

MO-theoretische Behandlung des F_5SO^- -Ions und der korrespondierenden Säure F_5SOH

Bernd M. Rode *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1537–1538 [1973]; eingegangen am
13. 8. 1973)

The F_5SO^- -Ion and the Corresponding Acid F_5SOH

The bonding in the F_5SO^- -ion is discussed by comparing the results of CNDO MO calculations on this and some related compounds with data obtained from IR- and RAMAN-spectra. Theoretical and experimental results are found to be in good agreement. The—yet not prepared—acid F_5SOH is discussed with respect to its stabilization and acidity.

Das Anion F_5SO^- wurde anhand von Schwingungsspektren des Salzes $CsOSF_5$ ¹ eindeutig charakterisiert². Die der Zuordnung zugrunde gelegte Geometrie und die sich aus IR- und RAMAN-Spektren ergebenden Folgerungen für die Bindungsverhältnisse wurden von uns durch SCF-Berechnungen nach dem CNDO/2-Verfahren³ überprüft.

Die Ermittlung der CNDO/2-Minimumsgeometrie führt zu einer Anordnung mit C_{4v} -Symmetrie ($S-F_{eq} = 1,64$ Å, $S-F_{ax} = 1,63$ Å, $S-O = 1,64$ Å), die, mit Ausnahme des S-O-Bindungsabstandes (1,47 Å), mit den Annahmen in (2) gut übereinstimmt.

Zum Vergleich mit den IR- und RAMAN-Frequenzen für die verschiedenen Valenzschwingungen und die zugehörigen Kraftkonstanten wurden die entsprechenden Bindungsindices (4) nach

$$BI_{AB} = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} P_{rs}^2$$

aus den Dichtematrizen der SCF-Berechnung ermittelt. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse dieses Vergleichs wieder.

Tab. 1. Ergebnisse.

Verbindung	Schwingung	r IR (cm^{-1})	r RAMAN (cm^{-1})	f (mdyn/Å)	BI
SF_5O^- 1)	S- F_{eq}	697	697	3,60	0,980
	S- F_{ax}	735	722	3,75	0,998
	S-O	1154	1153	6,46	1,277
SF_4O 1)	S-O	1380	—	—	1,630
SO_4^{2-} 1)	S-O	—	—	7,44	1,611
SF_6 2)	S-F	769	—	4,89	1,081

1 Werte für r und f aus (2). 2 Werte für r und f aus (5).

Die beobachteten Bindungsindices stimmen qualitativ durchwegs mit den Vorstellungen über jewei-

lige Bindungsordnungen und -stärken überein, die sich aus den Spektren ergeben. Selbst der geringfügige Unterschied zwischen den Bindungen des Schwefels zum axialen bzw. äquatorialen Fluor wird richtig wiedergegeben. Ein Vergleich der entsprechenden Daten für SF_6 steht im Einklang mit diesen Ergebnissen.

Die Abnahme der S-O-Bindungsstärke von SOF_4 zu F_5SO^- spiegelt sich deutlich in der Abnahme der zugehörigen Bindungsindices wider. Die von Christe et al.² für diese Bindung geschätzte Ordnung von 1,5, die etwa der im SO_4^{2-} entsprechen sollte, ist wohl noch etwas zu hoch. Dies könnte aber einfach eine Folge des mit 1,47 Å vermutlich etwas zu kurz angenommenen S-O-Abstandes sein. Bei dem von uns berechneten Index von ca. 1,3 ist die angenommene, starke Kopplungsmöglichkeit der S-O- mit den S-F-Valenzschwingungen noch wahrscheinlicher. Der geringe Unterschied zum Index der S-F-Bindungen (ca. 1,0) gibt dafür eine etwas exaktere Begründung als die sehr einfache Vorstellung mesomerer Grenzstrukturen mit einfach bzw. doppelt gebundenem Sauerstoffatom².

Schließlich können aus der MO-Berechnung auch Hinweise auf den vermuteten, stark ionischen Charakter der S-F-Bindungen erhalten werden. Wenn auch CNDO/2-Berechnungen Polaritäten von Bindungen bekanntlich auf Grund der Vernachlässigung innerer Elektronen übertreiben, ist doch eine qualitative Abschätzung möglich. Die Betrachtung der für S, F_{ax} , und F_{eq} berechneten Ladungsdichten (5,15; 7,28 und 7,30 u. a.) bestätigt die Annahme polaren Bindungscharakters, der neben den verringerten Bindungsordnungen auch zur Erklärung der gegenüber kovalenteren S-F-Verbindungen kleineren Kraftkonstanten für die S-F-Valenzschwingungen herangezogen werden kann.

Die MO-SCF-Berechnung bestätigt also im wesentlichen alle Schlüsse, die aus den Spektren auf Geometrie und Bindungsverhältnisse von SF_5O^- gezogen wurden, und läßt außerdem eine quantenchemische Begründung der getroffenen Feststellungen zu.

Die Berechnung des SF_5O^- -Anions legt die quantenchemische Diskussion der korrespondierenden Säure F_5SOH nahe, deren Se- und Te-Analoga bereits bekannt sind^{6,7}. Die CNDO-Berechnung von F_5SOH ergibt eine Stabilisierung gegenüber $SOF_4 + HF$ um 124 kcal (alle Verbindungen in CNDO-Minimumsgeometrie). Da jedoch derartige Stabilisierungsenergien von CNDO-Verfahren erfahrungsgemäß stets zu hoch wiedergegeben werden, ist — ohne Berücksichtigung von zusätzlichen Entropieeffekten — unter Umständen bereits in der zu geringen Stabilisierung gegenüber diesen möglichen Zerfallsprodukten eine Ursache dafür zu suchen, daß

* Dr. Bernd M. Rode, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, A-6020 Innsbruck, Österreich.

die Verbindung bisher nicht dargestellt werden konnte. Die berechneten Energiewerte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Eine Abschätzung der Acidität von SF_5OH mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Protonenaffinität von SF_5O^- und der H-Ladungsdichte in SF_5OH nach zwei von uns ermittelten Korrelationen^{8,9} führt in Eisessig zu einer Säurestärke, die zwischen der von HCl ($pK^{\text{ACOH}}=8,1$) und FSO_3H ($pK^{\text{ACOH}}=6,1$) liegen sollte. Es ist von Interesse,

Tab. 2. Berechnete Energiewerte.

Verbindung	Gesamtenergie (a. e. u.)	Bindungs- energie (a. e. u.)
F_5SOH	-168,87559	-1,64342
F_5SO^-	-168,15425	-1,56082
F_4SO	-140,23990	-1,19559
HF	- 28,43669	-0,24883

daß für die analoge Te -Verbindung F_5TeOH ein etwas unterhalb des HCl -Wertes liegender pK -Wert von 8,8 gemessen wurde¹⁰, der die theoretische Acidität von SF_5OH in gutem Einklang mit den üblichen, qualitativen Vorstellungen stehen läßt.

Die Tatsache, daß für alle Bindungen zu Schwefel in den berechneten Verbindungen realistische Ordnungen resultieren, ist von methodischem Interesse, da bekannt ist, daß derartige Bindungen in der verwendeten semiempirischen Methode oftmals zu stark wiedergegeben werden¹¹. Diese Feststellung scheint offensichtlich für anorganische Spezies des hier untersuchten Typs weniger zuzutreffen.

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe eines modifizierten QCPE-141-Programms¹² in der ursprünglichen CNDO/2-Parametrisierung³ am CDC 3300-Computer des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

¹ M. Lustig u. J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **6**, 2115 [1967].

² K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis u. W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **12**, 620 [1973].

³ J. A. Pople u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 [1966].

⁴ K. W. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 [1968].

⁵ H. Siebert, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 82.

⁶ K. Seppelt, *Angew. Chem.* **84**, 212 [1972].

⁷ A. Engelbrecht, W. W. Loreck u. W. Nehoda, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **360**, 88 [1968].

⁸ B. M. Rode u. A. Engelbrecht, *Chem. Phys. Letters* **16**, 560 [1972].

⁹ B. M. Rode u. A. Engelbrecht, *Mh. Chemie*, in Druck.

¹⁰ W. Porcham u. A. Engelbrecht, *Mh. Chemie* **102**, 333 [1971].

¹¹ P. Schuster, *Theoret. Chim. Acta* **19**, 212 [1970].

¹² Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA.