

Das Infrarotspektrum von matrixisoliertem SFCl

Infrared Spectrum of Matrix Isolated SFCl

Helge Willner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **39b**, 314–316 (1984); eingegangen am 27. September/29. November 1983

Sulfur Chloride Fluoride, IR Spectra, Force Constants

The new compound SFCl was obtained by UV photolysis of FC(O)SCl in rare gas matrix and by UV photolysis of Cl₂/SF₃SF in the gas phase. Isotopic substitution verifies the molecular identity. Eight frequencies from three isotopic molecules determine the force constants $f_{SF} = 4.30$ and $f_{SCl} = 2.90 \cdot 10^2 \text{ N/m}$.

Drei gemischte Fluor/Chlor-Verbindungen des Schwefels sind bisher bekannt [1]: Fluoro-chlorodisulfan FSSCl, 1-Fluoro-2-chloro-disulfan-1.1-difluorid F₃SSCl und Schwefelchloridpentafluorid SF₅Cl. Die Verbindungen FSSCl und F₃SSCl sind nur ¹⁹F-NMR-spektroskopisch charakterisiert [2], während SF₅Cl bereits sehr umfassend untersucht worden ist [1]. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungskategorie, das Schwefelchloridchlorid, wurde als Zwischenstufe bei der Fluorierung von SCl₂ mit aktivem KF vermutet [2], konnte aber nicht nachgewiesen werden. Bei der Fluorierung von SCl₂ mit AgF unter den besonders milden Bedingungen der Matrixisolationstechnik entsteht praktisch nur SF₂ [3]. Versuche, das SFCl durch Verkürzung der Reaktionszeiten des SCl₂ mit AgF zu erzeugen, führten nur zu einem erhöhten SCl₂-Anteil in der Matrix. Die Zweitsubstitution von SFCl zu SF₂ muß also schneller verlaufen als die Bildung von SFCl.

Im Rahmen der Schwefeldihalogenid-Chemie besteht am SFCl ein besonderes Interesse, da die symmetrischen Nachbarverbindungen SF₂ und SCl₂ sehr verschiedene Eigenschaften besitzen. So ist z. B. SF₂ in der kondensierten Phase dimer [2], SCl₂ dagegen monomer [1]. Weiterhin besteht die Frage, wie sich die Bindungs- und Strukturdaten des SFCl-Moleküls zwischen SF₂ und SCl₂ einfügen.

Die hier angegebenen Synthesewege führten zu matrixisoliertem SFCl, so daß durch das IR-Spektrum seine Existenz bewiesen und einige Moleküldaten bestimmt werden konnten.

Experimentelles

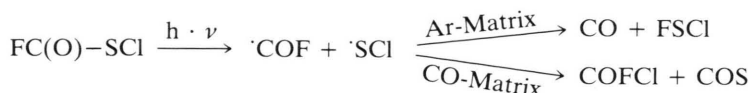
Nach Literaturvorschriften wurden die Verbindungen FC(O)SCl aus CCl₃SCl [4], SF₃SF aus COS/F₂ [5] und ³⁷Cl₂ bzw. ³⁵Cl₂ aus Na³⁷Cl (90,4%-ig) bzw. Na³⁵Cl (99,7%-proz.) (Oak Ridge, Tennessee) [6] hergestellt und durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

Die verwendete IR-Matrixanlage ist in [7] näher beschrieben.

Ergebnisse

Bei der Photolyse von Fluorcarbonylsulfenylchlorid, FC(O)-SCl, in Argonmatrix mit UV-Licht der Wellenlänge <300 nm verschwinden alle IR-Absorptionen der Ausgangsverbindung, und es erscheinen 4 neue Banden bei etwa 2150 cm⁻¹ (m), 780 cm⁻¹ (vs), 540 cm⁻¹ (s) und 270 cm⁻¹ (vw). Die Absorption bei 2150 cm⁻¹ ist eindeutig dem CO-Molekül zuzuschreiben, und die übrigen Banden können aufgrund ihrer Schwingungsfrequenz und Intensität dem SFCl-Molekül zugeordnet werden. Für einen sicheren Beweis dieser Zuordnung können die Frequenzen der isotopomeren Moleküle ³⁵Cl³²SF, ³⁷Cl³²SF und ³⁵Cl³⁴SF herangezogen werden. Diese Frequenzen konnten im natürlich vorkommenden Isotopengemisch jedoch nicht vermessen werden, da die IR-Banden „Matrixaufspaltungen“ zeigen. Die Aufspaltungen sind damit zu erklären, daß CO und SFCl im Matrixkäfig verschiedene definierte Orientierungen zueinander annehmen. Durch Tempern der Matrix ließ sich diese Störung nicht beseitigen.

Die Bildung von SFCl durch Photolyse von FC(O)-SCl in Ar-Matrix erfolgt wahrscheinlich in mehreren Schritten, da die Photolyse in der Gasphase kein SFCl ergibt und in CO-Matrix COFCl und COS beobachtet werden. Der Photolyseablauf läßt sich folgendermaßen formulieren:



Für die Bestimmung der gewünschten Isotopen-Zusatzdaten mußte eine andere Synthese herangezogen werden, bei der SFCl in der Gasphase entsteht.

Hierzu wurden 0,5 Torr SF₃SF zusammen mit 0,5 Torr ³⁵Cl₂ (bzw. ³⁷Cl₂) in einem 1-l-Kolben aus Duranglas 2 min lang photolysiert, die Reaktionsprodukte mit Argon oder Neon verdünnt und diese Mischung schließlich auf dem Matrixträger ausgefroren. Neben den bekannten IR-Absorptionen von matrixisoliertem SF₄ [8], SSF₂ [9], SF₂ [3] und SCl₂ [10] zeigen die so erhaltenen Banden des SFCl keine Aufspaltungen und konnten genau vermessen werden. Die Ergebnisse sind in Tab. I wiedergegeben.

Tab. I. Gemessene Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) von SFCl.

Spezies	Matrix	ν_1	$2\nu_3$	ν_2	ν_3
³⁵ Cl ³² SF	Ne	781,3	554,5	551,9	277,0
	Ar	777,8	547,6	543,2	274,0
³⁷ Cl ³² SF	Ne	–	549,5	545,9	–
	Ar	777,6	543,1	537,0	271,5
³⁵ Cl ³⁴ SF	Ne	772,7	–	544,0	–
	Ar	769,4	–	524,5	–

Bandenzuordnung und Normalkoordinatenanalyse

Das in Ne-Matrix isolierte ³⁵Cl³²SF zeigt 4 Infrarotbanden mit einer Halbwertsbreite <1 cm⁻¹. Die Bande bei 781,3 cm⁻¹ ist der SF-Valenzschwingung und jene bei 277 cm⁻¹ der Deformationsschwingung ν_3 zuzuordnen. Im Bereich der SCl-Valenzschwingung ν_2 erscheinen 2 Banden. Durch den geringen Frequenzabstand zwischen $2\nu_3$ und ν_2 von etwa 3 cm⁻¹ ist die Oberschwingung $2\nu_3$ durch anharmonische Resonanz mit ν_2 verstärkt und um ca. 0,5 cm⁻¹

Tab. II. Eingabedaten für die Normalkoordinatenanalyse und berechnete Frequenzen (cm⁻¹).

Spezies	ν_1	ν_2	ν_3
³⁵ Cl ³² SF	781,3	552,4*	277,0
ber.	781,34	552,52	276,94
³⁷ Cl ³² SF	781,1	546,1*	274,5
ber.	781,29	546,15	274,63
³⁵ Cl ³⁴ SF	772,7	544,0	–
ber.	772,66	543,26	275,73

* Korrigiert, s. Text.

Tab. III. GVFF-Kraftkonstanten von SCl₂, SFCl und SF₂ in Ne-Matrix (10² N/m, normiert auf 10³ pm Bindungslänge).

	SCl ₂ [10]	SFCl	SF ₂ [3]
f_{SCI}	2,77	2,90	
f_{SF}		4,30	4,72
f_{α}	1,032	1,15	1,28
$f_{\text{SCI/SF}}$	0,34	0,35*	0,37
$f_{\text{SCI}/\alpha}$	0,17	0,04	
$f_{\text{SF}/\alpha}$		0,10*	0,09

* Fixiert, s. Text.

zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das Ausmaß dieser Resonanz ist im ³⁵Cl³²SF geringer und im ³⁵Cl³⁴SF vernachlässigbar.

Die Eingabedaten für die Normalkoordinatenanalyse (Programm NCA [11]) sind der Tab. II zu entnehmen. Wegen der Resonanz von $2\nu_3$ mit ν_2 wurde ν_2 von ³⁵Cl³²SF um 0,5 cm⁻¹ und ν_2 von ³⁷Cl³²SF um 0,2 cm⁻¹ korrigiert. Die nicht gemessenen Frequenzen von ³⁷Cl³²SF in Ne-Matrix konnten aus den Isotopenverschiebungen in Ar-Matrix ermittelt werden. Die ebenfalls benötigten Strukturdaten von SFCl wurden aus SF₂ ($r(\text{SF}) = 159$ pm, $\alpha = 98,1^\circ$ [12]) und SCl₂ ($r(\text{SCI}) = 201$ pm, $\alpha = 102,8^\circ$ [13]) zu $r(\text{SCI}) = 201$ pm, $r(\text{SF}) = 160$ pm und $\alpha = 100^\circ$ abgeschätzt. Für die Berechnung der 6 Kraftkonstanten des allg. Valenzkraftfeldes (GVFF) von SFCl stehen 7 voneinander unabhängige experimentelle Daten zur Verfügung (Tab. II). Da die Beträge von $f_{\text{SCI/SF}}$ und $f_{\text{SF}/\alpha}$ wenig auf die Eingabeparameter reagieren, wurden sie durch Vergleich mit den Daten von SF₂ und SCl₂ auf 0,35 und 0,10 (10² N/m) festgelegt. Die übrigen Kraftkonstanten wurden so lange variiert, bis gemessene und berechnete Frequenzen weitgehend übereinstimmten (s. Tab. II). Die erhaltenen Kraftkonstanten sind denen von SCl₂ und SF₂ in Tab. III gegenübergestellt.

Die experimentellen Arbeiten wurden an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas (Bochum) für die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten, Herrn Dr. G. Pawelke (Wuppertal) für die Durchführung der NCA-Rechnungen und der DFG sowie dem Fond der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

- [1] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, „Schwefel“ Erg.-Bd. 2, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- [2] F. Seel, *Advanc. Inorg. Radiochem.* **16**, 297 (1974).
- [3] A. Haas und H. Willner, *Spectrochim. Acta* **34A**, 541 (1978).
- [4] A. Haas und H. Reinke, *Angew. Chem.* **79**, 687 (1967).
- [5] A. Haas und H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 57 (1980).
- [6] H. J. Becher, H. G. Schnöckel und H. Willner, *Z. Phys. Chem. NF* **92**, 33 (1974).
- [7] H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481**, 117 (1981).
- [8] K. O. Christe, W. Sawodny und H. Willner, *Spectrochim. Acta* **35A**, 1347 (1979).
- [9] A. Haas und H. Willner, *Spectrochim. Acta* **35A**, 953, (1979).
- [10] D. Bielefeldt und H. Willner, *Spectrochim. Acta* **36A**, 989 (1980).
- [11] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **48**, 101 (1978).
- [12] J. Endo, S. Saito, E. Hiroto und T. Chikaraishi, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 222 (1979).
- [13] J. T. Murray, W. A. Little (Jr.), Q. Williams und T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **65**, 985 (1976).