

¹⁹F-KERNMAGNETISCHE RESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR FRAGE DER ASSOZIATION DES SCHWEFELTETRAFLUORIDS

W. GOMBLER und F. SEEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 9. Oktober 1973)

Zusammenfassung

Schwefel-Fluor-Verbindungen mit drei- oder vierfach koordinierten Schwefelatomen zeigen beim Abkühlen Änderungen der chemischen Verschiebung von Fluoratomen und von Spinkopplungskonstanten, die auf die Ausbildung von Fluorbrücken hindeuten. Eine Verminderung des Abstandes der beiden Triplets ist ein Indiz für die Bildung von Assoziaten des Schwefeltetrafluorids in Lösungen.

Summary

On cooling sulphur-fluorine compounds with 3- or 4-coordinated sulphur atoms, changes occur in the chemical shifts of fluorine atoms and in spin coupling constants which suggest the formation of fluorine bridges. In solutions of sulphur tetrafluoride, the presence of associated species is suggested by a decrease in the distance between the two triplets.

Einleitung

Wir haben durch systematische kernresonanzspektroskopische Untersuchungen gefunden, dass bei vielen verflüssigten Schwefel-Fluor-Verbindungen, so z.B. SOF_2 , SSF_2 , CF_3SOF , SF_4 , CF_3SF_3 , $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ – nicht jedoch SF_6 – die chemischen Verschiebungen aller oder auch nur einzelner Fluoratome mehr oder minder stark temperaturabhängig sind. Wenn Spinkopplungen zu beobachten sind, wie bei CF_3SOF und SF_4 , sowie seinen Derivaten, ist gleiches auch bei den Kopplungskonstanten festzustellen. (Vergl. Tabelle 1 und Abb. 1 (a, b) Beim Abkühlen zeigt eine Verschiebung der δ -Werte in der Regel eine stärkere Abschirmung an und die Veränderung der J -Werte im allgemeinen eine Abnahme von Spinkopplungen. Wir führen diese Änderungen auf *intermolekulare Fluorbrücken* zurück und diskutieren diese insbesondere im Falle des SF_4 .

J 2F_eF_a
 76,2
 78,7
 —
 0,63

3F_eF_c

2,4
 1,8
 1,4
 -6,67

3F_aF_c

20,7 4,6 17,1
 21,7 5,1 17,9
 22,6 5,6 —
 0,92 1,96 0,90

$^4F_aF_c^*$

19,1
 19,7
 —
 0,61

$^5F_cF_c^*$

1,4
 1,4
 —
 0

1F_aP

772 1144
 (-40 °C)
 775 1148
 (0 °C)
 778 1152
 (+40 °C)
 0,10 0,07

3F_H

20,1
 20,0
 19,9
 -0,10

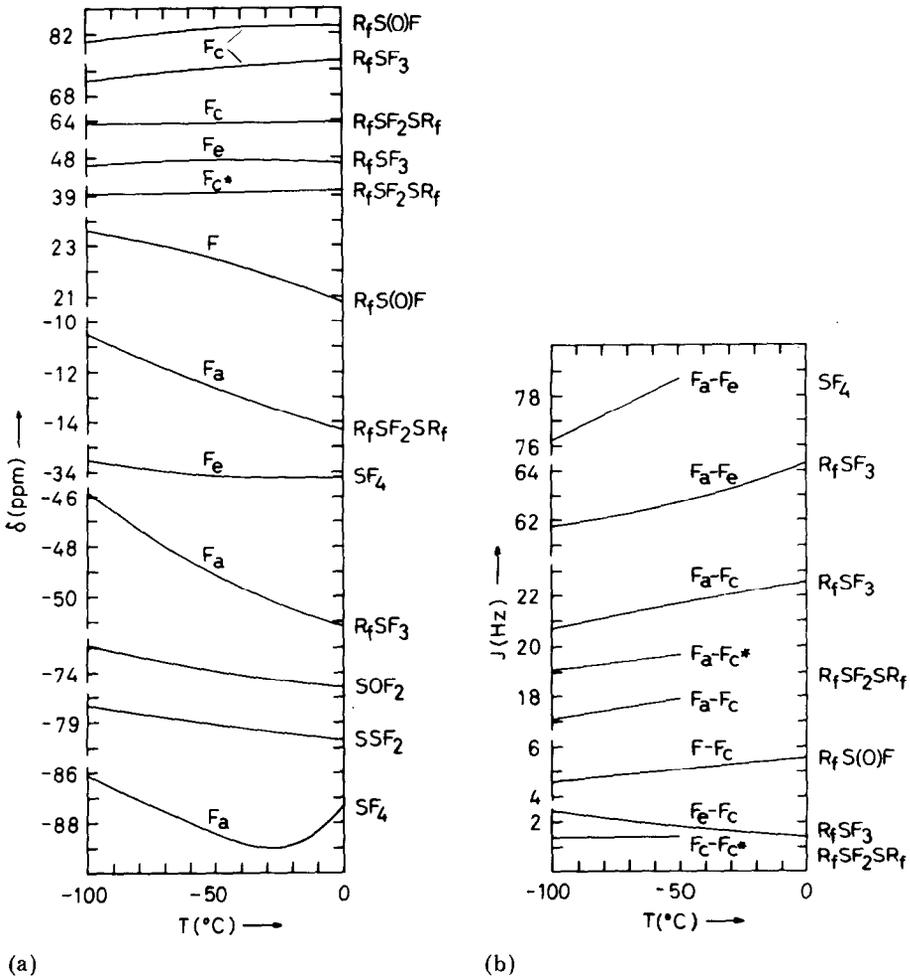


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (a) der chemischen Verschiebung der Fluoratome, (b) der Spinkopplung von Fluoratomen verschiedener Schwefel-Fluor-Verbindungen.

Ein Assoziat des Schwefeltetrafluorids, in dem *äquatoriale* Fluoratome Brückenglieder bilden (I), ist erstmals 1959 von Muetterties und Phillips [1] als Zwischenstadium des Austausches der Fluoratome diskutiert worden. 1965 beobachteten Redington und Berney [2] Veränderungen des IR-Spektrums von SF_4 in einer Argonmatrix im Temperaturbereich von 4 bis 31 K, die auf eine Assoziation hindeuteten; z.B. verschob sich die Absorption bei 707 cm^{-1} , die damals der antisymmetrischen Valenzschwingung der äquatorialen Fluoratome zugeordnet wurde – einer Verlängerung der Bindung entsprechend – um 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Die Autoren diskutierten *cis*- und *trans*-Formen des Modells (I), ein weiteres Dimerenmodell (II) mit äquatorialen Brückenbindungen und ein durch Vermittlung der einsamen

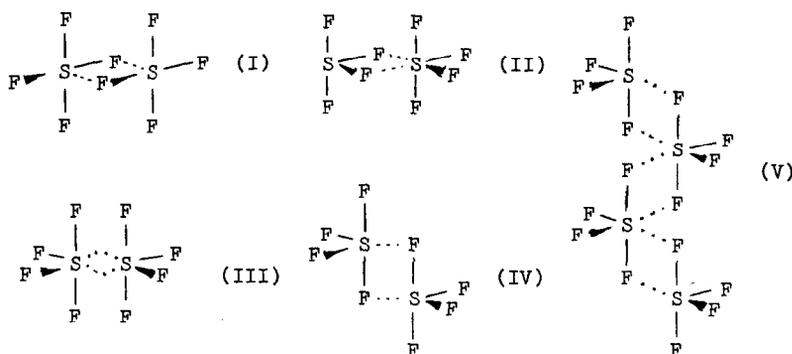


Abb. 2. Strukturmodelle, die für dimeres und polymeres Schwefeltetrafluorid vorgeschlagen worden sind.

Elektronenpaare des SF_4 entstehendes Assoziat (III). Fünf Jahre später führte ein Vergleich der Schwingungsspektren von ClF_3 und SF_4 Frey, Redington und Aljibury [3] zu der Ansicht, dass die Zuordnungen der IR-Banden des gasförmigen Schwefeltetrafluorids bei 867 und 728 cm^{-1} vertauscht werden müssten, und zwar in der Weise, dass die erstere der antisymmetrischen äquatorialen Valenzschwingung und die letztere der antisymmetrischen axialen Schwingung zugeordnet wird. Folgerichtig gaben diese Autoren dem SF_4 -Dimeren eine Struktur mit axialen Brückenatomen (IV). Erneute IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen führten Berney [4] schliesslich zu der Auffassung, dass drei oligomere bzw. polymere Formen (V) des SF_4 existieren, in denen stets die langen Bindungen die Brücken bilden.

Ergebnisse und Diskussion

Mit der Hypothese, dass die axialen Fluoratome des Schwefeltetrafluorids und seiner Derivate Brückenbildner sind, stimmt unsere Beobachtung bestens überein, dass sich die chemische Verschiebung der *axialen* Atome von SF_4 , CF_3SF_3 und $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ im Temperaturbereich von -20 bis -108°C bei Abkühlung so ändert, wie es einer stärkeren Abschirmung entspricht, wobei gleichzeitig durch Bindungsverlängerung die Spinkopplung zwischen axialen einerseits und äquatorialen Fluoratomen – auch den an C gebundenen andererseits geringer wird. (Die Kurzlebigkeit von Dimeren der Art (IV) oder das Überwiegen von Polymeren (V) verhindert offensichtlich, dass im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der axialen Fluoratome auftritt.) Die chemische Verschiebung der äquatorialen Fluoratome zeigt keinen Temperatureffekt, deren Kopplung untereinander nimmt jedoch im Falle von CF_3SF_3 stark zu. Vielleicht ist dies eine Folge davon, dass eine Verlängerung der axialen eine Verkürzung der äquatorialen Bindungen zur Folge hat. Ein weiterer Grund könnte die Verkleinerung des Valenzwinkels in der äquatorialen Ebene durch den zusätzlichen Koordinationspartner sein. Diese hätte eine Vergrößerung des Raumkopplungsanteiles zur Folge [5].

Auch das von uns erstmalig aufgenommene NMR-Spektrum des gasförmigen Schwefeltetrafluorids bestätigt überzeugend die Brückenbildung der *axialen* Fluoratome. Beim Übergang von der flüssigen Phase bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Gasphase bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erniedrigt sich der δ -Wert von $-88,9\text{ ppm}$ auf $-94,3\text{ ppm}$, während andererseits die Abschirmung der äquatorialen Fluoratome ($\delta = -34,2\text{ ppm}$ bez. auf CFCl_3) fast unverändert bleibt. Somit sind unsere NMR-spektroskopischen Befunde auch ein Beweis für die Richtigkeit der Neuordnung der IR-Banden von SF_4 durch Frey, Redington und Aljibury [3].

Natürlich ist wegen des unterschiedlichen Einflusses der Temperatur auf die chemischen Verschiebungen der axialen und äquatorialen Fluoratome ebenso der Abstand der beiden Triplets des Schwefeltetrafluorids, $\Delta = \delta_{\text{F}_e} - \delta_{\text{F}_a}$, temperaturabhängig. Es ergab sich, dass Δ auch von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. SF_4 zeigt als reine Flüssigkeit und im Gemisch mit SOF_2 , SO_2 und CFCl_3 nahezu gleiche Δ -Werte ($\Delta = 54,1 \pm 0,3\text{ ppm}$ bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), während ein Gemisch mit SSF_2 im Molverhältnis 1:1 einen um 1 ppm höheren Δ -Wert ($55,4\text{ ppm}$ bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) hat. Drastisch sind die Signalverschiebungen im Falle einer Lösung von SF_4 in *Dimethylsulfoxid*. Die Signale der axialen Fluoratome verschieben sich um 10 ppm, die der äquatorialen um 2,5 ppm zu höheren δ -Werten (interner Standard CFCl_3); d.h. es ändert sich Δ um 7,5 ppm. Ganz offensichtlich bilden auch hier die axialen Fluoratome Brücken.

Die starke Temperaturabhängigkeit der NMR-Parameter von CF_3SOF weist ebenfalls auf Fluorbrücken hin. SOF_2 und SSF_2 bilden offensichtlich schwächere Assoziate. (Hierauf wiesen auch IR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen [7].) Im Gegensatz zu den koordinativ ungesättigten Schwefel-Fluor-Verbindungen neigen die Phosphor-Fluor-Verbindungen kaum zur Ausbildung von Fluorbrücken. (Vergl. Tabelle 1.)

Die Modelle (IV) und (V) lassen erwarten, dass sich bei der Assoziation von Derivaten des Schwefeltetrafluorids, bei denen die äquatorialen Positionen durch verschiedene Substituenten besetzt sind, *RR'SF_2*, *cis-trans*-Isomere bzw. Polymere mit iso-, syndio- oder ataktischer Struktur bilden können.

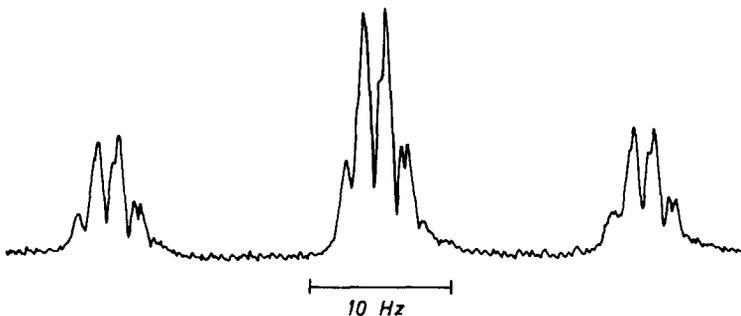


Abb. 3. Feinaufspaltung des Fluorsignals der SCF_3 -Gruppe von $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$.

Tatsächlich konnten wir feststellen, dass bei absolutem Ausschluss von Fluorwasserstoff die Signale der CF_3 - und der CF_3S -Gruppe von $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ bei -50°C weiterhin aufspalten. (Vgl. Abb. 3.).

Experimentelles

Über die Versuchs- und Messtechnik ist bereits in der vorangehenden Abhandlung [6] berichtet worden. Hinweise auf die Darstellung von SF_4 (mit 5% SOF_2), SSF_2 (mit 10% FSSF) [8], CF_3SF_3 [11], CF_3SOF [12], $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ [11], CH_3PF_2 [9] und $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ [10] sind in den zitierten Arbeiten zu finden. PF_3 (im Gemisch mit PF_2Cl , PFCl_2 und POF_3) und SOF_2 wurden durch Reaktion von PCl_3 bzw. SOCl_2 mit aktivem KF dargestellt. PF_5 wurde einer "lecture bottle" entnommen. Schliesslich wurde SF_6 durch Fluorierung von SF_4 mit AgF_2 gewonnen.

Dank

Für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie. Herrn R. Budenz danken wir für die Darstellung mehrerer Substanzen.

Literatur

- 1 E. L. Muetterties und W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 1084.
- 2 R. L. Redington und C. V. Berney, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2020.
- 3 R. A. Frey, R. L. Redington und A. L. K. Aljibury, J. Chem. Phys., 54 (1971) 344.
- 4 C. V. Berney, J. Mol. Struct., 12 (1972) 87.
- 5 Vgl. hierzu insbesondere: L. Petrakis und C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 35 (1961) 1243. Soon Ng und C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 40 (1964) 2090.
- 6 F. Seel und W. Gombler, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 327.
- 7 K. P. Wanczek, Dissertation, Saarbrücken, 1970.
- 8 F. Seel und D. Gölitz, Z. Anorg. Allg. Chem., 327 (1964) 32.
- 9 F. Seel, R. Budenz und K. H. Rudolph, Z. Anorg. Allg. Chem., 341 (1965) 196.
- 10 F. Seel, K. Rudolph und W. Gombler, Angew. Chem., 79 (1967) 686.
- 11 F. Seel und W. Gombler, Angew. Chem., 81 (1969) 789.
- 12 C. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5403.