

## Phosphorozonide

P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> – das erste binäre Phosphoroxidozonid\*\*

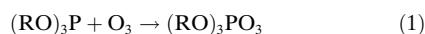
Thomas M. Klapötke\*

## Stichwörter:

Ozonide · Phosphitozonide ·

Phosphoroxidozonide · Singulett-Sauerstoff

**B**ereits 1961 wurde berichtet, dass Ozon mit Estern der Orthophosphorigen Säure, (RO)<sub>3</sub>P, bei tiefer Temperatur unter Bildung von thermisch labilen Ozoniden des Typs (RO)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> reagiert, die als Phosphitozonide bezeichnet wurden [Gl. (1)].<sup>[1]</sup> Es konnte nachgewiesen werden, dass sich diese Phosphitozonide zu den entsprechenden stabilen Phosphaten und Singulett-Sauerstoff (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) zersetzen, was sie zu einer nützlichen Quelle für <sup>1</sup>O<sub>2</sub> machte [Gl. (2)].



Die Frage nach der Struktur der Phosphitozonide konnte allerdings erst kürzlich von Seppelt und Dimitrov beantwortet werden.<sup>[2]</sup> Bis dahin war es nicht gelungen, die Existenz des vermuteten viergliedrigen PO<sub>3</sub>-Ringes eindeutig nachzuweisen. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge enthält das Ozonid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> tatsächlich einen symmetrischen, nahezu planaren viergliedrigen PO<sub>3</sub>-Ring (Abbildung 1).

Trotz der Kenntnis unterschiedlicher Phosphitozonide und der Bestimmung der Struktur von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> lagen bis vor kurzem keine gesicherten Hinweise für die Existenz binärer Phos-

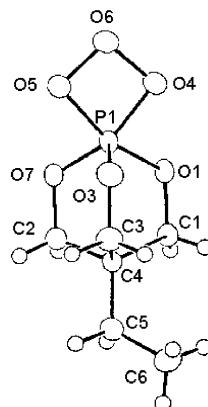


Abbildung 1. Molekülstruktur des ersten strukturell charakterisierten Phosphitozonids, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>.<sup>[2]</sup>

phoroxidozonide mit PO<sub>3</sub>-Einheit vor. Den Durchbruch in dieser Hinsicht erzielten Meisel et al., indem sie die Synthesestrategie zur Herstellung organischer Phosphitozonide erstmals erfolgreich zur Synthese eines anorganischen Phosphoroxidozonids anwenden.<sup>[3]</sup> Beschrieben wird die Reaktion von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> mit Ozon in Dichlormethan bei tiefer Temperatur [Gl. (3)] sowie die Charakterisierung des gebildeten Tetraozonids P<sub>4</sub>O<sub>18</sub>.<sup>[3]</sup>



Das neuartige Phosphoroxidozonid P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> kann als das Produkt einer [1 + 3]-Cycloaddition von Ozon an Phosphor(III)-oxid aufgefasst werden. P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> wurde bei -78°C in Form eines weißen Pulvers isoliert, das sich in Methylenchloridlösung oder -suspension bei Temperaturen über -35°C langsam unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Bei Erwärmen zerfällt das feste Produkt meist explosionsartig.

Die Struktur von P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> beruht (wie auch die Strukturen von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> und

P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) auf dem P<sub>4</sub>-Tetraeder. Jedes P-Atom ist durch fünf O-Atome verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert. Ähnlich wie das zuvor beschriebene Phosphitozonid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> weist das P<sub>4</sub>O<sub>18</sub>-Molekül vier viergliedrige PO<sub>3</sub>-Ringe auf und kann daher als kovalentes Phosphor(v)-oxidozonid aufgefasst werden (Abbildung 2).

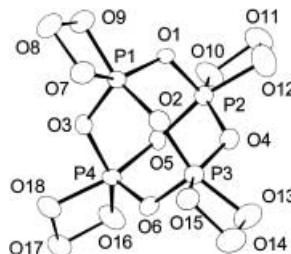
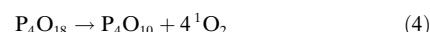


Abbildung 2. Molekülstruktur des ersten binären Phosphoroxidozonids, P<sub>4</sub>O<sub>18</sub>.<sup>[3]</sup>

Interessant ist neben der Synthese von P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> vor allem seine Zersetzung. P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> setzt in einer kontrollierten Reaktion in Lösung oder Suspension oberhalb -35°C Sauerstoff frei und bildet dabei das thermodynamisch stabilere P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Singulett-Sauerstoff [Gl. (4)]. Die Reaktion (4) ist mit  $\Delta H = -26.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm (MPW1PW91/cc-pVDZ).<sup>[4]</sup>



Die intensivste Bande im Tieftemperatur-Raman-Spektrum (-80°C) von P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> wird bei 901 cm<sup>-1</sup> beobachtet und der asymmetrischen O-O-O-Valenzschwingung des PO<sub>3</sub>-Ringes zugeordnet. Auch Rechnungen zufolge ist dies die intensivste Raman-aktive Bande (970 cm<sup>-1</sup> auf MPW1PW91/cc-pVDZ-Niveau). Bei Temperaturerhöhung auf -30°C verliert die Bande stark an

[\*] Prof. Dr. T. M. Klapötke  
Department Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13 (D)  
81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77492  
E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Autor dankt C. Nowak für die Erstellung der Abbildungen und Dr. R. D. Harcourt für anregende Diskussionen.

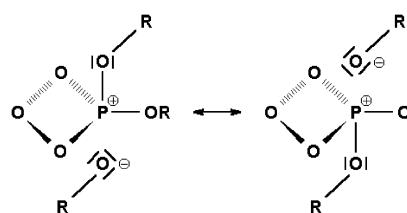
Intensität, was auf die Abgabe von Disauerstoff aus dem  $\text{PO}_3$ -Ring hindeutet.

Da die Bildung von Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) durch direkte elektronische Anregung aus dem Triplett-Grundzustand ( $^3\text{O}_2$ ) spinverboten ist, wird Singulett-Sauerstoff normalerweise entweder 1) durch chemische Reaktion aus Intermediaten erzeugt, die spontan  $^1\text{O}_2$  eliminieren, oder 2) aus Verbindungen erhalten, die sich unter  $^1\text{O}_2$ -Abgabe zersetzen; die am weitesten verbreiteten Methoden hierzu sind die Reaktion von basischem Wasserstoffperoxid („basic hydrogen peroxide“, BHP) mit elementarem Chlor<sup>[5]</sup> und die eingangs erwähnte Zersetzung von Phosphitozoniden.<sup>[1,6]</sup> Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die mögliche praktische Anwendung von  $\text{P}_4\text{O}_{18}$  als Quelle für Singulett-Sauerstoff zu evaluieren. Erwähnt werden sollte die kürzlich von Christe und Alfano vorgestellte Methode zur Erzeugung von  $^1\text{O}_2$  durch eine Gas-Feststoff-Reaktion [Gl. (5)].<sup>[7]</sup>



Genauso interessant wie das Zersetzungsverhalten sind die Struktur- und Bindungsverhältnisse im  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ -Molekül, das vier nahezu äquivalente (ange-

nähere  $D_2$ -Symmetrie) hyperkoordinierte P-Atome enthält. Ähnlich wie im Phosphitozonid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}_3$ <sup>[2]</sup> weist das P-Atom im  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ -Molekül eine verzerrt quadratisch-pyramidalen Anordnung von O-Atomen auf, wobei die apicale P-O-Bindung etwas kürzer ist (1.59 Å) als die vier basalen P-O-Bindungen (1.63–1.65 Å). Die O-O-Bindungslängen in den kovalenten Ozonidliganden sind typisch für O-O-Einfachbindungen (1.45).<sup>[3]</sup> Da die bezüglich der Bindungsverhältnisse nahe verwandte Modellverbindung  $(\text{HO})_3\text{PO}_3$  (siehe Resonanzstrukturen) mit fünf-



fach koordiniertem Phosphor am besten als ein Molekül mit einer axialen Dreizentren-Vierelektronen(3c4e)-Bindungseinheit beschrieben wird (siehe z. B. Lit. [8]), besteht die Möglichkeit, dass auch im  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ -Molekül mindestens eine 3c4e-Bindung (O···P···O) je P-Atom existiert. Weitere theoretische Arbeiten sind notwendig, um die Bin-

dungsverhältnisse im  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ -Molekül quantitativ und vollständig beschreiben und verstehen zu können.

- [1] Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 846–851.
- [2] A. Dimitrov, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1929–1932.
- [3] A. Dimitrov, B. Ziemer, W.-D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2588–2590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2484–2486.
- [4] MPW1PW91/cc-pVTZ:  $\text{P}_4\text{O}_{18}$ ,  $E = -2718.676900$  au,  $\text{zpe} = 50.2$  kcal mol $^{-1}$ ;  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $E = -2117.805845$  au,  $\text{zpe} = 31.9$  kcal mol $^{-1}$ ;  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta$ ),  $E = -150.228341$  au,  $\text{zpe} = 2.4$  kcal mol $^{-1}$ .
- [5] a) A. U. Kahn, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2105; b) E. McKeown, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1040.
- [6] N. J. Turro, V. Ramamurthy, K.-C. Liu, A. Krebs, R. Kemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6758–6761.
- [7] A. J. Alfano, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3386–3388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3252–3254.
- [8] a) „Qualitative Valence Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules“: R. D. Harcourt, *Lect. Notes Chem.* **1982**, *30*; b) R. D. Harcourt in *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry* (Hrsg.: T. M. Klapötke, A. Schulz), Wiley, Chichester, **1998**, S. 217–253, zit. Lit.; c) R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901.