

Journal of Molecular Structure, 23 (1974) 81-91

© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in The Netherlands

ÉTUDE CONFORMATIONNELLE DES SULFITE ET CHLOROSULFITE DE MÉTHYLE ET DE LEUR HOMOLOGUE DEUTÉRIÉ

P. V. HUONG ET E. RADUCANU

Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence (France)

(Reçu le 23 janvier 1974)

ABSTRACT

The infrared spectra of $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, $\text{CD}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ and $\text{CD}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ in pure liquid state and in solution are analyzed in various solvents and at different temperatures. The results obtained show the existence of a conformational equilibrium. The most probable structures of the rotational isomers are presented and the enthalpy of their conversion is calculated.

SOMMAIRE

L'analyse du spectre infrarouge des composés $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ et $\text{CD}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ à l'état liquide pur et en solution dans divers solvants et à différentes températures a été faite. Les résultats obtenus montrent l'existence d'un équilibre conformationnel. Les structures les plus probables des isomères en solution ont été présentées et l'enthalpie de leur conversion a été calculée.

INTRODUCTION

Le chlorosulfite de méthyle, $\text{CH}_3\text{O}-\text{S}(=\text{O})\text{Cl}$, et le sulfite de diméthyle, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, sont des composés peu stables, rencontrés souvent comme intermédiaires dans de nombreuses réactions [1, 2].

Par suite de la rotation possible du groupement alkyle autour de la liaison O-S, plusieurs conformations sont envisageables pour ces molécules [3-6]. Toutefois, très peu de données expérimentales permettent, à l'heure actuelle, d'élucider ce problème structural.

Nous avons entrepris une étude par spectroscopie infrarouge des isomères de rotation de ces composés à l'état liquide pur et en solution dans différents solvants à diverses températures.

L'analyse spectrale a été facilitée par l'examen des spectres, enregistrés dans les mêmes conditions, des dérivés deutériés $\text{CD}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$ et du chlorure de thionyle $\text{Cl}_2\text{S}=\text{O}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le chlorosulfite de méthyle $\text{CH}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ a été préparé par l'action du méthanol anhydre sur le chlorure de thionyle $\text{Cl}_2\text{S}=\text{O}$ à 25 °C sous atmosphère d'argon et ensuite distillé sous pression réduite.

Le dérivé deutérié $\text{CD}_3\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}$ a été préparé par la même méthode au moyen de CD_3OD .

Les sulfites de diméthyle $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$ et $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$ ont été obtenus par action de l'alcool correspondant sur le chlorosulfite de méthyle approprié et ensuite distillé sous pression normale.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à différentes températures sur un appareil Perkin-Elmer 180.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre infrarouge du sulfite de diméthyle présente dans la zone d'absorption de la vibration de valence du groupement S=O, vers 1200 cm^{-1} , deux bandes intenses qui se distinguent nettement sur le spectre des solutions dans un solvant non ou peu polaire (Fig. 1b).

Un dédoublement analogue est aussi observé pour les bandes de vibrations de valence du groupement CH_3 (Fig. 1a) que l'on peut comparer au profil spectral habituel des dérivés méthylés [7-8].

Le même phénomène se reproduit dans le spectre du chlorosulfite de méthyle (Fig. 2b), ainsi que dans ceux de leurs homologues deutériés (Fig. 2).

La différence assez marquante entre les spectres des solutions et celui du liquide pur (Fig. 1 et 3) nous a conduits à examiner l'effet de dilution sur le profil spectral de ces composés. Lorsque la concentration du sulfite de diméthyle dans le tétrachlorométhane diminue, l'intensité de la bande à 1209 cm^{-1} décroît progressivement; à partir d'une concentration de $0.1\text{ mol litre}^{-1}$, il apparaît alors deux bandes fines à 1219 et 1198 cm^{-1} . Cette évolution spectrale, semblable pour les

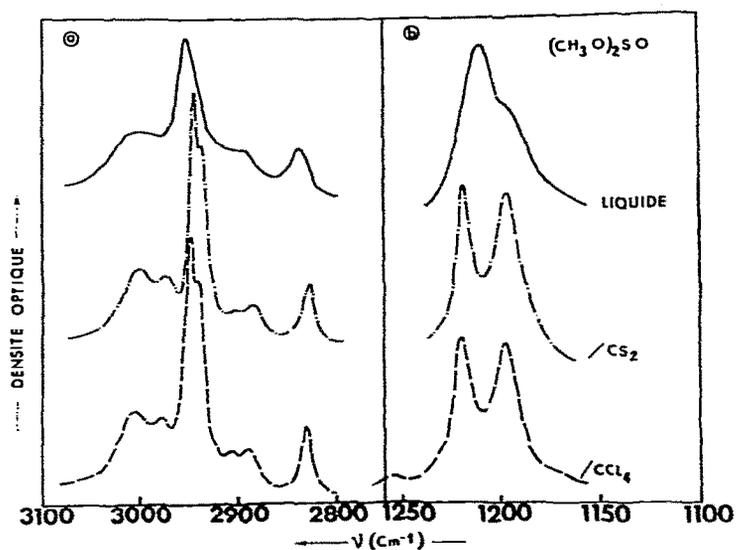


Fig. 1. Spectre infrarouge du sulfite de méthyle liquide pur et en solution dans des solvants quasi-inertes.

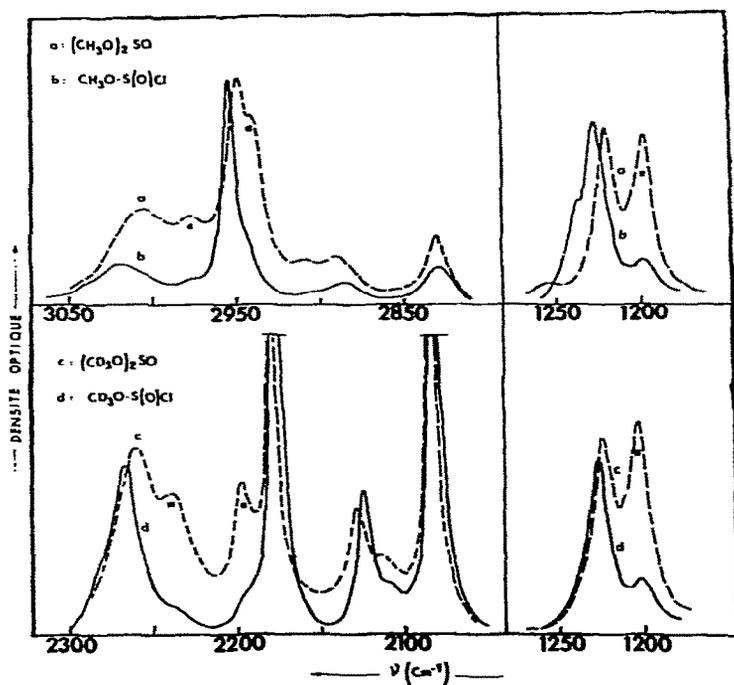


Fig. 2. Spectre infrarouge des sulfites et chlorosulfites de méthyle en solution diluée dans le tétrachlorométhane.

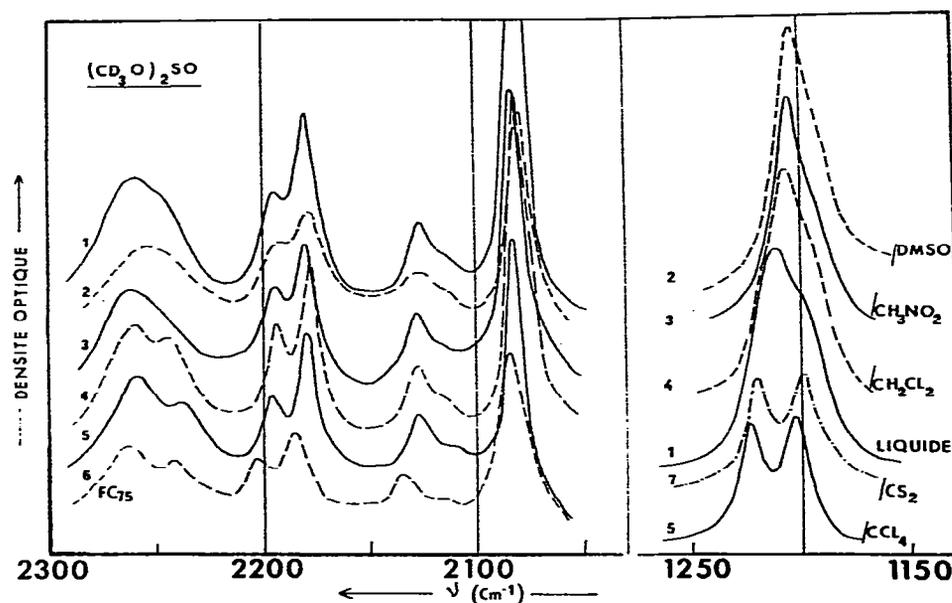


Fig. 3. Spectre infrarouge du sulfite de méthyle hexadeutéié liquide pur et en solution dans divers solvants.

quatre dérivés étudiés, peut s'interpréter par l'existence, dans les solutions concentrées, et a fortiori à l'état liquide pur, d'une autoassociation de type dipôle-dipôle entre les molécules de sulfite de diméthyle.

Toutefois, même à forte dilution, le dédoublement des bandes persiste pour tous les dérivés étudiés et leur profil spectral n'évolue pas pour des concentrations comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} mol litre $^{-1}$. Ces dédoublements sont donc dus aux molécules isolées elles-mêmes.

Existence d'un équilibre conformationnel

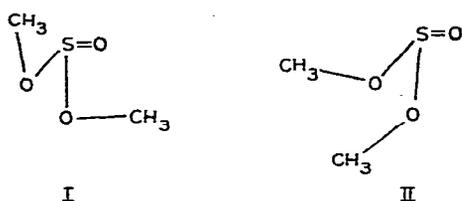
Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter le dédoublement des bandes.

Tout d'abord, par suite de la présence de deux groupements CH_3 dans la molécule de sulfite de diméthyle, on pourrait penser que le dédoublement des bandes dans la région de 3000 cm^{-1} provienne des vibrations en phase et en opposition de phase des deux groupements CH_3 , par rapport à un plan de symétrie passant par la liaison $\text{S}=\text{O}$.

Cette hypothèse doit être rejetée pour deux raisons. D'abord, l'évolution spectrale, lors du changement de solvant ou de température, montre que les dédoublements des bandes $\nu(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{S}=\text{O})$ sont de même nature; or il n'existe qu'un seul groupement $\text{S}=\text{O}$ dans la molécule. Ensuite, lorsqu'on examine le spectre du chlorosulfite de méthyle, le même dédoublement persiste (Fig. 2), or ce dernier composé ne contient qu'un seul groupement CH_3 .

D'autre part, il est peu probable que la multiplicité des bandes dans la région de 3000 cm^{-1} provienne de combinaisons ou harmoniques car un profil spectral analogue se retrouve, pour les dérivés deutériés, vers 2200 cm^{-1} , à l'endroit où l'on attend les vibrations de valence des groupements CD_3 (Fig. 2c et 2d).

Il nous reste à supposer l'existence d'isomères conformationnels. En fait, si plusieurs isomères de rotation sont envisageables pour les sulfites et chlorosulfites de méthyle, un seul doit être très distinct des autres: c'est celui dont le (ou les) groupement(s) CH_3 est (ou sont) situé(s) du côté du groupement $\text{S}=\text{O}$ (forme I). Dans cette conformation, on prévoit une interaction entre le groupement CH_3 et le groupement $\text{S}=\text{O}$. Pour les autres types de conformères, cette interaction est peu prononcée et par suite de la faible différence d'énergie entre eux, ils sont donc difficilement discernables; nous les désignerons sous la dénomination isomère II.



IDENTIFICATION SPECTROSCOPIQUE DES TYPES DE CONFORMATIONS

Sulfite de diméthyle

D'après les critères géométriques standards des atomes, nous pouvons représenter les deux types d'isomères rotationnels selon les formes I et II. Comme nous l'avons mentionné, si le type I peut être considéré comme unique, avec les groupes CH_3 en position *syn* par rapport au groupement $\text{S}=\text{O}$, le type II englobe un grand nombre de conformations *gauches* ou *anti*.

Considérons le spectre infrarouge du sulfite de diméthyle dans la région de la vibration de valence $\nu(\text{S}=\text{O})$ (Fig. 2a). En solution dans un solvant non ou peu polaire, on observe deux bandes situées l'une à 1219 cm^{-1} et l'autre vers 1198 cm^{-1} . Cette dernière, marquée par un astérisque sur la figure, peut être attribuée à l'isomère I car l'interaction par effet de champ, entre les groupements CH_3 et $\text{S}=\text{O}$ doit entraîner un abaissement de la fréquence de valence de ce dernier groupement qui est polaire.

Avec le sulfite de diméthyle totalement deutérié $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$, les deux conformations sont caractérisées par les vibrations de valence $\nu(\text{S}=\text{O})$ dans la même zone spectrale (Fig. 2c).

Cette attribution peut être confirmée par les données expérimentales suivantes. Lorsqu'on dissout le sulfite de diméthyle dans des solvants très polaires tels que le nitrométhane et le diméthylsulfoxyde, la bande de haute fréquence

correspondant aux formes II se déplace plus que l'autre, attribuée à la forme I (Fig. 3). Cette évolution s'explique par le fait que dans les formes II, le groupe S=O, libre et dégagé stériquement, peut donc interagir directement avec le solvant; tandis que dans la conformation I, le groupe S=O, moins dégagé et déjà en interaction avec le groupement CH₃, doit subir, vis-à-vis du solvant environnant, un effet moindre.

Signalons que dans le spectre du sulfite de diméthyle, les deux bandes $\nu(\text{S}=\text{O})$ sont accompagnées vers 1255 cm⁻¹ d'une absorption de faible intensité qui disparaît par deutération; cette absorption doit donc être attribuée à un mouvement du groupement CH₃.

L'analyse de l'évolution simultanée du spectre dans les régions des vibrations $\nu(\text{S}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{CD}_3)$ en fonction des solvants et de la température d'une part et la comparaison directe entre le spectre du sulfite et du chlorosulfite de méthyle (Fig. 2) d'autre part, permettent d'attribuer les principales bandes caractéristiques de ces isomères (tableaux 1 et 2).

TABLEAU I

FRÉQUENCES CARACTÉRISTIQUES (cm⁻¹) DES ISOMÈRES CONFORMATIONNELS DES SULFITE ET CHLOROSULFITE DE MÉTHYLE

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$			$\text{CH}_3\text{O}-\text{S}(-\text{O})\text{Cl}$			Attributions
dans CCl ₄	dans CS ₂	Liquide	dans CCl ₄	dans CS ₂	Liquide	
			3035 ep	3030 ep		} $\nu_s' \text{CH}_3$ isomère II
3006	3001	3006	3014	3009	3017	
2979	2973		2974	2974	2978 ep	} $\nu_{\text{antisy.}} \text{CH}_3$ isomère I
2949	2943	2952	2954	2947	2956	
2940	2934		2942 ep	2935 ep	2942 ep	} $\nu_{\text{sym.}} \text{CH}_3$ isomère II isomère I
2908	2902 ep		2908 ep	2900 ep		
2890	2884	2892	2879	2879	2883	} $2\delta_a, 2\delta_s', \delta_a' + \delta_s' \text{CH}_3$ I et II
2830	2826	2834	2828	2822	2831	
						} $2\delta_{\text{sym.}} \text{CH}_3$ I et II
1219	1218	1210	1227	1225	1223	
1197	1195	1193	1198	1195	1190 ep	} $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ isomère II isomère I

ep: épaulement

Chlorosulfite de méthyle

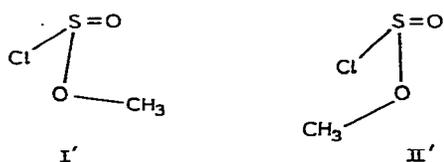
Le spectre infrarouge du chlorosulfite de méthyle présente dans la région de 1200 cm⁻¹ trois bandes (Fig. 2b). Avec les dérivés deutériés CD₃OS(=O)Cl l'épaulement à 1237 cm⁻¹ disparaît complètement; il ne doit donc pas être attribué au groupement S=O. Il ne reste que deux vibrations attribuables aux deux types d'isomères de rotation I' et II'.

TABLEAU 2

FRÉQUENCES CARACTÉRISTIQUES (en cm^{-1}) DES ISOMÈRES CONFORMATIONNELS DES SULFITE ET CHLOROSULFITE DE DEUTÉRIOMÉTHYLE

$(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S-O}$		$\text{CD}_3\text{O-S(-O)Cl}$					Attributions		
dans	dans	dans	dans	dans	dans	dans	dans		
CCl_4	CS_2	FC75	CH_2Cl_2	CH_3NO_2	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	CCl_4	CS_2	liquide	
2259	2255	2263	2161	2261	2255	2282 ep		2270	$\nu_6' \text{CD}_3, \nu_6 \text{CD}_3$ isomère II
2238	2234	2241	2144	2240	2232 ep	2267			isomère I
2196	*	2203	2194	2195	2192	2237 ep			isomère I
2179	*	2185	2178	2181	2177	2195 ep		2176	$\nu_6 \text{CD}_3$ isomère II
2127	*	2134	2126	2128	2125	2124		2125	$2\delta_a, 2\delta'_a, \delta_a + \delta'_a \text{CD}_3$ I et II
2113	*	2117	2114	2114	2113	2109 ep			
2080	2075	2085	2081	2081	2088	2080		2080	$2\delta_s \text{CD}_3$ I et II
1224	1220	*	1207	1205	1203	1226		1225	$\nu_S = 0$ isomère II
1205	1190	*	1194	1192 ep	1192 ep	1202		1200 ep	isomère I

*: masqué.



On remarque tout d'abord que l'ensemble des fréquences $\nu(\text{S}=\text{O})$ est légèrement plus élevé pour le chlorosulfite que pour le sulfite de méthyle. Ce fait est dû simplement à l'effet inductif du substituant halogène. On peut d'ailleurs noter la cohérence avec la fréquence $\nu(\text{S}=\text{O})$ encore plus élevée (1236 cm^{-1}) pour le chlorure de thionyle en solution dans le tétrachlorométhane (Fig. 4).

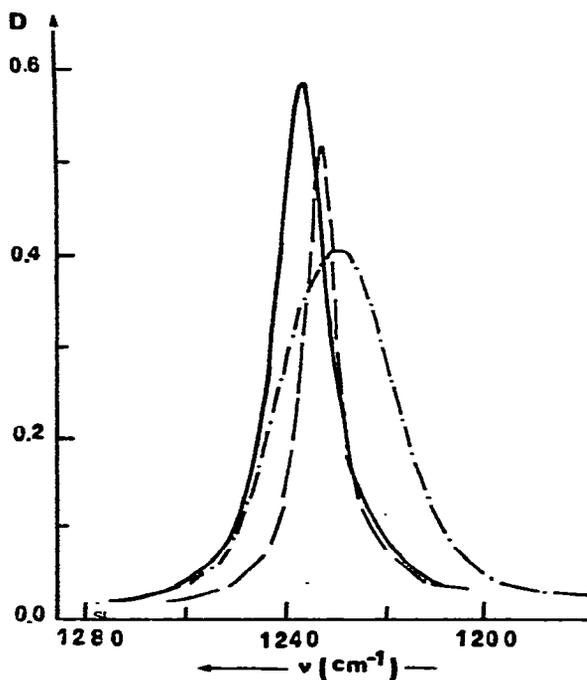


Fig. 4. Spectre infrarouge du chlorure de thionyle, $\text{Cl}_2\text{S}=\text{O}$; (-·-·-·-), liquide pur; (—), en solution dans CS_2 ; (---), en solution dans CCl_4 .

Ensuite, lorsqu'on compare le profil spectral du chlorosulfite de méthyle à celui du sulfite de diméthyle, on constate que dans le premier, la bande de basse fréquence, vers 1200 cm^{-1} , est nettement moins intense que dans l'autre (Fig. 2). Ceci est compatible avec l'attribution de la bande de basse fréquence à l'isomère I. En effet, dans le chlorosulfite, il n'y a qu'un seul groupement CH_3 ; la probabilité d'existence de la forme I est donc moins grande que dans le sulfite de diméthyle.

On en déduit que la conformation II est caractérisée par l'autre absorption $\nu(\text{S}=\text{O})$, vers 1225 cm^{-1} .

On peut noter de la même manière, dans la région de 3000 cm^{-1} , que les bandes $\nu(\text{CH})$ correspondant à la forme I du chlorosulfite de méthyle, sont relativement moins intenses que celles de la forme I du sulfite de diméthyle (Fig. 2).

DEPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL PAR EFFETS DE SOLVANT ET DE TEMPERATURE

Les absorptions $\nu(\text{S}=\text{O})$, vers 1200 cm^{-1} , du sulfite de méthyle hexadeutéérié en solution dans divers solvants sont représentées sur la fig. 3. On y constate que l'intensité relative des deux bandes $\nu(\text{S}=\text{O})$ caractéristiques des deux types d'isomères I et II ne change pratiquement pas lorsque l'on passe d'un solvant non polaire à un autre solvant non polaire. Elle change par contre beaucoup lorsqu'on les examine dans des solvants polaires tels que CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 ou $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$. Dans ces derniers, la fréquence de la bande due aux isomères II diminue par suite de l'interaction dipolaire entre ces isomères et le solvant. En outre, son intensité augmente par rapport à celle de l'isomère I. *Dans un solvant polaire, il y a donc déplacement de l'équilibre conformationnel en faveur de l'isomère II.*

Le spectre présenté sur la fig. 5 montre que ce déplacement d'équilibre se produit aussi par abaissement de température. On en déduit que la forme II est la forme thermodynamiquement la plus stable.

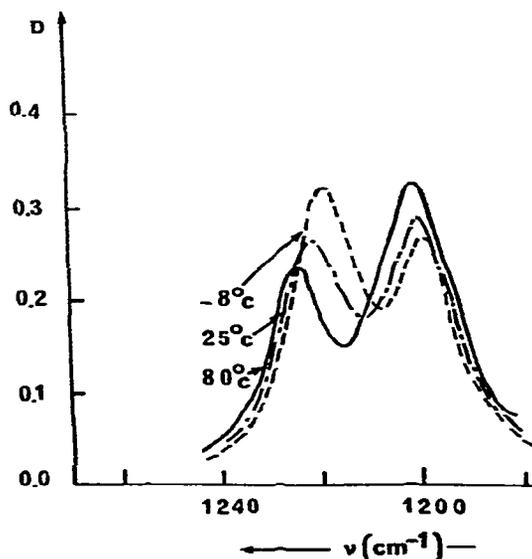


Fig. 5. Influence de la température sur les bandes d'absorption infrarouges $\nu(\text{S}=\text{O})$ du sulfite de méthyle hexadeutéérié en solution diluée dans le tétrachlorométhane.

DIFFERENCE D'ÉNERGIE ENTRE LES DEUX CONFORMATIONS

L'étude de l'effet de température sur le spectre d'une solution de sulfite de diméthyle vient de montrer qu'il est possible de déplacer l'équilibre conformationnel $I \rightleftharpoons II$.

Il est intéressant d'évaluer l'enthalpie de conversion entre ces deux formes.

Si x et c représentent respectivement les concentrations en fraction molaire et en mole par litre et si les indices I et II représentent les deux isomères considérés, l'équilibre mis en jeu peut être défini par la constante

$$K_x = \frac{x_{II}}{x_I} = \frac{c_{II}}{c_I} = K_c \equiv K$$

En étudiant la variation de K en fonction de la température (absolue T), on peut déduire la variation d'enthalpie

$$\Delta H = -R \frac{d(\text{Ln } K)}{d(1/T)}$$

R étant la constante du gaz parfait.

Les quantités c_I et c_{II} peuvent être déterminées à partir de l'intensité des bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des isomères correspondants

$$D_i = \varepsilon_i c_i l \quad i = I, II$$

D_i est la densité optique de la bande de l'isomère i , l est la longueur de cuve utilisée et ε_i le coefficient d'extinction molaire de l'isomère i .

Si l'on suppose ε_i identique pour les deux isomères, on peut déduire

$$\frac{D_{II}}{D_I} = \frac{c_{II}}{c_I}$$

d'où

$$\Delta H = -R \frac{d[\text{Ln}(D_{II}/D_I)]}{d(1/T)}$$

En pratique, on utilise une méthode graphique en portant $\text{Ln}(D_I/D_{II})$ en fonction de $1/T$; la pente de la droite obtenue représente $-\Delta H/R$, d'où l'on déduit la valeur de ΔH .

APPLICATION

Les données expérimentales obtenues pour les solutions (en cuve étanche) de sulfite de méthyle hexadéutérié dans le tétrachlorométhane de -8°C à 80°C sont réunies dans le tableau 3. Ce composé a été choisi de préférence pour les

TABLEAU 3

DENSITÉS OPTIQUES DES BANDES $\nu(\text{S}=\text{O})$ DES ISOMÈRES I ET II DE $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{S}=\text{O}$ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

T (K)	$10^5 \times 1/T$	D_{I}	D_{II}	$\text{Ln}(D_{\text{II}}/D_{\text{I}})$
353	283	0.65	0.47	-0.328
328	309	0.61	0.49	-0.223
298	335	0.58	0.53	-0.094
265	377	0.54	0.65	0.182

mesures quantitatives parce que son spectre n'est pas recouvert par l'absorption due à un mouvement du groupement CH_3 (voir plus haut). Le graphe $\text{Ln}(D/D)$ en fonction de $1/T$ est bien une droite. Nous en déduisons

$$\Delta H = -1.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur E. Frainnet pour de fructueuses discussions.

REFERENCES

- 1 P. Carre et D. Libermann, *Bull. Soc. Chim.*, (1933) 1050.
- 2 G. Berti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1213.
- 3 H. R. Hudson, R. G. Rees, G. Riga de Spinoza, *Spectrochim. Acta, Ser. A.*, 27 (1971) 926.
- 4 P. Klaboe, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 2817.
- 5 J. Szafrank, *Rocz. Chem.*, 44 (1970) 517.
- 6 J. C. Lavalley et O. Saur, Comm. personnelle.
- 7 R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta, Ser. A*, 28 (1972) 285.
- 8 J. P. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 660.