

## Schwingungseigenschaften des $\text{ReF}_6^+$ -Ions

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. 31a, 1733–1734 [1976]; eingegangen am 12. November 1976)

### Vibrational Properties of the $\text{ReF}_6^+$ -Ion

The principal force constants for  $\text{ReF}_6^+$  have been calculated using the GVFF. Mean amplitudes of vibration and bond orders are also estimated. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

In den vor kurzem dargestellten Verbindungen  $[\text{ReF}_6][\text{SbF}_6]$  und  $[\text{ReF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  liegt als Kation  $\text{ReF}_6^+$  vor<sup>1</sup>. Diese Spezies ist bisher das einzige bekannte Fluorkation eines Übergangsmetalls. Um weitere Einsicht in die Bindungsverhältnisse dieses Ions zu erhalten erschien es also interessant, einige seiner Schwingungseigenschaften zu berechnen und zu analysieren.

Aus den IR- und Raman-Messungen<sup>1</sup> ist es klar, dass  $\text{ReF}_6^+$  in oktaedrischer Koordination vorliegt. Aus den gemessenen Grundschwingungen:  $\nu_1(\text{A}_{1g}) = 797$ ,  $\nu_2(\text{E}_g) = 734$ ,  $\nu_3(\text{F}_{1u}) = 783$ ,  $\nu_4(\text{F}_{1u}) = 353$  und  $\nu_5(\text{F}_{2g}) = 359 \text{ cm}^{-1}$ , ist es möglich, die Kraftkonstanten zu berechnen. Dazu haben wir die für eine  $\text{O}_h$ -Spezies üblichen G-Matrix-Elemente zusammen mit den F-Matrix-Elementen für das allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF) benutzt<sup>2</sup>.

Die Kraftkonstanten für  $\text{A}_{1g}$ ,  $\text{E}_g$  und  $\text{F}_{2g}$  können direkt aus den gefundenen Werten für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_5$  berechnet werden. Für die  $\text{F}_{1u}$ -Spezies haben wir die Berechnung nach den von Fadini<sup>3</sup> vorgeschlagenen Kopplungsstufenverfahren ausgeführt. Die Ergebnisse sind Tab. 1 zu entnehmen. Dabei bezieht sich  $f_r$  auf die Re-F-Bindung,  $f_{rr}$  auf die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung,  $f_a$  auf die Winkeldeformation,  $f_{aa}$  auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung und  $f_{ra}$  auf die Bindungs/Winkel-Wechselwirkung.

Tab. 1. Kraftkonstanten (in mdyn/Å) für  $\text{ReF}_6^+$ .

$f_r$	$f_{rr}$	$f_a$	$f_{aa}$	$f_{ra}$
5,92	0,22	0,44	0,04	<0,01

An Hand der für die Re-F-Bindung errechneten Kraftkonstante ( $f_r = 5,92 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ) ist es möglich, die Bindungsordnung abzuschätzen. Nach der einfachen Methode von Siebert<sup>4</sup> erhält man für diese

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentinien.

Größe einen Wert von 1,6 welcher, zusammen mit der hohen Kraftkonstante, für eine außerordentlich starke Metall-Fluor-Bindung spricht. Die Bildung von  $\pi$ -Bindungen durch Übertragung von p-Elektronen des Fluors an leere Metallorbitale geeigneter Symmetrie ist, erwartungsgemäß<sup>2</sup>, in der dritten Übergangsmetallreihe besonders begünstigt, und dieser  $\pi$ -Anteil sollte gerade im vorliegenden Fall durch die wahrscheinlich hohe Elektronegativität von Re(VII) (vgl.<sup>1</sup>) wesentlich erhöht werden.

Aus den spektroskopischen Daten ist es weiterhin auch noch möglich, die mittleren Schwingungsamplituden zu berechnen. Dazu haben wir die sog. „Methode der Charakteristischen Schwingungen“<sup>5,6</sup> benutzt, welche, wie wir vor kurzem gezeigt haben<sup>7</sup>, im Falle von oktaedrischer Metallhexafluoride ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) von  $\text{ReF}_6^+$  bei verschiedenen Temperaturen.

T(K)	$u_{\text{Re}-\text{F}}$	$u_{\text{F}\dots\text{F}}$ (kurz)	$u_{\text{F}\dots\text{F}}$ (lang)
0	0,0357	0,064	0,048
100	0,0357	0,064	0,048
200	0,0358	0,069	0,049
298,16	0,0365	0,076	0,050
300	0,0366	0,076	0,050
400	0,0380	0,083	0,052
500	0,0398	0,091	0,054
600	0,0418	0,098	0,057
700	0,0439	0,105	0,060

Die Re-F-Amplitudenwerte, welche sehr charakteristisch sind, liegen den für  $\text{ReF}_6$  berechneten sehr nahe<sup>7</sup>. Auch die Amplitudenwerte der nicht gebundenen  $\text{F}\dots\text{F}$ (lang)-Paare liegen fast im gleichen Bereich wie bei zahlreichen anderen Hexafluoriden, während die Werte für die kurzen  $\text{F}\dots\text{F}$ -Abstände im vorliegenden Fall deutlich niedriger sind<sup>7</sup>.

Schließlich erschien auch noch ein Vergleich von  $\text{ReF}_6^+$  mit den isoelektronischen Spezies  $\text{TaF}_6^-$  und  $\text{WF}_6$  von Interesse. In Tab. 3 haben wir die Kraft-

Tab. 3. Kraftkonstanten (in mdyn/Å), mittlere Schwingungsamplituden (in Å und bei 298,16 K) und Bindungsordnungen der M–F-Bindungen der isoelektronischen Spezies  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{WF}_6$  und  $\text{ReF}_6^+$ .

Spezies	$f_r$	$u_{\text{M}-\text{F}}$	N
$\text{TaF}_6^-$	3,37	0,0434	1
$\text{WF}_6$	5,29	0,0375	1,5
$\text{ReF}_6^+$	5,92	0,0365	1,6

konstanten, mittleren Schwingungsamplituden und Bindungsordnungen für die Metall-Fluor-Bindung der drei Spezies zusammengestellt. Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden von  $\text{TaF}_6^-$  wurden mit den gleichen Methoden wie für  $\text{ReF}_6^+$  berechnet; die entsprechenden Werte für  $\text{WF}_6$  wurden der Literatur<sup>2,7</sup> entnommen. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß sich alle für  $\text{ReF}_6^+$  berechneten Werte gut in die isoelektronische Reihe einordnen und die erwarteten Gänge zeigen; d.h., die Werte der Kraftkonstanten nehmen beim Übergang vom

Anion zum neutralen Molekül und zum isoelektronischen Kation stufenweise zu, während die entsprechenden mittleren Schwingungsamplituden in gleicher Richtung abnehmen (vgl. hierzu auch<sup>8,9</sup>).

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.

<sup>1</sup> E. Jacob u. M. Fähnle, Angew. Chem. **88**, 190 [1976].

<sup>2</sup> P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall u. L. J. Basile, Coord. Chem. Rev. **7**, 257 [1972].

<sup>3</sup> A. Fadini, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964]; A. Fadini, Dissertation, T.H. Stuttgart 1967; W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, Spectrochim. Acta **21**, 995 [1965].

<sup>4</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

<sup>5</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Structure **3**, 252 [1969].

<sup>6</sup> A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, „Characteristic Mean Amplitudes of Vibration“, in Molecular Structures and Vibration (S. J. Cyvin, Herausgeber), Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1972.

<sup>7</sup> E. J. Baran, Monatsh. Chem. **105**, 362 [1974].

<sup>8</sup> A. Müller, B. Krebs u. C. J. Peacock, Z. Naturforsch. **23a**, 1024 [1968].

<sup>9</sup> E. J. Baran, Monatsh. Chem. **105**, 1148 [1974].