

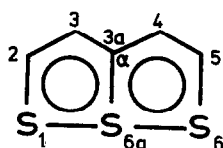
ZUR GEOMETRIE DES 6a-THIATHIOPHTHENS

Jürgen Kroner und Detlev Proch

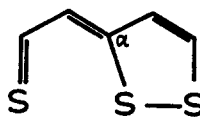
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Received in Germany 10 May 1972; received in UK for publication 15 May 1972)

Trotz zahlreicher experimenteller ¹⁻⁶⁾ und theoretischer Argumente ⁷⁻¹⁰⁾ ist die Geometrie des 6a-Thiathiophthens (1) nach wie vor Gegenstand der Diskussion.



C_{2v}
($\alpha=118.5^\circ$)



C_s
($\alpha < 118.5^\circ$)

(1)

Während chemische Befunde ¹⁾, Röntgenstrukturdaten ²⁾ und CNDO/2-Minimierungen der Gesamtenergie ^{8,10)} für (1) und 2,5-substituierte Derivate eine symmetrische (C_{2v} -) Struktur nahelegen, scheinen Polarisationsgrad- ⁴⁾, Photoelektronen(PE)- ⁹⁾ und Röntgenphotoelektronen(ESCA)-Spektren ⁹⁾ Hinweise auf das Vorliegen einer unsymmetrischen (C_s -) Struktur zu liefern. Eine Diskussion anhand von Potentialkurven ¹¹⁾ zeigt jedoch, daß eine eindeutige Festlegung zugunsten einer C_{2v} -Geometrie aus Röntgenstrukturdaten nicht möglich ist. Die Interpretation der PE-Spektren des Thiathiophthens und einiger Derivate durch Gleiter et al. ⁹⁾ basiert auf EHT- und CNDO/2-Rechnungen unter Vernachlässigung unbesetzter Schwefel-3d-Orbitale. Die aufgrund der Spektren postulierte Reihenfolge der obersten besetzten Orbitale (π_1, n, π_2) wird durch die angewandten Verfahren nur bei Annahme einer C_s -Symmetrie wiedergegeben.

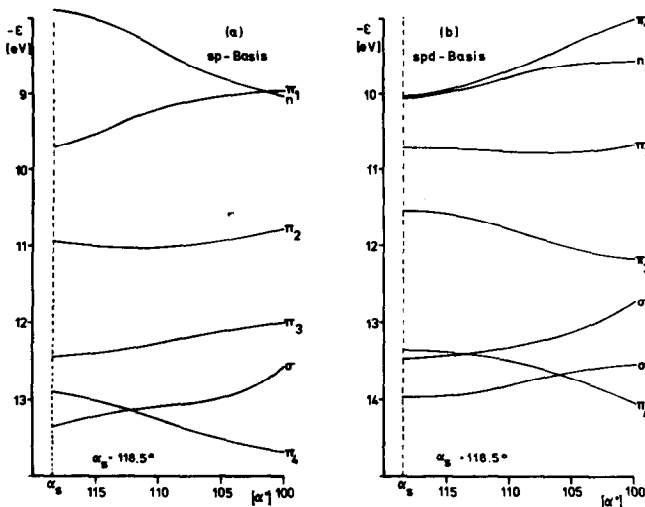
In dem vorliegenden Beitrag möchten wir zeigen, daß erst eine Einbeziehung von Schwefel-d-Orbitalen (spd-Basis) die experimentellen Ionisierungs- ⁹⁾ und Anregungsenergien ¹⁾ von Thiathiophthen (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthen (2) befriedigend reproduziert. Zu diesem Zweck stellen wir neue Schwefelparameter für das modifizierte CNDO-CI-Verfahren ¹²⁾ vor, die sich bei der Diskussion

kumulierter π -Systeme mit Schwefel als Heteroatom ¹³⁾ sowie thiomethylsubstituierter π -Systeme ¹⁴⁾ sehr gut bewährten:

$$\beta_S^0 = -16.00 \text{ eV} \quad \text{und} \quad \gamma_{SS} = 10.50 \text{ eV.}$$

Durch empirische Parameter ($k_\sigma = 1$, $k_\pi = 0.585$) wurden π -Wechselwirkungen im Vergleich zu σ -Wechselwirkungen reduziert.

Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale γ_{AB} erhielten wir über die Ohno-Beziehung ¹⁵⁾ Die eingesetzten Molekülkoordinaten basieren auf Strukturangaben von Bezzi et al. ³⁾.



Bei einer Verschiebung des zentralen Schwefelatoms längs der S_1S_6 -Achse ($118.5^\circ \leq \alpha \leq 100^\circ$, vgl. (1)) wird, wenn d-Orbitale vernachlässigt werden (sp-Basis), auch im modifizierten CNDO-Verfahren die gleiche Orbitalreihenfolge n, π_1, π_2 wie in anderen Modellen ⁹⁾ erhalten; eine Vertauschung der beiden höchsten besetzten MOs erfolgt erst bei $\alpha \leq 105^\circ$ (Abb.1).

Abb.1. Orbitalenergien der höchsten besetzten MOs von Thiathiophthen als Funktion von α

Demgegenüber resultiert mit einem spd-Basissatz über den gesamten Winkelbereich die aufgrund der PE-Spektren

postulierte Orbitalsequenz π_1, n, π_2 (Abb.1). Die berechnete Orbitalenergiedifferenz $\Delta \pi_{1n}$ ist für $C_{2v} \rightarrow C_s$ entsprechend der PE-Bandenaufspaltung von 0.16 eV durchwegs gering. Die deutliche Stabilisierung des n-Orbitals und Absenkung unter π_1 beruht auf σ -Wechselwirkungen von p_x mit d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des zentralen Schwefels (Abb.2). Im Vergleich hierzu ist der Einfluß einer d-Orbital-Einbeziehung auf die π -Niveaus - z.T. wegen $k_\pi < k_\sigma$ - geringer.

Eine befriedigende numerische Übereinstimmung berechneter ¹⁶⁾ und gemessener Ionisierungsenergien des Thiathiophthens (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthens (2) wird nur mit einem spd-Basissatz erzielt (Tabelle). Die gegenübergestellten Daten liefern weiterhin - ohne eine zahlenmäßige Korrelation überzubewerten -

Hinweise auf das Vorliegen einer C_s -Struktur.

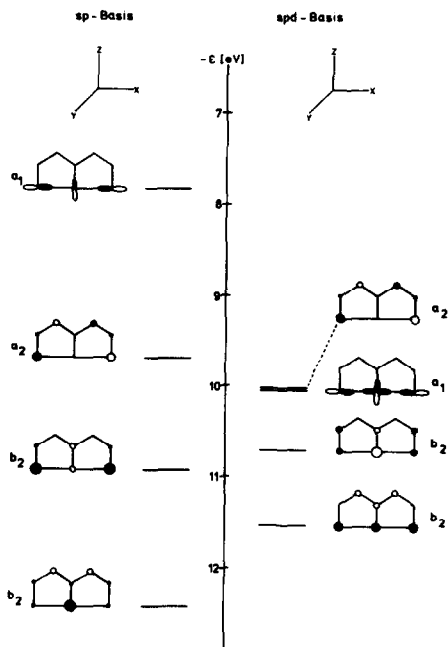


Abb.2. CNDO/2-Orbitaldiagramme des Thiathiophthens (C_{2v} -Symmetrie) mit sp - und spd -Basissatz

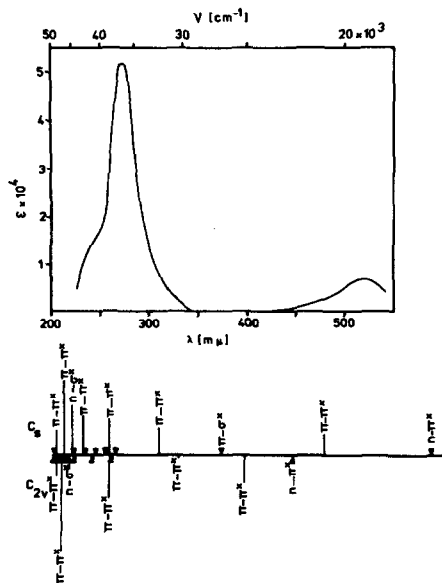


Abb.3. UV-Spektrum und CNDO-CI-Anregungsenergien des 2,5-Dimethylthiathiophthens

Tabelle. Orbitalenergien ϵ' (eV) ^{a)} und PE-Ionisierungsenergien IE (eV) von Thiathiophthen (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthen (2)

	C_{2v}		C_s		IE ⁹⁾	
	ϵ'_{sp}	ϵ'_{spd}	ϵ'_{sp}	ϵ'_{spd}		
(1)	π_1	8.22	8.53	7.55	7.85	8.11
	n	6.34	8.55	7.29	8.10	8.27
	π_2	9.45	9.21	9.48	9.26	9.58
	π_3	10.94	10.03	10.64	10.53	10.01
(2)	π_1	8.05	7.30	7.37	7.71	7.73
	n	6.14	7.30	6.93	7.79	7.90
	π_2	9.24	8.91	9.18	8.96	9.08
	π_3	10.70	9.89	10.23	10.07	9.53

a) $\epsilon' = -\epsilon - 1.5$ (eV) ¹⁴⁾

Desgleichen werden die wesentlichen Merkmale des UV-Spektrums von (2) nur mit einem spd-Basissatz wiedergegeben. Abb.3 enthält einen Vergleich des experimentellen Spektrums mit berechneten Anregungsenergien und relativen Oszillatorstärken (spd-Basis) für die symmetrische und unsymmetrische Struktur.

Die Intensitätsverhältnisse der ersten und zweiten Bande sowie das Fehlen einer intensiven Absorption im Bereich $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht weitgehend den Ergebnissen der CI-Rechnung für eine C_2 -Struktur.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Behringer (Universität München) danken wir für die Überlassung des UV-Spektrums.

L i t e r a t u r

- 1) H. Behringer, M. Ruff und R. Wiedenmann, Chem. Ber. 97, 1732 (1964); G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1963, 153.
- 2) L.K.Hansen und A. Hordvik, Acta chem. Scand. 24, 2246 (1970).
- 3) S. Bezzi, M. Mammi und C. Garbuglio, Nature 182, 247 (1958).
- 4) R. Gleiter, D. Schmidt und H. Behringer, Chem. Comm. 1971, 525.
- 5) P.L. Johnson und I.C. Paul, Chem. Comm. 1969, 1014.
- 6) Eine ausführliche Übersicht gibt: E. Klingsberg, Quart. Rev. 23, 537 (1969); D.H. Reid, Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium - Vol. I, The Chemical Society, London 1970, S. 321.
- 7) R. Gleiter und R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).
- 8) D.T. Clark und D. Kilcast, Tetrahedron 27, 4367 (1971).
- 9) R. Gleiter, V. Hornung, B. Lindberg, S. Högberg und N. Lozac'h, Chem. Phys. Lett. 11, 401 (1971).
- 10) L.K. Hansen, A. Hordvik und J.L. Saethre, Chem. Comm. 1972, 222.
- 11) R. Gleiter, D. Werthemann und H. Behringer, J. Amer. chem. Soc. 94, 651 (1972).
- 12) J. Del Bene und H.H. Jaffe', J. chem. Phys. 48, 4050 (1968), 50, 563 (1969); vgl. auch J. Kroner und W. Strack, Angew. Chem. 84, 210 (1972), Theoret. chim. Acta (Berl.), im Druck; J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).
- 13) J. Kroner und W. Strack, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 14) J. Kroner und D. Proch, noch unveröffentlicht, vgl. auch H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713.
- 15) K. Ohno, Theoret. chim. Acta (Berl.) 2, 219 (1964).
- 16) Unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Koopmans' Theorem: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).