

## OPN und SPN: Moleküle mit großem Potenzial

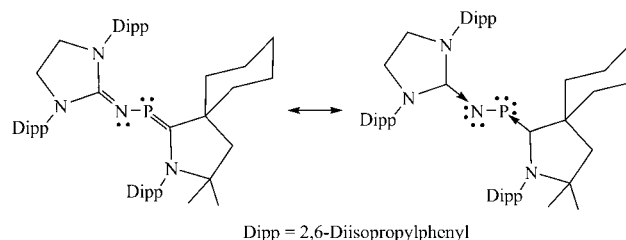
Hans-Jörg Himmel\* und Gerald Linti

Elektronische Struktur · Matrixisolation · Phosphor · Quantenchemie · Reaktive Zwischenstufen

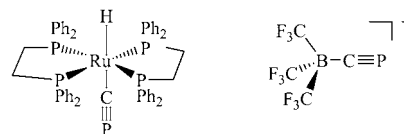
Die Matrixisolationstechnik hat sich als Methode zur Charakterisierung hochreaktiver Teilchen und Reaktionsintermediate bewährt.<sup>[1]</sup> Enorm wichtig ist ihre Rolle als Wegbereiterin für präparative Arbeiten. Willner und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die Herstellung des dreiatomigen OPN-Moleküls<sup>[2]</sup> in einer Inertgasmatrix durch Photolyse der Vorstufenverbindung  $\text{OP}(\text{N}_3)_3$ .<sup>[3]</sup> OPN kann reversibel zu ONP photoisomerisiert werden [Gl. (1)].



Um die Bedeutung dieser Arbeit zu würdigen, sollte man sich die spezielle Stellung von PO- und PN-Bindungen vergegenwärtigen. Der P=O-Bindung von tetrakoordiniertem Phosphor, die am besten nicht als Doppelbindung, sondern als stark polare Einfachbindung beschrieben wird, kommt eine Schlüsselrolle in Biomolekülen wie ATP oder DNA zu. Ihre Stabilität wird in einer Reihe von Anwendungen wie der Wittig-Reaktion genutzt. Das zweiatomige Molekül PO konnte in Matrixisolationsexperimenten durch Photolyse einer  $\text{P}_4/\text{O}_2$ -Mischung hergestellt werden.<sup>[4]</sup> Die P=N-Bindung von tetrakoordiniertem Phosphor, wiederum am besten als stark polare Einfachbindung zu beschreiben, findet sich in so wichtigen Verbindungen wie cyclischen Phosphazenen oder Polyphosphazenen. Molekulares PN wurde bereits sehr früh in der Gasphase nachgewiesen<sup>[5]</sup> und später in Inertgasmatrices isoliert.<sup>[6]</sup> Der PN-Feststoff ist ein Oligomer von bislang unbekannter Struktur.<sup>[7]</sup> Erst kürzlich wurde ein Carben-stabilisiertes Phosphornitrid synthetisiert, das sich als stabil bei Raumtemperatur herausstellte (Schema 1).<sup>[8]</sup> Die P-N-Bindungslänge von 170.85 pm spricht allerdings für eine Einfachbindung. Die Verbindung fügt sich in eine Reihe von bemerkenswerten, durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) stabilisierten, potenziell mehrfach gebundenen zweiatomigen Molekülen wie  $\text{P}_2(\text{NHC})_2$  ein.<sup>[9]</sup> Des Weiteren konnte das isoelektronische Anion  $\text{CP}^-$  als Ligand in Übergangsmetallkomplexen oder gebunden an die Lewis-Säure  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  erhalten werden (Schema 2).<sup>[10]</sup> Die neutralen RCP-Verbindungen, über die zuerst Becker und Gresser (mit  $\text{R} = t\text{Bu}$ ) berichteten, zeichnen sich durch eine reichhaltige Chemie aus.<sup>[11]</sup> OPN ist isoelektronisch zu  $\text{SiO}_2$ ,<sup>[12]</sup> und der Feststoff



Schema 1. NHC-stabilisiertes PN.

Schema 2. Beispiele für Komplexe des  $\text{CP}^-$ .

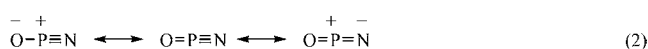
der Zusammensetzung OPN konnte tatsächlich sowohl in einer  $\beta$ -Cristobalit- als auch einer amorphen Form (die thermodynamisch etwas instabiler ist) synthetisiert werden, und zwar durch Reaktion von Harnstoff oder Melamin mit Phosphor-Vorstufenverbindungen.<sup>[13]</sup> Alle diese Befunde lassen auf eine interessante Chemie von OPN schließen.

Die Geschichte von der Isolierung der Verbindung begann 1988 mit Matrixisolationsexperimenten und quantenchemischen Rechnungen von Schnöckel, Ahlrichs und Schunk.<sup>[14]</sup> In der Artikel-Einleitung konkretisieren die Autoren als Fragestellung: „Wir wollten nun klären, ob  $\text{P}^V$  in Verbindungen auch mit der Koordinationszahl zwei auftreten kann.“ Das Zielmolekül konnte auch tatsächlich durch Matrixphotolyse einer  $\text{PN}/\text{O}_3$ -Mischung hergestellt werden. Überraschenderweise zeigten die IR-spektroskopischen Daten aber, dass es sich um das Isomer PNO und nicht um OPN handelte. Die Autoren hoben hervor, dass die Struktur von PNO der chemischen Intuition widerspricht, nach der in einem dreiatomigen Molekül das elektropositivste Atom die zentrale Position einnehmen sollte.<sup>[14]</sup> Später wurde PNO in Gasphasenexperimenten untersucht,<sup>[15]</sup> und die Strukturcharakterisierung gelang durch Mikrowellenspektroskopie.<sup>[16]</sup> Motiviert durch die unerwartete Struktur, wurde das Molekül einer Reihe quantenchemischer Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden unterzogen.<sup>[17]</sup> Die meisten dieser Arbeiten sprachen sich zunächst, in scheinbarer Übereinstimmung mit dem Experiment, für eine höhere Stabilität des

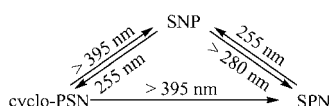
[\*] Prof. Dr. H.-J. Himmel, Prof. Dr. G. Linti  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de

PNO-Isomers gegenüber jener des OPN-Isomers aus (mit Energiedifferenzen von wenigen bis hin zu  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Erst in einer kürzlich erschienenen Ab-initio-Studie wurde das Isomer OPN als energetisch leicht bevorzugt vorhergesagt.<sup>[18]</sup> Die PNO-Geschichte zeigt damit beispielhaft, wie schwer die Berechnung kleiner, aus nur drei Atomen bestehender Moleküle sein kann, und ist gleichzeitig ein Lehrbuchbeispiel für das enorm wichtige Zusammenspiel von Experiment und Theorie.

Die Arbeit von Willner und Mitarbeitern trägt den etwas irreführenden Titel „*Elusive O=P=N, a rare example of phosphorus  $\sigma\lambda^5$  coordination*“. Die Autoren greifen aber selbst die Frage nach der korrekten Bindungsbeschreibung auf. Drei Lewis-Strukturen müssen diskutiert werden [Gl. (2)]. Die Beschreibung als  $\text{O=P=N}$  ist aber sicherlich die am wenigsten zutreffende. Die beiden anderen Lewis-Strukturen, obwohl mit dem Nachteil von Formalladungen behaftet, beschreiben die Bindungssituation besser.



In ähnlichen Arbeiten konnte dieselbe Gruppe inzwischen auch SPN durch Photozerfall der Azidvorstufe  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  herstellen.<sup>[19]</sup> In diesem Fall wurden drei Isomere isoliert, nämlich NPS, SNP sowie – als erster 16-Elektronen-Dreiring – das cyclische Isomer (Schema 3). In diesem Zusammenhang



**Schema 3.** Photoisomerisierung von SNP.

ist zu erwähnen, dass Curtius zunächst eine Dreiringstruktur für das isoelektronische  $\text{HN}_3$ -Molekül vorschlug. Diese Struktur ist auf einem Porträt von Curtius im Treppenhaus der Heidelberger Chemischen Institute verewigt. Erst kürzlich wurde das valenz-isoelektronische Molekül  $\text{SiS}_2$  in cyclischer Form durch Mikrowellenspektroskopie in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen charakterisiert.<sup>[20]</sup> Die cyclische Form weist zwar eine höhere Energie als das lineare  $\text{SSiS}$ -Isomer auf, definiert aber ein lokales Minimum auf der Potentialenergie-Hyperfläche. Die Tatsache, dass das Si-Atom wegen des Mangels an Hybridisierung der Valenzorbitale eine geringe Tendenz zur Bildung von  $\pi$ -Bindungen hat, aber vor allem die vergleichsweise hohe S-S-Einfachbindungsenergie, wurden als Ursachen für die Stabilität der cyclischen Form erkannt, die in scharfem Gegensatz zur Situation bei  $\text{CO}_2$  steht.

In Molekülen wie OPN, SPN oder  $\text{SiS}_2$  liegen spezielle elektronische Verhältnisse vor. Sie haben sicherlich eine

reichhaltige und vielseitige Chemie. Die Matrixisolationsexperimente legen nun zusammen mit den theoretischen Arbeiten den Grundstein für zukünftige präparative Arbeiten.

Eingegangen am 29. Februar 2012

Online veröffentlicht am 24. April 2012

- [1] Siehe z.B.: H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4191–4241.
- [2] X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20696–20699.
- [3] X. Zeng, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11235–11241.
- [4] a) L. Andrews, R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5605–5611; b) C. W. Bauschlicher, Jr., M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3566–3571.
- [5] J. Curry, L. Herzberg, G. Herzberg, *Z. Phys.* **1933**, 86, 348–366.
- [6] R. M. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta Part A* **1977**, 33, 853–857.
- [7] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [8] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5930–5933.
- [9] a) R. Wolf, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6905–6907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6774–6776; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14970–14971.
- [10] a) J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rügger, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6159–6162; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4160–4163; c) R. J. Angelici, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 330–332.
- [11] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16–19; b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327–1362, zit. Lit.
- [12] Das  $\text{SiO}_2$ -Molekül wurde ebenfalls in Matrixisulationsarbeiten isoliert und charakterisiert: H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 638–639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 616–617.
- [13] F. Tessier, A. Navrotsky, A. Le Sauze, R. Marchand, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 148–154.
- [14] R. Ahlrichs, S. Schunk, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 418–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 421–423.
- [15] I. S. Bell, P. A. Hamilton, P. B. Davies, *Mol. Phys.* **1988**, 94, 685–691.
- [16] T. Okabayashi, E. Yamazaki, M. Tanimoto, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3012–3017.
- [17] Siehe z.B.: R. D. Davy, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5417–5421.
- [18] D. J. Grant, D. A. Dixon, A. E. Kemeny, J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 164305.
- [19] X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3390–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3334–3339.
- [20] L. A. Mück, V. Lattanzi, S. Thorwirth, M. C. McCarthy, J. Gauss, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3755–3758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3695–3698.