

Ab initio SCF-Berechnungen von JO_2F_3

Von

B. M. Rode*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1974)

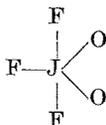
Ab Initio SCF Calculations on IO_2F_3

Two possible monomers of IO_2F_3 (C_{2v} , trigonal-bipyramidal and C_s , tetragonal-pyramidal) have been calculated by the *LCGO—MO—SCF*-method. The calculations indicate the C_{2v} conformation to be strongly favoured by its total energy. The electronic structure of the compound is discussed on the basis of population analysis and electron density maps. A comparison of the ^{19}F -NMR spectrum of $(\text{IO}_2\text{F}_3)_n$, with these calculated data supports the results indicated by the energy values.

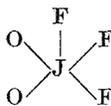
Einleitung

Die Bestimmung der Struktur der JO_2F_3 -Molekel war Gegenstand mehrerer experimenteller Untersuchungen¹⁻³. Die soeben berichtete Analyse der Schwingungsspektren dieser Verbindung in Matrixisolierung sowie ihr Massenspektrum³ ergab im Einklang mit Dichtemessungen im Gaszustand², daß JO_2F_3 selbst unter diesen Bedingungen als Di- bzw. Oligomeres vorliegt, das über Sauerstoffbrücken verbunden ist. Eine experimentelle Klärung der Struktur des Monomeren konnte daher bisher nicht durchgeführt werden.

Bei der Diskussion möglicher monomerer Verbindungen stellte sich vor allem die Frage, ob die Verbindung eine trigonal-bipyramidale (I, C_{2v}) oder eine tetragonal-pyramidale (II, C_s) Struktur aufweisen könnte:



I



II

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eine theoretisch begründete Aussage zu dieser Frage war bisher nicht möglich, da quantenchemische Berechnungen von Molekülen mit schweren Atomen wie Jod kaum durchgeführt worden sind. Die Aufwendigkeit von ab-initio-Berechnungen dieser Art mit Hilfe von Slater-Funktionen⁴ und die bei diesen auftretenden numerischen Probleme bei der Integralberechnung in größeren Molekülen stellen ein wesentliches Hindernis dar. Bei Gauß-Funktionen ergeben sich eine Reihe anderer Probleme, wie das „Mischen“ theoretisch orthogonaler Funktionen und als Folge die Bildung nichtentarteter Niveaus für gleichwertige Elektronen⁵.

Die Ausarbeitung eines kleinen Basissatzes von Gaußfunktionen für Jod, der für die Eigenschaften des Atoms und kleiner Moleküle gute Ergebnisse lieferte⁵, ermöglicht jedoch auch nichtempirische *SCF*-Berechnungen von größeren Molekülen, z. B. JO_2F_3 . Die in dieser Arbeit kürzlich berechneten spektroskopischen Daten für das Jodatome stehen, ebenso wie einige berechnete physikalische Eigenschaften von HJ , in gutem Einklang mit dem Experiment. Die Berechnung einer Reihe von Jod—Fluor—Sauerstoff-Verbindungen⁶ zeigte, daß auch chemische Eigenschaften innerhalb dieser Verbindungsklasse zufriedenstellend wiedergegeben werden. Es war somit anzunehmen, daß die hier berichteten ab-initio-Berechnungen vom JO_2F_3 korrekte Aussagen über die elektronische Struktur und die relative Stabilität der monomeren Formen dieser Verbindung erlauben.

Ohne Zweifel erlangen relativistische und Korrelations-Effekte für die inneren Elektronen schwerer Atome eine größere Bedeutung, doch kann angenommen werden, daß diese Beiträge innerhalb einer Verbindungsklasse ähnlich sind⁴.

Methodik

Die Kriterien für die Konstruktion der $9s/6p/2d$ -Basis für Jod wurden bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert⁵, ebenso wie die für das Atom damit erhaltenen Ergebnisse. Die für Sauerstoff und Fluor verwendeten Exponenten der $3s/1p$ -Basis^{5, 6} wurden in Analogie zur Entwicklung von Slater- in Gaußfunktionen⁷ gebildet. Die verwendeten Orbitalexponenten sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei zu erwähnen ist, daß durch Verwendung besonderer *d*-Gruppen noch jeweils eine *s*-Funktion mit dem Exponenten der *d*-Gruppen gebildet wird⁵.

Für die Berechnung der beiden zur Diskussion stehenden Isomeren wurden folgende Standardannahmen bezüglich der Geometrie getroffen:



II, C_3 : $\sphericalangle \text{O}/\text{J}/\text{O} = \sphericalangle \text{F}_{eq}/\text{J}/\text{F}_{eq} = 90^\circ$, $\sphericalangle \text{OJO}/\text{FJF} = 160^\circ$,

Bindungslängen wie bei I.

Die Berechnungen wurden an der CDC 6600-Rechenanlage der Universität Stuttgart mit Hilfe des Programmsystems MOLPRO III⁸ durchgeführt.

Tabelle 1. *Orbitalexponenten der Gauß-Funktionen*

Funktion	J	O	F
s_1	60 000,00	31,80	39,90
s_2	22 000,00	3,53	4,41
s_3	8 000,00	0,353	0,441
s_4	3 000,00	—	—
s_5	800,00	—	—
s_6	200,00	—	—
s_7	40,00	—	—
s_8	20,00	—	—
s_9	0,04	—	—
p_1	1 200,00	0,318	0,397
p_2	120,00	—	—
p_3	60,00	—	—
p_4	30,00	—	—
p_5	6,00	—	—
p_6	0,06	—	—
d_1	2,00	—	—
d_2	0,40	—	—

Ergebnisse und Diskussion

1. Energiewerte

Die in Tab. 2 angegebenen berechneten Energien ergeben eine Bevorzugung der Struktur I (C_{2v}) um 100,9 kcal/Mol, die ausschließlich durch die für diese Anordnung wesentlich geringere Kern—Kern-Abstoßungsenergie zustande kommt. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits bei semiempirischen Berechnungen am ClO_2F_3 ⁹ erzielt. Bei dieser Größe der Energiedifferenz ist es wenig wahrscheinlich, daß durch die in dieser Berechnung nicht erfaßte Korrelationsenergie bzw. durch relativistische Effekte eine Änderung des erhaltenen Ergebnisses bewirkt wird.

2. Elektronische Struktur

Die nach *Mulliken* berechneten Bruttoladungen der Atome in den beiden Isomeren (Tab. 3) ergeben eine starke Ladungsverschiebung vom Zentralatom zu den Liganden, insbesondere zum Sauerstoff. Das hohe

Tabelle 2. *Energiewerte (in atomaren Einheiten) und Virialquotient*

Energie	Isomeres I	Isomeres II
Gesamtenergie	— 6774,057822	— 6773,897045
Kernabstoßung	759,740540	773,395892
Zweielektronenenergie	2747,786725	2758,539845
Virialquotient	— 0,983	— 0,983

Tabelle 3. *Bruttoladungen der Atome nach Mulliken (a) bzw. nach Dipoloptimierung (b) und Dipolmoment*

Isomeres	Atom	a	b	Dipolmoment
I	J	48,213	49,885	0,43 D
	F _{ax}	9,839	9,555	
	F _{eq}	9,877	9,508	
	O	9,117	8,748	
II	J	48,264	50,019	6,08 D
	F _{ax}	9,871	9,591	
	F _{eq}	9,680	9,323	
	O	9,253	8,872	

Tabelle 4. *Mulliken-Populationen der Gaußgruppen an O und F*

Isomeres	Gruppen	O	F _{ax}	F _{eq}
I	s	4,135	4,077	4,080
	p	4,982	5,762	5,797
II	s	4,142	4,079	4,087
	p	5,111	5,792	5,593

Ausmaß dieser Verschiebung erklärt sich einerseits durch die relativ schwache Bindung der Valenzelektronen des gut abgeschirmten Jodatoms, ist andererseits aber auch eine Folge der Verwendung eines kleinen Basissatzes¹⁰. In diesem Zusammenhang wurde bereits darauf hingewiesen⁵, daß die dipol-optimierten Populationswerte¹¹ unter Umständen

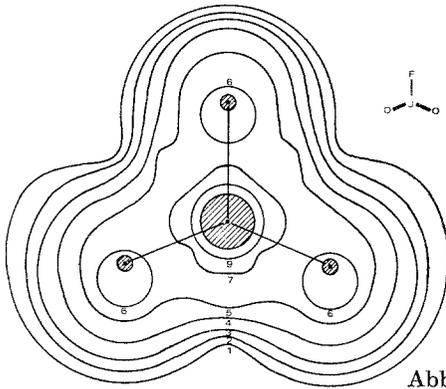


Abb. 1

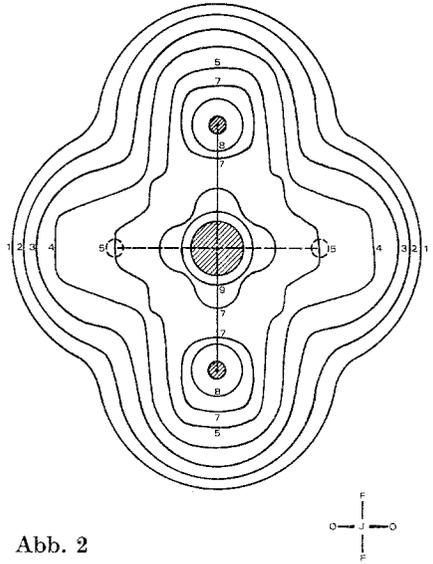


Abb. 2

Abb. 1. Elektronendichtediagramm der äquatorialen Ebene des C_{2v} -Isomeren von JO_2F_3

Abb. 2. Elektronendichtediagramm der xz -Ebene des C_{2v} -Isomeren

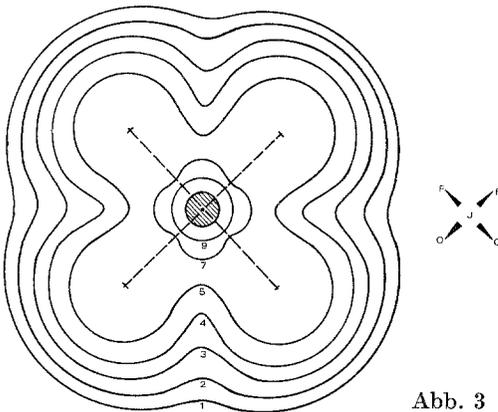


Abb. 3

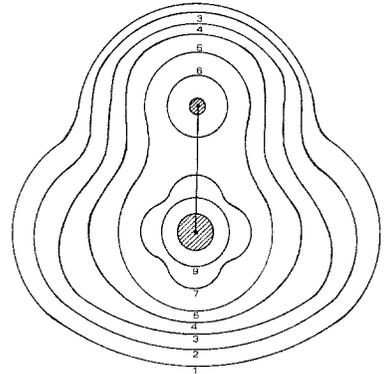


Abb. 4

Abb. 3. Elektronendichtediagramm der xy -Ebene des tetragonal-pyramidalen C_s -Isomeren von JO_2F_3

Abb. 4. Elektronendichtediagramm der xz -Ebene des C_s -Isomeren

Zu allen Abbildungen:

Zahlen entsprechen folgenden Werten: 1 = 0,001, 2 = 0,003, 3 = 0,010, 4 = 0,032, 5 = 0,100, 6 = 0,316, 7 = 1,000, 8 = 3,160, 9 = 10,000

günstiger sind. Die entsprechenden Werte für die hier berechneten Strukturisomeren des JO_2F_3 werden daher ebenfalls angegeben (Tab. 3). Dieses Verfahren der Populationsanalyse scheint die bei der Mulliken-Analyse methodisch bedingte Überschätzung des Ladungs-Transfers bei kleinen Basissätzen teilweise zu kompensieren.

Eine genauere Analyse der Populationen für die einzelnen Gaußgruppen der Ligandenatome wurde aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit mit anderen quantenchemischen Berechnungen nach dem klassischen Mulliken-Verfahren vorgenommen (Tab. 4). Dabei zeigt sich, daß die starke Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff wesentlich über die an π -MO's beteiligten p-Funktionen erfolgt, wogegen Fluor ein deutlich schwächeres π -Akzeptorverhalten zeigt.

Die Elektronendichtediagramme der beiden Isomeren (Abb. 1—4) geben einen illustrativen Einblick in die elektronische Struktur der beiden (monomeren) Anordnungen und damit gleichzeitig eine anschauliche Erklärung für den großen Unterschied der Dipolmomente.

3. Korrelation zu experimentellen Daten

Da die bisherigen experimentellen Befunde an der dimeren bzw. oligomeren Verbindung $(\text{JO}_2\text{F}_3)_n$ gewonnen wurden, ist eine direkte Korrelation dieser Ergebnisse zu den quantenchemischen Berechnungen schwierig durchzuführen. Die errechnete, starke Ladungserhöhung am Sauerstoff liefert immerhin eine mögliche Erklärung für die starke Tendenz zur Verbrückung über diese Atome.

Es steht zu vermuten, daß diese Verbrückung keinen allzugroßen Einfluß auf die relative Elektronendichteverteilung in der Umgebung der Fluoratome ausübt. Somit können die beobachteten ^{19}F -Kernresonanz-Spektren am ehesten für einen Vergleich zu den Berechnungen herangezogen werden.

Es ist bekannt, daß die chemischen Verschiebungen von Fluoratomen außer durch einen — relativ geringen — diamagnetischen Anteil wesentlich durch paramagnetische Beiträge bestimmt sind. Der diamagnetische Anteil kann durch die Orbitalwerte an den Kernen relativ gut erfaßt werden. Für den paramagnetischen Beitrag, der hauptsächlich durch p-Elektronen verursacht wird, bietet sich die Besetzung der p-Gruppen des Fluors als Näherungswert für eine Abschätzung an.

Im experimentellen Spektrum^{1, 2} findet sich ein Triplett bei höherem Feld, das von einem einzelnen Fluor stammt, und ein Dublett bei niedrigerem Feld, das von zwei chemisch äquivalenten Fluoratomen herrührt. Die für die Orbitalwerte an den Kernen und die Fluor-p-Besetzung berechneten Daten beider hier untersuchter Isomere des JO_2F_3 (Tab. 5) ergeben für das C_{2v} -Isomere ein damit übereinstimmendes Bild, und

zwar sowohl was den diamagnetischen, als auch den paramagnetischen Beitrag betrifft, die in diesem Fall in der gleichen Richtung zu wirken scheinen. Die entsprechenden Werte für das Isomere II stehen hingegen im Widerspruch zum Kernresonanzspektrum.

Dieser mit den Energiewerten im Einklang stehende Befund führt zur Annahme, daß die elektronische Situation der Fluoratome im dimeren bzw. oligomeren $(\text{JO}_2\text{F}_3)_n$ der im offensichtlich stabileren monomeren JO_2F_3 mit C_{2v} -Symmetrie ähnlich ist. Dieses Ergebnis

Tabelle 5. *Orbitalwerte an den Kernen Q_K und p-Besetzungen an den Fluor-
atomen nach Mulliken q_p*

Isomeres	Atom	Q_K	q_p
I	F_{eq}	152,508	5,797
	F_{ax}	152,489	5,762
II	F_{eq}	152,640	5,593
	F_{ax}	152,439	5,792

kommt wiederum der Annahme einer Anordnung aller Sauerstoffatome der di- bzw. oligomeren Verbindung in einer einzigen Ebene (Modell I nach²) entgegen, da das Zustandekommen einer solchen Anordnung aus monomeren C_{2v} -Bausteinen besonders leicht möglich erscheint.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *H. Preuss*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, für seine Unterstützung und die Gastfreundschaft an seinem Institut, wo diese Arbeit durchgeführt wurde. Dem Rechenzentrum der Universität Stuttgart, namentlich Frau *E. Fischer*, sei für das Entgegenkommen bei der Zuteilung von Rechenzeit herzlich gedankt.

Literatur

- ¹ *A. Engelbrecht, P. Peterfy* und *E. Schandara*, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 202 (1971).
- ² *I. R. Beattie* und *G. J. Van Schalkwyk*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **10**, 343 (1974).
- ³ *A. Engelbrecht, O. Mayr, G. Ziller* und *E. Schandara*, *Mh. Chem.* **105**, 796 (1974).
- ⁴ *P. A. Straub* und *A. D. McLean*, *Theoret. Chim. Acta* **32**, 227 (1974).
- ⁵ *B. M. Rode*, *Chem. Phys. Letters*, im Druck.
- ⁶ *B. M. Rode*, in Vorbereitung.

- ⁷ R. F. Stewart, J. Chem. Phys. **50**, 2485 (1969).
⁸ Autoren: W. Meyer und P. Pulay.
⁹ B. M. Rode und A. Engelbrecht, Chem. Phys. Letters **16**, 26 (1972).
¹⁰ H. Johansen, Theoret. Chim. Acta **32**, 273 (1974).
¹¹ K. Jug, Theoret. Chim. Acta **31**, 63 (1973).

*Dr. B. M. Rode
Institut für Anorganische und
Analytische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich*