

# Zum Circulardichroismus von Disulfidbrücken in Proteinen.

## Teil 2. Vergleichende CNDO/S- und INDO/S-CI-Rechnungen

Wolfgang Schleker und Jörg Fleischhauer

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen  
Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **42a**, 361 – 366 (1987); eingegangen am 24. Dezember 1986

*On the Circular Dichroism of Disulfide Linkages in Proteins.  
Part 2. Comparative CNDO/S- and INDO/S-Calculations*

Rotatory strengths for  $\text{H}_2\text{S}_2$  conformers based on X-ray data for ribonuclease A, 2-, and 4-zinc-insuline-dimers have been calculated with some CNDO/S- and INDO/S-versions. The best agreement between their calculated signs and those predicted by the quadrant rule and Rauk's valence basis set ab initio calculations are found with the CNDUV-version of CNDO/S. A choice of  $\beta_s^0 = -11.5 \text{ eV}$  within this method improves the calculated transition wavelengths compared to observed ones.

### Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] berichteten wir über den von uns berechneten inhärenten Beitrag der Disulfidgruppen zum Circulardichroismus im nahen UV in Ribonuclease A und im 2- bzw. 4-Zink-Insulindimeren. Dazu wurden Rechnungen an einer Reihe von Modellverbindungen mit dem auf der CNDO/S-Methode basierenden Programm CNDUV [2] durchgeführt, das wir zur Bestimmung von Rotationsstärken entsprechend erweiterten [1].

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, stimmten die Vorzeichen der berechneten Rotationsstärken der beiden langwelligsten Übergänge mit den Voraussagen der Quadrantenregel [3, 4] überein.

In der vorliegenden Arbeit wird nun am Beispiel der in [1] betrachteten  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Konformationen untersucht, wie Vorzeichen und Betrag der Rotationsstärke von den gewählten semiempirischen Methoden abhängen, die sich u. a. in der Parametrisierung sowie in den Ausdrücken für die Resonanz- bzw. Elektronenabstoßungsintegrale unterscheiden. Weiterhin war es auch wichtig zu sehen, durch welche Parameterwahl die von uns in [1] als sehr kurzwellig gefundenen Übergänge mehr in die Nähe experimenteller Werte gebracht werden können.

---

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer,  
Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der  
RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 87 / 0400-0361 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

### Methodenvergleich

Neben der CNDO/S-Variante CNDUV wurden noch die Standardmethoden CNDO/2S und INDO/2S mit der Parametrisierung von Zerner benutzt [5]. Die verwendeten Parametersätze finden sich in Tabelle 1.

Die Methoden unterscheiden sich u. a. in den Ansätzen zur Berechnung der Zweizentren-Elektronenabstoßungs-Integrale  $\tau_{AB}$  und der Zweizentren-H<sup>core</sup>-Integrale  $H_{ij}$  zwischen p-Funktionen.

In CNDUV wird für  $\tau_{AB}$  der Ausdruck

$$\tau_{AB} = \frac{1}{R_{AB} + \frac{1}{2} \frac{\tau_{AA} + \tau_{BB}}{\tau_{AA} \cdot \tau_{BB}}} \quad (\text{alle Größen in atomaren Einheiten})$$

benutzt ( $R_{AB}$  ist der Abstand der Atome A und B). In CNDO/2S und INDO/2S wird  $\tau_{AB}$  nach Nishimoto-Mataga-Weiss [8, 9]

$$\tau_{AB} = 1/(R_{AB}/f_\tau + 2/(\tau_{AA} + \tau_{BB}))$$

mit  $f_\tau = 1, 2$  berechnet. Ridley und Zerner [9] führten diesen Wert für  $f_\tau$  ein, um das Benzolspektrum genauer reproduzieren zu können.

Die Größen  $H_{ij}$  werden nach

$$H_{ij} = \frac{1}{2} S'_{ij} \cdot (\beta_A^0 + \beta_B^0)$$

berechnet (Orbital  $i$  an Atom A, Orbital  $j$  an Atom B).  $S'_{ij}$  sind die Elemente der Überlappungs-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Parametrisierung von CNDUV, CNDO/2S und INDO/2S (Slaterexponent  $\alpha$ , Einzentren-Elektronenabstoßungs-Integral  $\tau$  in eV,  $\beta^0$  in eV, Ionisierungsenergie  $I$  und Elektronenaffinität  $A$  für s- bzw. p-Orbitale in eV, Slater-Condon-Parameter  $F^1$  und  $G^2$  in eV).

Atom X	H	C	O	S
<b>CNDO/2S und INDO/2S [5,6]</b>				
$\alpha_X$	1,2	1,625	2,275	1,818
$\tau_{XX} = F^0$	12,85	11,11	13,00	10,09
$\beta_X^0$	-12,0	-17,0	-34,0	-11,5
$\frac{1}{2}(I + A)_s$	7,1761	14,051	25,39017	13,0
$\frac{1}{2}(I + A)_p$		5,572	9,111	6,4
$G^1$ (INDO/2S)		6,89792	11,81554	3,07570
$F^2$ (INDO/2S)		4,50996	6,90288	4,53786
<b>CNDUV [2,7]</b>				
$\alpha_X$	1,2	1,625	2,275	1,818
$\tau_{XX} = F^0$	12,85	10,93	15,27	10,01
$\beta_X^0$	-12,0	-17,5	-45,0	-13,5
$\frac{1}{2}(I + A)_s$	7,175	14,960	27,255	15,81
$\frac{1}{2}(I + A)_p$		5,805	10,965	8,41

matrix, die im Fall zweier p-Orbitale modifiziert werden. Jaffé et al. [5] verwendeten den Ausdruck

$$S'_{ij} = S_{ip\sigma, jp\sigma} + f_\pi \cdot S_{ip\pi, jp\pi}.$$

Dieser Ansatz wird auch bei der CNDUV-Methode benutzt ( $f_\pi = 0,585$ ). Später führten Ridley und Zerner [9] noch eine zusätzliche Skalierung der  $\sigma-\sigma$ -Überlappung ein

$$S'_{ij} = f_\sigma \cdot S_{ip\sigma, jp\sigma} + f_\pi \cdot S_{ip\pi, jp\pi}.$$

Nach diesem Verfahren wird in CNDO/2S und INDO/2S der Wert für  $S'_{ij}$  bestimmt ( $f_\sigma = 1,267$  und  $f_\pi = 0,585$ ).

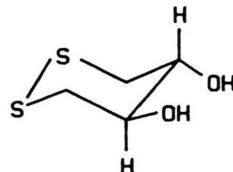
## Ergebnisse

Sämtliche berechneten Wellenlängen und Rotationsstärken für die betrachteten  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Konformationen sind für die zwei langwelligsten Übergänge in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Ergebnisse in den Spalten 1 und 5 wurden mit CNDUV errechnet, wie in [1] beschrieben. Diesmal wurden auch bei den Proteinen alle 21 Singuletteinfachanregungen (anstatt bisher nur 16) berücksichtigt [10].

Unbefriedigend ist bei dieser Methode, daß die Übergangsenergien deutlich zu groß berechnet werden. Es war naheliegend zu untersuchen, ob mit einer Veränderung von  $\beta_s^0$  (s. Tab. 1) eine Verbesserung zu erzielen ist.

Als Testverbindung wurde trans-(4R),(5R)(+)-4,5-Dihydroxy-1,2-dithian ausgesucht, von der die



Lagen der langwelligsten Übergänge und die dazugehörigen Rotationsstärken bekannt sind [11, 4]. Die Geometrie wurde mit MM2 [12] (ohne Berücksichtigung von lone-pair-Wechselwirkungen) optimiert ( $R_{SS} = 202,5 \text{ pm}$ ,  $R_{CS} = 182,2 \text{ pm}$ ,  $R_{CC} = 154,1 \text{ pm}$ ,  $R_{CO} = 141,2 \text{ pm}$ ,  $\alpha_{CSS} = 100,96^\circ$ ,  $\delta_{CSSC} = 59,55^\circ$ ).

CNDUV-Rechnungen mit einer Beschränkung der Konfigurationsenergie auf 15 eV bezogen auf den Grundzustand (82–89 Einfachanregungen je nach Größe von  $\beta_s^0$ ) ergaben, daß für ein  $\beta_s^0$  von etwa -11,5 eV berechnete und experimentelle Werte gut übereinstimmen (s. Tabelle 3). Dieser Zahlenwert wird auch in CNDO/2S und INDO/2S verwendet (s. Tabelle 1).

Aus der CNDUV-Berechnung des Dithians mit  $\beta_s^0 = -11,5 \text{ eV}$  folgt, daß das LUMO vom Typ  $\sigma_{ss}^*$  zu 99% an den beiden Schwefelatomen lokalisiert ist. Der Anteil des  $\pi^*$ -HOMO's an diesen Atomen liegt bei etwa 69%. Die Einfachanregung vom HOMO ins LUMO trägt zum ersten angeregten Zustand etwa 77% bei. Der zweite angeregte Zu-

Tab. 2. Wellenlängen (in nm, erste Zeile) und Rotationsstärken (in DBM/100, zweite Zeile) für die beiden energetisch tiefstliegenden Übergänge einiger H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konformationen (für Erläuterungen zur Geometrie siehe [1]).

Diederwinkel $\delta$	Übergang 1				Übergang 2			
	CNDUV 1	CNDUV 2	CNDO/2S 3	INDO/2S 4	CNDUV 5	CNDUV 6	CNDO/2S 7	INDO/2S 8
<b>Standardgeometrie</b>								
0	235,1 0,0	283,8 0,0	230,3 0,0	246,9 0,0	169,3 0,0	201,2 0,0	201,9 0,0	211,5 0,0
30	232,0 9,5	280,0 7,6	227,6 6,2	243,7 4,8	178,6 -23,8	213,7 -31,0	200,5 0,7	209,4 1,2
60	223,4 17,7	269,3 15,0	220,1 11,9	234,7 10,1	194,4 -23,3	233,2 -28,1	199,5 8,0	207,4 1,5
75	217,3 20,9	261,7 18,5	214,7 14,0	228,5 12,5	202,5 -22,1	243,2 -25,2	201,9 -14,4	213,6 -18,0
85	212,8 22,7	256,0 20,7	210,7 14,7	223,8 13,7	207,6 -20,9	249,7 -23,1	206,4 -15,0	218,8 -17,0
90	210,3 23,4	253,0 21,6	208,6 -14,6	221,3 -16,1	210,1 -20,3	252,8 -22,0	208,5 14,5	221,3 13,9
95	212,6 -19,5	255,9 -20,8	210,7 -14,1	223,8 -15,2	207,8 24,1	249,9 22,5	206,3 13,7	218,8 13,7
120	223,3 -15,0	269,3 -14,7	220,1 -10,6	234,8 -10,1	194,6 25,1	233,3 25,2	200,0 -17,2	208,2 -32,4
180	235,0 0,0	283,8 0,0	230,3 0,0	246,9 0,0	169,6 0,0	201,2 0,0	203,1 0,0	212,7 0,0
<b>Geometrieoptimiert mit MINDO/3 (C<sub>2</sub>-Symmetrie)</b>								
0	242,0 0,0	294,9 0,0	242,0 0,0	262,0 0,0	175,0 0,0	210,0 0,0	202,7 0,0	211,9 0,0
30	238,1 7,2	289,8 6,9	238,7 5,0	258,1 5,4	182,9 -33,5	219,5 -37,0	203,1 -2,0	212,4 -3,4
60	226,6 12,4	275,2 12,1	228,6 7,3	245,9 9,7	196,4 -33,1	236,5 -36,1	206,6 -11,5	218,0 -19,7
75	219,6 13,7	266,2 13,7	222,6 6,0	238,7 10,3	204,0 -30,5	246,2 -32,6	210,9 -17,0	223,9 -24,3
85	214,7 14,2	259,8 14,5	218,4 3,5	233,5 9,4	209,1 -28,3	252,8 -29,8	214,4 -18,4	228,5 -24,0
90	212,1 14,4	256,6 14,8	216,3 1,6	230,9 8,3	211,7 -27,1	256,1 -28,3	216,2 -18,5	230,8 -23,2
95	214,4 -25,8	259,5 -26,7	217,9 -18,2	232,9 -22,0	209,7 14,8	253,4 15,4	214,0 -0,8	228,0 6,7
120	226,8 -19,0	275,0 -19,0	226,7 -14,0	243,5 -14,5	197,3 15,0	237,4 16,5	204,6 -20,8	215,5 -13,2
180	241,8 0,0	293,2 0,0	237,7 0,0	256,0 0,0	174,5 0,0	209,6 0,0	201,2 0,0	210,0 0,0

stand besteht zu 89% aus der Konfiguration NHOMO → LUMO (NHOMO = MO unter dem HOMO), wobei der auf die S<sub>2</sub>-Gruppe entfallende Anteil des  $\pi$ -NHOMO's etwa 68% beträgt. Woody's Klassifizierung des 240 nm Übergangs von 1,2-Di-

thianen [4] wird somit im wesentlichen bestätigt. Das berechnete magnetische Übergangsmoment für diesen Übergang (0,46 BM) ist jedoch entgegen seiner Annahme nicht deutlich größer als das des langwelligsten Übergangs (0,32 BM).

Tab. 2 (Fortsetzung):

Cystein-reste	Dieder-winkel $\delta$	Übergang 1				Übergang 2			
		CNDUV 1	CNDUV 2	CNDO/2S 3	INDO/2S 4	CNDUV 5	CNDUV 6	CNDO/2S 7	INDO/2S 8
<b>Ribonuclease A</b>									
26–84	–77,2	208,4 –9,0	252,8 –8,3	213,8 2,0	228,2 –2,9	195,6 24,1	236,3 25,2	205,5 6,5	217,0 12,7
40–95	–77,8	196,2 8,4	238,3 8,6	214,2 2,5	227,8 –3,2	184,5 14,0	222,3 15,5	207,8 1,5	218,4 4,6
58–110	–87,4	220,2 –13,3	266,8 –14,5	225,7 –7,9	242,1 –14,8	216,8 31,8	262,4 33,5	223,2 24,4	239,1 30,0
65–72	111,3	219,9 –19,7	266,3 –19,7	220,0 –14,0	235,5 –14,9	199,1 16,8	239,7 17,3	204,0 –17,0	215,4 –8,1
<b>2-Zink-Insulin</b>									
A6–A11	107,6	221,5 –22,2	268,1 –22,6	221,6 –16,6	237,3 –17,9	204,1 18,4	245,8 18,9	207,4 –7,0	220,0 2,0
A7–B7	98,8	217,5 –24,5	263,0 –25,4	218,5 –18,1	233,6 –20,6	208,8 18,6	251,8 18,7	211,0 0,1	224,6 7,1
A20–B19	–79,0	218,5 –16,2	264,5 –16,0	220,2 –6,4	235,7 –10,3	207,0 29,3	249,9 31,3	211,2 18,9	224,7 24,9
C6–C11	106,4	221,1 –22,5	267,5 –23,0	221,1 –16,9	236,7 –18,3	204,8 18,9	246,8 19,3	207,7 –5,4	220,4 3,3
C7–D7	102,6	224,9 –25,9	272,7 –26,6	234,3 –19,6	251,1 –23,6	211,6 10,9	255,5 12,0	216,5 1,7	232,4 10,8
C20–D19	–86,1	223,2 –3,4	270,7 –5,2	236,7 5,4	253,4 1,9	216,7 25,2	262,2 27,6	221,8 11,6	239,3 14,6
<b>4-Zink-Insulin</b>									
A6–A11	–89,2	203,8 0,7	246,8 –0,1	214,8 9,0	228,2 8,0	201,5 14,9	244,0 16,0	208,0 7,5	221,6 7,0
A7–B7	–89,3	201,4 1,0	244,0 0,2	212,8 9,0	225,7 8,2	199,4 14,4	241,5 15,2	206,9 7,4	220,0 6,9
A20–B19	–78,2	210,6 –13,4	254,9 –12,2	212,9 0,8	227,1 –3,1	198,8 24,0	239,8 25,7	204,4 7,4	216,2 14,0
C6–C11	92,4	211,3 –22,3	256,1 –22,8	223,0 –12,3	238,2 –14,7	209,1 1,5	253,3 2,6	217,3 –5,6	232,7 –0,2
C7–D7	92,6	209,8 –19,9	254,3 –20,2	225,9 –11,5	241,2 –13,3	207,0 –4,7	250,9 –3,8	217,8 –5,7	233,6 –0,6
C20–D19	–71,2	218,7 –13,1	265,2 –12,7	221,3 –5,1	237,2 –8,6	200,1 29,5	241,4 31,7	207,5 13,6	219,8 21,3

Alle Rechnungen für die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konformationen wurden nochmals mit  $\beta_s^0 = -11,5$  eV durchgeführt (siehe Tab. 2, Spalten 2 und 6). Es stellt sich heraus, daß die Rotationsstärken durch die Veränderung von  $\beta_s^0$  kaum beeinflußt werden. Beim Übergang 1 für A6–A11 und A7–B7 im 4-Zink-Insulin werden die Werte im Sinn der Quadrantenregel sogar noch etwas besser. Bemerkenswert ist die

sehr gute Übereinstimmung der Lage des langwelligsten Übergangs für die mit einem festen Diederwinkel von 90° mit MINDO/3 optimierte Struktur bei 256,6 nm mit dem experimentellen Wert von 258 nm [13].

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den CNDO/2S- (s. Tab. 2, Spalten 3 und 7) und INDO/2S- (s. Tab. 2, Spalten 4 und 8) Rechnungen, so nehmen

die Ausnahmen von der Quadrantenregel bei diesen beiden Methoden deutlich zu. Eine Analyse der aus Einfachanregungen bestehenden Zustände für die berechneten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konformationen liefert Anhaltspunkte für die Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse. Genauer erläutert werden im folgenden die Beispiele mit Standardgeometrie.

Für den langwelligsten Übergang sind die Verhältnisse bis auf  $\delta = 90^\circ$  einfach. Nach allen drei Methoden besteht der erste angeregte Zustand immer zu 97–100% aus der HOMO ( $\pi^*$  bzw.  $\pi$ ) → LUMO ( $\sigma_{SS}^*$ ) Einfachanregung. Das Vorzeichen der Rotationsstärke ist positiv für  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  und negativ für  $90^\circ < \delta < 180^\circ$ . Für  $\delta = 90^\circ$  sind die Aussagen gegensätzlich. CNDUV liefert einen positiven Wert, weil der Vorzeichenwechsel (Kreuzungspunkt zwischen den beiden tiefliegendsten Zuständen verschiedener Symmetrie) bei  $\delta \approx 90,37^\circ$  stattfindet, während er nach den beiden anderen Methoden in Übereinstimmung mit ab initio Rechnungen [14] bei  $\delta < 90^\circ$  erfolgt. Die berechnete Zusammensetzung des ersten angeregten Zustands bei  $\delta = 90^\circ$  besteht nach der CNDUV-Methode zu 99% aus der HOMO ( $\pi^*$ ) → LUMO ( $\sigma^*$ )-Einfachanregung. Nach CNDO/2S ist der Hauptanteil mit 97% die NHOMO ( $\pi$ ) → LUMO ( $\sigma^*$ )-Konfiguration und nach INDO/2S mit 99% die HOMO ( $\pi$ ) → LUMO ( $\sigma^*$ )-Einfachanregung.

Für den zweiten Übergang liefert nur die CNDUV-Methode ein einheitliches Bild. Hiernach besteht der zweite angeregte Zustand zu 94–99% aus der NHOMO ( $\pi$  bzw.  $\pi^*$ ) → LUMO ( $\sigma_{SS}^*$ )-Anregung, wobei für  $\delta = 0^\circ$  und  $\delta = 180^\circ$  zwischen HOMO und NHOMO noch ein  $\sigma$ -MO liegt. Bei  $\delta = 90^\circ$  hat das NHOMO  $\pi$ -Symmetrie. Die Verhältnisse nach den beiden anderen Methoden gehen aus Tab. 4 hervor.

Liegt der Diederwinkel in der Nähe von  $90^\circ$  (s. Tab. 4,  $75^\circ$ – $95^\circ$ ), so ist auch nach CNDO/2S und INDO/2S die NHOMO → LUMO Konfiguration dominant (Ausnahme: CNDO/2S bei  $90^\circ$ ). Für die anderen Diederwinkel ( $30^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $120^\circ$ ) mischen hohe Anteile anderer Einfachanregungen ein. Auffallend ist, daß hier Anregungen in  $\sigma^*$ -MO's überwiegen, die im S–H-Bindungsbereich große Koeffizienten haben. Für diese Konformationen weicht auch das Vorzeichen der berechneten Rotationsstärke von den CNDUV-Ergebnissen ab.

Der Vergleich mit ab initio Ergebnissen von Rauk [14] zeigt, daß die Rotationsstärken nach der

Tab. 3. Abhängigkeit der CNDUV-Wellenlängen  $L$  (in nm) und der Rotationsstärke  $R$  (in DBM/100) vom  $\beta_s^0$  (in eV) bei trans-(4R),(5R)(+)-4,5-Dihydroxy-1,2-dithian.

$\beta_s^0$	Übergang 1		Übergang 2	
	$L_1$	$R_1$	$L_2$	$R_2$
–11,0	286,8	17,4	254,9	–38,5
–11,5	271,7	17,5	241,8	–37,7
–12,0	258,0	17,4	229,9	–36,6
–13,5	223,7	16,7	200,1	–33,1
exp.	282–288	14,7–16,4	238–241	–4,1 bis –6,5 [11, 4]

CNDUV-Methode mehr mit seinen Valenzbasisrechnungen (s. [14], Fig. 5) übereinstimmen, während die CNDO/2S- und INDO/2S-Resultate gut mit den Rechnungen mit einem größeren Basissatz (s. [14], Fig. 4) vergleichbar sind.

Für alle betrachteten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konformationen, die den Disulfidbrücken in den Proteinen entsprechen, sollte nach der Quadrantenregel für den langwelligsten Übergang eine negative und für den zweitlangwelligsten Übergang eine positive Rotationsstärke resultieren. Alle Ausnahmen, die sich mit der CNDO/2S- und INDO/2S-Methode ergeben, liegen für Übergang 1 im Diederwinkelbereich zwischen  $–90^\circ$  und  $0^\circ$  und für Übergang 2 im Bereich zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$ . Die Ursache für den Unterschied zu den CNDUV-Resultaten liegt auch hier in den auf Grund der Rechenergebnisse sehr unterschiedlichen Zusammensetzung des ersten und zweiten angeregten Zustands.

Die Eignung der CNDUV-Version von CNDO/S zur Bestimmung von Rotationsstärken von Disulfiden zeigt sich auch an einer weiteren Berechnung von trans-(4R),(5R)(+)-4,5-Dihydroxy-1,2-dithian. (Es wurden 21 Einfachanregungen berücksichtigt.) Sowohl die erhaltenen Wellenlängen ( $L_1 = 269,5$  nm,  $L_2 = 240,3$  nm) als auch die Rotationsstärken ( $R_1 = +18,9$  DBM/100,  $R_2 = -37,1$  DBM/100) stimmen mit den experimentellen Werten [11, 4] (s. Tab. 3) besser überein als entsprechende Ergebnisse nach CNDO/2S ( $L_1 = 223,1$  nm,  $R_1 = +30,6$  DBM/100,  $L_2 = 198,0$  nm,  $R_2 = -42,5$  DBM/100) und INDO/2S ( $L_1 = 240,9$  nm,  $R_1 = +34,7$  DBM/100,  $L_2 = 212,8$  nm,  $R_2 = -47,8$  DBM/100).

Einer der Autoren (J. F.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr für die finanzielle Förderung eines Forschungsaufenthalts bei J. Michl in Salt Lake City und R. W. Woody in Fort Collins.

Tab. 4. Zusammensetzung des zweiten angeregten Zustands nach CNDO/2S und INDO/2S für H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konformationen mit Standardgeometrie (NHOMO = MO unter dem HOMO, NNHOMO = MO unter dem NHOMO, NLUMO = MO über dem LUMO, etc.).

Diederwinkel $\delta$	CNDO/2S	INDO/2S		
0	75% HOMO ( $\pi^*$ ) 25% NHOMO ( $\pi$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	79% HOMO ( $\pi^*$ ) 20% NHOMO ( $\pi$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )
30	71% HOMO ( $\pi^*$ ) 24% NHOMO ( $\pi$ ) 5% NNNHOMO ( $\pi$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	75% HOMO ( $\pi^*$ ) 22% NHOMO ( $\pi$ ) 3% NNHOMO ( $\pi$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )
60	60% HOMO ( $\pi^*$ ) 34% NHOMO ( $\pi$ ) 3% NNNHOMO ( $\pi$ ) 2% HOMO ( $\pi^*$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ )	48% HOMO ( $\pi^*$ ) 26% NHOMO ( $\pi$ ) 24% NHOMO ( $\pi$ ) 1% NNNHOMO ( $\pi$ )	→ NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )
75	90% NHOMO ( $\pi$ ) 7% NHOMO ( $\pi$ ) 2% HOMO ( $\pi^*$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	97% NHOMO ( $\pi$ ) 1% HOMO ( $\pi^*$ ) 1% NHOMO ( $\pi$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )
85	96% NHOMO ( $\pi$ ) 3% NHOMO ( $\pi$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	99% NHOMO ( $\pi$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ )
90	97% HOMO ( $\pi^*$ ) 3% HOMO ( $\pi^*$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	99% NHOMO ( $\pi^*$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ )
95	96% NHOMO ( $\pi^*$ ) 3% NHOMO ( $\pi^*$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	99% NHOMO ( $\pi^*$ )	→ LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ )
120	62% HOMO ( $\pi$ ) 33% NHOMO ( $\pi^*$ ) 2% NNNHOMO ( $\pi^*$ ) 1% NHOMO ( $\sigma_{\text{SS}}$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	58% HOMO ( $\pi$ ) 25% NHOMO ( $\pi^*$ ) 16% NHOMO ( $\pi^*$ ) 1% NNNHOMO ( $\sigma_{\text{SS}}$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → LUMO ( $\sigma_{\text{SS}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )
180	77% HOMO ( $\pi$ ) 23% NHOMO ( $\pi^*$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )	81% HOMO ( $\pi$ ) 19% NHOMO ( $\pi^*$ )	→ NLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ ) → NNLUMO ( $\sigma_{\text{SH}}^*$ )

Wir danken weiterhin dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und dem

Rechenzentrum der RWTH Aachen für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

- [1] H. Niephaus, W. Schleker u. J. Fleischhauer, Z. Naturforsch. **40a**, 1304 (1985).
- [2] H. Baumann, Quantum Chem. Prog. Exchange **11**, 333 (1977).
- [3] J. Linderberg u. J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2619 (1970).
- [4] R. W. Woody, Tetrahedron **29**, 1273 (1973).
- [5] J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **48**, 1807 (1968). Das Programm ist von J. Downing, Arbeitskreis J. Michl, geschrieben worden und wurde einem der Autoren (J. F.) während eines Forschungsaufenthalts in Salt Lake City freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [6] D. P. Santry, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3309 (1968).
- [7] R. L. Ellis, G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffé, Theor. Chim. Acta Berlin **26**, 131 (1972); G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **58**, 2238 (1973).
- [8] K. Nishimoto u. N. Mataga, Z. Physik. Chem. Frankfurt **12**, 335 (1957).
- [9] J. Ridley u. M. Zerner, Theor. Chim. Acta Berlin **32**, 11 (1973).
- [10] Alle Rotationsstärken in [1] müssen durch 0.92732 dividiert werden.
- [11] M. Carmack u. L. A. Neubert, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 7134 (1967); L. A. Neubert u. M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 943 (1974).
- [12] N. L. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977); D. P. Chong, nach N. L. Allinger u. Y. H. Yuh, QCPE Bull. **4**, 113 (1984).
- [13] F. Fehér u. H. Münnzner, Chem. Ber. **96**, 1131 (1963).
- [14] A. Rauk, J. Amer. Chem. Soc. **106**, 6517 (1984).