

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE DERIVES SULFURES—IV

ETUDE THEORIQUE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU CATION DITHIOLYLIIUM-1,2

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

K. BECHGAARD et V. D. PARKER
Département de Chimie Générale et Organique H. C. Ørsted Institutet, Université de Copenhague
Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhague Ø, Denmark

et

C. T. PEDERSEN
Département de Chimie, Université d'Odense, DK-5000 Odense, Denmark

(Received in France 4 May 1973; Received in the UK for publication 5 June 1973)

Résumé—La réduction électrochimique du cation dithiolylium-1,2 a été étudiée par la méthode CNDO/2, appliquée au problème des couches ouvertes dans les formalismes "restricted" et "unrestricted". La stabilité du radical dithiolylium-1,2 a pu ainsi être vérifiée ainsi que la tendance pour l'anion dithiolylium-1,2 à se transformer en anion dithiocétonate-1,3 par ouverture du cycle.

Abstract—The cathodic reduction of 1,2-dithiolium cation has been studied by the CNDO/2 method, applied for open shell problems in "restricted" and "unrestricted" formalisms. The stability of 1,2-dithiolium radical is confirmed as well as the tendency of 1,2-dithiolium anion to form the 1,3-dithioketonate anion by ring opening.

Les problèmes posés par les systèmes électroniques à couches ouvertes (géométrie de l'état fondamental, chaleurs de formation, densités de spin, spectres électroniques et réactivité) ont récemment fait l'objet de nombreuses études par la chimie quantique.¹⁻⁷ Toutefois la plupart des travaux ont été effectués par des méthodes "d'Hartree-Fock unrestricted"⁸⁻¹¹ dans le cadre des approximations "Pariser-Parr-Pople" ou CNDO.²

Ce formalisme en dehors de sa simplicité a l'avantage sur les calculs "restricted" de donner des densités de spin négatives. Toutefois les fonctions d'onde calculées ne sont pas fonction propre de S² et définissent donc un état qui spectroscopiquement n'est pas pur. Seule l'utilisation des opérateurs de projection permet d'obtenir l'état de spin désiré.¹²⁻¹⁵

Plus récemment, à côté de la méthode semiélectronique de Longuet-Higgins et Pople,¹⁶ divers auteurs ont utilisé le formalisme "restricted" de Roothan¹⁷ soit dans le cadre des approximations π¹⁸ ou dans celle du CNDO/2.^{7,9}

Le but de ce travail est l'application des procédés "restricted" et "unrestricted" à l'étude de radicaux contenant des atomes de la troisième période. Pour ces atomes la base des orbitales atomiques a été étendue aux orbitales d.

Méthode de calculs

Nous rappelons seulement la forme des éléments

de la matrice autocohérente ainsi que celle de l'énergie électronique dans le cadre des approximations CNDO/2,

(a) pour un système à couches fermées²⁰

$$F_{\mu\mu}^a = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}^a \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\lambda \neq \mu} P_{\lambda\lambda}^a \gamma_{\mu\lambda} - \sum_B^{B \neq A} Z_B \gamma_{\mu s(B)}$$

$$F_{\mu\nu}^a = \frac{1}{2}(\beta_\mu^o + \beta_\nu^o)S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}^a \gamma_{\mu\nu}$$

$$E^a = \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$$

(b) pour un système à une couche ouverte (radical neutre)¹⁷

$$F_{\mu\mu} = F_{\mu\mu}^a - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}^o \gamma_{\mu\mu} + \sum_\sigma \gamma_{\mu\sigma} [(P_{\mu\sigma}^a - P_{\mu\sigma}^o)P_{\mu\sigma}^o - P_{\sigma\sigma}^o]$$

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^a - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}^o \gamma_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_\sigma [\gamma_{\mu\sigma} P_{\mu\sigma}^o (P_{\nu\sigma}^o - P_{\sigma\nu}^o) + \gamma_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma}^o (P_{\mu\sigma}^o - P_{\sigma\mu}^o)]$$

de même pour l'énergie électronique:

$$E = E^a - \frac{1}{2} \epsilon_m - \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \left[\gamma_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^o \left(P_{\mu\nu}^a - \frac{3}{2} P_{\mu\nu}^o \right) + P_{\mu\nu}^o H_{\mu\nu} \right]$$

$P_{\mu\nu}^a$ est l'élément de la matrice densité associé à l'anion.

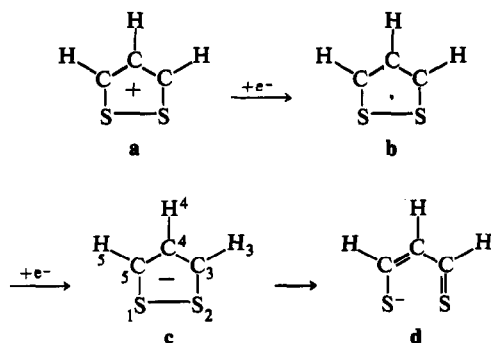
$P_{\mu\nu}^o = C_{\mu m} C_{\nu m}$ correspond à la couche ouverte, m représentant la couche monooccupée.

Cette formulation présente l'avantage de pouvoir être programmée facilement car elle n'entraîne que de très légères modifications au programme initial du CNDO à couches fermées.

Ce formalisme est naturellement valable pour les ions radicaux, F^o correspondant alors à la molécule neutre si le radical est un cation, ou au dianion si le radical est un anion.

Position du problème

Des travaux récents effectués par l'un de nous²¹ ont mis en évidence que la réduction cathodique dans l'acétonitrile ou le dichlorométhane des cations dithiolylium substitués en position 3 et 5 par des groupements aryls conduisait aux radicaux dithiolyls-1,2 correspondants, la réduction de ces radicaux particulièrement stables étant accompagnée d'une rapide ouverture du noyau et de la formation présumée d'anions dithiocétonates 1,3 correspondants.



Il nous a semblé intéressant de vérifier théoriquement la stabilité de ce radical et d'examiner les différentes étapes de la réduction électrochimique du cation 1,2-dithiolylium.

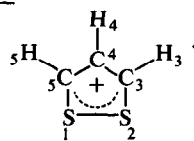
Cette approche théorique a été réalisée dans le cadre de la méthode CNDO² compte tenu de la paramétrisation déjà proposée pour les couches fermées.²² Les calculs ont été effectués sur les composés non substitués.

Cation dithiolylium-1,2

Des calculs non empiriques ont récemment été réalisés sur le cation dithiolylium 1,2.²³ Nos résultats diffèrent sensiblement de ceux reportés par ces auteurs puisque nous observons une charge positive délocalisée sur la partie du cycle C₃-S₁-S₂-C₃ et non sur les deux soufres et les atomes d'hydrogène (Tableau 1).

Tableau 1. Indices de charge du cation dithiolylium-1,2

	Charges π	Charges totales
S _{1,2}	1.694	5.765
C _{3,5}	0.807	3.897
C ₄	1.000	3.983
H _{3,5}		0.897
H ₄		0.899



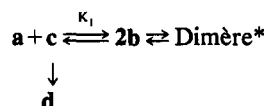
Cette repartition de charge semble beaucoup mieux traduire la réactivité de ces ions: activation vis à vis d'un agent nucléophile pour un méthyl en position 3 et orientation de la nitration sur un phényle en 3 en position méta et para (d'où désactivation de la position para).

Remarquons enfin que la population des orbitales d des atomes de soufre est très faible: $0.08e^-$ pour le système π et $0.13e^-$ pour les orbitales d à symétrie σ .

Radical dithiolylium-1,2

La réduction cathodique des ions dithiolylium (aryl 3,5 et di-*t*-butyl) conduit donc à la formation de radicaux dithiolyls qui existent en équilibre avec leur dimère, équilibre très sensible aux facteurs stériques, puis à l'anion correspondant.

On peut noter que le fait d'observer le radical correspond à l'équilibre



pour lequel K_1 doit être grand.

Les énergies totales calculées pour le cation **a**, le radical **b** et l'anion **c** montrent bien une stabilité remarquable du radical par rapport à l'anion et surtout au cation (Tableau 2).

En adoptant les hypothèses usuelles, la variation d'énergie ΔE calculée accompagnant la disproportionation peut être reliée à $-\log K_1$.

La valeur calculée

$$\Delta E = 2E_T^b - E_T^a - E_T^c = -7.915 \text{ eV}$$

laisse bien prévoir l'existence d'un radical thermodynamiquement stable.

Ce résultat avait déjà été prédit à partir de la méthode PPP.²⁴

Toutefois pour être stable, un radical doit montrer une faible tendance à la dimérisation. L'aptitude d'un radical à se dimériser peut en première approximation être reliée aux densités de spin, c'est à dire à la répartition de l'électron célibataire sur les différents atomes.

Les valeurs élevées des densités de spin

*Cette dernière étape, compte tenu de la taille de la molécule, n'a pas été envisagée.

Tableau 2. Énergies totales calculées du cation a, radical b et anion c dithiolylium-1,2

	a	b		c
		A*	B*	
E_T (eV)	-1220.877	-1228.868	-1228.991	-1228.830

*Les résultats de la colonne A sont donnés par un calcul "restricted Roothaan" tel qu'il a été décrit dans la première partie de ce travail; les résultats de la colonne B sont donnés par un calcul "unrestricted" décrit par Pople *et al.*²

Tableau 3. Densités électroniques, de spin du radical dithiolylium-1,2

	densités électroniques				densités de spin	
	charges π		charges totales		A*	B*
$S_{1,2}$	A* 1.916	B* 1.925	A* 6.005	B* 6.010	A* 0.175	B* 0.167
$C_{3,5}$	1.114	1.102	4.046	4.039	0.325	0.426
C_4	0.940	0.947	3.950	3.953	0.0	-0.187
$H_{3,5}$			0.983	0.983	0.0	0.0
H_4			0.983	0.983	0.0	0.0

*Les résultats de la colonne A sont donnés par un calcul "restricted Roothaan" tel qu'il a été décrit dans la première partie de ce travail; les résultats de la colonne B sont donnés par un calcul "unrestricted" décrit par Pople *et al.*²

calculées sur les sommets 3 et 5 (Tableau 3) semblent indiquer une tendance relativement grande à la dimérisation sur ces sommets.

Ces résultats sont en concordance totale avec les données expérimentales, puisque lors de la réduction de diaryl-3,4 ou de diméthyl-3,5 dithiolylium,²⁵ aucun radical n'a pu être détecté, seule l'interaction stérique provoquée par des substituants aryl ou tertio-butyl explique la possibilité d'observer les radicaux correspondants.

On peut remarquer qu'au niveau du diagramme de charges du radical, seuls les carbones en positions 3 et 5 portent une charge nette négative alors que les atomes de soufre sont pratiquement neutres.

Notons que les densités de spin calculées diffèrent selon l'approximation de calcul utilisée. Seuls les spectres RPE des 3,5-diphényls ont pu être analysés. Les densités de spin calculées (Tableau 3) semblent être en accord avec celles obtenues par simulation théorique du spectre.²¹

La valeur de la constante de couplage a_H calculée pour le sommet 4 à l'aide de la relation de McConnell,²⁶ $a^H = QP_c$, avec $Q = -27$ Gauss, semble être un peu trop élevée (5.049 G). Il faut cependant tenir compte du fait que les noyaux phénylés ne peuvent qu'entraîner une diminution des densités de spin sur les atomes du cycle dithiolique.

Anion dithiolylium-1,2

Expérimentalement, la réduction du radical dithiolylyl conduit à l'anion, mais cette étape n'est pas électrochimiquement réversible, ce qui laisse supposer une réaction chimique. L'hypothèse

avancée est celle d'une ouverture du cycle et évolution vers un ion dithiocétonique-1,3, $c \rightarrow d$.

Les énergies de liaison définies par

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B [2P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu}^* S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}^2 \gamma_{\mu\nu} - (P_{\mu\mu}Z_B + P_{\nu\nu}Z_A - P_{\mu\nu}P_{\nu\nu})\gamma_{\mu\nu}] + Z_A Z_B R_{AB}^{-1}$$

donnent une représentation qualitative de la force des liaisons dans les molécules. Le Tableau 4 met en évidence un affaiblissement de la liaison S-S lorsqu'on passe du cation à l'anion.

Cet affaiblissement est également traduit par l'indice de Wiberg²⁷ qui passe de la valeur 1.273 dans le cation à 1.193 dans l'anion.

Nous avons examiné parallèlement une structure hypothétique qui correspondrait à l'anion dithiocétonique. Les diagrammes de charges calculés par ces deux formes sont reportés dans le Tableau 5.

On peut remarquer que, malgré la dissymétrie introduite dans la géométrie de l'anion

Tableau 4. Énergies de liaison du cation et de l'anion dithiolylium-1,2 (en u.a.)

Liaisons	Cation	Anion
S-S	0.676	0.628
S-C	0.843	0.751
C-C	1.392	1.405
C_3-H_3	0.737	0.733
C_4-H_4	0.745	0.740

Tableau 5. Densités électroniques de l'anion dithiolylium-1,2 c et de l'anion dithiocétonique d correspondant

Atomes	Charges π		Charges totales	
	(c)	(d)	(c)	(d)
S ₁	1.934	2.143	6.233	6.218
S ₂	1.934	2.060	6.233	6.261
C ₃	1.460	1.388	4.211	4.185
C ₄	0.870	0.881	3.906	3.896
C ₅	1.460	1.528	4.211	4.255
H ₃			1.069	1.060
H ₄			1.068	1.072
H ₅			1.069	1.055

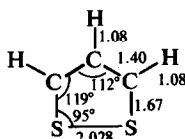
dithiocétonique (voir Annexe D), la répartition des charges sur cette molécule est très proche de celle sur l'anion c de symétrie C_{2v}. Ce résultat semble être en accord avec ce qui est observé expérimentalement pour les chélates de nickel et de cobalt du dithiobenzoylméthane.^{28,29}

En effet, pour ces anions, on observe en spectrometric IR deux vibrations de valence à caractère $\nu_{C=S}$ et une étude par rayons X montre que les longueurs des liaisons M-S sont très sensiblement voisines.

ANNEXE 1

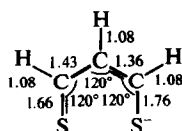
Données géométriques des différents composés étudiés

La structure géométrique du cation dithiolylium-1,2 a été déterminée par rayons X.³⁰



Nous avons utilisé ces mêmes données dans le cas du radical et de l'anion dithiolylium-1,2.

Pour l'anion dithiocétonique nous avons choisi une géométrie moyenne:



ANNEXE 2

Paramétrisation

Les paramètres employés sont ceux déjà proposés lors

d'une étude de l'état fondamental d'un certain nombre de molécules sulfurées.²²

Rappelons seulement que les orbitales d ne sont différenciées des orbitales s et p que par l'intégrale de coeur β_d^2 (égale à -5 eV au lieu de -18.15 eV pour les fonctions s et p).

BIBLIOGRAPHIE

- A. T. Amos, *Mol. Phys.* **5**, 91 (1962)
- J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966)
- R. J. Boyd et M. A. Whitehead, *J. C. S. Dalton*, **78** (1972)
- R. J. Boyd et M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc. (A)* 3579 (1971)
- G. W. King, D. P. Santry et C. H. Warren, *J. Chem. Phys.* **50**, 4565 (1969)
- M. J. S. Dewar, E. Heselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970)
- R. Zahradnik et P. Carsky, *Theoret. Chim. Acta* **27**, 121 (1972)
- J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954)
- P. O. Löwdin, *Symposium on Molecular Physics, Nikko* (Tokyo: Maruzen) p. 13 (1954)
- R. P. Hurst, J. D. Gray, G. H. Brigman et F. A. Matsen, *Mol. Phys.* **1**, 189 (1958)
- R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **107**, 1002 (1960)
- P. O. Löwdin, *Ibid.* **97**, 1509 (1955)
- P. O. Löwdin, *Colloq. Intern. du CNRS (Paris)*, **82**, *Calcul des fonctions d'onde moléculaires*, p. 23 (1958)
- W. Marshall, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **78**, 113 (1961)
- A. T. Amos et G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A*, **263**, 483 (1961)
- M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall et C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1953 (1968)
- C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960)
- R. Zahradnik et P. Carsky, *J. Phys. Chem.* **74**, 1235 (1970)
- P. Carsky et R. Zahradnik, *Theoret. Chim. Acta* **26**, 171 (1972); H. W. Kroto et D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* **47**, 2736 (1967)
- D. P. Santry et G. A. Segal, *Ibid.* **47**, 158 (1967)
- K. Bechgaard, V. D. Parker et C. T. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4373 (1973)
- C. Guimon, G. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.*, **16**, 271 (1973)
- M. H. Palmer et R. H. Findlay, *Tetrahedron Letters* 4165 (1972)
- R. Zahradnik, P. Carsky, S. Hunig, G. Kresslich et D. Scheutzow, *Int. J. Sulfur Chem. C* 109 (1971)
- C. T. Pedersen, K. Bechgaard et V. D. Parker, *J. C. S., Chem. Comm.* 430 (1972)
- H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 764 (1956)
- K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968)
- R. L. Martin et I. M. Stewart, *Nature* **210**, 522 (1966)
- A. Ouchi, M. Nakatani et Y. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2044 (1968)
- A. Hordvik et E. Sletten, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1938 (1966)