

Notiz / Note

P₄O₇ und P₄O₆S, Vergleich der Molekül- und KristallstrukturenFrank Frick^a, Martin Jansen^{**a}, Pablo J. Bruna^b und Sigrid D. Peyerimhoff^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Bonn^b,
Wegelestr. 12, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. März 1991

Key Words: 2,4,6,8,10-Hexaoxa-1,3,5,7-tetraphosphatricyclo[3.3.1.1]decane 1-sulfide, molecular and crystal structure / P₄O₆ derivatives / Calculations, SCF, for P₄O₇ and P₄O₆S**P₄O₇ and P₄O₆S, Comparison of Molecular and Crystal Structure**

Single crystals of P₄O₆S were grown for the first time. By X-ray diffraction the space group (P2₁/c), the unit cell [*a* = 813.5(1), *b* = 938.3(1), *c* = 993.1(1) pm; β = 90.27(1)°], and the crystal and molecular structure have been determined. As compared to P₄O₇, the geometry of the P₄O₆ cage remains virtually unchanged upon substitution of the terminal oxygen

atom by a sulfur atom. Calculated charge distributions clearly confirm the experimental results. With the exception of P(1), to which the additional chalcogen atom is attached, the effective charges at all other atoms seem not to be affected by an exchange of the terminal oxygen atom by a sulfur atom.

Die Fähigkeit von P₄O₆, in unterschiedlicher Anzahl verschiedene Arten zweibindiger Atome an die Phosphor-Atome anzulagern, läßt dieses Bindungssystem als geradezu ideal geeignet erscheinen, die von den terminal gebundenen Atomen ausgehenden Störungen auf das zentrale P₄O₆-Gerüst systematisch zu verfolgen. Schon die bezüglich genauer Strukturdaten noch unvollständige Reihe der molekularen Phosphoroxide P₄O_{6+n} (*n* = 0–4)^{1–6} läßt deutliche Effekte erkennen. Wir haben in Fortführung dieser Untersuchungen Einkristalle von P₄O₆S gezüchtet, die Kristallstruktur bestimmt und einen Vergleich mit P₄O₇ durchgeführt.

Unabhängig davon wurde versucht, die bei einem Austausch des terminalen Sauerstoff-Atoms gegen ein Schwefel-Atom zu erwartenden Veränderungen im P₄O₆-Grundgerüst über quantenchemische Rechnungen zu erfassen.

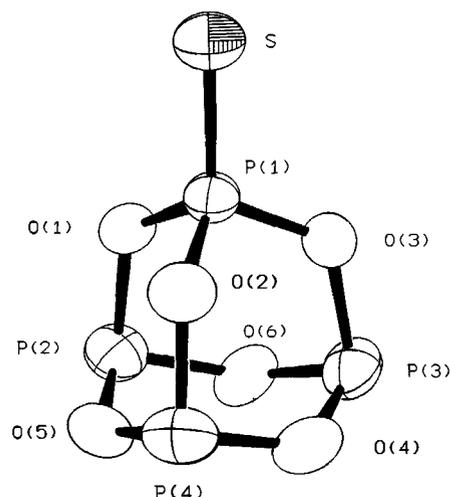
Präparative und strukturelle Ergebnisse

Die Darstellung von P₄O₆S erfolgte über die bekannte Reaktion von P₄O₆ mit P₄S₁₀ in Toluol⁷. Die Strukturbestimmung zeigt, daß die Kristallstruktur aus P₄O₆S-Molekülen aufgebaut ist (Abb. 1). Durch Berechnung der „besten“ Ebenen und deren Winkel zueinander kann gezeigt werden, daß das P₄O₆S-Molekül im Kristall innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung der für das freie Molekül zu erwartenden Punktgruppe C_{3v} angehört, obwohl seine Atome nur allgemeine kristallographische Lagen besetzen⁸.

Wie in P₄O₇ lassen sich die Phosphor–Sauerstoff-Bindungen im gestörten P₄O₆-Gerüst in drei Gruppen einteilen:

1) Verbrückende P–O-Bindungen, die von dem fünfwertigen P(1)-Atom ausgehen [durchschnittliche Bindungslänge 159.6(3) pm].

2) P–O-Bindungen, die von einem dreiwertigen Phosphor-Atom ausgehen und bei denen die Sauerstoff-Atome außerdem an das P(1)-Atom gebunden sind [durchschnittliche Bindungslänge 167.8(3) pm].

Abb. 1. Molekülstruktur von P₄O₆S

3) P–O-Bindungen zwischen zwei dreiwertigen Phosphor-Atomen [durchschnittliche Bindungslänge 163.7(3) pm].

Wir haben erwartet, daß durch die Substitution des Sauerstoff-Atoms durch ein Schwefel-Atom wegen dessen geringerer Elektronegativität eine signifikante Veränderung der Geometrie des P₄O₆-Grundgerüsts in P₄O₆S gegenüber demjenigen in P₄O₇ auftreten würde. Bei einer Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel zeigt sich aber (s. Tab. 1 und 2), daß P₄O₆S innerhalb der Fehlergrenzen (dreifache Standardabweichungen) die gleiche Gerüststruktur hat wie P₄O₇ [durchschnittliche Bindungslängen für die drei Arten von Phosphor–Sauerstoff-Bindungen: 159.4(8), 168.4(6), 164.6(9) pm³].

Tab. 1. Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen)^{a)}; Spalte a: ohne Librationskorrektur; Spalte b: mit Librationskorrektur

	P ₄ O ₆ S [pm]		P ₄ O ₇ [pm]	
	a	b	a	b
P1-O1	159.2(3)	159.5(3)	158.9(8)	158.9(8)
P1-O2	158.6(3)	159.4(3)	159.1(8)	159.7(8)
P1-O3	159.1(3)	159.7(3)	158.4(8)	159.5(8)
P2-O1	167.1(3)	168.1(3)	168.4(6)	168.9(6)
P2-O5	163.2(3)	163.5(3)	165.4(8)	166.2(8)
P2-O6	164.3(3)	164.5(3)	163.3(9)	164.4(9)
P3-O3	166.8(3)	167.7(3)	167.5(6)	168.2(6)
P3-O4	163.0(3)	163.4(3)	163.4(8)	164.2(8)
P3-O6	162.4(3)	162.5(3)	163.0(9)	163.7(9)
P4-O2	166.6(3)	167.6(3)	167.4(6)	168.2(6)
P4-O4	165.0(3)	165.0(3)	163.4(8)	164.2(8)
P4-O5	163.0(3)	163.2(3)	163.9(9)	164.7(9)

^{a)} Die P–S-Bindungslänge in P₄O₆S beträgt 189.0(1) pm.

Tab. 2. Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen)

	P ₄ O ₆ S	P ₄ O ₇
S-P(V)-O	115.3(1)	
O _{term} -P(V)-O		114.9(1)
O-P(III)-O	98.9(2)	98.9(1)
O-P(V)-O	103.1(2)	103.5(1)
P(V)-O-P(III)	124.2(2)	123.9(1)
P(III)-O-P(III)	128.1(2)	128.1(1)

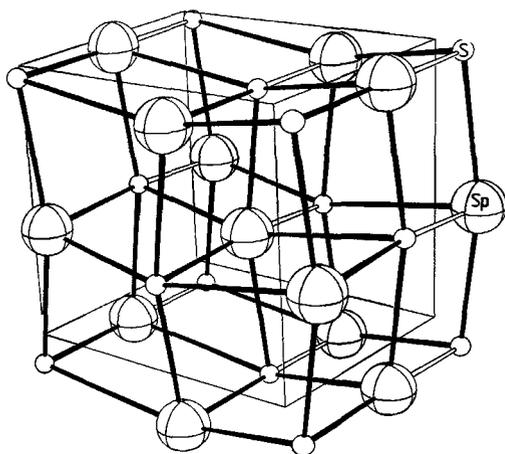


Abb. 2. Anordnung der Moleküle im Kristall (SP: Schwerpunkt des P₄O₆-Käfigs; S: Schwefel-Atom; helle Stäbchen: „echte“ Bindungen)

Die Packung der beiden Molekülverbindungen im Kristall hingegen ist vollkommen verschieden. In P₄O₆S sind die Molekülschwerpunkte, die ohne Berücksichtigung der terminalen Schwefel-Atome berechnet wurden, im Sinne einer verzerrt kubisch-flächenzentrierten Packung angeordnet. Die Schwefel-Atome bilden für sich gesehen ebenfalls eine solche Anordnung. Die so entstehenden „Teilgitter“ sind ähnlich Na und Cl in der NaCl-Struktur um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben. Diese Beschreibung suggeriert eine gleichartige Umgebung eines jeden Schwefel-Atoms

durch sechs P₄O₆-Reste. Es besteht jedoch selbstverständlich nur jeweils eine Bindung zu einem der umgebenden P₄O₆-Käfige, die in Abb. 2 durch ihre Schwerpunkte repräsentiert sind. Alle Phosphor–Schwefel-Bindungen liegen in [100], wodurch sich eine kettenförmige Anordnung ...P₄O₆S...P₄O₆S... ergibt. Die Ausrichtung der P₄O₆S-Moleküle jeweils benachbarter Ketten ist dabei stets gegenläufig. Die P₄O₇-Moleküle sind dagegen im Kristall im Sinne einer kubisch innenzentrierten Packung wie Urotropin angeordnet⁹⁾.

Quantenchemische Rechnungen

Für P₄O₇ und P₄O₆S wurden SCF-Rechnungen mit dem TURBOMOLE-Programmpaket^{10–11)} durchgeführt. Die AO-Basis umfaßte Gauß-Funktionen von Triple-Zeta-Qualität einschließlich Polarisationsfunktionen (TZP-Basis), d. h. 244 kontrahierte Gauß-Funktionen zur Beschreibung der 124 Elektronen im P₄O₆S und 237 kontrahierte Gauß-Funktionen für P₄O₇. Bei den Rechnungen wurde jeweils C_{3v}-Symmetrie für das Kerngerüst vorausgesetzt. In der TZP-Basis wurde von einer Geometricoptimierung abgesehen, nachdem die genauen Meßdaten bekannt wurden. Entsprechende Optimierungen waren für P₄O₆S mit kleinen Basissätzen (STO-3G sowie Double- statt Triple-Zeta DZP) vorangegangen und ergaben erwartungsgemäß etwas zu große (STO-3G)- bzw. zu kleine (DZP)-Bindungslängen. Den TZP-Rechnungen liegen also die C_{3v}-symmetrisierten Strukturdaten der Tab. 1 und 2 zugrunde.

Tab. 3. Berechnete Atomladungen q nach der Mulliken- und Roby-Davidson-Analyse in P₄O₆S und P₄O₇ für die einzelnen Atome; in der Mulliken-Analyse sind die m-, n-, und r-Werte der s-, p- und d-Besetzungen der Valenzelektronen angegeben; aus der Roby-Davidson-Analyse der Wellenfunktion ergeben sich die shared-electron numbers SEN, die ein Maß sind für den Charakter der Bindung zwischen zwei Atomen

	Mulliken		Roby-Davidson	
	q(A)	s ^m p ⁿ d ^r	q(A)	SEN
P atom	0.0	2, 3, 0	0.0	-
O atom	0.0	2, 4, 0	0.0	-
S atom	0.0	2, 4, 0	0.0	-
<hr/>				
P ₄ O ₆ S				
S	-0.34	1.86, 4.42, 0.06	-0.52	1.59
P(1)	1.23	0.91, 2.19, 0.67	1.38	0.94
O(1-3)	-0.68	1.83, 4.84, 0.01	-0.58	1.03
P(2-4)	1.08	1.53, 2.01, 0.38	0.79	1.11
O(4-6)	-0.69	1.84, 4.84, 0.01	-0.50	
<hr/>				
P ₄ O ₇				
O(7)	0.60	1.84, 4.79, 0.02	-0.67	1.57
P(1)	1.47	0.76, 1.99, 0.78	1.55	0.93
O(1-3)	-0.68	1.83, 4.84, 0.01	-0.59	1.02
P(2-4)	1.10	1.55, 1.98, 0.37	0.82	1.10
O(4-6)	-0.71	1.84, 4.87, 0.01	-0.52	

Für P₄O₆S erhält man für den Grundzustand die Elektronenkonfiguration X¹A₁(...3a₂²18e⁴21a₁²19e⁴) mit einer Gesamtenergie von -2210.04415 Hartree. Die entsprechenden Daten für P₄O₇ sind -1887.4145 Hartree für X¹A₁(...3a₂²19a₁²17e⁴18e⁴). Das höchste besetzte MO, 19e (Orbitalenergie 10.6 eV), im P₄O₆S ist für die Beschreibung der P(1)-S-Bindung dominant, während das äquivalente MO im P₄O₇ für die P(1)-O(7)-Bindung das 17e-Orbital ist (Orbitalenergie 13.7 eV) und eine größere Stabilität aufweist als das 18e-Orbital, das in beiden Systemen für die Beschreibung der Basisstruktur, die die Phosphor-Atome P(2)-P(4) sowie O(4)-O(6) enthalten, wichtig ist.

Die berechnete Ladungsverteilung (Tab. 3) bestätigt eindeutig die experimentelle Beobachtung, daß sich die Hauptstruktur des P₄O₇ durch die Substitution des endständigen Sauerstoff-Atoms durch ein Schwefel-Atom kaum ändert. Die Mulliken-Populationsanalyse zeigt wesentliche Ladungsverschiebungen lediglich am P(1), die sich entgegen den Erwartungen nicht auf die Sauerstoff-Atome O(1)-O(3) auswirken. Auch das weitere P-O-Bindungsgerüst (P2-P4 und O4-O6) ist kaum betroffen. Wegen der höheren Elektronegativität von O relativ zu S ist P(1) im P₄O₇ erwartungsgemäß positiver als im P₄O₆S. Das berechnete Dipolmoment in der SCF-Näherung ist 3.0 Debye für P₄O₆S und 4.7 Debye für P₄O₇. Die Aufteilung der Ladung in der Mulliken-Analyse auf s-, p- und d-Anteile ist ebenfalls für das Hauptgerüst fast gleich in beiden Molekülen; deutliche Änderungen treten lediglich an der endständigen P-S- bzw. P-O-Bindung auf. Die Ladungsverteilungs-Analyse von Roby und Davidson¹²⁻¹³) zeigt das entsprechende Verhalten. Die in diesem Konzept auftretenden „shared-electron numbers“ (SEN) verdeutlichen den polaren Charakter der O(7)-P(1)- bzw. S-P(1)-Bindung, die weder als Einfach- noch als Doppelbindung, sondern eher als 1.5fache Bindung angesprochen werden muß.

Die Resultate der Rechnungen sind also konsistent mit den experimentellen Aussagen. Weitere Untersuchungen, insbesondere zur detaillierten Analyse der räumlichen Ladungsverteilung und Stabilität der einzelnen Orbitale sind in Vorbereitung in der Hoffnung, dadurch mehr Einsicht in die Ursachen zu erhalten, die zu den festgestellten Tatsachen führen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung (SFB 334).

Experimenteller Teil

Darstellung und Kristallzucht: Die erhebliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit von P₄O₆ und von P₄O₆S fordert für alle präparativen Arbeiten strengen Ausschluß von Feuchtigkeit. Pulverförmiges P₄O₆S wurde nach Literaturangaben⁷⁾ dargestellt. Dazu wurde in CS₂ umkristallisiertes, käufliches P₄S₁₀ eingesetzt (Fa. Riedel-de

Häen); die verwendeten P₄O₆-Proben wurden von der Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

Die Kristallzucht erfolgte durch Sublimation in einem Temperatur-Gradienten von 20 → 14 °C bei einem Druck von 10⁻³ Torr. Nach 2-4 d bildeten sich Kristalle, die im gekühlten (0 °C) Stickstoff-Strom für die Röntgenstrukturanalyse präpariert wurden.

Kristallstrukturanalyse: Die Pulveraufnahmen erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe (Tab. 4).

Die Einkristalluntersuchung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit Graphit-Monochromator und Mo-K_α-Strahlung durchgeführt. Zur Strukturbestimmung wurde ein in einem Mark-Röhrchen eingeschmolzener Kristall mit den Abmessungen 0.46 × 0.23 × 0.13 mm verwendet. Kristalldaten: P₄O₆S; M = 251.95 g mol⁻¹; monoklin; P2₁/c (Nr. 14); a = 813.5(1), b = 938.3(1), c = 993.1(1) pm; β = 90.27(1)°; V = 75810(10) pm³; d_{ber.} = 2.208 g cm⁻³; Z = 4; F(000) = 496. Es wurden 4636 Reflexe im Bereich 1° < 2θ < 60° und -11 < h < +11, -13 < k < +13, 0 < l < 13 im ω-θ-Scan-Modus und einer Scan-Geschwindigkeit von 1-3°/min gesammelt. Davon waren 2331 Reflexe symmetrieunabhängig. Da zwei Intensitätskontrollreflexe über die gesamte Meßzeit (63.5 h) 10.9% ihrer Intensität verloren hatten, wurde eine lineare Korrektur der beobachteten Reflexe vorgenommen, bei der die Korrekturfaktoren im Bereich von 1.00 bis 1.061 lagen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt [μ(Mo-K_α) = 12.3 cm⁻¹]. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst. Zur Verfeinerung nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren dienten 1644 Reflexe mit F > 2σ(F). Strukturauflösung und Verfeinerung erfolgten mit dem Programm SDP¹⁴⁾. Der letzte Verfeinerungszyklus, bei dem 110 variable Parameter verfeinert wurden, konvergierte gegen R = 0.045 und R_w = 0.042 mit w = 1/σ² + (P · σ²) + Q und P = 0.01; Q = 3¹⁵⁾. Das Maximum in der abschließenden Differenz-Fourier Synthese betrug 0.39 e/Å³ (Tab. 5).

Tab. 5. Atomkoordinaten von P₄O₆S (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B(Å ²)
S	0.2935(1)	-0.0472(1)	0.7606(1)	5.22(2)
P1	0.5231(1)	-0.0405(1)	0.7726(1)	3.33(2)
P2	0.7980(1)	0.1076(1)	0.8911(1)	4.50(2)
P3	0.8092(1)	-0.2029(1)	0.8489(1)	4.58(2)
P4	0.8184(1)	-0.0081(2)	0.6171(1)	4.97(2)
O1	0.5969(3)	0.0819(3)	0.8659(3)	3.66(5)
O2	0.6150(3)	-0.0170(3)	0.6339(3)	4.08(5)
O3	0.6068(3)	-0.1809(3)	0.8308(3)	3.87(5)
O4	0.8657(3)	-0.1562(3)	0.6980(3)	4.85(6)
O5	0.8576(3)	0.1087(3)	0.7344(3)	4.72(6)
O6	0.8498(3)	-0.0566(3)	0.9299(3)	4.63(6)

Tab. 4. Auswertung eines Pulverdiffraktogramms von P₄O₆S

hkl, d ₀ (pm), I ₀
1 0 0, 813.7, 8.0 / 0 1 1, 682.2, 16.7 / 1 1 0, 614.7, 9.1 / -1 1 1, 523.7, 85.6 /
1 1 1, 521.5, 95.0 / 0 0 2, 496.6, 100.0 / 0 2 0, 469.2, 76.3 / -1 0 2, 424.6, 48.4 / 2 0 0, 406.6, 41.6 /
1 2 1, 375.6, 11.7 / -2 1 1, 349.9, 12.5 / 2 1 1, 348.7, 12.0 / 0 2 2, 341.1, 4.60 / 1 2 2, 314.1, 43.5 /
0 3 1, 298.3, 9.4 / -1 1 3, 291.9, 71.2 / 1 1 3, 291.2, 10.3 / 0 3 2, 264.7, 8.1 / -3 1 1, 252.2, 10.3 /
3 1 1, 251.7, 14.0 / 0 0 4, 248.2, 2.8 / 2 3 1, 240.5, 3.6 / 0 1 4, 240.08, 3.3 / 0 3 3, 227.4, 3.1 /
2 3 3, 221.6, 2.6 / 1 4 1, 219.7, 5.8 / 1 3 3, 218.7, 3.4 / -2 0 4, 212.4, 4.8 / 1 2 4, 211.7, 3.2 /
1 4 2, 205.1, 9.4 / -4 1 1, 195.1, 10.2 / 4 1 1, 194.7, 12.4 / -1 1 5, 189.2, 4.3 / 1 4 3, 186.2, 6.0 /
4 2 2, 174.4, 4.2 / 0 2 6, 156.1, 1.9

¹⁾ M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* **93** (1981) 120-121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 100-101.

²⁾ K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37** (1981) 222-224.

³⁾ M. Möbs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 39-48.

⁴⁾ M. Jansen, M. Möbs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4486-4488.

⁵⁾ M. Jansen, B. Luer, *Z. Kristallogr.* **177** (1986) 141-149.

⁶⁾ B. Luer, *Dissertation*, Universität Bonn, 1991.

⁷⁾ M. L. Walker, D. E. Peckenpaugh, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2792.

⁸⁾ M. Nardelli (Programm PARST), *Comput. Chem.* **7** (1983) 95.

⁹⁾ M. Jansen, M. Möbs, *Z. Kristallogr.* **159** (1982) 283.

- ¹⁰⁾ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, *Chem. Phys. Letters* **162** (1989) 165.
- ¹¹⁾ M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **10** (1989) 104.
- ¹²⁾ E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3320.
- ¹³⁾ K. R. Roby, *Mol. Phys.* **27** (1974) 81.
- ¹⁴⁾ Fa. Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, Delft 1983.
- ¹⁵⁾ R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 1750.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche und technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55329, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[117/91]