

Mittlere Schwingungsamplituden von ReOF_4 und ReOF_5

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen 2. August 1977)

Mean Amplitudes of Vibration of ReOF_4 and ReOF_5

Mean amplitudes of vibration for ReOF_4 and ReOF_5 have been calculated from spectroscopic data in the temperature range between 0 and 1,000 K. The results are briefly discussed, some comparisons are made with structurally related species and certain aspects of the bond properties are analyzed.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns sowohl mit experimentellen wie auch mit theoretischen Arbeiten an Verbindungen welche Re—O- und Re—Halogen-Bindungen besitzen (vgl. z. B. ¹⁻⁴). Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen, und um weitere Einsicht in die Bindungseigenschaften solcher Systeme zu erhalten, haben wir jetzt auch die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden von ReOF_4 und ReOF_5 , aus spektroskopischen Daten unternommen.

Beide Spezies gehören der Punktgruppe C_{4v} an, d. h. ReOF_4 besitzt eine quadratisch-pyramidale Geometrie (das Rhenium-Atom und die vier Fluor-Atome bilden die Basisebene, während das O-Atom die Pyramidenspitze besetzt) und ReOF_5 ist quadratisch-bipyramidal (die zweite Pyramidenspitze wird durch das fünfte Fluoratom besetzt).

Zur Durchführung der Berechnungen wurde die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“ (vgl. ⁵⁻⁷) herangezogen.

I. ReOF_4

Paine u. a. ⁸ haben schon vor einiger Zeit das Schwingungsspektrum dieser Substanz aufgenommen und eine teilweise Zuordnung desselben getroffen. Eine totale Zuordnung wurde vor kurzem durch Joshi und Sathianandan⁹, an Hand einer Normalkoordinaten-Analyse, durch-

geführt. Die Ergebnisse dieser Analyse, zusammen mit den bekannten Strukturparametern¹⁰, haben wir jetzt auch zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden benutzt.

Die im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K erhaltenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für ReOF₄ bei verschiedenen Temperaturen*

<i>T</i> , K	$u_{\text{Re—O}}$	$u_{\text{Re—F}}$	$u_{\text{F} \cdots \text{F}}$ (kurz)	$u_{\text{F} \cdots \text{F}}$ (lang)	$u_{\text{F} \cdots \text{O}}$
0	0,0327	0,0373	0,081	0,052	0,074
100	0,0327	0,0373	0,085	0,052	0,077
200	0,0327	0,0375	0,101	0,053	0,088
298,16	0,0328	0,0386	0,117	0,055	0,101
300	0,0328	0,0386	0,117	0,055	0,101
400	0,0334	0,0404	0,133	0,058	0,113
500	0,0342	0,0426	0,147	0,062	0,125
600	0,0353	0,0450	0,160	0,066	0,136
700	0,0365	0,0475	0,172	0,069	0,146
800	0,0378	0,0499	0,184	0,073	0,155
900	0,0392	0,0523	0,194	0,077	0,164
1000	0,0406	0,0547	0,205	0,080	0,173

II. ReOF₅

Die für die Berechnung dieses Moleküls erforderlichen spektroskopischen Daten wurden der Arbeit von *Holloway* u. a.¹¹ entnommen. Für die Strukturparameter haben wir folgende Werte angenommen: $d(\text{Re—O}) = 1,70 \text{ Å}$; $d(\text{Re—F}_{\text{ax}}) = d(\text{Re—F}_{\text{eq}}) = 1,93 \text{ Å}$ und alle Winkel = 90° (vgl. auch ¹²). Die Ergebnisse (im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K) sind in Tab. 2 zusammengestellt.

III. Diskussion der Ergebnisse

Die Amplitudenwerte welche für die Re—F- und Re—O-Bindungen in beiden Molekülen erhalten wurden, sind gut vergleichbar. Entsprechend der höheren Re—O-Kraftkonstante (vgl. ^{9,12}) liegt der Amplitudenwert dieser Bindung im ReOF₄ etwas niedriger als beim ReOF₅. Die Re—O-Amplitudenwerte liegen aber ganz deutlich im Erwartungsbereich und zeigen wiederum, daß die mittleren Schwingungsamplituden für Rhenium—Sauerstoff-Bindungen sehr charakteristisch sind (vgl. z. B. auch ^{1,6}).

Über mittlere Schwingungsamplituden von Re—F-Bindungen ist noch sehr wenig bekannt; die in den vorliegenden Fällen berechneten

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für ReOF_5 bei verschiedenen Temperaturen*

T, K	$u_{\text{Re}-\text{O}}$	$u_{\text{Re}-\text{F}(\text{eq})}$	$u_{\text{Re}-\text{F}(\text{ax})}$	$u_{\text{F}(\text{eq})-\text{F}(\text{eq})}$	$u_{\text{F}(\text{eq})-\text{F}(\text{ax})}$	$u_{\text{F}(\text{eq})-\text{O}}$
0	0,0340	0,0373	0,0390	0,078	0,068	0,064
100	0,0340	0,0373	0,0390	0,082	0,069	0,064
200	0,0340	0,0375	0,0394	0,097	0,076	0,068
298,16	0,0343	0,0385	0,0408	0,112	0,085	0,075
300	0,0343	0,0385	0,0408	0,112	0,086	0,075
400	0,0350	0,0403	0,0431	0,127	0,095	0,082
500	0,0360	0,0425	0,0457	0,140	0,104	0,089
600	0,0373	0,0449	0,0485	0,153	0,113	0,096
700	0,0388	0,0473	0,0513	0,164	0,121	0,102
800	0,0403	0,0498	0,0540	0,175	0,129	0,109
900	0,0419	0,0522	0,0567	0,185	0,136	0,115
1000	0,0434	0,0545	0,0593	0,195	0,143	0,121

Werte liegen aber auch in einem ähnlichen Bereich wie diejenigen, die z. B. im Falle von ReF_6 ¹³ oder ReF_6 ⁺⁴ erhalten wurden.

Die Amplitudenwerte der nicht gebundenen $\text{F} \cdots \text{F}$ (lang)-Paare von ReOF_4 liegen fast im gleichen Bereich wie bei zahlreichen Metallhexafluoriden¹³, während die Werte für die kurzen $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abstände im vorliegenden Fall deutlich höher liegen und ungefähr den Werten entsprechen, die sich für den $\text{F}_{\text{eq}} \cdots \text{F}_{\text{eq}}$ -Abstand beim ReOF_5 ergeben.

Interessant ist weiterhin auch, noch zu betonen, daß die mittleren Schwingungsamplituden der verschiedenen Abstände von ReOF_5 mit den entsprechenden Werten des isostrukturellen OsOF_5 (vgl. ¹⁴) fast identisch sind. Dies deutet natürlich, und erwartungsgemäß, auf ganz ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse hin.

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß beim ReOF_5 die mittleren Schwingungsamplituden für die $\text{Re}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Bindung ein wenig höher als die entsprechenden Werte für die $\text{Re}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Bindung ausfallen. Dies bedeutet, daß letztere Bindung etwas stärker sein sollte, was aber in Widerspruch mit den berechneten Kraftkonstanten¹² steht. Auch beim früher untersuchten OsOF_5 wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt¹⁴.

Eine mögliche Erklärung für diese widersprüchigen Ergebnisse, haben wir vorerst an der angewandten Rechenmethode gesucht¹⁴, aber wir vermuten jetzt, daß ein anderer Faktor dafür verantwortlich sein könnte. Kürzlich fanden nämlich *Bartell* und Mitarb.^{15,16}, daß bei einigen AX_5Y -hypervalenten Molekülen der Hauptgruppenelemente der „primäre Effekt“, welcher auf die bekannte *Gillespie-Nyholm-VSEPR*-Theorie^{17,18} basiert, und die Annahme

$r_{\text{eq}} > r_{\text{ax}}$ gerechtfertigt, durch einen „sekundären Effekt“ überwogen werden kann, und somit zu $r_{\text{ax}} > r_{\text{eq}}$ führt.

Dieses Verhalten könnte man im vorliegenden Fall, wie folgt erklären: Ersetzt man ein F-Atom im ReF_6 durch ein Sauerstoffatom, so entsteht eine $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindung welche, vom Standpunkt der *VSEPR*-Theorie gesehen, mehr Raum an der Koordinationssphäre des Rheniums beansprucht als die anderen, einfachen, $\text{Re}-\text{F}$ -Bindungen. Durch diese größere Raumbeanspruchung, bewirkt die $\text{Re}=\text{O}$ -Bindung eine Verlängerung der benachbarten $\text{Re}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Bindungen im Vergleich zu der weiter entfernten $\text{Re}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Bindung, und erzwingt gleichzeitig eine Spreizung des $\text{O}-\text{Re}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Winkels zu einem größeren Wert als 90° . Diese sind die sogenannten „primären Effekte“. Durch diese Winkelöffnung kommen aber die äquatoriale Bindungspaare in die Nähe des $\text{Re}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Bindungspaares und somit muß sich wahrscheinlich auch diese $\text{Re}-\text{F}$ -Bindung verlängern. Bei SF_5Cl und IF_5O konnte experimentell bewiesen werden, daß dieser „Sekundär-Effekt“ den „primären“ überwiegt und dadurch der $\text{X}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Abstand sogar etwas länger als der äquatoriale ausfällt^{15,16}.

Sollten solche Effekte auch bei den Übergangsmetallverbindungen dieser Geometrie vorkommen, so würde dies bedeuten, daß unsere mittlere Schwingungsamplituden-Berechnungen im Falle von OsOF_5 und ReOF_5 diesen Effekt deutlich erkennen ließen, während er bei den Kraftkonstanten-Berechnungen^{9,12} nicht zum Vorschein kam. Es wäre natürlich interessant, wenn man diese, vorerst noch spekulativen Überlegungen, auch bei diesen Verbindungen durch Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Messungen bestätigen könnte.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer (CESPI-Universidad Nacional de La Plata) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Literatur

- 1 E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **62**, 65 (1974).
- 2 E. J. Baran, *Mh. Chem.* **107**, 1327 (1976).
- 3 E. J. Baran, *Mh. Chem.* **108**, 891 (1977).
- 4 E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **31 a**, 1733 (1976).
- 5 A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- 6 A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.)*. Amsterdam: Elsevier, 1972.
- 7 E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- 8 R. T. Paine, K. L. Treuil und F. E. Stafford, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 1891 (1973).
- 9 R. S. Joshi und K. Sathianandan, *Indian J. Phys.* **49**, 628 (1975).
- 10 A. J. Edwards und G. R. Jones, *J. Chem. Soc.* **A1968**, 2511.
- 11 J. H. Holloway, H. Selig und H. H. Claassen, *J. Chem. Phys.* **54**, 4305 (1971).
- 12 V. C. Deshpande und R. S. Joshi, *Curr. Sci.* **44**, 302 (1975).

- ¹³ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- ¹⁴ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **108**, 985 (1977).
- ¹⁵ *C. J. Marsden* und *L. S. Bartell*, *Inorg. Chem.* **15**, 3004 (1976).
- ¹⁶ *L. S. Bartell*, *F. B. Clippard* und *E. J. Jacob*, *Inorg. Chem.* **15**, 3009 (1976).
- ¹⁷ *R. J. Gillespie* und *R. S. Nyholm*, *Quart. Rev.* **11**, 339 (1957).
- ¹⁸ *R. J. Gillespie*, *J. Chem. Educat.* **40**, 295 (1963); **47**, 18 (1970).