

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XIX¹⁾**FSSF und SSF₂**Gerhard Wagner^{*)}, Hans Bock^{*)}, Rudolf Budenz^{**)} und Fritz Seel^{**)}

Chemische Institute der Universitäten Frankfurt^{*)},
 D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor Stern Kai 7, und Saarbrücken^{**)},
 D-6600 Saarbrücken, Universität des Saarlandes

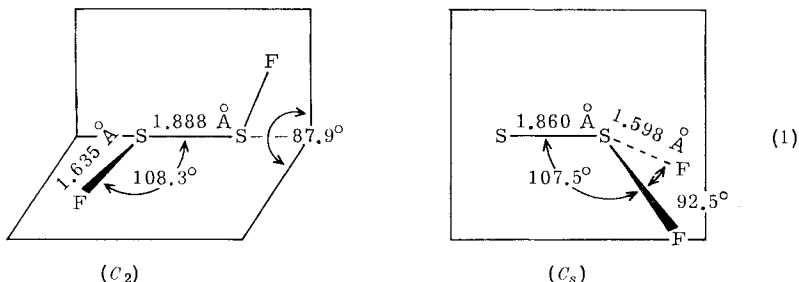
Eingegangen am 14. Dezember 1972

Die Photoelektronen (PE)-Spektren der isomeren Dischwefeldifluoride FSSF und SSF₂ zeigen nur geringe Unterschiede. EHMO- und CNDO/2-Rechnungen liefern nahezu übereinstimmende Resultate, welche durch die PE-Spektren und andere Moleküleigenschaften bestätigt werden.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XIX¹⁾**FSSF and SSF₂**

The photoelectron (PE) spectra of the isomeric disulfur difluorides FSSF and SSF₂ are only slightly different. The results of EHMO- and CNDO/2 calculations are compatible and are supported by the PE spectra and other molecular properties.

1963/64 berichteten unabhängig voneinander *Kuczowski* sowie *Seel* und Mitarbeiter über die isomeren Dischwefeldifluoride²⁾, von denen das Thiothionylfluorid



(C_s) stabiler ist als Difluordisulfan (C₂). Dieses überraschende Verhalten — bei anderen Dihalogenidisulfanen wird ausschließlich C₂-Struktur beobachtet — ist aus einem qualitativen MO-Modell z.B. ausgehend von S₂ nicht zu deuten. Um weitere Informationen über das Isomerenpaar zu erhalten, sollen daher die PE-Spektren anhand von EHMO- und CNDO/2-Rechnungen, letztere unter Einschluß von Schwefel-3d-Orbitalen im Basissatz, diskutiert werden.

¹⁾ XVIII. Mittel.: M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

²⁾ F. Seel, *Chimia* 22, 79 (1968); vgl. auch S. P. v. Halasz und O. Glemser in *A. Senning, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, S. 219f., Dekker, New York 1971.

Die berechneten Energien der besetzten Orbitale sind mit deren Symmetrierassen in Tab. 1 aufgeführt.

Ein Vergleich der Orbitalenergien von FSSF und SSF_2 ergibt nur geringfügige Unterschiede. Nach den Rechenergebnissen werden daher – via *Koopmans'* Theorem³⁾ – für die beiden strukturell so verschiedenen Isomeren ähnliche Photoelektronen-Spektren erwartet. Diese Vorhersage findet sich voll bestätigt (Abb. 2 und Tab. 2).

Tab. 1. Berechnete EHMO- und CNDO/2-Eigenwerte (eV) sowie Orbitalsymmetrien für FSSF und SSF_2

| FSSF (C_2) | | SSF_2 (C_s) | |
|----------------|------------|--------------------------|--------------|
| EHMO | CNDO/2 | EHMO | CNDO/2 |
| -12.4878 a | -14.4939 a | -12.1537 a' | -14.3748 a' |
| -12.8703 b | -14.7503 b | -13.5168 a'' | -14.9660 a'' |
| -14.1769 a | -15.6266 a | -14.2103 a' | -15.6787 a' |
| -15.6939 b | -18.7687 b | -15.8603 a' | -19.0972 a' |
| -18.1043 a | -20.4326 a | -17.9222 a'' | -19.1264 a'' |
| -18.1861 b | -20.4981 b | -18.0774 a'' | -20.7675 a'' |
| -18.2614 a | -20.8932 a | -18.1219 a' | -21.9587 a' |
| -18.2749 b | -21.3822 b | -18.4164 a' | -21.9821 a'' |
| -18.4762 a | -21.4197 a | -18.6373 a'' | -22.3778 a' |
| -19.2586 b | -24.1574 b | -19.2455 a' | -24.3231 a' |
| -23.1923 a | -31.0803 a | -23.3294 a' | -31.2017 a' |
| -40.4029 b | -44.1908 b | -39.9712 a'' | -44.1445 a'' |
| -40.4727 a | -44.2794 a | -40.9407 a' | -45.5440 a' |

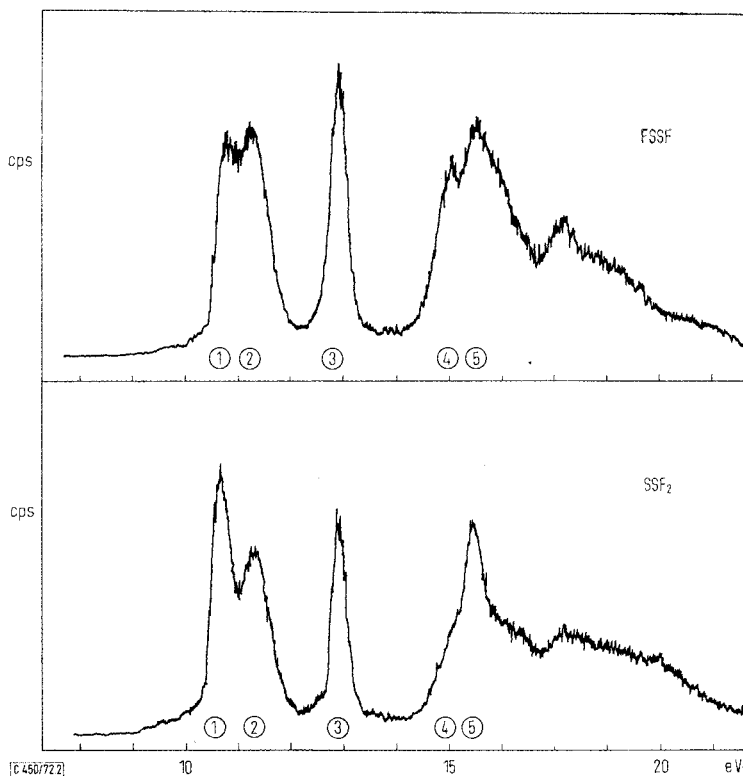
Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von FSSF und SSF_2

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|----------------|-------|-------|-------|----------------------|------|
| FSSF | 10.84 | 11.25 | 12.94 | 15.1 | 15.6 |
| SSF_2 | 10.68 | 11.33 | 12.81 | (15.1) _{sh} | 15.5 |

Die PE-Spektren der beiden Dischwefeldifluoride (Abb. 2) zeigen mit zunehmender Ionisierungsenergie je eine isolierte Doppel- und Einfachbande, an die sich ein mehr oder weniger strukturiertes Bandengebirge anschließt. Da Schwingungsfeinstrukturen nicht beobachtet werden, stützt sich die Zuordnung auf die berechneten Orbitalsequenzen (vgl. Abb. 1).

Demnach sind die Banden ① und ② den Schwefel-Elektronenpaaren, ③ der $\sigma_{\text{S-S}}$ -Bindung und die höheren Ionisierungsenergien vorwiegend Orbitalen mit

³⁾ Vgl. z.B. C. R. Brundle und M. B. Robin in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman, Determination of Organic Structures by Physical Methods, S. 12f., Academic Press, New York 1971.

Abb. 2. He(I)-PE-Spektren von FSSF und SSF_2

großem F-Anteil zuzuordnen. Als charakteristischer Unterschied zwischen beiden Spektren ist im wesentlichen die geringere Aufspaltung der Doppelbande ①/② bei FSSF anzuführen, die sich auf die geringe Wechselwirkung zwischen den beiden aufeinander nahezu senkrecht stehenden Schwefel-Elektronenpaaren⁴⁾ (Diederwinkel 87.9° , vgl. (1)) zurückführen läßt. Im Thiothionylfluorid, SSF_2 , sind die beiden obersten besetzten Orbitale dagegen formal als Schwefel-Elektronenpaar und als S—S-Bindung vom π -Typ anzusehen (Abb. 1); offensichtlich ist hier die Überlappung und damit die Aufspaltung größer:

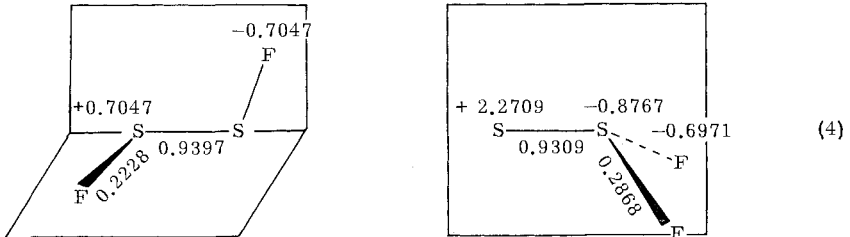
| | $IE_2^v - IE_1^v$ | $\Delta \epsilon_J^{\text{EHMO}}$ | $\Delta \epsilon_J^{\text{CNDO}/2}$ (eV) | (3) |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|--|-----|
| FSSF | 0.41 | 0.38 | 0.26 | |
| SSF_2 | 0.65 | 1.36 | 0.59 | |

Wie (3) zeigt, wird dieser charakteristische Unterschied von beiden verwendeten Rechenverfahren wiedergegeben, ebenso wie die in beiden Verbindungen etwa übereinstimmende dritte Ionisierungsenergie (Tab. 1 und 2).

⁴⁾ H. Bock und G. Wagner, *Angew. Chem.* **76**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972).

Insgesamt liefern beide Verfahren – EHMO ohne und CNDO/2 mit Einschluß von d-Orbitalen – einander entsprechende und vergleichbare Resultate.

Abschließend seien berechnete und experimentelle Daten gegenübergestellt, welche eine gleichartige „S–S-Bindung“ in den C_s - und C_2 -strukturierten Isomeren belegen: Die dritten Ionisierungsenergien sind sowohl in den PE-Spektren (Tab. 2) als auch nach den Orbitalenergien (Tab. 1) für beide Verbindungen jeweils nahezu gleich.



Die Berechnungen zeigen darüber hinaus, daß es sich in beiden Fällen um Orbitale mit überwiegendem „ σ_{S-S} -Anteil“ handelt (Abb. 1). Auch die EHMO-Orbitaldiagramme spiegeln trotz der großen Unterschiede in den Ladungen in den Beträgen der „reduced overlap populations“ ähnliche S–S-Bindungsstärken wider (4). Dies steht im Einklang mit den Valenzschwingungsfrequenzen²⁾ (ν_2^{FSSF} 612 cm^{-1} , $\nu_2^{SSF_2}$ 718 cm^{-1}), den Kraftkonstanten²⁾ (f_{SS}^{FSSF} 3.63 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$, $f_{SS}^{SSF_2}$ 4.92 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) oder den Bindungslängen (1).

Erwartet man für FSSF und SSF_2 markante Unterschiede in den Eigenschaften, so sind die geringen Unterschiede in den PE-Spektren zwar überraschend, erweisen sich aber bei der Interpretation nach verschiedenen semiempirischen Rechenverfahren als durchaus charakteristisch.

Experimenteller Teil

Difluordisulfan, FSSF, wurde nach l. c.⁵⁾ aus Silber(I)-fluorid und Schwefel, Thiothionylfluorid, SSF_2 , nach l. c.⁶⁾ aus $ClSSCl$ und aktivem KF, hergestellt aus KSO_2F , gewonnen. Die Reinheit beider Verbindungen wurde IR-spektroskopisch überprüft, der Transport von Saarbrücken nach Frankfurt erfolgte in flüssigem Stickstoff. Vor der Aufnahme der PE-Spektren wurde das Spektrometer mehrere Stunden mit SF_4 gespült. Difluordisulfan wurde aus einem auf -112° gekühlten Bad in die etwa 50 cm entfernte „target chamber“ gepumpt, Thiothionylfluorid aus einem auf -78° gekühltem Bad. Beide Spektren waren reproduzierbar.

Die He(I)-PE-Spektren wurden mit einem Photoelektronen-Spektrometer Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und mit den Argon-Linien geeicht (Halbwertsbreite 25–30 meV).

Die EHMO- und CNDO/2-Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt auf einer Univac 1108 ausgeführt, Slater-Exponenten und Valenzionisierungspotentiale der Literatur⁷⁾ entnommen.

⁵⁾ F. Seel, R. Budenz und D. Werner, Chem. Ber. **97**, 1369 (1964).

⁶⁾ F. Seel und D. Göltz, Z. Anorg. Allg. Chem. **327**, 28 (1964).

⁷⁾ J. Hinze und H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. **84**, 545 (1962).