

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XXVI^{1,2)}

Die Delokalisation von Schwefel-Elektronenpaaren in Alkylsulfiden und -disulfiden

Gerhard Wagner^{*)} und Hans Bock^{**)}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^{**)}

Eingegangen am 27. Juni 1973

Die Photoelektronen(PE)-Spektren von Sulfiden $R-S-R$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, n-$ und $i-C_3H_7, n-$ und $tert-C_4H_9$) und Disulfiden $R-S-S-R$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, n-$ und $i-C_3H_7, tert-C_4H_9, -[CH_2]_4-$) werden vergleichend diskutiert. Bei den Sulfiden $R-S-R$ kann die mit steigendem Alkylierungsgrad erwartungsgemäß abnehmende erste Ionisierungsenergie auch aus den Charge-transfer-Anregungsenergien ihrer σ -Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCNE) abgelesen werden. Bei Disulfiden $R-S-S-R$ wird eine Aufspaltung der ersten PE-Bande in deutlicher Abhängigkeit vom Diederwinkel zwischen den Schwefel-Elektronenpaaren beobachtet. Die Befunde lassen sich mit MO-Modellen als Wechselwirkungen der Schwefel-Elektronenpaare mit dem σ -Gerüst und/oder untereinander verstehen.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XXVI^{1,2)}

The Delocalisation of Sulfur Electron Pairs in Sulfides and Disulfides

The photoelectron (PE) spectra of sulfides $R-S-R$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, n-$ and $i-C_3H_7, n-$ and $tert-C_4H_9$) and disulfides $R-S-S-R$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, n-$ and $i-C_3H_7, tert-C_4H_9, -[CH_2]_4-$) are comparatively discussed. For sulfides the first ionization energy, which decreases as expected with increasing degree of alkylation, can also be obtained from the charge transfer excitation energies of their σ -complexes with tetracyanoethylene (TCNE). Disulfides show a splitting of the first PE-band in a clear dependence on the dihedral angle of the sulfur electron pairs. All observations can be rationalised within MO models as interactions of the sulfur electron pairs with the σ -skeleton and/or with each other.

Photoelektronen(PE)-Spektren werden — über *Koopmans'* Theorem³⁾ — anhand von MO-Modellen zugeordnet. Umgekehrt können MO-Modelle und ihre Anwendbarkeit an den PE-Spektren geeigneter Verbindungen überprüft werden⁴⁾. So läßt

^{*)} Neue Anschrift: NUKEM GmbH, 6451 Wolfgang/Hanau.

^{**)} Korrespondenzadresse: 6 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7.

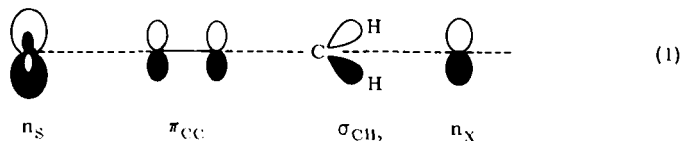
¹⁾ XXV. Mitteil.: H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus und R. Stendel, *Angew. Chem.*, im Druck.

²⁾ Teil der Dissertation G. Wagner, Univ. Frankfurt 1971; vgl. auch H. Bock und G. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972).

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*, Bd. III, S. 1 ff., Academic Press, New York 1971.

⁴⁾ H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973).

sich an den PE-Spektren thiosubstituierter π -Systeme zeigen, daß die Delokalisation der „einsamen“ Schwefel-Elektronenpaare n_S mit einem einfachen p-Orbital-Modell ohne zusätzliche Rückbindung in unbesetzte Schwefel-Orbitale zu beschreiben ist⁵⁾. Auch alle anderen Ausgangsorbitale mit π -Symmetrie wie das Methylengruppen-



Orbital σ_{CH_2} oder ein weiteres Elektronenpaar n_X sollten mit dem Schwefel-Elektronenpaar n_S in gleicher Weise wechselwirken und seine Ionisierungsenergie relativ zu H_2S erniedrigen^{2,4)}.

Für derartige Untersuchungen erweist sich als vorteilhaft, daß die dem Schwefel-Elektronenpaar zuzuordnende PE-Bande bei niedrigen Ionisierungsenergien liegt, vom Restspektrum deutlich abgesetzt ist und daher Veränderungen gut erkannt werden können. Die PE-Spektren von Sulfiden und Disulfiden ermöglichen aus diesem Grunde, Modellvorstellungen wie die Hyperkonjugation n_S/σ_{CH_2} oder die Elektronenpaar-Wechselwirkung n_S/n_S zu überprüfen.

A. PE- und CT-Ionisierungsenergien von Sulfiden R—S—R

Für H_2S , den Grundkörper dieser Verbindungsreihe, trafen *Delwiche* und *Natalis*⁶⁾ eine Zuordnung der PE-Ionisierungen (Tab. 1), die mit Ergebnissen neuerer ab initio-Rechnungen⁷⁾ übereinstimmt. Extended Hückel(EHMO)-Rechnungen liefern die gleiche Reihenfolge der besetzten Molekülorbitale (Abb. 1).

Tab. 1. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von Sulfiden R_2S

| R | IE_1 | IE_2 | IE_3 |
|---|--------|--------|--------|
| H | 10.43 | 12.76 | 14.91 |
| CH ₃ | 8.67 | 11.2 | 12.5 |
| CH ₃ CH ₂ | 8.44 | 10.7 | 11.6 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ | 8.34 | 10.5 | (11.9) |
| (CH ₃) ₂ CH | 8.26 | 10.4 | 11.0 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 8.22 | 10.4 | (11.7) |
| (CH ₃) ₃ C | 8.07 | 9.9 | (10.4) |

Wie bei allen gewinkelten AH_2 -Systemen ist das oberste besetzte Elektronenpaar-Orbital von π -Symmetrie ($C_{2v}: b_1$) und am Zentralatom lokalisiert; demgegenüber ist das zweite Schwefel-Elektronenpaar (a_1) mit schwach SH-bindendem Anteil deutlich abgesenkt. Den wesentlichen Beitrag zur SH-Bindung liefert das Molekül-

⁵⁾ H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Chem. Ber. **105**, 3850 (1972); vgl. auch Tetrahedron Lett. **1971**, 3713.

⁶⁾ J. Delwiche und P. Natalis, Chem. Phys. Lett. **5**, 564 (1970).

⁷⁾ B. Cadioli, U. Pinchelli, G. L. Bendazzoli und P. Palmieri, Theor. Chim. Acta **19**, 66 (1970).

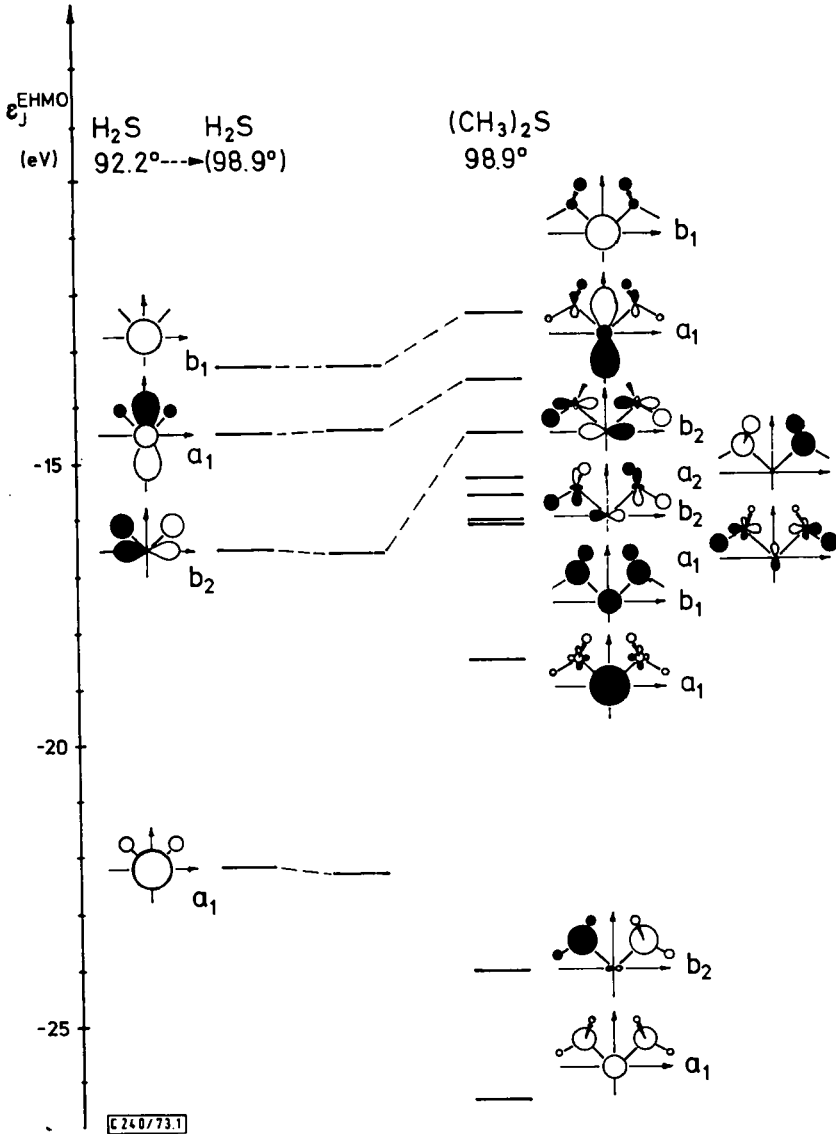
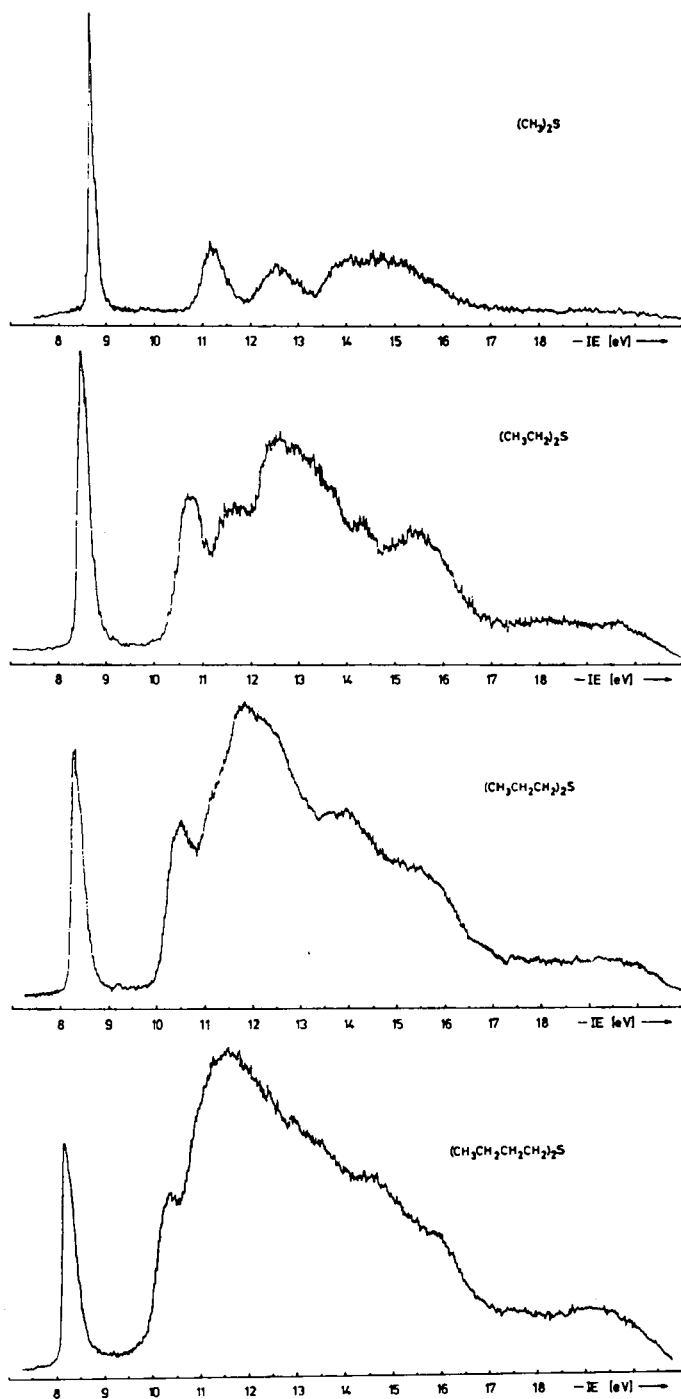


Abb. 1. Orbital-Korrelationsdiagramm für H_2S und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ nach Extended Hückel-Rechnungen

orbital b_2 . Alkylierung sollte diese Niveaus induktiv sowie vor allem durch anti-bindende Zumischung von σ -Anteilen „hyperkonjugativ“ destabilisieren. Wie Abb. 1 zeigt, sagen die EHMO-Rechnungen für die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale eine ungefähr gleich starke Anhebung voraus. Der nach dem *Walsh*-Diagramm für AH_2 -Systeme⁴⁾ zu erwartende Einfluß der Winkelaufweitung (Anhebung von a_1 und Absenkung von b_2) hat nach den EHMO-Rechnungen nur geringes Gewicht:



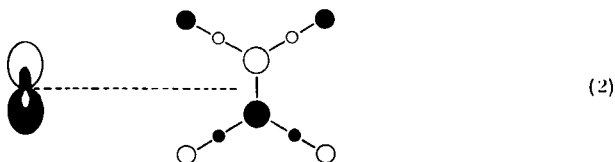
[247732]

Abb. 2. PE-Spektren von Sulfiden R-S-R

Die Eigenwerte von H_2S ändern sich bei Aufweitung des Bindungswinkels von 92.2° auf 98.9° , dem Winkel CSC in Dimethylsulfid⁸⁾, nicht wesentlich. Die Erwartungen aus dem EHMO-Korrelationsdiagramm (Abb. 1) werden von den PE-Spektren der Sulfide (Abb. 2 und Tab. 1) voll bestätigt.

Wie ersichtlich werden beim Übergang von H_2S zu $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ⁹⁾ die Molekülorbitale in der Reihenfolge $b_2 > b_1 \sim a_1$ zunehmend destabilisiert. Der Bereich der Alkylgruppen-Ionisierungen — beim Dimethylsulfid noch merklich abgesetzt — verschiebt sich mit wachsender Kettenlänge erwartungsgemäß zu niedrigen Energien. Hingewiesen sei ferner auf die Verbreiterung der ersten Bande gegenüber H_2S ⁶⁾, die eine zunehmende Delokalisierung¹⁰⁾ des Schwefel-Elektronenpaares infolge hyperkonjugativer Wechselwirkung mit dem Methylengruppen-Orbital der gleichen Symmetrierasse ($C_{2v}: b_1$) anzeigt.

Es ist bekannt, daß gesättigte Sulfide $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ Charge-transfer-Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCNE) bilden¹¹⁾, da das n_S -Molekülorbital ($C_{2v}: b_1$) mit dem niedrigsten TCNE-Akzeptororbital ($D_{2h}: b_{3g}$) wechselwirken kann:



Die gute Korrelierbarkeit der vertikalen Ionisierungsenergien IE_1 aliphatischer Sulfide mit den CT-Bandenmaxima ihrer TCNE-Komplexe (Tab. 2 und Abb. 3) stützt dieses Modell.

Tab. 2. CT-Bandenmaxima $\tilde{\nu}_m^{\text{CT}}$ (cm^{-1}) und vertikale erste Ionisierungsenergien IE_1^V (eV) von Sulfiden $\text{R}-\text{S}-\text{R}$

| Verbindung | $\tilde{\nu}_m^{\text{CT}}$ (cm^{-1}) | IE_1^V (eV) |
|--|--|---------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ | 20400 | 8.67 |
| $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$ | 19800 | 8.44 |
| $(-\text{[CH}_2\text{]}_4-)_2\text{S}$ | 19400 | 8.40 |
| $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ | 19400 | 8.34 |
| $\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}_2\text{S}$ | 18900 | 8.26 |
| $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ | 18870 | 8.22 |
| $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\}_2\text{S}$ | 18450 | 8.13 |
| $\{(\text{CH}_3)_3\text{C}\}_2\text{S}$ | 18300 | 8.07 |

Die Regressionsgerade hat eine nur geringe Standardabweichung SE:

$$\tilde{\nu}_m^{\text{CT}} = 3690 IE_D - 11491; \quad SE = 42 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

⁸⁾ L. Pierce und M. Hayashi, J. Chem. Phys. **35**, 479 (1961).

⁹⁾ Das PE-Spektrum von Dimethylsulfid wurde unterdessen von D. C. Frost, F. G. Herring, A. Katrib, C. A. McDowell und R. A. N. McLean, J. Phys. Chem. **76**, 1030 (1972), veröffentlicht; Ionisierungsenergien und Zuordnung stimmen überein.

¹⁰⁾ Bezüglich einer Diskussion der PE-Bandenformen vgl. z. B. I. c.³⁾, S. 15 ff.

¹¹⁾ W. M. Moreau und K. Weiss, Nature (London) **208**, 1203 (1965); vgl. auch J. Amer. Chem. Soc. **88**, 204 (1966).

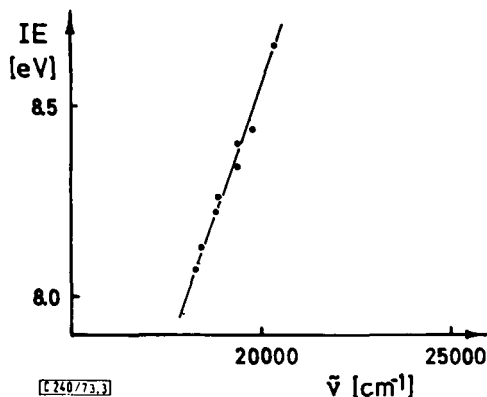


Abb. 3. $\bar{\nu}_m^{\text{CT}}/IE_{\text{I}}^{\text{V}}$ -Korrelation für Sulfide R-S-R

Für die π -CT-Komplexe aromatischer Sulfide gilt die dort ebenfalls vorzüglich erfüllte Regression

$$\bar{\nu}_m^{\text{CT}} = 7331 IE_{\text{D}}^{\text{V}} - 41830; \quad SE = 129 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

Durch Einsetzen der CT-Anregungsenergien in beide Regressionen und Vergleich der so berechneten mit den gemessenen Ionisierungsenergien lassen sich Informationen über die Art der Komplexbildung — π oder σ — erhalten⁵⁾.

B. $n_{\text{S}}/n_{\text{S}}$ -Wechselwirkung in Disulfiden R-S-S-R

Die niedrige Ionisierungsenergie und der p_z -Charakter des Schwefel-Elektronenpaares n_{S} in den Sulfiden R-S-R lassen erwarten, daß sich die $n_{\text{S}}/n_{\text{S}}$ -Wechselwirkung in den PE-Spektren von Disulfiden R-S-S-R besonders deutlich ausprägt. Die „through space“-Aufspaltung^{12,13)} in je eine „bindende n_{S}^+ “- und eine „anti-bindende n_{S}^- “-Kombination ist bei vorgegebenem S...S-Abstand vom Diederwinkel ω abhängig (Abb. 4). Bei Koplplanarität ($\omega = 0^\circ, 180^\circ$) würde die Differenz der Orbitalenergien $\Delta E(n_{\text{S}}^+/n_{\text{S}}^-)$, jedoch auch die in einem solchen Einelektronen-MO-Schema vernachlässigte Elektronenabstoßung ihr Maximum erreichen.

EHMO-Modellrechnungen¹⁴⁾ für verschiedene Konformationen von CH_3SSCH_3 , bei denen unter Konstanthaltung aller übrigen, aus Mikrowellenuntersuchungen¹⁵⁾ bekannten Strukturparameter ($d_{\text{SS}} = 2.038 \text{ \AA}$, $d_{\text{CS}} = 1.81 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}} = 1.091 \text{ \AA}$, $\sphericalangle \text{CSS} = 102.8^\circ$, $\sphericalangle \text{SCH} = 108.9^\circ$, CH_3 -Gruppen auf Lücke bezüglich der S-S-Bindung) nur der Diederwinkel ω variiert wird, zeigen die hiermit verbundenen Änderungen der obersten besetzten Orbitale (Abb. 4).

¹²⁾ R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).

¹³⁾ E. Heilbronner und K. A. Muskat, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3818 (1970).

¹⁴⁾ Seit Abschluß der Dissertation i. c. 2) hat D. B. Boyd, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8799 (1972), die Konformationsabhängigkeit der Elektronen-Energieniveaus von Disulfiden nach EHMO berechnet und mit bekannten UV-Ausgangsenergien und Rotationsbarrieren verglichen. Das von ihm angegebene Korrelationsdiagramm der drei inneren Orbitale von Dimethyldisulfid stimmt mit den Ergebnissen in Abb. 4 überein.

¹⁵⁾ D. Sutter, H. Dreizler und H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. 20A, 1676 (1965).

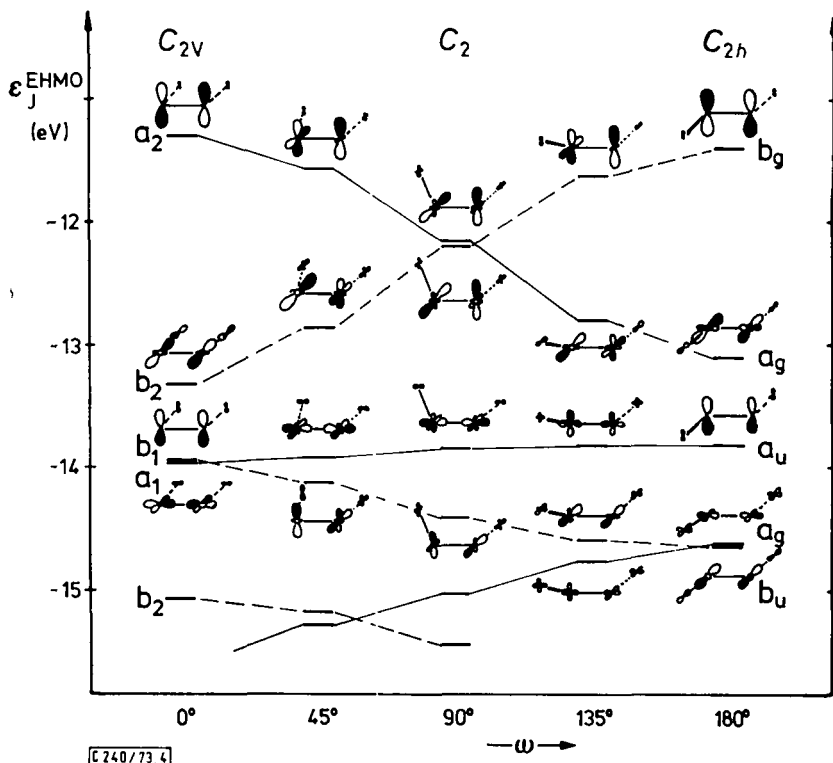


Abb. 4. EHMO-Diagramm der obersten besetzten Orbitale für repräsentative Konformationen von CH_3SSCH_3

Für die planaren Grenzfälle C_{2v} und C_{2h} wird eine beträchtliche n_s^+/n_s^- -Aufspaltung von 2.64 und 2.41 eV berechnet, so daß die n_s^+ -Kombinationen (b_1 und a_u) unter das jeweils höchste σ -Niveau (b_2 und a_g) zu liegen kommen. Im EHMO-Korrelationsdiagramm (Abb. 4) gehen infolge des Kreuzungsverbotes die n_s^- - und n_s^+ -Orbitale (C_{2v} : a_2 und b_1) nicht ineinander über (C_{2h} : a_u und b_g), sondern in die σ -Niveaus a_g und b_u . Unabhängig davon, ob die EHMO-Rechnungen die Orbitalsequenzen b_2/b_1 und a_g/a_u für die planaren Grenzfälle korrekt wiedergeben, lassen sich für die energetisch bevorzugten Konformationen um 90° die beiden obersten besetzten Molekülorbitale als Elektronenpaar-Kombinationen n_s^-/n_s^+ mit geringer σ -Beimischung charakterisieren.

Für die Änderung der Gesamtenergie findet man in den Eielektronen-EHMO-Rechnungen (Abb. 5) ein schwach ausgeprägtes Minimum im Bereich $\Delta\omega = 80-85^\circ$.

Der aus dem Mikrowellen-Spektrum¹⁵⁾ ermittelte Wert von 84.7° wird somit befriedigend angenähert; ebenso stimmt die für diese Struktur berechnete Energiedifferenz $\Delta\varepsilon_J^{\text{EHMO}} = 0.185$ eV für die Elektronenpaar-Kombinationen n_s^-/n_s^+ mit der Differenz der PE-Ionisierungsenergien $\Delta I E_v = 0.24$ eV gut überein (Abb. 6 und Tab. 3).

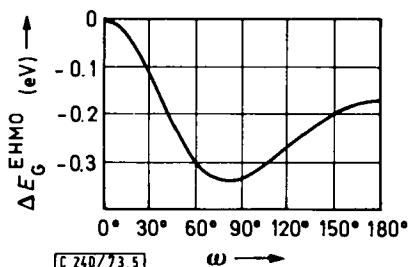


Abb. 5. Änderung der EHMO-Gesamtenergie ΔE_G^{EHMO} (eV) als Funktion des Verdrillungswinkels ω

Tab. 3. Differenzen der vertikalen Ionisierungsenergien $\Delta IE_n^v = IE_2^v - IE_1^v$ (eV) von Dialkyldisulfiden R_2S_2

| R | H | CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₂ CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | C(CH ₃) ₃ | -(CH ₂) ₄ - |
|-----------------|-------|-----------------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| IE ₁ | 10.01 | 8.97 | 8.70 | 8.62 | 8.54 | 8.17 | 8.36 |
| IE ₂ | 10.28 | 9.21 | 8.92 | 8.87 | 8.76 | 8.82 | 9.31 |
| ΔIE | 0.27 | 0.24 | 0.22 | 0.25 | 0.22 | 0.65 | 0.95 |

Das PE-Spektrum von Dimethyldisulfid (Abb. 6) zeigt zwischen der geringfügig aufgespaltenen n_S -Doppelbande und dem unstrukturierten „Methyl-Gebirge“ bei 14–16 eV drei Maxima, die nach dem EHMO-Korrelationsdiagramm (Abb. 4) dem Molekülorbital mit überwiegendem σ_{SS} -Charakter ($C_2: 6a$) und den Molekülorbitalen mit großen σ_{CS} -Anteilen (5b, 5a) zuzuordnen sind. Gestützt wird eine solche Zuordnung durch den Vergleich mit dem PE-Spektrum des vieratomigen Moleküls H_2S_2 , das fünf abgesetzte Banden aufweist: EHMO- und CNDO/2-Rechnungen liefern die Orbitalsequenz $n_S^-/n_S^+ < \sigma_{SS} < \sigma_{SH}^-/\sigma_{SH}^+ < \sigma_{HSSH}$, die bei vergleichbarer σ_{CH_2} -Zumischung im Dimethyl-Derivat erhalten bleiben sollte. Mit zunehmender Größe der Alkylsubstituenten nimmt die Strukturierung der PE-Spektren zwischen 10–17 eV weiterhin ab.

In allen Disulfid-PE-Spektren (Abb. 6) ist die Aufspaltung der n_S -Ionisierungen gut sichtbar. Als Orbital-Reihenfolge wird in EHMO- wie CNDO/2-Rechnungen stets $n_S^- < n_S^+$ gefunden (vgl. Abb. 4), wobei im Bereich $\omega \sim 90^\circ$ der Symmetrietyp ($C_2: a \rightarrow b$) wechselt. Der Betrag der Aufspaltung $\Delta IE_{n/n}$ bleibt bei den Sulfiden mit $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ in etwa konstant, während gleichzeitig der Schwerpunkt \bar{IE}_n stetig sinkt. Erst die sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen spreizen den Diederwinkel ω merklich auf; die Aufspaltung $\Delta IE_{n/n} = 0.65$ eV würde im EHMO-Modell (Abb. 4) bei $\omega = 110^\circ$ erreicht. Eine weitere Verkleinerung des Diederwinkels kann durch Fixierung der Disulfidbrücke in cyclischen Verbindungen mit ≤ 6 Ringgliedern erzwungen werden. Im 1,2-Dithian beträgt $\omega \sim 60^\circ$ ¹⁶⁾ und $\Delta IE_{n/n} = 0.95$ eV (Tab. 3). Im EHMO-Korrelationsdiagramm für Dimethyldisulfid (Abb. 4) entspricht diesem Diederwinkel eine Orbitalenergie-Differenz $\Delta \epsilon_{n/n} = 0.85$ eV; eine Rechnung für 1,2-Dithian liefert dagegen nur eine Aufspaltung $\Delta \epsilon_{n/n^+} = 0.42$ eV. Dieses Rechen-

¹⁶⁾ O. Foss, K. Johnsen und T. Reistad, Acta Chem. Scand. **18**, 2345 (1964).

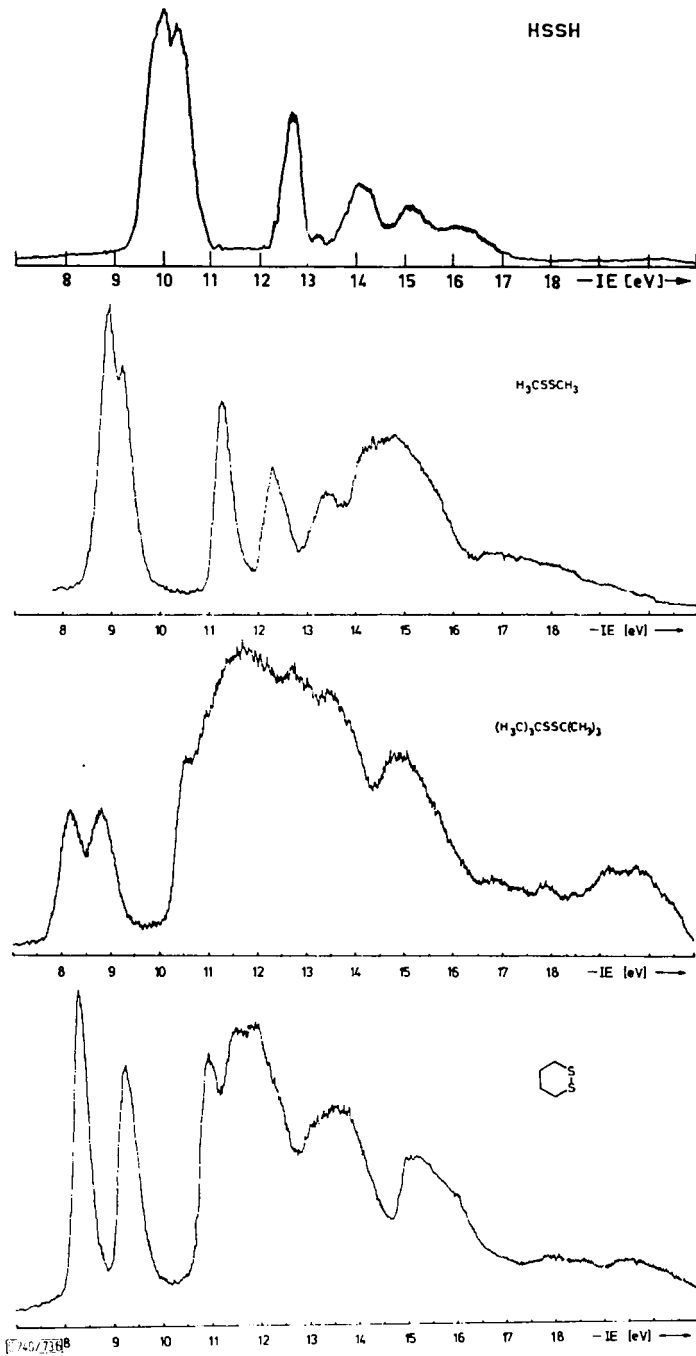
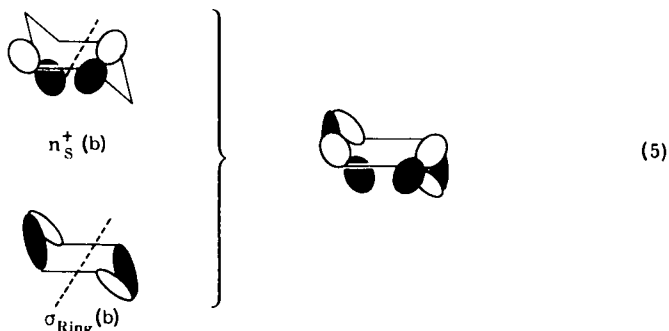


Abb. 6. PE-Spektren von Disulfan, Dimethyldisulfid, Di-*tert*-butyldisulfid und 1,2-Dithian

ergebnis kommt dadurch zustande, daß eine zusätzliche antibindende Zumischung von σ_{Ring} -Orbitalen insbesondere zur $n_{\text{S}}^{\pm}(\text{b})$ -Kombination überbetont wird, welche die $n_{\text{S}}^{-}/n_{\text{S}}^{+}$ -Aufspaltung verringert.



Für ein planares Dimethyldisulfid wird eine EHMO-Orbitalenergiedifferenz $\Delta \epsilon_{n_{\text{S}}^{\pm}}/n_{\text{S}}^{\pm} = 2.6 \text{ eV}$ berechnet (Abb. 4). Aus der vorangegangenen Diskussion ist jedoch zu folgern, daß dieser Wert eher eine untere Grenze der möglichen $n_{\text{S}}^{-}/n_{\text{S}}^{+}$ -Aufspaltung koplanarer Schwefel-Elektronenpaare darstellt.

Herrn Dr. *S. Kabuß*, Universität Freiburg, danken wir für die freundliche Überlassung von 1,2-Dithian, Herrn Dr. *G. Becker*, Universität Karlsruhe, für Disulfan.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Sulfide und Disulfide sind größtenteils in verschiedenen Reinheitsgraden käuflich. Nach Trennung von schwerflüchtigen Bestandteilen durch Kondensation i. Hochvak. wurden die Substanzen gaschromatographisch gereinigt und ihre Identität massenspektrometrisch überprüft.

Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und jeweils mit Argon geeicht.

Die Absorptionsspektren der CT-Komplexe wurden in gesättigten Lösungen von frisch sublimiertem Tetracyanäthylen in Methylenechlorid (Merck Uvasol) bei Donatorkonzentrationen von 0.01–0.05 mol mit einem Spektrometer Cary N 14 vermessen. Die angegebenen CT-Anregungsenergien wurden teilweise durch Bandenanalyse ermittelt (vgl. I. c.⁵⁾).

Die EHMO- und CNDO/2-Rechnungen erfolgten mit QCPE-Programmen an der Univac 1108 im Rechenzentrum der Universität Frankfurt.

[240/73]