

Die Bildung von Fluorisocyanat (F–NCO) in Argonmatrix

Formation of F–NCO in an Argon Matrix

Khodayar Gholivand und Helge Willner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Dietmar Bielefeldt und Alois Haas

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Z. Naturforsch. **39b**, 1211–1215 (1984); eingegangen am 13. April 1984

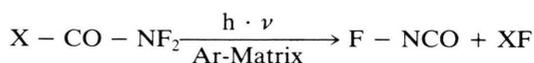
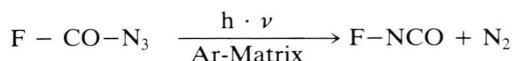
Fluoroisocyanate, Argon Matrix, IR Spectra, Force Constants, Azido Formyl Fluoride

Matrix samples of F–CO–N₃, and X–CO–NF₂ (X = H, NF₂, CF₃) were photolyzed by mercury arc light and the new infrared bands at 2172, 861, 695, 646, 529 cm⁻¹ assigned to the F–NCO molecule. ¹⁵N isotopic substitution confirmed the assignment of the IR bands of the new compound.

In der Substanzklasse der einfachen kovalenten Isocyanate ist Fluorisocyanat F–NCO die letzte noch nicht synthetisierte Verbindung. Seine Existenz konnte bei präparativen Darstellungsversuchen [1] nur als Zwischenstufe vermutet werden, und in einigen theoretischen Arbeiten wurden die Strukturparameter [2, 3], die Stabilisierungsenergie gegenüber NF + CO [4], die FNC-Deformationskraftkonstante [5] und das Photoelektronenspektrum [6] vorausgerechnet.

Die thermische Stabilität der Halogen-Isocyanate ist stets größer als die der isoelektronischen Azide, und sie nimmt ab in der Reihenfolge CINCO > BrNCO > INCO [7] und CIN₃ > BrN₃ > IN₃ > FN₃ [8]. Entsprechend sollte die thermische Stabilität von FNCO größer sein als die von FN₃, jedoch geringer als die von INCO. Nach diesen Voraussagen sollte FNCO darstellbar sein, jedoch scheint seine Synthese auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Eigene Fluorierungsversuche von KO-CN und HNCO führten selbst unter sehr milden Bedingungen in keinem Fall zum F–NCO, so daß schließlich zu seiner Darstellung die Matrixisolationstechnik eingesetzt werden mußte.

Vier verschiedene kinetisch stabile Ausgangsverbindungen wurden in Argonmatrix photolysiert, wobei unter Abspaltung kleiner thermodynamisch stabiler Moleküle das gesuchte F–NCO entstand.



(X = H, NF₂, CF₃)

Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Photolyse von F–CO–N₃, H–CO–NF₂, NF₂–CO–NF₂ und CF₃–CO–NF₂ in Argonmatrix wurden in allen Fällen vier neue Banden bei etwa 2175, 875, 700 und 530 cm⁻¹ mit gleicher relativer Intensität beobachtet, wobei die Ausbeute an dieser neuen Spezies in der oben angegebenen Reihenfolge der Ausgangsverbindungen abnahm. Für ein typisches Experiment sind in Abb. 1 die IR-Matrixspektren von F–CO–N₃ und von den Photolyseprodukten nach 20 s und 120 s UV-Bestrahlung wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, daß die neue Spezies unter den Photolysebedingungen ebenfalls photolabil ist und in NF- und CO-Moleküle zerfällt. Die Frequenzen der NF- und CO-Bande stimmen mit den in der Literatur angegebenen [9, 10] überein. Bei Einsatz von ¹⁵N-isotopenangereichertem Fluorformylazid der Zusammensetzung F–CO–¹⁵NN₂ zu F–CO–N₂¹⁵N wie 1:1 weisen alle Banden des Photolyseproduktes *einen* ¹⁵N-Satelliten mit *gleicher* Intensität auf. Dies bedeutet, daß die neue Spezies *ein* N-Atom enthält. Da die neue Verbindung in NF + CO zerfällt und darüber hinaus sich die Frequenzen in die Serien der Halogenazide und Halogenisocyanate einfügen (vgl. Tab. II), kann eindeutig auf das Vorliegen von F–NCO geschlossen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Willner.
0340-5087/84/0900-1211/\$ 01.00/0

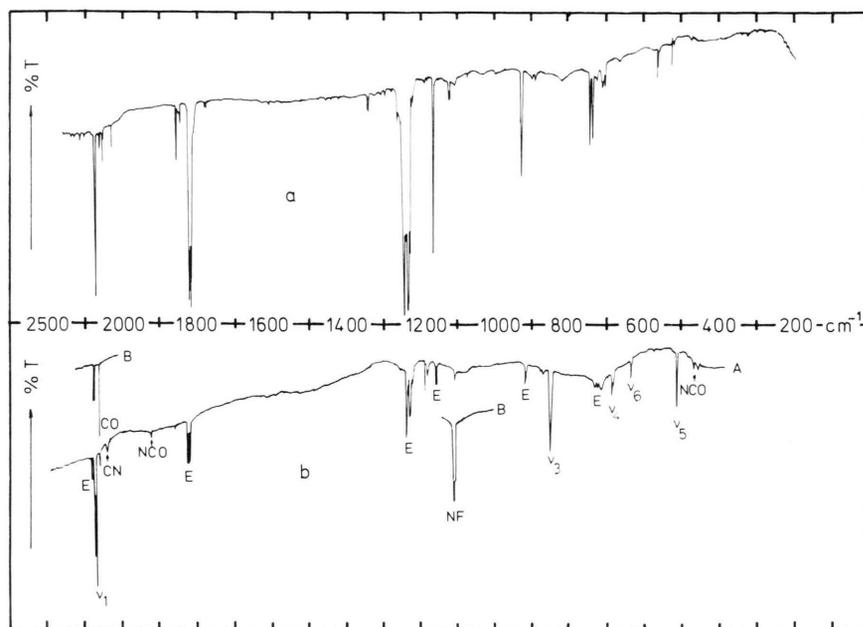


Abb. 1.
a) IR-Spektrum von F–CO–N₃ in Argonmatrix, Mischungsverhältnis 1:500, 3 mmol Ar;
b) nach 20 s (A) und 120 s (B) UV-Photolyse mit TQ 150 ohne Filter.

Vorläuferverbindungen		Zuordnung	
F–CO–N ₃	F–CO– ¹⁵ NN ₂	H–CO–NF ₂	
		4910 m	HF
		4790 s	
		4710 m	
2176,5 s	2177,0 ^a	2188 s	FNCO $\nu_{as}(\text{NCO})$
2167,3 s	2169,0 ^b	2162 m	
	2160,5		
2139,5 m	2139	2128 m	CO [10]
2095,3 w			
2091,5 w	2060		¹³ CN [12]
2086,9 w			
1920 vw			¹³ NCO [13]
1194,0 w	1194,0		FNCO ?
1187,0 w	1188,8 ^b		
	1183,0		
1114,8 s	1093,2	1123 s	NF [9]
		1111 s	
861,7 s	847,7	874 s	FNCO $\nu(\text{NF})$
860,0 s	845,8		
696,7 w–m	696,2 ^b	703 w	FNCO $\delta(\text{NCO})$
694,0 w–m	693,7 ^b	698 w	
646,0 w–m		660 w	FNCO $\delta(\text{NCO})$
529,2 m	528,6 ^b	529 m	FNCO $\delta(\text{FNC})$

Tab. I. Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ der UV-Photolyseprodukte von F–CO–N₃ und H–CO–NF₂ in Argonmatrix.

^a Durch Vorläuferbande gestört;

^b durch ¹⁴N-Satelliten überlagert und zu höheren Wellenzahlen verschoben.

werden. In der Tab. I sind alle gemessenen Schwingungsfrequenzen der Photolyseprodukte von F–CO–N₃ und H–CO–NF₂ zusammengestellt.

Die im Matrixkäfig ablaufende Photolyse der Vor-

läufermoleküle erfolgt monomolekular, und die primär entstandenen Produkte können verschiedene Folgereaktionen eingehen. Beim F–CO–N₃ ist die Hauptreaktion der Zerfall in F–NCO + N₂. Für Re-

aktionsverzweigungen sprechen die Bildung geringer Mengen an CN- und NCO-Radiale (s. Tab. I), sowie das Auftreten von elektronisch angeregten N-Atomen, die unmittelbar nach der UV-Bestrahlung der Matrix malachitgrün phosphoreszieren ($t_{1/2} \sim 30$ s, wahrscheinlich $N^2D \rightarrow ^4S$ [11]). Diese Phosphoreszenz wurde ebenfalls bei der Photolyse von Halogenaziden in Argonmatrix festgestellt [9]. Die Darstellung von F–NCO aus den Vorläufermolekülen $NF_2-CO-NF_2$ und $CF_3-CO-NF_2$ ist weniger effizient, da viele Nebenprodukte gebildet werden. Als Photolyseprodukte können an Hand von Referenzspektren beim $NF_2-CO-NF_2$ neben $NF_3 + FNCO$ auch CO, NF, COF_2 , N_2F_4 , $F-CO-NF_2$ und beim $CF_3-CO-NF_2$ neben $CF_4 + FNCO$ auch CO und CF_3NF_2 identifiziert werden.

Die Aufspaltungen von vielen Produktbanden ist damit zu erklären, daß die Photolyseprodukte als unterschiedliche Molekülassoziate im Matrixkäfig

Tab. II. Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} von Halogenaziden und Halogenisocyanaten.

Zuordnung	FNNN [9] FNCO	CINNN [9] CINCO [14]	BrNNN [9] BrNCO [15]
a' ν_{as} NNN	2034	2066 ^a	2060 ^a
a' NCO	2172 ^a	2215	2200
a' ν_s NNN	1086	1144	1160
a' NCO	–	1309	1296
a' ν_{NX}	869	724	687
a' δ NNN	861 ^a	708 ^b	689
a' NCO	654	520	530
a' δ XNN	695 ^a	608 ^b	574
a' XNC	503		
a'' δ NNN	529	174	
a'' NCO	646	559	

^a Mittelwerte; ^b Zuordnung vertauscht.

vorliegen und somit geringfügig unterschiedliche Schwingungsfrequenzen verursachen.

Wird die F–NCO enthaltende Argonmatrix langsam erwärmt und das Argon abgepumpt, so werden die IR-Banden breiter, und ab -140 °C sublimiert das F–NCO unzersetzt vom Matrixträger. Somit ist F–NCO bis -140 °C in Substanz stabil und seine „Flüchtigkeit“ kann mit Substanzen verglichen werden, die einen Siedepunkt von etwa -50 °C aufweisen.

Zuordnung und Diskussion der FNCO-Schwingungsfrequenzen

Bei der zu erwartenden C_s -Symmetrie für F–NCO gehören fünf der sechs IR-aktiven Normalschwingungen zur Rasse a' und eine zur Rasse a'' . Wie aus der Tab. I zu ersehen ist, konnten fünf Banden von F–NCO gemessen werden, von denen einige durch „Matrixeffekte“ aufgespalten sind. Die im folgenden getroffene Zuordnung stützt sich auf Vergleichsspektren isoelektronischer Moleküle (vgl. Tab. II), beobachtete $^{14/15}N$ -Isotopenverschiebungen (vgl. Tab. II) und Frequenzberechnungen mit dem Programm NCA [16] (vgl. Tab. III).

Die Valenzschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3

Das Valenzschwingungsverhalten des F–NCO entspricht dem eines doppelt gekoppelten Federpendels, wobei die beiden NCO-Valenzschwingungen am stärksten miteinander wechselwirken. Die asym. NCO-Valenzschwingung ($\nu_1 \sim 2180$ cm^{-1}) paßt gut in den Trend der entsprechenden XN_3 - bzw. $XNCO$ -Schwingungen. Die für die sym. NCO-Valenzschwingung ν_2 in Frage kommende Bande bei

Frequenzen in cm^{-1}		Eingabedaten in pm und 10^2 N/m		
beob.	ber.			
a' 2172(7)	2173(8)	$r_1(FN) = 139$	$r_2(NC) = 128$	$r_3(CO) = 118$
a' –	1260(25)	$\alpha(FNC) = 114'$	$\beta(NCO) = 180^\circ$	
a' 861(14)	860(14)			
a' 695(1)	697(2)	$fr_1 = 3,43$	$fr_2 = 11,78$	$fr_3 = 14,25$
a' 529(1)	530(3)	$f_\alpha = 2,43$	$f_\beta = 1,62$	$f_\gamma = 0,80$
a'' 646	646(3)	$fr_1r_2 = 0,50$	$fr_1r_3 = 0,07$	
		$fr_2r_3 = 1,08$	$f_{\alpha\beta} = 0,99$	
		$fr_{1\alpha} = 0,76$	$fr_{1\beta} = 0,12$	
		$fr_{2\alpha} = 0,93$	$fr_{2\beta} = 0,77$	
		$fr_{3\alpha} = 0,59$	$fr_{3\beta} = 0,45$	

Tab. III. Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen von FNCO sowie Eingabedaten für die Normalkoordinatenanalyse.

() $^{14/15}N$ -Isotopenverschiebungen.

~1190 cm⁻¹ kann nicht sicher dem FNCO-Molekül zugeordnet werden, da sie nur bei der Photolyse der Vorläuferverbindung F–CO–N₃ auftritt. Weiterhin sollte ν_2 im Vergleich zu den anderen XN₃ und XNCO-Verbindungen (vgl. Tab. II) bei etwa 1250 ± 30 cm⁻¹ liegen und eine wesentlich größere ^{14/15}N-Isotopenverschiebung (vgl. Tab. III) aufweisen. Die Bande bei 1190 cm⁻¹ könnte aber der Kombination $\nu_4 + \nu_5$ zugeordnet werden. In den in Tab. II aufgeführten Verbindungsserien steigt ν_{as} und ν_s von F nach Cl stark an und sinkt zum Br wieder ab. Offenbar kann man dieses Verhalten mit dem π -Acceptorvermögen des Halogenatoms korrelieren. Zusätzlich wird beim FNCO das NCO-Bindungssystem durch Wechselwirkung mit den Fluor-*p*-Orbitalen geschwächt.

Die Deformationsschwingungen ν_4 , ν_5 und ν_6

Die im NCO⁻-Ion entartete Deformationsschwingung bei 632 cm⁻¹ [17] spaltet im FNCO-Molekül in eine a'- und a''-Schwingung auf, und die verbleibende a'-Schwingung kann als FNC-Deformationsschwingung beschrieben werden. Durch Vergleich mit der Deformationsschwingung von FNO, $\delta = 521$ cm⁻¹ [17], läßt sich die FNCO-Bewegungsform der Bande bei 529 cm⁻¹ = ν_5 zuschreiben. Da ν_5 mit der a'-Komponente der NCO-Deformationsschwingung ν_4 koppelt, ist ν_4 bei höheren Wellenzahlen als ν_6 zu erwarten.

Mit den oben zugeordneten Grundschwingungsfrequenzen und den ^{14/15}N-Isotopenverschiebungen wurden NCA-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt.

Experimentelles

Herstellung der Substanzen

F–CO–N₃: Die in der Literatur [18, 19] beschriebenen Synthesen des wenig charakterisierten F–CO–N₃ sind zur Darstellung kleiner Substanzmengen ungeeignet und außerdem gefährlich, so daß wir ein neues Verfahren entwickeln mußten: 0,5 mmol NaN₃ werden zusammen mit 1,5 mmol F–CO–Cl und einigen Tropfen Oktamethylcyclotetrasiloxan als Lösungsmittel in einer 12 cm langen Glaskapillare (6×2 mm) eingeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen bei 25 °C werden die Produkte durch Tieftemperaturfraktionierung aufgetrennt.

Das zur Darstellung von F–CO–¹⁵NN₂ erforderliche Na¹⁵NN₂ wird wie folgt präpariert:

In einem Glasgefäß (V ~10 ml) mit Teflonventil werden 40 mg Na mit 3,5 mmol ¹⁵NH₃ (95-proz., Merck, Darmstadt) in Gegenwart von Spuren FeCl₃ zunächst bei –30 °C umgesetzt, und der entstehende Wasserstoff wird mehrfach bei –196 °C abgepumpt. Zur vollständigen Reaktion wird 30 min auf 25 °C erwärmt. Nach Abpumpen des überschüssigen ¹⁵NH₃ wird 1 mmol N₂O zukondensiert und eine Stunde auf 150 °C erwärmt. Das Produkt wird mit Wasser aus dem Reaktionsgefäß herausgelöst, filtriert, mit verd. HCl auf pH 9 neutralisiert und bei 90 °C getrocknet.

Charakterisierung von F–CO–N₃

IR (gasf., Frequenz in cm⁻¹, rel. Int.): 2194 (s), 1873 (m), 1829 (vs), 1246 (vs), 1232 (vs), 1169 (m), 929 (m-s), 745 (m), 734 (m).

Raman (flüssig, Frequenz in cm⁻¹, rel. Int.): 2195 (s), 1808 (s), 1165 (w), 933 (s), 713 (m-s), 531 (m), 482 (w), 188 (s).

UV (gasf., λ in nm, ϵ in l·mol⁻¹·cm⁻¹): 195(1300), 205(1840).

MS (70 eV, *m/e*, %): CF⁺ (17), NF⁺ (19), NCO⁺/N₃⁺ (71), FCO⁺ (100), FNCO⁺ (81), CON₃⁺ (5), M⁺ (60).

NMR (negative Werte bedeuten Verschiebungen zu niedriger Frequenz): ¹⁹F (Ref. CFCl₃) = –5,8 ppm, ¹³C (Ref. TMS) = 149,0 ppm, *J*(CF) = 295 Hz.

Dampfdruckkurve: log p/p₀ = –1627,6 T + 5,27, Siedepunkt 36 °C.

X–CO–NF₂ (X = H, CF₃, NF₂)

Die Darstellung von H–CO–NF₂ und CF₃–CO–NF₂ erfolgte entsprechend [20] auf photochemischem Wege aus RCOCOR (R = CF₃, H) und N₂F₄. Nähere Angaben über Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen werden in [21] gemacht. Perfluorharnstoff wurde nach einer Literaturvorschrift [22] hergestellt.

Verwendete Geräte und Spektrometer

Für die spektroskopischen Untersuchungen standen die folgenden Geräte zur Verfügung:

IR-Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 325 (Wellenzahlgenauigkeit der angegebenen Frequenzen ± 0,5 cm⁻¹), Ramanspektrometer Varian Cary 82 (Wellenzahlgenauigkeit ± 2 cm⁻¹) mit Ar-Ionen-Laser (514,5 nm, 100 mW), UV/VIS-Spektrometer Perkin-Elmer Modell 402, Massenspektrometer der Firma Varian MAT CH 5 und ein NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell WM 250.

Die verwendete IR-Matrixanlage ist in [23] näher beschrieben. Zur Bestrahlung der Matrix (Substanz: Ar 1: 500, T < 10 K) diente eine Quecksilbermittel-druckpumpe TQ 150 (Heraeus, Hanau). F–CO–N₃ wurde mit dem ungefilterten UV-Licht photolysiert und X–CO–NF₂ (X = H, NF₂, CF₃) unter Verwen-

dung eines 1-cm-Wasser/Interferenz-Filters ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{1/2} = 11 \text{ nm}$, Schott, Mainz).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung.

-
- [1] W. Gotthardi, *Monatsh. Chem.* **102**, 127 (1971).
[2] D. Poppinger und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3674 (1978).
[3] B. M. Rode, W. Kosmus und E. Nachbauer, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 186 (1972).
[4] P. Mathies, F. Sladky und B. Rode, *Theochem.* **7**, 335 (1982).
[5] C. Glidewell und D. Holden, *Theochem.* **6**, 325 (1982).
[6] D. C. Frost, C. B. Macdonald, C. A. Mc Dowell und N. P. C. Westwood, *Chem. Phys.* **47**, 111 (1980).
[7] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, „Kohlenstoff“, Teil D 3, Springer Verlag, Heidelberg 1976.
[8] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **79**, 253 (1967).
[9] D. E. Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **40**, 2461 (1964).
[10] H. Dubost, *Chem. Phys.* **12**, 139 (1976).
[11] O. Oehler, D. A. Smith und Dressler, *J. Chem. Phys.* **66**, 2097 (1977).
[12] D. E. Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **47**, 278 (1967).
[13] D. E. Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **47**, 5157 (1967).
[14] H. H. Eysel und E. Nachbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 71 (1971).
[15] W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **103**, 1155 (1972).
[16] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **48**, 101 (1978).
[17] H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, Springer Verlag, Heidelberg 1966.
[18] R. J. Shozda (Dupont de Nemours Comp.) US-Pat. 3418341 (1964) [C. A. **70**, 57199w (1969)].
[19] W. Lidy und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **109**, 1491 (1976).
[20] J. P. Freeman und R. C. Petry (Rohm & Haas Comp.) US-Pat. 3388160 (1961) [C. A. **69**, 35486q (1968)].
[21] K. Gholivand und H. Willner, Publikation in Vorbereitung.
[22] K. J. Wright und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **12**, 77 (1973).
[23] H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481**, 117 (1981).