

# DER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER AROMATISCHEN SCHWEFELVERBINDUNGEN UND DER ELEKTRONENSTRUKTUR DES SCHWEFELATOMS

Von Á. I. KISS

Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest.

*Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstag gewidmet*

*(Eingegangen am 20 Dezember, 1959)*

Der Zweck dieser Untersuchungen ist festzustellen, wie auf die Elektronenstruktur des Schwefelatoms, besonders aber auf die Partizipierung der *d*-Bahnen an der Wechselwirkung unter Zugrundelegung des ultravioletten Spektrums der aromatischen Schwefelverbindungen gefolgert werden kann. Das ultraviolette Absorptionsspektrum der aromatischen Schwefelverbindungen läßt sich auf Grund der Mesomerwirkung nur mit Hilfe einer ergänzenden Annahme deuten.

Durch die Versuchsergebnisse, die mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden zu erreichen waren, wurde gleichlautend erwiesen, daß sich die Mesomerwirkung bei den Elementen der Gruppe VI. in der Reihenfolge  $O > S > Se$  ändert. Bei der Entfaltung der positiven M-Wirkung spielt neben der Elektronenbeweglichkeit der sterische Faktor, durch den die Ausbildung der Doppelbindung orientiert wird, eine Rolle. Die Überdeckung der Elektronenbahnen bei dem Zustandekommen der Bindung ist im Falle von Atomen mit größerem Halbmesser geringer, als im Falle von Atomen, die kleinere Halbmesser besitzen.

Auf Grund der Untersuchung der Absorptionsspektren ergibt sich für die Änderung der positiven M-Wirkung eine umgekehrte Reihenfolge. Um den bestehenden Widerspruch eliminieren zu können, muß vorausgesetzt werden, daß sich die Mesomerwirkung im angeregten Zustand in der Reihenfolge  $O < S < Se$  ändert. Im angeregten Zustand erfährt nämlich die *p*-Elektronenschale eine Dilatation, deshalb bestehen für die Entstehung der Doppelbindung, die zum Zustandekommen der positiven M-Wirkung erforderlich ist, günstige Bedingungen: zwischen den die Bindungen hervorrufenden Elektronenbahnen ist eine größere Überdeckung möglich, als im Grundzustand. Somit fällt der die Vergrößerung der Kovalenz hindernden Wirkung eine kleinere Rolle zu, daher wird die +M-Wirkung im angeregten Zustand beim Schwefelatom größer und die Reihenfolge wird umgekehrt sein, wie sie im Grundzustand war.

Diese Feststellung gilt für die Verbindungen von den Typen  $PhXH$ ,  $PhXR$  und  $PhXPh$  (wobei  $X = O, S, Se$  und  $R = \text{Alkylgruppen}$  sind) ebenso,

wie bei den O-, S-, und Se-Atome enthaltenden heterozyklischen Verbindungen.

Beim Schwefelatom hört die die Entstehung von Doppelbindungen hemmende Wirkung wahrscheinlich selbst im erregten Zustand nicht vollständig auf. Es kann wahrscheinlich diesem Umstand zuerkannt werden, daß die bathochrome Verschiebung der Bänder der Absorptionsspektren, trotzdem die Ionisationsenergien und die Elektronegativität die Reihenfolge von  $S < N < O$  aufweisen, allgemein die Reihenfolge von  $N > S > O$  bekundet.

Diese Reihenfolge ist bei den Spektren der monosubstituierten Benzol-derivate klar zu erkennen. Für Thiophenol wurde diese Frage durch ROBERTSON und MATSEN [1] mit Hilfe von Berechnungen, die mit dem Molekülbahnverfahren durchgeführt waren, untersucht. Sie weisen darauf hin, daß die richtige Reihenfolge der Spektrenänderungen nicht gegeben werden kann, wenn man lediglich die Ionisationsenergien berücksichtigt. Ihrer Meinung nach kann das regelwidrige Verhalten dem verhältnismäßig kleineren Resonanzintegral zwischen dem Benzolring und dem Substituent zugeschrieben werden, was mit einer geringeren Überdeckung zwischen den  $\pi$ -Elektronen von Ring und Substituent gleichbedeutend ist. Nachdem die Überdeckung kleiner ist, wird der Einfluß der beim Schwefelatom auftretenden niedrigen Ionisationsenergie durch sie beeinträchtigt. Deshalb wird durch die Verschiebung des Spektrums der erwartete Wert nicht erreicht, trotzdem die Überdeckung größer ist, als sie im Grundzustand war. Das gleiche gilt auch für die Verbindungen von den Typen PhXR und PhXPh.

Bei eingehenderen Prüfungen stellt sich heraus, daß sich im Spektrum der heterozyklischen Schwefelverbindungen eine größere Abweichung zeigt, als man erwartet: die Reihenfolge der Bandenverschiebung ist  $S > N > O$ . Die Reihenfolge der Bandenverschiebung ist diesmal mit der Reihenfolge der Änderung von Ionisationsenergien und Elektronegativität identisch.

Hierbei ist offensichtlich noch ein weiterer, die Anregung fördernder Faktor zu beachten. Es scheint so, daß durch diese Wirkung der die Entstehung der Doppelbindung hindernde Einfluß vollauf kompensiert wird. Man gewinnt den Eindruck, die Annahme ist auf der Hand liegend, daß bei heterozyklischen Schwefelverbindungen die Wechselwirkung  $2p_x - 3d_x$  eine Rolle spielt. Nachstehend soll diese Frage eingehend untersucht werden.

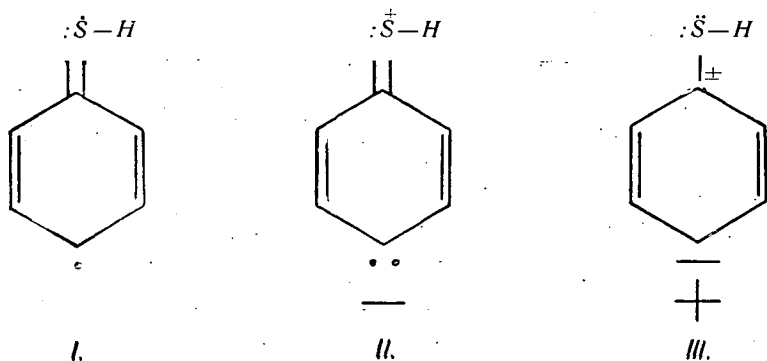
Die Wechselwirkung kann mit den  $3d$ -Bahnen des Schwefelatoms auf zweierlei Art zustandekommen:

1. Das  $3s$ -Elektron des Schwefelatoms erfährt eine Lockerung und übergeht in den  $3d$ -Zustand. 2. Die  $p$ -Elektronen des mit dem Schwefelatom verbundenen benachbarten Atoms übertreten auf die  $d$ -Bahn des Schwefelatoms. Es findet also entweder eine  $sd$ -, oder aber eine  $pd$ -Hybridisation statt.

Den hinsichtlich der Energiestufen der  $3d$ -Bahnen gemachten jüngsten Berechnungen gemäß findet der Elektronenübergang auf die  $3d$ -Bahn dann sicherlich statt, wenn mit dem Schwefelatom zumindest ein elektronegatives Atom, z. B. ein Halogen- oder ein Sauerstoffatom (2) verbunden ist. Hierdurch wird zur Lockerung des  $3s$ -Elektrons und zu seiner Überführung in den  $3d$ -Zustand erforderliche Energie verringert, oder die Entstehung einer



Die Spektren bestehen aus drei Bandensystemen. Die zwischen 260—290  $m\mu$  erscheinende Bande kann als ein Übergang angesprochen werden, dessen angeregter Zustand überwiegend einen homopolaren Charakter aufweist. Diese Bande entspricht der Bande, die dem Übergang  $A_{1g}-B_{2u}$  des Benzols zugeordnet ist. Das Bandensystem zwischen 230—260  $m\mu$  kann als ein konjugiertes System betrachtet werden, das aus den  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes und aus den ungebundenen  $p$ -Elektronen des Schwefelatoms entstanden ist. Die zwischen 200 und 220  $m\mu$  liegende Bande entspricht einem Übergang in den dipolaren erregten Zustand von Typ  $N \rightarrow V$ . Durch die Mesomerstrukturen I., II. und III. werden die annähernden Darstellungen des angeregten Zustandes der vorstehenden drei Banden gegeben:



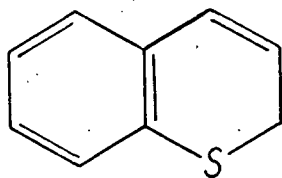
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei den Verbindungen, in denen als Substituent Schwefelatom von der Wertigkeitszahl zwei enthalten ist, kein Beweis für eine Wechselwirkung mit den  $d$ -Bahnen existiert. Es kann aber die Frage gestellt werden, wie sich die Lage der Wechselwirkung mit den  $d$ -Bahnen bei den heterozyklischen Schwefelverbindungen verhält.

Bei der Deutung des aromatischen Charakters von Thiophen, der jenem von Benzol ähnlich ist, wurde von SCHOMAKER und PAULING [8] vorausgesetzt, daß sich zur tatsächlichen Struktur der Verbindung zum Teil (u. zw. bis zu etwa 10%) Grenzstrukturen hinzufügen, bei denen 10 Elektronen in der Valenzhülle des Schwefelatoms vorhanden sind. Dies bedeutet, daß die  $3d$ -Bahnen des Schwefelatoms im Grundzustand des Thiophens an der Ausgestaltung der Bindungen mitwirken. Diese Voraussetzung war auf der Hand liegend, weil beim Schwefelatom zwischen den Energien der  $3p$ - und  $3d$ -Bahnen nur ein geringfügiger Unterschied besteht.

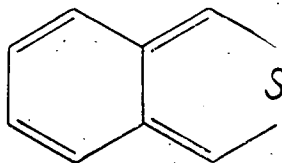
LONGUET—HIGGINS [9] berücksichtigte bei seiner mit Hilfe der Molekülbahnmethod durchgeführten Berechnung Grenzstrukturen, in denen das Schwefelatom ein Decett hat. Seiner Meinung nach sind beim Schwefel drei  $pd_z$ -Hybridbahnen möglich, unter diesen besitzen zwei so viel Energie, daß sie mit dem Kohlenstoffatom in eine Konjugation treten vermögen. Die Energie der dritten Hybridbahn ist viel zu groß, um im Grundzustand geladen sein zu können. Hieraus ergibt sich sogleich die Ähnlichkeit, die zwischen den im konjugierten System befindlichen  $-S-$  und  $-CH=CH-$  Gruppen

wahrgenommen werden kann. Mit Beachtung dieser Tatsachen kann er die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thiophens erfolgreich deuten.

Zur Erklärung des Isothionaphthens (IV) hat man neuerlich Versuche [10] unternommen



Thionaphthen



Isothionaphthen

u. zw. auf Grund der Überlegungen, die sich auf das Thiophen bezogen haben. Die 10  $\pi$ -Elektronen des Moleküls wurden als ein System angenommen, das aus einem normalen Benzolring und aus einem mit diesem verbundenen (der vorstehenden Deutung entsprechenden) Thiophenring besteht. Man kennt lediglich die Methyl-derivate des Isothionaphthens. Deren Eigenschaften können auf diese Weise gut gedeutet werden.

Im Spektrum der heterozyklischen Schwefelverbindungen zeigt sich — den übrigen aromatischen schwefelhaltigen Verbindungen gegenübergestellt — eine relativ größere bathochrome Verschiebung, die zur Folge hat, daß die Reihenfolge der Verschiebung  $S > N > O$  ist, was einer Änderung der Elektronegativität entspricht. Dies gilt für die fünfgliedrigen Ringe ebenso, wie für die fünfer-sechser orthokondensierten Verbindungen und für Verbindungen, die zwischen den beiden Benzolringen einen Fünfering enthalten. Im Spektrum der fünf-sechs-gliedrigen orthokondensierten Verbindungsgruppe sind die Werte der Absorptionsmaxima (in  $m\mu$ ) die folgenden:

Kumaron	273,5	244	206
Indol	283	269	216,5
Thionaphthen	289	260,5	226,5
Selenonaphthen	295,5	260	236
Benzoxazol	270	231	—
Benzimidazol	272,5	246,5	—
Benzthiazol	286,5	256	217

(Benzselenazol besitzt in der Literatur kein Spektrum. Die Angaben dieser Tabelle beziehen sich auf Äthylalkohollösungen.) Die gleiche Erfahrung kann nicht nur bei den Grundverbindungen, sondern auch bei deren Derivaten gemacht werden.

Zur Erklärung dieser Änderung resultiert die Annahme von selbst, daß die  $d$ -Bahnen bei den Schwefelverbindungen an der Konjugation teilnehmen. Sowohl beim Thionaphthen und Benzthiazol, als beim Thiophen fügen sich zum Grundzustand des Moleküls Grenzstrukturen hinzu, bei denen das Schwefelatom 10 Elektronen besitzt. Dadurch ändert sich der Energiegehalt



des Grundzustandes und somit vermindert sich die Energie der Anregung. Derselbe Prozeß stellt sich bei den entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffderivaten nicht ein.

Die auf das Schwefelatom bezogenen Feststellungen sind auch für Selenatome gültig. Bei den Verbindungen, die als Substituent ein Selenatom enthalten, kommt ebenfalls keine Wechselwirkung mit den *d*-Bahnen vor [11]. Dies wird durch die ultravioletten Spektren und die Dipolmomentangaben gleichlautend bewiesen. Im Falle von heterozyklischen Selenverbindungen ist eine Wechselwirkung mit den *d*-Bahnen ebenfalls wahrscheinlich, obgleich hierfür in der Literatur keine Angaben vorliegen.

Die zur Hebung des *s*-Elektrons auf die *d*-Bahn erforderliche Energie nimmt in der Reihenfolge  $S > Se > Te$  ab, ebenso, wie die Energie der *pd*-Hybridisation. Somit ist zu erwarten, daß diese Wechselwirkung bei den Selenverbindungen, analog wie beim Thiophen, u. zw. wahrscheinlich in noch gesteigertem Ausmaß, zustandekommt. Diese Auffassung wird durch die Spektralangaben, die der Tabelle entnommen werden können, bestätigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß man die bei den heterozyklischen Schwefel- und Selen-Verbindungen im Vergleich zu den substituierten aromatischen Verbindungen auftretenden größeren Spektrumänderungen unter Berücksichtigung der *pd*-Hybridisation deuten kann. Demnach kommen zum Grundzustand des Moleküls derartige Strukturen hinzu, bei denen dem Schwefelatom 10 Elektronen zugeordnet sind.

#### Literatur

- [1] Robertson, W. W., F. A. Matsen: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5248 (1950).
- [2] Gillespie, R. J.: J. Chem. Soc. 1002 (1952).
- [3] Rothstein, E.: J. Chem. Soc. 3991 (1953).
- [4] Nicholson, D. C., E. Rothstein, R. W. Saville, R. Whiteley: J. Chem. Soc. 4019 (1953).
- [5] Bordwell, F. G., P. J. Boutan: J. Am. Chem. Soc. **78**, 854 (1956).
- [6] Mangini, A., R. Passerini: J. Phys. Radium **15**, 625 (1954);  
Experimentia **12**, 49 (1956); Gazzetta **84**, 606 (1954);  
A. Mangini: J. Chim. phys. **56**, 240 (1959).
- [7] Lumbroso, H., G. Dumas: Bull. Soc. Chim. France 651 (1955).
- [8] Schomaker, V., L. Pauling: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939).
- [9] Longuet-Higgins, H. C.: Trans. Faraday Soc. **45**, 173 (1949).
- [10] de Heer, J.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4802 (1954).
- [11] Chierici, L., H. Lumbroso, R. Passerini: Bull. Soc. Chim. France 686 (1955).