

# Recherches sur la structure électronique de composés soufrés (Méthode LCAO améliorée)

## II. Thiocarbonates et dithiocarbamate: Effet de substitution de l'oxygène par le soufre

YVES OZIAS et LUCETTE REYNARD

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille

Reçu le 20 juillet 1970

### *Studies of the Electronic Structure of Sulphur Compounds*

#### *II. Thiocarbonates and Dithiocarbamate: Substitution Effect of the Oxygen by the Sulphur*

Improved LCAO method is applied to the study of the sulphur derivatives of carbonate and carbamate ions: thiocarbonates and dithiocarbamate, reduced to the  $\pi$  system,  $d$  orbitals have not been introduced. In all cases the distance C-S is about 1.7 Å. The progressive substitution of oxygen atoms by sulphur atoms presents a regular bathochrome effect of one eV by substituted atom for the first transition  $\pi \rightarrow \pi'$ .

La méthode LCAO améliorée est appliquée à l'étude des dérivés soufrés des ions carbonate et carbamate: thiocarbonates et dithiocarbamate, réduits à leur système  $\pi$ . Les orbitales  $d$  du soufre n'ont pas été introduites. Dans tous les cas, la distance C-S obtenue est de l'ordre de 1,7 Å. La substitution progressive des oxygènes par des soufres se traduit sur la première transition  $\pi \rightarrow \pi'$  par un effet bathochrome régulier d'environ 1 eV par atome substitué.

Das LCAO-améliorée-Verfahren wird auf verschiedene Schwefelderivate der Carbonat- und Carbamat-Ionen angewendet, wobei nur die  $\pi$ -Elektronen, die  $d$ -Elektronen jedoch nicht in die Rechnungen einbezogen wurden. Es ergibt sich ein C-S-Abstand von 1,7 Å; sukzessive Sauerstoffsubstitution liefert einen bathochromen Effekt von 1 eV.

Dans un article précédent [1], l'un de nous (Y. O.), en collaboration avec A. Julg et M. Bonnet, a étudié par la méthode LCAO améliorée [2–4] certaines molécules contenant des atomes de soufre, réduites à leur système  $\pi$ , ne faisant intervenir que les orbitales  $3p$  pour ces derniers, négligeant l'effet des orbitales  $3d$ . Le rôle des orbitales  $d$  de l'atome de soufre dans les composés insaturés est des plus controversés [5–19]. Cependant nous avons été amenés à conclure que cette simplification était valable tant que la charge nette des atomes de soufre était inférieure à environ +0,5 [1]. Pour des valeurs supérieures, l'introduction des orbitales  $d$  paraissait nécessaire.

En conséquence, à côté des molécules neutres organiques, où cette condition est pratiquement toujours réalisée, nous avons la possibilité d'étudier toute une série d'ions minéraux pour lesquels *a priori* nous devons nous attendre à des

charges nettes négatives. Dans cette catégorie entrent en particulier les thiocarbonates et les thiocarbamates.

Bien que ces molécules soient très peu connues, leur étude présente l'intérêt de former des familles homogènes qui permettent de suivre l'évolution des propriétés en fonction du nombre d'atomes d'oxygène remplacés par des atomes de soufre.

D'une façon plus précise, nous avons étudié l'ion carbonate lui-même  $\text{CO}_3^{--}$  et ses dérivés  $\text{CO}_2\text{S}^{--}$ ,  $\text{COS}_2^{--}$ ,  $\text{CS}_3^{--}$ , l'ion carbamate  $\text{CO}_2\text{NH}_2^-$  et son dérivé  $\text{CS}_2\text{NH}_2^-$ . Par contre, nous n'avons pas traité les molécules linéaires comme  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CS}$  pour lesquelles il faut tenir compte à la fois des systèmes  $\pi$  et  $\pi'$ .

### Rappel de la méthode

Nous rappellerons seulement deux points essentiels de la méthode, exposée plus longuement dans des articles précédents [2-4], en particulier en ce qui concerne son application aux atomes de la couche 3 [1].

Pour l'intégrale coulombienne monocentrique  $J_{3p^2}$ , la valeur utilisée est 1,72 Z eV, Z étant la charge effective déduite des règles de Slater, ce qui correspond pour cette intégrale à un facteur de réduction de 0,68.

Rappelons que pour la couche 2, le facteur valait 0,57. D'autre part, les distances entre atomes adjacents sont liées à l'indice de liaison  $l$  correspondant par une relation linéaire [20].

Pour des atomes de la couche 2, nous utilisons la formule [2, 3]:

$$d_{pq}(\text{\AA}) = \sqrt{3,25/Z}(1,523 - 0,190 l_{pq})$$

soit encore:

$$d_{pq}(\text{\AA}) = (1,942 - 0,243 l_{pq}) \zeta^{-1/2}$$

où Z est la moyenne des charges effectives des atomes liés et  $\zeta = Z/2$ .

Pour un atome de la couche 2,  $p$ , lié à un atome de la couche 3,  $q$ , nous utilisons la formule [1]:

$$d_{pq}(\text{\AA}) = (2,390 - 0,283 l_{pq}) \zeta^{-1/2}$$

avec:

$$\zeta = \frac{1}{2} \left( \frac{Z_p}{2} + \frac{Z_q}{3} \right).$$

### Structure des ions étudiés

Les édifices envisagés forment une famille homogène caractérisée par un atome de carbone central hybridé en  $sp^2$  lié à trois atomes (O, S, N) et dont le système  $\pi$  contient six électrons. Les atomes d'oxygène et de soufre portent chacun deux paires libres.

## Résultats

L'étude a été faite en supposant que l'hybridation de l'atome central était  $sp_2$  symétrique, c'est-à-dire que les trois liaisons issues de l'atome central forment un faisceau régulier à  $120^\circ$  et que l'angle des axes des paires libres vaut également  $120^\circ$ .

Les calculs ont été poursuivis jusqu'à ce que, d'une part les distances interatomiques postulées coïncident avec la valeur déduite des relations indice-distance à  $0,01 \text{ \AA}$  et d'autre part que les charges électroniques obtenues soient en accord avec les charges effectives postulées de façon à satisfaire aux règles de Slater à  $0,001$  près sur  $Z$ . Les valeurs numériques des intégrales portant sur les orbitales  $3s$  et  $3p$  ont été tirées des Tables de Bonnet *et al.* [21].

Dans le Tableau, nous avons rassemblé les résultats obtenus: charges  $\pi:q$ , charges nettes:  $Q$ , charges effectives:  $Z$ , indices de liaison:  $l$ , distances interatomiques correspondantes:  $d$ , énergies de première transition  $\pi \rightarrow \pi'$ :  $\Delta E$  et moments de transition:  $Q$ . La légère différence qui apparaît pour l'ion carbonate par rapport à un travail précédent [22] est due à l'utilisation des valeurs numériques plus précises calculées sur ordinateur [21]. Une interaction de configurations réduites aux états situés à moins de  $10 \text{ eV}$  de l'état fondamental n'apporte aucune modification sensible aux résultats du tableau.

Tableau

Ions	$Z$	$q$	$Q$	$l$	$d(\text{\AA})$	$\Delta E(\text{eV})$	$Q(\text{\AA})$
$\text{CO}_3^{--}$	O: 4,302	O: 1,710	O: -0,710	CO: 0,558	CO: 1,308	7,14 ( $E'$ )	0,88
	C: 3,295	C: 0,870	C: +0,130			9,27 ( $A_1'$ )	0
$\text{CO}_2\text{S}^{--}$	O: 4,321	O: 1,654	O: -0,654	CO: 0,595	1,306	6,16 ( $A_1$ )	1,08
	C: 3,258	C: 0,976	C: +0,024		CS: 0,540	1,724	7,24 ( $B_1$ )
	S: 5,199	S: 1,716	S: -0,716			9,59 ( $A_1$ )	0,15
$\text{COS}_2^{--}$	O: 4,399	O: 1,603	O: -0,603	CO: 0,598	1,305	5,09 ( $B_1$ )	1,27
	C: 3,218	C: 1,092	C: -0,092		CS: 0,561	1,725	6,11 ( $A_1$ )
	S: 5,222	S: 1,652	S: -0,652			9,04 ( $A_1$ )	0,22
$\text{CS}_3^{--}$	C: 3,163	C: 1,247	C: -0,247	CS: 0,558	1,730	4,46 ( $E'$ )	1,38
	S: 5,246	S: 1,584	S: -0,584			8,23 ( $A_1'$ )	0
$\text{NCO}_2^-$	O: 4,339	O: 1,604	O: -0,604	CO: 0,652	CO: 1,288	6,82 ( $B_1$ )	1,01
	C: 3,295	C: 0,872	C: +0,128			NC: 0,297	NC: 1,389
	N: 3,928	N: 1,921	N: +0,079				
$\text{NCS}_2^-$	N: 3,931	N: 1,912	N: +0,087	NC: 0,274	NC: 1,406	4,73 ( $B_1$ )	1,57
	C: 3,182	C: 1,194	C: -0,194			CS: 0,665	CS: 1,700
	S: 5,294	S: 1,447	S: -0,447				

## Discussion

### Charges

On remarquera tout d'abord que dans les thiocarbonates et le dithiocarbamate, les charges nettes des atomes de soufre sont toujours négatives donc très inférieures à  $+0,5$  [1], ce qui légitime l'hypothèse faite au départ, à savoir que les orbitales  $d$  n'ont pas à être introduites.

En remplaçant successivement les atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans le carbonate ou le carbamate, la charge nette du carbone passe graduellement de +0,13 à -0,24 dans les thiocarbonates et de +0,13 à -0,19 pour le dithiocarbamate, ce qui correspond à un enrichissement du carbone en électrons. Ce résultat est satisfaisant car, le soufre, moins électronégatif que l'oxygène, retient moins les électrons.

#### *Distances interatomiques*

On constate que la longueur C-S est constante et égale à 1,72 Å dans la série des thiocarbonates, alors qu'elle paraît légèrement inférieure pour le dithiocarbamate, 1,70 Å seulement. Pour le dithiocarbamate, la valeur expérimentale de la distance C-S varie de 1,70 à 1,74 Å dans divers cristaux (cuivre, nickel, zinc, . . .), la valeur 1,72 Å étant la plus fréquente. Compte tenu du fait que ces valeurs correspondent, non pas à l'ion dithiocarbamate isolé, mais à l'ion engagé dans un cristal [23-25], la valeur 1,70 Å trouvée ici paraît excellente.

Cet accord est une confirmation supplémentaire de la validité de la formule proposée pour calculer les distances à partir des indices de liaison [1]. Signalons à ce propos que Pellegatti *et al.* [26] obtiennent aussi, avec la même formule, un excellent accord avec l'expérience pour toute une série de liaisons C-Cl.

D'autre part, les distances C-O paraissent peu affectées, elles varient de 1,30 à 1,31 Å pour les thiocarbonates. De même pour C-N dans le dithiocarbamate [23-25].

#### *Transitions $\pi \rightarrow \pi'$*

L'effet le plus frappant est l'abaissement régulier de l'énergie de la première transition  $\pi \rightarrow \pi'$  au fur et à mesure que l'on remplace les oxygènes par des soufres: en gros 1 eV par substitution.

Expérimentalement, nous ne disposons pas de résultats relatifs à ces transitions pour ces ions. Toutefois divers exemples ont déjà mis en évidence l'effet bathochrome causé par la substitution du soufre à l'oxygène: groupement thio-carbonyle: 6,0 eV [1] contre 7,9 eV pour le groupement carbonyle; et pour la thiourée: 5,3 eV alors que l'urée absorbe au delà de 6,8 eV [27].

### Appendice

Nous avons déterminé les paramètres utilisables dans la méthode LCAO empirique pour les divers ions ci-dessous, nous y avons ajouté les paramètres des molécules contenant du soufre traitées dans un article précédent [1] ainsi que les nouveaux paramètres de l'ion carbonate déjà traité [22].

#### *Ion carbonate*

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha - 1,0 \beta ; \quad \alpha_{\text{C}} = \alpha - 1,7 \beta ; \quad \beta_{\text{CO}} = 0,7 \beta .$$

#### *Ion monothiocarbonate*

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 0,3 \beta ; \quad \alpha_{\text{C}} = \alpha + 0,2 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha$$

$$\beta_{\text{CO}} = 0,7 \beta ; \quad \beta_{\text{CS}} = 0,5 \beta .$$

*Ion dithiocarbonate*

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha - 0,8 \beta ; \quad \alpha_{\text{C}} = \alpha - 1,1 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha - 1,1 \beta$$

$$\beta_{\text{CO}} = 0,8 \beta ; \quad \beta_{\text{CS}} = 0,6 \beta .$$

*Ion trithiocarbonate*

$$\alpha_{\text{C}} = \alpha - 0,9 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha - 1,1 \beta ; \quad \beta_{\text{CS}} = 0,6 \beta .$$

*Ion carbamate*

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha + 0,7 \beta ; \quad \alpha_{\text{C}} = \alpha - 0,7 \beta ; \quad \alpha_{\text{O}} = \alpha - 0,2 \beta$$

$$\beta_{\text{NC}} = 0,6 \beta ; \quad \beta_{\text{CO}} = 0,8 \beta .$$

*Ion dithiocarbamate*

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha + 2,0 \beta ; \quad \alpha_{\text{C}} = \alpha + 0,9 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha + 0,6 \beta$$

$$\beta_{\text{CN}} = 0,9 \beta ; \quad \beta_{\text{CS}} = 0,4 \beta .$$

*Anhydride sulfureux*

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 1,3 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha + 0,9 \beta ; \quad \beta_{\text{SO}} = 0,9 \beta .$$

*Anhydride sulfurique*

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 1,4 \beta ; \quad \alpha_{\text{S}} = \alpha + 2,3 \beta ; \quad \beta_{\text{SO}} = 0,8 \beta .$$

Les auteurs remercient le Docteur M. Benard pour l'aide qu'il leur a apportée dans l'exécution de certains calculs sur ordinateur en utilisant un programme mis au point par ses soins, ainsi que le Professeur A. Julg pour les discussions que nous avons eues avec lui sur les problèmes traités dans cet article.

**Bibliographie**

1. Julg, A., Bonnet, M., Ozias, Y.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **17**, 49-60 (1970).
2. — J. Chim. physique **55**, 413 (1958) et **57**, 19 (1960).
3. — Tetrahedron **19**, sup. 2, 25 (1963).
4. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 26 (1966).
5. Schomaker, V., Pauling, L.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1779 (1939).
6. Pullman, A., Metzger, J.: Bull. Soc. chim. France **1948**, 1021 et 1166.
7. Longuet-Higgins, H. C.: Trans. Faraday Soc. **41**, 173 (1949) et **45**, 173 (1949).
8. Moffitt, W.: Trans. Faraday Soc. **200**, 409 (1950).
9. Kreevoy, M. M.: J. Amer. chem. Soc. **80**, 5543 (1958).
10. Koutecky, J., Zahradnik, R., Paldus, J.: J. Chim. physique **56**, 455 (1959).
11. Maeda, K.: Bull. chem. Soc. Japan **33**, 304 (1960) et **34**, 1166 (1961).
12. Mangini, A.: J. Chim. physique **56**, 240 (1959).
13. Craig, D. P., Thirunamachaudran, T.: J. chem. Physics **45**, 3355 (1966).
14. Bielefeld, M. J., Fitto, D. D.: J. Amer. chem. Soc. **88**, 4804 (1966).
15. Clark, D. P.: Tetrahedron **24**, 2663 (1968).
16. Bendazzoli, G. L., Bernardi, F., Palmieri, P., Zauli, C.: J. chem. Soc. (London) **1968** A, 2186.
17. Coulson, C. A., Gianturco, F. A.: J. chem. Soc. (London) **1968** A, 1618.
18. Dilonardo, G., Zauli, G.: J. chem. Soc. (London) **1969** A, 1305.
19. Coulson, G. A.: Nature **221**, 1106 (1969).
20. Julg, A.: J. Chim. physique **65**, 541 (1968).

21. Bonnet, M., Julg, A., Queffelec, J. F., Tardy, J. C.: Tables d'intégrales moléculaires Ed. du C. N. R. S. Paris (1968).
22. Ozias, Y., Bonnet, M.: C. R. acad. Sc. Paris t, **264**, 1934-1935 (1967).
23. Bonamico, M., Mazzone, G., Vaciago, A., Zambonelli, L.: Acta crystallogr. **19**, 898 (1965).
24. — Dessy, G., Mugnoli, A., Vaciago, A., Zambonelli, L.: Acta crystallogr. **19**, 886 (1965).
25. Aava, U., Hesse, R.: Ark. Kemi **30** (14), p. 149 (1969).
26. Pellegatti, A. *et al.*: (à paraître).
27. Julg, A., Carles, P.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 140-143 (1963).

Dr. Y. Ozias  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F-13 Marseille 3è