Journal of Molecular Structure, 25 (1975) 329-341 © Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in The Netherlands

SPECTRES DE VIBRATION ET CONFORMATION EN SÉRIE THIAZO-LIDINIQUE I. THIAZOLIDINES NH ET ND

M. GUILIANO, G. DAVIDOVICS ET J. CHOUTEAU

Centre Technique de Spectrographie Infrarouge, Faculté des Sciences de l'Université d'Aix-Marseille 111, Avenue Henri Poincaré, 13397 Marseille, Cedex 4 (France)

J. I., I.ARICE ET J. P. ROGGERO

Laboratoire de Chimie Organique associé au CNRS, no. 126, Faculté des Sciences, Centre Universitaire d'Avignon, 33, rue L. Pasteur, 84000 Avignon (France)

(Reçu le 3 juin 1974)

ABSTRACT

Raman (liquid) and infrared spectra of thiazolidine (vapour, liquid, solution and solid) and ND thiazolidine (liquid and solution) have been analysed between 4000 and 200 cm⁻¹. The assignment of normal modes of vibration of these two heterocycles and the study of the infrared spectrum of thiazolidine in the solid state at low temperature are compatible with the existence of only one half-chair conformation.

RÉSUMÉ

Les spectres Raman (liquide) et infrarouges de la thiazolidine (vapeur, liquide, solution et solide) et de la ND thiazolidine (liquide, solution) ont été analysés entre 4000 et 200 cm⁻¹. L'attribution des modes normaux de vibration de ces deux hétérocycles et l'étude du spectre infrarouge de la thiazolidine solide à basse température sont compatibles avec l'existence d'une seule conformation de type denii-chaise.

INTRODUCTION

Tandis que les spectres de vibration de molécules, plus symétriques, telles que la pyrrolidine [1, 2], le tétrahydrothiophène [3, 4] et le silacyclopentane [5],

ont fait l'objet d'études spectroscopiques infrarouges et Raman assez détaillées, il n'existe aucune attribution des modes normaux de la thiazolidine. Il nous a donc paru intéressant, dans le prolongement de recherches spectroscopiques concernant les hétérocycles à deux hétéroatomes N et S et plus particulièrement la Δ_2 -thiazoline [6], d'analyser les spectres infrarouges et Raman de la thiazolidine et de la ND thiazolidine:



Après avoir exposé nos conditions expérimentales et discuté le dénombrement des vibrations des thiazolidines NH et ND, nous donnerons nos résultats expérimentaux qui seront suivis de l'analyse des spectres.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Préparation des composés

La synthèse de la thiazolidine a été effectuée par action d'une solution de formaldéhyde sur du chlorhydrate de cystéamine selon un mode opératoire déjà décrit [7].

La ND thiazolidine a été préparée par échange isotopique entre la thiazolidine et l'eau lourde en portant à reflux pendant trois heures, sous une légère surpression d'azote destinée à empêcher une éventuelle oxydation, une solution contenant 3.4 g de thiazolidine, 1 ml d'eau lourde et 0.1 ml d'acide phosphorique deutérié obtenu à partir d'anhydride phosphorique et d'eau lourde [8].

Après un séchage préliminaire sur oxyde de baryum, récupération du produit par diffusion et addition à la solution de benzène et d'éthanol deutérié, l'eau restante a été éliminée en effectuant une distillation azéotropique à la pression atmosphérique.

Les températures d'ébullition des mélanges azéotropes ternaires C_6H_6 ; C_2H_5OD ; D_2O et binaires C_6H_6 ; C_2H_5OD sont respectivement de 65 et 68 °C.

L'alcool en excès a ensuite été chassé en majorité par deux distillations successives sous pression réduite ($Eb_{100} = 35^\circ$; $Eb_{30} = 17^\circ$) et les dernières traces d'eau et d'alcool éliminées par séchage sur hydrure de calcium d'abord à froid, puis à chaud, à 50 °C. Le composé a été récupéré par diffusion.

Le rendement de ces opérations est de l'ordre de 70 %. Le taux de deutériation, calculé à partir du spectre infrarouge en utilisant la bande yNH vers 800 cm⁻¹, est de 83 ± 5 %.

Spectres infrarouges et Raman

Les spectres infrarouges des composés ont été enregistrés à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer, modèles 125 et 225.

Les spectres des thiazolidines NH et ND en phase liquide ont été réalisés, entre 4000 et 200 cm⁻¹, avec des cellules à fenêtres de KBr ou de CsI.

Les composés ont été étudiés dissous dans le tétrachlorure de carbone (de 4000 à 1300 cm⁻¹) et le cyclohexane (de 1000 à 200 cm⁻¹). Dans l'intervalle 1300-850 cm⁻¹ où le sulfure de carbone qui réagit avec les échantillons n'a pu être cmployé, les produits ont été examinés dans le tétrachlorure de carbone et le tétrachlorure d'éthylène en utilisant les zones de transparence respectives de ces solvants. Les concentrations ont varié de 2.10^{-3} à 6.10^{-1} mol l⁻¹ et les épaisseurs de cellule de 10 cm à 100 microns.

Le spectre infrarouge de la thiazolidine à l'état vapeur a été enregistré au moyen d'une cellule à gaz chauffante Perkin-Elmer de 5 cm, et le spectre du solide à basse température selon une technique décrite par ailleurs [9].

Les spectres Raman des produits à l'état liquide, ont été effectués à l'aide de spectromètres Coderg PH 1 et Huet R 70 à laser hélium-néon respectivement de 100 et 70 mW, émettant à 6328 Å. Les facteurs de dépolarisation ont été déterminés, sans correction, pour le modèle Huet, et corrigés selon une méthode déjà décrite [10] pour l'appareil Coderg.

DÉNOMBREMENT DES VIBRATIONS

La thiazolidine peut posséder, outre une structure plane, peu probable, du squelette C_3SN de symétrie C_s , cinq conformations de type enveloppe et cinq autres de type demi-chaise ayant toutes une énergie différente [11]. Dans la structure enveloppe où l'atome de soufre est hors du plan formé par les quatre autres atomes, on peut envisager, en raison du faible écart entre les masses du groupement NH en position 3 et du méthylène en position 4, une pseudosymétrie C_s , caractérisée par un plan de symétrie contenant l'atome de soufre et perpendiculaire au plan moyen de la molécule. Tandis que pour les autres modèles de type enveloppe il n'existe aucun élément de symétrie $(symétrie C_1)$, les formes demi chaises admettent une pseudosymétrie C_2 .

On note que les spectres de microondes du silacyclopentane [5] et du tétrahydrothiophène [12] sont compatibles avec une symétrie C_2 de ces deux hétérocycles. Par ailleurs, les calculs d'énergie [11] effectués sur la thiazolidine selon la méthode Weisteimer ont montré, d'une part, que la forme enveloppe de pseudosymétrie C_s , est la conformation la plus défavorisée du point de vue énergé-tique et, d'autre part, que le modèle le plus stable est celui de structure demi-chaise comportant l'atome de soufre dans le plan moyen de la molécule et admettant la

pseudosymétrie C_2 . Dans l'hypothèse de la pseudosymétrie C_2 , les trente vibrations fondamentales de la thiazolidine sont toutes actives en infrarouge et en Raman. Dans cette classe de symétrie et en utilisant les tables de corrélation [13] permettant d'établir des correspondances entre les symétries des vibrations des sous-groupes C_2 et C_s du groupe C_{2v} , on peut donner une description approchée des modes normaux de la molécule. En première approximation, les seize vibrations de type *a* peuvent se décomposer en cinq mouvements (ω) du cycle, neuf oscillations ($3v+2\delta_s+2w+\tau+r$) des méthylènes et deux modes (v et δ) de la liaison NH. Les quatorze vibrations de classe *b* peuvent se différencier en quatre mouvements (ω) du noyau, neuf oscillations ($3v+\delta_s+w+2\tau+2r$) des CH₂ et une déformation (γ) du groupement NH.

Dans le groupe de symétrie C_2 , les vibrations de type *a* doivent se manifester par des raies fortes et polarisées dans le spectre Raman et par des enveloppes de vibration-rotation de type *C* dans le spectre infrarouge du composé gazeux, tandis que les mouvements de classe *b* doivent donner lieu à des raies Raman faibles et dépolarisées et à des bandes de vibration-rotation infrarouges de type *A*, *B* ou hybride A + B [13].

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les fréquences Raman mesurées à l'état liquide et les fréquences infrarouges (solution, liquide) sont données, pour les deux composés dans les Tableaux 1 et 2, ainsi que nos attributions. Le Tableau 1 comporte également les fréquences infrarouges correspondant à la thiazolidine à l'état gazeux et à l'état solide à basse température. Les spectres infrarouges des deux composés liquides sont reproduits dans la Fig. 1.

Nous envisagerons successivement les vibrations des liaisons NY (Y = H ou D), des groupements méthylènes, puis les mouvements du noyau C_3SN .

Vibrations des liaisons NY(Y = H ou D)

1. Vibrations de valence vNY

Le spectre infrarouge de la thiazolidine en solution très diluée dans un solvant inerte ne comporte, au-dessus de 3200 cm^{-1} , qu'une seule bande à 3329 cm^{-1} . Un effet de concentration fait apparaître un autre maximum vers 3280 cm^{-1} , sensible à la concentration et à la température. Cette bande, à laquelle correspond, dans le spectre Raman du composé liquide, une raie forte et polarisée, subsiste seule, sous forme d'une bande intense centrée à 3270 cm^{-1} , dans le spectre infrarouge du liquide et à 3200 cm^{-1} dans le cas du solide (cf. Tableau 1). En raison de leur sensibilité à la dilution et à la température, on peut assigner le sommet à 3329 cm^{-1} à la vibration vNH libre et les bandes à 3270 cm^{-1} au mouve-

TABLEAU I

THIAZOLIDINE

Solution								
		Solide 103°K	Liquide					
<i>vcm</i> ⁻¹	<i>vcm</i> ⁻¹	<i>vcm</i> ⁻¹	vcm ⁻¹	1	ρ			
3329 13						rNH libre		
~3280e	3270 F	3200 F	~3281	4	0.25	rNH ass.	a	
~2968e	~2968c		~2970e		0.50	rCH2	b	
20/2 70	2011							
2962 /0	~2934c	2955 F	2960	12	0.30	rCH ₂	а	
~2943e						rCH ₂	ь	
2936 95	2932 F	2930 F	2936	4	0.25	PCH2	a	
2913 5*						1462 1456		
2906 13*	~2906c		~2905e			1462 1443		
2900 14*			_/000			1456 -+ 1443		
∼2882e						2×1443		
2873 62	2866 F	2865 F	2867	8	0.10	rCH ₂	а	
2863 52	~2860c					+CH ₂	ь	
1462 24	1457 m	~1455e	1460	4	0.50		a	
~1456e					}	0,CH2	а	
1443 56	1440 F	1435 F	1441	4	0.60		ь	
∼1440e						ØNH	а	
1323 29	1322 m	1322 m	1321	I)		a	
1293 13	1292 f	1293 f	1293	32	0.40	wCH2	b	
1256 31	1257 m	1260 F	1255	2	0.40		સ	
1226 50	1226 F	1226 F	1230	1	D	~	ь	
11/0 4/	1104 E	1107 F	1167	2	0.25	TCH2	a L	
1108 31	1104 F	~11036	1105	3	0.40)		0	
1067 4		~1050 1						
1002 4		1048 m						
1026 8	1034 f	1038 m	1030	3		ω. ÷rCH.	ь	
	~968c	980 m	.050	2				
~948e	~952e		955	2	0.40	rCH,	a	
						-		
924 118	925 F	930 F	923	5	0.35	$\omega_2 \div rCH_2$	a	
		~921c						
	~878c	884 F				7NH ass.		
~848e		853 F	850	ž	0.35	ω3	a	
	832 FF					γNH ass.	Ь	
798 254						WNH libra	ħ	
790 ±9 4						yier noie	0	
	3329 13 $\sim 3280e$ $\sim 2968e$ 2962 70 $\sim 2943e$ 2936 95 $2913 5^{*}$ $2900 13^{*}$ $2900 14^{*}$ $\sim 2882e$ 2873 62 2863 52 1462 24 $\sim 1456e$ 1443 56 $\sim 1440e$ 1323 29 1293 13 1256 31 1226 50 1170 47 1106 51 1098 22 1062 4 1026 8 $\sim 948e$ 924 118 $\sim 848c$ 798 254	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	

Tableau	1	(suite)	
	•	(32.00)	

Infrarouge							Rama	,,		Attribut	ions
Vapeur	Solution		Liquide		Solide 103°K		Liquide			,	
$vcm^{-1}SR$	vcm ⁻	1	vcm ⁻	1	rcm ⁻	. <u> </u>	rcm ⁻¹	1	ρ		
~794e ~791c											
~788c 704 O	705	21	701	m	696	m	703	ò	0.10	(7)	а
~687c R	674	53	671	F	~675	F	675	10	0.15	() .	ü
~667e P)	••••			-		-					
555 Q	556	19	555	m	555	m	557	7	0.60	(**6	b
~340 F7	477	21	475	m	476	m	480	10	0.20	(9 7	a
	446 323	11	330	m						(1) ₈	Ь

 $\delta =$ fréquences perturbées par résonance de Fermi. SR = structure de vibration-rotation. $\varepsilon =$ coefficient d'extinction molaire apparent ou, lorsqu'il est affecté du signe •, évalué après correction d'ailes. F = forte; m = moyenne; f = faible; e = épaulement. ρ = facteur de dépolarisation. D = dépolarisée; P = polarisée.



Fig. 1. Spectres infrarouges des thiazolidines NH et ND (état liquide).

TABLEAU 2

ND THIAZOLIDINE

Infrarouge		Raman	Raman					
Solutio	n	Liquide	Liquide	Liquide				
vcm ^{- i}	3	vcm ⁻¹	rcm ⁻¹	1	ρ			
-		3275 f				thiazolid	ine	
~2972e			2971	1	0.45	rCH ₂	ь	
2960	47	2954 F	2960	3	0.30	rCH₂	a	
~2944e				-		PCH2	ь	
2938	66	2933 F	2936	3	0.20	νCH ₂	a	
2911	22	~2909c		-		2×1457		
2895	16					1457 - + 14	42	
2873	42	2867 F	2867	1	0.15	۳CH2	а	
2862	31	~2860e				rCH ₂	ь	
~2480¢c		-				1257+12	24	
2470\$	11	2462 ¢ m	2465¢	3	0.50	2×1224		
24309	6			-		»ND libr	e a	
	-	2415¢ m	24219	1	0.50	vND ass	ocić	
		~2390e	~2400e	-		PND ass	ocié?	
1457	16	1457 m	1457	3	0.70	δ.CH ₂	a	
~1447c			~1449c	2	P	ል.CH2	a	
1447	40	1442 F	1445	2	0.70	δCH.	h	
1325	12	1376 F	1332	ā	0.45	wCH.	a	
1307	8	1520 1	1552	2	0.15	eng	-	
1284	23	1286 m	1290	+	0.60	wCH.	Ь	
1257	20	1260 m	1250	2	0.00	wCH.	a	
1274	65	1200 m	1202	i	0.40	+CH.		
1170	10	~1170c	~1175e	2	0.05	TCH.	3	
1158	16	1150 m	1162	1	0.40	AND	2	
1106	38	1106 E	1102	1	0.40	*CH.	a b	
1061	8	1060 f	1105	2	0.70	icity	0	
1016	6	1020 6	1022	1	0.60	(1)	ь	
084	6	1020 I 990 f	~.997	2	0.00	rCH.	ь	
073	50	034 E	~ 9360	2	0.50	rCH.	2	
~ 0230	50		~~ <u>~</u> ,500	5	0.40	í Chi		
883	11	887 m	800	2	0.75	ся.	h	
~8460	••	849 m	852	2	0.75	(a)-	- U - D	
707	A.A.	~ 8750	0.72	•	0.20	thiazolid	ina	
770	77	711 5				ND	c h	
600	86	A08 F	700	10	0.05		0 2	
693	8. 8	~6760	100	10	0.05	thiazolid	a ine	
638	<u></u>	~650	649	3	0.35		C 	
ςες	2	~ 552	040	3	0.35	ws shinaniid	u line	
ددد	3	~ ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	576	2	0.55		nne F	
471	16	171	530	10	0.35	···6		
4/1	10	4/I M	4/2	10	0.50	€D7	a	
431						<i>a</i>	L	
500						(U8	0	

ment vNH perturbé par pont hydrogène intermoléculaire, la fréquence la plus élevée correspondant peut-être au dimère et celle à 3200 cm⁻¹ à un polymère.

Un effet de dilution permet d'affecter respectivement aux mouvements vND libre et associé de la ND thiazolidine les deux fréquences 2430 et 2415 cm⁻¹, dont la première n'est vue que dans le spectre infrarouge du produit dissous tandis que la plus basse, qui apparaît lorsqu'on augmente la concentration, persiste seule dans les spectres infrarouges et Raman du composé à l'état liquide (cf. Tableau 2). Le spectre infrarouge de la ND thiazolidine liquide montre aussi un épaulement vers 2390 cm⁻¹ pouvant être dû à la vibration vND d'un polymère ou à un niveau de combinaison. Outre celles qui précèdent, les spectres de la ND thiazolidine présentent encore, entre 2500 et 2400 cm⁻¹, une bande infrarouge et Raman assez intense vers 2466 ± 4 cm⁻¹ et un épaulement vers 2480 cm⁻¹, vu uniquement dans le spectre infrarouge du composé dissous. L'intensité de ces maximums qui sont certainement dûs à des vibrations harmoniques ou de combinaison. peut s'expliquer par un phénomène de résonance de Fermi, mettant en jeu le mode vND.

2. Vibrations de déformation δNY

La comparaison des spectres de la ND et de la NH thiazolidine permet d'affecter au mouvement δ ND une bande infrarouge et une raie Raman polarisée vers 1160 cm⁻¹ et au mode δ NH un épaulement vers 1440 cm⁻¹, résolu seulement dans le spectre infrarouge du composé en solution (cf. Tableau 1).

3. Vibrations de déformation yNY

La bande yNH de la pyrrolidine [1] a été observée à 792 cm⁻¹ dans le spectre du composé gazeux.

Le spectre infrarouge de la thiazolidine à l'état vapeur montre, vers 800 cm⁻¹, une enveloppe de vibration-rotation, ayant une structure PQR complexe de type A ou A + B à multiples branches Q. A cette absorption correspond, dans le spectre infrarouge du composé en solution diluée, une bande relativement fine à 798 cm⁻¹ qui s'élargit, lorsqu'on augmente la concentration, et glisse vers 832 cm⁻¹ dans le spectre du liquide où l'on observe également un épaulement vers 880 cm⁻¹ qui subsiste seul, sous forme d'une bande intense, à basse température (cf. Tableau 1). Cette évolution étant analogue à celle affectant les bandes reliées à des vibrations perturbées par liaison hydrogène intermoléculaire [14], l'absorption à 798 cm⁻¹ du spectre du composé dilué peut-être rattachée à la vibration yNH libre et les maximums à 832 cm⁻¹ (liquide) et vers 880 cm⁻¹ (liquide et solide) au mouvement yNH associé, le sommet à 832 cm⁻¹ correspondant vraisemblablement au composé le moins polymérisé.

La comparaison des spectres infrarouges des thiazolidines NH et ND permet d'attribuer au mouvement γ ND une bande d'absorption à 720 cm⁻¹ (solution) ou 751 cm⁻¹ (liquide) ayant une position proche de celle de l'oscillation γ ND à 720 cm⁻¹ de la ND pyrrolidine [1]. Soulignons que les modes γ NH ne se manifestent pas dans les spectres Raman des deux thiazolidines ce qui, en accord avec la structure A ou A+B de l'enveloppe de vibration-rotation due au mouvement γ NH semble confirmer la pseudosymétrie C_2 envisagée pour ces hétérocycles.

Vibrations des groupements méthylène

1. Vibrations de valence vCH₂

Les trois absorptions à 2962, 2936 et 2873 cm⁻¹ du spectre de la thiazolidine en solution, auxquelles correspondent des enveloppes de type C à l'état vapeur ou des raies Raman polarisées, ont été reliées aux modes vCH₂ de classe a. Deux autres maximums, vers 2968 et 2863 cm⁻¹ qui donnent lieu, dans le spectre du composé gazeux, à des bandes de vibration rotation ayant un contour indéterminé peuvent être affectés aux mouvements vCH₂ de type b. Nous avons attribué à la dernière vibration vCH₂ le fort épaulement vers 2943 cm⁻¹ qui, contrairement aux autres bandes situées vers 2900 cm⁻¹ ne peut pas être assigné à une combinaison mettant en jeu les oscillations δ_s CH₂ (cf. Tableau 1).

Dans l'hétérocycle deutérié on peut, par analogie avec la thiazolidine et sur la base des données du spectre Raman, relier aux niveaux vCH₂ de classe *a* les sommets à 2960, 2938 et 2873 cm⁻¹ et à ceux de type *b* les maximums à 2972, 2944 et 2862 cm⁻¹ (cf. Tableau 2).

Dans les spectres des deux thiazolidines, un certain nombre de fréquences, entre 2913 et 2882 cm⁻¹, ont été rattachées à des oscillations harmoniques ou de combinaison faisant intervenir les mouvements δ_x CH₂ (cf. Tableaux 1 et 2).

2. Vibrations de déformation

En raison de la multiplicité des absorptions entre 1500 et 1000 cm⁻¹, les bandes de vibration-rotation ne présentent pas, dans cette région, de contours caractéristiques.

Les oscillations $\delta_s CH_2$, attenducs au-dessus de 1400 cm⁻¹ [5, 6] ont été situées, dans les spectres infrarouges des composés dissous, à 1462, 1456 et 1443 cm⁻¹ pour la thiazolidine et à 1457, 1447 et 1442 cm⁻¹ pour son homologue deutérié. Dans le spectre Raman, on observe, dans cet intervalle, un massif trop mal résolu pour que les facteurs de dépolarisation des différentes raies puissent être évalués avec certitude.

Les fréquences que nous affectons aux vibrations de déformation w, τ et $r(CH_2)$ des deux thiazolidines, par analogie avec le tétrahydrothiophène [3, 4], la pyrrolidine [1] et le silacyclopentane [5] sont indiquées dans les Tableaux 1 et 2. La position des mouvements de balancement $r(CH_2)$, placés à 1026, 948 et 924 cm⁻¹ dans le cas de la thiazolidine et à 984, 933 et 883 en ce qui concerne l'hétérocycle deutérié, semble plus influencée par la deutériation que celle des autres oscillations des groupements CH₂. Seule la bande à 924 cm⁻¹ présentant une

structure qui semblerait être de type C, la distinction entre vibrations de symétrie a et b a été faite, pour les mouvements w, τ et r(CH₂), à l'aide des facteurs de dépolarisation des raies Raman (cf. Tableaux 1 et 2).

Vibrations du noyau C₃SN

Dans l'hypothèse de la pseudosymétrie C_2 , les vibrations du squelette C_3SN se décomposent, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, en cinq mouvements de classe *a* et quatre de classe *b*, mettant en jeu tous les atomes du cycle. Toutefois, d'après les calculs de distribution d'énergie potentielle effectués sur divers hétérocycles pentagonaux [15-17], l'énergie se trouve, pour les cinq mouvements de valence du noyau, plus particulièrement localisée dans chacune des liaisons de l'hétérocycle, ce qui revient, dans une certaine mesure, à parler de fréquences de groupe, qui seraient, dans le cas de la thiazolidine: vCC, 2vCN, 2vCS.

Plusieurs mémoires (18-23) ont été consacrés pour des hétérocycles comportant un enchaînement CSC à l'étude des oscillations de valence vCS qui ont été situées entre 750 et 600 cm⁻¹. Par analogie avec ces travaux, nous affectons aux modes faisant intervenir plus spécialement les liaisons CS, dans les deux thiazolidines, les deux bandes infrarouges et Raman, ces dernières intenses et polarisées, vers 702 ± 3 et 656 ± 18 cm⁻¹ dont la plus basse est caractérisée dans le spectre infrarouge de la thiazolidine à l'état vapeur par une enveloppe de vibration-rotation plutôt de type C.

L'attribution des trois autres mouvements de valence du squelette des hétérocycles saturés pentagonaux, soufrés notamment [3, 4, 22–24] est assez différente suivant les auteurs qui affectent quatre [3], trois [4, 22] ou deux [23, 24] vibrations du cycle au-dessus de 750 cm⁻¹. Les calculs de modes normaux et de distribution d'énergie potentielle du thiazole [17], et du dithia-1,4 cyclohexane [25, 26] montrent que les fréquences des vibrations de valence des liaisons CC et CN sont plus élevées que celles des liaisons CS. Compte tenu de ces résultats, il semblerait donc que pour la thiazolidine on puisse attendre les trois mouvements de noyau faisant plus particulièrement intervenir les élongations des liaisons CC et CN au dessus de 750 cm⁻¹.

Dans les hétérocycles saturés, pentagonaux, comportant un atome de soufre, la plupart des auteurs ont situé la vibration de noyau la plus élevée vers 1040 ± 8 cm⁻¹ [3, 4, 22, 23]. A proximité de cette fréquence, outre des bandes infrarouges ou Raman déjà associées à des déformations des méthylènes intracycliques, les spectres de la ND thiazolidine présentent un sommet infrarouge et une raie de diffusion faibles, vers 1020 cm⁻¹, que nous relions au mouvement de noyau ω_1 . Par comparaison avec la ND thiazolidine, on peut rattacher à cette même vibration, dans la NH thiazolidine, le maximum à 1026 cm⁻¹, également attribué à une oscillation rCH₂.

Mis à part les maximums qui précèdent et ceux déjà affectés à des vibrations

des groupements CH₂, les spectres de la ND thiazolidine montrent encore, audessus de 750 cm⁻¹, des bandes vers 923 et 850 cm⁻¹, que nous rattachons aux mouvements de noyau ω_2 et ω_3 . Par analogie avec cet hétérocycle on doit, dans le cas de la NH thiazolidine, relier à ces deux vibrations de squelette, les bandes infrarouges et les raies Raman fortes et polarisées à 924 et 850 cm⁻¹, dont la première a également été rattachée à un mode rCH₂.

Etant donné que dans la majorité des travaux antérieurs, relatifs aux hétérocycles pentagonaux [1, 3-5], aucune vibration des groupements méthylènes intracycliques n'est située au-dessous de 710 cm⁻¹, on peut assigner les fortes raies Raman observées entre 710 et 450 cm⁻¹ à des modes de noyau. Outre les absorptions déjà attribuées, dans cet intervalle, aux modes vCS (ω_4 et ω_5) les spectres infrarouges et Raman des thiazolidines présentent des maximums vers 556 et 477 cm⁻¹ (NH thiazolidine) et vers 535 et 471 cm⁻¹ (ND thiazolidine) que nous rattachons aux mouvements de squelette ω_6 et ω_7 , respectivement.

Les deux vibrations de squelette les plus basses doivent être des déformations du noyau, dans lesquelles les atomes se déplacent perpendiculairement de part et d'autre du plan moyen de la molécule. Nous relions à la plus élevée le maximum vers 317 ± 8 cm⁻¹ observé dans les spectres infrarouges des thiazolidines NH et ND. Le mouvement de noyau de plus basse fréquence est considéré, dans les cycles et hétérocycles pentagonaux saturés comme une pseudorotation [27]. Cette vibration n'a pu être mise en évidence directement pour la thiazolidine. Cependant les multiples branches Q de la bande de vibration-rotation vers 800 cm⁻¹, apparaissant dans le spectre de la thiazolidine à l'état vapeur pourraient être dues à des combinaisons mettant en jeu les fréquences correspondant aux divers niveaux de la vibration de pseudorotation et une fondamentale plus élevée (677 cm⁻¹). Des combinaisons de ce type ont en effet déjà été observées dans le moyen infrarouge [5, 28-31].

L'attribution des vibrations de la thiazolidine et de la ND thiazolidine que nous proposons paraît être justifiée par le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales du produit de Teller-Redlich qui sont respectivement de 0.512et 0.531 pour les modes de type *a* et de 0.735 et 0.743 pour les oscillations de classe *b*.

Bien que, entre 1400 et 400 cm⁻¹, quelques faibles absorptions ne puissent pas être associées à des vibrations fondamentales et doivent être rattachées à des niveaux de combinaison, il semble qu'une interprétation cohérente des modes normaux de la thiazolidine puisse être proposée sur la base d'une conformation unique à température ambiante. Ceci est vérifié par l'examen du spectre infrarouge du composé à basse température dans lequel les bandes entre 750 et 400 cm⁻¹, dues à des vibrations de noyau [1–4], se retrouvent sans variation de fréquence, ni d'intensité relative par rapport à celles observées dans le spectre du composé liquide (cf. Tableau 1).

CONCLUSION

L'attribution des vibrations fondamentales de la thiazolidine que nous proposons ainsi que l'examen des spectres infrarouges du composé à basse température sont compatibles avec les résultats des calculs énergétiques [11] en ce qui concerne l'existence d'une conformation unique de la thiazolidine à temperature ambiante.

L'analyse des spectres de vibration des thiazolidines NH et ND permet en outre d'écarter les hypothèses d'une symétrie C_1 , caractérisée par une valeur uniforme des facteurs de dépolarisation de toutes les raies de diffusion et d'une symétrie C_s (forme plane) dans laquelle sept des vibrations du noyau C_3SN doivent donner lieu à des raies Raman polarisées et deux à des raies dépolarisées. D'autre part, l'absence, dans les spectres Raman des deux thiazolidines d'une raie due au mouvement yNH (D) constitue un argument en faveur de la pseudosymétrie C_2 (forme demi-chaise) aux dépens de la pseudosymétrie C_5 (forme enveloppe).

REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos remerciements à Messieurs les Professeurs Lafon (INSA, Lyon) et Gaufres (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier) qui ont bien voulu nous permettre d'enregistrer les spectres Raman.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. C. Evans et J. C. Wahr, J. Chem. Phys., 31 (1959) 655.
- 2 J. P. McCullough, D. R. Douslin, W. N. Hubbard, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, F. R. Frow, J. P. Dawson et G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5884.
- 3 H. Tschamler et H. Voeter, Monatsh. Chem., 83 (1952) 302.
- 4 W. N. Hubbard, H. L. Finke, D. W. Scott, J. P. McCullough, C. Katz, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington et G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 6025.
- 5 J. R. Durig et J. N. Willis Jr., J. Mol. Spectrosc., 32 (1969) 320.
- 6 J. L. Meyer, Thèse de Doctorat de Spécialité, Marseille, 1970.
- 7 J. L. Larice, D.E.S. Marseille, 1965.
- 8 M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 6358.
- 9 M. Guiliano, G. Davidovics, J. Chouteau, J. L. Larice et J. P. Roggero, J. Mol. Struct., 25 (1975) 343 (this issue).
- 10 J. L. Bribes et R. Gaufres, J. Chim. Phys., 67 (1970) 1168.
- 11 J. L. Larice, Thèse Sciences Physiques, Marseille, 1972.
- 12 A. Kh. Mamlcev et N. M. Pozdcev, Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) 747.
- 13 E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1955).
- 14 G. C. Pimentel et A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, 1960.
- 15 D. W. Scott, J. Mol. Spectrosc., 31 (1969) 451.
- 16 D. W. Scott, J. Mol. Spectrosc., 37 (1971) 77.
- 17 T. Avignon, E. J. Vincent, J. Raymond et M. Chaillet, J. Mol. Struct., 21 (1974) 319.
- 18 P. A. Akiskin et N. G. Rambidi, Dokl. Akad. Nauk., 102 (1955) 747.

- 19 Yu. K. Yur'ev, V. M. Tatevskii et I. P. Gragerov, Zh. Fiz. Khim., 22 (1948) 783.
- 20 P. A. Akiskin, N. G. Rambidi, K. Yu. Novitskii et Yu. K. Yur'ev, Vestn. Mosk. Univ. 2, 9 (1954) 77.
- 21 P. A. Akiskin, N. G. Rambidi et Yu. K. Yur'ev, Vestn. Mosk. Univ. 2, 11 (1956) 61.
- 22 J. E. Katon et W. R. Feairheller Jr., Spectrochim. Acta, 21 (1965) 199.
- 23 P. P. Singh et R. Rivest, Canad. J. Chem., 46 (1968) 2361.
- 24 P. Klaboe, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 369.
- 25 O. H. Ellestad, P. Klaboe et G. Hagen, Spectrochim. Acta, 20 (1972) 57.
- 26 D. A. Rice et R. A. Walton, Spectrochim. Acta Part A, 27 (1971) 279.
- 27 D. O. Harris, J. Chem. Phys., 50 (1969) 2438.
- 28 J. R. Durig et D. W. Wertz, J. Chem. Phys., 49 (1968) 2118.
- 29 T. B. Malloy Jr., F. Fisher, J. Laanc et R. M. Hedges, J. Mol. Spectrosc., 40 (1971) 239.
- 30 J. Laane, J. Chem. Phys., 50 (1969) 1946.
- 31 J. R. Durig et J. N. Willis Jr., J. Chem. Phys., 52 (1970) 6108.