

CNDO/2 Rechnungen für einige Schwefelverbindungen

HEINZ OBERHAMMER

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, 7500 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35

Eingegangen am 30. September 1971

CNDO/2 Calculations for Some Sulfur Compounds

CNDO/2 calculations were performed for some sulfur compounds in order to investigate the influence of different substituents on bond lengths and bond angles. It was shown that geometric parameters depend very strongly on the radial distribution of the sulfur $3d$ -orbitals. This radial distribution depends on the kind and number of substituents. Quantitatively the results of the CNDO/2 calculations in some cases agree badly with the experimental values for geometric parameters but qualitatively these calculations give a correct description of the influence of different substituents on bond lengths and bond angles in all cases.

Das CNDO/2-Verfahren wurde auf einige Schwefelverbindungen angewandt, um den Einfluß verschiedener Substituenten auf Bindungslängen und Bindungswinkel zu untersuchen. Es zeigt sich dabei, daß geometrische Parameter sehr stark von der radialen Verteilung der $3d$ -Orbitale am Schwefel abhängen, die wiederum von der Art und Zahl der Liganden bestimmt wird. Die Ergebnisse der CNDO/2-Rechnungen stimmen quantitativ teilweise schlecht mit den experimentell bestimmten Werten überein, geben aber rein qualitativ den Einfluß verschiedener Substituenten auf geometrische Parameter richtig wieder.

Seit einigen Jahren sind eine Reihe von self-consistent field Verfahren, bei denen sämtliche Valenzelektronen berücksichtigt werden, entwickelt worden, um Moleküleigenschaften zu berechnen [1]. Je nach der speziellen Moleküleigenschaft, die bestimmt werden soll, erwiesen sich bestimmte Verfahren als besonders geeignet. Von den derzeit bekannten Varianten ist das CNDO/2-Verfahren [2] (Complete Neglect of Differential Overlap) zur Berechnung von Molekülgeometrien am erfolgreichsten. Dieses Verfahren wurde zuerst für Moleküle konzipiert, die aus Atomen der ersten Reihe des periodischen Systems bestehen. Die Erweiterung auf Moleküle, die auch Atome der zweiten Reihe enthalten, und somit die Hinzunahme von d -Orbitalen war eine natürliche Folge [3].

Es sollte hier untersucht werden, wie gut mit dieser semiempirischen MO-Methode geometrische Parameter für Moleküle, die ein Schwefelatom enthalten, vorausgesagt werden können. Dazu wurden einige Schwefelverbindungen untersucht, deren Struktur vorher von uns bestimmt worden war. Dabei ging es nicht so sehr darum, Absolutwerte von Bindungslängen und Bindungswinkeln zu berechnen, sondern es sollte untersucht werden, ob Unterschiede in bestimmten Parametern, die durch Substitution hervorgerufen werden, durch das CNDO/2-Verfahren richtig beschrieben werden.

Verfahren

Für die MO-Rechnungen wurde die von Santry und Segal angegebene Methode [3] verwendet. Da untersucht werden sollte, welchen Einfluß die Wahl des Orbital-Exponenten Z_{3d} für die d -Orbitale am Schwefel auf die geometrischen Parameter des Moleküls hat, wurden diese in weitem Bereich variiert. Durch Einführung verschiedener Coulomb-Integrale für s -, p - und d -Orbitale wird die Invarianz gegenüber Verwendung von Hybrid-Orbitalen als Basisfunktionen zerstört [3]. Levison und Perkins [4] zeigten mit Hilfe von Testrechnungen, daß der Einfluß von Ähnlichkeitstransformationen der Basisfunktionen auf die Gesamtenergie in diesem Falle sehr gering ist.

Hinsichtlich der radialen Verteilung der d -Orbitale am Schwefel bestehen große Unsicherheiten. Sicherlich ist der von Santry und Segal [3] gegebene Orbital-Exponent (effektive Kernladungszahl $Z_{3d}=2,52$) zu klein, d. h. die radiale Verteilung zu diffus. Nach den verfeinerten Regeln von Burns [5] müßte die effektive Kernladungszahl für die $3d$ -Orbitale am Schwefel $Z_{3d} = 3,00$ betragen. Cruickshank *et al.* [6] berechneten die Hartree-Fock-SCF-Wellenfunktion für den 7F -Term von $S(sp^3d^2)$. Nach den Hund'schen Regeln sollte dieser Term der energetisch niedrigste Term für diese Elektronenkonfiguration sein. Hierbei ergibt sich eine gegenüber dem Slater-Orbital stark kontrahierte Funktion für die radiale Verteilung. Eine Slater-Funktion mit dem Maximum in derselben Entfernung vom Kern müßte einen Exponenten $Z_{3d} = 4,02$ haben.

Craig und Zauli [7] hingegen vertreten die Ansicht, daß die Kontraktion der d -Orbitale erst im Felde der Liganden vor sich geht, wobei natürlich diese Kontraktion von der Art und von der Zahl der Liganden abhängig ist. So finden sie für den Fall SF_6 eine optimale effektive Kernladungszahl von $Z_{3d} = 3,6$ für die d -Orbitale am Schwefel.

Ohne Kontraktion der d -Orbitale gegenüber der von Santry und Segal gegebenen radialen Verteilung können diese nicht effektiv zu einer Bindung beitragen. Das Maximum von $D(r)$ liegt für $Z_{3d} = 2,52$ bei $1,89 \text{ \AA}$, also außerhalb der hier betrachteten Bindungslängen. Bei dem von Cruickshank angegebenen Wert von $Z_{3d} = 4,02$ liegt das Maximum von $D(r)$ bei $1,18 \text{ \AA}$, also innerhalb der Entfernung vom Kern, in der sich die Liganden befinden. Als maximal mögliche Kontraktion wurde der Fall angesehen, bei dem die radiale Verteilung der d -Orbitale gleich der für die s - und p -Orbitale ist. Auf Grund der Slater-Regeln ergibt sich hierfür ein Wert von $Z_{3d} = 5,45$, das entsprechende Maximum von $D(r)$ liegt bei $0,87 \text{ \AA}$.

HNSO und CLNSO

Die geometrischen Parameter beider Moleküle wurden mit Hilfe von mikrowellenspektroskopischen Messungen [8] bzw. Elektronenbeugung an Gasen [9] bestimmt. Bei Vergleich beider Molekülstrukturen fällt der starke Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf den N—S-Bindungsabstand auf. Für Sulfinimid wurde ein Wert von $1,511 \pm 0,009 \text{ \AA}$ bestimmt, für N-Chlor-Sulfinylamin fanden wir eine N—S-Bindungslänge von $1,559 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Dieser große Unterschied in

den Bindungslängen (ca. $0,05 \text{ \AA}$) spiegelt sich auch in den entsprechenden Kraftkonstanten wieder [10]. Auch der NSO-Bindungswinkel unterscheidet sich in diesen beiden Molekülen erheblich: $120,3 \pm 0,7^\circ$ für HNSO bzw. $116,0 \pm 0,6^\circ$ für CINSO. Im N-Chlor-Sulfinylamin fanden wir innerhalb der Fehlergrenzen der Elektronenbeugungsergebnisse ausschließlich eine *cis*-Stellung des Chloratoms. Ein geringer Anteil an *trans*-Konfiguration kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch müßte dieser $\leq 2\%$ sein. Auch im Falle des Sulfinimids wurde die Struktur der *cis*-Konfiguration bestimmt. Kirchoff *et al.* fanden jedoch im Mikrowellenspektrum auch Übergänge, die einer *trans*-Konfiguration zugeordnet werden könnten. Über das relative Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Konfiguration läßt sich keine Aussage machen. Während bei der Berechnung der geometrischen Parameter des Sulfinimids aus den Rotationskonstanten auf Grund des kleinen Trägheitsdefektes eine ebene Struktur vorausgesetzt werden konnte, fanden wir für das N-Chlor-Sulfinylamin eine nicht ebene Molekülstruktur. Der Diederwinkel beträgt $35,5 \pm 3,6^\circ$. Es unterscheiden sich auch die S—O-Bindungslängen dieser beiden Moleküle, jedoch ist die Differenz hier nicht so auffallend wie bei den S—N-Bindungslängen, und sie liegt innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden ($1,456 \pm 0,011 \text{ \AA}$ für HNSO bzw. $1,445 \pm 0,004 \text{ \AA}$ für CINSO).

Es sollte hier untersucht werden, ob semiempirische MO-Rechnungen nach dem CNDO/2-Verfahren die oben angegebenen experimentellen Befunde qualitativ wiederzugeben im Stande sind. Dabei wurden nur diejenigen geometrischen Parameter untersucht, für die sich ein eindeutiger Unterschied zwischen den beiden Molekülen ergab, und zwar der S—N-Bindungsabstand und der NSO-Bindungswinkel. Außerdem sollte die Frage untersucht werden, ob das energetische Verhältnis zwischen *trans*- und *cis*-Konfiguration richtig wiedergegeben wird und ob sich für den Fall des N-Chlor-Sulfinylamins die Verdrehung des Chloratoms aus der NSO-Ebene mit diesem Verfahren voraussagen läßt.

Das SCF-Verfahren wurde mit verschiedenen Werten für den S—N-Abstand durchgeführt und der Wert, bei dem das Energieminimum erreicht wird, durch Parabelausgleich ermittelt. Fig. 1 zeigt die so bestimmten Werte für den S—N-Abstand für beide Moleküle in Abhängigkeit von der effektiven Kernladungszahl für die $3d$ -Orbitale am Schwefel. Daraus ist ersichtlich, daß die $3d$ -Orbitale, jedenfalls in diesem Falle, wo ein freies Elektronenpaar am Stickstoff zur Verfügung steht, einen sehr starken Einfluß auf den Bindungsabstand haben und nicht vernachlässigt werden dürfen.

Bestimmt man in beiden Molekülen den Orbitalexponenten, bei dem die Energie ein Minimum wird, so ergibt sich $Z_{3d} = 3,69$ für HNSO bzw. $Z_{3d} = 3,48$ für CINSO. Diesen effektiven Kernladungszahlen entsprechen S—N-Abstände von $1,55 \text{ \AA}$ bzw. $1,60 \text{ \AA}$. Die Absolutwerte sind zwar um ca. $0,04 \text{ \AA}$ zu lang, aber für die Differenz beider Werte erhält man ein mit dem experimentellen Befund übereinstimmendes Ergebnis. Ein Grund für das Abweichen der theoretischen Absolutwerte von den experimentellen Ergebnissen kann neben anderen darin liegen, daß die Slater-Regeln die Orbitalexponenten für $3s$ - und $3p$ -Orbitale des Schwefels schlecht bestimmen.

Als Maß für die Stärke einer Bindung wurden die kovalenten Bindungsordnungen aus den Überlappungsbesetzungszahlen (overlap population) nach

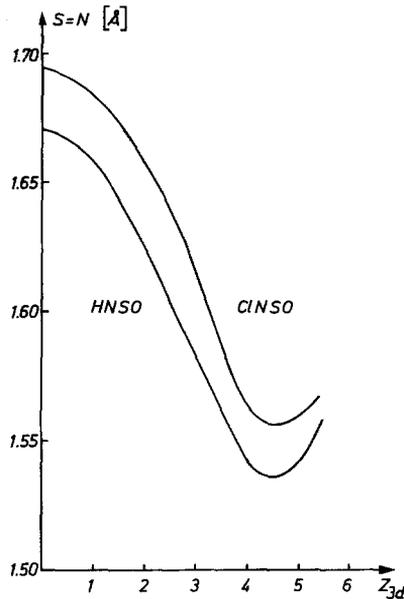


Fig. 1. S=N-Bindungsabstand in HNSO und CINSO in Abhängigkeit von Z_{3d}

Mulliken [11] berechnet, und zwar für die oben angegebenen optimalen Werte für Z_{3d} . Für Sulfinimid erhält man dabei eine Bindungsordnung von 1,34, für N-Chlor-Sulfinylamin 1,25. Der Anteil an der Bindungsordnung, der durch Beteiligung der $3d$ -Orbitale des Schwefels beigetragen wird, ist nur zu einem geringeren Teil für den Unterschied in den Bindungsordnungen verantwortlich (0,62 verglichen zu 0,59). Der Unterschied in den Bindungsordnungen rührt hauptsächlich von dem Anteil her, den die s - und p -Orbitale beitragen (0,72 verglichen zu 0,66).

Tabelle 1. Ladungsverteilung für Sulfinimid und N-Chlor-Sulfinylamin nach CNDO/2-Verfahren

Molekül	X	N	S	O
HNSO	+0.22	-0.20	+0.02	-0.04
CINSO	+0.11	-0.02	+0.02	-0.11

Die Ladungsverteilung für beide Moleküle ist in Tab. 1 angegeben. Der Hybridisierungszustand des Schwefels ist in beiden Molekülen annähernd gleich. Für HNSO erhält man:

$$3s^{1,77} 3p^{2,86} 3d^{1,35}$$

und für CINSO:

$$3s^{1,77} 3p^{2,89} 3d^{1,32}$$

Die Untersuchung der Abhängigkeit des NSO-Bindungswinkels von der radialen Verteilung für die $3d$ -Orbitale am Schwefel ergab für den in Frage kommenden Bereich von Z_{3d} einen linearen Zusammenhang (Fig. 2). Die Abhängigkeit des Bindungswinkels von Z_{3d} ist dabei im Sulfinimid bedeutend stärker als im N-Chlor-Sulfinylamin. Für die oben angegebenen optimalen Orbital-exponenten erhält man für HNSO einen NSO-Winkel von $130,0^\circ$ (experimenteller Wert $120,3^\circ$), für CINSO $118,8^\circ$ (experimenteller Wert $116,0^\circ$). Rein qualitativ wird das experimentelle Ergebnis richtig wiedergegeben (Bindungswinkel im HNSO größer als im CINSO), die quantitative Übereinstimmung ist jedoch besonders im Falle des HNSO sehr schlecht.

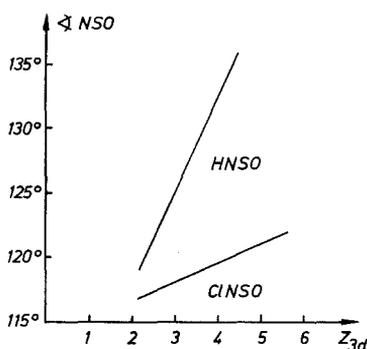


Fig. 2. NSO-Bindungswinkel in HNSO und CINSO in Abhängigkeit von Z_{3d}

Auch bei der Frage nach der Konfiguration der beiden Moleküle sind die CNDO/2-Ergebnisse nicht befriedigend. Im Falle des CINSO stellt zwar die *cis*-Konfiguration den energetisch günstigeren Zustand dar, jedoch beträgt die Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Stellung des Chloratoms nur $0,34$ kcal/Mol. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse, die einen Anteil an *trans*-Konfiguration von maximal 2% zulassen, müßte diese Energiedifferenz einige kcal/mol betragen. Für Sulfinimid findet man, daß die *trans*-Konfiguration um ca. $3,0$ kcal/mol energetisch tiefer liegt als die *cis*-Konfiguration. Im Mikrowellenspektrum waren die der *cis*-Konfiguration zugeordneten Übergänge stärker als andere Übergänge, die der *trans*-Konfiguration zugeschrieben wurden. Daraus läßt sich jedoch keine Aussage über das tatsächliche Verhältnis beider Konfigurationen machen, da das Dipolmoment der *trans*-Konfiguration nicht bekannt ist. Diese Energiedifferenzen zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da für den Fall der *trans*-Konfiguration bei den Rechnungen die für die *cis*-Stellung gefundenen optimalen geometrischen Parameter übernommen wurden. Sicherlich sind der HNS- bzw. CINS-Winkel in beiden Konfigurationen leicht verschieden. Die Variation des Diederwinkels in N-Chlor-Sulfinylamin ergab das Energieminimum bei 0° , d. h. bei ebener Struktur, während im Experiment eine Verdrehung des Chloratoms aus der NSO-Ebene festgestellt wurde.



Die Strukturen dieser drei isoelektronischen Verbindungen wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen bestimmt [12–14]. Dabei ergab sich eine sehr starke Abhängigkeit des Winkels zwischen den Doppelbindungen von den jeweiligen Liganden (Tab. 2). Es sollte hier untersucht werden, ob dieser Tatbestand auch durch semiempirische MO-Rechnungen beschrieben wird. Dabei ergibt sich auch hier ein starker Einfluß des Orbitalexponenten für die $3d$ -Orbitale am Schwefel auf diesen Winkel (Fig. 3). Die optimale effektive Kernladungszahl, also der Wert für Z_{3d} für den die Energie minimal wird, ist abhängig von der Art der Liganden, und zwar erhält man in diesen drei Molekülen dafür die Werte $Z_{3d} = 3,45, 3,30$ bzw. $3,15$. Die diesen Orbitalexponenten entsprechenden Winkel zwischen den Doppelbindungen sind in Tab. 2 angegeben. Die übrigen geometrischen Parameter dieser drei Moleküle wurden nicht variiert, es wurden dafür die experimentell ermittelten Werte eingesetzt.

Tab. 2 zeigt, daß die CNDO/2-Rechnungen den Gang der Bindungswinkel am Schwefel richtig wiedergeben, d. h. Vergrößerung des Winkels bei schrittweisem Ersetzen des Sauerstoffatoms durch NH-Gruppen, daß aber die ent-

Tabelle 2. Experimentelle und theoretische Bindungswinkel zwischen den Doppelbindungen, optimale effektive Kernladungszahl, Ladungsverteilung und Hybridisierungszustand für die isoelektronische Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_2\text{SXY}$ ($X, Y = \text{O}, \text{NH}$)

Molekül	Winkel =S= expt.	Winkel =S= CNDO/2	Z_{3d}	Ladungsverteilung	Hybridisierungszustand
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	$127,1 \pm 2,4^\circ$	$113,8^\circ$	3,45	$\text{S}^{-0,35} \text{O}^{-0,13}$	$3s^{1,32} 3p^{3,08} 3d^{1,95}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SONH}$	$132,6 \pm 0,9^\circ$	$116,7^\circ$	3,30	$\text{S}^{-0,55} \text{O}^{-0,10} (\text{NH})^{+0,03}$	$3s^{1,34} 3p^{3,21} 3d^{2,00}$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$	$135,0 \pm 1,2^\circ$	$120,7^\circ$	3,15	$\text{S}^{-0,71} (\text{NH})^{+0,03}$	$3s^{1,35} 3p^{3,32} 3d^{2,04}$

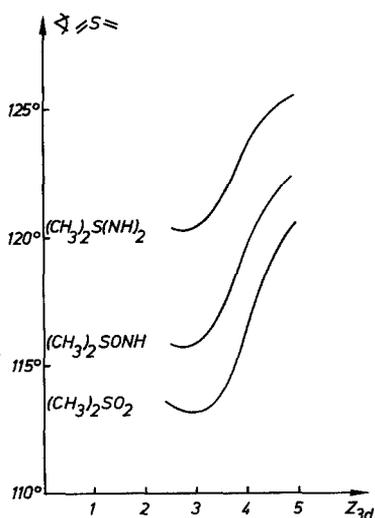


Fig. 3. Winkel zwischen den Doppelbindungen in den Molekülen $(\text{CH}_3)_2\text{SXY}$ ($X, Y = \text{O}, \text{NH}$) in Abhängigkeit von Z_{3d}

sprechenden Werte quantitativ schlecht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die aus den MO-Rechnungen bestimmten Ladungsverteilungen für diese drei Moleküle (Tab. 2) zeigt, daß die negative Ladung am Schwefelatom mit wachsender Zahl der NH-Gruppen zunimmt. Die positive Ladung in diesen Molekülen verteilt sich zum größten Teil auf die Methylwasserstoffatome. Die negative Ladung am Schwefelatom kann durch starke Donatorwirkung der Methylgruppen erklärt werden, die in diesem Verfahren wahrscheinlich überschätzt wird. Die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Besetzungszahlen der Valenzorbitale des Schwefels zeigen, daß sich die Besetzung der $3s$ - und $3d$ -Orbitale innerhalb dieser Molekülreihe kaum ändert, daß aber stärkere Unterschiede in den Besetzungszahlen der $3p$ -Orbitale bestehen. Eine stärkere Besetzung dieser $3p$ -Orbitale führt dabei zu einer Vergrößerung des hier untersuchten Winkels.

Schlußbemerkungen

Dewar und Haselbach [15] haben gezeigt, daß man für Kohlenwasserstoffe mit semiempirischen Verfahren gute Ergebnisse für Molekülgeometrien erhalten kann, wenn man die empirischen Parameter geeignet wählt. Um auch bei Molekülen, die ein Element der zweiten Reihe des periodischen Systems enthalten, mit dem CNDO/2-Verfahren quantitative Aussagen über die Molekülgeometrie machen zu können, müßten die von Santry und Segal [3] angegebenen empirischen Parameter entsprechend angepaßt werden.

Trotz unbefriedigender quantitativer Ergebnisse liefert das CNDO/2-Verfahren in den hier untersuchten Fällen qualitative richtige Ergebnisse, d. h. experimentell beobachtete Trends in geometrischen Parametern werden richtig wiedergegeben. Außerdem kann aus den hier durchgeführten Rechnungen geschlossen werden, daß bei MO-Rechnungen für Moleküle, die Atome der zweiten Reihe des periodischen Systems enthalten, zumindest in bestimmten Fällen die d -Orbitale unbedingt berücksichtigt werden müssen, da sie die Voraussagen hinsichtlich der Molekülgeometrie sehr stark beeinflussen. Die radiale Verteilung der d -Orbitale kann dabei für ein bestimmtes Atom nicht als konstant angenommen werden, sondern muß für jedes Molekül optimiert werden, da sie stark von der Art und Zahl der Liganden bzw. auch von der weiteren Umgebung des betreffenden Atoms abhängig ist. Die Slater-Regeln und auch die von Burns angegebenen verfeinerten Regeln zur Bestimmung der effektiven Kernladungszahlen liefern in allen hier betrachteten Fällen eine zu diffuse radiale Verteilung für die d -Orbitale.

Literatur

1. Klopmann, G., O'Leary, B.: Fortschritte der Chem. Forschung **15**, 447 (1970).
2. Pople, J. A., Segal, G. A.: J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
3. Santry, D. P., Segal, G. A.: J. chem. Physics **47**, 158 (1967).
4. Levison, K. A., Perkins, P. G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **17**, 1 (1970).
5. Burns, G.: J. chem. Physics **11**, 1521 (1964).
6. Cruickshank, D. W. J., Webster, B. C., Mayers, D. F.: J. chem. Physics **40**, 3733 (1964).
7. Craig, D. P., Zauli, C.: J. chem. Physics **37**, 601 (1962).
8. Kirchoff, W. H.: Dissertation, Harvard University 1964.

9. Oberhammer, H.: Z. Naturforsch. **25** a, 1497 (1970).
10. Eysel, H.H.: J. molecular Structure **5**, 275 (1970).
11. Mulliken, R.S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
12. Oberhammer, H., Zeil, W.: J. molecular Structure **6**, 399 (1970).
13. — — Z. Naturforsch. **25**a, 845 (1970).
14. — — Z. Naturforsch. **24**a, 1612 (1969).
15. Dewar, M.J.S., Haselbach, E.: J. Amer. chem. Soc. **92**, 590 (1970).

Dr. H. Oberhammer
Zentrum Chemie-Physik-Mathematik
Universität Ulm
Hertzstraße 16, Bau 35 II
D-7500 Karlsruhe 21
Deutschland