

## Short Communication

---

### Une analyse critique de la structure de l'ion $SF_3^+$

C. LEIBOVICI

*Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Traitement de l'Information, Service Mathématiques Appliquées, Avenue Jules Ferry, 64000-Pau (France)*

(Reçu le 31 mai 1973)

#### Résumé

Le formalisme semi-empirique de la méthode CNDO est appliqué à l'analyse de la géométrie de l'ion  $SF_3^+$ . Le calcul prédit la structure  $C_{3v}$  de ce système et la comparaison des longueurs de liaison calculées pour  $SF_3^+$  d'une part et  $SF_6$  ou  $S_2F_{10}$  d'autre part confirme l'existence de liaisons S-F très courtes (1,50 Å). De même, on retrouve le fait expérimental que le passage de  $SF_2$  à  $SF_3^+$  s'accompagne d'une légère fermeture de l'angle de valence et un raccourcissement des liaisons. Enfin, on compare les structures électroniques calculées pour  $SF_2$  et  $SF_3^+$ .

#### Summary

The semi-empirical CNDO method has been applied to an analysis of the geometry of the trifluorosulfuryl ion  $SF_3^+$ . The calculations predict a  $C_{3v}$  structure and comparison of the S-F bond lengths computed for  $SF_3^+$  and  $SF_6$  or  $S_2F_{10}$  confirm that, in this ion, the S-F bonds are extremely short (1.50 Å). These calculations also reveal that, in agreement with experiment, the bond angles and bond lengths decrease in going from  $SF_2$  to  $SF_3^+$ . Finally the electronic structures computed for  $SF_2$  and  $SF_3^+$  have been compared.

Récemment ont paru dans la littérature<sup>1</sup> les résultats d'une étude, par diffraction des rayons X, de la structure du complexe  $SF_3^+BF_4^-$ .

Pour ce système, l'analyse des résultats tri-dimensionnels montre que le groupement  $BF_4^-$  est sensiblement tétraédrique et que le système  $SF_3^+$  est pyramidal, de symétrie  $C_{3v}$ , avec, en moyenne  $d(S-F) = 1,496$  Å et  $\widehat{F-S-F} = 97,5^\circ$ .

Comme le soulignent les auteurs de ce travail<sup>1</sup>, la longueur des liaisons S-F dans  $SF_3^+$  est exceptionnellement courte, surtout si on la compare à celle des liaisons S-F dans  $SF_4$  ( $d(S-F)_{ax} = 1,646$  Å;  $d(S-F)_{eq} = 1,545$  Å<sup>2</sup>). Il faut toutefois noter que la structure de  $SF_4$ , à laquelle se réfèrent Bartlett *et al.*<sup>1</sup>, a été

obtenue par spectroscopie des microondes<sup>2</sup> et l'on peut à la limite se demander dans quelle mesure ce raccourcissement ne pourrait pas être dû à un effet du champ cristallin, d'autant que, dans le cristal, les divers groupes  $SF_3^+$  ou  $BF_4^-$  sont assez proches les uns des autres<sup>1</sup>.

Nous avons déjà pu montrer que l'application du formalisme semi-empirique de la méthode CNDO, telle que l'ont proposée Pople *et al.*<sup>3</sup> permet de confirmer l'existence de la seule structure tétraédrique pour l'ion  $BF_4^-$ ; par ailleurs, un récent travail<sup>5</sup> a montré qu'une telle méthode permet d'analyser de façon très satisfaisante la conformation et la structure électronique de composés perfluorés du soufre.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre, d'un point de vue purement quantique, le problème de la structure de l'ion  $SF_3^+$ . Pour ce faire, on a utilisé la méthode CNDO<sup>3</sup> dans le cadre de ses paramétrisations originales, et, dans un premier temps, minimisé complètement l'énergie totale calculée pour cet ion par rapport aux sept variables géométriques qui en définissent la structure (trois longueurs de liaison, trois angles de valence, un angle dièdre) sans donc imposer la moindre contrainte, de quelque nature que ce soit, au système étudié. Dans de telles conditions, on trouve que l'énergie est extrémale pour une structure pyramidale de symétrie  $C_{3v}$  dans laquelle  $d(S-F) = 1,5736 \text{ \AA}$  et  $F-\widehat{S}-F = 104,38^\circ$ .

Dans les cas de  $SF_6$  et  $S_2F_{10}$  précédemment étudiés<sup>5</sup>, nous avons constaté que la méthode CNDO originale surestime la longueur des liaisons S-F; des calculs d'optimisation, effectués pour ces deux molécules, conduisent à des liaisons S-F égales à 1,625 Å; on peut d'ailleurs noter que cette dernière valeur est identique à celle que l'on obtient par application de la formule de Shomaker et Stevenson<sup>6</sup>;

$$R_{AB} = R_A + R_B - 0,09|X_A - X_B|$$

qui, dans le cas d'une liaison S-F, donne

$$R_{SF} = 0,72 + 1,04 - 0,09|2,5 - 4,0| = 1,625 \text{ \AA}$$

Or, il est maintenant bien connu<sup>3</sup> que si dans quelques cas précis la méthode CNDO fournit des longueurs de liaisons assez éloignées des valeurs expérimentales, elle reproduit toujours, de façon quasi-quantitative, la variation de ces longueurs. Les calculs effectués prédisent que, lors du passage de  $SF_6$  ou  $S_2F_{10}$  à l'ion  $SF_3^+$ , les liaisons S-F sont raccourcies de 0,05 Å; expérimentalement, tant dans  $SF_6$  que dans  $S_2F_{10}$ , les liaisons S-F sont égales à  $1,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Autrement dit, si l'on accorde quelque crédit à la valeur  $\Delta d(S-F) = 0,05 \text{ \AA}$  prédite par les calculs CNDO, on aurait dans  $SF_3^+$  des liaisons S-F de longueur égale à  $1,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , valeur que l'on peut considérer comme étant en parfait accord avec l'expérience<sup>1</sup>.

Autrement dit, un examen critique des résultats fournis par de simples calculs CNDO permet de confirmer un résultat expérimental qui, de prime abord, pouvait paraître surprenant.

Pour la géométrie optimale de  $\text{SF}_3^+$ , le calcul des densités électroniques fournit les configurations de valence suivante

$$\begin{array}{ll} S: (3s)^{1,79}, (3p)^{1,95}, (3d)^{1,14}; & P(S) = 4,877 \\ F: (2s)^{1,87}, (2p)^{5,17}; & P(F) = 7,041 \end{array}$$

On trouve donc des atomes de fluor très peu chargés ( $\Delta Q(F) = -0,04e$ ) ainsi que le supposaient d'ailleurs Bartlett *et al.*<sup>1</sup>.

Enfin, pour les liaisons S-F, l'indice de Wiberg est trouvé égal à 1,41 alors que dans  $\text{SF}_6$  la valeur de cette population de liaison n'est que de 1,08; outre l'effet associé au raccourcissement de la liaison chimique, on retrouve le rôle prépondérant que joue, sur ce terme de population, la séparation des charges atomiques, rôle mis en évidence dans un travail antérieur<sup>5</sup>.

Forts de ces premiers résultats qui semblent ouvrir une nouvelle voie d'application de la méthode CNDO à une analyse critique de résultats expérimentaux, nous avons cherché à déterminer théoriquement les implications, tant géométriques qu'électroniques, du passage de  $\text{SF}_2$  à l'ion  $\text{SF}_3^+$ .

Pour  $\text{SF}_2$ , l'énergie totale a été totalement minimisée par rapport aux trois paramètres géométriques (deux longueurs de liaison, un angle de valence) et l'énergie extrémale est ainsi obtenue pour une structure de symétrie  $C_{2v}$  dans laquelle  $d(\text{S-F}) = 1,5943 \text{ \AA}$  et  $\widehat{\text{F-S-F}} = 106,64^\circ$ . On trouve donc dans  $\text{SF}_2$  un angle de valence similaire à celui évalué précédemment pour l'ion  $\text{SF}_3^+$  et une liaison S-F plus longue, de quelques  $0,02 \text{ \AA}$ , que dans ce dernier composé.

Expérimentalement<sup>7</sup>, l'analyse des spectres microondes de  $\text{SF}_2$  conduit effectivement à une structure de symétrie  $C_{2v}$ , à un angle de valence de  $98,27^\circ$  et des liaisons S-F de longueur égale à  $1,589 \text{ \AA}$ .

Sans vouloir y attacher une importance excessive, on peut remarquer que le calcul traduit bien la légère fermeture des angles F-S-F observée lors du passage de  $\text{SF}_2$  à  $\text{SF}_3^+$ ; par contre, si le raccourcissement des liaisons S-F est correctement reproduit, l'accord quantitatif paraît médiocre ( $\Delta d_{\text{exp}} = 0,09 \text{ \AA}$ ;  $\Delta d_{\text{calc}} = 0,02 \text{ \AA}$ ), encore que la différence des techniques expérimentales puisse sans doute expliquer une partie de cet écart.

Pour l'état fondamental de  $\text{SF}_2$ , les configurations électroniques de valence sont

$$\begin{array}{ll} S: (3s)^{1,81}, (3p)^{3,04}, (3d)^{0,70}; & P(S) = 5,630 \\ F: (2s)^{1,88}, (2p)^{5,31}; & P(F) = 7,185 \end{array}$$

Le moment dipolaire total est calculé égal à  $1,03 \text{ D}$  et l'indice de Wiberg associé aux liaisons S-F à  $1,26$ .

Autrement dit, le passage de  $\text{SF}_2$  à l'ion  $\text{SF}_3^+$  se traduit essentiellement par des transferts électroniques des orbitales  $2p(F)$  aux orbitales  $3d(S)$ , le défaut électronique se représentant principalement au niveau des orbitales  $3p$  du soufre.

On trouve également dans la diminution de la charge nette portée par les atomes de fluor l'origine de la légère fermeture des angles de valence lorsque l'on passe de  $\text{SF}_2$  ( $\theta = 106,64^\circ$ ;  $\Delta Q(\text{F}) = -0,185e$ ) à l'ion  $\text{SF}_3^+$  ( $\theta = 104,38^\circ$ ;  $\Delta Q(\text{F}) = -0,041e$ ).

Ces premiers résultats, ainsi obtenus dans le cadre de la méthode semi-empirique CNDO, serviront de base à une étude plus complète, sur la base de calculs non empiriques, de la structure électronique et de la conformation des composés fluorés du soufre dans ses divers états d'hybridation possibles.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. D. GIBLER, C. J. ADAMS, M. FISHER, A. ZALKIN ET N. BARTLETT, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 2326.
- 2 W. M. TOLLES ET W. D. GWINN, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 1119.
- 3 J. A. POPLE ET D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- 4 C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, **14** (1972) 459.
- 5 F. CRASNIER, J. F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Fluorine Chem.*, **3** (1973) 307.
- 6 V. SHOMAKER ET D. P. STEVENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 37.
- 7 D. R. JOHNSON ET F. X. POWELL, *Science*, **164** (1969) 950.