

NOTIZEN

Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$. Strukturkorrelation für Halogenophosphate(III)Crystal Structure of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$. Structural Correlation for Halogenophosphates(III)

W. S. Sheldrick* und J. Kiefer

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **44b**, 609–611 (1989);
eingegangen am 30. Januar 1989

Tetrabromophosphate(III), Crystal Structure, Structural Correlation

The tetrabromophosphate(III) anion in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$ displays an extremely distorted ψ -trigonal bipyramidal structure with axial P–Br distances of 2.970(2) and 2.305(2) Å. A structural correlation of bond distances in characterized halogenophosphates(III) indicates that such an asymmetric three-centre Br–P $\cdots$ Br interaction represents an energy minimum for isolated anions.

Einleitung

Wir haben bisher über die Strukturen der folgenden Halogenophosphat(III)-Anionen, $[\text{PCl}_4]^-$, $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}]^-$ [1], $[\text{PBr}_4]^-$, $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ [2] sowie $[\text{P}_2(\text{CN})_6\text{Br}_2]^{2-}$ [2, 3] und $[\text{P}_2(\text{CN})_6\text{I}_2]^{2-}$ [3] berichtet. Sowohl für $[\text{PCl}_4]^-$ im Salz $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_4]$ wie auch für $[\text{PBr}_4]^-$ im $[(n\text{Pr})_4\text{N}][\text{PBr}_4]$ wurde eine verzerrte ψ -trigonal bipyramidale Geometrie gefunden. Im ersten Anion weisen die beiden axialen P–Cl-Bindungen deutlich unterschiedliche Abstände von 2,118(4) bzw. 2,850(4) Å auf. Für $[\text{PBr}_4]^-$ dagegen beträgt der Unterschied zwischen den axialen P–Br-Bindungslängen nur 0,093 Å.

Für Halogenoarsenate(III) haben wir über den Einfluß des Kations auf die beobachteten Aniongeometrien mehrfach berichtet [4–8]. Es ist uns nun gelungen, auch $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$ zu kristallisieren, so daß wir jetzt zum ersten Mal die Struktur eines Halogenophosphat(III)-Anions in verschiedenen Salzen vergleichen können. In Analogie zu den Halogenoarsenaten(III) [8] berichten wir auch über die Strukturkorrelation von *trans*-ständigen Abständen in linearen X–P $\cdots$ Y-Dreizentren-Bindungen.

ExperimentellesDarstellung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$ (1)

Eine gesättigte Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ in Methylenchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge von PBr_3 versetzt und auf -20°C gekühlt. Nach einigen Tagen hatten sich prismatische blaßgelbe Kristalle abgeschieden, die unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert wurden. Die Kristalle zersetzen sich sofort an der Luft.

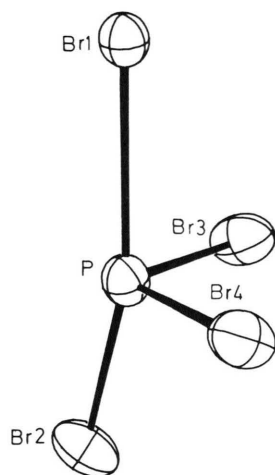
Röntgenstrukturanalyse

1 kristallisiert tetragonal $\text{I4}_1/a$ mit $a = b = 12,985(2)$, $c = 37,470(6)$ Å, $Z = 16$, $D_{\text{ber}} = 2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden für einen Kristall der Dimensionen $0,50 \times 0,41 \times 0,32 \text{ mm}$ auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit ω -Scans vermessen (2695 Reflexe, $2\theta \leq 130^\circ$, CuK_α -Strahlung). Eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 133,6 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Zerfallskorrektur wurden angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0,073$, $R_w = 0,072$ für 2007 Reflexe mit $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ verfeinert. Die Gewichtung erfolgte durch die Gleichung $w = (\sigma^2(F_o) + p^2 F_o^2)^{-1}$, $p = 0,005$. Die Positionen der H-Atome wurden geometrisch berechnet; die Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Lageparameter der Atome werden in Tab. I aufgelistet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-

Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{\AA}^2 \cdot 10^3)$
Br1	0,7893(1)	–0,0030(1)	0,2322(1)	39(1)
Br2	0,7419(1)	–0,0046(1)	0,0933(1)	60(1)
Br3	0,9373(1)	0,0605(1)	0,1496(1)	61(1)
Br4	0,4293(1)	0,0763(1)	0,0963(1)	56(1)
P1	0,7835(3)	–0,0128(3)	0,1531(1)	39(1)
N1	0,00	0,75	0,7290(4)	26(3)
N2	0,00	0,75	0,4761(3)	31(4)
C11	–0,0839(8)	0,7030(9)	0,7059(3)	33(3)
C12	–0,1340(9)	0,7762(11)	0,6791(4)	50(4)
C13	–0,0430(9)	0,8375(9)	0,7517(3)	36(3)
C14	–0,1191(10)	0,8052(9)	0,7795(4)	45(4)
C21	–0,0857(9)	0,7067(9)	0,4536(3)	35(3)
C22	–0,1354(10)	0,7833(10)	0,4279(4)	52(4)
C23	0,0376(9)	0,6599(9)	0,4993(3)	36(3)
C24	0,1193(10)	0,6892(10)	0,5260(4)	47(4)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. S. Sheldrick.

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[\text{PBr}_4]^-$ in **1**.

nummer CSD 53697, des Autors und des Zeitschriftentzitats angefordert werden.

Diskussion

Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des $[\text{PBr}_4]^-$ -Anions in **1**, das eine ähnlich verzerrte ψ -trigonal bipyramidale Geometrie aufweist wie $[\text{PCl}_4]^-$ im analogen Tetraethylammoniumsalz. Die axiale Bindung P–Br1 ist um 0,665 Å länger als die *trans*-ständige Bindung P–Br2; der analoge Unterschied für $[\text{PCl}_4]^-$ beträgt 0,732 Å. Im Gegensatz zu $[(n\text{Pr})_4\text{N}][\text{PBr}_4]$ **2** werden keine weiteren P...Br-Wechselwirkungen kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3,85 Å) für das $[\text{PBr}_4]^-$ -Anion in **1** beobachtet. Das analoge Anion in **2** bildet schwachassoziierte, zentrosymmetrische Dimere über sekundäre P–Br2'-Bindungen [3,460(4) Å] aus, wobei die Koordination des P-Atoms als verzerrt ψ -oktaedrisch beschrieben werden kann. Betrachtet man diese Anionstrukturen als Momentaufnahmen [1] auf dem Reaktionsweg für die nucleophile Addition von Br^- an PBr_3 , dann ist die Bildung eines symmetrischen Addukts $[\text{PBr}_4]^-$ in **2** fast erreicht. Dies hat zur Folge, daß die Winkel Br1–P–Br(äq) nur geringfügig (durchschnittlich 0,07°) kleiner als die Winkel Br2–P–Br(äq) sind; für **1** dagegen beträgt der Unterschied durchschnittlich 6,05°. In beiden Anionen ähneln die äquatorialen Abstände denen in PBr_3 (2,22 Å) [9].

Die Bildung von linearen, asymmetrischen Bindungen $\text{X}-\text{El}\cdots\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{X}$ oder $\text{Y}\neq\text{X}$) ist typisch für Halogenoanionen von dreiwertigen Elementen der Gruppe 15. In einer vorangegangenen Arbeit [8] haben wir erläutert, warum eine symmetrische

Tab. II. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in Tetra-bromophosphat(III)-Anionen.

	$[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$	$[(n\text{Pr})_4\text{N}][\text{PBr}_4]$
P–Br 1	2,970(2)	2,620(4)
P–Br 2	2,305(2)	2,527(4)
P–Br 3	2,217(2)	2,221(3)
P–Br 4	2,233(2)	2,255(3)
P–Br 2'		3,460(4)
Br 1–P–Br 2	166,86(8)	170,0(1)
Br 1–P–Br 3	90,95(6)	92,9(1)
Br 1–P–Br 4	91,42(6)	92,8(1)
Br 2–P–Br 3	97,76(7)	93,9(1)
Br 2–P–Br 4	96,51(7)	93,3(1)
Br 3–P–Br 4	101,06(7)	99,4(1)
Lit.	diese Arbeit	[2]

Br–As–Br-Dreizentrenbindung ein Energiemaximum darstellen muß. Bedingt durch die relativ ähnlichen Energien der As4s- und Br4p-Orbitalen ist das $1\sigma_g^+$ -Orbital für eine solche Dreizentrenbindung durch die merkliche Beteiligung des ersten Atomorbitals deutlich antibindend. Trotz Destabilisierung des bindenden $1\sigma_g^+$ -Orbitals kann durch eine Asymmetrisierung der Br–As–Br-Wechselwirkung die Energie des $1\sigma_g^+$ -Orbitals so gesenkt werden, daß ein Energieminimum erreicht wird. Ähnliche Überlegungen sollten auch für Halogenophosphate(III) gelten. Abb. 2 zeigt die Strukturkorrelation von

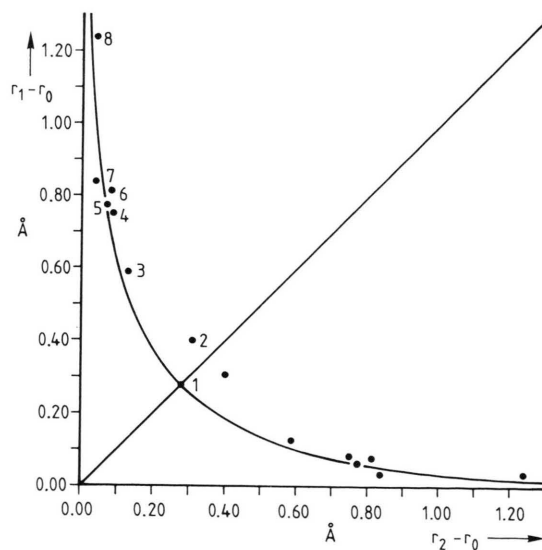


Abb. 2. Strukturkorrelation $r_1-(r_0)_1$ gegen $r_2-(r_0)_2$ für $\text{X}^1-\text{P}\cdots\text{Y}^2$ -Dreizentrenbindungen in Halogenophosphaten(III) (r_0 = Einfachbindungs-länge für PX_3 bzw. PY_3): 1 $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$, 2 $[(n\text{Pr})_4\text{N}][\text{PBr}_4]$, 3 $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}]^-$, 4 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PBr}_4]$, 5 $[\text{PCl}(\text{CN})_2\text{Ph}]^-$ [10], 6 $[\text{PCl}_4]^-$, 7 $[\text{P}_2(\text{CN})_6\text{Br}_2]^{2-}$, 8 $[(n\text{Pr})_4\text{N}][\text{PBr}_4]$.

$r_n - (r_0)_n$ ($n = 1, 2$) für lineare $X^1 - P \cdots Y^2$ -Wechselwirkungen (r = Bindungsabstand, r_0 = Abstand in PX_3 bzw. PY_3). Die hyperbolische Kurve gibt die erwartete Korrelation nach der semiempirischen Beziehung $r_n = (r_0)_n - B \ln s_n$ ($n = 1, 2$; s = Bindungsordnung) unter den Annahmen wieder, daß die Gesamtbindungsordnung für P(III) gleich 3 bleibt (d.h. $s_1 + s_2 = 1$ für eine Dreizentrenbindung), und daß der gleiche B-Wert für verschiedene X und Y benutzt werden kann. B wurde durch Extrapolation zu 0,399 für $r_1 = (r_0)_1$ berechnet; für Bromoarsenate(III) wurde ein ähnlicher Wert von 0,395 ermittelt [8]. Für das fast symmetrische Anion $[PBr_4]^-$ in **2** sind die axialen P–Br-Abstände merklich länger als für $s_1 + s_2 = 1$ zu

erwarten wäre, was auf einen deutlichen antibindenden Charakter des $1\sigma_g^+$ -Orbitals hinweist. Diese Tatsache läßt auf einen bedeutenden Beitrag des Phosphor-3s-Orbitals zu diesem MO schließen. Dagegen liegen die P–Br-Abstände in **1** in einem offensichtlich typischen Bereich für Halogenophosphate(III). Wie für Bromoarsenate(III) häufen sich Dreizentrenbindungen mit $r_2 - (r_0)_2 = r_1 - (r_0)_1 + [0,70 \pm 0,10 \text{ \AA}]$, was darauf hindeutet, daß das Energieminimum für isolierte Anionen in diesem Bereich liegen muß.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488**, 7 (1982).
- [2] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 413.
- [3] W. S. Sheldrick, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **91**, 1000 (1979).
- [4] J. Kaub und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1252 (1984).
- [5] J. Kaub und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1257 (1984).
- [6] W. S. Sheldrick und H.-J. Häusler, *Angew. Chem.* **99**, 1184 (1987).
- [7] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler und J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **43b**, 789 (1988).
- [8] W. S. Sheldrick und C. Horn, *Z. Naturforsch.* **44b**, im Druck.
- [9] K. Emmerson und D. Britton, *Acta Crystallogr.* **17**, 1134 (1964).
- [10] W. S. Sheldrick und K. B. Dillon, unveröffentlichte Ergebnisse.