

## MO-LCAO-Berechnungen an schwefelhaltigen $\pi$ -Elektronensystemen

### XVI. PPP-Berechnungen an Thiokohlensäurederivaten als gekreuzt konjugierte Systeme\*

JÜRGEN FABIAN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Eingegangen am 10. Juni 1968

#### MO-LCAO-Calculations on Sulfur Containing $\pi$ -Electron Systems

##### XVI. PPP Calculations on Thiocarbonic Acid Derivatives as Crossed Conjugated Systems

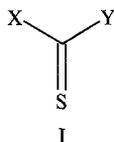
Semiempirical SCF-CI-calculations were extended to derivatives of thiocarbonic acid to explain specific properties of intense near UV-absorptions. Good agreement with experimental data was obtained although parameters were not adjusted. The change of electron distribution by optical excitation is more complicated as has been assumed for thiocarbonic acid as crossed conjugated systems.

Halbempirische SCF-CI-Berechnungen wurden auf Thiokohlensäurederivate ausgedehnt, um spezifische Eigenschaften intensiver Absorptionen im nahen UV zu erklären. Auch ohne besondere Anpassung der Parameter wurde gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erzielt. Die Änderungen der Elektronenverteilung bei der optischen Anregung sind komplizierter, als für die Thiokohlensäurederivate als gekreuzt konjugierte Systeme bisher angenommen wurde.

Des calculs SCF-CI semiempiriques sont étendus aux dérivés d'acide thiocarbonique en vue d'expliquer des propriétés spécifiques des absorptions intensives dans l'UV proche. Même sans ajustement des paramètres les résultats obtenus étaient en bon accord avec les dates expérimentelles. Les changements de la distribution électronique par l'excitation optique sont plus compliqués qu'on ne les estimait.

#### Einleitung

Thiokohlensäurederivate (I) sind wegen ihrer bandenreichen und deutlich differenzierten Spektren ein lohnendes Betätigungsfeld für theoretische Untersuchungen [6, 13].



X, Y = SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>

I ist der einfachste Typ gekreuzt konjugierter Thiocarbonylverbindungen. Koch hat für diesen Strukturtyp eine Regel über die Lage der langwelligen intensiven Absorptionen aufgestellt [14]: Bei gleichen Substituenten X tritt nur *eine* Absorptionsbande auf, die von zwei energiegleichen Übergängen der Teilsysteme X-CS herrühren soll. Bei verschiedenen Substituenten X und Y dagegen werden

\* XV. Mitteilung: Fabian, J.: Z. Chem. 8, 274 (1968).

diese Übergänge ungleichwertig und führen entsprechend den Teilsystemen X-CS und Y-CS zu 2 Absorptionsbanden (Fig. 1). Diese Vorstellung über die Herkunft spektraler Absorptionen an gekreuzt konjugierten Systemen ist auch bei Thiobenzophenonen, also phenylogenen Verbindungen vom Typ I, entwickelt worden [2, 15].

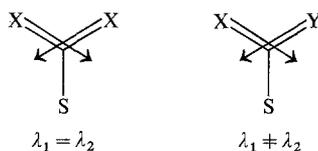
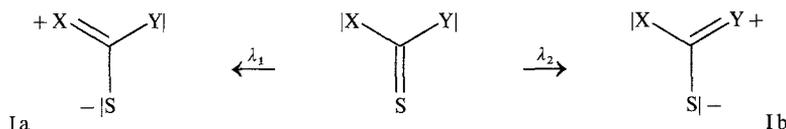


Fig. 1. Übergänge bei gekreuzt konjugierten Systemen der Struktur I nach Koch [14]

Nach Koch sollen darüber hinaus die optischen Anregungen bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  mit Ladungsverschiebungen vom Heteroatom X bzw. Y zum Thiocarbonylschwefel verbunden sein, die mit den Resonanzstrukturen Ia und Ib wiederzugeben sind [14], vgl. auch [13]:



In dieser Arbeit werden die  $\pi - \pi^*$ -Übergänge der Thiokohlensäurederivate im nahen UV und die Ladungsverteilungen der angeregten Zustände in PPP-Näherung abgeleitet, um die erläuterten älteren Vorstellungen an gekreuzt konjugierten Systemen kritisch zu prüfen. Vergleiche dieser PPP- mit MIM-Berechnungen von Nagakura u. Mitarb. [12] erlauben darüber hinaus Aussagen über die Leistungsfähigkeit verschiedener  $\pi$ -Modelle.

### Methode und Wahl der Parameter

Die Rechnungen wurden nach dem PPP-Verfahren durchgeführt. Die Konfigurationswechselwirkung zur Berechnung der  $\pi - \pi^*$ -Übergänge erstreckte sich auf alle einfach angeregten Zustände.

Die Parameter sind aus früheren Arbeiten unverändert übernommen worden (Tab. 1). Zwischen Methyl- und Äthylsubstitution am Heteroatom wurde nicht unterschieden und eine Methylsubstitution am Kohlenstoff blieb unberücksichtigt.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Parameter

Heteroatom X	$U_X$ [eV]	$\beta_{CX}$ [eV]	$\gamma_{XX}$ [eV]	Lit.
C	-11,42	-2,318	10,84	[16]
S	-12,86	-1,623	9,92	[5]
S(H)	-21,00	-1,159	10,84	[4]
S(CH <sub>3</sub> )	-20,40	-1,159	10,84	[4] [3]
N(H <sub>2</sub> )	-23,13	-2,318	12,98	[11]
O(CH <sub>3</sub> )	-26,73	-2,550	14,58	[11]

Die Zweizentrenwechselwirkungsintegrale sind nach Mataga und Nishimoto [18] erhalten worden. Die hierfür zugrundegelegte Geometrie war idealisiert: Bindungswinkel von  $120^\circ$ ,  $R_{CS} = 1,7 \text{ \AA}$  und  $R_{CC} = R_{CN} = R_{CO} = 1,4 \text{ \AA}$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Trotz der weitreichenden Vereinfachungen und des Verzichts auf eine Justierung der Parameter waren die Ergebnisse recht befriedigend (Tab. 2–4). Durch die Konfigurationswechselwirkung wurden die spektralen Übergangsenergien bis zu etwa  $2 \text{ kK}$  verschoben. Im Gegensatz zu früheren Erfahrungen [4] führten HMO-CI-Rechnungen zu abweichenden und schlechteren Ergebnissen und sind deshalb hier nicht wiedergegeben.

#### *Thioacetamid und Thioharnstoff*

Thioacetamid und Thioharnstoff sind polarisationsspektroskopisch untersucht worden [12] und deshalb zur Prüfung dieser Berechnungen besonders geeignet. Experimentelle und theoretische Ergebnisse, wie auch Resultate früherer Berechnungen unter Einschluß der Elektronenwechselwirkung, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die getroffene Bandenordnung wird durch die experimentellen Polarisationsrichtungen gestützt. Die Berechnungen stehen nicht in Widerspruch mit der Zuordnung der  $231 \text{ m}\mu$ -Bande des Thioacetamids zu einem  $n - \sigma^*$ -Übergang [1], der bei aliphatischen Thioketonen bei etwa  $215 \text{ m}\mu$  liegen soll [7]. Die PPP-Berechnungen geben lediglich nicht wieder, daß die erste intensive Bande des Thioharnstoffs bei kürzeren Wellenlängen als bei Thioacetamid liegt.

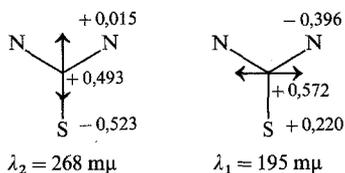
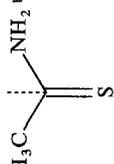
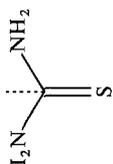


Fig. 2. Änderung der Ladungsverteilung ( $\Delta q = q^* - q$ ) und die Richtung der Übergangsmomente bei den längstwelligsten  $\pi - \pi^*$ -Übergängen des Thioharnstoffs

Recht gut ist die Übereinstimmung der nach dem PPP- und dem MIM-Verfahren [12] berechneten spektralen Daten. Diese Beziehungen kommen auch in den Änderungen der Ladungsverteilung bei der optischen Anregung zum Ausdruck. Der erste intensive Übergang des Thioharnstoffs ist hauptsächlich mit einer Ladungsänderung in der Thiocarbonylgruppe verbunden und entspricht damit dem weitgehend lokal angeregten Übergang der  $C=S$ -Gruppe im MIM-Modell. Andererseits ist der kürzerwellige Übergang durch einen starken Ladungsübergang charakterisiert (Fig. 2) und gleicht damit dem intramolekularen CT-Übergang des MIM-Modells.

Diese Berechnungen zeigen somit übereinstimmend, daß die eingangs erläuterten Kochschen Vorstellungen über Richtung und Ladungsübergänge bei Thioharnstoff theoretisch nicht gestützt werden.

Tabelle 2. Berechnete und experimentelle Daten für Thioacetamid und Thioharnstoff

Verbindung	Theoretische Ergebnisse						Experimentelle Ergebnisse <sup>a</sup>				Zuordnung	
	Diese Arbeit		Literatur [1]		Literatur [12]		Experimentelle Ergebnisse <sup>a</sup>					
	$\lambda$ [m $\mu$ ]	$f$	$\alpha$ [°]	$\lambda$ [m $\mu$ ]	$f$	$\alpha$ [°]	$\lambda$ [m $\mu$ ]	$f$	$\alpha$ [°]	$f$		$\alpha$ [°]
	155	0,17	74	144	0,17	95	167	0,20	80	$\tau$		$\pi \rightarrow \pi^*$
	254	0,64	16	219	0,70	13	260	0,52	16	231 <sup>c</sup>	~0,13 <sup>c</sup>	$n \rightarrow \sigma^*$ [1]
	133	<0,01	0	128	0,09	0	136	0,03	0			$\pi \rightarrow \pi^*$
	195	0,35	90	171	0,31	90	212	0,60	90	195 <sup>c</sup>	>0,3 <sup>c</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$
	268	0,53	0	236	0,60	0	225	0,53	0	253 <sup>d</sup>	0,23 <sup>d</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$
										290		$n \rightarrow \pi^*$ [13]

<sup>a</sup> Soweit möglich Angaben in unpolaren Lösungsmitteln. Experimentelle und theoretische Oszillationsstärken wurden auf zwei Stellen nach dem Komma gerundet.

<sup>b</sup> (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-CS-CH<sub>3</sub>: ber.:  $\lambda$  [m $\mu$ ] ( $f$ ): 158(0,20)/268(0,64); exper.:  $\lambda$  [m $\mu$ ]: 272 [13]; 272 [13] in Cyclohexan.

<sup>c</sup> Entnommen aus [12] (in Wasser).

<sup>d</sup> Entnommen aus [13] (in Diäthyläther).

<sup>e</sup> Entnommen aus [19] (in Heptan).

<sup>f</sup> Bisher liegt kein Vakuum-UV-Spektrum des Thioacetamids vor.

### Trithiokohlensäure und Trithiokohlensäureester

Trithiokohlensäure und Derivate beanspruchen als gekreuzt konjugierte Systeme besonderes Interesse, da in einigen Fällen (cyclische Trithiokohlensäureester [8], Trithiokohlensäuremonoalkylester [10]) die erste intensive Bande zwei Maxima hat. In Tab. 3 sind theoretische und experimentelle Ergebnisse gegenübergestellt. Bei Trithiokohlensäure und Trithiokohlensäuredimethylester sind im Gegensatz zu Thioharnstoff die beiden längstwelligen  $\pi - \pi^*$ -Übergänge von nahezu gleicher Energie und führen zu einer Absorptionsbande. In Trithiokohlensäuremonomethylestern vergrößert sich die Differenz der Übergangsenergien.

Dies wird in der beobachteten Bandenaufspaltung sichtbar (Tab. 3). Da sich die S-CS-S-Gruppe in steroiden Trithiokohlensäureestern als ein chiraler Chromophor erwies und damit eine verdrehte Struktur der schwefelhaltigen Gruppe nachweist [17], sollte bei cyclischen Trithiocarbonaten die S-C- $\pi$ -Konjugation herabgesetzt sein. Modellrechnungen mit  $\beta_{CS} = 0,4 \cdot \beta_{CC}$  zeigten, daß auch in diesen Fällen eine stärkere Trennung der Übergänge eintritt, die offensichtlich zu der beobachteten Bandenaufspaltung führt.

Tabelle 3. Berechnete und experimentelle Spektraldaten von Trithiokohlensäure und Trithiokohlensäureestern

Verbindung I		Absorptionen als $\lambda$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ ) <sup>a</sup>			
X	Y	ber.		exper.	
SH	SH	282 (4,15)	272 (3,69)	288 (3,38) <sup>b</sup>	
SH	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	275 (3,91)	298 (4,05)	278 (4,0)	305 (4,0) <sup>b</sup>
SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	298 (4,14)	296 (3,73)	306 (4,28) <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Angaben für log  $\epsilon$  „ber.“ nach log  $\epsilon = 4,5 + \lg f$ .

<sup>b</sup> Entnommen aus [10] (in Petroläther), vgl. auch [9].

<sup>c</sup> Entnommen aus [8] (in Cyclohexan).

#### Derivate des Dithiokohlensäuremonoalkylesters

Geeignete Modellsubstanzen für die Struktur I mit ungleichen Substitutionen sind Abkömmlinge der Dithiokohlensäure (X = SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y = SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Zum Vergleich ist die Kenntnis der spektralen Eigenschaften der Dithioessigsäureester (X = CH<sub>3</sub>, Y = SCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>) als der chromophoren Teilsysteme nützlich. Die Ergebnisse theoretischer und experimenteller Untersuchungen bringt Tab. 4.

Die Berechnungen geben richtig wieder, daß die SCH<sub>3</sub>-Gruppe an der Thio-carbonylgruppe gegenüber N-Funktionen wesentlich stärker auxochrom wirkt als mit gleichen Parametern am Benzol [11]. Spektroskopische Substituenten-

Tabelle 4. Berechnete und experimentelle Spektraldaten von Derivaten der Dithiokohlensäure- und Dithioessigsäuremethylester

Verbindung I		Absorptionen als $\lambda$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ ) <sup>a</sup>		Verbindung I		Absorptionen als $\lambda$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ ) <sup>a</sup>	
X	Y	ber.	exper.	X	Y	ber.	exper.
CH <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	304 (4,05)	306 (4,09) <sup>d</sup>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	298 (4,14) 296 (3,73)	306 (4,29) <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	254 (4,31)	269 (4,08) <sup>e</sup>	SCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	282 (4,09) 242 (4,06)	279 (3,91) <sup>d</sup> 241 (3,81)
CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	240 (4,31)	241 (3,92) <sup>d</sup>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	278 (4,10) 237 (4,04)	278 (4,12) <sup>c</sup> 221 (3,94)

<sup>a</sup> Angaben für log  $\epsilon$  „ber.“ nach log  $\epsilon = 4,5 + \lg f$ .

<sup>b</sup> Entnommen aus [8] (in Cyclohexan).

<sup>c</sup> Entnommen aus [13] (in Isooctan).

<sup>d</sup> Entnommen aus [13] (in Cyclohexan).

<sup>e</sup> Entnommen aus [13] (in Diäthyläther).

konstanten müssen deshalb in ihrer Anwendungsbreite begrenzt bleiben. Substitution am S-CS-Chromophor durch starke Elektronendonatoren führt richtig zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligeren Übergänge.

Die Änderung der Elektronenverteilung und die Richtung der Übergangsmomente erlaubt eine kritische Prüfung der eingangs erwähnten Hypothesen. Hinsichtlich der Lage der Übergangsmomente sind Beziehungen zu den chromophoren Teilsystemen erkennbar, der Ladungsübergang ist aber bei den kürzerwelligeren Übergängen anderer Natur (Fig. 3). Die Anregungen, die zu der zweiten Bande der Dithiokohlensäureester führen, sind mit einem weit überwiegenderen Donatoreffekt des Schwefels verbunden.

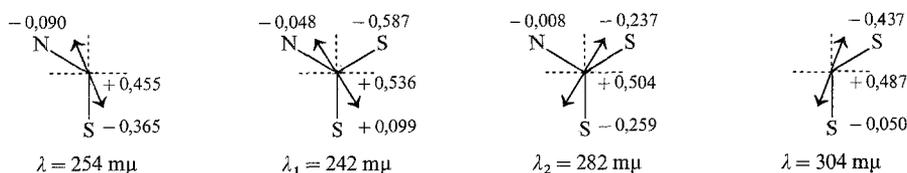


Fig. 3. Änderung der Ladungsverteilung ( $\Delta q = q^* - q$ ) und die Richtung der Übergangsmomente von  $\pi - \pi^*$ -Übergängen des Dithiocarbaminsäure-methylesters und der chromophoren Teilsysteme

Für die Interpretation der längstwelligeren  $\pi - \pi^*$ -Übergänge ist offensichtlich die Resonanztheorie wenig geeignet, während PPP-Rechnungen charakteristische Züge des spektralen Verhaltens richtig wiedergeben. Für ein besseres Verständnis der UV-Spektren der Thiokohlensäurederivate sind allerdings Berechnungen unter Einschluß aller Valenzelektronen erforderlich.

Diese Arbeit wurde in der Schwefelarbeitsgruppe unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Mayer durchgeführt.

### Literatur

1. Ajnbinder, B. Ju., 1 V. Ja. Krivnov: Teoret. eksper. Chim. **1**, 707 (1965).
2. Brocklehurst, P., and A. Burawoy: Tetrahedron **10**, 118 (1960).
3. Fabian, J., u. H. Hartmann: Veröffentlichung in Vorbereitung.
4. —, Mehlhorn, A., u. G. Tröger: Theoret. chim. Acta (Berl.) **9**, 140 (1967).
5. — — Tetrahedron Letters **1967** (22), 2049.
6. —, H. Viola u. R. Mayer: Tetrahedron **23**, 4323 (1967).
7. —, u. R. Mayer: Spectrochim. Acta (London) **20**, 299 (1964).
8. — Dissertation TU Dresden 1965.
9. Gattow, G., u. B. Krebs: Z. anorg. allgem. Chemie **321**, 143 (1963).
10. v. Halban, H., A. Mackert u. W. Ott: Z. Elektrochemie **29**, 445 (1923).
11. Hartmann, H., u. J. Fabian: Veröffentlichung in Vorbereitung.
12. Hosoya, H., J. Tanaka, and S. Nagakura: Bull. chem. Soc. Japan **33**, 850 (1960).
13. Janssen, M. J.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 454, 464 (1960).
14. Koch, H. P.: J. chem. Soc. (London) **1949**, 401.
15. Korver, O., J. U. Veenland, and Th. J. de Boer: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 289 (1965).
16. Koutecký, J., J. Paldus, and R. Zahradník: J. chem. Physics **36**, 3129 (1962).
17. Lightner, D. A., C. Djerassi, K. Takeda, K. Kuriyama, and T. Komeno: Tetrahedron **21**, 1581 (1965).
18. Mataga, N., and K. Nishimoto: Z. physik. Chem. (NF) (Frankfurt) **13**, 140 (1957).
19. Sandström, J.: Acta chem. Scand. **16**, 1616 (1962).

Dr. Jürgen Fabian  
 Institut für Organische Chemie  
 der Technischen Universität  
 X 8027 Dresden, Mommsenstr. 6