

KONJUGATION IN SULFONEN^a

C. MÜLLER und A. SCHWEIG*

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Biegenstrasse 12, Germany

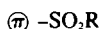
(Received in Germany 18 April 1973; Received in the UK for publication 19 June 1973)

Zusammenfassung—Die He-I Photoelektronenspektren von Dimethylsulfon, Methylvinylsulfon und Divinylsulfon werden besprochen. Sie zeigen, dass Konjugation (*Durchkonjugation* und *Spirokonjugation*) zwischen der Sulfongruppe und den π -MOs der Vinylgruppen besteht. Die konjugativen Effekte sind jedoch wesentlich geringer (0.2–0.3 eV) als die *induktive Wirkung* ($\approx 1.0 \pm 0.2$ eV) des SO_2 -Substituenten. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Beschreibung der Sulfongruppe als ein im wesentlichen induktiv wirkender Substituent.

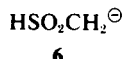
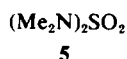
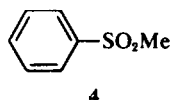
Abstract—The He-I photoelectron spectra of dimethylsulfone, methylvinylsulfone and divinylsulfone have been interpreted. The results show that there is conjugation (*through-conjugation* and *spiroconjugation*) between the sulfone group and the π -MOs of the vinyl groups. These conjugation effects, however, are less efficient (0.2–0.3 eV) than the inductive effect ($\approx 1.0 \pm 0.2$ eV) of the SO_2 substituent. This finding agrees with the usual description of the sulfone group as a substituent mainly operating by its inductive effect.

EINLEITUNG

Zur Konjugation einer Sulfongruppe mit benachbarten π -Systemen wurden widersprüchliche Ergebnisse erhalten.¹ Wir beschreiben in dieser Arbeit unsere photoelektronenspektroskopischen Befunde für π = Vinyl. Sie beweisen zum erstenmal konjugative Wechselwirkungen zwischen MOs im SO_2 -Teil und den Vinyl- π -MOs direkt. Jedoch sind diese Effekte nicht grösser als 0.2–0.3 eV.



Bestätigung der so bestimmten Grundzustandskonformationen von 2 und 3 wurden analoge Berechnungen an Sulfonen (Methylphenylsulfon (4),² Bis-(dimethylamino)sulfon (5)⁶ und Methylsulfonylanion (6)),⁷ deren Struktur und Konformation entweder bekannt oder durch ab initio Berechnungen überprüft sind, durchgeführt. In allen Fällen waren die CNDO/2-Resultate verlässlich.



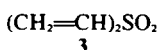
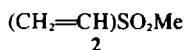
4

5

6

1. Grundzustandskonformationen

Die Strukturdaten und Konformationen von Vinylmethylsulfon (2) und Divinylsulfon (3) sind nicht bekannt. Die stabilsten Konformationen beider Moleküle wurden durch CNDO/2²-Rechnungen



1

2

3

bestimmt. Die zugrundegelegten Daten sind: $\angle \text{CSC} = 103.2^\circ$,¹ $\angle \text{OSO} = 121.5^\circ$,¹ und die Bindungslängen $\text{S-O} = 1.431 \text{ \AA}$,¹ $\text{S-C} = 1.777 \text{ \AA}$,¹ und $\text{C=C} = 1.337 \text{ \AA}$.⁴ Als am stabilsten erweist sich die Konformation mit *trans*-ständigen Vinylgruppen, deren Molekülebenen den $\angle \text{OSO}$ halbieren (vgl. die Abb. 3 und 4; ihre MO-Darstellungen enthalten die jeweils zu den stabilsten Konformationen gehörenden Molekülgerüste). Zur

2. Photoelektronenspektren und Konjugation

Abb. 1 zeigt die Photoelektronen (PE) spektren von 1,⁸ 2 und 3. Die Spektren weisen im Bereich kleiner Ionisierungspotentiale (IP) für 1 4 Banden, für 2 5 Banden und für 3 6 Banden auf. Die 6 Banden sind besonders deutlich in dem gespreizten Spektrum von 3 (Abb. 2) zu erkennen.

Die Abb. 3 und 4 fassen die Untersuchungen zur Zuordnung der PE Banden von 1, 2 und 3 zu den besetzten MOs dieser Moleküle zusammen. Die Zahlen über den Niveaus sind die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale. Die zugeordneten MOs und ihre Sequenz ergaben sich für die Grundzustandskonformationen von 1 bis 3 mit der CNDO/2-Methode.

Wir diskutieren nun die Zuordnung und die Elektronenstruktur sowie deren modellmässige Beschreibung durch induktive, konjugative und hyperkonjugative Effekte von 1, 2 und 3.

Abb. 3 korreliert die 4 obersten besetzten MOs in 1 mit den 5 obersten besetzten MOs in 2. Das

^a28. Mitteilung über "Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie".—27. Mitteilung: W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, eingereicht zur Publikation.

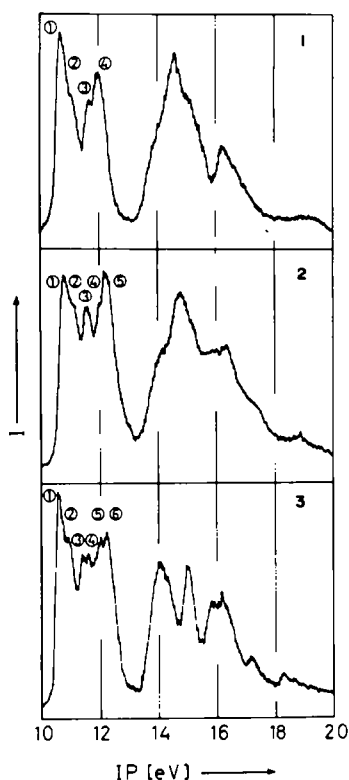


Abb 1. Photoelektronenspektren²⁰ von Dimethylsulfon (1), Methylvinylsulfon (2) und Divinylsulfon (3). Die vertikalen Ionisierungspotentiale der Banden ① bis ④ für 1, ① bis ⑤ für 2 und ① bis ⑥ für 3 sind in den Abb 3 und 4 angegeben.

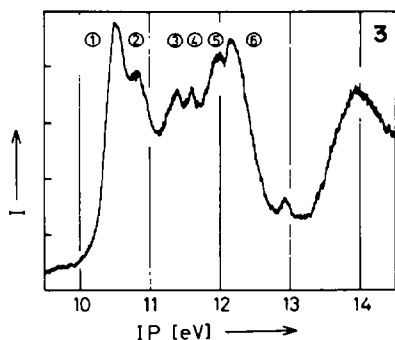


Abb 2. Ausschnitt aus dem gespreizten Photoelektronenspektrum von 3. Für die zu den Banden ① bis ⑥ gehörenden vertikalen Ionisierungspotentiale vgl. Abb 4.

oberste besetzte MO ① (HOMO = "highest occupied" MO) in 1 ist das SO_2 - π -MO mit 2 Knoten (über jeder S-O Bindung 1 Knoten). Die Energie dieses MO ändert sich von 1 nach 2 nicht, vermutlich infolge der sich kompensierenden gelegentlichen effektiveren destabilisierenden Hyperkonjugation mit einem Vinyl- σ - anstatt einem Methyl- σ -MO und der stabilisierenden induktiven

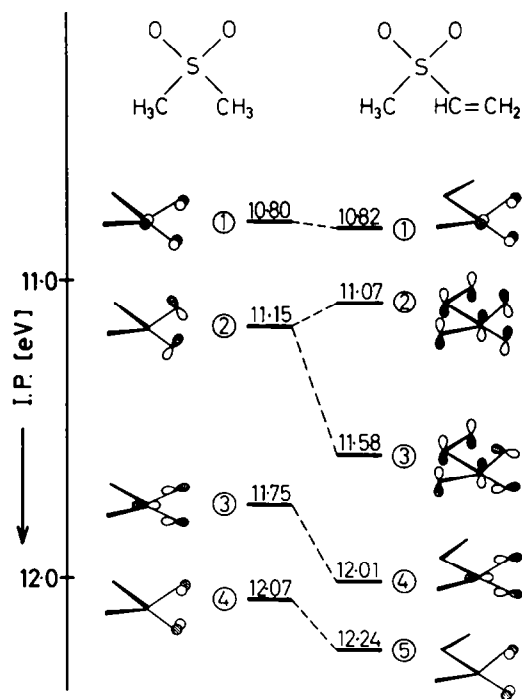


Abb 3. Vertikale Ionisierungspotentiale der PE-Banden ① bis ④ von Dimethylsulfon (1) und ① bis ⑤ von Methylvinylsulfon (2) und Darstellungen der nach CNDO/2-Rechnungen zugeordneten MOs. Zur Diskussion der MO-Korrelation von 1 und 2 vgl. den Text.

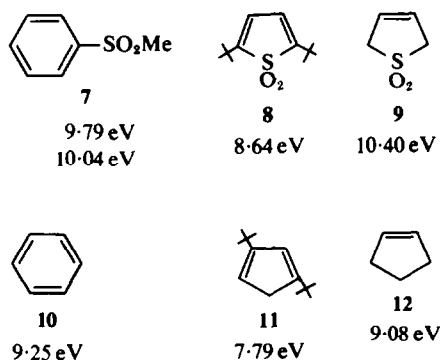
Wirkung der Vinyl- sp^2 -Zentren. Das in 1 nächste energetischere MO ② ist der antibindenden Kombination der beiden einsamen Elektronenpaare an den O-Atomen zuzuschreiben. Dieses MO hat die richtige Symmetrie, um mit dem Vinyl- π -MO in 2 zu kombinieren. Nach den CNDO/2-Berechnungen enthält das energetischere MO ③ in 2 mehr Vinyl- π -MO, dafür wesentlich weniger 2p-AO am S-Atom als das energiehöhere MO ② in 2. Ausserdem—was bemerkenswert ist—drehen sich im stabileren MO ③ die einsamen Elektronenpaare so, dass ihre antibindende Wechselwirkung abnimmt. Nach diesen Resultaten sind die MOs ② und ③ nicht einfach antibindende und bindende Überlagerungen eines Vinyl- π -MO und der antibindenden 'lone pair'-Kombination an den O Atomen. Sie drücken vielmehr auch eine erhebliche elektronische Umorganisation in der SO_2 -Gruppe aus. Die Destabilisierung von MO ② in 2 relativ zu MO ② in 1 ist eine Folge der Antibindung zwischen dem Vinyl- π -MO und dem S-3p-AO. In der Stabilisierung von MO ③ in 2 drückt sich einerseits die Abnahme der Antibindung über die S-C(Vinyl)-Bindung und andererseits die Verringerung der lone pair Destabilisierung durch ihr Verdrehen aus.

Die hier gefundene Konjugation zwischen einem SO_2 MO und Vinyl- π -MOs wird—was sehr interessant ist—durch ein 3p-AO am S Atom vermittelt.

Diese Art Konjugation können wir deshalb als *Durchkonjugation*^{1,9} verstehen.

Das Aufspaltungsmuster der MOs ② und ③ in 2 lässt formal für das mit MO ② in 1 wechselwirkende Vinyl- π -MO eine Energie von ≈ 11.5 eV erwarten. Diese Stabilisierung des Vinyl- π -MO in 2 gegenüber dem $\pi(b_{1u})$ -MO (10.51 eV)¹⁰ in Äthylen geht auf den *induktiven Effekt* der SO₂-Gruppe auf das Vinyl- π -MO zurück. Demnach müssen wir dem induktiven Effekt einer SO₂-Gruppe auf ein Vinyl- π -MO ≈ 1.0 eV zuschreiben.

Zu vergleichbar grossen Werten für den induktiven Effekt einer SO₂-Gruppe gelangen wir auf unabhängigem Weg an Methylphenylsulfon (7),¹¹ 2,5-Di-tert.-butyl-thiophen-1,1-dioxid (8)¹² und 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (9). Ein Vergleich der HOMO-Energien mit den Energien der entsprechenden MOs in Benzol (10), 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadien (11)¹³ und Cyclopenten (12) ergibt mit der Annahme geringer konjugativer Wechselwirkung zwischen SO₂-MOs und den π -MOs induktive Wirkungen der SO₂-Gruppe auf diese π -MOs von 0.6–0.8 eV für 7, 0.85 eV für 11 und 1.3 eV für 12.



Die in 1 dann nachfolgenden MOs ③ (bindende Kombination der beiden 'lone pair'-MOs an den O-Atomen)¹⁴ und ④ (SO₂- π -MO mit einem Knoten durch das S-Atom) werden in 2 induktiv durch die sp²-Zentren der Vinylgruppe stabilisiert.

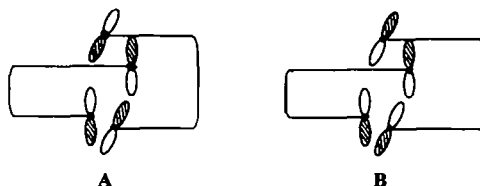
Die Verlässlichkeit der CNDO/2-Zuordnungen in Abb. 3 wird durch zwei ab initio-Rechnungen an H₂SO₄¹⁵ und F₂SO₂¹⁶ gestützt: In beiden Fällen stimmen die ab initio- und CNDO/2-Sequenzen der relevanten obersten besetzten MOs überein. Die Sequenz der MOs ③ und ④ in 1 ist danach umgekehrt wie in einer früheren Arbeit¹⁶ angenommen.

Wir wenden uns nun 3 zu. Dieses System hat eine Vinylgruppe mehr als 2, sodass hier ein energiereiches MO mehr als in 2, also insgesamt 6 MOs, zu erwarten sind. In Abb. 4 sind diese MOs wieder mit den 4 MOs der Stammverbindung 1 in Beziehung gesetzt.

Im HOMO ① von 3 muss die hyperkonjugative Destabilisierung überwiegen, da dieses MO relativ zu ① in 1 energiereicher wird. Die MOs ② und

④ in 3 können wir wieder als Kombinationen des antibindenden 'lone pair'-MO ② in 1 und des Divinyl-HOMO (2 Knoten, je 1 Knoten über den S-C (Vinyl)-Bindungen) auffassen. Alle weiteren Bindungseigenschaften dieser MOs verhalten sich ganz entsprechend wie in 2 und wurden voranstehend im einzelnen diskutiert. Die MO ③ in 1 entsprechende 'lone pair'-Kombination ⑤ in 3 wird ganz analog wie in 2 wieder induktiv als Folge der Vinyl-sp²-Zentren stabilisiert. Das nächst energetiefere MO ④ (SO₂- π mit 1 Knoten am S Atom) in 1 und das Divinyl- π -MO mit einer Knotenebene durch das S-Atom erfüllen die Voraussetzungen zur *Spirokonjugation*.^{16,17}

In zwei zueinander senkrechten und durch ein tetraedrisches Atom verknüpften Systemen können diejenigen MOs beider Systeme durch Spirokonjugation miteinander in Wechselwirkung treten, deren endständige 2p_r-AOs (2p_r-AOs an den dem tetraedrischen Atom benachbarten Atomen) jeweils antisymmetrisch zueinander sind.¹⁸ Diese endständigen antisymmetrischen 2p_r-AOs in den beiden Teilsystemen können relativ zueinander zwei Anordnungen einnehmen: (A) spiroantibindend und (B) spirobindend. Die Differenz zwischen den Energien der spiroantibindenden (A) und spirobindenden (B) Kombinationen vermindert um die Differenz der Energien der an der Spirokonjugation beteiligten MOs heisst Spiroaufspaltung.



MO ③ und MO ⑥ in 3 ordnen wir den spiroantibindenden und spirobindenden Kombinationen zu. Aus der Aufspaltung relativ zur Lage von MO ④ in 1 folgt, dass auch das an der Spirokonjugation teilnehmende Divinyl- π -MO (mit Knoten am S-Atom) nahe bei 11.6–11.7 eV liegen muss. Demnach können wir der Spiroaufspaltung einen Wert von 0.3–0.4 eV zuordnen.

MINDO/2¹⁹-Rechnungen zeigen, dass die $\pi(b_{1u})$ -MOs zweier Äthylenmoleküle, die in gleicher Lage wie die beiden Vinylgruppen in 3 angeordnet sind, praktisch keine konjugative Wechselwirkung zeigen. Die antibindende Kombination, die somit ebenfalls bei ≈ 10.5 eV liegt, muss demnach induktiv durch die SO₂-Gruppe um 1.1–1.2 eV stabilisiert worden sein. Dieser Wert liegt im Bereich der voranstehend ermittelten Werte für den induktiven Effekt einer SO₂-Gruppe auf einfache π -MOs.

Die MO ④ in 1 entsprechende bindende 'lone pair'-Kombination ⑥ in 3 wird ganz analog wie in 2 wieder induktiv als Folge der Vinyl-sp²-Zentren stabilisiert.

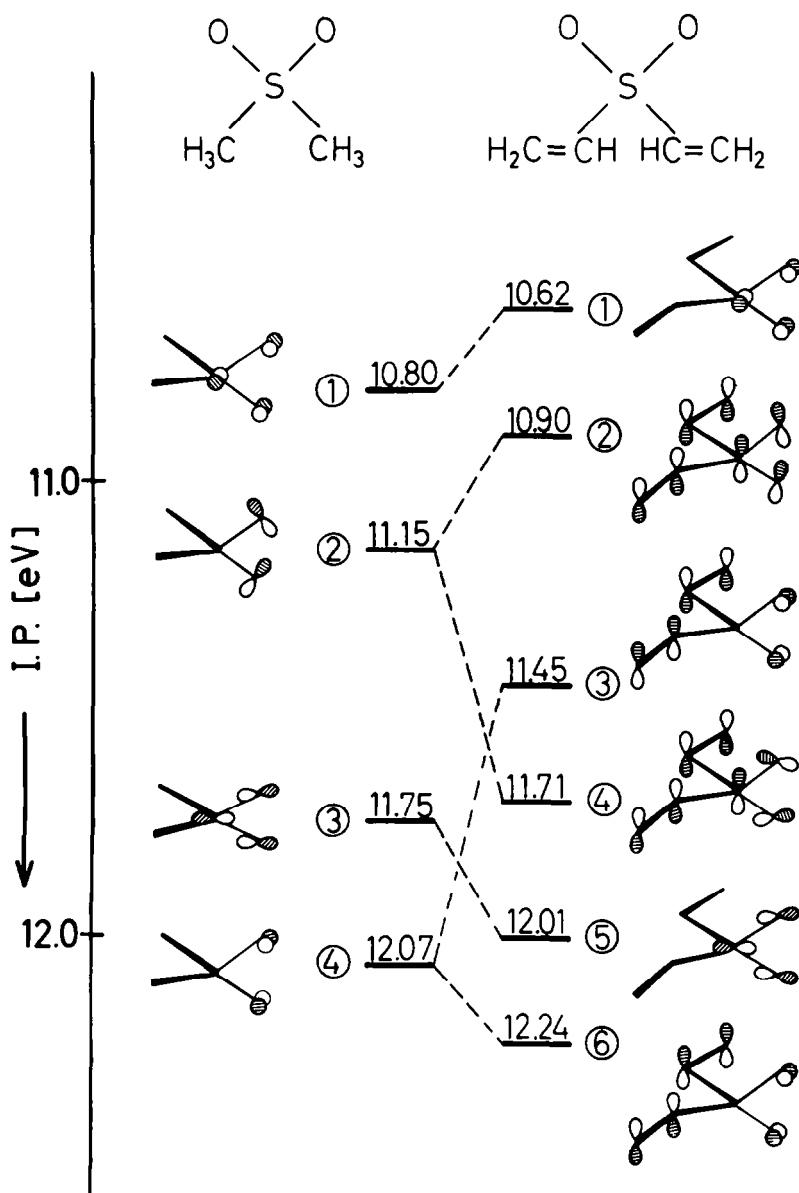
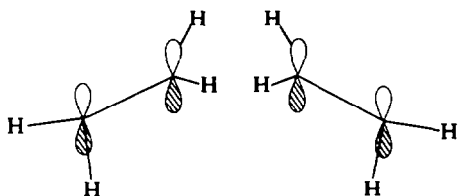


Abb 4. Vertikale Ionisierungspotentiale der PE-Banden ① bis ④ von Dimethylsulfon (1) und ① bis ⑥ von Divinylsulfon (3) und Darstellungen der nach CNDO/2-Rechnungen zugeordneten MOs. Zur Diskussion der MO-Korrelation von 1 und 3 vgl. den Text.



SCHLUBBETRACHTUNG

Die voranstehend beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass sowohl in Methylvinylsulfon (2)

als auch in Divinylsulfon (3) Konjugation zwischen den π -MOs der Vinylgruppen und MOs der SO_2 -Gruppe besteht. Zwei Arten von Konjugation konnten nachgewiesen werden: 1. Konjugation zwischen Vinyl π -MOs und der antibindenden 'lone pair'-Kombination an den O-Atomen. In diesem Falle wird die Konjugation—was bemerkenswert ist und einer formalen Beschreibung der Sulfongruppe als sp^3 -hybridisiertes System entgegensteht—durch ein $3p$ -AO am S-Atom vermittelt (Durchkonjugation). 2. Spirokonjugation zwischen einer Vinyl- π -MO-Kombination und ein-

em SO_2 - π -MO. Es zeigt sich aber, dass beide konjugativen Effekte klein sind (0.2–0.3 eV). Damit erweist sich die Sulfongruppe—in Übereinstimmung mit der in der Literatur¹ vorherrschenden Ansicht—als ein im wesentlichen induktiv wirkender Substituent ($\approx 1.0 \pm 0.2$ eV).

Danksagung—Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATURZITATE

- ¹vgl. die Review Artikel: "G. Cilento, *Chem. Rev.* **60**, 147 (1960); "C. C. Price und S. Oae, "Sulfur Bonding", Ronald Press, New York, 1962, sowie die danach erschienenen Publikationen: "G. Vincow, *J. Chem. Phys.* **37**, 2484 (1962); "H. Mackle, D. V. McNally und W. V. Steele, *Trans. Farad. Soc.* **64**, 2060 (1968); "F. de Jong und M. Janssen, *J. C. S. Perkin Trans. II*, 572 (1972); "G. G. Swain und E. C. Lupton, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4328 (1968); "R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, *Ibid.* **85**, 709 (1963); "L. A. Carpino und H. W. Chen, *Ibid.* **93**, 785 (1971); "L. A. Carpino, L. V. McAdams, III, R. H. Rynbrandt und J. W. Spiwak, *Ibid.* **93**, 476 (1971); "W. L. Mock, *Ibid.* **89**, 1281 (1967); "W. L. Mock, *Ibid.* **92**, 7610 (1970)
- ²J. A. Pople und D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York 1970
- ³S. Saito und F. Makino, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **45**, 92 (1972)
- ⁴"Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Supplement 1956–1959, L. E. Sutton (ed.), Special Publication No. 18, the Chemical Society, London, 1965, S. M 78 s
- ⁵L. G. Vorontsova, *Kristallografiya* **10**, 187 (1965)
- ⁶T. Jordan, H. W. Smith, L. L. Lohr und W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 846 (1963)
- ⁷S. Wolfe, A. Rauk und I. G. Szizmadia, *Ibid.* **91**, 1567 (1969)
- ⁸G. W. Mines, R. K. Thomas und H. Thompson, *Proc. Roy. Soc. A* **329**, 275 (1972); "B. Solouki, H. Bock und R. Appel, *Angew. Chem.* **84**, 944 (1972)
- ⁹Der in der Literatur¹ gebräuchliche Begriff der Durchkonjugation bei Sulfonen ist auf die Durchkonjugation durch 3d AOs am S-Atom eingeengt. Die hier beschriebene Durchkonjugation durch ein 3p AO ist unabhängig von einer 3d AO Beteiligung am S-Atom.
- ¹⁰D. W. Turner, C. Baker, A. Baker und C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley—Interscience, New York 1970
- ¹¹C. Müller und A. Schweig, unveröffentlichte Resultate
- ¹²Eine Substanzprobe von **8** verdanken wir Prof. W. L. Mock, Chicago (USA). C. Müller, A. Schweig und W. Mock, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹³W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, eingereicht zur Publikation
- ¹⁴MO **③** hat ebenfalls schwach bindende S–O Anteile, sodass es auch als schwach S–O bindendes σ MO eingestuft werden könnte.
- ¹⁵J. R. van Wazer und I. Absar, "Sulfur Research Trends", D. J. Müller und T. K. Wiewiorowski (eds.), Adv. Chem. Series 110, American Chemical Society, Washington 1972, S. 20
- ¹⁶H. E. Simmons und T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5208 (1967); "R. Hoffmann, A. Imamura und T. G. Zeiss, *Ibid.* **89**, 5215 (1967)
- ¹⁷Erste photoelektronenspektroskopische Beweise der Spirokonjugation. "U. Weidner und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 551 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 537 (1972); "A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger und W. Grahn, *Tetrahedron Letters*, 557 (1973); "A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel und W. Krapp, *Angew. Chem.* **85**, 360 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* **12**, 310 (1973); "A. Schweig, U. Weidner, R. K. Hill, und D. A. Cullison, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5426 (1973)
- ¹⁸M. Goldstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971)
- ¹⁹M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York 1969
- ²⁰Die He-I (584 Å) Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-18 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) aufgenommen.