen. Eine quantitative Behandlung dieser Vorgänge dürfte jedoch recht schwierig sein.

Das Problem läßt sich vereinfachen, wenn man das Modell von rein ionischen Bindungen annimmt. Es werden also nur die anziehenden Coulomb-Kräfte zwischen dem Zentralatom der Ladung $+5z$ und den fünf Liganden der Ladung $-z$ im Abstand d_{PF} sowie die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen den Liganden berücksichtigt²⁰.

$$\varnothing = -5 \frac{(-z) 5z}{d_{PF}} - K \frac{z^2}{d_{PF}}$$

Unter der Annahme, daß z und d_{PF} während der Ligandreorganisation konstant bleiben, verändert sich der erste Term im Verlauf der Bewegung nicht, während im zweiten Term der variable Faktor K durch die gegenseitige Lage der Liganden bestimmt wird. Es wurde untersucht, wie K sich verändert, wenn sich F_2 und F_4 , sowie F_3 und F_5 in senkrecht zueinander stehenden Ebenen bewegen. Je zwei Liganden ändern also ihre Lage syn-

Abb. 10. Synchroner Bewegung der Liganden F_2 und F_3 bzw. F_4 und F_5 in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen

* Vgl. die Beispiele in Abb.13.

³⁷ P. M. TREICHEL, R. A. GOODRICH und S. B. PIERCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2017.

chron, wie Spiegelbilder bezüglich der Ebene, welche die beiden andern Liganden mit dem Zentralatom aufspannen (Abb. 10). φ_x und φ_y , welche den Neigungswinkel der Bindungen des Phosphors mit den bewegten Fluoratomen zur Bindung mit dem Pivot F_1 bezeichnen, wurden als unabhängige Variable angenommen. Der mathematische Ausdruck für K wurde für einen Computer programmiert und unter Variation von φ_x und φ_y von 50 bis 130° in Intervallen von 2° berechnet (Abb. 11.)

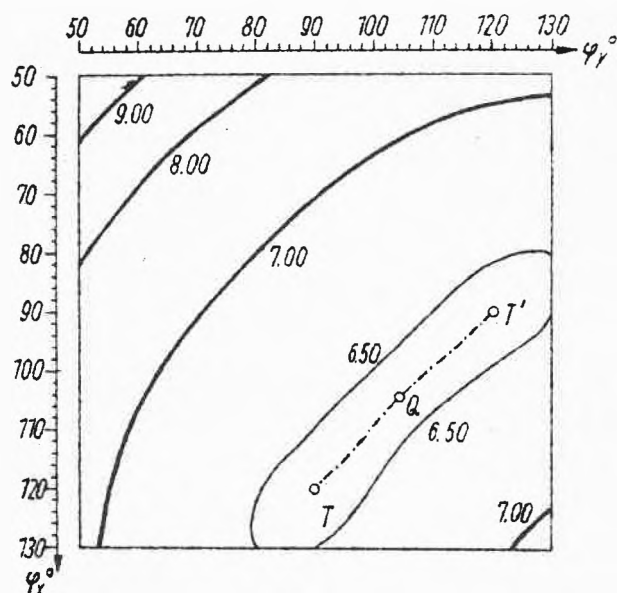


Abb. 11. Energiediagramm der in Abb. 10 beschriebenen Bewegungen (aus J. ZEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 324 [1963] 241)

Als energetisch günstigste Anordnungen (kleinster K -Wert) erweisen sich die beiden kongruenten, symmetrisch liegenden trigonalen Bipyramiden mit $\varphi_x = 90^\circ$ und $\varphi_y = 120^\circ$ (T'), bzw. $\varphi_x = 120^\circ$ und $\varphi_y = 90^\circ$ (T). Die Punkte T und T' sind durch ein fast ebenes Tal miteinander verbunden, in dem als sehr flacher Sattelpunkt die tetragonale Pyramide Q liegt mit $\varphi_x = \varphi_y = 104^\circ$. Die Bewegung entlang der strichpunktierten Linie entspricht damit der Pseudorotation und die Energiedifferenz zwischen T und Q ihrer Aktivierungsenergie. Die letztere läßt sich einfach abschätzen. Die Rechnungen ergaben $K_T - K_Q = 0,9 \cdot 10^{-2}$. Für $z = 1$ und $d_{PF} = 1 \text{ \AA}$ erhält man

$$\Delta E = 0,9 \cdot 10^{-2} \frac{1}{1} \cdot 332 = \text{etwa } 3 \text{ kcal/Mol,}$$

wobei 332 der Umrechnungsfaktor in kcal/Mol ist. Diese Abschätzung ist sicher zu hoch ausgefallen, da die Ladung auf den Fluoratomen kleiner als eine Elementarladung, der Abstand d_{PF} dagegen größer als 1 Å ist, so daß eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 1 kcal/Mol zu erwarten ist, wodurch die Fluoratome spektroskopisch äquivalent sein müßten.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß bei dieser Abschätzung ein rein elektrostatisches Modell auf ein Molekül angewendet wurde, dessen Bindungen sicherlich nicht rein ionisch sind. Zudem wurden z und d_{PF} in vereinfachender Weise als konstant angenommen. Eine schwerwiegende Komplikation tritt auf, wenn verschiedenartige Liganden vorhanden sind. Dies kommt bereits zum Ausdruck bei H_2PF_3 , dessen Fluoratome bei -15° spektroskopisch äquivalent sind (Dublett bei $+54,5$ ppm relativ zu $CFCl_3$), bei -46° aber zwei Signale bei $+30,5$ und $+106,5$ ppm im Verhältnis 2 : 1 zeigen, entsprechend zwei apikalen und einem äquatorialen Fluoratom³⁷. Die ^{19}F -NMR-Spektren von Cl_2PF_3 und Br_2PF_3 zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, während bei $(CH_3)_2PF_3$ keine Äquivalenz der Fluoratome beobachtet werden konnte⁷.

Ein anderes, verfeinertes Modell für die Ligandreorganisation in einer trigonalen Bipyramide wurde auf der Basis spektroskopischer Daten aufgebaut³⁸. Es handelt sich um eine Methode, die bereits früher mit Erfolg angewendet wurde, um die Höhe der Energiebarriere bei der Stickstoff-Inversion in Ammoniak zu berechnen. Die aus Vibrationsspektren gewonnenen Kraftkonstanten dienen als Grundlage, um den Energieverlauf während der Ligandreorganisation zu berechnen. Dabei wird eine Normalschwingung betrachtet, die im wesentlichen einer Beugung der axialen Bindungen mit kleineren Beiträgen der Beugung und Streckung der äquatorialen Bindungen entspricht und die bei Vergrößerung der Amplitude in die Bewegung der Pseudorotation übergeht. Aus der Potentialfunktion der Schwingung, deren Sattelpunkt auch in diesem Modell einer tetragonalen Pyramide entspricht, kann die Höhe der Energiebarriere berechnet werden. Der erhaltene Wert wird um 25 bis 40% reduziert, wenn man berücksichtigt, daß mit höherer Amplitude die Potentialfunktion nicht mehr harmonisch ist; dieser Effekt ist größer bei Molekülen mit höheren Energiebarrieren.

Tabelle 1. Berechnete Energiebarrieren für die Pseudorotation

PF_5	7,6 kcal/Mol
PCl_3F_2	8,6 kcal/Mol
PCl_5	13,5 kcal/Mol
$SbCl_5$	9,4 kcal/Mol
$PClF_4$	10,9 kcal/Mol
CH_3PF_4	15,0 kcal/Mol
PCl_2F_3	8,5 kcal/Mol

Aus den in Tabelle 1 angeführten korrigierten Werten lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Pseudorotation, sowohl durch Aktivierung über die Energiebarriere als auch durch Tunneln, berechnen. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten liegen zwar unter den mit NMR-Messungen erhaltenen Werten, doch

³⁸ R. R. HOLMES und SR. R. M. DEITERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5021; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2229.

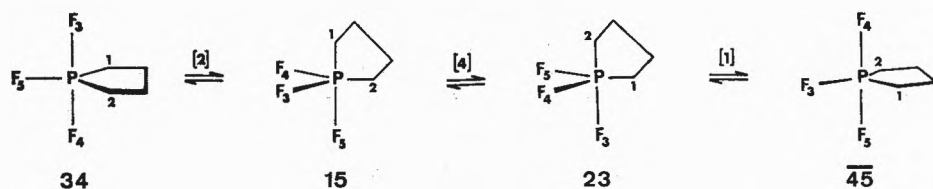


Abb. 13. Ligandreorganisationen in $\text{PF}_3(\text{CH}_2)_4$, die zur spektroskopischen Äquivalenz der Fluoratome führen

wird die Ordnung ($\text{PF}_5 > \text{PClF}_4 > \text{PCl}_5$) richtig wiedergegeben. Die Abweichung könnte ihre Ursache darin haben, daß eine zu kleine Anharmonizitätskorrektur verwendet wurde, oder aber in dem Umstand, daß die berechneten Werte eher einem Ligandaustausch in der Gasphase entsprechen, während im flüssigen Zustand oder in Lösung die Energiebarriere durch intermolekulare Wechselwirkungen oder Komplexbildung herabgesetzt werden könnte.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Bipyramiden in Dialkyl-trifluorphosphoranen (Äquatorial-äquatorial- bzw. Äquatorial-apikal-Anordnung der Alkylgruppen) kann verkleinert werden, indem die beiden Alkylgruppen in einem kleinen Ring zusammengehalten werden. Im Falle eines Fünferinges beobachtet man bei Zimmertemperatur Äquivalenz der Fluoratome, während unterhalb -70° wieder das typische Dialkyl-trifluorphosphoran-Spektrum mit zwei Multipletten bei tiefem Feld für die apikalen Fluoratome und zwei Triplettten bei hohem Feld für das äquatoriale Fluor auftritt^{27, 29}.

Es kann angenommen werden, daß der C-P-C-Bindungswinkel in PC_4 -Ringsystemen bei 108 bis 110° liegt, also zwischen dem idealisierten 120° -Äquatorial-äquatorial-Winkel und dem 90° -Äquatorial-axial-Winkel. An einem Modell kann leicht gesehen werden, daß

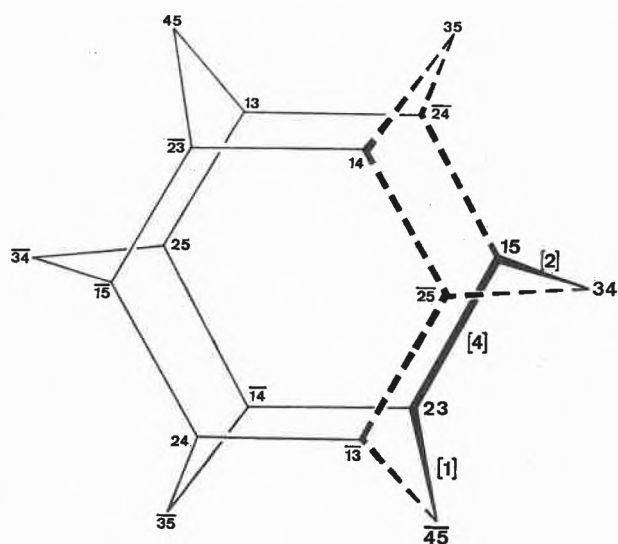


Abb. 12. Vereinfachter Balaban-Graph zur Analyse der Ligandreorganisation in $\text{PF}_3(\text{CH}_2)_4$ (der jeweilige Pivot ist in eckigen Klammern angegeben)

die Winkelspannung im Ring in der Äquatorial-axial-Konformation kleiner ist als in der Äquatorial-äquatorial-Anordnung. Es scheint also vernünftig, daß diese Abnahme der Ringspannung die Aktivierungsenergie für den Austausch herabsetzt. Die Aktivierungsenergie wurde aus dem Koaleszenzpunkt zu 7 kcal/Mol berechnet.

Mit Hilfe eines Balaban-Graphen kann abgeleitet werden, daß drei Pseudorotationen notwendig sind, um ein ursprünglich äquatoriales Fluoratom – bei gleichzeitiger äquatorialer Lage der Kohlenstoffatome – in apikale Lage zu bringen (Abb. 12), und daß außer der in Abb. 13 gezeichneten Sequenz drei weitere Möglichkeiten (gestrichelte Linien in Abb. 12) zum gleichen Resultat führen. Weil es nicht möglich ist, daß beide Ringkohlenstoffe gleichzeitig apikale Positionen einnehmen, konnten in Abb. 12 die Ecken 12 und 12 und die von ihnen ausgehenden Kanten weggelassen werden, wodurch der Balaban-Graph zu einem Graphen vereinfacht wird, der an das Kohlenstoffgerüst von Hexaasteran erinnert.

Bei der Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring, bei dem keine Ringspannung vorhanden ist, konnte auch beim Erwärmen bis 100° keine Ligandreorganisation festgestellt werden.

Elektronenmangel-Verbindungen

Die Strukturformeln von Elektronenmangelverbindungen wie Diboran, dimeres Trimethylaluminium oder polymeres Dimethylberyllium, in denen die Boratome über Wasserstoffbrücken und die Aluminium- und Berylliumatome über Methylbrücken verbunden sind, stehen im Widerspruch mit der Auffassung von Bindungsstrichen als Elektronpaarbindungen, denn es sind weniger Elektronen als Bindungen vorhanden^{8, 9, 39-42}.

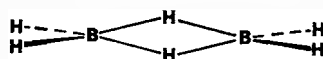


Abb. 14. Struktur von Diboran

³⁹ H. C. LONGUET-HIGGINS und R. P. BELL, *J. Chem. Soc.* 1943, 250.

⁴⁰ W. C. PRICE, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 894.

⁴¹ K. HEDBERG und V. SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1482.

⁴² P. H. LEWIS und R. E. RUNDLE, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 986.

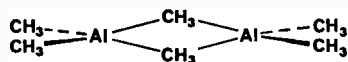


Abb. 15. Struktur von dimerem Trimethylaluminium

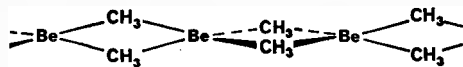
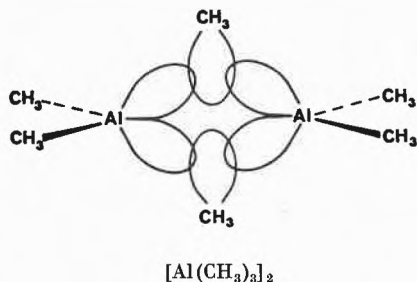
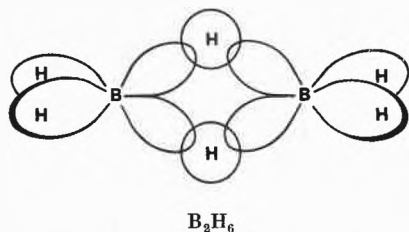


Abb. 16. Struktur von polymerem Dimethylberyllium

Alle diese Elektronenmangelverbindungen haben folgende Eigenschaften gemeinsam⁸:

1. Sie besitzen ein Atom mit mehr energiearmen Orbitalen als Valenzelektronen (Bor und Aluminium besitzen vier Valenzorbitale und drei Valenzelektronen, Beryllium hat vier Valenzorbitale und nur zwei Valenzelektronen). Solche Verhältnisse sind typisch für Metallatome.
2. Derartige Atome sind mit Atomen oder Gruppen verbunden, die keine freien Elektronenpaare besitzen (Wasserstoffatom, Methylgruppe).

Es scheint, daß unter diesen Umständen Delokalisation der Bindungen eintritt, um von allen energiearmen Valenzorbitalen Gebrauch zu machen. Je größer die Delokalisation von Bindungselektronen ist, desto stabiler ist die Bindung, vorausgesetzt natürlich, daß geeignete, energiearme Orbitale zur Verfügung stehen.



In Termen der MO-Theorie erhält man bei der Beschreibung der Moleküle das vertraute Bild wie bei früheren Berechnungen⁹, z. B. gilt für Diboran:

Zwei sp^3 -hybridisierte Bor-Atomorbitale kombinieren mit dem energetisch tiefer gelegenen Wasserstoff-1s-Orbital, wodurch ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Orbital entstehen. Die beiden zur Verfügung stehenden Elektronen besetzen das tiefstliegende Molekülorbital.

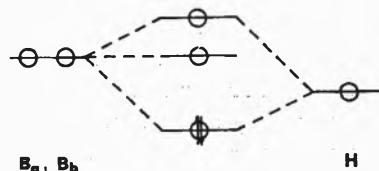


Abb. 17. MO-Termschema einer Brückenbindung in Diboran

Schlußbemerkung

In der MO-Theorie werden durch Kombinationen verschiedener Atomorbitale von mehreren Atomen neue Wellenfunktionen berechnet. Die entsprechenden Molekülorbitale sind nicht notwendigerweise zwischen zwei Atomkernen lokalisiert, sondern umfassen das ganze Molekül; die Bindungen sind delokalisiert. Diese Auffassung ist allgemein geläufig für π -Bindungen, ist aber nicht auf solche beschränkt. Vielmehr kann sie, auf σ -Bindungen angewendet, viele Phänomene erklären, die aus der herkömmlichen Auffassung der σ -Bindungen als lokalisierte Elektronenpaarbindungen nicht verständlich sind. Das «nichtklassische» dieser Betrachtungsweise ist, daß man damit stabile Bindungen postuliert, bei denen zwei Atome nicht unbedingt durch zwei, sondern durch ein oder anderthalb Elektronen zusammengehalten werden.

Es soll aber betont werden, daß alle diese Betrachtungen auf Modellen beruhen, bei denen sehr viele vereinfachende Annahmen gemacht wurden.

Für die Beschreibung von Diboran beispielsweise wurden die MO's auf drei Atome lokalisiert, während in eine ausführliche MO-Beschreibung auch die Valenzorbitale der übrigen Atome einbezogen werden müßten. In anderen Verbindungen könnten für genaue Berechnungen kleine Anteile von d -Orbitalen berücksichtigt werden. In allen Fällen wurde auf eine gruppentheoretische Analyse der Symmetrie der Orbitale verzichtet.

Es scheint jedoch, daß die beschriebenen Modelle, angewendet auf die besprochenen Verbindungen, eine größere Anzahl beobachteter Phänomene erklären können als das Modell von Elektronenpaarbindungen.