

Niedermolekulare Phosphorsulfide in der Gasphase

Helmut Keck^a, Wilhelm Kuchen^{a*}, Heike Renneberg^a, Johan K. Terlouw^{a) b} und Herman C. Visser^b

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht^b,
Croesestraat 77, NL-3522 AD Utrecht

Eingegangen am 6. Juli 1989

Key Words: Phosphorus sulfides / Mass spectrometry, neutralization-reionization

Low-Molecular Phosphorus Sulfides in the Gas Phase

Ionized low-molecular phosphorus sulfides, viz. PS^+ , PS_2^+ , and $P_2S_2^+$, are generated by electron-impact (EI) fragmentation of P_4S_{10} . The results of collisional-activation (CA) mass spectra and semiempirical MO calculations suggest a linear structure for $S=P=S^+$ ($D_{\infty h}$) and a ring structure for $P_2S_2^+$ (D_{2h}). As shown by neutralization-reionization mass spectrometry (NRMS) all the ions mentioned above can be reduced to the corresponding neutral molecules. Thus, low-coordinated phosphorus sulfides containing multiple-bond systems prove to be stable molecules in the dilute gas phase.

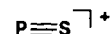
Binäre Phosphorsulfide P_nS_n ($n = 3, 4, 5, 7, 9, 10$) sind wohl-definierte Substanzen mit Käfigstruktur, von denen P_4S_3 und P_4S_{10} auch große industrielle Bedeutung besitzen¹⁾. Hingegen finden sich Hinweise auf die Existenz ihrer niedermolekularen Vertreter mit Mehrfachbindungen, wie z. B. monomeres PS , PS_2 oder P_2S_2 etc., die isovalenzelektronisch mit Stickstoffoxiden und -sulfiden wären, nur spärlich^{2,3)}. Es drängt sich die Frage auf, ob letztere nur deshalb noch nicht gefaßt werden konnten, weil sie in Bezug auf die höher aggregierten Spezies kinetisch instabil sind. In diesem Falle müßten sie unter Bedingungen existent sein, bei denen intermolekulare Wechselwirkungen weitgehend ausgeschlossen sind. Derartige Voraussetzungen liegen in einer verdünnten Gasphase vor, wie sie z. B. in einem Tandem-Massenspektrometer anzutreffen ist. Dort können Ionen erzeugt, selektiert und anschließend neutralisiert werden und zwar durch Anwendung der noch relativ jungen Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)⁴⁾. Auf diese Weise konnten wir kürzlich die Existenz der instabilen Moleküle „ H_3PS^+ “⁵⁾ und „ $H_3PS_2^+$ “⁶⁾ nachweisen.

Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von Thioorganophosphorverbindungen bilden sich binäre PS -Ionen häufig und oftmals mit großer Intensität. Dies gilt insbesondere für PS^+ ($m/z = 63$) und PS_2^+ ($m/z = 95$). In den Spektren von P_nS_n findet sich darüberhinaus eine Fülle z. T. intensiver Signale, die den Ionen binärer Phosphorsulfide verschiedenster Zusammensetzung zugeordnet werden können⁷⁾. Unter den Bedingungen der verdünnten Gasphase sind diese Ionen also von beträchtlicher Stabilität.

Wir berichten im folgenden über die Erzeugung von PS^+ , PS_2^+ und $P_2S_2^+$ durch massenspektrometrischen Zerfall (EI: 70 eV) von P_4S_{10} , ihre Charakterisierung durch Stoßaktivierungs-(CA)-Massenspektrometrie^{8a)} und die Neutralisation dieser Ionen durch NRMS. Ergänzt werden diese experimentellen Befunde durch die Ergebnisse semiempirischer MO-Rechnungen (MNDO)⁹⁾.

PS^+ und PS (Phosphorsulfid)

Das Thiophosphorylkation PS^+ ist von großem Interesse in Bezug auf einen Vergleich mit den isovalenzelektronischen Nitrosyl- und Thionitrosyliken NO^+ und NS^+ . Während letztere Ionen nicht nur als Liganden in Komplexen fungieren können¹⁰⁾, sondern auch als Kationen in Salzen bekannt sind¹¹⁾, fehlen Hinweise auf ein ähnliches Verhalten für ein Thiophosphorylkation PS^+ . Hingegen finden sich Signale für PS^+ -Ionen ($m/z = 63$) in den Massenspektren von Thioorganophosphorverbindungen und von Phosphorsulfiden. Sie treten dort stets mit großer Intensität auf und können geradezu als Schlüsselbruchstücke für diese Substanzklassen betrachtet werden. Thiophosphorylkationen sind demnach in der verdünnten Gasphase relativ stabil. Semiempirischen MO-Rechnungen zufolge (CNDO/2) sollten sie gemäß



eine Dreifachbindung enthalten, und die Ladung sollte gleichmäßig auf beide Atome verteilt sein¹²⁾. Abb. 1a zeigt das CA-Massenspektrum des PS^+ ($m/z = 63$), das durch massenspektrometrischen Zerfall von P_4S_{10} entstanden ist. Erwartungsgemäß finden sich hier Signale für die Zerfälle zu P^+ ($m/z = 31$) und zu S^+ ($m/z = 32$), letzteres mit geringerer Intensität. Ein Peak bei $m/z = 31.5$, verursacht durch einen „charge-stripping“-(CS -)Prozeß^{8b)} nach $63^+ + O_2 \rightarrow 63^{++} + O_2 + e^-$, wird ebenfalls beobachtet.

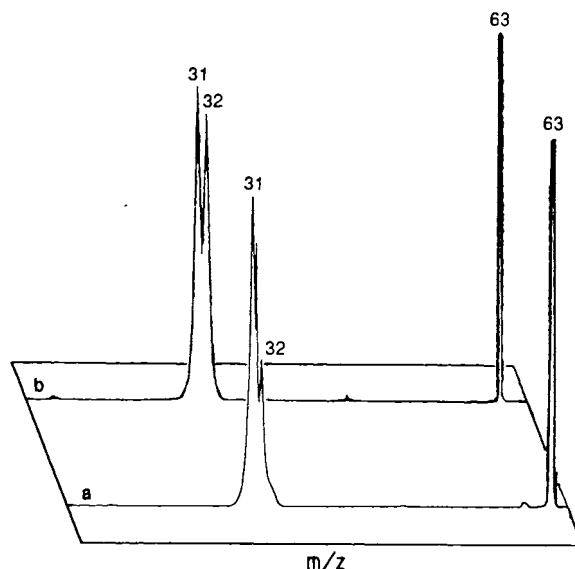


Abb. 1. CA-Massenspektrum (a) und NR-Massenspektrum (b) von PS^+ ($m/z = 63$)

^{a)} Neue Adresse: McMaster University, Department of Chemistry, 1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4M1.

Unabhängig von der Provenienz des PS^+ resultiert stets das in Abb. 1 angegebene Intensitätsverhältnis von $m/z = 31$ zu $m/z = 32$. Trotz des (allerdings nur sehr geringfügig) niedrigeren IE von S (10.36 eV) im Vergleich zu P (10.48 eV) überwiegt die Tendenz zur Bildung geradelektronischer Teilchen (P^+, S). Die Bildung zweier Radikale (P^+, S^+) aus dem geradelektronischen PS^+ dürfte energetisch ungünstiger sein. Auch findet sich in Abb. 3 ein annähernd gleiches Intensitätsverhältnis von $m/z = 31$ zu $m/z = 32$ wie in Abb. 1. Unabhängig von weiteren, hier nicht näher diskutierten Argumenten, zeigt auch eine Massenfeinbestimmung, daß es sich bei $m/z = 63$ ausschließlich um PS^+ handelt.

Erste Indizien für die Existenzfähigkeit von neutralem PS wurden aus UV-spektroskopischen Untersuchungen an Entladungsprodukten von gasförmigem P_4S_3 erhalten²⁾. Die Enthalogenerierung von Thiophosphorylbromid $P(S)Br_3$ mit Magnesium führte hingegen zu einem unlöslichen gelben Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung $(PS)_x$, dessen Struktur unbekannt ist¹³⁾. Erst kürzlich wurde berichtet, daß bei der Gasphasenreaktion von Alkalimetallen (K oder Cs) mit $P(S)Cl_3$ unter vermindertem Druck freie PS-Radikale auftreten, die Chemolumineszenz zeigen³⁾. Offensichtlich neigt das PS-Radikal zur Polymerisation und ist in freiem Zustand in kondensierter Phase nicht stabil. Dieses Verhalten wäre dann dem des SN-Radikals vergleichbar, das hinsichtlich einer Polymerisation zu $(SN)_x$ kinetisch ebenfalls instabil ist. Jedoch gelingt es, monomeres SN zu beobachten, so bei Mikrowellen-Entladungen in Gemischen von z. B. S_8 , SCl_2 oder S_2Cl_2 und N_2 oder bei der Pyrolyse von S_7NH ¹⁴⁾. Ob nun PS^+ -Ionen auch zu neutralen PS-Molekülen in der Gasphase reduziert werden können, läßt sich durch ein Neutralisations-Reionisations-(NR-)Experiment mit diesen Ionen klären. Das NR-Massenspektrum (Neutralisation mit Xe; Reionisation mit O_2) von $m/z = 63$ ist in Abb. 1b wiedergegeben. Aus dem Auftreten eines intensitätsstarken „Survivor-Signals“ $m/z = 63$ und der Vergleichbarkeit der Signale im NR- mit denen im CA-Massenspektrum (Anmerkung: der CS-Peak tritt im NRMS erwartungsgemäß nicht mehr auf) geht zweifelsfrei hervor, daß Ionen PS^+ zu PS-Radikalen neutralisiert werden können, die bei Ausschluß intermolekularer Wechselwirkungen existenzfähig sind.

PS_2^+ und PS_2 (Phosphordisulfid)

Für das Ion PS_2^+ ($m/z = 95$) kann man die Konstitutionen I und II in Betracht ziehen.

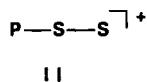
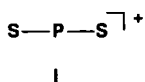
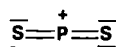


Abb. 2a zeigt das CA-Massenspektrum dieses Ions. Basis-Peak ist das Signal für ein Ion mit $m/z = 63$ (PS^+), das durch Abspaltung von S, dem Zerfallsprozeß geringsten Energiebedarfs, entsteht. Da kein Signal $m/z = 64$ (S_2^+) beobachtet wird, kann man annehmen, daß beide Schwefelatome direkt mit dem Phosphor verbunden sind. Damit ist Struktur II wenig wahrscheinlich. MNDO-Rechnungen zufolge ist I linear ($D_{\infty h}$), weist Doppelbindungen mit einer Länge von 174 pm auf¹⁵⁾ und liegt somit als



vor. Dieser Befund entspricht auch insofern den Erwartungen, als dreiatomige Ionen und Moleküle mit 16 Valenzelektronen, wie z. B. NO_2^+ und CS_2 , stets eine lineare Struktur besitzen sollten¹⁶⁾ und auch das vergleichbare NS_2^+ , das als Kation in Salzen stabil ist, nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ebenfalls mit

linearer Struktur vorliegt¹⁷⁾. Aus den Berechnungen ergibt sich weiterhin eine ausgeglichene Ladungsverteilung über alle drei Atome und die Standardbildungsenthalpie für I zu $\Delta H_f^\circ = 262$ kcal/mol¹⁵⁾. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als der für II (C_2 ; Winkel PSS 117°) berechnete Wert $\Delta H_f^\circ = 306$ kcal/mol¹⁵⁾. Abb. 2b zeigt das NR-Massenspektrum. Das Auftreten eines intensiven „Survivor-Signals“ bei $m/z = 95$ ist ein eindeutiges Indiz dafür, daß sich I zu neutralem PS_2 reduzieren läßt, das in der verdünnten Gasphase stabil ist. Für letzteres ergibt sich aus MNDO-Rechnungen eine gewinkelte Struktur (C_{2v}) (Winkel SPS 142°) sowie eine Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ = 33.6$ kcal/mol¹⁵⁾. Da die Neutralisation jedoch ein vertikaler Prozeß ist⁴⁾, sollte aus linearem PS_2^+ auch lineares, neutrales PS_2 entstehen, also eine angeregte Form des im Grundzustand gewinkelten Moleküls.

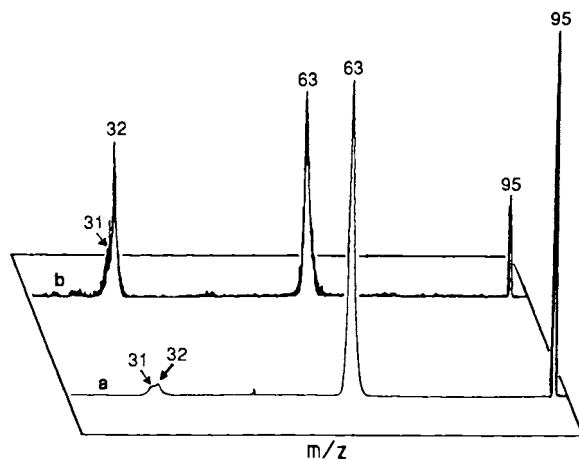


Abb. 2. CA-Massenspektrum (a) und NR-Massenspektrum (b) von PS_2^+ ($m/z = 95$)

$P_2S_2^{2+}$ und P_2S_2 (Diphosphordisulfid)

Signale für Ionen der Zusammensetzung $P_2S_2^{2+}$ ($m/z = 126$) finden sich ebenfalls mit großer Intensität im Massenspektrum des P_4S_{10} . Für sie dürften wohl hauptsächlich folgende Konstitutionen anzunehmen sein, und zwar die offenkettigen Formen III–V sowie die cyclischen Strukturen VI und VII.

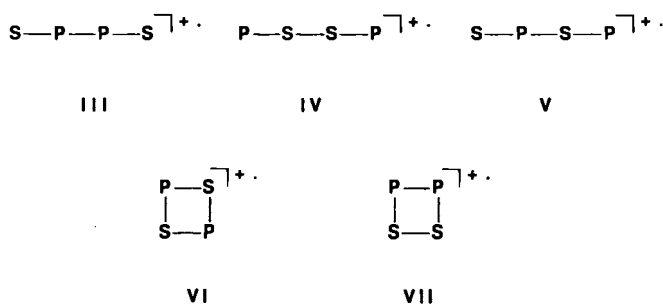
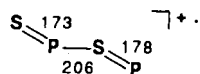


Abb. 3a zeigt das CA-Massenspektrum für $P_2S_2^{2+}$ ($m/z = 126$). Das Vorliegen der Formen III, IV und VII, die sämtlich nicht alternierende Phosphor- und Schwefelatome enthalten, kann ausgeschlossen werden, da dann auch Signale für P_2^+ ($m/z = 62$) und S_2^+ ($m/z = 64$) auftreten sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Darüber hinaus scheint es auch deshalb plausibel, nur Fragmente mit alternierendem P und S in Betracht zu ziehen, da diese Atomabfolge im Edukt vorgegeben ist und die Entstehung von IV und VII durch Umlagerungsreaktionen wegen der Labilität der S–S-

Bindung wenig wahrscheinlich ist. Auch gibt es nach unserer Erfahrung keine Hinweise für die Bildung von P-P-Bindungen aus Vorläufer-Ionen mit P-S-P-Anordnungen. Das vorliegende CA-Massenspektrum läßt sich somit am besten mit Struktur V oder VI in Einklang bringen. Für den planaren Cyclus VI errechnet sich mit $\Delta H_f^0 = 226 \text{ kcal/mol}^{15)}$ die mit Abstand geringste Standardbildungsenthalpie aller hier aufgezeigten Ionenstrukturen für $P_2S_2^+$, gefolgt von der offenkettigen, gewinkelten Struktur V (C_s) mit $\Delta H_f^0 = 242 \text{ kcal/mol}$ in der *trans*-Anordnung gemäß



Für das vergleichbare $S_2N_2^+$, das in Lösung bei der Reaktion von S_4N_4 mit Schwefelsäure nachgewiesen worden ist, wird ebenfalls eine cyclische Form mit alternierendem N und S vorgeschlagen¹⁸⁾. Dies gilt ebenso für neutrales S_2N_2 , das bei der Pyrolyse von S_4N_4 entsteht und im Festkörper nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse eine quadratisch-planare Struktur (D_{2h}) aufweist¹⁹⁾. Obwohl im vorliegenden Falle eine Strukturzuordnung nicht mit letzter Sicherheit getroffen werden kann, sprechen die vorliegenden Daten dafür, daß $P_2S_2^+$ die planare cyclische Struktur VI (D_{2h}) mit alternierendem P und S (ber. P-S-Bindungslänge $195 \text{ pm}^{15)}$ besitzt.

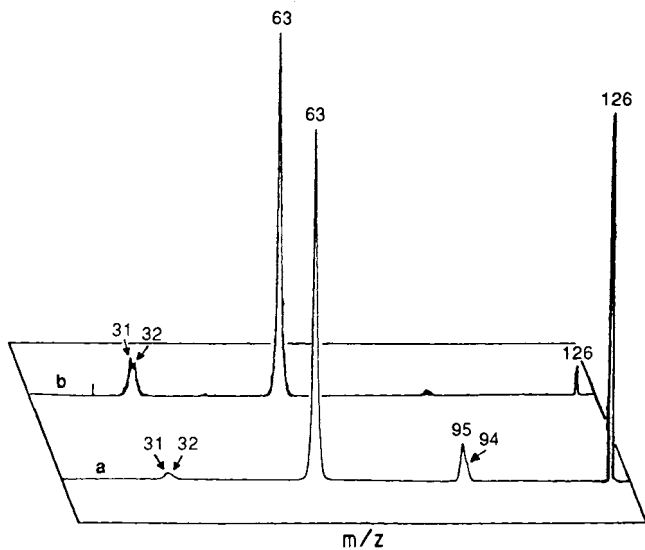


Abb. 3. CA-Massenspektrum (a) und NR-Massenspektrum (b) von $P_2S_2^+$ ($m/z = 126$)

Das „Survivor-Signal“ im NR-Massenspektrum (Abb. 3 b) zeigt, daß auch Radikal-Kationen $P_2S_2^+$ zu neutralem P_2S_2 reduziert werden können. Da CA- und NR-Massenspektrum übereinstimmen, müssen beide Spezies strukturanalog sein. Neutrales VI, das im Ring Doppelbindungsanteile aufweisen muß, ist mit einer berechneten Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = 11 \text{ kcal/mol}^{15)}$ um 36 kcal/mol stabiler als neutrales V. Es sei erwähnt, daß für ein vergleichbares Molekül und Ion, nämlich das Ethylendithion C_2S_2 und sein Radikal-Kation, durch NRMS kürzlich eine lineare Struktur $S=C=C=S$ ($D_{\infty h}$) ermittelt wurde²⁰⁾.

Experimenteller Teil

Zur Vermessung gelangte handelsübliches P_4S_{10} der Fa. Merck. Die CA-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 311 A (Düsseldorf) und einem VG ZAB-2F (Utrecht) aufgenommen. Mit letzterem Gerät erfolgte auch die Aufnahme der NR-Massenspektren. Zu weitergehenden Erläuterungen der Meßbedingungen sei auf Lit.²¹⁾ verwiesen.

MO-Rechnungen (MNDO) wurden mit der MOPAC-Version (QCPE-Programm 464)²²⁾ durchgeführt, wobei Energieoptimierung nach der DFP-Methode erfolgte. Auf die Wiedergabe der gesamten Geometriedetails und Ladungsverteilungen wird aus Platzgründen verzichtet. Angaben hierzu werden auf Anfrage von den Autoren mitgeteilt.

CAS-Registry-Nummern

VI: 81129-05-7 / PS: 12281-36-6 / SPS⁺: 81128-91-8 / PS₂: 81129-11-5 / P₂S₂: 81129-02-4 / P₄S₁₀: 1314-80-3 / P: 7723-14-0

¹⁾ H. Hoffmann, M. Becke-Goehring, *Top. Phosphorus Chem.* **8** (1976) 193.
²⁾ K. Dressler, E. Miescher, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A*, **68** (1955) 542.
³⁾ K. K. Lin, L. C. Balling, J. J. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 168.
⁴⁾ C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1988) 805.
⁵⁾ H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, *Phosphorus Sulfur* **40** (1988) 227.
⁶⁾ H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
⁷⁾ G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 243; D. W. Muenow, J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 89; R. Thamm, G. Heckmann, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur* **12** (1982) 319.
⁸⁾ ^{a)} K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88** (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 509; K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77; J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20** (1985) 169. — ^{b)} W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **39** (1985) 376.
⁹⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3607.
¹⁰⁾ M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **29** (1981) 365.
¹¹⁾ O. Glemser, W. Koch, *Angew. Chem.* **83** (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 127; R. Mews, *Angew. Chem.* **88** (1976) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 691.
¹²⁾ I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus Sulfur* **22** (1985) 85.
¹³⁾ W. Kuchen, H. G. Beckers, *Angew. Chem.* **71** (1959) 163; W. Grünwald, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen 1964.
¹⁴⁾ J. M. Dyke, A. Morris, I. R. Trickle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **73** (1977) 147.
¹⁵⁾ J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Mol. Struct.* **86** (1982) 217.
¹⁶⁾ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2266.
¹⁷⁾ R. Faggiani, R. Gillespie, C. J. L. Lock, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2975; U. Thewalt, K. Berhalter, P. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 1280.
¹⁸⁾ S. A. Lipp, J. J. Chang, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1970.
¹⁹⁾ C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Sarau, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6358.
²⁰⁾ D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1337.
²¹⁾ H. Keck, W. Kuchen, W. Küchelhaus, S. Kühlborn, J. K. Terlouw, *Phosphorus Sulfur* **34** (1987) 169.
²²⁾ J. J. Stewart, *A. General Molecular Orbital Package (MOPAC)*, QCPE-Programm 464 (Siemens 7.580-S).

[23/89]