

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ZUR EXISTENZ VON "H<sub>3</sub>PS" UND SEINES RADIKALKATIONS IN DER GASPHASE

Helmut Keck<sup>a</sup>; Wilhelm Kuchen<sup>a</sup>; Heike Renneberg<sup>a</sup>; Johan K. Terlouw<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf, Düsseldorf <sup>b</sup>

Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht, NL, AD Utrecht

**To cite this Article** Keck, Helmut , Kuchen, Wilhelm , Renneberg, Heike and Terlouw, Johan K.(1988) 'ZUR EXISTENZ VON "H<sub>3</sub>PS" UND SEINES RADIKALKATIONS IN DER GASPHASE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 3, 227 – 232

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808072918

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072918>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ZUR EXISTENZ VON "H<sub>3</sub>PS" UND SEINES RADIKALKATIONS IN DER GASPHASE

HELMUT KECK, WILHELM KUCHEN† und HEIKE RENNEBERG  
*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

JOHAN K. TERLOUW  
*Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht, Croesestraat 77,  
NL-3522 AD Utrecht*

(Received June 7, 1988; in final form June 27, 1988)

Radikalkationen der Zusammensetzung [H<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (*m/z* 66) entstehen beim EI-Zerfall (70 eV) von ionisiertem Diethylphosphinsulfid Et<sub>2</sub>HP(S). Aus der Analyse des Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrums der Ionen *m/z* 66 und aus thermochemischen Daten sowie den Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen (MNDO) ergibt sich, daß bei ihnen die Struktur [H<sub>2</sub>P-SH]<sup>+</sup> (C<sub>s</sub>) gegenüber [H<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (C<sub>3v</sub>) bzw. [HPSSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (C<sub>s</sub>) bevorzugt ist. Mittels der jüngeren Technik der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) konnte gezeigt werden, daß Ionen der Struktur [H<sub>2</sub>PSH]<sup>+</sup> durch Neutralisation in Neutalmoleküle H<sub>2</sub>P-SH übergeführt werden können, die in der verdünnten Gasphase stabil sind.

Radical cations of composition [H<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (*m/z* 66) are obtained by EI-fragmentation of ionized diethylphosphinesulfide Et<sub>2</sub>HP(S). Analysis of the collisional activation (CA) mass spectrum of these *m/z* 66 ions using thermochemical data and the results of semiempirical MO-calculations (MNDO) shows that they have the structure [H<sub>2</sub>P-SH]<sup>+</sup> (C<sub>s</sub>) rather than [H<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (C<sub>3v</sub>) or [HPSSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (C<sub>s</sub>). The novel technique of neutralization reionization mass spectrometry (NRMS) shows that ions of structure [H<sub>2</sub>PSH]<sup>+</sup> upon neutralization yield neutral species H<sub>2</sub>P-SH which are stable in the diluted gas phase.

### EINLEITUNG

Ternäre HPS-Verbindungen gelten als instabil und zerfallen unter H<sub>2</sub>S-Abgabe und Bildung verschiedener Phosphorsulfide. So blieben auch Versuche erfolglos, den Prototyp dieser Verbindungen, das Phosphinsulfid H<sub>3</sub>P(S), durch Sulfurierung von PH<sub>3</sub> zu synthetisieren.<sup>1</sup> Lediglich in den Produkten einer Glimmentladungsreaktion zwischen gasförmigem PH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S (Umsatz 0.5–1%) ließ sich bei Temperaturen von –196°C eine äußerst instabile Species der Zusammensetzung "H<sub>3</sub>PS" identifizieren, der die Konstitution H<sub>2</sub>P-SH zugeschrieben wurde.<sup>2</sup>

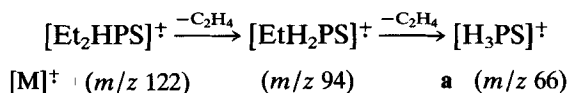
† Author to whom correspondence should be addressed.

Hingegen sind ionisierte HPS-Species in der Gasphase von bemerkenswerter Stabilität. Sie entstehen beim massenspektrometrischen Zerfall von Alkylthiophosphorverbindungen und Signale hierfür sind in den EI-Massenspektren derartiger Verbindungen häufig mit großer Intensität detektierbar. Ein intensives Signal für ein Radikalkation  $[\text{H}_3\text{PS}]^+$  ( $m/z$  66) findet sich z.B. im EI-Spektrum (70 eV) von Diethylphosphinsulfid  $\text{Et}_2\text{HP}(\text{S})$ .<sup>3</sup> Aufgrund der Bindungsvielfalt von Phosphor und Schwefel, die für dieses Ion verschiedene tautomere Formen möglich macht, war die Frage nach seiner Struktur von besonderem Interesse.

Im folgenden berichten wir daher zunächst über die massenspektrometrische Erzeugung sowie die Untersuchung der Struktur des Radikalkations  $[\text{H}_3\text{PS}]^+$  mittels Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrometrie.<sup>4</sup> Die experimentellen Befunde werden ergänzt durch die Ergebnisse semiempirischer MO-Rechnungen (MNDO).<sup>5</sup> Darüber hinaus sollte mittels eines Neutralisierungs-Reionisierungsexperiments<sup>6</sup> untersucht werden, ob ein durch Neutralisation des Ions erzeugtes Molekül  $\text{H}_3\text{PS}$  in der Gasphase stabil ist.

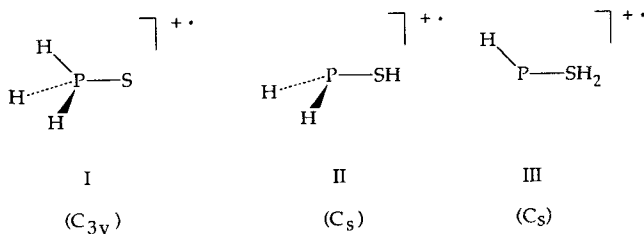
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Radikalkationen der Zusammensetzung  $[\text{H}_3\text{PS}]^+$  ( $m/z$  66) **a** bilden sich durch konsekutive Etheneliminierung aus dem Molekulation des Diethylphosphinsulfids  $\text{Et}_2\text{HP}(\text{S})$  gemäß



Eine vorausgegangene Untersuchung hatte gezeigt,<sup>7</sup> daß sich die Molekulationen  $[\text{Et}_2\text{HPS}]^+$  zunächst durch eine 1,2-H-Wanderung vom Phosphor an den Schwefel zu  $[\text{Et}_2\text{P-SH}]^+$  umlagern, wobei sich die Koordinationszahl des Phosphors von vier nach drei erniedrigt. Etheneliminierung führt sodann zu Ionen  $m/z$  94, die als nicht interkonvertierendes Gemisch der Strukturen  $[\text{EtHP-SH}]^+$  und  $[\text{EtPSH}_2]^+$  vorliegen.

Nachstehende tautomere Strukturen sind für Radikalkationen  $[\text{H}_3\text{PS}]^+$  **a** zu diskutieren: Die "konventionelle" Thioform I, eine Thiolstruktur II sowie eine Struktur III, bei der es sich formal um ein Addukt aus ionisiertem Phosphiniden  $[\text{HP}]^+$  und  $\text{H}_2\text{S}$  handelt. Abbildung 1a zeigt das CA-Massenspektrum für **a**. Aus



diesen Daten ergibt sich folgendes: Struktur I läßt sich aufgrund eines fehlenden

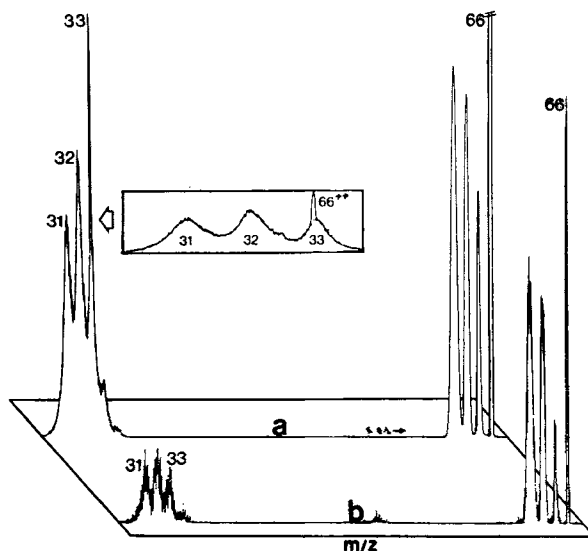


ABBILDUNG 1: CA- (1a) und NR-Massenspektrum (1b) von  $[\text{H}_3\text{PS}]^+$  ( $m/z$  66).

Signals für eine Schwefelabgabe ausschließen, denn ein solches tritt in den CA-Spektren von Radikalkationen, die eine PS-Gruppe enthalten, stets mit merklicher Intensität auf.<sup>7</sup> Gegen das Vorliegen dieser Struktur spricht außerdem unsere Erfahrung, nach der "open-shell"-Fragmentationen mit Schwefel und tetrakoordiniertem Phosphor nicht auftreten. Stattdessen werden Species bevorzugt, die den Phosphor in niedrigerer Koordinationszahl gebunden an substituenten tragendem Schwefel enthalten. III ist auszuschließen, da kein intensives Signal für ein Ion detektierbar ist, das aus einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung resultiert. Ein solches Signal wurde von uns nämlich stets in den CA-Massenspektren von Ionen mit dem Strukturmerkmal  $-\text{P}-\text{SH}_2$  beobachtet. Darüber hinaus sollte bei Vorliegen von III infolge einer energetisch begünstigten H-Wanderung von P nach S ( $\text{III} \rightarrow \text{P} + \text{H}_3\text{S}^+$ ;  $\sum \Delta H_f^\circ = 265 \text{ kcal/mol}$ ; vgl. Tabelle I) ein Signal beträchtlicher Intensität für  $[\text{H}_3\text{S}]^+$  ( $m/z$  35) zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Hingegen ist das Auftreten eines intensiven Signals für  $[\text{PSH}]^+$  ( $m/z$  64),

TABELLE I

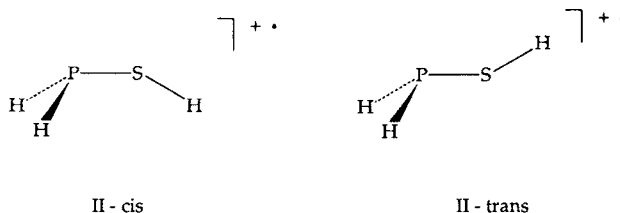
Thermochemische Daten strukturiagnostischer Zerfälle der Ionen I–III ( $m/z$  66) im Massenbereich  $m/z$  32– $m/z$  34; in Klammern: Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  in kcal/mol

- |     |  |
|-----|--|
| (1) | $\text{I} \rightarrow \text{PH}_3^+ \ m/z \ 34 \ (231)^9 + \text{S} \ (53)^9$              |
| (2) | $\text{I} \rightarrow \text{S}^+ \ m/z \ 32 \ (304)^{10} + \text{PH}_3 \ (2)^9$            |
| (3) | $\text{II} \rightarrow \text{PH}_2^+ \ m/z \ 33 \ (261)^{10} + \text{SH}^\cdot \ (34)^9$   |
| (4) | $\text{II} \rightarrow \text{SH}^+ \ m/z \ 33 \ (276)^9 + \text{PH}_2 \ (34)^{10}$         |
| (5) | $\text{III} \rightarrow \text{PH}^+ \ m/z \ 32 \ (291)^{10} + \text{H}_2\text{S} \ (-5)^9$ |
| (6) | $\text{III} \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+ \ m/z \ 34 \ (235)^9 + \text{PH} \ (56)^{10}$ |

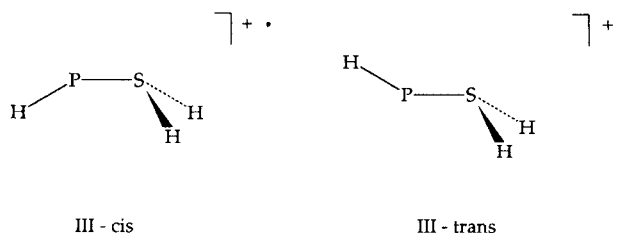
entstanden durch  $H_2$ -Eliminierung aus einem Radikalkation der Zusammensetzung **a**, ein Indiz für das Vorliegen zweier an Phosphor gebundener Wasserstoffatome. Aus den CA-Spektren kann also geschlossen werden, daß die Ionen **a** bevorzugt in der Thiolform II mit trikoordiniertem Phosphor vorliegen.

Thermochemische Daten erhärten diese Annahme. In Tabelle I sind die Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  der Ionen im Massenbereich  $m/z$  32– $m/z$  34 und der zugehörigen Neutralkomplexe wiedergegeben, die bei den strukturiagnostischen CA-Zerfällen (1)–(6) aus I–III durch direkten Bindungsbruch entstehen. Da der Peak  $m/z$  34 nur von untergeordneter Intensität ist (vgl. Abbildung 1a), kann Struktur I ausgeschlossen werden. Läge sie vor, so wäre nämlich Fragmentierungsreaktion (1), die zu  $m/z$  34 führt, deutlich gegenüber (2) bevorzugt. Daher kann auch das Signal bei  $m/z$  32 nicht durch Fragmentierung von I verursacht sein. Der intensitätsschwache Peak  $m/z$  34 könnte allerdings auch gemäß (6) aus III resultieren. Da jedoch die Fragmentierungen (5) und (6) einen nahezu vergleichbaren Energiebedarf besitzen, der auch niedriger ist als der für den Zerfall von II nach (3) und (4), sollte man erwarten, daß bei Dominanz von III das Signal  $m/z$  34 mit merklicher Intensität auftreten würde. Da dies jedoch nicht der Fall ist, kann geschlossen werden, daß **a** hauptsächlich als II vorliegt.

Die Ergebnisse semiempirischer MO-Rechnungen (MNDO), selbst unter Berücksichtigung ihrer nur qualitativen Bedeutung,<sup>8</sup> ergänzen die experimentellen Befunde. Hiernach kommt dem globalen Minimum auf der Energiehyperfläche von  $[H_3PS]^+$  die Struktur II zu mit annähernd gleichen  $\Delta H_f^\circ$ -Werten (224 kcal/mol) für das cis- und das trans-Konformere. III weist in



der trans-Form eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta H_f^\circ = 226$  kcal/mol auf, während sich für ihr cis-Konformeres ein Wert von  $\Delta H_f^\circ = 227$  kcal/mol ergibt. Die Rechnungen zeigen, daß bei einer Isomerisierung  $II \rightarrow III(\text{trans})$  die signifikante Barriere von 32 kcal/mol zu überwinden ist. Fragmentierungen aus II



durch direkten Bindungsbruch, wie z.B. Verlust von  $SH^\bullet$  zum Singulett  $PH_2^+$  oder der Abgabe von  $H^\bullet$ , erfordern eine im Vergleich zur Isomerisierung höhere Energie (70 bzw. 53 kcal/mol).<sup>9,10</sup> Ungeachtet ihres höheren Energiebedarfs sind

jedoch beim CA-Zerfall hoch angeregter Ionen direkte Bindungsbrüche gegenüber Isomerisierungen häufig bevorzugt.<sup>11</sup>

Durch Neutralisations-Reionisationsmassenspektrometrie,<sup>6</sup> einer Methode, bei der in einem Tandem-Massenspektrometer Kationen zunächst durch Reaktion mit Metaldämpfen oder inerten Gasen neutralisiert und dann nach  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  s erneut ionisiert werden, läßt sich anhand charakteristischer Zerfälle feststellen, ob die so erzeugten neutralen Species stabil sind. Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Ion  $[\text{H}_2\text{P-SH}]^+$  II, das hierbei zunächst mit Xenon neutralisiert und sodann durch Stoßaktivierung mit  $\text{O}_2$  erneut ionisiert wurde, ergab, daß hierbei ein in der Gasphase stabiles Neutalmolekül  $\text{H}_2\text{P-SH}$  entsteht: Das NR-Massenspektrum (Abbildung 1b) weist nämlich neben einem intensiven Signal  $m/z$  66 für beim Neutralisations-Reionisationsprozess unverändert gebliebenes II ( $m/z$  66) auch noch sämtliche Charakteristika des CA-Massenspektrums (Abbildung 1a) dieses Ions auf. Es sei angemerkt, daß der Peak  $m/z$  33 im CA-Massenspektrum von einem Signal überlagert wird (s. Einschub Abbildung 1a), das aus einem "charge-stripping"-Prozess nach  $66^+ + \text{O}_2 \rightarrow 66^{++} + \text{O}_2 + e^-$  resultiert. Dieses findet sich im NR-Massenspektrum erwartungsgemäß nicht.

Die Beständigkeit des  $\text{H}_2\text{P-SH}$  in der Gasphase resultiert aus den "stabilisierenden Bedingungen", die als Folge der großen mittleren freien Weglänge im Massenspektrometer vorliegen und die denen einer idealen Matrix nahekommen. Intramolekulare Reaktionen werden dadurch ausgeschlossen, so daß massenspektrometrisch Verbindungen erzeugt und untersucht werden können, die normalerweise instabil sind.

Ab initio-Rechnungen (Geometrieoptimierung mit dem 3-21G\* Basis-Set) zufolge gilt auch für neutrales " $\text{H}_3\text{PS}$ ", daß die trikoordinierte Thiolform  $\text{H}_2\text{P-SH}$  um ca 4 kcal/mol stabiler ist als das hypervalente Phosphinsulfid  $\text{H}_3\text{P(S)}$ .<sup>12</sup> P weicht also hier einer Tetrakoordination aus. Substitution von H durch R (R: Alkyl, Aryl) hingegen bedingt bekanntlich die eindeutige Bevorzugung der hypervalenten Form  $\text{R}_3\text{P(S)}$  gegenüber  $\text{R}_2\text{P-SR}$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung von Diethylphosphinsulfid erfolgte nach Literaturvorschriften.<sup>13</sup> Die Reinheit dieser Verbindung wurde nach den dort gegebenen Kriterien, insbesondere  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und Kapillar-GC/MS, sichergestellt.

CA-Massenspektren: Varian MAT 311A und ZAB-2F, Vacuum Generators. NRMS: ZAB-2F. Detailliertere Messbedingungen finden sich in loc. cit. 7.

Die semiempirischen MO-Rechnungen (MNDO) wurden mit der MOPAC-Version (QCPE-Programm 464) durchgeführt.<sup>14</sup> Die Energieoptimierung erfolgte nach der DFP-Methode.<sup>15</sup> Auf eine Wiedergabe der gesamten Geometriedetails und Ladungsverteilungen wird verzichtet. Diese Resultate sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich.

## LITERATUR

1. (a) L. Delachaux, *Helv. Chim. Acta* **10**, 195 (1927). (b) E. Fluck, *Fortschr. Chem. Forsch.* **35**, 23 (1973).
2. P. W. Schenk und B. Leutner, *Angew. Chem.* **78**, 942 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 898 (1966).

3. S. Kühlborn, Dissertation, Uni Düsseldorf (1987).
4. (a) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976). (b) K. Levsen und H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2**, 77 (1983). (c) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20**, 169 (1985).
5. (a) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977). (b) M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3607 (1978).
6. (a) C. Wesdemiotis und F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87**, 485 (1987). (b) J. K. Terlouw und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99**, 829 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 805 (1988).
7. H. Keck, W. Kuchen, W. Kückelhaus, S. Kühlborn und J. K. Terlouw, *Phosphorus Sulfur*, **34**, 169 (1987).
8. Y. Apeloig, M. Karni, B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt und H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **59**, 21 (1984).
9. R. C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, **56th** Ed., CRC Press, Cleveland (1975).
10. J. Berkowitz, L. A. Curtis, S. T. Gibson, J. P. Greene, G. L. Hillhouse und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **84**, 375 (1985).
11. Beispiele: (a) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw und P. C. Burgers, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2931 (1982). (b) P. C. Burgers, J. L. Holmes und A. A. Mommers, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1099 (1985).
12. M. W. Schmidt und M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1922 (1985).
13. K. Sasse in, *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl), E. Müller (Hrsg.), 4. Aufl., Bd. XII/1, 212, Thieme, Stuttgart, 1963.
14. J. J. Stewart, A General Molecular Orbital Package (MOPAC), QCPE-Programm 464 (Siemens 7.580-S).
15. (a) R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963). (b) W. C. Davidon, *Comput. J.* **10**, 406 (1968).
16. V. H. Dibeler und S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* **49**, 482 (1968).