

Received: March 8, 1979

PREPARATION DE NOUVEAUX DIFLUORODIOXOPHOSPHATES A PARTIR DE L'OXYDE DE  
DIFLUORURE DE PHOSPHORYLE.

PARTIE I - REACTIONS SUR LES OXYDES D'AZOTE.

A. ADDOU et P. VAST

U.E.R. de Chimie - Bâtiment C8 - Université des Sciences et Techniques  
de Lille - B.P. 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (France).

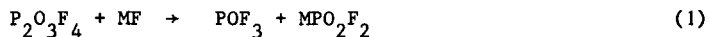
SUMMARY

The new salts nitronium and nitrosonium difluorophosphate (V),  $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$  and  $\text{NOPO}_2\text{F}_2$ , have been prepared by mixing  $\text{F}_2\text{OPOPOF}_2$  with  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{N}_2\text{O}_3$  respectively. The former salt cannot be obtained from  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ . IR and Raman spectra show an unperturbed  $\text{ONO}^+$  ion and a regular tetrahedral  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  anion in the salt without cation-anion interaction.

INTRODUCTION

Plusieurs méthodes de préparation de sels de l'acide difluorodioxo-phosphorique  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  ont déjà été proposées telles que : action de l'acide sur les chlorures [1], réaction de double décomposition [2], fluoration de dichlorodioxophosphates [3] et action de fluorures sur  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  [4]. Roesky [5] et, plus récemment Thilo [6] isole le sel de silicium à partir de l'anhydride de l'acide difluorodioxophosphorique ou oxyde de difluorure de phosphoryle  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ . Son action directe sur l'anhydride chromique permet également d'obtenir le difluorodioxophosphate de chromyle [7].

Mais dans un travail récent [8] concernant les difluorodioxophosphates alcalins, nous avons montré que la réaction



est la méthode la plus aisée permettant d'obtenir quantitativement des difluorodioxophosphates très purs.

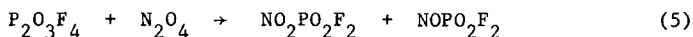
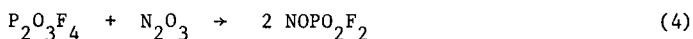
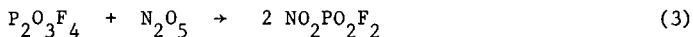
Nous nous sommes proposés d'isoler de nouveaux sels de l'acide difluorodioxophosphorique à partir de l'oxyde de difluorure de phosphoryle en utilisant le mécanisme donné par Roesky [5].



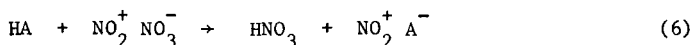
Nous avons commencé par synthétiser les sels de nitryle et de nitrosyle non encore isolés à partir d'oxydes d'azote générateurs d'ions  $\text{NO}_2^+$  ou  $\text{NO}^+$ .

## RESULTATS ET DISCUSSION

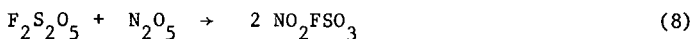
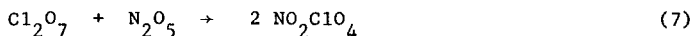
La réaction directe entre les oxydes d'azote  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et l'oxyde de difluorure de phosphoryle, faite aux environs de  $0^\circ\text{C}$  donne quantitativement :



ce qui est en accord avec les structures ioniques des oxydes d'azote à l'état condensé [9] [10] et le mécanisme [2]. On obtient ainsi les sels de nitryle et de nitrosyle solides blancs très hygroscopiques. Tous les sels de nitryle correspondant à des acides de Brönstedt peuvent être obtenus à partir du pentaoxyde d'azote [11] suivant :

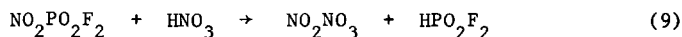


Or, des mélanges d'acide difluorodioxophosphorique et de pentaoxyde d'azote (ou de  $\text{N}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) ne donnent lieu à aucune réaction au bout de plusieurs jours, même en présence de solvant. Rappelons que la préparation de sels de nitryle à partir des anhydrides d'acides correspondants est connue. Par exemple :



Mais ces réactions lentes nécessitent l'utilisation d'un solvant et ne donnent pas de réactions quantitatives [12] [13]. Par contre la réaction des acides perchlorique et fluorosulfurique sur le pentaoxyde d'azote donne immédiatement les sels de nitryle correspondants [11]. Ceci nous montre la grande réactivité de l'oxyde de difluorure de phosphoryle, vis-à-vis de l'acide difluorodioxophosphorique.

L'impossibilité d'obtenir la réaction (6) bien que le difluorodioxophosphate de nitryle existe, nous amène à considérer que ce sel est plus donneur d'ions  $\text{NO}_2^+$  que  $\text{N}_2\text{O}_5$  ou que l'ion  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  est plus accepteur de protons que l'ion  $\text{NO}_3^-$ . La réaction suivante doit donc être possible.

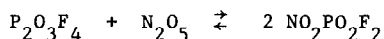


C'est ce que nous avons vérifié. Un échantillon de difluorodioxophosphate de nitryle traversé lentement à température ambiante par un courant d'azote humidifié par barbotage dans de l'acide sulfurique à 80 % donne de l'acide difluorodioxophosphorique exempt d'acide nitrique. Les gaz piégés à  $-20^\circ\text{C}$  à la sortie du réacteur donnent un dépôt de pentaoxyde d'azote cristallisé. Nous expliquons ces résultats par la réaction :



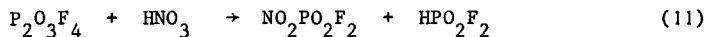
suivie de la réaction (9).

Un autre mécanisme permettrait d'expliquer la formation du pentaoxyde d'azote sous l'action de l'humidité. La réaction (3) pourrait être un équilibre :



et l'oxyde de difluorure de phosphoryle serait plus facilement hydrolysable que le pentaoxyde d'azote. La grande stabilité thermique du difluorodioxophosphate de nitryle qui ne se décompose qu'à partir de  $60^\circ\text{C}$  et l'absence de gaz coloré, au-dessus de l'échantillon gardé à l'abri de l'humidité, qui proviendrait de la décomposition thermique du pentaoxyde d'azote infirment cette hypothèse.

Le difluorodioxophosphate de nitryle peut être également préparé quantitativement par action de l'oxyde de phosphoryle sur l'acide nitrique.



Cette réaction donne bien entendu un rendement moindre en sel de nitryle. L'ensemble de ces réactions montre que le difluorodioxophosphate de nitryle est un fort donneur d'ions  $\text{NO}_2^+$  et qu'il doit présenter un pouvoir nitrant exceptionnel. C'est ce que nous avons vérifié par une étude spectroscopique.

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Nous avons étudié les spectres Raman et Infrarouge des sels de nitryle et de nitrosyle et les avons comparés à celui du potassium. Le tableau 1 donne les valeurs des différentes bandes ainsi que leurs attributions.

a) Ions  $\text{NO}^+$  et  $\text{NO}_2^+$ 

La vibration d'élongation de l'ion  $\text{NO}^+$  peut être attribuée sans ambiguïté à  $2272 \text{ cm}^{-1}$  en Raman [14].

L'ion  $\text{NO}_2^+$  à l'état isolé est linéaire. Son groupe de symétrie est  $D_{\infty h}$ . Une seule fréquence est donc active en Raman et deux en infrarouge. C'est ce que nous observons. Dans certains sels qui comportent un léger taux de covalence anion -  $\text{NO}_2^+$ , l'ion nitryle n'est plus linéaire et le principe d'exclusion mutuelle n'est plus respecté [15] [16] [17]. Contrairement au fluorosulfate de nitryle [18], nous n'avons pu mettre en évidence la vibration antisymétrique de l'édifice  $\text{NO}_2^+$  dans le spectre Raman. Par ailleurs, la valeur très élevée de cette fréquence dans le spectre Infrarouge est en accord avec une structure quasi-linéaire de  $\text{NO}_2^+$  [19]. Ces résultats concordent avec les propriétés très nitrantes du difluorodioxophosphate de nitryle signalées précédemment.

b) Ion  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 

Nous avons attribué l'ensemble des vibrations à partir des données bibliographiques [1] [3] [20] [21]. L'ion  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  a une symétrie  $C_{2v}$ . Les neuf raies fondamentales ont été observées.

## DONNEES EXPERIMENTALES

L'oxyde de difluorure de phosphoryle a été obtenu par déshydratation [22] de l'acide difluorodioxophosphorique Alfa Product purifié selon [23], et les oxydes d'azote ont été préparés suivant les méthodes habituelles [24].

Les oxydes d'azote sont ajoutés en quantités stoechiométriques à l'oxyde de difluorure de phosphoryle préalablement taré et solidifié par refroidissement. Le mixte est ensuite rechauffé dans la glace fondante jusqu'à la fin de la réaction.

TABLEAU 1

Les spectres de vibrations\* de  $\text{PO}_2\text{F}_2\text{NO}_2$  et  $\text{PO}_2\text{F}_2\text{NO}$ . Comparaison avec  $\text{KPO}_2\text{F}_2$  et attributions.

IR [1]	$\text{KPO}_2\text{F}_2$ (s) Attributions [1]		$\text{PO}_2\text{F}_2\text{NO}_2$ (s)		$\text{PO}_2\text{F}_2\text{NO}$ (s)		Attributions groupe de symétrie $\text{C}_{2v}$
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
1332	$\nu_9(\text{B}_2) + \nu_2(\text{A}_1)$	1340 (m)	1408 (TF)				$\nu_s + \nu_{\text{NO}_2}^+$
1310	$\nu_6(\text{B}_1)$	1320 (TF)		3760 (f)	1272 (f)	1272 (TF)	$\nu_{\text{as}}^+$
1148	$\nu_1(\text{A}_1)$	1140 (TF)		2390 (F)	1128 (TF)	1130 (TF)	$\nu_{\text{NO}_2}^+$
850	$\nu_8(\text{B}_2)$	855 (f)	880 (F)		876 (m)	880 (F)	$\nu_{\text{NO}}^+$
832	$\nu_2(\text{A}_1)$	822 (F)	835 (m)		833 (F)	840 (m)	$\nu_{\text{NO}_2}^+$
n.o.	$\nu_3(\text{A}_1)$	n.o.	570 (F)		n.o.	n.o.	$\nu_s$
					560 (f)		combinaison
503	$\nu_7(\text{B}_1)$	514 (F)	525 (m)		514 (m)	n.o.	$\nu_6$
495	$\nu_9(\text{B}_2)$	501 (m)	510 (F)		502 (m)	500 (m)	$\nu_1$
					480 (f)		$\nu_8$
					361 (f)		$\nu_2$
					353 (f)		$\nu_9$
							$\delta$
							ONO
							$\nu_3$
							$\nu_7$
							$\nu_4$
							$\nu_5$

\* fréquences observées en  $\text{cm}^{-1}$

s = solide, m = moyen, TF = Très fort, F = Fort, f = faible, n.o. = non observée

Le phosphore est dosé après hydrolyse à chaud et en milieu acide, le fluor après distillation en milieu sulfurique, l'azote total par la méthode de Devarda et l'azote III par réduction des sels cériques [25].

$PO_2F_2NO_2$  - trouvé: F, 23,4; P, 20,7; N, 9,2%.

calculé: F, 25,8; P, 21; N, 9,5%.

$PO_2F_2NO$  - trouvé: F, 26; P, 23,9; N, 10,5%.

calculé: F, 29; P, 23,6; N, 10,7%.

Les spectres Infrarouge ont été obtenus après dépôt d'échantillon sur des faces en AgCl et enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 457 entre 4000 et 400  $cm^{-1}$ .

Les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre Coderg T800 excité par un laser Argon (524,5 nm).

## CONCLUSION

Nous avons isolé deux composés nouveaux par action de l'oxyde de difluorure de phosphore sur les oxydes d'azote. Le sel de nitryle de par ses propriétés chimiques et spectroscopiques semble être l'un des composés les plus donneurs d'ions  $NO_2^+$  actuellement connus.

La présence de deux atomes de fluor dans l'édifice  $PO_2F_2^-$  est certainement responsable de l'augmentation du pouvoir nitrant vis-à-vis du composé isostère  $NO_2SO_3F$ .

En effet la présence de ligands fluor tend à contracter l'édifice ionique [26] en favorisant des liaisons  $(p \rightarrow d)\pi$  entre le phosphore et les quatre ligands [27] [28], ce qui, diminuant la densité électronique des quatre ligands oxygène et fluor, augmente l'ionicté des sels. Ce fort pouvoir donneur d'ions  $NO_2^+$  se retrouve d'ailleurs dans d'autres composés contenant plusieurs atomes de fluor tels que  $NO_2PF_6$  [29].

L'étude spectroscopique a été réalisée au Centre de Spectrochimie de l'U.E.R. de Chimie. Nous en remercions Monsieur le Professeur M. Delhaye.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.C. Thompson et W. Reed, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5 (1969) 581.
- 2 W. Lange, Ber. dtsch. Chem. Ges., 62 (1929) 787.
- 3 J. Weidlein, Z. Anorg. und Allg. Chemie, 358 (1968) 13.
- 4 L.C. Mosier et W.E. White, Ind. Eng. Chem., 43 (1951) 246.

- 5 H.W. Roesky, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2147.
- 6 E. Thilo, *Z. Chem.*, 18 (1978) 372.
- 7 S.D. Brown, L.M. Emme et G.L. Gard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 2558.
- 8 A. Addou et P. Vast, *Communication au gréco Phosphore, Strasbourg* 25-26-27 septembre 1978.
- 9 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford (1975) p. 651-652.
- 10 P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, (1956) p. 410.
- 11 P. Vast, *Revue Chimie Minérale*, 7 (1970) 757.
- 12 D. Rousselet, *Thèse Montpellier* (1968).
- 13 P. Bernard et P. Vast, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 270 (1970) 1721.
- 14 K. Nakamoto, *Wiley Interscience* (1970) p. 78.
- 15 M.R. Truter, D.W.J. Cruickshank et G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 855.
- 16 D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 684.
- 17 H. Guerling et K. Ericks, *Rev. Trav. Chim.*, 71 (1952) 773.
- 18 M. Deporcq-Stratmains et P. Vast, *J. Chimie Physique*, 67 (1970) 1000.
- 19 H. Barbès et P. Vast, *Revue de Chimie Minérale*, 8 (1971) 851.
- 20 K. Bühler et W. Bues, *Z. Anorg. und Allg. Chemie*, 318 (1961) 62.
- 21 J. Pebler, K. Dehnike, *Z. Naturforsch.*, 26b (1971) 747.
- 22 E.A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 40 (1962) 1729.
- 23 P.A. Bernstein, F.A. Hohorst, M. Eisenberg et D.D. Des Marteau, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1549.
- 24 G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Academic Press, 1 (1963) p. 487.
- 25 G. Charlot, *les méthodes de la chimie analytique. Analyses quantitatives minérales*, Ed. Masson et Cie (1966).
- 26 A. Serafini, J.F. Labarre, W. Granier et L. Cot, *Journal de Chimie Physique*, 73 (1976) 13.
- 27 D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5487.
- 28 M. Deporcq-Stratmains et P. Vast, *Revue Chimie Minérale*, 14 (1977) 20.
- 29 G.A. Olah et N.A. Overchuck, *Canad. J. Chem.*, 43 12 (1965) 3279.