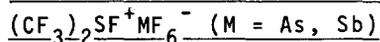


Received: October 16, 1987; accepted: December 14, 1987

BIS(TRIFLUOROMETHYL)FLUORSULFONIUM(IV)-METALLATE(V) [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 $(CF_3)_2SF^+MF_6^-$ (M = As, Sb) is reported. New salts have been synthesized from the reaction of $(CF_3)_2SF_2$ with strong Lewis acids and CF_3SCF_3 with $XeF^+MF_6^-$ (M = As, Sb). They are characterised by Raman- and NMR-spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung von $(CF_3)_2SF^+MF_6^-$ (M = As, Sb) berichtet. Das neue Salz wird durch Reaktion von $(CF_3)_2SF_2$ mit starken Lewis-Säuren und durch oxidative Fluorierung von CF_3SCF_3 mit $XeF^+MF_6^-$ (M = As, Sb) dargestellt. Die Charakterisierung erfolgt mit schwingungs- und magnetospektroskopischen Methoden.

EINLEITUNG

Schwefeltetrafluorid reagiert gegenüber starken Lewis-Säuren als Base und sie bilden miteinander stabile Sulfoniumsalze [2 - 6]. Das Trifluormethylderivat des SF_4 , CF_3SF_3 reagiert mit SbF_5 , AsF_5 , PF_5 und BF_3 in entsprechender Weise [7, 8]. CF_3SF_3 hat aber auch, wie wir kürzlich durch die Darstellung von $Cs^+CF_3SF_4^-$ zeigen konnten [9], genau wie SF_4 , Lewis-saure Eigenschaften [10 - 13]. Das $(CF_3)_2SF_2$ soll dagegen nach Literaturangaben weder als Fluoridionenacceptor noch als -donator reagieren [14], welches im Gegensatz zu den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen steht

EXPERIMENTELLES

SbF_5 wird durch zweimalige Destillation gereinigt und SO_2 wird über CaH_2 getrocknet. Die Trocknung von HF erfolgt durch Behandlung mit Fluor und anschließende Lagerung in KEL-F-Gefäßen über SbF_5 [15]. AsF_5 , CF_3SCF_3 und XeF_2 werden nach Literaturmethoden [16 - 19] dargestellt und aufgearbeitet. $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ wird durch "low pressure-cold surface" Fluorierung [20] aus $(\text{CF}_3)_2\text{S}$ bei 153 K hergestellt und ohne weitere Reinigung verwendet.

Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ aus $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ und MF_5

In einem KEL-F-Reaktor werden 2 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ in 5 ml SO_2 oder in der gleichen Menge wasserfreiem HF gelöst und bei 77 K wird die äquimolare Menge MF_5 dazukondensiert. Nach 45 minütigem Rühren bei 233 K werden die flüchtigen Produkte bei 203 K im Ölpumpenvakuum entfernt.

Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ aus CF_3SCF_3 und $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$

2 mmol XeF_2 werden in einem KEL-F-Reaktor in 5 ml wasserfreiem HF gelöst. Nach Zugabe der äquimolaren Menge Lewis-Säure wird bei 259 K 30 min gerührt. Es bildet sich ein weißer Feststoff von $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ [21], der in diesem Lösungsmittel eine stark temperaturabhängige Löslichkeit besitzt. Zu dieser Lösung werden 2 mmol CF_3SCF_3 kondensiert. Innerhalb 1 Std. wird auf 233 K erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 45 min gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Komponenten bleibt $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ als Feststoff zurück.

APPARATIVES

$(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ wird in einer Monelapparatur mit Hoke-Edelstahlventilen, an die ein Edelstahlreaktor und das Vorratsgefäß mit Fluor angeflanscht sind, dargestellt. Vor der Fluorierung wird das gesamte System mit ClF_3 getrocknet und mit Fluor konditioniert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über den Fluordruck im System mit einem MKS Baratron Druckmeßkopf. $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ wird ausschließlich in sorgfältig getrockneten Edelstahl- oder KEL-F-Gefäßen gehandhabt.

Für die Darstellung von XeF_2 findet als Strahlungsquelle eine 125 W Tageslicht UV-Lampe (Fa. Phillips) Verwendung.

Ramanspektren

Die Messung der Ramanspektren wird mit einem Ar^+ Laser ($\lambda = 514,5$ und 488 nm) von Spectra Physics am Gerät Coderg T800 in kühlbaren Raman-Küvetten bei 203 K durchgeführt.

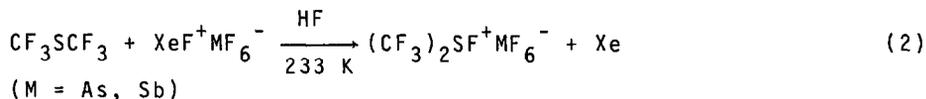
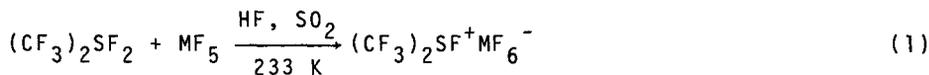
NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der in SO_2 gelösten Salze, werden bei 228 K an einem Bruker AM 300 gegen F11 bzw. TMS als externe Standards aufgenommen. Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu hohem Feld.

ERGEBNISSE

Bildung

$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) kann auf zwei voneinander unabhängigen Wegen bei tiefer Temperatur dargestellt und isoliert werden. Die Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ mit MF_5 in HF oder SO_2 belegt eindeutig die Lewis-Basen Eigenschaften von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ (1). Ein weiterer Syntheseweg für dieses erste Bis(trifluormethyl)halogensulfoniumsalz ist die oxidative Fluorierung von CF_3SCF_3 mit $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) in wasserfreiem Fluorwasserstoff (2).



Die beiden Bis(trifluormethyl)fluorsulfoniumsalze sind extrem hydrolyseempfindliche Feststoffe, die sich hinsichtlich

ihrer Stabilität von den SF_3^+ - und $CF_3SF_2^+$ -metallaten beträchtlich unterscheiden. Sowohl das Arsenat als auch das Antimonat sind zwar im Hochvakuum sublimierbar, zersetzen sich aber in geschlossenen Gefäßen schon bei 243 K bzw. 253 K unter Bildung eines dunkelblauen hydrolyseempfindlichen Feststoffs, bei dem es sich nach der Farbe zu urteilen vermutlich um $S_8^{2+}(MF_6^-)_2$ handelt. Beide Salze sind gegenüber Glas nicht reaktiv und können unbegrenzt in Schlenkrohren unter Schutzgas bei Trockeneistemperatur gelagert werden.

Schwingungsspektren

Bei symmetrischer Anordnung der CF_3 -Gruppen besitzt das $(CF_3)_2SF^+$ -Kation C_s -Symmetrie. Die sich hieraus ergebenden 24 Normalschwingungen verteilen sich auf die Rassen A' und A":

$$\Gamma_{\text{vib}} = 13 A' (\text{IR, Ra, p}) + 11 A'' (\text{IR, Ra, dp}).$$

Die Zuordnung des Schwingungsspektrums ist Tab. 1 zu entnehmen und erfolgt orientierend am isoelektronischen $(CF_3)_2PF$, dessen schwingungsspektroskopische Daten [22] durch eine Normalkoordinatenanalyse abgesichert sind [23].

Neben den Schwingungen des Anions, auf die später eingegangen wird, werden im Hexafluoroarsenat 20 und im -antimonat 18 weitere Moden registriert. Bei den Fehlenden handelt es sich ausschließlich um innere Schwingungen der CF_3 -Gruppe, die bedingt durch ihre geringe Ramanaktivität oder zufällige Entartung nicht registriert werden.

Die CS-Valenzschwingungen werden im Feststoff bei 463 und 459 cm^{-1} gefunden, und in Lösung wird nur noch eine polarisierte Linie beobachtet. In Analogie zum Bis(trifluormethyl)fluorophosphan wird die im Feststoff als Schulter gefundene Schwingung bei 463 cm^{-1} der Kohlenstoff-Schwefel-Valenzschwingung in der Rasse A' zugeordnet. Die Zuordnung der zwei δCSF -Schwingungen ist problematisch, da sie im Bereich der νCF_3 (220 - 380 cm^{-1}) liegen und zum Teil mit denen des Anions überlagern. Deshalb erfolgt ihre Zuordnung, unterstützt durch die Ergebnisse der Polarisationsmessungen für das Arsenat und Antimonat, durch Vergleich mit den Schwingungen von $(CF_3)_2PF$.

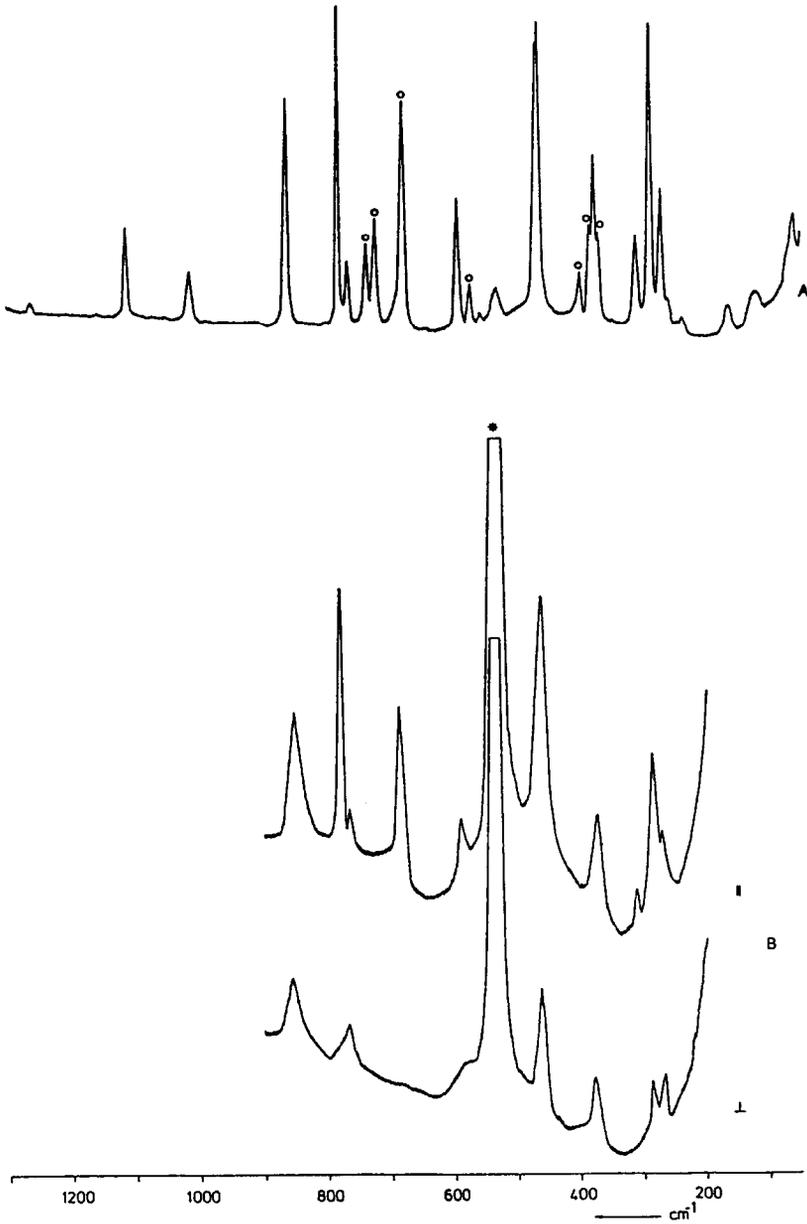


Abb. 1. Ramanspektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{AsF}_6^-$.
 A, Feststoff; B, Lösung; *, Lösungsmittel SO_2 ;
 o, AsF_6^- .

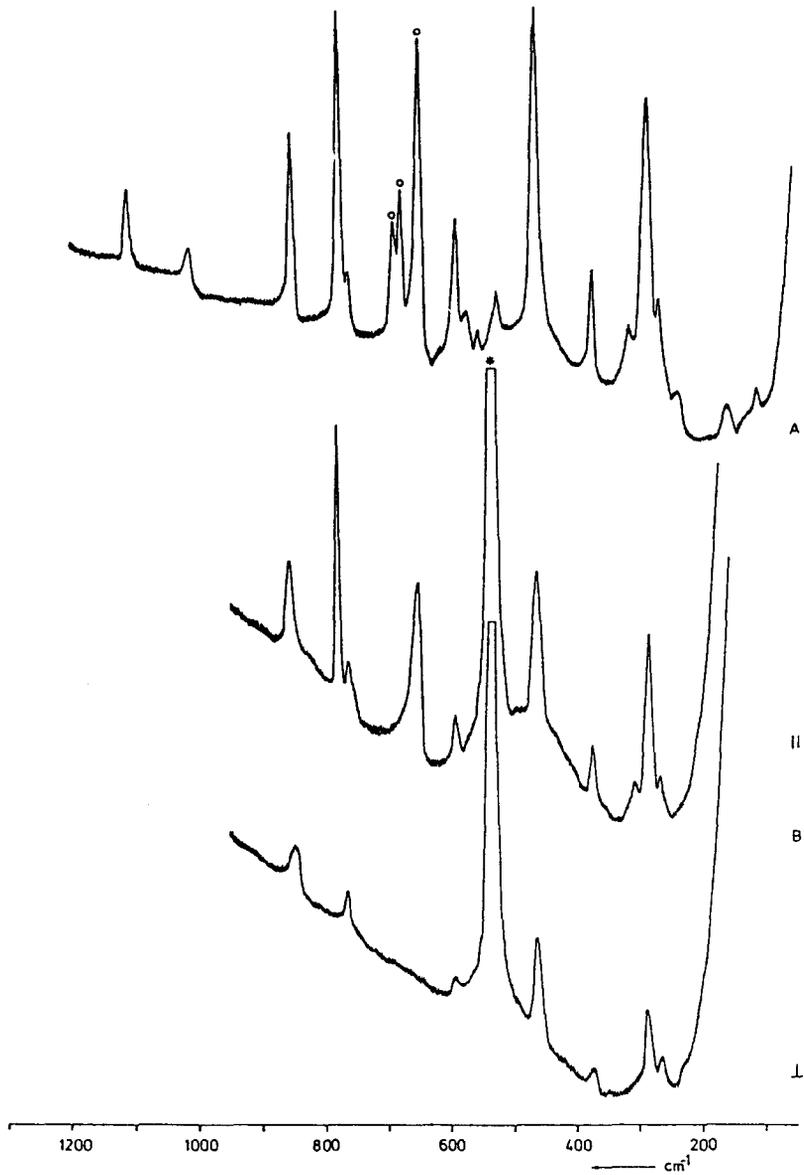


Abb. 2. Ramanspektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{SbF}_6^-$.
 A, Feststoff; B, Lösung; *, Lösungsmittel SO_2 ;
 o, SbF_6^- .

TABELLE 1

Ramanfrequenzen [cm^{-1}] des $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$ -Kations und von $(\text{CF}_3)_2\text{PF}$
Intensitäten sind in Klammern angegeben

$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$				$(\text{CF}_3)_2\text{PF}$	
AsF_6^-		SbF_6^-		[22, 23]	Zuordnung
Feststoff	Lösung	Feststoff	Lösung	Flüssig	(E = P, S)
1255(0,2)	n.b.	n.b.	n.b.	1227	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$ A'
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$ A'
1108(3,0)	n.b.	1110(2,6)	n.b.	1149	$\nu_{\text{s}} \text{CF}_3$ A'
775(10)	775p	775(10)	780p	749p	$\delta_{\text{s}} \text{CF}_3$ A'
587(4,0)	583p	587(3,8)	594p	n.b.	$\delta_{\text{as}} \text{CF}_3$ A'
n.b.*	n.b.**	570(1,2)	n.b.**	568	$\delta_{\text{as}} \text{CF}_3$ A'
304(2,8)	305p	311(2,2)	310p	269p	ρCF_3 A'
282(9,5)	278p	282(9,5)	286p	n.b.	ρCF_3 A'
463(sh)	454p	463(sh)	465p	465	νEC_2 A'
158(1,0)	n.g.	155(1,2)	n.g.	189	δEC_2 A'
860(7,2)	855p	850(6,2)	855p	850p	νEF A'
370(5,4)	n.b.*	370(4,0)	376p	350	δCEF A'
113(1,0)	n.g.	109(0,5)	n.b.	n.b.	τCF_3 A''
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1217	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$ A''
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$ A''
1010(1,7)	n.b.	1010(1,3)	n.b.	1125	$\nu_{\text{s}} \text{CF}_3$ A''
760(2,0)	760dp	760(1,7)	762dp	733	$\delta_{\text{s}} \text{CF}_3$ A''
550(0,4)	n.g.**	550(0,5)	n.g.**	553dp	$\delta_{\text{as}} \text{CF}_3$ A''
528(1,2)	n.g.**	523(1,7)	n.g.**	n.b.	$\delta_{\text{as}} \text{CF}_3$ A''
260(sh)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	ρCF_3 A''
235(0,6)	n.b.	235(sh)	n.b.	237dp	ρCF_3 A''
459(9,5)	n.b.	459(10)	n.b.	455	νEC_2 A''
270(4,3)	267dp	265(3,2)	273dp	275	δCEF A''
57(0,8)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	τCF_3 A''

n.b.: nicht beobachtet, n.g.: nicht gemessen

* verdeckt durch AsF_6^- , ** verdeckt durch SO_2

Die SF-Valenzschwingung wird dagegen zweifelsfrei bei 860 (AsF_6^-) bzw. 850 cm^{-1} (SbF_6^-) zugeordnet. Vergleicht man die mittlere Schwefel-Fluor-Valenzschwingung in der Reihe SF_3^+ -, CF_3SF_2^+ -, $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ (Tab. 2) so fällt auf, daß sie mit zunehmender Substitution durch eine CF_3 -Gruppe zu niedrigen Wellenzahlen verschoben wird. Dieser generell zu beobachtende Effekt ist auf eine Bindungsaufweitung aller Liganden am Zentralatom mit zunehmender Substitution von Fluor zurückzuführen [24, 25].

TABELLE 2

SF-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von $(\text{CF}_3)_n\text{SF}_{(3-n)}\text{MF}_6^-$
($n = 0 - 2$) (M = As, Sb)

	SF_3^+ [5]		CF_3SF_2^+ [8]		$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$	
	AsF_6^-	SbF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-
νSF	945	928	908	910	860	850
	926	955	893	889		
$\bar{\nu}\text{SF}$	935,5	942	900,5	899,5	860	850

Bedingt durch Anion-Kation-Wechselwirkungen im Feststoff findet man im Ramanspektrum neben den ramanaktiven Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_5 der Anionen AsF_6^- und SbF_6^- auch die Schwingungen ν_3 und ν_4 , die normalerweise nur IR-aktiv sind. Weiterhin spalten auch einige Schwingungen bedingt durch Verzerrung des MF_6^- -Oktaeders auf (Tab. 3).

NMR-Spektren

Die in SO_2 gelösten Salze zeigen im ^{19}F -NMR bei -43,2 ppm (CF_3S) ein Dublett und bei -159,4 ppm (SF) ein Septett. Die Integration beider Signale ergibt ein Verhältnis von 6:1 und die Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{FF})$ beträgt 7,2 Hz. Das SbF_6^- -Anion wird als breites Signal bei -110 ppm registriert.

TABELLE 3

Ramanfrequenzen [cm^{-1}] der Anionen AsF_6^- und SbF_6^- in

$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ als Feststoff

* verdeckt durch $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3(\text{A}')$, ** verdeckt durch $\rho\text{CF}_3(\text{A}')$

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
AsF_6^-	673	567	732/717	393	381/363
$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$					
SbF_6^-	645	*	686/675	-	**

Die chemische Verschiebung des direkt am Schwefel gebundenen Fluoratoms verschiebt sich in der Reihe SF_3^+ -, CF_3SF_2^+ -, $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$, wie bei den isoelektronischen Phosphanen zu hohem Feld (Tab. 4). Mit steigendem Substitutionsgrad erfährt das Fluor am Schwefel (Phosphor) eine immer stärkere Abschirmung und der ionische Charakter der E-F-Bindung (E = P, S) nimmt zu [26]. Dieses Ergebnis korreliert gut mit den schwingungsspektroskopischen Befunden.

TABELLE 4

^{19}F -NMR Resonanzen [ppm] der am Zentralatom gebundenen Fluoratome in $(\text{CF}_3)_n\text{PF}_{(3-n)}$ und $(\text{CF}_3)_n\text{SF}_{(3-n)}^+$ -Kationen ($n = 0 - 2$)

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
$(\text{CF}_3)_n\text{PF}_{(3-n)}$	-33,2 [27]	-106,7 [28]	-221,6 [28]
$(\text{CF}_3)_n\text{SF}_{(3-n)}^+$	+30,5 [5]	-54,5 [8]	-159,4

Im ^{13}C -NMR einer gesättigten Lösung von $(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ in SO_2 wird bei +128,8 ppm ein Quartett von Dubletts von Quartetts mit den Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{CF}) = 341,7 \text{ Hz}$ (339,5 Hz im SbF_6^-), $^2\text{J}(\text{CF}) = 16,7 \text{ Hz}$ (19 Hz im SbF_6^-) und $^3\text{J}(\text{CF}) = 4 \text{ Hz}$ gemessen. Gegenüber dem CF_3SF_2^+ -Kation kommt es zu einer Tieffeldverschiebung, also zu einer zusätzlichen positiven Polarisierung des Kohlenstoffs, welches sich auch in den Schwingungsspektren in einer Verschiebung der νCS zu tieferen Wellenzahlen äußert.

DANK

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 23. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 22: R. Minkwitz, H. Preut und J. Sawatzki, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 N. Bartlett und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. (1961) 3417.
- 3 J. A. Evans und D. A. Long, J. Chem. Soc. A (1968) 1688.
- 4 M. Brownstein und J. Shamir, Appl. Spectrosc., 26 (1972) 77.
- 5 M. Azeem, M. Brownstein und R. J. Gillespie, Can. J. Chem., 47 (1969) 4159.
- 6 D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin und N. Bartlett, Inorg. Chem., 11 (1972) 2325.
- 7 M. Kramar und L. C. Duncan, Inorg. Chem. 10 (1971) 647.
- 8 R. Minkwitz, R. Lekies und A. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 9 R. Minkwitz und A. Werner, J. Fluorine Chem., 37 (1987) 397.
- 10 R. Tunder und B. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963) 1097.
- 11 C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 357.
- 12 L. F. Drullinger und J. E. Griffiths, Spectrochim. Acta, 27A (1971) 1793.
- 13 K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack und D. Pilipovich, Inorg. Chem., 11 (1972) 1679.
- 14 J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 33 (1986) 179.

- 15 K. Christe, C. J. Schack und R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2224.
- 16 Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1, G. Brauer, F. Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- 17 A. Haas und D. J. Oh, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 77.
- 18 J. H. Holloway, *J. Chem. Education*, 43 (1966) 202.
- 19 St. M. Williamson, *Inorg. Syn.*, 11 (1968) 147.
- 20 A. Waterfeld und R. Mews, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 325.
- 21 R. J. Gillespie und B. Landa, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1383.
- 22 R. C. Dobbie und B. P. Straughan, *J. Chem. Soc., Dalton* (1973) 2754.
- 23 R. Demuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 149.
- 24 R. Minkwitz, H. Prenzel, A. Schardey und H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2730.
- 25 C. Macho, R. Minkwitz, J. Rohmann, B. Steger, V. Wölfel und H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2828.
- 26 A. Saika und C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 26.
- 27 W. Gombler und F. Seel, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 333.
- 28 A. B. Burg, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13 (1977) 199.