

Received: July 17, 1979

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU ROLE DES LIAISONS P-F ET P-O PONTES DANS LES
COMPOSES OXYFLUORES DU PHOSPHORE V.

CAS DE $P_2O_3F_4$ ET DE $K_2P_2O_5F_2$.

E. PAYEN^{*}, A. ADDOU[†], J. DURAND^x, L. COT^x et P. VAST[†].

^{*}Laboratoire de Spectrochimie IR et Raman (CNRS) - Université des Sciences et Techniques de Lille - Bât C5 - 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX (France).

[†]UER de Chimie - Bât C8 - Université des Sciences et Techniques de Lille 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX (France).

^xLaboratoire de Chimie des Matériaux - E.N.S.C.M. 8 Rue de l'Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER CEDEX (France).

SUMMARY

The compounds $P_2O_3F_4$ and $K_2P_2O_5F_2$ have been studied by vibrational spectroscopy. From the shifts of the symmetric vibration of the terminal P-O bonds it appears that the molecular structure contracts as the number of P-O (bridged) and/or P-F bonds increases. The changes occur at the expense of P-O terminal bonds. In these tetrahedral phosphorus (V) compounds the P-O (bridged) and P-F bonding have a similar role, and the same phenomenon occurs in sulfur VI oxide fluoride compounds.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude générale sur le rôle du coordinaat fluor dans les variations structurales et réactionnelles de composés tétraédriques oxyfluorés du phosphore V, nous avons montré que l'édifice tétraédrique se contracte d'autant plus que le nombre de fluor est élevé, cet effet se portant essentiellement sur les liaisons P-O [1]. Nous avons

montré un résultat similaire pour les mêmes dérivés du soufre VI, phénomène pouvant être suivi par spectrométrie moléculaire, de manière indépendante de la phase dans laquelle se trouve le composé étudié [2] [3].

La détermination radiocristallographique de la structure de $K_2P_2O_5F_2$ amène aux conclusions suivantes [4]: la condensation de deux tétraédres oxyfluorés du phosphore a le même effet sur la densité électronique des éléments P, O et F que le remplacement d'un atome d'oxygène du tétraédre originel PO_4^{3-} par un fluor, ce qui tend à augmenter de manière semblable la multiplicité des liaisons P-O non pontés. Nous nous sommes donc proposés d'étudier par spectrométrie moléculaire cette analogie entre fluor et oxygène ponté sur la géométrie d'édifices oxo et oxyfluorés issus de l'ion PO_4^{3-} .

Nous avons repris dans un premier temps l'étude des composés mixtes $P_2O_5F_2^{2-}$ et $P_2O_3F_4$ pour lesquels il existe soit des données incomplètes, soit des résultats provenant d'un travail sur un composé non pur.

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE COMPOSES OXOFLUORES A OXYGENE PONTE

a) $P_2O_3F_4$

Cette molécule a fait l'objet de deux travaux. L'un de Robinson [5] traite de la diffusion Raman, l'autre de Charlton et al [6] de la spectrométrie infrarouge, à l'état liquide. L'extrême réactivité de cet anhydride lui confère une très grande sensibilité à l'humidité atmosphérique qui, par hydrolyse, le transforme en acide difluorophosphorique. De ce fait nous avons remarqué dans la plupart de nos spectres d'absorption infrarouge de $P_2O_3F_4$ des bandes attribuables à l'acide HPO_2F_2 [7]. C'est pourquoi nous avons préféré une étude par spectrométrie Raman, qui, à partir d'un appareillage entièrement scellé, nous permet d'obtenir le spectre d'un échantillon à l'abri total d'humidité.

Le spectre Raman montre alors une absence totale de raie entre 1000 et 1350 cm^{-1} , alors que Robinson [5] en signale plusieurs. Nous avons également noté l'absence de la raie intense qu'il signale à 890 cm^{-1} . Comme ces bandes se retrouvent dans le spectre de l'acide difluorophosphorique, il apparaît que les résultats de Robinson concernent des échantillons de $P_2O_3F_4$ contenant de l'acide difluorophosphorique.

Pour attribuer les vingt et une vibrations fondamentales, nous avons mesuré le taux de polarisation des raies du spectre Raman de la phase liquide et enregistré un spectre à basse température, à l'état solide, afin d'observer les éclatements des raies. En l'absence de données radiocristallographiques, nous pouvons admettre une symétrie C_{2v} , C_s voire C_1 pour l'édifice $P_2O_3F_4$, c'est pourquoi, nous avons attribuer nos spectres suivant les différents groupements fonctionnels. Tableau I.

P-O libre

Nous pouvons attribuer la vibration à 1388 cm^{-1} à la vibration d'élongation symétrique $\nu(P-O)$. La décomposition en modes normaux de vibrations [5] nous conduit à envisager l'existence de deux modes d'élongation de cette liaison, l'une en phase, l'autre en opposition de phase. Nous retrouvons, en effet, à basse température à l'état solide deux raies à 1362 et 1385 cm^{-1} , la première de faible intensité. Ces fréquences se retrouvent avec inversion d'intensité dans le spectre IR. C'est pourquoi nous attribuons la raie à 1385 cm^{-1} à la vibration en phase. Un tel dédoublement en phase solide ne peut être attribué à un effet de couplage puisqu'il n'est pas observé pour les autres bandes. Le mode de vibration wagging hors plan est attribué aux raies dépolarisées à 272 et 295 cm^{-1} , et les raies à 203 et 285 aux modes wagging dans le plan.

PF₂

Ce groupement est responsable de quatre vibrations, deux élongations symétriques et deux assymétriques (en phase ou en opposition de phase). La raie intense en Raman à 955 cm^{-1} , polarisée, est attribuable à la vibration d'élongation symétrique P-F; la raie à 994 cm^{-1} dépolarisée étant attribuable au mode d'élongation assymétrique. La bande observable en IR à 890 cm^{-1} pourrait être attribuable à l'autre mode symétrique d'élongation P-F bien que nous pensions devoir l'attribuer à des traces d'acide HPO_2F_2 .

La déformation de cisaillement de ce groupement (scissoring) a été attribuée, par comparaison aux valeurs obtenues pour l'acide HPO_2F_2 [7] à $541-515\text{ cm}^{-1}$.

Tableau I $P_2O_3F_4$

ROBINSON (RAMAN)	CHARLTON et CAVELL (IR)	NOS TRAVAUX				ATTRIBUTION
		IR		RAMAN		
		298K	100K	298K	100K	
				90	93	δPOP
					128	
160					144	
205				203		} P-O wagging
273				272 dP		
				285 P	286	
295				295 dP		
340						} PF ₂ déformation
352			353(ep)	368 dP	367	
362					376	
395					391	
440	431(P)	435(ep)	440	400 P		} PF ₂ déformation
				443 dP	439	
			450(ep)			
480	489(F)	480	480		474	
		500	490		492	} PF ₂ Scissoring
518	520(ep)	515		515 P	519	
		540	530	541 P	534	
700			715	725 P	715	
721	734	735		733 P		v _s POP
855	822		880			} v _s P-F
890	899(F)	895	895			
			915			
951	957	950(ep)	955(ep)	955 P	953	
987	993	990	980	994 dP	978	} v _{as} P-F
					992	
1083	1075	1075	1070			} vP-O
1170		1145(f)	1110			
	1185		1170			
			1200			
1270			1235			
	1330		1325			
1370			1365		1362	
1390	1405	1390		1388 P	1385	
	1570					

f: faible; F:Forte; ep: épaulement; P:Polarisée; dP: dépolarisée.

La raie à 400 cm^{-1} polarisée peut être attribuée à PF_2 wagging, et les modes twisting en phase et opposition de phase respectivement à 368 et 443 cm^{-1} .

Pont P-O-P

Les valeurs attribuables aux vibrations de ce pont ont déjà été publiés [8]. Nous les reprenons dans le tableau I.

b) $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2$

Nous nous sommes appuyés pour cette étude sur les résultats radiocristallographique [4] montrant, que l'entité $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ a une symétrie C_{2v} à l'état solide. Une étude par diffusion Raman sur une solution aqueuse, nous a permis d'obtenir des taux de polarisation, mais sans que l'on puisse préjuger que la symétrie C_{2v} soit gardée. Ici également, nous avons 21 vibrations fondamentales; leurs attributions données au tableau II ont été faites par analogie avec l'étude précédente, aux groupements PO et PF_2 correspondant des groupements PF et PO_2 .

Tableau II.

DISCUSSION

L'examen des deux tableaux de fréquences précédents met en évidence des glissements de fréquences pour les vibrations d'élongation symétriques. En particulier la vibration $\nu(\text{P-O})$ glisse de 1388 à 1265 cm^{-1} lorsque l'on passe de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ à $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ alors qu'elle est à 938 cm^{-1} pour l'ion PO_4^{3-} [10]. Précédemment, nous avons montré pour des composés oxyfluorés du soufre [2] [3] que la variation des fréquences de vibration d'élongation symétrique rend compte, avec une bonne approximation des variations des distances interatomiques, et ceci, quelle que soit la nature de la phase étudiée, nous nous sommes proposés d'utiliser la même démarche pour la liaison P-O libre.

A partir d'une compilation de données spectroscopiques et structurales nous avons établi, par la méthode des moindres carrés, une fonction puissance reliant ces deux paramètres. Tableau III.

Tableau II $K_2P_2O_5F_2$

IR (poudre)		RAMAN (poudre)	RAMAN (solution aqueuse)	ATTRIBUTION
(Ref 9)	nos mesures	298 R		
		115		δ POP
		155		
		285	240	P-F déformation
		297	270	
		387		
	400(ep)			
	470	455	425	} PO_2 déformation
	495	485	467	
		529(ep)		
	538	539		} PO_2 Scissoring
	565(ep)	559		
738	740	737	736 P	ν_s P-O-P
838	838	814		} ν P-F
885	870	848	871(B) P	
1005	1012	995(f)		ν_{as} P-O-P
1042	1040(ep)			
1153	1120	1111	1103	} ν_s P-O
	1160	1155(F)	1139 P	
		1171		
1323	1250			ν_{as} P-O
	1295	1289	1265 dP	

f: faible, F: Forte; ep: épaulement; B: Large; P: Polarisée; dP: dépolarisée.

A partir de ce calcul nous pouvons proposer la longueur de la liaison P-O libre à 1,44 Å pour la molécule $P_2O_3F_4$, valeur beaucoup plus faible que dans l'édifice $P_2O_5F_2^{2-}$ où elle vaut 1,466 Å.

Tableau III

$\nu(\text{P-O})$ cm^{-1}	(Ref)	d P-O \AA	(Ref)	Composé
1415	[10]	1,436	[1]	POF_3
1417	[12]	1,40	[11]	P_4O_{10}
1138 (*)		1,466	[4]	$\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2$
1000	[13]	1,50	[13]	PO_3F^{2-}
1140	[14]	1,464	[1]	PO_2F_2^-
938	[10]	1,533	[1]	PO_4^{3-}
1158	[15]	1,48	[11]	$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$
1020	[16]	1,51	[11]	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

(*) nos mesures

$$d = 5,29 \nu^{-0,18}$$

$$\nu = 7988 d^{-5,02}$$

$$r^2 = 0,91$$

Nous pouvons rapprocher ces longueurs de celles de POF_3 (1,436 \AA) et PO_2F_2^- (1,464 \AA). Nous voyons l'analogie déjà signalée précédemment entre un atome de fluor et un oxygène ponté quant à leur influence sur des liaisons P-O libres. Le tableau IV la généralise, le premier nombre au dessous de chaque formule donne la fréquence exprimée en cm^{-1} de la vibration d'élongation symétrique de P-O libre, le deuxième de P-F. Pour un même nombre de substitution d'oxygènes de l'édifice PO_4^{3-} par un fluor ou un oxygène ponté, les fréquences correspondant à la vibration $\nu(\text{P-O libre})$ ont des valeurs très proches, l'incertitude calculée à partir des données du tableau III ne correspondant qu'à 0,005 \AA par rapport à la valeur moyenne. En supposant une loi similaire à celle de $\nu(\text{P-O})$ pour la vibration $\nu(\text{P-F})$, loi difficile à établir de manière rigoureuse par manque de données, nous voyons l'analogie entre $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ et PO_2F_2^- , cette similitude étant moins marquée pour $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ et POF_3 . Il est ainsi possible de prévoir la fréquence $\nu(\text{PO})$ pour la molécule $\text{P}_3\text{O}_6\text{F}_3$, trimère cyclique.

Tableau IV

PO_4^{3-} 940			
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 1020		PO_3F^{2-} 1010 740	
$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 1158	$\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ 1140 847		PO_2F_2^- 1180 840
P_4O_{10} 1417	$\text{P}_3\text{O}_6\text{F}_3$? ?	$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 1388 955	POF_3 1415 873

Le tableau V, écrit avec les mêmes conventions, montre que cette nomenclature se retrouve pour les dérivés oxygénés et oxyfluorés du soufre VI

Tableau V

SO_4^2 983 [Réf 10]		
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 1091 [Réf 17]		FSO_3^- 1082 [Réf 10] 768
S_3O_9 1270 [Réf 18]	$\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1265 [Réf 19] 875	SO_2F_2 1269 [Réf 10] 848

Il est possible d'expliquer à partir de la théorie de Cruickshank [20] ces variations de fréquences dues à une augmentation de la multiplicité de la liaison des P-O libres en fonction du nombre croissant à la fois de ligand fluor et de pont oxygéné. Si l'on admet une contribution constante des orbitales d pour l'ensemble des quatre liaisons phosphore (ou soufre) coordinats par des liaisons (P→d)†, la répartition se fera à la fois selon le nombre d'orbitales t_2 disponibles sur chacun de ces coordinats et suivant leur électronégativité ou leur position sur l'échelle néphélauxétique de Jørgensen [2] [3]. Le fluor se comporte alors comme

un oxygène ponté quant à son pouvoir de rétrodonation très faible; l'augmentation de la multiplicité des liaisons se fait donc essentiellement alors au profit de la liaison P-O libre.

DONNEES EXPERIMENTALES

L'oxyde de difluorophosphoryle $P_2O_3F_4$ a été obtenu par déshydratation [5] de l'acide HPO_2F_2 Alfa Product purifié selon [21].

Le sel de potassium $K_2P_2O_5F_2$ a été préparé par réaction thermique entre P_4O_{10} et KF suivant la réaction indiquée par Falius [22].



L'étude spectroscopique a été faite, en IR sur un spectromètre Perkin Elmer 457, les cellules étant garnies de fenêtres en chlorure d'argent - le travail à basse température a nécessité un cryostat Beckman - et, en diffusion Raman, sur un spectrophotomètre T 800 Coderg pouvant également être équipé d'un cryostat.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Serafini, J.F. Labarre, W. Granier, L. Cot, J. Chim. Phys., 73 (1976) 13.
- 2 P. Vast, M. Deporcq Stratmains, Revue Chimie Minérale, 14 (1977) 20.
- 3 A. Semmoud, P. Vast, Revue Chimie Minérale, 16 (1979) 79.
- 4 J. Durand, H. Falius, J.L. Caligne, L. Cot, J. Solid. State. Chem., 24 (1978) 345.
- 5 E.A. Robinson, Canad. J. Chem., 40 (1962) 1725.
- 6 T.L. Charlton, R.G. Cavell, Inorg. Chem., 9 (1970) 379.
- 7 E. Payen, M. Migeon, Canad. J. Spectro., 20 (1975) 150.
- 8 E. Payen, J. Ogil, M. Migeon, C.R. Acad. Sci. Paris, 281C (1975) 499.
- 9 C. Stölzer, A. Simon, Z. Anorg. all. Chem., 339 (1965) 30
et Z. Anorg. all. Chem., 339 (1965) 38.
- 10 K. Nakamoto, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds Wiley Interscience 1970.
- 11 A.F. Wells, Structural inorganic chemistry Clarendon Press Oxford 1975.
- 12 H. Gerding, H.C.J. de Decker, Rec. Trav. Chem. Pays Bas, 61 (1945) 192.
- 13 J. Durand, L. Beys, P. Hillaire, S. Aleonard, L. Cot, Spect. Chem. Acta, 34A (1978) 123.

- 14 R.C. Thompson, W. Reed, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5 (1969) 581.
- 15 E. Steger, *Z. Anorg. all. Chem.*, 296 (1958) 305.
- 16 E. Steger, G. Leukroth, *Z. Anorg. all. Chem.*, 303 (1960) 169.
- 17 M. Deporcq Stratmains, P. Vast, *J. Chem. Phys.*, 67 (1970) 1000.
- 18 B. Vandorpe, M. Migeon, *Revue Chimie Minérale*, 2 (1965) 303.
- 19 P. Bernard, P. Vast, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270C (1970) 1291.
- 20 D.W. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5486.
- 21 J. Pebler, K. Dehnike, *Z. Naturforsch*, 26b (1971) 747.
- 22 H. Falius, *Ang. Chem.*, 15 (1968) 616.