

ETUDE INFRAROUGE DE LA VIBRATION  $\nu_{(C=S)}$   
II (\*\*) INFLUENCE DES SUBSTITUANTS EN SERIE ALIPHATIQUE

Claude ANDRIEU et Yves MOLLIER

Laboratoire des Composés thio-organiques (\*\*). Département de Chimie  
Université de Caen - 14-CAEN (France)

(Received in France 25 March 1971; received in UK for publication 5 April 1971)

Diverses études ont été effectuées afin de déterminer la position de la vibration de valence du thiocarbonyle des thiocétones aromatiques, elle se situe entre  $1170\text{ cm}^{-1}$  et  $1225\text{ cm}^{-1}$  (1 à 6). Par contre les thiocétones aliphatiques les plus simples n'ont pratiquement pas été étudiées jusqu'à présent par spectroscopie infrarouge, en raison de la difficulté de leur synthèse et de leur relative instabilité. En effet ces composés n'ont été préparés que récemment (6) à l'état de pureté analytique. Dans une note préliminaire (7) nous avons déjà signalé quelques résultats concernant la propanethione, qui se trouvent confirmés et complétés ici par l'étude de la propanethione ( $d_6$ ) et celle de trois thiocétones aliphatiques : la méthyl-3 butanethione-2, la diméthyl-3,3 butanethione-2 et la diméthyl-2,4 pentanethione-3.

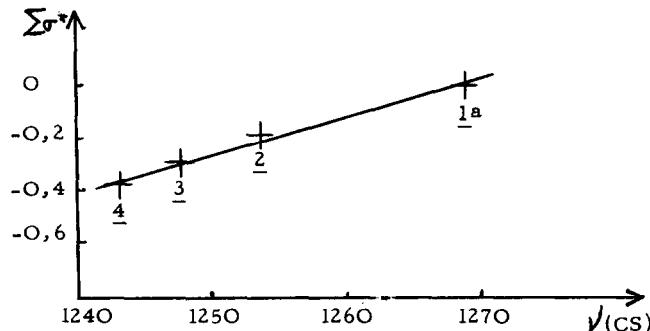
Position et intensité de la bande  $\nu_{(CS)}$  des thiocétones aliphatiques.

On constate que, pour les thiocétones étudiées, l'absorption due au thiocarbonyle se situe entre  $1244\text{ cm}^{-1}$  et  $1270\text{ cm}^{-1}$ . Les attributions sont effectuées en comparant le spectre du composé carbonylé à celui du composé thiocarbonylé correspondant ainsi qu'à l'aide du spectre Raman. Dans le cas, par exemple, de la propanethione, on observe dans la région considérée ( $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ ) la présence d'une bande d'absorption très intense à  $1269\text{ cm}^{-1}$  ( $CS_2$ ) et une autre à  $1195\text{ cm}^{-1}$ , alors que l'acétone ne présente qu'une seule bande à  $1216\text{ cm}^{-1}$ ; de plus en Raman on trouve pour la propanethione une bande très intense à  $1265\text{ cm}^{-1}$ , très polarisée, celle-ci est donc due à une vibration dont le degré de symétrie est élevé, comparable à celui de la vibration de valence du carbonyle de l'acétone.

Les variations observées dans la position de cette bande  $\nu_{(CS)}$  sont plus importantes que celles du  $\nu_{(CO)}$  dans les cétones correspondantes ; ce fait a d'ailleurs été remarqué dans la série des halogénures de thiocarbonyle et de carbonyle (8). De même que pour le carbonyle des cétones aliphatiques (9) il existe une relation approximativement linéaire entre les valeurs de  $\nu_{(CS)}$  et la somme des constantes de Taft (10) des substituants des thiocétones étudiées (fig. 1). Le groupement  $C=S$  paraît ainsi plus sensible aux effets inducteurs des substituants que le groupement  $C=O$ .

(\*\*) Partie I : cf. Réf. 7

(\*\*) Équipe associée au CNRS n° 171

Fig. 1 - Corrélation entre  $\nu_{(CS)}$  et les constantes de Taft.

$\sum \sigma^*$ : somme des constantes de Taft des substituants (10)

$\sum \sigma^*$ : 1a = 0 ; 2 = -0,19 ; 3 = -0,30 ; 4 = -0,38.

L'intensité intégrée de la bande  $\nu_{(CS)}$ , pour les thiocéttones 2, 3 et 4 est comprise entre 2,1 et  $2,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}^{-1}$ , elle est environ six fois moins intense que la bande carbonyle des cétones correspondantes ; néanmoins on constate une exception avec la propanethione dont l'intensité  $\nu_{(CS)}$  n'est que la moitié environ de celle de l'acétone. De toute façon il apparaît que l'intensité de  $\nu_{(CS)}$  est plus faible que celle de  $\nu_{(CO)}$  des cétones correspondantes.

Tableau I

Position et intensité de la bande  $\nu_{(C=S)}$  des thiocéttones aliphatiques

R-CX-R'			IR					Raman (Solvant $CCl_4$ )	
Réf.	R	R'	X=O	X=S (solvant $CS_2$ )			$\frac{\nu_{CO}}{\nu_{CS}}$	$\Delta\nu$	$\rho$
			$\nu_{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{CS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$	$A'$			
<u>1a</u>	$CH_3$	$CH_3$	1719	1269	290	$7,5 \cdot 10^3$	1,35	1265	0,20
<u>1b</u>	$CD_3$	$CD_3$	1715	1257	-	-	1,36	1257	0,17
<u>2</u>	$CH_3$	$(CH_3)_2CH$	1720	1254	105	$2,6 \cdot 10^3$	1,37	1252	0,30
<u>3</u>	$CH_3$	$(CH_3)_3C$	1711	1248	100	$2,4 \cdot 10^3$	1,37	1248	0,33
<u>4</u>	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	1717	1243,5	73	$2,1 \cdot 10^3$	1,38	1250	0,30

$\epsilon$  : Coefficients d'extinction molaire en  $\text{cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}^{-1}$

$A'$  : Intensité intégrée apparente en  $\text{cm}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}^{-1}$ .

Variation de la position de la bande  $\nu_{(C=S)}$  en fonction des solvants.

Nous avons relevé la position de la bande infrarouge de la diméthyl-2,4 pentanethione-3 située vers  $1245 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient :  $1245 \text{ cm}^{-1} (\text{C}_6\text{H}_{12})$  -  $1243,5 \text{ cm}^{-1} (\text{CS}_2)$  -  $1242,5 \text{ cm}^{-1} (\text{CHBr}_3)$  -  $1242 \text{ cm}^{-1} (\text{CH}_3\text{SO-CH}_3)$  -  $1241 \text{ cm}^{-1} (\text{CH}_2\text{I}_2)$ .

De plus nous n'avons observé aucun déplacement notable de la bande par addition du thiophénol à la solution. Ainsi la vibration  $\nu_{(CS)}$  des thiocétones aliphatiques est peu affectée par la nature et la polarité du solvant. Cette absence de déplacement de la bande  $\nu_{(CS)}$  dans divers solvants a déjà été observée dans le cas de thiocétones aromatiques (11) et attribuée à la faible polarité du thiocarbonyle. Notre étude confirme donc ce fait, qui est d'ailleurs bien en accord avec l'analyse des moments dipolaires de diverses thiocétones (12, 13).

Cette étude a permis de préciser les caractéristiques infrarouges du groupe  $\text{C}=\text{S}$  en série aliphatique, sensibilité aux effets inducteurs et aux effets de solvant, en particulier. Une description plus détaillée des spectres sera donnée dans un prochain travail (14).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. LOZAC'H et G. GUILLOUZO - Bull.Soc.chim., 1957 p. 1221.
- 2 H.B. WILLIAMS, F.M. HILBURN et K. YARBROUGH - Anal.chim.Acta, 1964, 31, 488.
- 3 C.N.R. RAO et R. VANKATARAGHAVAN - Spectrochim.Acta, 1962, 18, 541.
- 4 C. ANDRIEU, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1965 p. 2457.
- 5 C. ANDRIEU et Y. MOLLIER - Bull.Soc.chim., 1969 p. 831.
- 6 C. DEMUYNCK, M. DEMUYNCK, D. PAQUER et J. VIALLE - Bull.Soc.chim., 1966 p. 3366.
- 7 C. ANDRIEU, M. DEMUYNCK et Y. MOLLIER - C.R.Acad.Sci., 1967, 265 B, 127.
- 8 D.C. MOUK et R.C. SUBRAMANIAM - Canad.J.Chem., 1969, 47, 1011.
- 9 K.J. MORGAN et N. UNWIM - J.chem.Soc., 1967, série B, p. 1336.
- 10 R.W. TAFT - Steric effects in Organic Chemistry, Ed. M.S. Newman (J. Wiley, 1956) p. 591.
- 11 L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS - Trans.Farad.Soc., 1959, 55, 14.
- 12 H. LUMBROSO et C. ANDRIEU - Bull.Soc.chim., 1966 p. 3201.
- 13 A. JULG, M. BONNET et Y. OZIAS - Theoret.chim.Acta (Berl.) 1970, 17, 49.
- 14 C. ANDRIEU et Y. MOLLIER (à paraître).