

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 littérature¹ 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 travail¹, 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; $d(S-F)_{eq} = 1,545$ Å²). Il faut toutefois noter que la structure de SF_4 , à laquelle se réfèrent Bartlett *et al.*¹, a été

obtenue par spectroscopie des microondes² 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 autres¹.

Nous avons déjà pu montrer que l'application du formalisme semi-empirique de la méthode CNDO, telle que l'ont proposée Pople *et al.*³ permet de confirmer l'existence de la seule structure tétraédrique pour l'ion BF_4^- ; par ailleurs, un récent travail⁵ 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 CNDO³ 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 étudiés⁵, 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 Stevenson⁶;

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

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 connu³ 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'expérience¹.

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 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.*¹.

Enfin, pour les liaisons S-F, l'indice de Wiberg est trouvé égal à 1,41 alors que dans 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 antérieur⁵.

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 SF_2 à l'ion SF_3^+ .

Pour 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 SF_2 un angle de valence similaire à celui évalué précédemment pour l'ion SF_3^+ et une liaison S-F plus longue, de quelques $0,02 \text{ \AA}$, que dans ce dernier composé.

Expérimentalement⁷, l'analyse des spectres microondes de 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 SF_2 à 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 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 SF_2 à l'ion 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 SF_2 ($\theta = 106,64^\circ$; $\Delta Q(\text{F}) = -0,185e$) à l'ion 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.