

CFNO-Isomere – Theoretische und experimentelle Studien

Jürgen Jacobs^a, Bernd Jülicher^a, Gabriele Schatte^{a1+1}, Helge Willner^{*a} und Hans-Georg Mack^{*b}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover^a,
Callinstraße 9, D-30167 Hannover (FRG)

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen (FRG)

Eingegangen am 8. März 1993

Key Words: Calculations, ab initio / Fluoroisocyanate / Matrix isolation / Normal coordinate analysis / Photochemistry

CFNO Isomers – Theoretical and Experimental Studies

Geometrical parameters, relative thermodynamic stabilities, and vibrational wavenumbers have been calculated for six CFNO isomers by using various ab initio methods. The results are compared with those of the respective CHNO species. In noble gas matrices the most stable CFNO isomer fluoroisocyanate, FNCO, was prepared by photolysis of FC(O)N₃ as well by the reaction FN + CO and FCN + O. The short-lived intermediate (fluorocarbonyl)nitrene, FC(O)N, formed during

photolysis of FC(O)N₃, was trapped as FC(O)NCO in a CO matrix. In each case the courses of the investigated matrix reactions were rationalized by identification of nearly all products and the time dependence of their formation. For the FNCO molecule a complete vibrational spectrum including ¹⁵N-, ¹³C-, and ¹⁸O-isotopic data was measured which enabled calculation of its general valence force field.

Vor vier Jahren erschien an gleicher Stelle ein Artikel über die Verbindungsfamilie mit der empirischen Formel CHNO^[1], in dem die Eigenschaften der vier experimentell zugänglichen Spezies Isocyansäure (HNCO), Cyansäure (HOCN), Knallsäure (HCNO) und Isoknallsäure (HONC) referiert wurden. Von den entsprechenden Fluorderivaten ist bisher nur die Existenz des Fluoroisocyanats (FNCO) experimentell gesichert^[2]. Wegen der positiven Polarisierung der NCO-Gruppe wäre für FNCO die Bezeichnung 3-Oxa-1-azaallenylfluorid korrekter, doch wird nachfolgend die einfachere Nomenklatur bevorzugt. Im Gegensatz zu Isocyansäure, die präparativ leicht zugänglich und bei Raumtemperatur in der Gasphase stundenlang beständig ist, ist Fluoroisocyanat extrem reaktiv. So konnte es bisher nur durch photochemischen Abbau der matrixisolierten Vorläuferverbindungen FC(O)N₃ und NF₂C(O)X (X = H, CF₃, NF₂) erzeugt und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[2]. Fluoroisocyanat ist auch in der Reihe der Halogenisocyanate die einzige Verbindung, die präparativ nicht zugänglich ist. Alle Versuche, FNCO auf präparativen Wege in der Gasphase zu synthetisieren, führten nur zu Folgeprodukten des Fluoroisocyanats, und es war zu folgern, daß es selbst bei Partialdrücken <0.1 mbar schnell zu NF₂C(O)NCO dimerisiert^[3]. Somit weist das Verbindungspaar HNCO/FNCO extreme Unterschiede in seinen Eigenschaften auf.

Große Unterschiede zwischen den wasserstoffhaltigen Stammverbindungen und den entsprechenden perfluorierten Derivaten sind generell zu beobachten, da die Valenzelektronen in den Grundkörpern durch H oder F sehr unter-

schiedlich beeinflußt werden. In welcher Weise sich dies auswirkt, mag folgende Verbindungsserie demonstrieren:



Ethin ist ein kinetisch außerordentlich stabiles Gas mit breiter industrieller Anwendung, jedoch gelang die Synthese und Charakterisierung des sehr zersetzlichen Difluorethins erst kürzlich^[4,5]. Genau umgekehrt sind die Stabilitätsverhältnisse bei dem Paar Diazen und Difluordiazen. Wasserstoffperoxid wiederum ist ein großtechnisches Produkt, dagegen zerfällt O₂F₂ leicht in O₂F-Radikale und Fluor.

In diesem Rahmen war es für uns von Interesse

1. Stabilitäten, Strukturen und Schwingungsspektren der CFNO-Isomeren durch Ab-initio-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen vorauszusagen und die Daten mit denen der CHNO-Isomeren zu vergleichen.
2. Neue Experimente zur Synthese weiterer CFNO-Isomere durchzuführen und jene unter Zuhilfenahme der berechneten Schwingungsspektren zu identifizieren.
3. Ein vollständiges Schwingungsspektrum von FNCO mit möglichst vielen Isotopendaten zu messen und damit sein allgemeines Valenzkraftfeld zu berechnen.

1. Ab-initio-Rechnungen

Strukturen und relative Stabilitäten der CFNO-Isomere wurden bereits früher durch HF/STO-3G- und HF/4-31G-Rechnungen vorausgesagt^[6]. Es fehlten dabei jedoch Angaben über Bandenlagen und IR-Intensitäten der Fundamentalschwingungen, die für den experimentellen Nachweis weiterer CFNO-Isomere von großem diagnostischen Wert sind. Wir haben daher erneut Ab-initio-Rechnungen mit

^[+1] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, N. B. E3B 6E2 (Canada).

dem Programmpaket GAUSSIAN 90^[7] (Convex C220, ZDV Tübingen, und Cray 2, RUS, Stuttgart) für folgende CFNO-Isomere durchgeführt:

(1) FNCO (Fluorisocyanat); (2) FC(O)N [(Fluorcarbonyl)nitren, Triplett(T)- und Singulett(S)-Zustand]; (3)

Tab. 1. Für sechs CFNO-Isomere berechnete Geometrieparameter [pm; °] und relative thermodynamische Stabilitäten ΔE [kJ mol⁻¹]

| CFNO-Isomer | Bindungslänge | | | | | Bindungswinkel | $\Delta E^{[e]}$ |
|---------------------------------------|---------------|------------|------------|------------|--------------|----------------|------------------|
| FNCO, C _s | [a] | 113.5 (CO) | 123.9 (NC) | 137.4 (FN) | 173 (NCO) | 110 (FNC) | 0 |
| | [b] | 117.7 (CO) | 126.2 (NC) | 141.9 (FN) | 169 (NCO) | 111 (FNC) | 0 |
| FC(O)N, C _s (Triplett) | [c] | 118.0 (CO) | 138.9 (NC) | 130.9 (FC) | 124 (NCO) | 123 (FCO) | -162 |
| | [d] | 117.4 (CO) | 144.0 (NC) | 134.0 (FC) | 126 (NCO) | 125 (FCO) | 44 |
| FC(O)N, C _s (Singulett) | [a] | 117.2 (CO) | 134.0 (NC) | 130.7 (FC) | 124 (NCO) | 127 (FCO) | 53 |
| | [b] | 130.2 (CO) | 124.8 (NC) | 130.5 (FC) | 89 (NCO) | 129 (FCO) | 77 |
| FCNO, C _{∞v} (Singulett) | [a] | 122.3 (NO) | 111.9 (NC) | 126.3 (FC) | 180 (ONC) | 180 (FCN) | 177 |
| | [b] | 122.0 (NO) | 117.4 (NC) | 129.8 (FC) | 180 (ONC) | 180 (FCN) | 132 |
| FCNO, C _s (Singulett) | [b] | 121.3 (NO) | 120.4 (NC) | 131.2 (FC) | 160 (ONC) | 141 (FCN) | 104 |
| FOCN, C _s | [a] | 129.9 (CO) | 113.4 (NC) | 137.5 (FO) | 177 (NCO) | 107 (FOC) | 205 |
| | [b] | 131.1 (CO) | 118.5 (NC) | 147.4 (FO) | 176 (NCO) | 104 (FOC) | 182 |
| FCNO, C ₁ (Triplett) | [c] | 131.6 (CO) | 138.8 (NC) | 130.5 (FC) | | | 169 |
| | [d] | 137.0 (CO) | 139.4 (NC) | 133.5 (FC) | siehe Abb. 1 | | 274 |
| FONC, C _s | [a] | 129.9 (NO) | 115.6 (NC) | 137.2 (FO) | 175 (ONC) | 106 (FON) | 423 |
| | [b] | 131.4 (NO) | 120.0 (NC) | 147.4 (FO) | 177 (ONC) | 105 (FON) | 425 |

[a] HF/6-31G*. — [b] MP2/6-31G*. — [c] UHF/6-31G*. — [d] UMP2/6-31G*. — [e] In Bezug auf FNCO.

Tab. 2. Für sechs CFNO-Isomere berechnete Wellenzahlen [cm⁻¹] der Grundschnwingungen und deren integrale Infrarot-Intensitäten [km mol⁻¹]

| CFNO-Isomer | Schwingungswellenzahlen (Infrarotintensität) | | | | | | |
|---------------------------------------|--|-------------|------------|-----------|----------|------------|-----------|
| FNCO, C _s | [a] | 2441 (878) | 1442 (2) | 1053 (78) | 808 (24) | 617 (44) | 244 (16) |
| | [b] | 2258 (344) | 1287 (0.4) | 911 (47) | 698 (7) | 517 (16) | 197 (11) |
| FC(O)N, C _s (Triplett) | [c] | 1786 (120) | 1338 (276) | 1003 (17) | 720 (62) | 646 (27) | 496 (9) |
| | [d] | 2401 (1470) | 1247 (302) | 891 (25) | 731 (69) | 603 (18) | 441 (11) |
| FC(O)N, C _s (Singulett) | [a] | 2030 (500) | 1483 (289) | 1046 (63) | 822 (62) | 614 (20) | 297 (32) |
| | [b] | 2014 (182) | 1460 (95) | 1008 (69) | 595 (23) | 579 (17) | 511 (4) |
| FCNO, C _{∞v} (Singulett) | [a] | 2886 (25) | 1416 (536) | 934 (3) | 529 (10) | 252 (6) | |
| | [b] | 2426 (21) | 1528 (279) | 996 (56) | 560 (8) | 454 (8) | 342 (7) |
| FOCN, C _s | [a] | 2613 (62) | 1228 (2) | 1085 (26) | 692 (3) | 538 (18) | 274 (10) |
| | [b] | 2213 (1) | 1036 (2) | 838 (16) | 586 (8) | 442 (6) | 232 (7) |
| FCNO, C ₁ (Triplett) | [c] | 1648 (267) | 1272 (122) | 1138 (53) | 937 (30) | 594 (16) | 511 (6) |
| | [d] | 1508 (177) | 1135 (121) | 1013 (15) | 881 (33) | 547 (11) | 458 (3) |
| FONC, C _s | [a] | 2441 (157) | 1161 (14) | 1109 (28) | 615 (7) | 301 (0.1) | 142 (0.1) |
| | [b] | 2060 (66) | 976 (0.2) | 825 (29) | 519 (9) | 298 (0.02) | 162 (1) |

[a] HF/6-31G*. — [b] MP2/6-31G*. — [c] UHF/6-31G*. — [d] UMP2/6-31G*.

FCNO [Fluorknallsäure, (T,S)]; (4) FOCN (Fluorcyanat); (5) FCNO [3-Fluoroxazirin, (T,S)]; (6) FONC (Fluorisonkallsäure).

Alle geometrischen Strukturen wurden mit einem 6-31G*-Basissatz in der Hartree-Fock- und in der MP2-Näherung voll optimiert. Im Falle der Open-shell-Triplett-Zustände wurden die unrestricted UHF- bzw. UMP2-Verfahren verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Mit den optimierten Geometrien wurden anschließend die Wellenzahlen der sechs bzw. fünf (für lineare Moleküle) Grundschnwingungen und deren IR-Intensitäten berechnet (Tab. 2).

FNCO: Im Einklang mit den Ergebnissen von Poppinger und Radom^[6] besitzt das Molekül C_s-Symmetrie, wobei die NCO-Gruppe *trans*-ständig zum F-Atom abgewinkelt ist. Bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (MP2/6-31G*) entsprechen die theoretischen Wellenzahlen sehr gut den experimentellen Werten (vgl. Tab. 2 mit Tab. 4). Nur die Valenzschwingungen wurden um 4–5% zu hoch berechnet. Für das isoelektronische FN₃ wurden schon früher entsprechende Rechnungen durchgeführt, wobei die berechneten Struktur- und Schwingungsparameter mit den experimentellen Werten weitgehend übereinstimmen^[8]. Der markanteste Unterschied zwischen den Strukturen von FNCO und FN₃ besteht in den FNC(N)-Winkeln. Dieser Winkel ist in FNCO mit 110.6° um etwa 7° größer als in FN₃ [exp.: 103.8(5)°; MP2: 103.8°]^[8].

FC(O)N: Strukturen und Schwingungsfrequenzen wurden für den Triplett- und Singulett-Zustand berechnet, die beide Minima auf der Energiehyperfläche (keine imaginären Frequenzen) darstellen. Der Triplett-Zustand ist energetisch bevorzugt [$\Delta E = E_S - E_T = 215$ kJ mol⁻¹ (HF) bzw. 33 kJ mol⁻¹ (MP2)]. Alle berechneten Strukturen sind planar und besitzen somit C_s-Symmetrie. Für das Singulett-FC(O)N unterscheidet sich die MP2-Geometrie drastisch von der HF-Struktur: die CO-Doppelbindung verlängert sich von 117.2 auf 130.2 pm; dieser Wert liegt zwischen dem für eine normale CO-Einfach- und CO-Doppelbindung (143 bzw. 122 pm)^[9]. Andererseits verkürzt sich die CN-Bindung von 134.0 auf 124.8 pm, d.h. hier nimmt der Doppelbindungscharakter stark zu (Bindungslänge für C=N: 130 pm)^[9]. Der NCO-Winkel ist bei der MP2-Geometrie um 35° kleiner als in der HF-Struktur, während gleichzeitig eine Aufweitung des CFN-Winkels von 110 auf 142° vorausgesagt wird. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Rechenmethoden machen deutlich, daß die Schwingungsdaten mit Vorsicht zur Identifizierung von FC(O)N zu verwenden sind.

FCNO: Die HF/6-31G*-Geometrieoptimierung führte zu einer linearen Gleichgewichtsstruktur wie im Falle des isoelektronischen Difluoracetylen, FC≡CF^[5]. Bei der Berechnung des Schwingungsspektrums traten keine imaginären Frequenzen auf. Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (MP2/6-31G*) ergab allerdings eine abgewinkelte, planare Geometrie (C_s). Analoge MP2/6-31G**-Rechnungen für Knallsäure, HCNO, führten ebenfalls zu einer abgewinkelten Gleichgewichtsstruktur^[1]. Die lineare MP2-Struktur von HCNO (eine imaginäre Frequenz) liegt energetisch nur um 2.7 kJ mol⁻¹ höher als die nichtlineare^[1], was auf ein sehr flaches, breites Deformations-Potential hindeutet, wie

es für quasilineare Moleküle charakteristisch ist. Bei FCNO ist diese Energiedifferenz (MP2/6-31G*) wesentlich größer: $\Delta E = E_{\text{lin.}} - E_{\text{abgew.}} = +28 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aufgrund der interessanten Fragestellung $C_{\infty v}$ oder C_s für die Gleichgewichtsgeometrie von FCNO haben wir zusätzlich noch MP3-, MP4-, CISD- sowie CCD/6-31G*-Strukturoptimierungen durchgeführt. Die Energien des linearen Moleküls liegen dabei um 12, 41, 2 und 11 kJ mol^{-1} über denen der nichtlinearen Struktur. Berechnet man eine abgewinkelte Geometrie als Triplett in der UMP2-Näherung, so ist diese energetisch um 185 kJ mol^{-1} höher als die analoge Singulett-Form, d.h. entsprechend den Rechnungen mit Berücksichtigung der Elektronenkorrelation liegt FCNO als Singulett-Grundzustand mit planarer, *trans*-ständig abgewinkelter Gleichgewichtsstruktur vor.

FOCN: Das Molekül besitzt C_s -Symmetrie. Frühere Rechnungen haben gezeigt, daß der XOC-Winkel in Cyanaten stets kleiner ist als der XNC-Winkel in den entsprechenden Isocyanaten ($X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{F}$)^[10]. Die NCO-Gruppe in den Isocyanaten ist jedoch stärker *trans*-ständig zu X abgewinkelt als die OCN-Gruppe in den analogen Cyanaten. Alle Isocyanate sind thermodynamisch stabiler als die entsprechenden Cyanate: so liegt FOCN energetisch um 205 (HF) bzw. 182 kJ mol^{-1} (MP2) höher als FNCO.

FCNO: Es wurden ebene (C_s) und nichtplanare Strukturen (C_1) sowie Singulett- und Triplett-Grundzustände untersucht. Singulett-Geometrien (HF, MP2) mit erzwungener Planarität sowie nichtplanar gestartete Strukturen lagerten bei der Optimierung in die Geometrie des Singulett-FC(O)N um, d.h. die hier verwendeten Rechenmethoden ergeben keinen Singulett-Grundzustand für FCNO. Optimiert man planare oder nichtplanare Triplett-Geometrien, so bleibt die Oxazirin-Struktur erhalten (Abb. 1). Erzwingt man für die Triplettzustände jedoch Planarität, erhält man keine stabile Strukturen (UHF, UMP2) auf der Energiehyperfläche (eine imaginäre Frequenz, Sattelpunkte), d.h. nur beim nichtplanaren Triplett-Zustand handelt es sich um ein Minimum auf der Energiehyperfläche. Die Energieunterschiede zwischen den planaren und nichtplanaren Triplettstrukturen betragen $\Delta E = (E_{\text{planar}} - E_{\text{nichtpl.}}) = +193$ (UHF) bzw. 182 kJ mol^{-1} (UMP2).

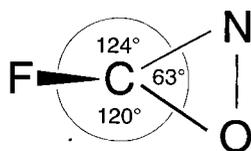


Abb. 1. Geometrische Parameter für 3-Fluoroxazirin (UHF/6-31G* und UMP2/6-31G*)

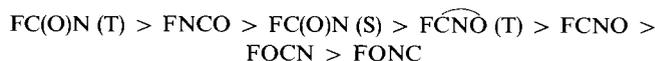
FONC: Entsprechend Tab. 1 ist die Struktur der Fluorisochnallsäure planar und abgewinkelt (C_s). Bei allen Rechenverfahren weist FONC die niedrigste thermodynamische Stabilität auf.

Aus diesen Rechnungen für die CFNO-Isomere wird ersichtlich, daß die relativen Stabilitäten und Strukturen (und damit die Schwingungsfrequenzen) sehr stark von den verwendeten Methoden abhängen. Nach den Ergebnissen von

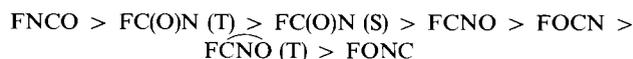
Poppinger und Radom^[6] (HF/4-31G-single-point-Rechnungen mit HF/STO-3G-optimierten Strukturen) nimmt die thermodynamische Stabilität in der Reihenfolge



ab. Dieses Bild ändert sich, wenn man zu größeren Basissätzen (6-31G*) übergeht und den Einfluß der Elektronenkorrelation berücksichtigt. Die (U)HF/6-31G*-Rechnungen ergeben folgende Reihenfolge abnehmender Stabilität:



Die (U)MP2/6-31G*-Näherung führt auf folgende Reihe:



Die verlässlichsten Ergebnisse bezüglich Struktur und relativen Energien sollten die Vorhersagen des hier verwendeten MP2-Verfahrens darstellen.

Für die wasserstoffhaltige Stammverbindung ergibt sich ein völlig anderes Bild, das weitgehend unabhängig vom angewendeten Rechenverfahren^[11] ist:



2. Versuche zur Erzeugung von CFNO-Isomeren in kryogenen Matrices

Die Bildung von FNCO aus FC(O)N₃ sollte über FC(O)N als Zwischenstufe verlaufen, das sich wiederum in verschiedene CFNO-Isomere umlagern kann. Es besteht somit die Möglichkeit, unter den Nebenprodukten ein weiteres CFNO-Isomer zu finden.

Da wir inzwischen über eine verbesserte Meßtechnik verfügen, ¹³C- und ¹⁸O-Isotopomere von FC(O)N₃ synthetisieren ließen und die Schwingungsspektren von sechs verschiedenen CFNO-Isomeren berechnet wurden (Tab. 2), erschien eine Überprüfung unserer früheren Experimente^[2] sinnvoll. Mit untersucht wurden die Reaktionen von NF (b ¹Σ⁺, a ¹Δ, X ³Σ⁻) in CO-Matrix und von O (¹D) mit FCN in Ar-Matrix, die ebenfalls zu verschiedenen CFNO-Isomeren führen können.

Photolyse von FC(O)N₃ in Ne-Matrix

Als Matrixmaterial wurde Neon gewählt, um möglichst gasphasenähnliche Bandenlagen zu erhalten und um Substanzbanden von Matrixaufspaltungen durch Vergleich mit früheren Spektren^[2] unterscheiden zu können.

Da FC(O)N₃ erst unterhalb von 230 nm deutlich UV-Licht absorbiert, wurden ohne Verwendung von Kantenfiltern verschiedene Matrixproben direkt mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bestrahlt. Die Bandenpositionen sämtlicher Produkte und die optischen Dichten der Produktbanden mit natürlicher Isotopenverteilung sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] der Photolyseprodukte ($\lambda > 200 \text{ nm}$) von $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$, isoliert in einer Ne-Matrix

| Produktbanden | ^[a] nach Photolysezeiten von | | | | Produktbanden aus Vorläufer-Isotopomer ^[c] | | | Spezies ^[b] | Produktbanden | ^[a] nach Photolysezeiten von | | | | Produktbanden aus Vorläufer-Isotopomer ^[c] | | | Spezies ^[b] | |
|---------------|---|-------|-------|-------|---|-----------------|-----------------|------------------------|---------------|---|-------|-------|-------|---|-----------------|-----------------|------------------------|---------|
| | 40 s | 160 s | 340 s | 520 s | ¹³ C | ¹⁸ O | ¹⁵ N | | | 40 s | 160 s | 340 s | 520 s | ¹³ C | ¹⁸ O | ¹⁵ N | | |
| 4324.0 | 0.15 | 0.32 | 0.36 | 0.24 | | 4270.1 | 4311.6 | FNCO, b | 1873.9 | 0.17 | 0.57 | 1.57 | 2.70 | | 1825.4 | | NO, d | |
| 4255.7 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.09 | 4163.3 | 4155.7 | | CO, d | 1857.4 | 0.10 | 0.52 | 1.62 | 2.13 | 1816.9 | 1816.1 | | FCO, c | |
| 4240.4 | 0.05 | 0.11 | 0.11 | 0.06 | 4179.8 | 4188.9 | | a, b | 1772.5 | 0.00 | 0.03 | 0.15 | 0.27 | | 1728.3 | | d, e | |
| 3822.2 | 0.01 | 0.10 | 0.17 | 0.16 | 3718.8 | 3789.1 | | NCO, c | 1722.7 | 0.11 | 0.22 | 0.24 | 0.16 | 1717.1 | 1717.0 | 1693.8 | FNCO, b | |
| 3816.5 | 0.03 | 0.31 | 0.73 | 0.91 | 3713.8 | 3783.2 | | c | 1714.3 | 0.32 | 0.68 | 0.76 | 0.50 | 1708.6 | 1708.1 | 1686.1 | | |
| 3812.9 | 0.01 | 0.10 | 0.20 | 0.22 | | | | c | 1678.2 | 0.68 | 0.91 | 0.83 | 0.52 | 1648.0 | 1645.0 | 1676.7 | a | |
| 3410.2 | 0.22 | 0.46 | 0.66 | 0.43 | 3355.2 | 3364.7 | 3375.5 | FNCO, b | 1614.1 | 0.10 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 1607.9 | 1603.5 | | b, c | |
| 3401.3 | 1.13 | 2.33 | 2.46 | 1.57 | | 3353.7 | 3368.2 | | | 1558.9 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 1538.9 | 1550.0 | | FNCO, b |
| 3407.3 | 0.17 | 0.46 | 0.66 | 0.55 | | 3362.7 | 3372.8 | | | 1463.7 | 0.08 | 0.19 | 0.43 | 0.64 | | 1456.7 | | c |
| 3399.1 | 0.35 | 0.91 | 1.35 | 1.23 | 3339.1 | 3399.4 | | FCN, d | 1439.3 | 0.03 | 0.11 | 0.36 | 0.69 | 1435.5 | 1424.2 | | d, e | |
| 3395.9 | 0.08 | 0.22 | 0.34 | 0.31 | | | | | | 1190.1 | 1.21 | 1.56 | 1.58 | 1.29 | | 1189.1 | 1185.4 | a, b |
| 3039.7 | 0.13 | 0.25 | 0.29 | 0.19 | 2978.9 | 3009.9 | 3017.1 | FNCO, b | 1119.5 | 0.43 | 2.87 | 9.46 | 15.5 | 1119.5 | 1119.5 | 1098.2 | NF, d | |
| 3033.2 | 0.26 | 0.54 | 0.61 | 0.40 | | 3002.2 | 3011.9 | | | 1105.1 | 0.00 | 0.05 | 0.45 | 1.08 | 1074.0 | 1102.5 | | d, e |
| 3036.1 | 0.08 | 0.22 | 0.35 | 0.29 | | | | b | 1093.4 | | 0.30 | 1.10 | | | | | d, e | |
| 2866.3 | 0.03 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 2826.1 | 2832.2 | 2861.7 | FNCO, b | 1079.4 | 0.14 | 0.53 | 1.69 | 2.81 | 1074.0 | 1079.7 | | FCN, d | |
| 2486.4 | 0.13 | 0.28 | 0.32 | 0.20 | 2470.7 | 2445.0 | 2438.0 | FNCO, b | 1076.8 | 0.33 | 0.68 | 1.17 | 1.36 | | | | c | |
| 2475.9 | 0.71 | 1.47 | 1.54 | 0.93 | 2465.6 | 2435.1 | 2427.6 | | 1065.8 | 0.13 | 0.30 | 0.41 | 0.38 | 1035.0 | 1056.8 | 1062.1 | FNCO, b | |
| 2481.7 | 0.08 | 0.21 | 0.34 | 0.29 | | | | b | 1057.6 | 0.11 | 0.19 | 0.22 | 0.14 | | 1050.7 | | b | |
| 2478.4 | 0.11 | 0.34 | 0.54 | 0.45 | | | | b | 1021.6 | 0.07 | 0.29 | 0.79 | 1.03 | 998.0 | 1018.9 | | FCO, c | |
| 2347.6 | 0.14 | 0.42 | 1.38 | 2.99 | 2282.1 | 2312.5 | 2347.8 | CO ₂ , e | 962.8 | 0.05 | 0.20 | 0.91 | 1.74 | 959.8 | 947.6 | | FC(O)F, e | |
| 2321.6 | 0.10 | 0.60 | 1.69 | 2.63 | 2264.7 | 2321.6 | 2296.0 | FCN, d | 910.5 | 0.45 | 0.94 | 1.14 | 0.78 | 892.3 | 901.3 | | b | |
| 2320.0 | 0.07 | 0.55 | 1.86 | 3.32 | 2263.2 | 2320.0 | 2294.4 | FCN, d | 904.7 | 0.45 | 1.01 | 1.16 | 0.76 | 886.8 | 896.0 | | FNCO, b | |
| 2258.4 | 0.17 | 0.59 | 1.91 | 3.83 | 2202.1 | 2236.4 | | c, d | 879.3 | 0.38 | 0.59 | 0.69 | 0.67 | 878.4 | 870.9 | 879.2 | b | |
| 2225.0 | 0.05 | 0.27 | 0.46 | 0.41 | | | | N ₂ O, b | 864.8 | 4.22 | 8.64 | 10.3 | 7.36 | 862.4 | 861.8 | 850.3 | FNCO, b | |
| 2183.7 | 0.35 | 1.47 | 3.24 | 3.53 | | 2155.3 | | c | 860.8 | 9.19 | 17.8 | 20.2 | 13.6 | 858.2 | 857.7 | 847.0 | | |
| 2174.8 | 58.9 | 97.7 | 100 | 94.2 | 2126.5 | 2147.5 | 2168.2 | FNCO, b | 770.9 | 0.02 | 0.14 | 0.54 | 1.00 | 746.8 | 766.8 | | FC(O)F, e | |
| 2153.9 | 0.15 | 0.24 | 0.12 | 0.02 | | | | a | 767.2 | 0.06 | 0.16 | 0.59 | 1.14 | 742.4 | 762.9 | | | |
| 2141.5 | 1.05 | 4.42 | 14.6 | 25.5 | 2094.4 | 2090.4 | | CO, d | 701.5 | 2.98 | 6.37 | 7.95 | 6.59 | 684.4 | 695.9 | 701.3 | FNCO, b | |
| 2119.7 | 0.05 | 0.11 | 0.14 | 0.12 | | | | b | 698.4 | 0.74 | 1.42 | 1.49 | 0.86 | 679.1 | 691.7 | 698.0 | FNCO, b | |
| 2101.8 | 0.17 | 0.31 | 0.45 | 0.34 | | | | b | 674.8 | 0.07 | 0.10 | 0.31 | 0.61 | 661.6 | 670.1 | | | |
| 2099.6 | 0.46 | 0.90 | 0.93 | 0.56 | | | | a, b | 667.3 | 0.10 | 0.12 | 0.27 | 0.45 | 649.0 | 659.3 | | CO ₂ , e | |
| 2097.4 | 0.49 | 1.34 | 2.24 | 1.99 | | | | b | 654.0 | 0.09 | 0.43 | 0.15 | 0.11 | 650.0 | 651.1 | | a | |
| 2095.4 | 1.81 | 3.54 | 4.14 | 3.14 | 2080.9 | 2072.6 | 2059.6 | FNCO, b | 651.1 | 0.28 | 0.34 | 0.41 | 0.44 | 647.8 | 649.7 | | c | |
| 2088.4 | 3.35 | 6.55 | 6.41 | 3.11 | 2076.3 | 2064.4 | 2052.2 | a, b | 586.2 | 0.20 | 0.29 | 0.25 | 0.21 | | 573.9 | | a | |
| 2076.5 | 0.15 | 0.30 | 0.24 | 0.03 | | | | a | 533.8 | 3.10 | 6.53 | 8.29 | 6.44 | 518.5 | 529.2 | 532.0 | FNCO, b | |
| 1940.6 | 0.12 | 1.12 | 5.50 | 10.4 | 1878.4 | 1878.7 | 1940.7 | FC(O)F, e | 492.3 | 0.23 | 0.53 | 0.91 | 0.98 | 479.5 | 488.9 | | c | |
| 1923.4 | 0.23 | 1.12 | 2.60 | 3.10 | 1871.3 | | 1923.8 | NCO, c | 490.3 | 0.00 | 0.86 | 2.98 | 3.76 | 477.3 | 486.9 | | NCO, c | |
| 1911.6 | 0.08 | 0.70 | 2.75 | 5.08 | 1919.4 | 1906.7 | 1911.7 | FC(O)F, e | | | | | | | | | | |
| 1888.7 | 0.00 | 0.15 | 0.70 | 1.19 | 1842.1 | 1850.8 | | d, e | | | | | | | | | | |
| 1881.9 | 0.00 | 0.12 | 0.54 | 0.88 | | | | | | | | | | | | | | |

^[a] Relative optische Bandendichten. — ^[b] Kategorie entsprechend Abb. 2. — ^[c] Nach einer Photolysezeit von 340 s.

Bei näherer Betrachtung des Photolyseverlaufs zeigen sich deutlich unterschiedliche Zu- und Abnahmen verschiedener Bandenextinktionen. Diese Verläufe lassen sich in fünf verschiedene Kategorien entsprechend Abb. 2 einteilen. Sie gestatten eine erste Zuordnung verschiedener Banden zu einer Spezies, die allerdings wegen der großen Fehlergrenzen in den Extinktionen unscharf ist. Die beiden stärksten Produktbanden bei 2174.8 und 860.8 cm^{-1} wurden bereits früher dem FNCO zugeordnet^[2]. Dies wird durch Vergleich mit den berechneten Schwingungsspektren von FNCO (Tab. 2) bestätigt. Drei weitere Grundschwingungen können auf diese Weise leicht bei 701.5 und 533.8 cm^{-1} und im FIR-Spektrum bei 203.5 cm^{-1} identifiziert werden. Die entsprechend Tab. 2 zu erwartende Grundschwingung ν_2 bei 1287

cm^{-1} konnte nicht beobachtet werden, da sie offensichtlich zu intensitätsschwach ist und gerade in diesem Spektralbereich die Ausgangsverbindung $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$ starke Absorptionen zeigt. Wie beim isoelektronischen FN_3 werden bei FNCO u.a. auch die Kombinationsschwingungen ($\nu_1 + \nu_2$), $2\nu_2$, ($\nu_2 + \nu_3$) beobachtet. Aus diesen Kombinationsschwingungen berechnet sich die Lage von ν_2 zu 1226, 1238 und 1235 cm^{-1} . Diese Werte sind aber durch Anharmonizität zu niedrig, und darüber hinaus ist $2\nu_2$ durch Fermi-Resonanz mit ν_1 zu höheren und ($\nu_2 + \nu_3$) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Überträgt man den bei FN_3 beobachteten Anharmonizitätseinfluß^[8] von 6 cm^{-1} prozentual auf FNCO, so erscheint für ν_2 eine Bandenposition von $1245 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ sinnvoll. Die Zuordnung sämtlicher zehn gemessener

Kombinationsschwingungen wird durch die beobachteten Isotopenverschiebungen entsprechend Tab. 4 bestätigt.

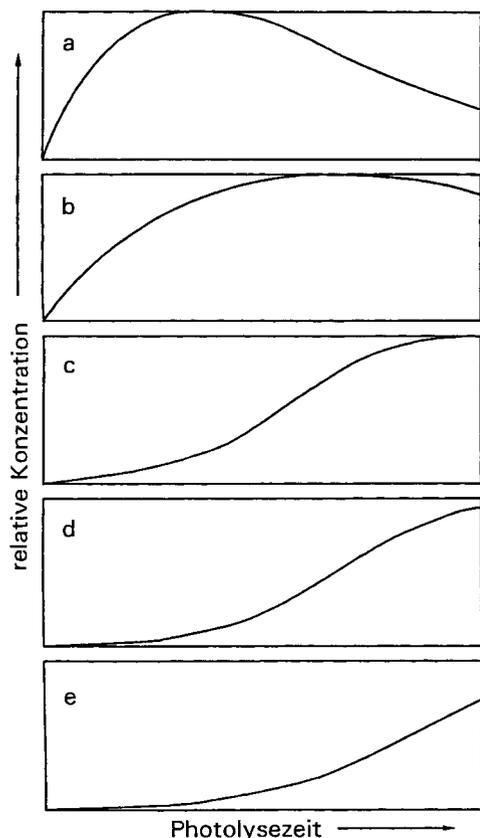


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Konzentration verschiedener Produkte während der UV-Photolyse von matrixisoliertem FC(O)N₃ (vgl. Tab. 3) und FN₃ (vgl. Tab. 5)

Tab. 4. Schwingungswellenzahlen^[a] [cm⁻¹] von FNCO isoliert in Neon-Matrix und ihre relative Bandenintensität I^[b] sowie beobachtete^[c], korrigierte^[d] und berechnete^[e] Isotopenverschiebungen Δν^[f] [cm⁻¹]

| F ¹⁴ N ¹² C ¹⁶ O | I | Δν(N) | | | Δν(C) | | | Δν(O) | | | Zuordnung |
|---|------|--------|---------|------|--------|---------|-------|-------|---------|------|---------------------------------|
| | | beob. | korrig. | ber. | beob. | korrig. | ber. | beob. | korrig. | ber. | |
| 4324.0 | 0.4 | 12.4 | 10 | 10.0 | (96.6) | 116 | 119.5 | 53.9 | 55 | 54.1 | 2 ν ₁ |
| 3401.3 | 3.2 | 33.1 | 31 | 31.7 | 46.1 | 59 | 60.6 | 47.6 | 48 | 48.7 | ν ₁ + ν ₂ |
| 3033.2 | 1.0 | 21.3 | 19.2 | 20.0 | 54.3 | 61 | 62.3 | 31.0 | 30.4 | 30.2 | ν ₁ + ν ₃ |
| 2866.3 | 0.05 | 4.6 | 5.6 | 5.7 | 40.2 | 75 | 77.0 | 34.1 | 32.9 | 32.7 | ν ₁ + ν ₄ |
| 2475.9 | 2.3 | 48.3 | 51 | 53.3 | 10.3 | 2 | 1.7 | 40.8 | 42 | 43.3 | 2 ν ₂ |
| 2174.8 | 100 | 6.6 | 5 | 5.0 | 48.3 | 58 | 59.7 | 27.3 | 27.3 | 27.0 | ν ₁ |
| 2095.5 | 3.5 | 35.8 | 40 | 41.6 | 14.5 | 3.5 | 3.4 | 22.8 | 24.1 | 24.8 | ν ₂ + ν ₃ |
| 1714.3 | 0.7 | 28.2 | 28.4 | 29.9 | 5.7 | 5.0 | 5.1 | 6.2 | 6.2 | 6.4 | 2 ν ₃ |
| 1558.9 | 0.01 | (14.0) | 14.8 | 15.7 | 20.0 | 19.6 | 19.8 | 8.9 | 8.7 | 8.9 | ν ₃ + ν ₄ |
| (1245) | — | (24) | 26 | 26.6 | (5.2) | 1 | 0.9 | (21) | 21 | 21.6 | ν ₂ |
| 1065.8 | 0.1 | 3.7 | 3.6 | 3.1 | 30.8 | 30.6 | 31.2 | 9.0 | 9.2 | 9.8 | 2 ν ₆ |
| 904.7 | 0.9 | (2.0) | 2.0 | 2.2 | 17.9 | 18.1 | 18.4 | 8.7 | 9.2 | 9.1 | ν ₄ + ν ₅ |
| 860.8 | 16 | 13.8 | 14.2 | 15.0 | 2.6 | 2.5 | 2.6 | 3.1 | 3.1 | 3.2 | ν ₃ |
| 701.5 | 5.4 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 17.1 | 17.1 | 17.2 | 5.6 | 5.6 | 5.7 | ν ₄ |
| 533.8 | 4.4 | 1.8 | 1.8 | 1.5 | 15.3 | 15.3 | 15.6 | 4.6 | 4.6 | 4.9 | ν ₆ |
| 203.5 | 3.5 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | (0.8) | 1.0 | 1.2 | 3.6 | 3.6 | 3.4 | ν ₅ |

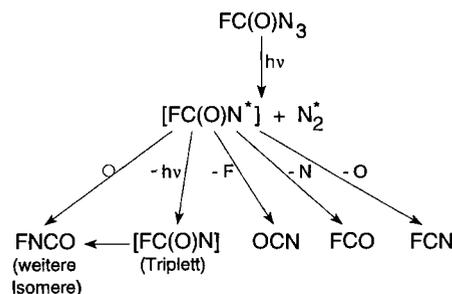
^[a] Die intensivste Bande der jeweiligen Matrixmuster ist angegeben. — ^[b] F¹⁴N¹²C¹⁶O-Isotopomer; I(ν₁) = 100. — ^[c] Werte in Klammern aus Fundament- und Kombinationsschwingungen ermittelt. — ^[d] s. Text. — ^[e] Aus dem allgemeinen Valenzkraftfeld (s. Tab. 5). — ^[f] Δν(N) = ν(F¹⁴N¹²C¹⁶O) - ν(F¹⁵N¹²C¹⁶O); Δν(C) = ν(F¹⁴N¹²C¹⁶O) - ν(F¹⁴N¹³C¹⁶O); Δν(O) = ν(F¹⁴N¹²C¹⁶O) - ν(F¹⁴N¹²C¹⁸O).

Neben Fluorisocyanat ist die Bildung der Spezies CO^[11], NF^[12], FCO^[13], FC(O)F^[13], NCO^[14], FCN^[15], NO^[16], CO₂ und N₂O durch ihre jeweiligen Photolyseverläufe (Abb. 2), durch Vergleich mit Literaturspektren, selbst erstellten Referenzspektren und den Bandenverschiebungen nach Isotopenmarkierung eindeutig bewiesen. Daneben verbleiben einige nicht zugeordnete Banden, die im Rahmen der nachfolgenden Diskussion gedeutet werden sollen.

Deutung der Photochemie von FC(O)N₃ in Ne-Matrix

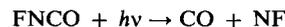
Wie bei allen kovalenten Aziden wird auch aus (Fluor-carbonyl)azid exotherm N₂ abgespalten. In einer Matrix wird dieser Prozeß durch Absorption von UV-Licht mit λ < 230 nm eingeleitet, so daß in den Fragmenten mehr als 550 kJ mol⁻¹ gespeichert sind. Daher sollte FC(O)N in einem angeregten Singulett-Zustand vorliegen, der durch Strahlung, Umlagerung, Bindungsspaltungen und Stöße mit der Matrix relaxiert (Schema 1).

Schema 1



Mit der hohen Anregungsenergie von FC(O)N sollte im Prinzip FOCN energetisch zugänglich sein, jedoch erfolgt die Wanderung des F-Atoms weitaus zugunsten der Bildung von FNCO.

Unter den Bedingungen der Photolyse ist FNCO nicht lange beständig, sondern es zerfällt seinerseits entsprechend



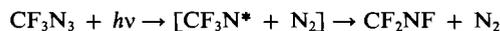
Das gleichzeitige Auftreten von CO und NF geht aus den jeweiligen Bildungsraten mit fortschreitender Photolyse hervor. Im Prinzip kann zwar NF mit CO im Matrixkäfig wieder rekombinieren, jedoch ist dies nur für Singulett-NF in einer geeigneten Orientierung zu CO möglich (Abb. 3).

Die Lebensdauer von Triplett-FC(O)N in Edelgasmatrix ist für den direkten IR-spektroskopischen Nachweis nicht ausreichend. Sie ist aber so lang, daß in CO-Matrix folgende Reaktion quantitativ abläuft



wie gesondert durchgeführte Experimente in CO-Matrix zeigten.

Entsprechendes gilt auch für die Photolyse von CF₃N₃ in Edelgasmatrix,



bei der nur Perfluormethanimin, CF_2NF , entsteht. Die Photolyse in CO-Matrix führt dagegen zu CF_3NCO .

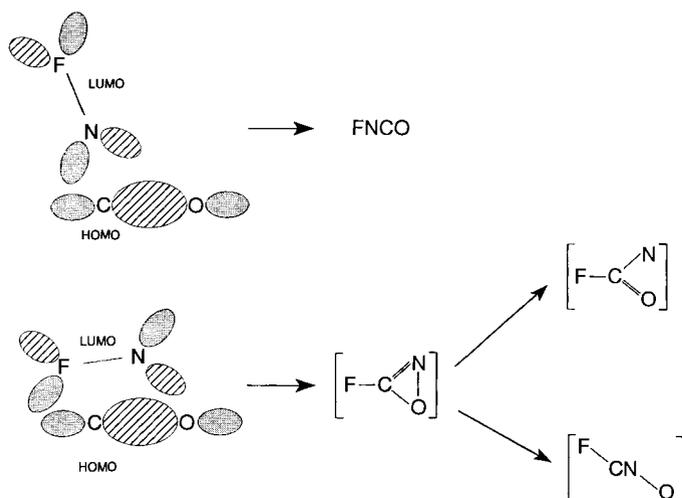
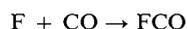


Abb. 3. Mögliche symmetrieeerlaubte Reaktionen zwischen CO und $\text{NF} (a^1\Delta)$

Somit erweisen sich auch fluorierte Acyl- und Alkylnitrene wie ihre organischen Derivate als kurzlebige Intermediate, die mit sehr niedriger Aktivierungsenergie isomerisieren^[17].

Von den entstehenden Atomen F, N und O ist die Bildung elektronisch angeregter N-Atome durch eine malachitgrüne Phosphoreszenz^[18] der Matrix unmittelbar nach der UV-Bestrahlung erkennbar. Ein direktes Nebenprodukt von O-Atomen ist N_2O .

Die Bildung von OCN , FCO und FCN mag eine direkte Folge der Abspaltung von Atomen aus FC(O)N sein, doch gibt es für sie noch weitere Bildungswege, z.B. durch photochemische Spaltung von FNCO und anderen Isomeren oder durch Reaktionen von in der Matrix leicht beweglichen Atomen:



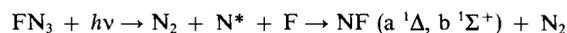
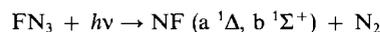
Mit der Diffusion von Atomen in der Matrix läßt sich auch die Bildung von FC(O)F und CO_2 deuten. Eine andere mögliche Bildungsweise ist durch die Photolyse von Molekül-Dimeren des (Fluorcarbonyl)azids im Matrixkäfig gegeben. Neben isolierten Molekülen liegen in Matrix immer Molekül-Dimere in einem geringen Prozentsatz vor, die nach Photolyse u.a. auch FC(O)F und NO ergeben. Die nicht identifizierten Produktbanden können somit von bimolekularen Reaktionen, Folgeprodukten mit Atomen oder von einem unbekanntem CFNO -Isomer herrühren. Darüber hinaus ist auch mit Reaktionen nicht identifizierter Spuren von Verunreinigungen im Edukt FC(O)N_3 zu rechnen.

Da wie FNCO die weiteren Isomeren unter den gegebenen Photolysebedingungen kurzlebig sein sollten, kommen hierfür nur Banden infrage, die das Photolyseverhalten (a) nach Abb. 2 aufweisen. Die Banden bei 2153.9, 2099.6, 2088.4, 1678.2, 1190.1 und 586.2 cm^{-1} , die zusätzlich noch von mehreren Spezies herrühren können, lassen sich durch Vergleich mit den Erwartungsspektren nach Tab. 2 keinem

neuen CFNO -Isomer eindeutig zuordnen. Für eine sichere Zuordnung ist daher ein zweiter unabhängiger Syntheseweg notwendig.

Photolyse von FN_3 in CO-Matrix

Aus Thermolumineszenz-Messungen ist bekannt, daß die Photolyse von FN_3 in Ar-Matrix mit einem Excimer-Laser (412–436 nm) zu folgenden Produkten führt^[19]:



Der angeregte NF -Zustand ($b^1\Sigma^+$) relaxiert sehr schnell nach ($a^1\Delta$); dagegen ist der Übergang in den Triplett-Grundzustand ($X^3\Sigma^-$) langsam^[20]. Nach der Photolyse von FN_3 in Ar-Matrix ist als stabiles Endprodukt ausschließlich $\text{NF} (X^3\Sigma^-)$ IR-spektroskopisch nachweisbar^[12].

Bei der Photolyse von FN_3 in CO-Matrix können die Bruchstücke jeweils eines FN_3 -Moleküls mit dem Matrixmaterial reagieren. Dabei sind prinzipiell folgende Produkte möglich, wenn man annimmt, daß die FN_3 -Fragmente mit maximal zwei CO-Molekülen reagieren:



Diese Produkte werden z.T. ebenfalls photolytisch gespalten, so daß sich die relativen Produktanteile ständig ändern. Es ist zu erwarten, daß neben den gesuchten Produkten der Reaktion von NF mit CO, die zu CFNO -Isomeren führen sollten, eine Reihe weiterer Spezies entstehen. Wie aus Tab. 5 zu ersehen, ist dies tatsächlich der Fall. An Hand der Literaturdaten von FCO ^[21], $(\text{FCO})_2$ ^[21], FC(O)F ^[21], NCO ^[14], N_3 ^[22], NF ^[12] und selbst erstellten Referenzspektren von FC(O)N_3 , FC(O)NCO , FNCO und CO_2 läßt sich der größte Teil der beobachteten Banden leicht zuordnen. Die nicht identifizierten Banden gehören zu weitgehend photostabilen Produkten, so daß hierfür weitere CFNO -Isomere nicht infrage kommen.

Deutung der Photochemie von FN_3 in CO-Matrix

Die identifizierten Produkte bestätigten zum Teil den oben vorgeschlagenen Reaktionsablauf. Bei der Spaltung von FN_3 in F und N_3 reagiert das Fluoratom spontan mit der Matrix unter Bildung von FCO . Das N_3 -Radikal ist dagegen reaktionsträge, so daß es nicht zur Bildung von N_3CO kommt, sondern nur zum Teil mit FCO zu FC(O)N_3 rekombiniert. Das NCO -Radikal ist entweder direkt aus $\text{N} + \text{CO}$ oder als Sekundärprodukt der Photolyse von FNCO entstanden. Die Bildung von FNCO wird durch eine symmetrieeerlaubte Reaktion von $\text{NF} (a^1\Delta)$ mit CO plausibel.

Tab. 5. Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] der Photolyseprodukte ($\lambda > 320 \text{ nm}$) von FN_3 isoliert in CO-Matrix

| Produktbanden in CO | $I^{[a]}$ nach Photolysezeiten von | | | | | Produktbanden in | | | Spezies ^[b] | Produktbanden in CO | $I^{[a]}$ nach Photolysezeiten von | | | | | Produktbanden in | | Spezies ^[b] |
|---------------------|------------------------------------|------|-------|-------|----------------------|------------------|-------------------------|--|------------------------|---------------------|------------------------------------|------|-------|-------|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| | 30 s | 90 s | 150 s | 300 s | 330 s ^[c] | ^{13}CO | C^{18}O | | | | 30 s | 90 s | 150 s | 300 s | 330 s ^[c] | ^{13}CO | C^{18}O | |
| 3842.3 | 0.06 | 0.16 | 0.19 | 0.12 | 0.12 | 3737.6 | 3808.4 | NCO, b | 1232.7 | 0.26 | 0.76 | 0.87 | 0.76 | 0.20 | 1223.5 | FC(O)N ₃ , b | | |
| 3684.6 | 0.14 | 0.33 | 0.38 | 0.32 | 0.32 | 3628.8 | 3603.6 | b | 1210.7 | 0.51 | 1.95 | 2.54 | 3.22 | 3.63 | 1178.6 | 1202.5 | FC(O)NCO, d | |
| 3400.8 | 0.15 | 0.22 | 0.22 | 0.12 | 0.13 | 3353.5 | 3353.1 | FNCO, a | 1207.3 | 0.59 | 2.19 | 2.81 | 3.53 | 3.90 | 1176.0 | 1199.4 | FC(O)NCO, d | |
| 3128.5 | 0.04 | 0.12 | 0.15 | 0.16 | 0.18 | 3069.3 | 3085.1 | FC(O)NCO, d | 1180.2 | 0.41 | 1.63 | 2.16 | 2.78 | 3.07 | 1170.1 | d | | |
| 2945.3 | 0.20 | 0.34 | 0.36 | 0.27 | 0.16 | 2945.3 | 2945.4 | N ₃ , a | 1168.0 | 0.01 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.23 | 1159.3 | d | | |
| 2474.2 | 0.07 | 0.12 | 0.10 | 0.03 | 0.03 | 2467.4 | 2434.4 | FNCO, a | 1159.9 | 0.19 | 0.79 | 1.08 | 1.28 | 1.17 | 1148.9 | d | | |
| 2346.7 | 0.22 | 2.07 | 3.97 | 8.96 | 13.3 | 2280.9 | 2311.2 | CO ₂ , e | 1157.8 | 0.14 | 0.76 | 1.06 | 1.32 | 1.44 | 1148.8 | d | | |
| 2335.4 | 0.98 | 3.14 | 4.04 | 4.32 | 4.62 | 2322.9 | | FC(O)NCO, d | 1150.1 | 2.89 | 9.39 | 11.6 | 13.9 | 14.7 | 1120.4 | 1142.0 | FC(O)NCO, d | |
| 2333.0 | 1.07 | 3.45 | 4.31 | 4.64 | 4.94 | 2320.8 | 2296.6 | FC(O)NCO, d | 1144.0 | 3.07 | 9.55 | 11.6 | 13.5 | 14.5 | 1115.4 | 1136.2 | FC(O)NCO, d | |
| 2304.2 | 0.59 | 1.89 | 2.39 | 2.72 | 2.90 | 2292.4 | 2271.1 | FC(O)NCO, d | 1138.7 | 0.14 | 0.58 | 0.71 | 0.89 | 1.00 | | | d | |
| 2297.9 | 0.15 | 0.61 | 0.78 | 0.42 | 0.57 | | | b | 1116.6 | 2.39 | 6.23 | 7.29 | 7.75 | 8.01 | 1116.7 | NF, c | | |
| 2257.3 | 11.1 | 35.1 | >100 | >100 | >100 | 2200.6 | 2231.9 | FC(O)NCO, d | 1111.9 | 2.03 | 5.99 | 7.25 | 8.27 | 8.69 | 1083.7 | 1105.4 | FC(O)NCO, d | |
| 2151.8 | 0.20 | 0.62 | 0.84 | 1.02 | 1.31 | 2120.2 | | d | 1083.9 | 0.00 | 0.04 | 0.08 | 0.16 | 0.19 | 1074.2 | | (FCO) ₂ , d | |
| 2020.6 | 0.26 | 0.63 | 0.74 | 0.67 | 0.66 | 1972.5 | 2013.7 | FCO, b | 1075.9 | 0.04 | 0.23 | 0.33 | 0.49 | 0.09 | | 1058.4 | d | |
| 1940.3 | 0.06 | 0.19 | 0.27 | 0.32 | 0.69 | 1874.6 | 1878.9 | FC(O)F, d | 1071.2 | 0.05 | 0.23 | 0.31 | 0.47 | 0.14 | 1038.2 | 1047.4 | d | |
| 1936.6 | 0.21 | 0.79 | 0.95 | 0.51 | 0.68 | 1883.8 | 1918.8 | NCO, b | 1043.7 | 0.02 | 0.14 | 0.18 | 0.22 | 0.15 | | 1040.2 | d | |
| 1923.5 | 0.55 | 2.09 | 2.77 | 3.43 | 3.81 | 1876.5 | 1885.9 | d | 1026.6 | 0.20 | 0.41 | 0.47 | 0.47 | 0.56 | | | c | |
| 1912.4 | 0.06 | 0.27 | 0.40 | 0.55 | 0.85 | 1923.9 | 1907.3 | FC(O)F, d | 1022.8 | 0.44 | 0.98 | 1.10 | 1.01 | 1.02 | | | b | |
| 1909.9 | 0.41 | 1.42 | 1.86 | 2.21 | 2.54 | 1859.3 | 1871.0 | d | 1017.4 | 3.24 | 7.12 | 7.90 | 7.24 | 7.00 | 993.9 | 1014.6 | FCO, b | |
| 1907.6 | 0.20 | 0.78 | 1.04 | 1.26 | 1.40 | | | d | 965.5 | 0.01 | 0.05 | 0.08 | 0.10 | 0.25 | 962.2 | 950.0 | FC(O)F, d | |
| 1889.8 | 0.06 | 0.28 | 0.45 | 0.50 | 1.27 | | | e | 961.0 | 0.00 | 0.04 | 0.07 | 0.12 | 0.14 | | 961.1 | d | |
| 1887.7 | 0.00 | 0.11 | 0.22 | 0.50 | 1.19 | 1841.4 | 1876.7 | (FCO) ₂ , d | 946.0 | 0.01 | 0.12 | 0.22 | 0.30 | 0.33 | 945.9 | 946.0 | d | |
| 1882.8 | 0.01 | 0.05 | 0.22 | 0.15 | 0.35 | 1838.0 | 1874.0 | b | 930.2 | 0.09 | 0.24 | 0.29 | 0.33 | 0.09 | 929.5 | 929.2 | FC(O)N ₃ , b | |
| 1871.3 | 0.13 | 0.28 | 0.39 | 0.32 | 0.43 | 1845.7 | 1842.2 | b | 928.5 | 0.07 | 0.19 | 0.22 | 0.26 | 0.07 | 927.7 | 919.0 | FC(O)N ₃ , b | |
| 1865.0 | 0.18 | 0.74 | 1.11 | 1.31 | 1.46 | 1819.6 | 1848.0 | (FCO) ₂ , d | 892.4 | 0.00 | 0.16 | 0.19 | 0.21 | 0.42 | | 892.3 | e | |
| 1858.4 | 3.14 | 9.72 | 11.9 | 13.4 | 14.4 | 1796.9 | 1823.5 | FC(O)NCO, d | 880.1 | 0.60 | 2.06 | 2.45 | 2.91 | 3.08 | 875.0 | 865.3 | FC(O)NCO, d | |
| 1855.2 | 8.70 | 18.6 | 20.5 | 18.9 | 19.0 | 1814.6 | 1813.8 | FCO, b | 854.9 | 0.61 | 0.60 | 0.29 | | | 852.9 | 852.7 | FNCO, a | |
| 1838.8 | 3.21 | 9.77 | 12.0 | 13.9 | 14.8 | 1785.0 | 1797.3 | FC(O)NCO, d | 848.8 | 0.07 | 0.26 | 0.27 | 0.29 | 0.31 | 844.3 | 840.6 | FC(O)NCO, d | |
| 1828.2 | 1.49 | 5.13 | 6.49 | 7.66 | 8.28 | 1777.5 | | FC(O)NCO, d | 763.0 | 0.01 | 0.07 | 0.08 | 0.09 | 0.20 | 739.1 | 759.0 | FC(O)F, d | |
| 1819.6 | 0.45 | 1.19 | 1.38 | 1.48 | 0.90 | | 1785.4 | FC(O)N ₃ , b | 744.1 | 0.34 | 1.43 | 1.58 | 1.82 | 1.88 | 721.3 | 740.0 | FC(O)NCO, d | |
| 1815.4 | 0.58 | 1.49 | 1.69 | 1.73 | 0.75 | 1772.2 | 1782.4 | FC(O)N ₃ , b | 742.4 | 0.41 | 1.43 | 1.80 | 2.09 | 2.22 | 719.2 | 738.4 | FC(O)NCO, d | |
| 1786.7 | 0.05 | 0.19 | 0.24 | 0.28 | 0.28 | | 1778.2 | FC(O)NCO, d | 737.5 | 0.19 | 0.75 | 0.92 | 1.04 | 1.04 | 714.3 | 730.8 | FC(O)NCO, d | |
| 1774.8 | 0.05 | 0.20 | 0.23 | 0.16 | 0.09 | 1738.7 | | b | 735.4 | 0.18 | 0.75 | 0.88 | 1.05 | 1.00 | | | d | |
| 1748.3 | 0.02 | 0.10 | 0.16 | 0.26 | 0.26 | | 1732.7 | d | 726.9 | 0.06 | 0.20 | 0.26 | 0.29 | 0.29 | | 721.0 | d | |
| 1657.2 | 7.10 | 11.6 | 11.6 | 9.24 | 4.96 | 1657.1 | 1657.2 | ¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁴ N, a | 723.7 | 0.05 | 0.18 | 0.23 | 0.28 | 0.28 | | 717.7 | d | |
| 1651.8 | 0.66 | 0.94 | 0.85 | 0.59 | 0.31 | 1651.8 | 1651.9 | a | 698.5 | 0.33 | 0.53 | 0.45 | 0.17 | 0.10 | | 692.8 | FNCO, a | |
| 1649.2 | 0.29 | 0.52 | 0.51 | 0.37 | 0.18 | 1649.2 | 1649.2 | ¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁵ N, a | 697.1 | 0.37 | 0.60 | 0.54 | 0.25 | 0.16 | 680.0 | 691.3 | FNCO, a | |
| 1621.0 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 1620.8 | 1621.0 | ¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁴ N, a | 685.8 | 0.22 | 0.68 | 0.87 | 1.09 | 1.13 | 677.3 | 676.9 | FC(O)NCO, d | |
| 1450.1 | 1.25 | 4.10 | 5.23 | 6.42 | 6.90 | | 1427.0 | FC(O)NCO, d | 675.4 | 0.05 | 0.15 | 0.19 | 0.22 | 0.41 | 669.8 | | (FCO) ₂ , d | |
| 1447.2 | 1.97 | 6.09 | 7.53 | 9.12 | 9.70 | 1445.6 | 1424.4 | FC(O)NCO, d | 626.1 | 0.48 | 0.97 | 1.08 | 0.99 | 0.89 | 620.1 | 612.4 | FCO, b | |
| 1438.7 | 0.49 | 1.73 | 2.21 | 2.76 | 2.96 | 1435.0 | 1413.4 | FC(O)NCO, d | 608.3 | 0.21 | 0.73 | 0.96 | 0.94 | 0.99 | | | b | |
| 1369.1 | 0.06 | 0.17 | 0.24 | 0.26 | 0.29 | 1352.5 | 1353.9 | FC(O)NCO, d | 604.7 | 0.46 | 1.56 | 1.98 | 2.29 | 2.47 | 587.5 | 599.7 | FC(O)NCO, d | |
| 1275.5 | 0.04 | 0.11 | 0.14 | 0.14 | 0.24 | 1235.2 | 1273.4 | (FCO) ₂ , d | 601.6 | 0.22 | 0.70 | 0.92 | 1.05 | 1.13 | | 596.5 | FC(O)NCO, d | |
| 1267.6 | 0.04 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.29 | 1207.6 | 1267.4 | (FCO) ₂ , d | 599.7 | 0.19 | 0.63 | 0.83 | 0.95 | 1.02 | 582.9 | 594.6 | FC(O)NCO, d | |
| 1265.1 | 0.15 | 0.35 | 0.40 | 0.39 | 0.13 | | | b | 560.0 | 0.27 | 0.87 | 1.09 | 1.25 | 1.32 | 548.8 | 548.3 | FC(O)NCO, d | |
| 1245.4 | 0.50 | 1.36 | 1.59 | 1.66 | 0.60 | 1223.0 | 1241.9 | FC(O)N ₃ , b | 529.3 | 1.01 | 1.36 | 1.08 | 0.20 | 0.17 | 514.1 | 524.6 | FNCO, a | |
| 1243.1 | 0.63 | 1.55 | 1.77 | 1.77 | 0.70 | 1221.1 | 1239.8 | FC(O)N ₃ , b | 522.4 | 0.09 | 3.13 | 0.35 | 0.41 | 0.43 | | 513.0 | FC(O)NCO, d | |
| 1239.7 | 0.21 | 0.66 | 0.78 | 0.83 | 0.86 | 1204.2 | 1239.2 | FC(O)F, d | 488.3 | 0.18 | 0.58 | 0.67 | 0.30 | 0.38 | 475.3 | 484.8 | NCO, b | |
| 1236.1 | 0.26 | 0.82 | 0.96 | 0.98 | 0.27 | | 1231.5 | FC(O)N ₃ , b | 472.5 | 0.37 | 0.51 | 0.44 | 0.33 | 0.13 | 471.8 | 472.4 | N ₃ , a | |

^[a] Relative optische Bandendichten. – ^[b] Kategorie entsprechend Abb. 2. – ^[c] 300 s ($\lambda > 320 \text{ nm}$) + 30 s ($\lambda > 200 \text{ nm}$).

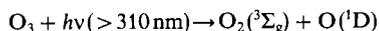
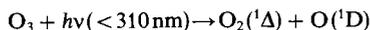
Eine Reaktion ist entsprechend Abb. 3 aus zwei Richtungen heraus möglich. Die endständige HOMO-LUMO-Wechselwirkung führt zu FNCO und die seitliche zu FCNO. Dieses wiederum kann nach CO- oder NO-Bindungsspaltung in FCNO oder FC(O)N übergehen. Das Nitren reagiert spontan mit CO zu FC(O)NCO, wie Photolyseexperimente von FC(O)N₃ in CO-Matrix zeigten. Passende Banden für

FCNO waren nicht aufzufinden, so daß dieser Reaktionsweg auszuschließen ist.

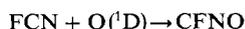
Relaxiert NF ($a^1\Delta$) in den Triplett-Grundzustand, ist eine Reaktion mit CO nicht mehr möglich. Entsprechend wurde auch NF ($X^3\Sigma^-$) beobachtet. Die Bildung von FC(O)F und (FCO)₂ erfolgt wahrscheinlich durch Photolyse von Molekül-Dimeren des FN₃ im CO-Matrixkäfig.

Photolyse von FCN/O₃ in Ar-Matrix

Ozon zerfällt bei der Photolyse in O₂ und O-Atome verschiedener angeregter Zustände^[23]:



Die Quantenausbeute für die kurzwellige Photolyse ist besonders hoch und die Energiebilanz von



$$\Delta_f H_{298}^0 [\text{kJ mol}^{-1}] \quad 36^{[24]} \quad 439^{[24]} \rightarrow < 475$$

reicht für die Bildung der vier stabilsten Isomeren aus. Die Bildungsenthalpie des Isomers FOCN läßt sich aus der Energiedifferenz zu FNCO (Tab. 1) und dessen Bildungsenthalpie abschätzen. Die Bildungsenthalpie von FNCO muß kleiner sein als die Summe der Bildungsenthalpien von NF (a ¹Δ) (385 kJ mol⁻¹)^[20,24] und CO (-111 kJ mol⁻¹)^[24],

Tab. 6. Schwingungswellenzahlen [cm⁻¹] (relative optische Bandendichten) von FCN/O₃ und seiner Photolyseprodukte (λ > 225 nm; t = 300 s), isoliert in Ar-Matrix

| Edukt | Produkt | Spezies | Edukt | Produkt | Spezies |
|---------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------|--------------------|
| | 3706.1 (0.42) | | 1727.6 (0.57) | | O ₃ |
| | 3601.7 (0.22) | | | 1613.2 (0.32) | |
| 3407.6 (0.41) | | FCN/O ₃ | | 1610.7 (0.35) | NO ₂ |
| | 3398.6 (0.49) | FCN/O ₂ | | 1608.4 (0.28) | |
| 3389.2 (1.24) | | FCN/Ar | | 1545.0 (0.39) | O ₂ (n) |
| 3045.8 (0.42) | | O ₃ | | 1310.1 (1.60) | FN ₂ O |
| 3041.2 (0.83) | | O ₃ | | 1305.4 (0.46) | |
| 2759.4 (0.65) | | O ₃ | 1242.3 (0.33) | | |
| | 2345.3 (20.8) | CO ₂ | | 1192.5 (0.27) | |
| 2339.1 (2.31) | | CO ₂ /O ₃ | | 1114.9 (1.28) | NF |
| 2324.4 (10.8) | | FCN/O ₃ | 1104.5 (0.76) | | O ₃ |
| | 2319.3 (13.0) | FCN/O ₂ | 1084.1 (7.14) | | FCN/O ₃ |
| 2315.1 (14.8) | | FCN/Ar | | 1080.3 (9.92) | FCN/O ₂ |
| | 2279.8 (0.25) | | 1075.8 (10.5) | | FCN/Ar |
| | 2265.8 (0.28) | | 1045.0 (9.74) | | O ₃ |
| 2259.0 (1.18) | | HNCO | 1039.7 (100) | | O ₃ |
| | 2174.4 (4.00) | FNCO | 1033.8 (13.5) | | O ₃ |
| | 2166.2 (0.99) | | 1025.9 (0.62) | | O ₃ |
| | 2145.3 (0.38) | | 1006.6 (0.31) | | O ₃ |
| | 2142.9 (0.84) | | | 862.0 (1.36) | FNCO |
| | 2138.2 (1.96) | CO | | 814.1 (0.87) | FNO ₂ |
| 2122.9 (0.30) | | O ₃ | | 811.4 (1.10) | FNO ₂ |
| 2119.1 (0.52) | | O ₃ | | 806.4 (0.44) | |
| 2111.4 (6.04) | | O ₃ | | 747.4 (1.43) | FNO |
| 2108.3 (9.00) | | O ₃ | | 738.6 (3.48) | |
| 2102.8 (1.11) | | O ₃ | 703.7 (6.13) | | O ₃ |
| 2099.0 (0.85) | | O ₃ | 699.5 (1.16) | | O ₃ |
| | 2090.8 (0.26) | FNCO | | 664.5 (1.24) | |
| | 1867.8 (5.54) | NO | | 662.2 (0.76) | CO ₂ |
| | 1856.8 (2.17) | FNO | | 660.3 (0.74) | |
| | 1851.0 (0.42) | | | 655.6 (1.25) | |
| | 1800.5 (1.59) | FNO ₂ | | 498.0 (2.11) | FNO |
| | 1798.3 (1.26) | FNO ₂ | | 495.1 (1.94) | FNO |
| | 1795.6 (1.77) | FNO ₂ | 455.2 (6.91) | | FCN/Ar |
| | 1790.6 (0.65) | FNO ₂ | | 451.7 (2.25) | |

da beide Reaktionspartner spontan in der Matrix zu FNCO reagieren. Aus diesen Überlegungen heraus ist ΔH_f⁰ (FOCN) kleiner als 475 kJ mol⁻¹ und damit selbst diese Spezies durch obige Reaktion zugänglich.

Im IR-Spektrum einer Matrix FCN:O₃:Ar sind neben den intensivsten Banden des matrixisolierten FCN (2315.2 und 1075.8 cm⁻¹) Satelliten bei 2324.4 und 1084.1 cm⁻¹ zu erkennen, die von FCN/O₃-Molekülkomplexen herrühren. Nach Photolyse mit Licht λ > 225 nm verschwinden diese Banden schnell, und es treten neue Absorptionen entsprechend Tab. 6 auf, die sich durch Vergleich mit selbst erstellten Referenzspektren von FNCO (s. oben), CO₂ und Literaturdaten über FNO^[16] und FNO₂^[25] zuordnen lassen.

Die gewünschte Reaktion der O-Atome mit FCN ist nur im untergeordneten Maße aufgetreten, wie an der Bildung von FNCO in geringer Konzentration zu erkennen ist; es treten überwiegend weiteroxidierte Produkte auf.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß O-Atome entweder am N- oder C-Atom des FCN-Moleküls angreifen und so entweder FCNO oder FC(O)N ergeben. Da aber nur FNCO nachgewiesen wurde, sind diese Spezies unter den Reaktionsbedingungen instabil.

Normalkoordinatenanalyse von FNCO

Im Rahmen unserer Untersuchungen ließen sich so viele neue Schwingungsdaten des FNCO-Moleküls messen, daß damit sein vollständiges allgemeines Valenzkraftfeld zugänglich wird.

Die irreduzible Darstellung für die sechs Normalschwingungen des planaren FNCO-Moleküls lautet

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5 a' (\text{IR, Ra p}) + 1 a'' (\text{IR, Ra dp}),$$

wobei die Schwingungen in a' mit ν₁ bis ν₅ und die in a'' mit ν₆ bezeichnet werden. Die Zuordnung von ν₆, die als Torsion beschreibbar ist, ergibt sich allein aus den beobachteten Schwingungswellenzahlen der vier Isotopomeren des FNCO-Moleküls. Diese Schwingungswellenzahlen sind neben den Atommassen und Geometrieparametern nur von einer Kraftkonstante abhängig. Die bislang experimentell nicht zugänglichen Geometrieparameter von FNCO lassen sich aus seiner Ab-initio-Struktur (MP2/6-31G*, Tab. 1) durch Vergleich mit den Strukturen des isoelektronischen FN₃-Moleküls^[8] gut eingrenzen. Die berechneten und experimentellen Bindungswinkel sind in FN₃ im Rahmen des Strukturfehlers identisch, aber die berechnete Länge der NF-Bindung ist um 1 pm zu kurz und die der N_αN_β- und N_βN_ω-Bindung um 3 bzw. 2 pm zu lang. Überträgt man diese Fehler auf die Ab-initio-Struktur von FNCO, so erhält man folgende Geometrieparameter:

$$\angle(\text{FNC}) = 111^\circ; \angle(\text{NCO}) = 169^\circ; r(\text{NF}) = 143 \text{ pm}; r(\text{NC}) = 125 \text{ pm}; r(\text{CO}) = 116 \text{ pm}$$

Unter Verwendung dieser Strukturparameter ergibt sich mit der Kraftkonstante von 0.022 · 10² N m⁻¹ in a'' eine sehr gute Übereinstimmung für die berechneten und beobachteten Isotopenverschiebungen (Tab. 4), wenn die Bande bei 533.8 cm⁻¹ ν₆ zugeordnet wird.

Zur Eingrenzung der Kraftkonstantenmatrix in der Schwingungsrasse a' dienten als Eingabedaten für das Programmpaket NORCOR^[26] das Startkraftfeld aus der MP2/6-31G*-Rechnung, die oben genannten Geometrieparameter, ν_1 bis ν_5 der natürlichen Spezies und die korrigierten Isotopenverschiebungen (Tab. 4).

Viele der beobachteten Isotopenverschiebungen sind durch Anharmonizität und Fermi-Resonanzen gestört. Deutliche Fermi-Resonanz tritt auf zwischen $\nu_3/(\nu_4 + \nu_5)$ und zwischen $2\nu_2/\nu_1/(\nu_2 + \nu_3)$. Da eine solche Störung bei ν_4 und ν_5 nicht auftritt, sind diese Isotopenverschiebungen zuverlässig. Allerdings wurde ν_5 des ^{13}C -Isotopomers nicht direkt beobachtet. Aus der Kombinationsschwingung ($\nu_4 + \nu_5$) ergibt sich die Isotopenverschiebung $\Delta\nu_5$ ($^{12/13}\text{C}$) zu 0.8 cm^{-1} . Berücksichtigt man, daß durch Fermi-Resonanz $\Delta(\nu_4 + \nu_5)$ größer und $\Delta\nu_3$ kleiner wird und daß wiederum $\Delta(\nu_4 + \nu_5)$ durch Anharmonizität kleiner ist als die Summe der Einzelverschiebungen, sollte entsprechend $\Delta\nu_5$ ($^{12/13}\text{C}$) etwa 1.0 cm^{-1} betragen. Wegen des großen Unterschiedes in den Isotopenverschiebungen von ν_3 und ($\nu_4 + \nu_5$) beim Übergang $^{14/15}\text{N}$ bzw. $^{12/13}\text{C}$ werden die entsprechenden Verschiebungen von ν_3 vergrößert bzw. verkleinert.

Komplexer sind die Verhältnisse bei den Isotopenverschiebungen von ν_1 , die durch den Oberton $2\nu_2$ und die Kombinationsschwingung ($\nu_2 + \nu_3$) beeinflusst werden. Im Falle von $^{14/15}\text{N}$ wird $\Delta\nu_1$ durch beide Resonanzpartner $2\nu_2$ und ($\nu_2 + \nu_3$) vergrößert, und die ungestörte Verschiebung wird zu 5 cm^{-1} abgeschätzt. Die Korrektur von $\Delta\nu_1$ wird dreifach auf ($\nu_2 + \nu_3$) und einfach auf $2\nu_2$ angewendet. Damit ergibt sich für das nicht direkt zugängliche $\Delta\nu_2$ ($^{14/15}\text{N}$) ein Betrag von 26 cm^{-1} .

Umgekehrt sind die Verhältnisse für $\Delta\nu_1$ von $^{12/13}\text{C}$, das durch die Resonanzpartner stark verkleinert wird. Für $\Delta\nu_2$ ($^{12/13}\text{C}$) ist bei dieser In-Phase-Schwingung der NCO-Gruppe nur eine kleine Isotopenverschiebung von 1 cm^{-1} zu erwarten. Entsprechend sind $\Delta(2\nu_2)$ bzw. $\Delta(\nu_2 + \nu_3)$ mit 8 bzw. 11 cm^{-1} zu groß und somit $\Delta\nu_1$ wahrscheinlich um 10 cm^{-1}

zu klein. Für $\Delta\nu_1$ von $^{16/18}\text{O}$ heben sich die Wirkungen der Resonanzpartner vermutlich auf, so daß diese Verschiebung nicht korrigiert wurde.

Alle in der oben genannten Weise korrigierten Isotopenverschiebungen wurden bei den Anpassungsrechnungen weniger gewichtet. Das in Tab. 7 wiedergegebene Kraftfeld reproduziert schließlich die Wellenzahlen der Fundamentalschwingungen vollständig und die sicheren Isotopenverschiebungen im Rahmen der Meßfehler.

Die aufgeführte Potentialenergieverteilung PEV (Tab. 7) ergibt ein qualitatives Bild zur Beschreibung der fünf Normalschwingungen in a' , die in Abb. 4 durch die jeweiligen berechneten Auslenkungsvektoren der Atome dargestellt sind. Die Bande ν_1 hat überwiegend CO- und einen kleinen Anteil NC-Streckschwingungscharakter, und sie kann somit als $\nu(\text{CO})$ bezeichnet werden. Die Schwingung ν_2 ist viel weniger charakteristisch, denn sie weist neben CN- auch noch CO- und NF-Schwingungscharakter auf, so daß sie als Atmungsschwingung des ganzen Moleküls angesehen werden kann. Die Bande bei 860 cm^{-1} ist als $\nu(\text{NF})$ beschreibbar und weitgehend charakteristisch. Die energieärmsten a' -Banden ν_4 und ν_5 sind stark miteinander gekoppelt, so daß beide NCO- und FNC-Deformationsschwingungscharakter aufweisen. Unerwartet hoch ist der Beitrag von Wechselwirkungskraftkonstanten zur PEV bei ν_3 und ν_5 .

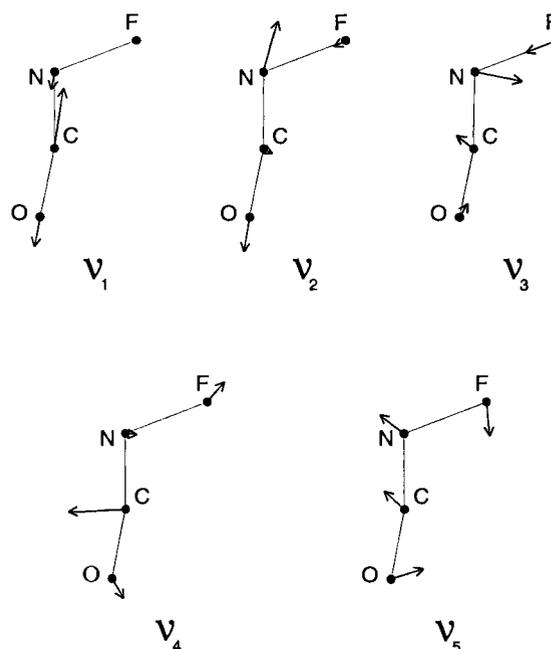


Abb. 4. Kartesische Darstellung der Normalkoordinaten in a' von FNCO; die Vektoren sind zur Verdeutlichung verlängert

Tab. 7. Kraftkonstanten [10^2 N m^{-1}] und Potentialenergie-Verteilung (PEV) [%] von FNCO

| Kraftkonstanten | | PEV | | | | |
|---------------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_5 |
| $f(\text{NF})$ | 4.60 | | 16 | 92 | 5 | 15 |
| $f(\text{NC})$ | 9.77 | 34 | 55 | 18 | | |
| $f(\text{CO})$ | 15.25 | 71 | 25 | | | 5 |
| $f(\text{FNC})$ | 0.85 | | | 15 | 21 | 113 |
| $f(\text{NCO})$ | 0.57 | | | 10 | 41 | 66 |
| $f(\text{FN/NC})$ | 0.05 | | | | | |
| $f(\text{FN/CO})$ | 0.18 | | | | | |
| $f(\text{FN/FNC})$ | 0.88 | | 4 | -33 | 9 | -36 |
| $f(\text{FN/NCO})$ | 0.07 | | | | | |
| $f(\text{NC/CO})$ | 0.63 | -5 | 4 | | | |
| $f(\text{NC/FNC})$ | 0.57 | | | -6 | | |
| $f(\text{NC/NCO})$ | 0.37 | | | -4 | | |
| $f(\text{CO/FNC})$ | -0.25 | | | | | -3 |
| $f(\text{CO/NCO})$ | 0.38 | | | | | -5 |
| $f(\text{FNC/NCO})$ | 0.23 | | | 8 | 19 | -56 |

Die gewonnenen Informationen über die Bindungseigenschaften des FNCO-Moleküls können nun mit denen ähnlicher Moleküle verglichen werden. So ändern sich die Bindungseigenschaften der NCO-Gruppe in der Serie $\text{NCO}^{-[27]}$, $\text{HNCO}^{[28]}$, $\text{BrNCO}^{[27]}$ und FNCO wie folgt:

Die NC-Kraftkonstante (alle Werte in 10^2 N m^{-1}) wird ständig kleiner (14.6, 14.3, 13.5, 9.5) und die CO-Kraftkon-

stante stetig größer (10.9, 14.7, 13.0, 15.2). Nicht so auffallend ändert sich die Wechselwirkungskonstante $f(\text{NC}/\text{CO})$ (1.21, 1.24, 1.02, 0.63), und die NCO-Deformationskraftkonstante zeigt kaum einen Substituenteneinfluß (0.72, 0.67, 0.72, 0.57). Ein Vergleich von FNCO mit dem isoelektronischen FN_3 zeigt, daß der Unterschied in den entsprechenden NN-Bindungen [$f(\text{N}_\alpha\text{N}_\beta) = 6.7$; $f(\text{N}_\beta\text{N}_\gamma) = 17.4$; $f(\text{N}_\alpha\text{N}_\beta/\text{N}_\beta\text{N}_\gamma) = 1.99$]^[8] noch ausgeprägter ist. Daher ist auch das FN_3 -Molekül als Speicher für elektronisch angeregtes Singulett-NF, das an vorgebildetem N_2 gebunden ist, beschreibbar. Dagegen ist in FNCO das NCO-Gerüst deutlich stabiler. Interessant ist auch ein Vergleich der beiden NF-Kraftkonstanten. Obwohl in FNCO der NF-Bindungsabstand nur um 1 pm kürzer ist als in FN_3 , ist doch die NF-Kraftkonstante mit 4.60 erheblich größer als in FN_3 (3.75). Eine ungewöhnliche Beziehung zwischen NF-Bindungslängen und Kraftkonstanten wurde kürzlich bei Fluoraminen beschrieben^[29]. Die dort beobachtete direkte Korrelation wurde durch den Einfluß polarer Effekte gedeutet. Da die Elektronegativität der NCO-Gruppe größer ist als die der N_3 -Gruppe^[30], führt die geringere Polarisierung der NF-Gruppe in FNCO zu einer höheren Kraftkonstante. Die Ladungsdifferenz zwischen N und F beträgt nach MP2/6-31G*-Rechnungen für FNCO 0.1 e und für FN_3 0.25 e.

Herrn H. S. P. Müller danken wir für die Hilfe bei den Kraftfeldberechnungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

$\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$, FN_3 und O_3 sind in kondensierter Phase gefährlich explosive Stoffe, die nur unter entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen und in mmol-Mengen gehandhabt werden dürfen.

Die Synthese von $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$ ^[2], FN_3 ^[2] und FCN ^[31] erfolgte nach Literaturvorschriften und die von $\text{FC}(\text{O})\text{NCO}$ durch Umsetzung von $\text{FC}(\text{O})\text{Cl}$ mit AgNCO in Analogie zu Lit.^[2]

CF_3N_3 stellte freundlicherweise Dr. G. Pawelke, Gesamthochschule/Universität Wuppertal, zur Verfügung. Ozon wurde aus gasförmigem Sauerstoff mittels einer stillen Entladung gewonnen.

Zur Darstellung von ¹³C- und ¹⁸O-markiertem $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$ wurde ¹³CO (99proz. MSD-Isotopes) bzw. ¹⁸O (99proz. Alfa Products) in einem 1000-ml-Edelstahlgefäß mit äquimolaren Mengen CIF bei Gesamtdrücken von 100 mbar zu $\text{FC}(\text{O})\text{Cl}$ umgesetzt und das Produkt durch fraktionierende Kondensation gereinigt. Die weitere Umsetzung von flüssigem $\text{FC}(\text{O})\text{Cl}$ (1.2 mmol) mit trockenem NaN_3 (0.4 mmol) zu $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$ erfolgte bei Raumtemp. in abgeschmolzenen Glaskapillaren ($d = 6 \times 1.5 \text{ mm}$, $l = 20 \text{ cm}$). Nach einer Reaktionszeit von 3 d wurden drei Reaktionsansätze gemeinsam mehrmals fraktionierend kondensiert ($-70^\circ\text{C} \rightarrow -110^\circ\text{C} \rightarrow -196^\circ\text{C}$). Die Reinheitsprüfung von in der -110°C -Falle angesammeltem $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$ erfolgte IR-spektroskopisch. Die Ausbeute lag bei 75%, bezogen auf eingesetztes NaN_3 .

Als Matrixgase fanden Neon (99.9999proz., Linde), Argon (99.9999proz., Messer-Griesheim) und Kohlenmonoxid (>99.9proz., Messer-Griesheim; Reinigung durch Kondensieren von -183 nach -196°C) Verwendung.

Die Mischapparatur aus Duranglas der Matrixisolationsanlage und die Zuleitung (0.2 mm Quarzglas Kapillare) zur Aufdampfdüse des Kryostaten wurden vor Gebrauch mit SF_4 getrocknet. Die Matrixgasgemischungen [$\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$: Ne = 1:400; FN_3 : CO = 1:450;

FCN: O_3 : Ar = 1:3:500] wurden durch ein Nadelventil auf den Matrixträger aus Kupfer (Oberfläche zum optischen Spiegel bearbeitet) bei 5 bzw. 11 K als Matrix abgeschieden.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der matrixisolierten Proben erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer (IFS 66v, Bruker) in Reflexion im Spektralbereich $4800 - 80 \text{ cm}^{-1}$ mit einer apodisierten Auflösung von 1.2 cm^{-1} . Im Bereich oberhalb 400 cm^{-1} fand ein Ge-beschichteter KBr-Strahlteiler und ein DTGS-Detektor und unterhalb 500 cm^{-1} ein 6- μ -Myler-Strahlteiler und ein He-gekühltes Si-Bolometer Verwendung.

Für die Photolyseexperimente diente eine Quecksilber-Mitteldrucklampe (TQ 150, Heraeus), die mit einer wassergekühlten Quarzglaslinseoptik ($d = 50 \text{ mm}$, $f = 50 \text{ mm}$) und Kantenfiltern (Schott) versehen war.

- [1] J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, L. J. Schaad, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 753.
 [2] K. Gholivand, H. Willner, D. Bielefeldt, A. Haas, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1211.
 [3] K. Gholivand, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, 27.
 [4] H. Bürger, S. Sommer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 456.
 [5] H. Bürger, W. Schneider, S. Sommer, W. Thiel, H. Willner, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5660.
 [6] D. Poppinger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3674.
 [7] GAUSSIAN 90, Revision F, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
 [8] D. Christen, H.-G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 707.
 [9] *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), 73. Aufl., CRC Press Inc., Boca Raton, **1992**, Section 9.
 [10] H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 436.
 [11] H. Dubost, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 139.
 [12] D. F. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2461.
 [13] M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *80*, 257.
 [14] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 5157.
 [15] J. Jacobs, H. Willner, G. Pawelke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5793.
 [16] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2104.
 [17] C. Wentrup in *Azides and Nitrenes - Reactivity and Utility* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press Inc., New York, **1984**, S. 404.
 [18] O. Oehler, D. A. Smith, K. Dressler, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2097.
 [19] K. Seranski, U. Schurath, persönliche Mitteilung.
 [20] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. IV, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, **1979**, S. 454.
 [21] D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3187.
 [22] R. T. J. C. Facelli, J. Michl, *Z. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4073.
 [23] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 1155.
 [24] *JANAF Thermochemical Tables*, 3. Ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*.
 [25] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2980.
 [26] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 101.
 [27] M. Gerke, G. Schatte, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *135*, 359.
 [28] M. K. Warriar, V. Malathy Devi, K. Venkateswarlu, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1968**, *6*, 469; N. Pinnavaia, M. J. Bramley, M.-D. Su, W. H. Green, N. C. Handy, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 319; S. S. Krishnan, B. N. Sankar, R. D. Rajan, S. Gnanasekaran, *Asian J. Chem.* **1989**, *1*, 401.
 [29] D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H.-G. Mack, H. Oberhammer, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9131.
 [30] A. M. Golub, H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, Hüthig, Heidelberg, **1979**.
 [31] F. S. Fawcett, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2576.