

Received: December 14, 1979

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

PARTIE II. REACTIONS SUR LES ACIDES IODIQUE ET PERIODIQUE.

A. ADDOU et P. VAST

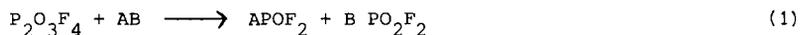
U.E.R. de Chimie - Bâtiment C8 - Université des Sciences et Techniques
de Lille - B.P. 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (France).

SUMMARY

The new compounds $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ and $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ have been prepared by the reaction of iodic and periodic acids on $\text{F}_2\text{OPOPOF}_2$. Raman spectra show a dimeric structure for IO_3^+ ion but a monomeric structure for IO_2^+ ion.

INTRODUCTION

Nous avons montré précédemment [1] qu'une méthode simple, permettant d'obtenir quantitativement des difluorodioxophosphates très purs, consiste à faire réagir l'oxyde de difluorure de phosphoryle sur des composés de structure $\text{A}^{-\delta}\text{B}^{+\delta}$ suivant la réaction

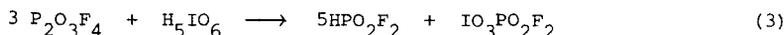
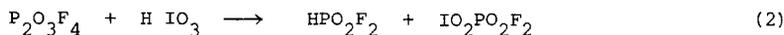


Nous avons ainsi isolé pour la première fois les sels de nitryle et de nitrosyle [1]. Les propriétés très nitrantes de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, que nous avons attribuées à une très forte ionicité du sel, due à la présence de deux ligands fluor dans l'anion PO_2F_2^- , ce qui l'apparente aux anions totalement fluorés, nous ont amené à envisager l'existence de difluorodioxophosphates à cation oxygéné très acide et à haut degré d'oxydation. Nous nous sommes proposés d'isoler ainsi les sels d'iodyle et de periodyle pour les raisons suivantes: d'une part, il ne semble pas que des sels de

periodyle autres que IO_3^- aient été déjà signalés, d'autre part les données bibliographiques [2] [3] font apparaître un comportement spectroscopique de l'ion IO_2^+ différent, suivant qu'il est associé, soit à un anion oxygéné ou monofluorooxygéné, soit à l'anion fluor ou à un anion totalement fluoré.

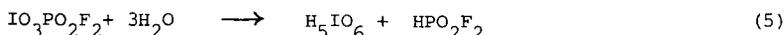
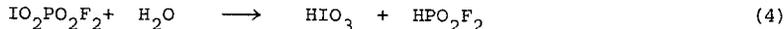
PREPARATION ET ANALYSE

Les réactions directes à température ambiante entre les acides iodique et périodique avec l'oxyde de difluorure de phosphoryle donnent quantitativement.



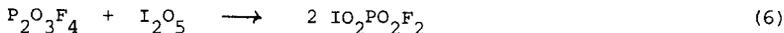
L'acide difluorodioxophosphorique formé lors de ces réactions est éliminé ensuite par évaporation sous vide à 60°C. Il est facilement identifiable par spectrométrie infra-rouge.

Les sels d'iodyle et de periodyle sont des solides jaunâtres hygroscopiques, stables à l'abri de l'humidité. L'action de l'eau régénère les acides iodique et périodique, cristallisables suivant



ce qui montre que, dans les réactions 2 et 3, l'iode garde son degré d'oxydation.

Par analogie avec la synthèse directe du difluorodioxophosphate de nitryle [1] nous avons essayé de réaliser la réaction



Mais **quelles** que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais enregistré de début de réaction.

Les acides iodique et périodique sont des produits commerciaux (MERCK) et l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ a été préparé suivant la méthode utilisée en [1]. Les analyses ont été réalisées, après hydrolyse (4) (5), de la manière suivante :

- l'ion PO_2F_2 selon la méthode précédemment décrite [1].
- les ions IO_2^+ et IO_3^+ sous la forme d'acide iodique et périodique par oxydoréduction, l'élément iode étant dosé par potentiométrie sous forme d'iodure après réduction à l'aide de sulfites.

$\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ trouvé P, 11,32; F, 15,05; I, 49,61%-degré d'oxydation de I, 5,15.
calculé P, 11,92; F, 14,6; I, 49,01%-degré d'oxydation de I, 5.

$\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ trouvé P, 10,89; F, 13,07; I, 44,83%-degré d'oxydation de I, 7,14.
calculé P, 11,23; F, 13,76; I, 46,01%-degré d'oxydation de I, 7.

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les figures 1 et 2 représentent les spectres Raman des deux sels, réalisés sur un spectromètre CODERG T 800 excité par un Laser ARGON (524,5 nm). Le tableau 1 donne l'ensemble de ces raies avec une proposition d'attribution.

On remarque, que dans le spectre de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, contrairement à celui de $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$, il n'apparaît aucune raie dans la zone 400-600 cm^{-1} . Or, c'est dans cet intervalle de fréquences que l'on trouve celles attribuées aux élongations symétriques des ponts I-O-I. Tableau 2. C'est ce qui a permis à Aubke et al. [2] et Siebert et al. [3] de proposer une structure polymérisée pour l'entité IO_2^+ dans le sulfate, le disulfate et le fluorosulfate d'iodyle, contrairement à IO_2F et IO_2ASF_6 . On note de même que les valeurs des fréquences d'élongation symétrique de ces derniers composés sont proches de celles de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et que leurs valeurs sont plus basses. Ceci les rapproche des valeurs données pour l'ion iodate et le complexe $\text{CrO}_3\text{IO}_3^-$. Tableau 3. Il en est de même pour la fréquence de déformation δ O-I-O. Ces résultats nous engagent à concevoir le difluorodioxophosphate d'iodyle (tout comme le fluorure et l'hexafluoroarséniate) comme un composé dans lequel l'ion IO_2^+ garde la symétrie originelle de l'ion iodate. C'est le cas du chromate mixte d'iodyle et de potassium KCrO_3IO_3 [5].

Les raies à 1163 et 918 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations symétriques P-O et P-F. En les comparant aux fréquences des difluorodioxophosphates alcalins [6], on remarque que ces fréquences ont des valeurs très élevées que l'on peut expliquer [7] par une augmentation du taux des liaisons (p \rightarrow d) π du tétraèdre PO_2F_2 sous l'influence d'un cation très polarisant. Nous avons également mis en évidence ce phénomène dans les fluorosulfates $\text{FSO}_3^- \text{M}^+$, en montrant que, tout comme pour $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, cet effet se porte préférentiellement sur le ligand fluor ce qui entraîne un glissement important de la fréquence $\nu\text{S-F}$ vers des valeurs plus hautes [8].

Pour le sel de périodyle, la présence de raies dans la zone 400-600 cm^{-1} indique l'existence d'un cation polymérisé contenant des ponts I-O-I.

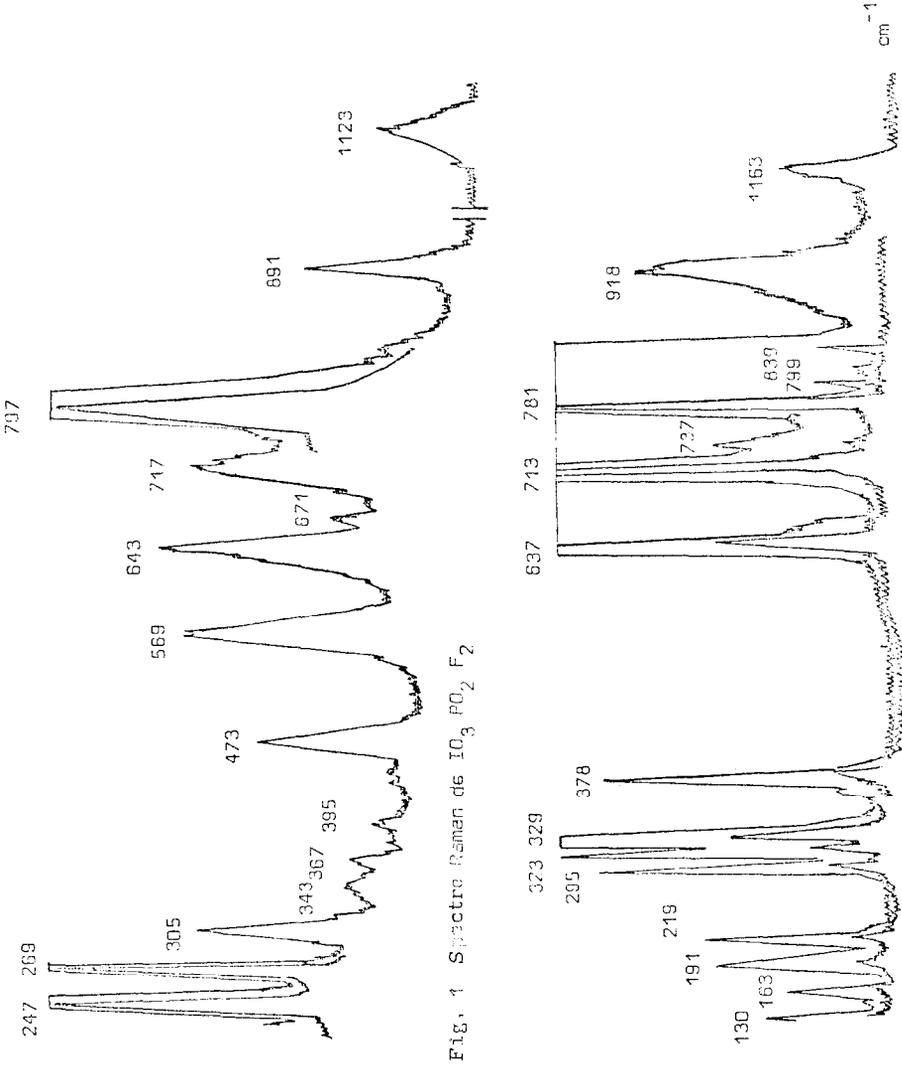


Fig. 1 Spectre Raman de IO₃PO₃F₂

Fig. 2 Spectre Raman de IO₂PO₂F₂

Tableau 1

Spectres Raman

$IO_2PO_2F_2$	$IO_3PO_2F_2$	Attribution
1163 F	1123 F	ν P-O sym
918 TF	891 F	ν P-F sym
839 F	797 TF	ν IO_2 assym
799 F		
781 TF	717 F	
737 F	671 m	ν IO sym mode
713 TF		
637 TF	643 F	
	569 F	ν I-O-I mode
	473 F	
378 TF	395 f	
329 TF	367 f	
323 TF	343 f	δ IO_2 mode
295 TF	305 F	
	269 TF	
	247 TF	
219 F		
191 F	217 f	
163 m		
130 m		

Tableau 2

$(IO_2)_2SO_4$	$(IO_2)_2S_2O_7$			IO_2SO_3F	IO_2F	IO_2AsF_6
	[3]	[2]	[2]			
ν as IO	867 TF	896 TF	900 m	866 f	774 f	
ν s IO	850 TF	866 TF	878 F	807 F	718 F	
	525 m	531 F	865 TF	705 TF		
ν I-O-I	475 m	512 m	520 TF	n.o.	n.o.	
	291 f	297 TF				
	272 TF	282 f	310 F	364 f	376 m	
	243 f	258 m	288 m	328 F		
		249 f				

Tableau 3

$IO_2PO_2F_2$	IO_2F	IO_3	IO_3CrO_3K
	[2]	[15]	[4]
ν I-O	713	705	754
			740
δ IO_2	378	328	373
			348

Fréquences exprimées en cm^{-1} .

f = faible, m = moyen, F = fort, TF = Très Fort,

n.o. = non observé.

Nous remarquons également que les fréquences attribuables aux vibrations I-O sont basses. Les vibrations d'élongation symétrique des liaisons P-O et P-F sont attribuées sans ambiguïté à 1123 et 891 cm^{-1} , valeurs identiques à celles proposées par D.D. Desmarceaux et al. [9] pour l'ion PO_2F_2^- dans le difluorodioxophosphate de xénon. Comparativement aux difluorophosphates alcalins [6] la fréquence ν_{PO} est très basse alors que ν_{PF} est élevée. Nous pouvons expliquer ceci en admettant un taux de covalence non négligeable entre IO_3^+ et PO_2F_2^- par l'intermédiaire des oxygènes, le phénomène de rétrodonation se porte alors essentiellement sur les liaisons P-F. Nous avons montré un effet similaire dans les fluorosulfates [8] [10]; une covalence partielle par les oxygènes entraîne une contraction de la liaison S-F.

Nous pouvons, à partir de ces données, concevoir une structure. Pour le fluorure de periodyle, R.C. Paul [11] propose un enchaînement linéaire d'octaèdres issus de l'ion IO_6^{5-} dans lequel une rangée d'oxygènes axiaux est remplacée par des fluors. Comme les fréquences des raies attribuables à l'entité polymérisée IO_3^+ sont proches de celles de l'ion IO_6^{5-} et IO_5^{3-} [12], il est concevable que sa structure soit à base octaédrique. A. Ferrari et al. [13] ont montré que l'ion IO_5^{3-} est en réalité un déca-oxodiodate VII formé par deux octaèdres condensés suivant une arête. Il peut être le modèle nous permettant de nous rapprocher de la structure proposée pour IO_2F par R.C. Paul. La figure 3 représente notre proposition

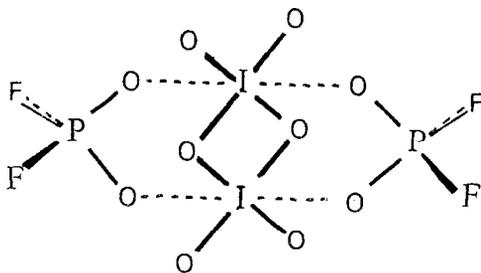


Fig. 3

En effet une seule fréquence d'élongation symétrique de la liaison P-O apparaît dans le spectre Raman ce qui implique que les deux oxygènes sont engagés dans la liaison partiellement covalente $\text{PO}_2\text{F}_2^- \dots \text{IO}_3^+$. Leur position de part et d'autre de l'entité plane $\text{I}_2\text{O}_6^{2-}$ permet de résoudre ce point. Bien entendu, seule une étude radiocristallographique permettrait de mieux préciser ces structures sans ambiguïté.

CONCLUSION

Ainsi que nous l'avons montré dans l'étude du difluorodioxophosphate de nityle, l'ion PO_2F_2^- tend à donner des sels à forte ionicité. Cette propriété est explicable. La présence de fluor dans les structures oxyfluorés tétraédriques tend à les contracter par augmentation du taux de rétrodonation des quatre liaisons, avec un effet maximal sur les ligands oxygénés [1] [8] [10] [14] .

La densité électronique disponible sur les oxygènes dans le cas de PO_2F_2^- qui contient deux ligands fluor devient suffisamment faible pour que le taux de covalence entre anion et cation soit petit, ce qui permet d'isoler des sels à cation très acide ayant un haut degré d'oxydation tel que IO_3^+ . Dans le cas de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, nous pensons que la forme monomère peut être donc isolée sans qu'apparaisse un composé de structure $\text{IO}_3^{-\delta}\text{POF}_2^{+\delta}$ comparable à la structure de $\text{IO}_3\text{CrO}_3\text{K}$ [5] . Il est sans doute possible d'obtenir des sels de l'acide difluorodioxophosphorique dont les cations n'ont été, soit jamais isolés, soit isolés, associés uniquement à des anions totalement fluorés tels que BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- etc, anions ayant également une très faible tendance à donner des liaisons anion-cation partiellement covalentes.

REMERCIEMENTS

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Addou et P. Vast, J. Fluor. Chem. 14 (1979) 163.
- 2 H.A. Carter et F. Aubke, Inorg. Chem. 10 (1971) 2296.
- 3 H. Siebert et U. Woerner, Z. Anorg. Allg. Chemie, 429 (1977) 39.
- 4 A. Kebir, Thèse 3ème cycle, ORAN (Algérie) 1975.
- 5 P. Lofgren, Acta. Chem. Scand., 15 (1967) 2781.
- 6 R.C. Thompson et W. Reed, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, (1969) 581.
- 7 A. Addou et P. Vast, Communication au Gréco Phosphore, Strasbourg 25.26.27 Septembre 1978.
- 8 P. Vast et M. Deporcq-Stratmains, Revue Chimie Minérale, 14 (1977) 20.
- 9 M. Eisenberg et D.D. Desmarteaux, Inorg. Chem., 11 8 (1972) 1901.
- 10 A. Semmoud et P. Vast, Revue Chimie Minérale, 16 (1979) 80.

- 11 R.C. Paul, K.K. Paul et K.C. Malhotra, *Ind. J. Chem.*, 8 (1970) 1030.
- 12 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 303 (1960) 162.
- 13 A. Ferrari, A. Braibanti et A. Tiripicchio, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 629.
- 14 E. Payen, A. Addou, J. Durand, L. Cot et P. Vast, *J. Fluor. Chem.* 15 (1980) 49.
- 15 K. Nakamoto, *Willey Interscience* (1970) 94.