

Achim Müller, Oskar Glemser und Klaus Scherf

IR-Spektrum und Struktur der Verbindung $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 15. Juni 1966)



Das IR-Spektrum von $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ wird gemessen und teilweise zugeordnet. Eine Analyse des Spektrums ergibt, daß ein Addukt $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NSF}_3$ mit koordinativer BN-Bindung vorliegt und daß der NS-Bindungsgrad bzw. die NS-Valenzkraftkonstante gegenüber dem NSF_3 erhöht ist.



Vor einiger Zeit berichteten Glemser, Richert und Haeseler^{1,2)} über die Verbindung $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$. Für den flüssigen Zustand nahmen die Autoren die Formel eines Addukts $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NSF}_3$ mit einer „koordinativen“ B-N-Bindung an. Das IR-Spektrum der festen Verbindung konnte damals nicht aufgenommen werden, so daß hierfür neben der Addukt-Formel auch die Formel eines Fluoro...onium Komplexes³⁾ $[\text{NSF}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ diskutiert wurde.

Wir haben nun das IR-Spektrum von festem $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen⁴⁾ und versucht, die Struktur der Verbindung aufzuklären.

Tab. 1. Hauptabsorptionsmaxima (Grundschnwingungen) im IR-Spektrum von festem $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ im Bereich zwischen 4000 und 420/cm

cm ⁻¹	Intensität	näherungsweise Zuordnung *)	Rasse (C _{3v})
1690	st	v(NS)	A ₁
1210	s-m	v _{as} (¹⁰ BF)	E
1142	st	v _{as} (¹¹ BF)	E
920	st	} v _{as} (SF), v _s (SF) v _s (BF)?	} E ₁ + 2A ₁
850 (?)	Sch		
820	st		
676	}	v (BN)	A ₁
664			
563	m-st	} Deformations-schwingungen	
507	m-st		
497	m-st		
458	m-st		

*) Die Bezeichnungen v(BF)-, v(BN)- und v(SF)-Schwingungen sollen lediglich den vorwiegenden Charakter der Schwingung andeuten, da anzunehmen ist, daß alle gleichrassigen Schwingungen stark gekoppelt sind.

1) O. Glemser, H. Richert und H. Haeseler, *Angew. Chem.* **71**, 524 (1959).

2) O. Glemser und H. Richert, *Z. anorg. allg. Chem.* **307**, 313 (1961).

3) F. Seel und O. Detmer, *Z. anorg. allg. Chem.* **301**, 119 (1951).

4) Beschreibung der Tieftemperaturküvette von O. Glemser, K.-H. Hellberg, H. W. Roesky und H.-U. Werther, *Chem. Ber.* **99**, 2652 (1966).

Die Hauptabsorptionsmaxima, die wir auf Grund ihrer Intensität Grundschiwingungen zuordnen, sind in Tab. 1 zu finden. In Tab. 2 sind die Schwingungsspektren von $^{10}\text{BF}_3$ ⁵⁾, $^{11}\text{BF}_3$ ^{5,6)}, $^{10}\text{BF}_4^-$ ⁵⁾, $^{11}\text{BF}_4^-$ ^{5,6)}, $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ ^{7,8)} und NSF_3 ⁹⁾, die zur Zuordnung und Diskussion herangezogen wurden, angegeben.

Tab. 2. Grundschiwingungen von $^{10}\text{BF}_3$, $^{11}\text{BF}_3$, $^{10}\text{BF}_4^-$, $^{11}\text{BF}_4^-$, $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ und NSF_3 in cm^{-1}

$^{10}\text{BF}_3$	$^{11}\text{BF}_3$	D_{3h}	$^{10}\text{BF}_4^-$	$^{11}\text{BF}_4^-$	T_d
888	888	$\nu_1 (\text{A}'_1)$	769	769	$\nu_1 (\text{A}_1)$
718	691	$\nu_2 (\text{A}''_2)$	353	353	$\nu_2 (\text{E})$
1505	1454	$\nu_3 (\text{E}')$	1016	984	$\nu_3 (\text{F}_2)$
482	480	$\nu_4 (\text{E}')$	529	524	$\nu_4 (\text{F}_2)$

„ $\text{N}-\text{BF}_3$ “	C_{3v}	NSF_3	C_{3v}
1028/982	$\nu_1 (\text{A}_1)$	1515	$\nu_1 (\text{A}_1)$
735	$\nu_2 (\text{A}_1)$	775	$\nu_2 (\text{A}_1)$
461	$\nu_3 (\text{A}_1)$	521	$\nu_3 (\text{A}_1)$
1210/1144	$\nu_4 (\text{E})$	811	$\nu_4 (\text{E})$
510	$\nu_5 (\text{E})$	429	$\nu_5 (\text{E})$
330	$\nu_6 (\text{E})$	342	$\nu_6 (\text{E})$

Diskussion der Ergebnisse

Bei der Analyse des Spektrums fällt am meisten die starke Verschiebung der $\nu(\text{NS})$ -Frequenz von 1515 im NSF_3 ⁹⁾ nach 1690/cm im $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ auf. Es ist anzunehmen, daß dies im wesentlichen durch eine Erhöhung des NS-Bindungsgrades bedingt ist und nicht durch mechanische Kopplung. Berechnet man die NS-Valenzkraftkonstante unter Zugrundelegung eines Zweimassenmodells, so erhält man einen Wert von 16.9 mdyn/Å. Für NSF_3 ergibt sich $f_{\text{NS}} = 12.55 \text{ mdyn}/\text{Å}^{5,10)}$.

Der Grund für die Erhöhung des NS-Bindungsgrades bzw. der NS-Valenzkraftkonstanten scheint die zunehmende sp-Hybridisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff als Folge der Koordinierung des Boratoms zu sein^{10a)}. Ähnliches wird in Koordinationsverbindungen der Nitrile beobachtet wie z. B. in $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BH}_3$, $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ und $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{AlCl}_3$. Der Effekt der Bindungsverstärkung der CN-Bindung geht annähernd parallel der Stärke des Acceptors⁵⁾.

⁵⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

⁶⁾ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York 1963.

⁷⁾ J. Goubeau und H. Mitscherlich, Z. physik. Chem. N. F. **14**, 61 (1958).

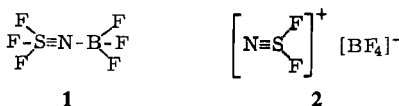
⁸⁾ W. Sawodny und J. Goubeau, Z. physik. Chem. N. F. **44**, 227 (1965).

⁹⁾ H. Richert und O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 328 (1961).

¹⁰⁾ Der hohe NS-Bindungsgrad ist durch starke $d\pi-p\pi$ -Bindungen zwischen den d-Funktionen des Schwefels und den p-Funktionen des Stickstoffs bedingt. Gruppentheoretisch läßt sich zeigen, daß bei tetraedrischer Koordination insgesamt 2 starke π -Bindungen möglich sind, so daß eine NS-Dreifachbindung möglich ist. Zudem wird durch die stark elektro-negativen Fluoratome eine Kontraktion der d-Orbitale des Schwefels ermöglicht, wodurch die $d\pi-p\pi$ -Überlappungsintegrale relativ große Werte annehmen können.

^{10a)} Vgl. auch H. A. Brune und W. Zeil, Z. Naturforsch. **16a**, 1251 (1961).

Die Erhöhung der $\nu(\text{NS})$ -Frequenz braucht jedoch kein Beweis für die Adduktstruktur **1** zu sein.



Es erscheint auch möglich, daß beim Vorliegen der Struktur **2**, einer Fluoro . . onium-Verbindung, die f_{NS} -Kraftkonstante durch die positive Ladung der NSF_2 -Gruppe erhöht wird.

Die starken Banden bei 1210 und 1142/cm sind sicherlich den $\nu_{\text{as}}(^{10}\text{BF})$ - und $\nu_{\text{as}}(^{11}\text{BF})$ -Schwingungen zuzuordnen. Bemerkenswert ist, daß die Lage der Banden praktisch übereinstimmt mit derjenigen im $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, wo eine koordinative BN-Bindung vorliegt^{7,8}. Durch die hohe Lage ist eine Gruppierung BF_4^- (keine π -Bindungen, d. h. niedrige Frequenz) auszuschließen (Tab. 2). Durch die wahrscheinlich relativ schwach ausgebildete NB-Bindung sind bei der Struktur **1** noch Anteile von $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen zwischen Bor und Fluor möglich. Eine weitere Bestätigung für **1** scheint zu sein, daß im vorliegenden Fall praktisch für $\nu_{\text{as}}(\text{BF})$ die gleiche Isotopenaufspaltung gefunden wird wie für $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ ^{7,8}.

Die Banden bei 920, 850 und 820/cm sind nicht eindeutig zuzuordnen. Bei C_{3v} -Symmetrie der Verbindung sind hier $\nu_s(\text{SF})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$ (zweifach entartet) zu erwarten. Bemerkenswert ist die relativ hohe Lage der $\nu(\text{SF})$ -Frequenzen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die mechanische Kopplung mit gleichrassigen Schwingungen der NBF_3 -Gruppe. Die Kopplung kann im vorliegenden Fall durch die große Federkraft der NS-Bindung verstärkt in Erscheinung treten. Weiterhin ist in diesem Bereich eine $\nu_s(\text{NBF}_3)$ -Schwingung mit vorwiegend $\nu_s(\text{BF})$ -Charakter zu erwarten. Folgende Zuordnung der drei oben angegebenen Banden ist eventuell möglich: $\nu_s(\text{BF}) = 850$, $\nu_{\text{as}}(\text{SF}) = 920$ und $\nu_s(\text{SF}) = 820/\text{cm}$.

Bei den starken Banden bei 676 und 664/cm handelt es sich um $\nu_s(\text{NBF}_3)$ (Isotopenaufspaltung!) mit vorwiegend $\nu(\text{BN})$ -Charakter. Die Erniedrigung der Frequenz gegenüber der entsprechenden im $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ist wahrscheinlich im wesentlichen durch andere mechanische Kopplungsverhältnisse bedingt¹¹. Sollte es sich beim $\text{BF}_3 \cdot \text{NSF}_3$ um eine Fluoroniumverbindung handeln, müßte die $\nu_1(\text{A}_1)$ -Bande des BF_4^- ohne Isotopenaufspaltung (das Bor schwingt hier nicht mit, vgl. Tab. 2) bei höherer Frequenz und mit sehr viel geringerer Intensität auftreten¹³. Alle übrigen Banden bei 563, 507/497 und 458/cm entsprechen Deformationsschwingungen. Eventuell ist die Aufspaltung 507/497/cm durch Isotopeneffekt bedingt.

Aus der Analyse des IR-Spektrums von $\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ ergibt sich eindeutig, daß kein Fluoro . . onium-Komplex **2**, sondern das Addukt **1** mit „koordinativer“ BN-Bindung vorliegt.

¹¹) Die niedrige $\nu(\text{BN})$ -Frequenz weist jedoch trotz Berücksichtigung der Erniedrigung durch Kopplungseinflüsse auf einen BN-Bindungsgrad < 1 hin (vgl. l. c.^{8,12}).

¹²) J. Goubeau, *Angew. Chem.* **73**, 305 (1961).

¹³) Da $\nu_1(\text{A}_1)$ bei T_d -Symmetrie IR-inaktiv ist und lediglich durch Kristallfeldeffekte im Spektrum auftreten darf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

$\text{NSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ wurde nach Glemser und Mitarbb.^{1,2)} dargestellt. Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgte in einer selbstentwickelten Tieftemperaturküvette⁴⁾ bei der Temperatur der flüssigen Luft im Bereich zwischen 4000 und 420/cm mit einem Spektrographen der Firma Leitz, Wetzlar.

[259/66]