

Received: June 9, 1987; accepted: July 5, 1987

CAESIUM-TETRAFLUOR(TRIFLUORMETHYL)SULFAT(IV) [1]

Rolf MINKWITZ* und Arnulf WERNER

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50 (B. R. D.)

SUMMARY

The preparation of $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ is reported. The new salt is characterized by vibrational (IR, RA) and nuclear magnetic resonance (^{19}F , ^{13}C) spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung von $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ berichtet. Die Charakterisierung des neuen Salzes erfolgt mit schwingungs- (IR, RA) und magnetospektroskopischen (^{19}F , ^{13}C) Methoden.

EINLEITUNG

Die Lewis-amphotereren Eigenschaften von SF_4 sind durch eine Vielzahl von Reaktionen belegt [2 - 9]. Über die entsprechenden Eigenschaften seiner Perfluoralkylderivate $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ und CF_3SF_3 ist nur wenig bekannt. Letzteres bildet mit SbF_5 , AsF_5 , PF_5 und BF_3 stabile Verbindungen, die nach Kramar [10] wahrscheinlich Sulfoniumsalze sind. Diese Fakten und die Postulierung eines Caesium-tetrafluor(trifluormethyl)sulfats(IV), $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$, als reaktive Zwischenstufe bei der Synthese von $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ [11], veranlaßten uns zu dem Versuch dieses Salz zu isolieren.

Kürzlich wurde auch auf die Darstellung von $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{S}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ hingewiesen [12].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

NMR-Spektren

Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer gesättigten Lösung des Salzes in DMF zeigt bei 293 K zwei Singulets, +21,2 ppm und -67,2 ppm, die nach Abkühlen auf 230 K, wie aus Abb. 1 ersichtlich, in ein Quartett und ein Quintett aufspalten. Somit muß das Signal bei +21,2 ppm den vier direkt am S gebundenen äquivalenten F-Atomen und das Quintett der CF_3 -Gruppe zugeordnet werden. Die $^3\text{J}(\text{F}-\text{F})$ -Kopplung beträgt 20,4 Hz.

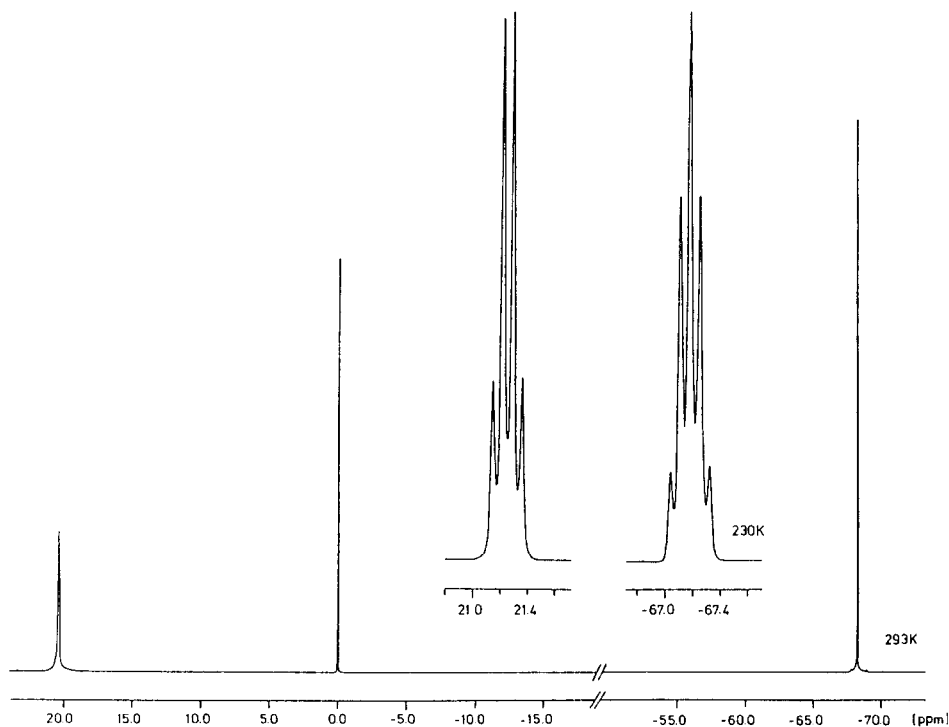


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ in DMF bei 293 K und 230 K gegen F11 (extern)

Bei 293 K wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 125,6 ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{C}-\text{F})$ von 319,6 Hz registriert. Die $^2\text{J}(\text{C}-\text{F})$ -Kopplung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Schwingungsspektren

Die CsF-katalysierte Chlorierung von CF_3SF_3 mit Cl_2 führt ausschließlich zu $\text{trans-CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ [11]. Für das CF_3SF_4^- -Anion ist eine analoge Anordnung der Liganden anzunehmen, d. h. die CF_3 -Gruppe ist trans-ständig zum freien Elektronenpaar am S angeordnet. Für die Punktgruppe des Anions ist die Höhe der Rotationsbarriere der CF_3 -Gruppe entscheidend. Bei freier Drehbarkeit liegt C_{4v} -Symmetrie vor und es werden 15 Normalschwingungen erwartet, während im anderen Fall wegen Symmetrierniedrigung nach C_s 21 innere Schwingungen registriert werden sollten.

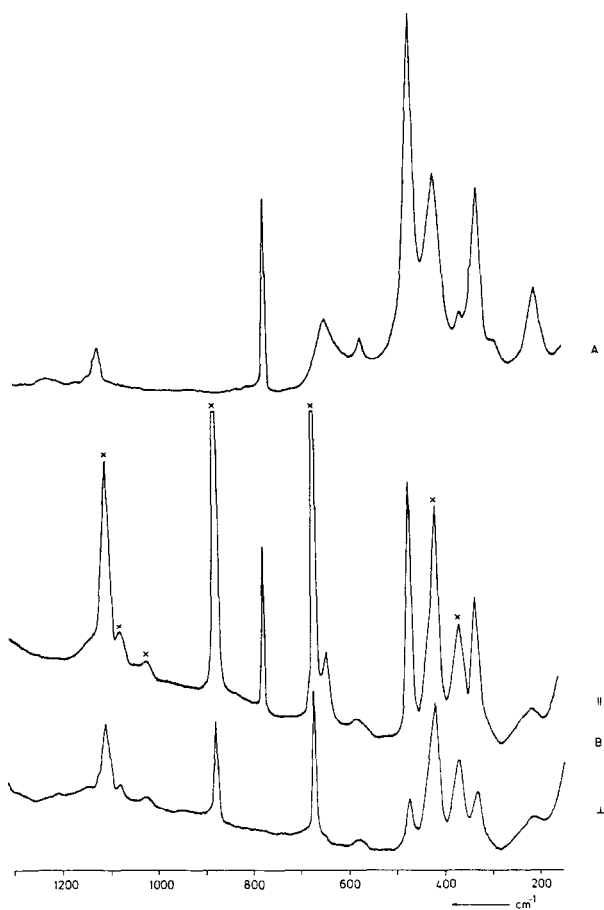


Abb. 2. RA-Spektrum von $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$
 A Feststoff; B Lösung; * Lösungsmittel

Die in Tab. 1 zusammengefaßten Frequenzen der IR- und RA-Spektren weisen eindeutig auf eine C_{4v} -Symmetrie des $CF_3SF_4^-$ -Anions

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5 A_1 \text{ (RA, p; IR)} + 1 A_2 \text{ (inaktiv)} + 2 B_1 \text{ (RA, dp)} \\ + 1 B_2 \text{ (RA, dp)} + 6 E \text{ (RA, dp; IR)}$$

hin.

Die Zuordnung der Schwingungen der CF_3 Gruppe erfolgt in Tab. 1 orientierend an Molekülen mit einer CF_3S -Gruppierung, für

TABELLE 1

IR und RA-Frequenzen (in cm^{-1}) von $Cs^+CF_3SF_4^-$ und Zuordnung einiger Schwingungen

| Feststoff | Raman Lösung | IR CsBr-Preßling | Zuordnung |
|------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| 1223 (0,4) | n. b. | 1240 vs | |
| 1117 (1,3) | n. b. | 1150 vs | νCF_3 |
| 769 (5,5) | 769 p | 760 s | $\delta_s CF_3$ |
| n. b. | n. b. | 728 s | |
| 643 (1,2) | 645 p | 645 m | |
| 568 (0,7) | 573 dp | n. b. | $\delta_{as} CF_3$ |
| 463 (10) | 465 p | 467 m | $\nu C-S$ |
| 412 (5,4) | n. b. | n. b. | |
| 365 (1,4) | n. b. | 385 w | |
| 345 (sh) | n. b. | n. b. | |
| 323 (5,0) | 326 p | 325 vw | |
| 288 (0,7) | n. b. | 280 vw | ρCF_3 |
| 201 (2,1) | 201 dp | n. g. | δCF_3SF_4 |

n. b.: nicht beobachtet; n. g.: nicht gemessen; p: polarisiert; dp: depolarisiert

die bereits zuverlässige Kraftfeldberechnungen vorliegen [13]. Die intensive polarisierte RA-Linie bei 463 cm^{-1} sollte nach Tab. 2 der CS-Valenzschwingung zugeordnet werden.

TABELLE 2

CS-Valenzschwingungsfrequenzen und Bindungsabstände einiger Perfluoralkylschwefelverbindungen

| | $\nu(\text{CF}_3\text{S})\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ | $r(\text{CF}_3\text{S})\text{ [pm]}$ |
|---|--|--------------------------------------|
| CF_3SCF_3 | 480 / 475 [14] | 181,9(3) [22] |
| CF_3SSCF_3 | 450 / 446 [14] | 183,5(5) [23] |
| CF_3SCH_3 | 465 [15] | - |
| CF_3SCl | 459 [16] | 182,4(6) [22] |
| CF_3SF_3 | 482 [17] | - |
| $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ | 450 [17] | 188,8(4) [24] |
| $\text{CF}_3\text{S(O)CF}_3$ | 468 [14] | 188,5(7) [24] |
| $\text{CF}_3\text{S(O)Cl}$ | 463 [18] | - |
| $\text{CF}_3\text{S(O)F}$ | 480 [18] | - |
| $\text{CF}_3\text{S(O)Br}$ | 456 [19] | - |
| $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ | 420 [20] | 197,8(3) [20] |
| CF_3SF_5 | 327 [21] | 188,7(8) [25] |
| $(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ | - | 185,8(5) [26] |
| $(\text{CF}_3)_2\text{S(O)F}_2$ | - | 189,1(5) [27] |

Eine Zuordnung der SF_4 -Gerüstschwingungen müßte sich wegen des Fehlens geeigneter Vergleichsmoleküle nur am SF_5^- -Ion orientieren. Hierbei treten jedoch Diskrepanzen auf, die erst nach Kraftfeldberechnungen an Molekülen wie $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ und $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Br}$ [28] geklärt werden können.

EXPERIMENTELLES

CF_3SF_3 wird aus CF_3SSCF_3 durch "low pressure - cold surface" Fluorierung [29] bei 158 K dargestellt und nur in mit ClF_3 oder F_2 getrockneten Edelstahl- oder KEL-F-Gefäßen gehandhabt. Es wird ohne Aufarbeitung weiter verwendet.

Das hochreine CsF (99,99 % von Aldrich) wird zur Trocknung in einem Platintiegel aufgeschmolzen und noch flüssig in eine Trockenbox eingeschleust. Nach dem Erkalten wird es gemörsert und in ein Schlenkrohr überführt.

Die IR-Spektren werden mit einem Perkin Elmer 580 B, die RA-Spektren mit einem Coderg T 800 und einem Ar^+ -Laser ($\lambda = 514,5$ und 488 nm) von Spectra Physics registriert. Die Aufnahme der ^{19}F - und ^{13}C -NMR Spektren erfolgt an dem Gerät Bruker AM 300. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu F11 bzw. TMS als externe Standards angegeben, wobei ein negatives Vorzeichen einen Hochfeldshift kennzeichnet.

Darstellung von $\text{Cs CF}_3\text{SF}_4^-$

7 mmol CsF werden unter Schutzgas in einem zuvor mit ClF_3 getrockneten 30 ml Edelstahlautoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird verschlossen, evakuiert und über Nacht nochmals mit 400 mbar F_2 getrocknet. Nach dem Abpumpen von F_2 werden 10 mmol CF_3SF_3 über ein Monelsystem in den auf 77 K gekühlten Autoklaven kondensiert. Anschließend wird 6 Tage lang auf 408 K erwärmt und gelegentlich geschüttelt. Als flüchtige Komponente wird bei RT nur das überschüssige CF_3SF_3 abgepumpt. In dem unter Schutzgas geöffneten Autoklaven befindet sich ein weißer zusammengesinterter Festkörper, der zu 70 % aus $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$, bezogen auf das eingesetzte CsF, besteht. Eine Steigerung der Ausbeute durch Variation der Versuchsparameter war nicht zu erreichen.

DANK

Wir danken der Kali Chemie AG, Hannover und der Metallgesellschaft, Frankfurt für Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas, Universität Bochum, danken wir für die Überlassung von CF_3SSCF_3 .

LITERATUR

- 1 Beiträge zur Chemie der Schwefel-Halogenide. 19. Beiträge zur Chemie der Schwefel-Halogenide, 18: R. Minkwitz, R. Lekies, H. Preut, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 R. Tunder und B. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., **25** (1963) 1097.
- 3 C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 357.
- 4 L. F. Drullinger und J. E. Griffiths, Spectrochim. Acta, **27A** (1971) 1793.
- 5 K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack und D. Pilipovich, Inorg. Chem., **11** (1972) 1679.
- 6 J. A. Evans und D. A. Long, J. Chem. Soc. A, (1968) 1688.
- 7 M. Azeem, M. Brownstein und R. J. Gillespie, Can. J. Chem., **47** (1969) 4159.
- 8 M. Brownstein und J. Shamir, Appl. Spectrosc., **26** (1972) 77.
- 9 D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zakin und N. Bartlett, Inorg. Chem., **11** (1972) 2325.
- 10 A. Kramar und L. C. Duncan, Inorg. Chem., **10** (1971) 647.
- 11 J. I. Darragh, G. Haran und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1973) 2289.
- 12 W. Heilemann, Th. Meier und R. Mews, J. Fluorine Chem., **35** (1987) 143.
- 13 R. Minkwitz, R. Lekies, A. Radünz und H. Oberhammer, Z. anorg. allg. Chem., **527** (1985) 161.
- 14 H. A. Carter, C. S.-C. Wang und J. M. Shreeve, Spectrochim. Acta, **29A** (1973) 1479.
- 15 J. Borrajo, E. L. Varetto und P. J. Aymonino, Ann. Assoc. Quim. Argentina, **68** (1980) 49.
- 16 D. Bielefeldt und H. Willner, Spectrochim. Acta, **36A** (1980) 989.
- 17 D. A. Coe und J. M. Shreeve, Spectrochim. Acta, **33A** (1977) 965.
- 18 R. L. Kirchmeier und J. M. Shreeve, Inorg. Chem., **14** (1975) 2431.
- 19 R. Minkwitz und R. Lekies, Z. anorg. allg. Chem., **537** (1986) 169.
- 20 R. Minkwitz, U. Naß, A. Radünz und H. Preut, Z. Naturforsch., **40b** (1985) 1123.
- 21 J. E. Griffiths, Spectrochim. Acta, **23A** (1967) 2145.

- 22 H. Oberhammer, W. Gombler und H. Willner, *J. Mol. Struct.*, **70** (1981) 273.
- 23 C. J. Marsden und B. Beagley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77** (1981) 2213.
- 24 H. Oberhammer, R. C. Kumar, G. D. Knerr und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3871.
- 25 C. J. Marsden, D. Christen und H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, **131** (1985) 299.
- 26 H. Oberhammer, G. D. Knerr und J. M. Shreeve, *J. Mol. Struct.*, **82** (1982) 143.
- 27 H. Oberhammer, J. M. Shreeve und G. L. Gard, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 2820.
- 28 R. Minkwitz und A. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 29 A. Waterfeld und R. Mews, *J. Fluorine Chem.*, **23** (1983) 325.