

HeI-Photoelektronen-Spektrum von Cl—NSO

E. Nachbaur und P. Prosegger

Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 31. Januar 1985. Angenommen 14. Februar 1985)

HeI-Photoelectron Spectrum of N-Chlorothionylimide

The ultraviolet photoelectron spectrum of the N-chlorothionylimide molecule (Cl—NSO) has been obtained and analyzed. The spectrum is interpreted by comparison with the known spectra of the parent compounds H—NSO, SO₂ and the related molecules Cl—NCO and H—NCO as well as with the aid of *ab initio* SCF-calculations in terms of ionization from the eight highest filled valence molecular orbitals in this molecule.

(Keywords: Photoelectron spectrum; N-Chlorothionylimide)

Einleitung

N-Chlorthionylimid (Cl—NSO), erstmals 1969 von *Verbeek* und *Sundermeyer*¹ dargestellt, besitzt auf Grund seiner 24 Valenzelektronen im Unterschied zu anderen vieratomigen Halogen-Pseudohalogeniden mit 22 Valenzelektronen, wie etwa Chlorisocyanat (Cl—NCO), oder Chlorazid (Cl—NNN) eine planare *cis*-Konformation^{2–4}. Allerdings wird auf Grund von Strukturuntersuchungen mittels Elektronenbeugung auch eine nicht ebene Struktur (Diederwinkel $\rho = 35.5^\circ$) vorgeschlagen⁵. In seinem sonstigen Verhalten unterscheidet sich Cl—NSO ebenso beträchtlich von den beiden anderen genannten Verbindungen. Während Cl—NNN eine extrem explosive Verbindung darstellt und Cl—NCO in kondensierter Phase sich schon bei tiefen Temperaturen zersetzt, bzw. polymerisiert, ist Cl—NSO bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsaustausch unbeschränkt haltbar und kann sogar bei Normaldruck destilliert werden (Kp: + 65.5 °C). Dieses Verhalten unterscheidet Cl—NSO auch von seiner beim Kondensieren rasch polymerisierenden Stammverbindung H—NSO (Thionylimid)⁶. Es war daher wünschenswert, das bisher noch nicht untersuchte PE-Spektrum von Cl—NSO zu vermessen, um es

mit den bereits bekannten Spektren von H—NSO^7 , $\text{Cl—NCO}^{8,9}$ und H—NCO^{9-11} unter Beiziehung quantenchemischer Rechnungen¹² vergleichend diskutieren zu können. Auch die Frage nach den elektronischen Veränderungen und deren Auswirkungen, die sich beim Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein hypervalentes Schwefelatom in solchen Molekülen ergeben, ist von Interesse.

Experimentelles

Die Darstellung von Cl—NSO erfolgte nach der Methode von *Nachbaur et al.*¹³. Das durch Destillation gereinigte Produkt wurde im Vakuum bei 77 K in eine Kühlfalle als Vorratsgefäß umkondensiert. Während der Messung wurde das Vorratsgefäß in ein Chloroform-Schmelzbad eingebracht, welches die Temperatur für mehrere Stunden bei 210 K konstant hielt. Der sich dabei einstellende Dampfdruck war ausreichend, um einwandfreie Meßergebnisse zu erhalten.

Die HeI (21.21 eV) PE-Spektren wurden mit dem Photoelektronenspektrometer PS 18 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Zur Kalibrierung der Spektren wurde N_2 , Argon und Xenon verwendet. Die Auflösung unter Meßbedingungen wurde am $^2\text{P}_{3/2}$ -Peak des Argons ermittelt und betrug ≤ 40 meV.

Ergebnisse und Diskussion

Das PE-Spektrum von Cl—NSO ist in Abb. 1 dargestellt und zeigt sechs Banden, wobei die ersten beiden eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur erkennen lassen (Abb. 2 und 3). Die für die entsprechenden Elektronenenergien korrigierten Bandenflächen zeigen geordnet nach steigendem Ionisierungspotential das folgende Verhältnis:

$$2.0 : 0.86 : 1.7 : 0.74 : 0.40 : 0.18$$

Dieses zeigt deutlich, daß es sich bei der ersten und dritten Bande um Doppelbanden handeln muß, andererseits aber auf Grund des hohen Intensitätsverlustes bei niederen Elektronenenergien den Werten für die beiden letzten Banden keine Bedeutung mehr zukommt. Berücksichtigt man die Ergebnisse von *ab initio* SCF-Rechnungen für dieses Molekül¹², so sind für den HeI-Bereich acht Banden zu erwarten. Mit dem Auftreten zweier Doppelbanden im vorliegenden PE-Spektrum ist diese Forderung erfüllt. Eine Zusammenstellung aller Daten ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Vergleich mit dem PE-Spektrum von H—NSO^7 läßt eine große Ähnlichkeit bis hin zu den Bandenformen erkennen, jedoch liegen charakteristische Unterschiede betreffend die Lage der nichtbindenden bzw. bindenden Molekülorbitale vor. Durch Ankopplung des elektronischen Systems des Chloratoms werden die drei obersten MO's (im H—NSO : $3 a''$; $13 a'$ und $12 a'$) destabilisiert, während die bindenden MO's (im H—NSO : $2 a''$; $11 a'$ und $10 a'$) stabilisiert werden (siehe Abb. 5). Die Ursache für diese

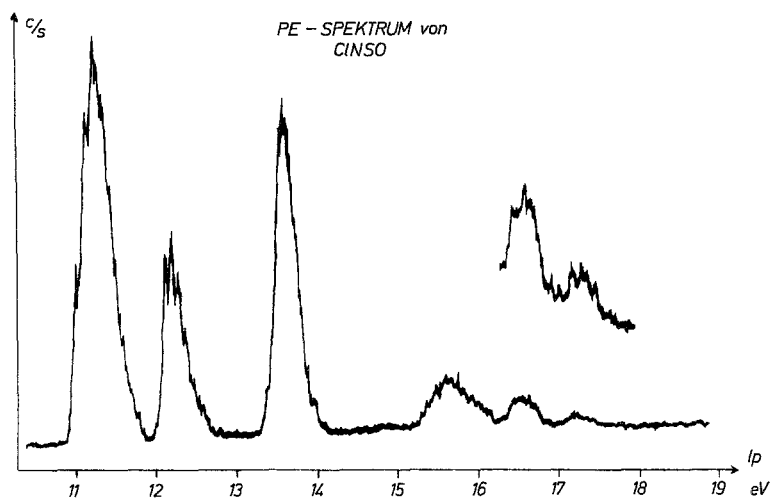


Abb. 1. HeI-Photoelektronenspektrum von Cl—NSO

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungspotentiale (IP), Schwingungsprogressionen (νM^+), ab initio Orbitalenergien (ϵ_j^{SCF}) nach¹² und Schwingungsbanden des neutralen Moleküls (νM^0) nach⁴ für Cl—NSO

Bande	Orbital	IP (eV)	νM^+ (cm^{-1})	$-\epsilon_j^{\text{SCF}}$ (eV)	νM^0 (cm^{-1})	Zuordnung
1.	5 a''	11.18	780	11.24	526	ν (ClN)
	19 a'			12.18		
2.	18 a'	12.17	660 360 180	13.43	989	ν (NS)
					1221	ν (SO)
					672	δ (NSO)
3.	4 a''	13.57		14.70	187	δ (CINS)
	17 a'	13.62		14.88		
4.	3 a''	15.61		17.54	359	γ (CINSO)
5.	16 a'	16.57		18.15		
6.	15 a'	17.25		18.75		

Verschiebung liegt — vereinfacht — im jeweils antibindenden bzw. bindenden Charakter des Cl—N-Bereiches. In den dabei entstehenden vergrößerten „Zwischenraum“ zwischen nicht bindenden und bindenden MO's schieben sich zwei zusätzliche Ionisierungspotentiale hervorgehend aus *in-plane* (17 a') und *out-of-plane* (4 a'') π -Orbitalen mit teilweiser

Lokalisierung am Halogenatom. Eine völlig analoge Situation ist in den PE-Spektren der 22-Elektronenmoleküle Cl—NCO und Cl—NNN feststellbar^{8,9} (siehe Abb. 5).

5 a'' und 19 a' n. b. π -Orbitale (1. Bande)

Ein Vergleich der PE-Spektren von SO₂^{14–16} und S₂O^{15–17} läßt eine extrem kleine Aufspaltung (≤ 0.3 eV) der obersten n. b. π -Orbitale in je

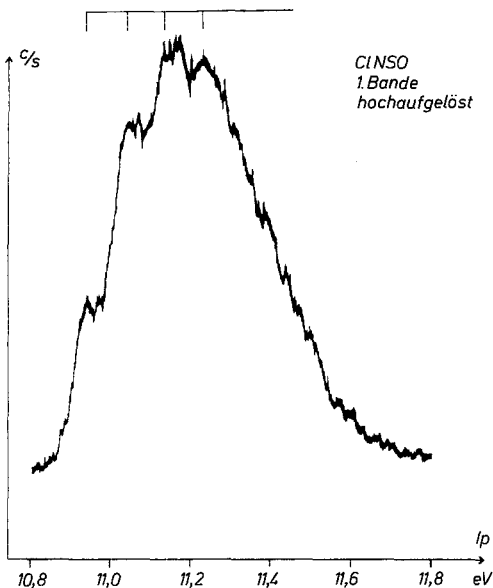


Abb. 2. Hochaufgelöste 1. Bande im PE-Spektrum von Cl—NSO

eine Komponente mit *out-of-plane* (a'' bzw. a_2) und *in-plane* (a' bzw. b_2) Charakter erkennen, d. h. in beiden Fällen erscheinen die Ionisierungen aus diesen Orbitalen unter einer Bande im jeweiligen PE-Spektrum. Unter Berücksichtigung dieser speziellen Situation und in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *ab initio* SCF-Rechnungen¹² wird die erste Bande im Cl—NSO-Spektrum Ionisierungen aus den obersten beiden MO's 5 a'' und 19 a' zugeordnet. Die getroffene Zuordnung wird durch die erkennbare Schwingungsfeinstruktur der Bande gestützt. Die hochaufgelöste erste Bande (Abb. 2) läßt deutlich eine Schwingungsprogression mit $\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, sind die genannten Orbitale antibindend im N—Cl Bereich und schwach bindend im N—S-Bereich, sodaß die beobachtete Anregung einer reduzierten N—S-Streckschwingung ($\nu_{\text{NS}} = 986 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden kann.

18 a' Orbital (2. Bande)

Dieses Orbital, das bei linearen vieratomigen Molekülen mit 24 Elektronen komplett antibindend und nur aus p-Orbitalen aufgebaut ist, erfährt im abgewinkelten Molekül mit *cis*-Konfiguration eine dramatische Stabilisierung (mit der Symmetrierniedrigung geht allerdings der reine π -Charakter verloren, die Beteiligung von s-Orbitalen wird deutlich), da die den Endatomen zugehörigen p-Orbitale aus der antibindenden

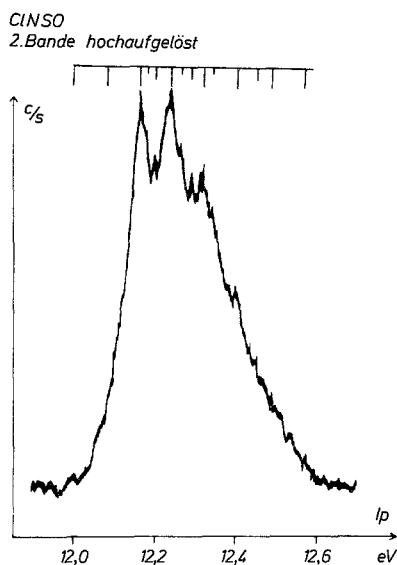


Abb. 3. Hochaufgelöste 2. Bande im PE-Spektrum von Cl—NSO

den in eine bindende Position einrücken (siehe Abb. 4). Dieses Orbital (18 a') ist von größter Bedeutung für die Molekülgeometrie, und die Ionisierung aus diesem Orbital läßt starke Änderungen (Vergrößerungen) der Bindungswinkel erwarten, wobei es primär zur Anregung von Deformationsschwingungen kommen sollte. Die hochaufgelöste 2. Bande (Abb. 3) zeigt eine deutlich erkennbare Schwingungsprogression mit $\nu = 660 \text{ cm}^{-1}$ und zwei wesentlich weniger prägnante Progressionen mit $\nu = 360 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 180 cm^{-1} . Berücksichtigt man die allgemeine Beobachtung, daß bei Anregung von Deformationsschwingungen deren Frequenzverschiebung sehr gering ausfällt, so läßt sich die Wellenzahl von 660 cm^{-1} zwanglos der NSO-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{NSO}} = 680 \text{ cm}^{-1}$) und jene von 180 cm^{-1} der CIN-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{CINS}} = 187 \text{ cm}^{-1}$) zuordnen.

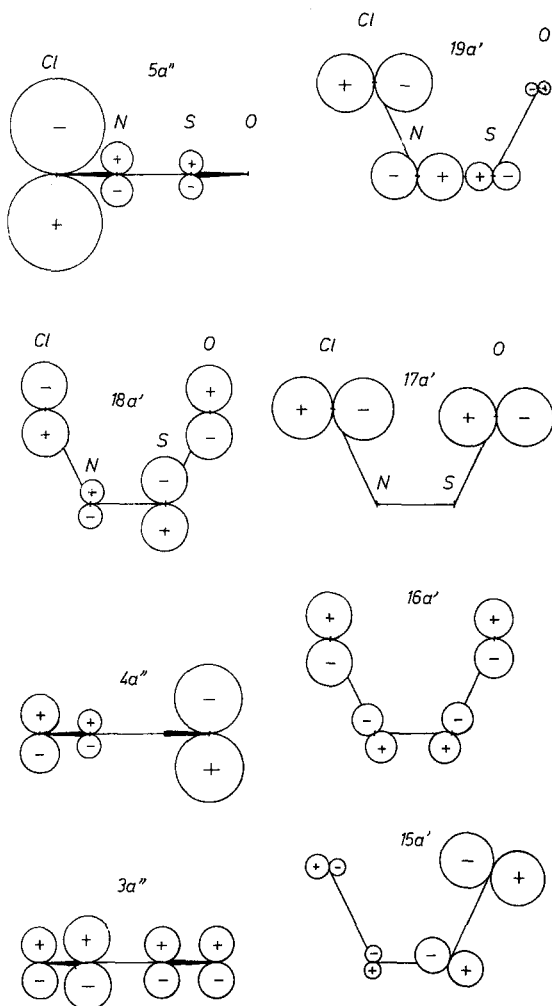


Abb. 4. Orbitaldarstellungen aus CNDO/2-Rechnungen für Cl—NSO (die s-Orbital-Beteiligungen sind unberücksichtigt)

Für die Wellenzahl von 360 cm^{-1} gibt es nur eine entsprechende Schwingung im Molekül, und zwar die CINSO-Torsionsschwingung ($\nu_{\text{CINSO}} = 359\text{ cm}^{-1}$), die bei Vorliegen einer planaren Struktur im Zuge der Ionisierung nicht angeregt werden dürfte. Ihr Auftreten wäre daher ein schwacher Hinweis auf die nicht planare Struktur des Moleküls, wie sie von *Oberhammer*⁵ auf Grund von Elektronenbeugungsuntersuchungen vorgeschlagen wird. Auf Grund obiger Diskussion und in Übereinstim-

mung mit den Rechenergebnissen ordnen wir die zweite Bande im PE-Spektrum von Cl—NSO der Ionisation aus dem $18a'$ Orbital zu.

Die für die 1. und 2. Bande getroffenen Zuordnungen korrelieren nicht mit jener, die für das PE-Spektrum von HNSO, vorwiegend anhand von *ab initio* SCF-Rechnungen, getroffen wurde⁷. Diese Rechnungen sind allerdings wenig hilfreich, da die fraglichen obersten drei IP's innerhalb

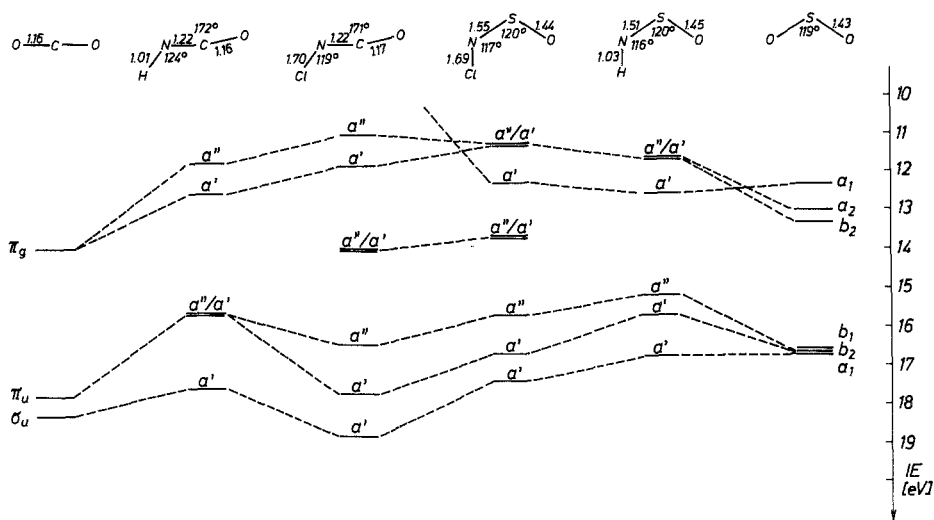


Abb. 5. Korrelation der Ionisierungsenergien von CO_2 ¹⁸, HNSO ^{9,10}, CINCO ⁹, SO_2 ^{14,15}, HNSO ⁷ und CINSO

von nur 1.2 eV zu liegen kommen (experimentell wird ein Intervall von 0.9 eV gemessen). Berücksichtigt man weiters, daß keine Schwingungsfeinstruktur diskutiert wird und daß auch in den PE-Spektren von HNSO und CINCO die a''/a' Aufspaltung für das äquivalente n. b. π -Orbital praktisch gleich groß ist (0.79 eV für HNSO und 0.78 eV für CINCO), so erscheint es bezüglich der obersten drei IP's gerechtfertigt, in Abänderung der in⁷ getroffenen Zuordnung, auch für das HNSO-Spektrum dieselbe IP-Abfolge wie im CINSO-Spektrum vorzuschlagen (siehe Abb. 5). Unterstützt wird diese Zuordnung auch durch die Tatsache, daß die Bindungswinkel in den beiden Molekülen praktisch gleich sind.

4 a'' und 17 a' Orbitale (3. Bande)

Für die 3. Bande im PE-Spektrum von Cl—NSO gibt es keine äquivalente Bande im Spektrum von H—NSO. Aus der Intensitätsanalyse

folgt, daß es sich um eine Doppelbande handelt in Übereinstimmung mit der Bandenform, welche zwei Maxima bei 13.57 und 13.62 eV aufweist. Auf Grund des Spektrenvergleiches (siehe Abb. 5) und der Ergebnisse von *ab initio* SCF-Rechnungen¹² wird diese dritte Bande Ionisierungen aus den MO's 4 a'' und 17 a' zugeordnet, wobei es sich um nicht bindende und vorwiegend am Chlor und Sauerstoff zentrierte Orbitale (siehe Abb. 4) handelt. Die Tatsache, daß diese Orbitale näherungsweise dem „*lone-pair*“ Typ (die Wechselwirkung zwischen MO's gleicher Symmetrie darf im vorliegenden Fall nicht außer acht gelassen werden) zugeordnet werden können, erklärt auch die relativ schmale Bandenform dieser Doppelbande. Eine andeutungsweise vorhandene Schwingungsfeinstruktur konnte nicht aufgelöst werden.

Die bindenden Orbitale 3 a'', 16 a' und 15 a' (4., 5. und 6. Bande)

Jenseits von 15 eV zeigt das PE-Spektrum von Cl—NSO drei weitere Banden, wobei allerdings das schon sehr ungünstige Signal/Rausch-Verhältnis der Auflösung einer offensichtlich vorhandenen Schwingungsfeinstruktur entgegensteht. Ebenso wie in der Interpretation der PE-Spektren von Cl—NNN und Cl—NCO steht auch hier die Frage nach dem Ausmaß der a''/a' Aufspaltung der bindenden π -Orbitale und die Zuordnung der Ionisierung aus dem p σ -Orbital im Vordergrund. Ein Spektrenvergleich für die Substanzpaare HN₃/ClN₃ bzw. HNCO/ClNCO zeigt eindeutig, daß bei Ankoppelung des Halogens an den dreiatomigen Pseudohalogenrest die a''/a' Aufspaltung der bindenden π -Orbitale eine deutliche Vergrößerung erfährt; so beträgt sie für Cl—N₃ 1.14 eV und für Cl—NCO 1.27 eV⁹. Berücksichtigt man einerseits diese Experimentalbefunde und andererseits die Ergebnisse der *ab initio* Rechnung, so erscheint es vernünftig, die 4. und 5. Bande Ionisierungen aus den bindenden π -Orbitalen 3 a'' und 16 a' bzw. die 6. Bande der Ionisierung aus dem p σ -Orbital 15 a' zuzuordnen. Diese Zuordnung steht auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die letzte Bande nur eine äußerst geringe Intensität aufweist, wie sie für ein p σ -Orbital mit beachtlicher s-Orbitalbeteiligung zu erwarten ist.

Zusammenfassung

Vergleicht man die korrelierten Orbitalabfolgen in Abb. 5, so erkennt man, daß der Austausch des Kohlenstoffatoms durch das hypervalente Schwefelatom in den entsprechenden Verbindungen, abgesehen von einem zusätzlichen Orbital auf Grund der um zwei erhöhten Valenzelektronenanzahl in der Reihe der Schwefelverbindungen, zu keinen qualitativen Veränderungen führt und dies trotz ausgeprägter Unterschiede in der

Molekülgeometrie zwischen den Kohlenstoffverbindungen einerseits und den Schwefelverbindungen andererseits. Sowohl in der Verbindungsreihe $\text{CO}_2\text{—HNCO—CINCO}$ wie auch in der Reihe $\text{SO}_2\text{—HNSO—CINSO}$ beobachtet man eine zunehmende Destabilisierung der nicht bindenden π -Orbitale, wobei das unterschiedliche Ausmaß und die Größe der a''/a' Aufspaltung die beiden Verbindungsreihen deutlich voneinander unterscheiden. Ebenfalls in beiden Verbindungsreihen erfahren die bindenden π -Orbitale beim Übergang von den Oxiden zu den Verbindungen HNCO bzw. HNSO eine Destabilisierung und beim Übergang von letzteren zu deren Chlorderivaten eine Stabilisierung bei gleichzeitiger Vergrößerung der a''/a' Aufspaltung. Das Ausmaß der Destabilisierung bzw. Stabilisierung ist auch bei diesen Orbitalen im Falle der Schwefelverbindungen deutlich kleiner in Übereinstimmung mit den äußerst geringfügigen Geometrieunterschieden innerhalb der Reihe der schwefelhaltigen Moleküle. Einzig und allein der unterschiedliche Verschiebungsverlauf der $p\sigma$ -Orbitale in den beiden Verbindungsreihen ist als Hinweis auf die verschiedenen Molekülgeometrien (*trans*-planar: HNCO und CINCO; *cis*-planar: HNSO und CINSO) zu werten.

Literatur

- ¹ Verbeek W., Sundermeyer W., *Angew. Chem.* **81**, 331 (1969).
- ² Hocking W. H., Williams M. K., Gerry M. C. L., *J. Mol. Spectr.* **58**, 250 (1975).
- ³ Cook R. L., Gerry M. C. L., *J. Chem. Phys.* **53**, 2525 (1970).
- ⁴ Eysel H. H., *J. Mol. Struct.* **5**, 275 (1970).
- ⁵ Oberhammer H., *Z. Naturf. Teil A* **25**, 1497 (1970).
- ⁶ Tchir P. O., Spratley R. D., *Can. J. Chem.* **53**, 2311 (1976).
- ⁷ Solouki B., Rosmus P., Bock H., *Angew. Chem.* **88**, 381 (1976).
- ⁸ Proßegger P., *Phil. Diss. Universität Graz*, 1978.
- ⁹ Frost D. C., Macdonald C. B., McDowell C. A., Westwood N. P. C., *Chem. Phys.* **47**, 111 (1979).
- ¹⁰ Eland J. H. D., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **268**, 87 (1970).
- ¹¹ Cradock S., Ebsworth E. A. V., Murdoch J. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 86 (1972).
- ¹² Faegri K., Jr., Kosmus W., *J. Mol. Struct.* **66**, 217 (1980).
- ¹³ Nachbaur E., Kosmus W., Krannich H. J., Sundermeyer W., *Monatsh. Chem.* **109**, 1211 (1978).
- ¹⁴ Lloyd D. R., Roberts P. J., *Mol. Phys.* **26**, 225 (1973).
- ¹⁵ Bock H., Solouki B., Rosmus P., Steudel R., *Angew. Chem.* **85**, 987 (1973).
- ¹⁶ Rosmus P., Dacre P. D., Solouki B., Bock H., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **35**, 129 (1974).
- ¹⁷ Frost D. C., Lee S. T., McDowell C. A., *Chem. Phys. Lett.* **22**, 243 (1973).
- ¹⁸ Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Brundle C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley. 1970.