

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE DERIVES SULFURES—II

SPECTRES ELECTRONIQUES DU CATION DITHIOLYLIUM-1,2 ET DE SES DERIVES DE MONOSUBSTITUTION

C. GUIMON, D. GONBEAU et G. PFISTER-GUILLOUZO*
Laboratoire de Chimie Structurale, I.U.R.S., 64016 Pau, France

(Received in France 2 March 1973; Received in the UK for publication 14 May 1973)

Resumé—L'interprétation théorique des spectres électroniques du cation dithiolylium-1,2 et de quatre de ses dérivés monosubstitués est effectuée par la méthode CNDO/S étendue à la troisième période compte tenu d'une extension de la base des orbitales du soufre aux orbitales 3d. Nous avons pu traduire théoriquement de façon satisfaisante les effets de substitution par un groupement méthyle ou un noyau phényle en position 3 ou 4.

Abstract—The electronic spectra of the 1,2-dithiolylium cation and of four monosubstituted derivatives have been studied by CNDO/S method, extended to the third period with inclusion of 3d orbitals. Calculated effects of a substitution by a methyl or a phenyl group are in good agreement with experimental data.

L'hypothèse d'une contribution notable des orbitales d dans la description de l'état fondamental de composés tels que le cation dithiolylium-1,3 et le cation dithiolylium-1,2 a souvent été proposée. Toutefois les approches théoriques effectuées l'ont été essentiellement par des méthodes ne prenant en considération que les électrons π (méthode de Hückel^{1,2} ou de Pariser-Parr-Pople³). Par contre, récemment Palmer et Findlay⁴ concluent d'après des calculs *ab initio* effectués sur ces mêmes molécules qu'à l'état fondamental les orbitales d ne paraissent pas avoir une participation significative. Il nous a donc semblé intéressant d'analyser les résultats auxquels conduisait l'application de la méthode CNDO/2⁵ à l'ion dithiolylium-1,2 et à ses dérivés de mono-substitution soit par un groupement méthyle soit par un groupement phényle en position 3 ou 4.

Nous nous sommes en particulier attachés à examiner si l'introduction des orbitales d permettait de mieux traduire les états excités de ces molécules.

Conditions de calcul

Une extension de la méthode CNDO/S de Del Bene et Jaffe⁶ à la troisième période a déjà été proposée mais en limitant la base des orbitales pour les atomes de la 3^{ème} période aux seules orbitales s et p. Rappelons que pour les termes de cœur $\beta_{\nu\nu}$ nous avons établi une distinction selon la période des atomes et la nature des orbitales (d'après le procédé de Jaffe).

$$\beta_{\nu\nu} = \frac{1}{2} K(\beta_A^\sigma + \beta_B^\sigma)(S_{\nu\nu}^\sigma + K'S_{\nu\nu}^\pi)$$

K = 0.75 si A ou B ou les deux sont des éléments de la 3^{ème} période pour les orbitales σ , π et δ .

K = 1 dans les autres cas.
K' = 0.585.

Nous avons étendu la base aux orbitales 3d en introduisant ces dernières avec un exposant orbital identique à celui des orbitales s et p ($Z_{3s} = Z_{3p} = Z_{3d} = 5.45/3$) mais utilisé comme nous l'avons proposé lors de l'étude de l'état fondamental de diverses molécules sulfurées⁸ une valeur réduite pour le paramètre β_{3d}^σ de l'atome de soufre.

Les valeurs des intégrales de répulsion biélectroniques monocentriques sont celles données par Jaffe pour les atomes de carbone et d'hydrogène. Pour l'atome de soufre nous avons adopté une valeur de 8.962 eV pour les γ_{ss} et γ_{pp} et de 5.02 eV pour les γ_{dd} valeurs voisines de celles généralement proposées pour ces intégrales.

Les intégrales de répulsion biélectroniques bicentriques ont été calculées à l'aide de la formule d'Ohno.

$$\gamma_{AB} = \frac{14.395}{\sqrt{R^2 + a^2}} \text{ eV} \left(\text{avec } a = \frac{28.79}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}} \right).$$

L'ensemble des paramètres utilisés est reporté dans les Tableaux 1 et 2.

Les énergies de transition ont été calculées avec interaction des vingt configurations monoexcitées de plus basse énergie.

Spectres électroniques de l'ion dithiolylium-1,2 et de ses dérivés

Les données expérimentales concernant les spectres électroniques de l'ion dithiolylium et de ses dérivés méthylés et phénylés sont très dispersées. Nous avons repris une étude expérimentale complète pour l'ion dithiolylium-1,2 et pour les

Tableau 1. Paramètres utilisés

Atome	$\frac{1}{2}(I_s + A_s)$ (eV)	$\frac{1}{2}(I_p + A_p)$ (eV)	$\frac{1}{2}(I_d + A_d)$ (eV)	β°	β_p°	β_d°
H	7.1761			-12		
C	14.051	5.572		-17	-17	
S	17.65	6.989	0.713	-25	-25	-5

Tableau 2. Paramètres utilisés

Atome	$\gamma_{AA}(s)$ (eV)	$\gamma_{AA}(p)$ (eV)	$\gamma_{AA}(d)$ (eV)	Z_s^{eff}	Z_p^{eff}	Z_d^{eff}
H	12.85			1.2		
C	11.11	11.11		3.25	3.25	
S	8.962	8.962	5.02	5.45	5.45	5.45

ions phényl-3 et phényl-4 dithiolylium-1,2.* Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 (les valeurs entre parenthèses correspondent aux ϵ maxima apparents).

Si dans le cas du dérivé non substitué nous retrouvons les données antérieures,⁹ lors d'une substitution par un groupement phénylé en position 3 ou 4 nous observons un spectre plus complexe que celui précédemment reporté.¹⁰

*Les auteurs remercient Monsieur le Professeur V. Mollier qui leur a procuré ces produits.

En effet pour le perchlorate de phényl-3 dithiolylium-1,2 à côté de deux bandes distinctes à 357 nm et 283 nm nous observons dans le méthanol et dans l'acétonitrile un massif de forte intensité dont le maximum est voisin de 200 nm et qui présente deux épaulements successifs à 226 nm et 243 nm.

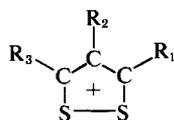
Pour le perchlorate de phényl-4 dithiolylium-1,2 la position des absorptions dans les mêmes solvants est voisine de celles observées précédemment mais les intensités sont très nettement modifiées; à côté d'une bande de faible intensité à 352 nm on observe trois bandes intenses, la première à 302 nm, la seconde présentant un maximum à 233 nm avec un épaulement à 247 nm, la troisième au voisinage de 200 nm.

Pour les deux dérivés méthylés nous avons comparé les données théoriques aux résultats expérimentaux reportés par Fabian *et al.*³

Les sels de phényl-4 dithiolylium-1,2 et de phényl-3 dithiolylium-1,2 ont fait l'objet de déterminations cristallographiques par rayons

Tableau 3. Spectres expérimentaux des dérivés de l'ion dithiolylium-1,2

R ₁	R ₂	R ₃	Méthanol (nm)	Acétonitrile (nm)	Données bibliographiques
(a) H	H	H	287 (2803) 247 (3333)	285 (4706) 243 (5265)	286 (5754) ¹ 243 (5370) 289 (7420) ¹ 253 (7580)
(b) CH ₃	H	H			301 ¹ 244
(c) H	CH ₃	H			357 (19000) ² 287 (3800)
(d) C ₆ H ₅	H	H	357 (11970) 283 (3418) 243 (6203) 226 (7089) 200 (20909)	357 (21413) 282 (3846) 243 (4746) 221 (6850) 202 (29669)	
(e) H	C ₆ H ₅	H	352 (1462) 302 (8443) 247 (7341) 233 (9975) 200 (2120)	348 (375) 243 (4954) 202 (6250)	345 (1400) ² 242 (21500)

¹Dans HClO₄.²Dans HCl.

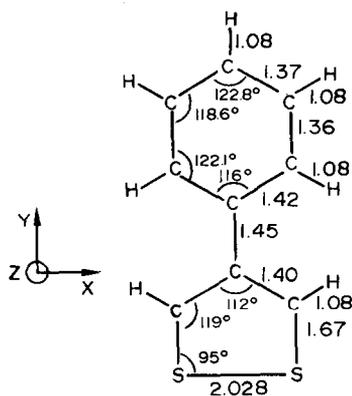


Fig 1.

X.^{11,12} Les données structurales obtenues par Hordvick et Sletten pour l'iodure de phényl-4 dithiolylium-1,2 sont reportées dans la figure ci-dessus les mêmes données ont été utilisées pour les autres composés.

A l'état cristallin l'ion phényl-4 dithiolylium-1,2 est plan alors que pour l'ion phényl-3 dithiolylium-1,2 l'angle que font les plans du phényl et celui de l'ion dithiolylium est estimé à 27°.¹² Une étude de la variation d'énergie en fonction de cet angle de rotation pour le dérivé phényl-4 effectuée par la méthode extended Hückel met en évidence un minimum très plat puisqu'il y a moins de 2 kcal/mole d'écart entre 0° et 41° point d'énergie minimum (Fig 2), donc une facilité de rotation relativement grande.

Ce résultat suggère que de faibles contraintes tant à l'état cristallin où elles ont d'ailleurs été observées qu'à l'état dissous pourront entraîner une rotation plus ou moins importante du groupement phényle.

Après différents essais nous avons choisi d'adopter un angle de 60° pour le phényl-4 dithiolylium-1,2; et un angle de 30° pour une substitution en position 3.

Pour les groupements méthyles nous avons utilisé les longueurs de liaisons classiques $d_{C-CH_3} = 1.54 \text{ \AA}$, et $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$.

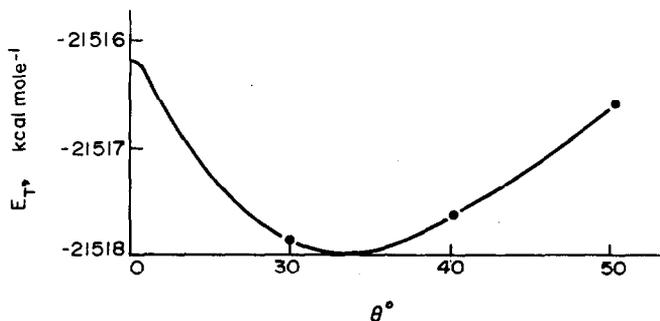


Fig 2.

Les résultats obtenus reportés dans le Tableau 4 traduisent de façon correcte l'ensemble des données expérimentales.

Dans ce tableau nous avons rassemblé les transitions calculées théoriquement avec les forces d'oscillateur correspondantes; les bandes expérimentales sont celles observées dans le méthanol (à l'exception des données des dérivés méthylés obtenues dans $HClO_4$), le coefficient d'extinction moléculaire maximum apparent (ϵ) est pris comme approximation de l'intensité intégrée vraie.

Toutes ces transitions sont à caractère $\pi^* \leftarrow \pi$ ceci compte tenu de la séparation $\sigma - \pi$ arbitrairement fixée avec le référentiel choisi lors d'une substitution par des groupements phényles.

Ion dithiolylium-1,2

Si l'on examine les résultats reportés dans le Tableau 4 pour l'ion dithiolylium-1,2 on peut faire correspondre aux deux transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ calculées respectivement à 288 nm et 276 nm, la première de symétrie B_2 (polarisée donc suivant l'axe des x), la seconde de symétrie A_1 (polarisée suivant l'axe des y) les deux bandes observées expérimentalement.

Dans le Schéma 1 nous avons reporté le poids des différentes orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires mises en jeu au niveau de ces deux transitions. Remarquons que l'interaction entre les paires π des deux atomes de soufre est faible et que la séparation entre les orbitales liante et antiliante délocalisées sur ces atomes n'est que de 0.12 eV.

On peut noter que pour cette molécule le spectre théorique calculé sans étendre la base aux orbitales d est assez voisin puisque nous obtenons deux transitions de même nature à 278 nm et 267 nm; toutefois les forces d'oscillateur calculées 0.17 et 0.16 ne correspondent pas aux ϵ_{max} observés expérimentalement.

Ceci semble lié aux valeurs légèrement modifiées des vecteurs propres par suite de l'intervention des orbitales d notamment dans l'orbitale virtuelle mise en jeu dans ces deux transitions. L'ensemble de ces valeurs a été reporté dans le Tableau 5.

Tableau 4. Spectres des dérivés de l'ion dithiolylium-1,2

	Transitions calculées (nm)	Forces d'oscillateur (c.g.s.)	Spectre expérimental (nm)	$\epsilon_{\text{apparent}}^{\text{max}}$
(a)	288	0.13	287	2803
	276	0.14	247	3333
(b)	287	0.16	289	7420
	273	0.12	253	7580
(c)	299	0.17	301	
	280	0.13	244	
(d)	361	0.34	357	11970
	298	0.02	283	3418
	263	0.13	243	6203
	248	0.05	226	7089
(e)	201	0.11	200	20909
	395	0.03	352	1462
	280	0.20		
	279	0.16	302	8443
	249	0.12	247	7341
	219	0.04	233	9975
	206	0.13	200	2120

SCHÉMA 1
ion dithiolylium

Orbitale moléculaire occupée	Orbitale moléculaire virtuelle	transitions (nm)
		288
		276

Les nombres portés vis à vis des atomes sont les poids des différentes orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires intervenant dans les transitions considérées (c'est-à-dire le carré des vecteurs propres associés aux énergies des orbitales moléculaires multiplié par 10^2). Il en est de même pour les schémas 2, 3, 4 et 5.

Dérivés mono-méthylés en position 3 et 4. Comme pour l'ion non substitué la correspondance entre les spectres calculés et expérimentaux est satisfaisante. En particulier le déplacement bathochrome observé expérimentalement pour la première bande lors d'une substitution en position 4 est bien traduit par le calcul.

Pour l'ion méthyl-4 dithiolylium-1,2 les deux transitions calculées sont de même nature que pour l'ion non substitué. La première transition met en jeu comme précédemment l'orbitale moléculaire

Tableau 5. Coefficients des orbitales atomiques de type π du soufre dans les orbitales moléculaires mises en jeu dans les deux transitions observées

Vecteurs propres			
Orbitales atomiques	Dernières orbitales moléculaires	occupées	Orbitale moléculaire virtuelle
p_z	0.481	-0.601	-0.356
d_{xz}	0.066	0.090	0.055
d_{yz}	-0.059	-0.052	0.144

occupée qui correspond à la combinaison liante des paires des deux atomes de soufre. La participation importante au niveau de cette orbitale moléculaire de l'atome C₄ permet d'interpréter le déplacement bathochrome observé expérimentalement (Schéma 2).

La seconde transition calculée est voisine puisque dans ce cas aussi l'interaction entre les paires libres est faible. La séparation entre les deux dernières orbitales moléculaires délocalisées sur les atomes de soufre n'est que de 0.33 eV. Seuls les deux atomes de soufre et les atomes de carbone 3 et 5 interviennent pour cette transition (Schéma 3) et on doit donc s'attendre à un effet nul d'une substitution en 4. Les attributions proposées quant à la nature des transitions semblent donc en parfait accord avec les données expérimentales.

Pour l'ion méthyl-3 dithiolylium-1,2 la perte de symétrie entraîne comme on peut le voir dans les schémas 2 et 3 des modifications dans le poids des atomes mis en jeu dans les orbitales moléculaires occupées. La position et les forces d'oscillateur

SCHÉMA 2

	Orbitale moléculaire occupée	Orbitale moléculaire virtuelle	Transitions (nm)
b(méthyl-3)			287
c(méthyl-4)			299

SCHÉMA 3

	Orbitale moléculaire occupée	Orbitale moléculaire virtuelle	Transitions (nm)
b			273
c			280

calculées permettent d'interpréter correctement le spectre expérimental.

Dérivés monophénylés en position 3 et 4. Comme on peut le voir dans le Tableau 6 à chaque bande du spectre expérimental de l'ion phényl-3 dithiolylium-1,2 on peut faire correspondre sans ambiguïté une transition calculée.

Les deux premières bandes sont des bandes de transfert de charge entre le noyau phényle et l'ion dithiolylium. La position de ces deux bandes dépend évidemment de la rotation imposée au cycle et leur position ne paraît bien traduite que pour une rotation voisine de 30°.

Les deux transitions calculées à 263 nm et 248 nm mettent en jeu le cycle dithiolique dans les orbitales moléculaires occupées (*cf* Schéma 4) et sont un mélange des deux configurations déjà observées pour l'ion non substitué (Tableau 6).

Ces quatre premières transitions font intervenir une orbitale virtuelle de même nature que celle trouvée pour l'ion non substitué, le méthyl-3 et le méthyl-4. Seule la dernière transition (201 nm) est un mélange de différentes configurations dont nous n'avons noté que les principales dans le Tableau 6.

Dans le cas du phényl-4 dithiolylium-1,2, la première transition calculée (à 395 nm) est de même

Tableau 6. Ion dithiolylium-1,2 phényl-3

Transitions calculées	Transitions expérimentales	Orbitale occupée → Orbitale* virtuelle
361	357	1 → 1* (92%)
298	283	2 → 1* (83%)
263	243	{ 3 → 1* (40%) 4 → 1* (52%)
248	226	{ 3 → 1* (48%) 4 → 1* (25%)
201	200	1 → 2* (52%)

*Les nombres entre parenthèses sont les poids des configurations après l'interaction de configurations.

Tableau 7. Ion dithiolylium-1,2 phényl-4

Transitions calculées	Transitions expérimentales	Orbitale occupée → Orbitale* virtuelle
395	352	1 → 1* (98%)
280	302	3 → 1* (90%)
279		4 → 1* (76%)
249	247	1 → 2* (69%)
219	233	{ 1 → 3* (52%) 2 → 2* (46%)
206	200	3 → 3* (35%)

SCHÉMA 4
Ion dithiolylium-1,2 phényl-3

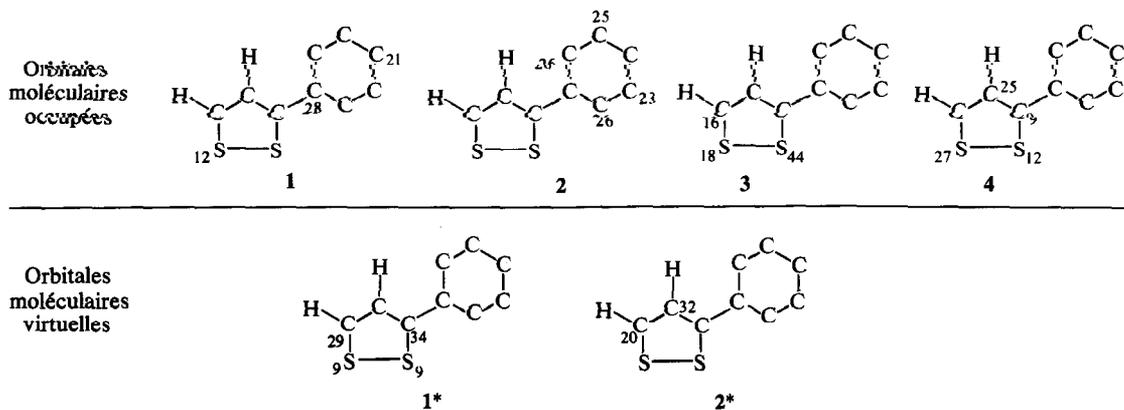
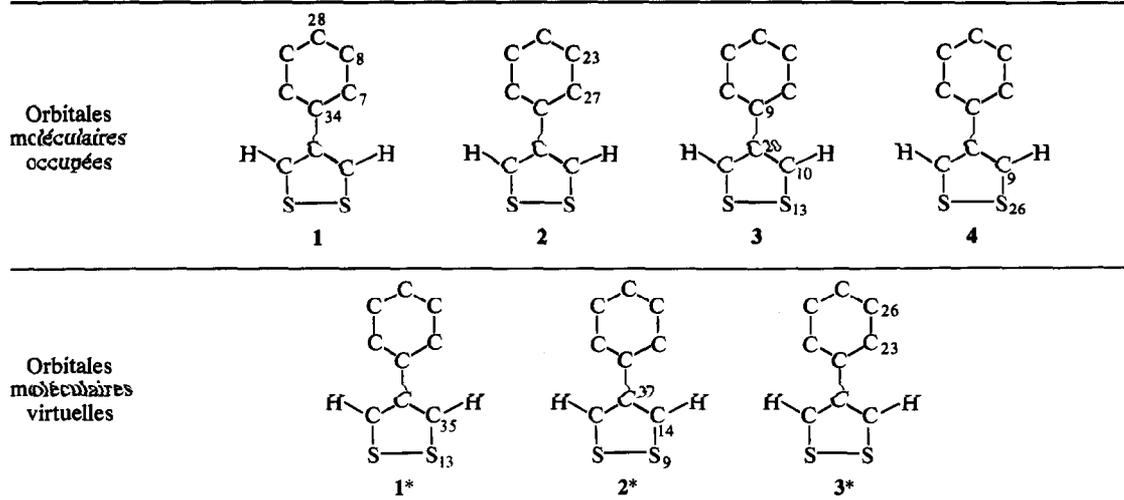


SCHÉMA 5
Ion dithiolylium-1,2 phényl-4



nature que précédemment: l'orbitale occupée fait intervenir le groupement phényl tandis que l'orbitale virtuelle met en jeu le cycle dithiolique.

La deuxième transition apparaissant dans le phényl-3 dithiolylium-1,2 est pratiquement interdite et n'est pas décelée dans le spectre expérimental. Les deux transitions suivantes calculées à 280 nm et 279 nm sont de même nature que les deux transitions de l'ion non substitué. Leur proximité conduit à leur faire correspondre la bande observée expérimentalement à 302 nm. L'effet bathochrome attendu pour la première bande lors d'une substitution en 4 est atténué par suite de la rotation du groupement phényle.

La transition calculée à 249 nm correspond à celle calculée à 201 nm pour l'ion phényl-3 dithioly-

lium. Cette transition ainsi que les suivantes (219 nm et 206 nm) sont un mélange de différentes configurations qui mettent en jeu des orbitales virtuelles dans lesquelles les orbitales d des atomes de soufre interviennent notablement.

Pour ces deux derniers composés, nous avons constaté d'ailleurs que la position et les forces d'oscillateur des transitions calculées sont en meilleur accord avec les données expérimentales lorsque la base est étendue aux orbitales d.

Conclusion

L'étude théorique des spectres électroniques de l'ion dithiolylium-1,2 et de quatre de ses dérivés de substitution menée dans le cadre des approximations de la méthode CNDO/S nous a conduit à une

interprétation correcte des données expérimentales. L'extension de la base aux orbitales d bien que leur participation au niveau des orbitales occupées reste faible, nous a toutefois permis d'obtenir une meilleure traduction des effets de substitution par des groupements phényles.

Remerciements—Les auteurs remercient Monsieur le Professeur J. Deschamps pour les fructueuses discussions et Monsieur C. Leibovici qui a mis à leur disposition le programme EHT itératif utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

¹R. Zahradnik, *Adv. Heterocyclic Chem* **1**, 5 (1965)

²A. Hordvick et E. Sletten, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1938 (1966)

³K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian et R. Mayer, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971)

⁴M. H. Palmer et R. H. Findlay, *Tetrahedron Letters* 4165 (1972)

⁵D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **47**, 158 (1967)

⁶J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968)

⁷G. Pfister-Guillouzo, D. Gonbeau et J. Deschamps, *J. Mol. Struct.* **14**, 81 (1972)

⁸C. Guimon, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.* **16**, 271 (1973)

⁹E. Futterer, *Dissertation*, Freiburg im Breisgau (1964)

¹⁰E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1934 (1961)

¹¹A. Hordvick et E. Sletten, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1874 (1966)

¹²A. Hordvick et H. M. Kjøge, *Acta Chem. Scand.* **19**, 935 (1965)