

Infrarotspektren von $\text{PF}_2(\text{NCS})$, $\text{PF}(\text{NCS})_2$, $\text{OPF}_2(\text{NCS})$, $\text{OPF}(\text{NCS})_2$, $\text{SPF}_2(\text{NCS})$ und $\text{SPF}(\text{NCS})_2$

Von H. W. ROESKY und A. MÜLLER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die IR-Spektren von flüssigen Phosphor-fluorid-isothiocyanaten werden im Bereich zwischen 4000 und 420 cm^{-1} gemessen und teilweise zugeordnet. Der Gang der charakteristischen Valenzschwingungen wird in homologen Reihen diskutiert. Aus der Lage der PO-Valenzschwingungen ergibt sich, daß die formale Elektronegativität der $-\text{NCS}$ -Gruppe zwischen derjenigen von Chlor und Brom liegt.

Summary

The infrared spectra of phosphorus fluoride isothiocyanates are reported and discussed.

Kürzlich wurde erstmalig über die Darstellung von gemischten Phosphor(III)-, Phosphoryl- und Thiophosphoryl-fluorid-isothiocyanaten berichtet¹⁾. In der vorliegenden Arbeit werden die IR-Spektren dieser Verbindungen mitgeteilt und diskutiert.

Die Verbindungen $\text{OPF}_2(\text{NCS})$ und $\text{SPF}_2(\text{NCS})$ besitzen 15 Schwingungsfreiheitsgrade, $\text{OPF}(\text{NCS})_2$ und $\text{SPF}(\text{NCS})_2$ je 21. Da allen Molekeln höchstens C_s -Symmetrie zukommt (mit der sich die Schwingungen nach den Rassen A' und A'' klassifizieren würden), sind alle Schwingungen sowohl IR- als auch RAMAN-aktiv. Die von uns an den flüssigen Verbindungen gemessenen Haupt-Absorptionsbanden, die wir auf Grund ihrer Intensität Grundschwingungen zuordnen, sind Tab. 1 zu entnehmen. Zum Vergleich sind ebenfalls die für $\text{OP}(\text{NCS})_3$ und $\text{SP}(\text{NCS})_3$ ²⁾ ermittelten Schwingungsfrequenzen mit aufgeführt. $\text{PF}_2(\text{NCS})$ und $\text{PF}(\text{NCS})_2$ besitzen 12 bzw. 18 Schwingungsfreiheitsgrade und somit 12 bzw. 18 Grundschwingungen, die sich bei angenommener C_s -Symmetrie nach den Schwingungsrassen A' und A'' klassifizieren lassen. Die gemessenen Haupt-Absorptionsbanden im IR-Spektrum

¹⁾ H. W. ROESKY, a) *Angew. Chem.* **79**, 61, 62 (1967); b) *Chem. Ber.* **100**, 2142 (1967).

²⁾ D. B. SOWERBY, *J. inorg. nuclear Chem.* **22**, 205 (1961).

Tabelle 1
Hauptabsorptionsmaxima (Valenzschwingungen) im IR-Spektrum von flüssigen gemischten Phosphor-fluorid-
isothiocyanaten in cm^{-1} (Untersuchungsbereich $4000-420 \text{ cm}^{-1}$) c) d)

$\text{PF}_4(\text{NCS})$	$\text{PF}(\text{NCS})_2$ d)	$\text{P}(\text{NCS})_3$ e)	$\text{SPF}_3(\text{NCS})$	$\text{SPF}(\text{NCS})_2$ d)	$\text{SP}(\text{NCS})_2$ e)	$\text{OPF}_3(\text{NCS})_2$ a)	$\text{OPF}(\text{NCS})_2$ d)	$\text{OP}(\text{NCS})_2$ e)
b)	b)	1950	b)	b)	1940	(1980) st	b)	1950
—	—	—	—	—	—	1355 (1383) st	1308 st	1280
1022 st	1011 m	1005	1080 st	1065 st	1045	1100 (1085) st	1075 st	1065
850 Sch/825 st	813 st	—	932 st/910 st	900 st	—	955/886 st	890 st	—
—	—	—	730 st	750 st	750	(962/891) st	—	—
610 m	612 m/570 m ?	620	590 m	635 st, br	622	649 (668) st	645 st	630

a) In Klammern Frequenzen der gasförmigen Substanz.

b) Die Frequenzen der pseudoasymmetrischen NCS-Valenzschwingung lassen sich nicht genau angeben, da die Banden im IR-Spektrum der flüssigen Substanzen durchweg sehr breit sind. Sie liegen bei allen von uns untersuchten Substanzen zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} .

c) Die δ (NCS)-Schwingungen liegen bei allen Verbindungen zwischen 420 und 550 cm^{-1} . Im gleichen Bereich können weiterhin δ (FPF) und δ (FPO)-Schwingungen zusätzlich auftreten.

d) Es konnten nicht alle der möglichen Valenzschwingungen der hier untersuchten Verbindungen mit einer Gruppierung $\text{P}(\text{NCS})_2$ (und zwar eine Verdopplung von „ $\nu(\text{CN})$ “; „ $\nu(\text{CS})$ “ und „ $\nu(\text{PN})$ “ zu A' und A'') wegen der durchweg breiten Banden im Flüssigkeitsspektrum eindeutig ermittelt werden. Daher mußte auch vor allen Dingen, da keine RAMAN-Spektren zur Verfügung standen, auf eine Zuordnung nach Symmetrierassen verzichtet werden.

e) bzw. pseudoasymmetrische ν (NCS).

gehen ebenfalls aus Tab. 1 hervor, in der auch die Schwingungsfrequenzen von $\text{P}(\text{NCS})_3$ ²⁾ mit aufgeführt sind. In Tab. 1 ist lediglich eine Zuordnung der Valenzschwingungen nach Gruppenfrequenzen durchgeführt worden, da nicht alle der theoretisch möglichen Banden im IR-Spektrum beobachtet wurden.

Im Falle der $\nu(\text{NC})$ - bzw. pseudoasymmetrischen $\nu(\text{NCS})$ -Schwingungen läßt sich hier keine genaue Frequenz angeben, da die Banden im Flüssigkeitsspektrum durchweg sehr breit auftreten.

Die $\nu(\text{PO})$ -Frequenzen vom $\text{OPF}_2(\text{NCS})$, $\text{OPF}(\text{NCS})_2$ und $\text{OP}(\text{NCS})_3$ werden mit abnehmender Gruppenelektronegativität der Halogen- bzw. Pseudohalogenliganden nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies läßt sich wie üblich durch eine Verringerung des PO-Bindungsgrades erklären³⁾. Erwähnenswert erscheint, daß die PO-Valenzfrequenzen der Isothiocyanate ungefähr den gleichen Gang zeigen wie die der entsprechenden Chloride und Bromide:

$\nu(\text{PO})$:

(I)	$\text{OPF}_2(\text{NCS})$	$>$	$\text{OPF}(\text{NCS})_2$	$>$	$\text{OP}(\text{NCS})_3$
	1355		1308		1280
(II)	OPF_2Cl	$>$	OPFCl_2	$>$	OPCl_3
	1358		1331		1290
(III)	OPF_2Br	$>$	OPFBr_2	$>$	OPBr_3
	1350		1303		1261

wenn man bei allen Substanzen, die im flüssigen Zustand gemessenen PO-Frequenzen zugrunde legt³⁾⁴⁾. Es ergibt sich, daß die Werte der Isothiocyanate zwischen denjenigen der Chloride und Bromide liegen. Dies zeigt, daß nach BELL et al.⁶⁾ die formale Elektronegativität X der Isothiocyanatgruppe zwischen der des Chlors und Broms liegen sollte:

$$X_{\text{Cl}} > X_{\text{NCS}} > X_{\text{Br}}$$

Da die $\nu(\text{PO})$ -Frequenzen stark vom Aggregatzustand abhängen (vgl. Abb. 1) muß man zur Berechnung einer formalen Elektronegativität für flüssige und gasförmige Substanzen verschiedene Beziehungen zugrunde legen. Dies ist z. T. in früheren Arbeiten nicht beachtet worden²⁾⁶⁾. Nach MÜLLER, NIECKE und GLEMSER⁵⁾ gilt für $\nu(\text{PO})$ annähernd

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 31,3 \sum X_i + 1039 \text{ (gasf.)} \quad (1)$$

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 35,0 \sum X_i + 975 \text{ (flüss.)} \quad (2)$$

³⁾ Vgl. hierzu G. NAGARAJAN u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **21b**, 505 (1966) sowie die dort zitierte Literatur.

⁴⁾ Zur Abhängigkeit von $\nu(\text{PO})$ vom Aggregatzustand vgl.⁵⁾

⁵⁾ A. MÜLLER, E. NIECKE u. O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 246 (1967).

⁶⁾ J. v. BELL, J. MEISLER, H. TANNENBAUM u. J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

Man erhält hiermit aus den an flüssigen und gasförmigen Substanzen gemessenen $\nu(\text{PO})$ -Frequenzen praktisch die gleiche Elektronegativität. Im vorliegenden Fall ergibt sich durch Mittelung der aus den Gln. (1) und (2) folgende Wert $X_{\text{-NCS}} = 2,9$.

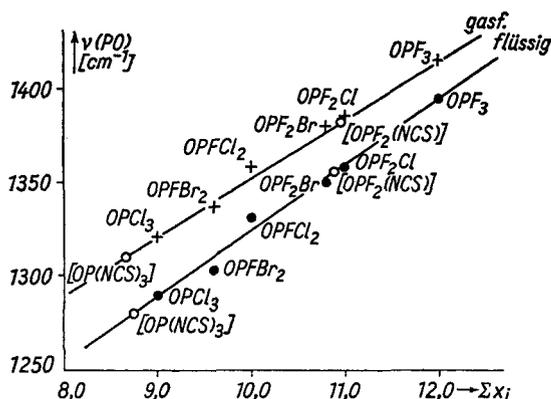
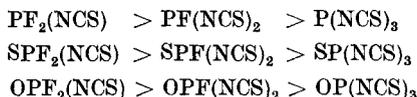


Abb. 1. Abhängigkeit von $\nu(\text{PO})$ bei flüssigen und gasförmigen Phosphorylhalogeniden von der Gruppenelektronegativität der Halogenliganden

Interessant ist ebenfalls ein Vergleich der $\nu(\text{CS})$ - bzw. pseudosymmetrischen $\nu(\text{NCS})$ -Schwingungsfrequenzen⁷⁾. Hier erhält man folgende Relationen:

$\nu(\text{CS})$:



Auch hier ergibt sich eine Zunahme der $\nu(\text{CS})$ -Frequenz mit zunehmender Gruppenelektronegativität der Halogenliganden, was möglicherweise auf eine Bindungsverstärkung der C—S-Bindung zurückzuführen ist. Es muß jedoch erwähnt werden, daß bei den Diisothiocyanaten und bei den Triisothiocyanaten (Annahme von C_{3v} -Symmetrie) je 2 $\nu(\text{CS})$ -Schwingungen möglich sind, von denen aber nur je eine als sehr starke Bande identifiziert werden konnte. Ein Vergleich von $\nu(\text{CS})$ zeigt weiterhin, daß die entsprechenden Frequenzen ungefähr folgenden Gang zeigen:

$\nu(\text{CS})$: Phosphoryl- > Thiophosphoryl- > Phosphor(III)-isothiocyanate.

Dies deutet auf eine Abnahme der Bindungsstärke der C—S-Bindung in der gleichen Reihenfolge hin.

⁷⁾ Aus der Lage der pseudosymmetrischen $\nu(\text{NCS})$ -Schwingung ergibt sich zwangsläufig, daß es sich bei den hier untersuchten Verbindungen um Isothiocyanate und nicht um Thiocyanate handelt. Bei Thiocyanaten liegt die entsprechende Schwingung bei niedrigeren Wellenzahlen⁸⁾.

⁸⁾ Vgl. hierzu H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin 1966 (dort weitere Literatur über Isothiocyanate).

Bei allen Verbindungen liegen die PF-Valenzschwingungen im Erwartungsbereich, der bei Phosphor-(III)-Verbindungen entsprechend niedriger als bei Phosphor-(V)-Verbindungen liegt.

Die Zuordnung der PS-Valenzschwingungen ist eindeutig. Die Lage der ν (PS)-Schwingungen ist im Gegensatz zu den ν (PO) nicht sehr stark von der Gruppenelektronegativität der Halogenliganden abhängig. Die gegenüber den meisten Thiophosphorylhalogeniden bei den hier untersuchten Molekülen relativ hohe ν (PS)-Frequenz⁹⁾ ist durch die Kopplung mit gleichrassigen P—N-Valenzschwingungen bedingt.

Etwas schwieriger erscheint die Zuordnung der P—N-Valenzschwingungen zu sein. Da bei allen in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen Absorptionsbanden bei etwa 600 cm^{-1} auftreten und in diesem Frequenzbereich keine anderen Schwingungen auftreten dürften, sind wir geneigt, diese Banden ν (PN)-Schwingungen zuzuordnen¹⁰⁾¹²⁾. Die relativ hohe Frequenz spricht für eine starke PN-Bindung mit einer möglichen $d\pi-p\pi$ -Bindungsverstärkung zwischen P und N, wodurch möglicherweise eine Tendenz zur Ausbildung einer linearen P—N—C—S-Kette gegeben sein sollte.

Bei allen Verbindungen treten im Bereich zwischen 450 und 550 cm^{-1} die für Isothiocyanate charakteristischen δ (NCS)-Schwingungsbanden auf.

Experimentelles¹³⁾

$\text{PF}_2(\text{NCS})$, $\text{PF}(\text{NCS})_2$, $\text{SPF}_2(\text{NCS})$ und $\text{SPF}(\text{NCS})_2$ wurden aus den entsprechenden Triisothiocyanaten durch Fluorierung mit SbF_3 unter reduziertem Druck dargestellt. Die Darstellung von $\text{OPF}_2(\text{NCS})$ erfolgte durch Umsetzung von KSCN mit Pyrophosphoryl-tetrafluorid bei Raumtemperatur und die des $\text{OPF}(\text{NCS})_2$ durch Dismutierung von $\text{OPF}_2(\text{NCS})$ bei etwa 65°C .

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Spektrographen der Fa. Leitz, Wetzlar, im NaCl- und KBr-Bereich an flüssigen Substanzen.

Anmerkung bei der Korrektur: Von $\text{OP}(\text{NCS})_3$ und $\text{P}(\text{NCS})_3$ ist kürzlich eine Totalzuordnung der Schwingungsspektren publiziert worden (vgl. hierzu²⁾) K. OBA, F. WATARI u. K. AIDA. Spectrochim. Acta [London] **23A**, 1115 (1967).

Wir danken Herrn Professor Dr. O. GLEMSER für großzügige Unterstützung.

⁹⁾ A. MÜLLER u. H. W. ROESKY, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **55**, 218 (1966).

¹⁰⁾ Im $\text{P}(\text{NCO})_3$ und $\text{OP}(\text{NCO})_3$ werden PN-Valenzschwingungen zwischen 761 und 681 cm^{-1} angegeben¹¹⁾.

¹¹⁾ F. A. MILLER u. W. K. BAER, Spectrochim. Acta [London] **18**, 1311 (1962).

¹²⁾ Zur Lage der Si—N-Valenzschwingung in Siliciumisothiocyanaten vgl. J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN u. I. WINDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 194 (1959), und H. BÜRGER, Mh. Chem. **96**, 1710 (1965).

¹³⁾ Die Darstellung aller hier untersuchten Verbindungen ist ausführlich in einer Arbeit von ROESKY beschrieben worden^{1b)}.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1967.