

ÉTUDE COMPARATIVE, PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, DES VIBRATIONS $\nu(\text{CH})$ DE QUELQUES ALCOOLS ET THIOLS NE COMPORTANT QU'UN SEUL VIBRATEUR CH

J. TRAVERT, O. SAUR, A. JANIN et J.-C. LAVALLEY

Laboratoire de Spectrochimie, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 12 novembre 1975)

ABSTRACT

Infrared spectra of some deuterated alcohols and thiols with only one α -CH or β -CH have been obtained in order to compare α and β heteroatom effects on $\nu(\text{CH})$. The spectra of $\text{RR}'\text{CHOH}$ alcohols show two bands ($\Delta\nu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$) due to the α -CH bond trans to an oxygen lone-pair and the α -CH bond trans to OH.

The α sulphur effect is found very weak or non-existent in thiols. The study of $\text{CD}_2\text{H}-\text{CD}_2\text{OH}$ and $\text{CD}_2\text{HCD}_2\text{SH}$ spectra shows the same β -gauche effect of both the heteroatoms while only the sulphur atom seems to have a β -trans effect.

RÉSUMÉ

L'interprétation des spectres infrarouge (région $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$) de quelques alcools et thiols deutériés ne renfermant qu'un seul vibrateur CH en α ou en β du groupement OH ou SH a permis de comparer les effets α et β de l'hétéroatome sur les vibrations $\nu(\text{CH})$. Le spectre des alcools $\text{RR}'\text{CHOH}$ (étude de l'effet α) présente deux bandes distantes d'environ 50 cm^{-1} selon que le vibrateur est en trans par rapport à l'un des doublets libres de l'oxygène ou en trans par rapport à la liaison OH. Dans le cas des thiols, l'effet α du soufre semble inexistant ou très faible. L'étude des spectres des composés $\text{CD}_2\text{HCD}_2\text{OH}$ et $\text{CD}_2\text{HCD}_2\text{SH}$ montre un effet β gauche semblable pour les deux hétéroatomes tandis que seul l'atome de soufre semble avoir un effet β trans marqué.

INTRODUCTION

Afin de préciser, par spectroscopie d'absorption infrarouge, la structure des espèces adsorbées données par les alcools et thiols sur oxyde métallique ou métal supporté, nous avons préparé quelques composés deutériés ne renfermant qu'un seul CH. Nous présentons ci-dessous l'étude des spectres infrarouge de ces composés à l'état gaz dans la région $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$. Des travaux récents [1] ont montré que l'étude de ce domaine spectral pouvait permettre la détermination de certains paramètres structuraux.

Aucune étude comparative des vibrations $\nu(\text{CH})$ des alcools et des thiols ne semble avoir été publiée à ce jour. Krueger et al. [2] ont toutefois étudié les spectres des composés $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CDSH}$ (région $2000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$). Leur interprétation des spectres permet de conclure à une grande analogie entre les vibrations $\nu(\text{CD})$ des deux composés: la bande $\nu(\text{CD})$ est dédoublée par suite de l'effet des doublets libres de l'atome d'oxygène ou de soufre ($\Delta\nu \approx 70\text{ cm}^{-1}$); seul diffère le rapport des intensités $\nu(\text{CD})$ "normale" / $\nu(\text{CD})$ "perturbée" ce qui serait dû à une délocalisation moins grande des doublets libres de l'atome de soufre. Il faut cependant remarquer que les spectres de ces composés dans la région d'absorption de la vibration $\nu(\text{CD})$ sont complexes et d'interprétation non immédiate. Aussi l'étude des composés monohydrogénés a été préférée à celle des monodeutériés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les alcools $\text{RR}'\text{CHOH}$ ($\text{R}=\text{D}$, $\text{R}'=\text{D}$, CD_3 , CCl_3 , $\text{HC}\equiv\text{C}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CD}_3$) ont été préparés par réduction du formiate de butyle, de l'acétone (D_6) ou des aldéhydes $\text{R}'\text{CHO}$ correspondants par LiAlD_4 ou LiAlH_4 .

L'alcool $\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{OH}$ est préparé à partir du bromure d'éthyle $\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{Br}$ [3] par action de l'acétate de potassium puis saponification. Les thiols CD_2HSH , CD_3CHDSH , $(\text{CD}_3)_2\text{CHSH}$, $\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{SH}$ ont été préparés par l'action de la thiourée sur le bromure d'alkyle deutérié correspondant. Le complexe formé est décomposé par hydrolyse à l'aide d'une solution alcaline et le thiol isolé par distillation [4]. La pureté isotopique des composés obtenus est vérifiée par RMN et supérieure à 96 %.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 225.

ÉTUDE DES VIBRATEURS CH EN α D'UN GROUPEMENT OH OU SH

Alcools $\text{RR}'\text{CHOH}$ (CD_2HOH , CD_3CHDOH , $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$, CCl_3CHDOH , $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHDOH}$)

Les spectres des composés à l'état gazeux sont représentés Fig. 1.

Les spectre de HCD_2OH (Fig. 1(a)) est identique à ceux déjà publiés et les deux bandes situées à 2979 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison CH respectivement trans à la liaison OH et trans à un doublet libre de l'atome d'oxygène [5, 6]. Par un calcul ab initio, Taillandier et David [7] ont confirmé la non équivalence des liaisons CH de CH_3OH .

Bien que moins bien résolus les spectres des autres alcools étudiés (Fig. 1) présentent essentiellement deux bandes. Leur attribution (voir Tableau 1) est basée sur les résultats obtenus pour le méthanol: les liaisons CH en position trans par rapport aux doublets libres de l'oxygène ont une constante de force plus faible [7]. Elle tient compte également des renseignements structuraux obtenus en général par spectroscopie de microonde sur les alcools

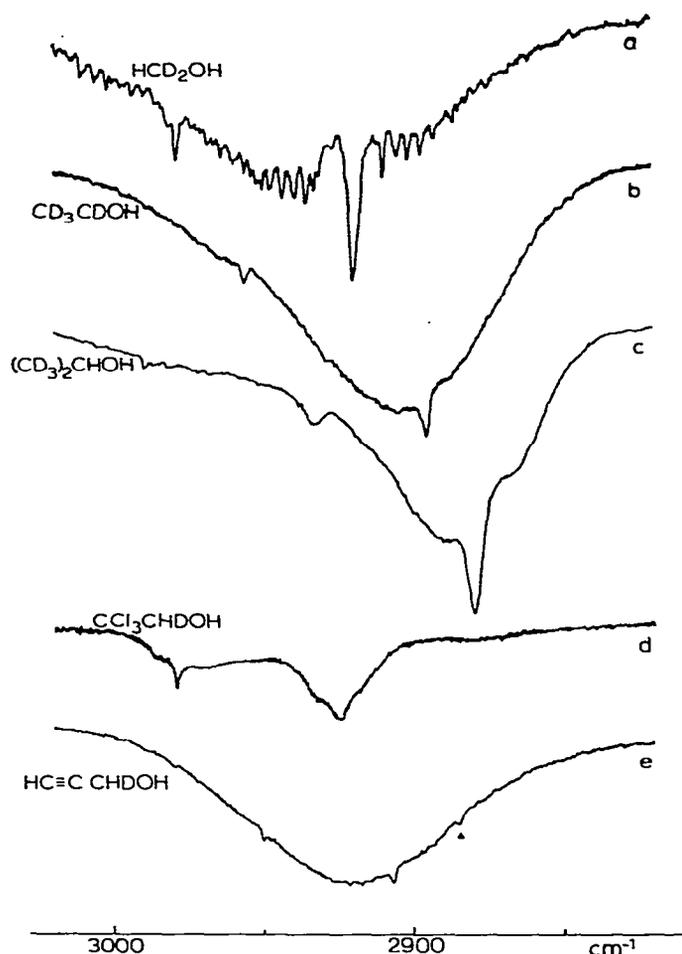


Fig. 1. Spectres d'absorption infrarouge d'alcools $RR'CHOH$ à l'état gaz (région $3000-2800\text{ cm}^{-1}$). (a) HCD_2OH ; (b) CD_3CHDOH ; (c) $(CD_3)_2CHOH$; (d) CCl_3CHDOH ; (e) $HC\equiv C-CHDOH$; (▲) peut être due à l'impureté isotopique $HC\equiv CCH_2OH$.

non deutériés correspondants: à l'état monomère, l'éthanol et l'isopropanol existent sous les deux formes isomères gauche et trans [8, 9]. Par contre, l'alcool propargylique existe principalement sous la forme gauche [10], de même que le trichloro-2,2,2-éthanol, la forme gauche pouvant être, dans ce cas, stabilisée par une interaction groupement CCl_3 -groupement OH [11].

Dans le cas de l'éthanol CD_3CHDOH , trois types de vibrateurs sont attendus (2 pour l'isomère gauche, 1 pour l'isomère trans). Outre la bande intense située à 2896 cm^{-1} déjà notée par Perchard et Josien [12], le spectre du composé gazeux présente une bande à 2957 cm^{-1} que nous attribuons également, en accord avec McKean [13], à une fondamentale $\nu(CH)$. Au troisième type de vibrateur, on peut associer soit l'une des très faibles bandes situées vers 2930 ou 2906 cm^{-1} soit une bande superposée à celle située à 2896 cm^{-1} .

TABLEAU 1

Nombres d'ondes et attribution des bandes d'absorption infrarouge (région 3000—2800 cm^{-1}) des alcools $\text{RR}'\text{CHOH}$ étudiés

Vibrateur CH	Trans à OH		Trans à la direction d'un doublet libre	
	Gaz	Sol. CCl_4	Gaz	Sol. CCl_4
R=R'=D CD_2HOH	2978,7 [5,6]	~2965 ép. ^a	2919,3 [5,6]	2920
R=D, R'=CD ₃ CD_3CDHOH gauche CD_3CDHOH trans	2957	~2940 ép.	2896	2898
R=R'=CD ₃ $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ gauche $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ trans	2933	~2925 ép.		
R=D, R'=CCl ₃ CCl_3CHDOH gauche	2980	2964	2925	2921
R=D, R'=HC≡C $\text{HC}\equiv\text{CCHDOH}$ gauche	~2950	~2936 ép.	~2906	2900

^aép: épaulement.

La comparaison des spectres des alcools étudiés suggère les remarques suivantes.

(1) Pour tous les composés, la bande de plus faible nombre d'ondes attribuée au vibrateur CH en position trans par rapport à l'un des doublets libres de l'oxygène est la plus intense. L'exaltation de l'intensité de cette bande doit être due à l'effet des doublets libres de l'oxygène comme l'a suggéré Taillandier [14]. Bien qu'ils existent sous deux formes isomères, cette explication reste certainement valable pour CD_3CHDOH et $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$, la différence d'énergie entre les isomères étant très faible [15].

(2) Les écarts entre les deux bandes sont presque identiques pour tous les alcools (environ 50 cm^{-1}). Cependant certains spectres sont mieux résolus que d'autres. Ainsi le spectre de CCl_3CHDOH est mieux résolu que celui de $\text{HC}\equiv\text{CCHDOH}$ (Fig. 1). Nous associons ce résultat à la valeur de la barrière de rotation interne du groupement OH: elle croît de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ ($V_{\text{cis}} = 84 \text{ cm}^{-1}$ [10]) à $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ($V \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ [15]) et à $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (valeur V certainement plus élevée à cause de l'interaction intramoléculaire).

(3) L'effet de la substitution de D par CD_3 en α du vibrateur CH est comparable à celui observé lors de l'étude des halogénures d'alkyle, des iodures en particulier [16].

A la différence de nombre d'ondes $\nu(\text{CH})$ observée pour chaque alcool ($\Delta\nu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$) correspond une différence de longueur de liaison Δr° d'environ 0,005 Å et une différence d'énergie de dissociation ΔD_{298}° d'environ 4,8 kcal mol^{-1} (valeurs déterminées d'après les résultats de McKean et al. [1]).

Thiols $RR'CHSH$

HCD_2SH . Le spectre de HCD_2SH à l'état gaz est représenté Fig. 2. Il présente une bande de type A/C centrée à $2982,5 \text{ cm}^{-1}$. Un tel type de bande, déjà observé lors de l'étude d'autres composés de type HCD_2X [17], est dû au fait que la molécule CH_3SH est un rotateur quasiment symétrique [18]. Bien que l'origine d'une seconde bande de nombre d'ondes très voisin ($\nu = 2985,5 \text{ cm}^{-1}$) soit pour l'instant indéterminée, on peut conclure à la quasi équivalence des vibreurs $\nu(CH)$ du méthanethiol. Il n'y a donc pas d'effet notable des doublets du soufre sur le nombre d'ondes d'un ou de deux vibreurs CH particuliers. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude du spectre de CH_3SH : la vibration antisymétrique $\nu_a(CH_3)$ apparaît dégénérée [19].

CD_3CHDSH . Comme l'éthanol, l'éthanethiol existe sous deux formes isomères trans et gauche [8]. Le spectre de CD_3CDHSH (Fig. 2) présente au moins deux bandes mais de nombre d'ondes très voisin* ($\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$, large; $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$) ce qui confirme le résultat obtenu lors de l'étude de HCD_2SH .

$(CD_3)_2CHSH$. Le spectre de ce composé (Fig. 2) présente deux bandes de type C bien résolues à $2922,5$ et 2932 cm^{-1} . L'écart entre leur nombre d'ondes ($\Delta\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celui observé dans le cas de l'isopropanol ($\Delta\nu = 55 \text{ cm}^{-1}$) ce qui est en accord avec le résultat obtenu pour les deux thiols précédents. Ces deux bandes sont certainement dues aux deux isomères présents [15] et l'écart observé peut être expliqué par la différence de structure de ces deux isomères [20].

ÉTUDE DES VIBRATEURS CH EN β D'UN GROUPEMENT OH OU SH: COMPOSÉS CD_2HCD_2OH , CD_2HCD_2SH

Les spectres de ces deux composés à l'état gaz sont représentés Fig. 3. Ils sont semblables et rappellent ceux des halogénures CD_2HCD_2X [21, 16] qui présentent une bande de type A attribuée à $\nu(CH)$ dans le plan et une bande de type C attribuée à $\nu(CH)$ hors du plan. Par analogie, nous affectons la bande de type A (2949 cm^{-1} pour CD_2HCD_2OH ; 2938 cm^{-1} pour CD_2HCD_2SH) à la vibration $\nu(CH)$ dans le plan CCO ou CCS, la variation du moment dipolaire s'effectuant dans le plan qui contient les axes principaux d'inertie a et b [12, 22] (ce raisonnement n'est rigoureux que pour l'isomère trans). La bande de type C située à 2964 cm^{-1} dans les deux spectres est affectée à $\nu(CH)$ hors de ce plan. Remarquons que la présence d'autres branches Q dans les spectres (CD_2HCD_2OH : 2958 cm^{-1} ; CD_2HCD_2SH : $2955, 2950 \text{ cm}^{-1}$) peut être liée à la présence des 2 isomères trans et gauche.

*La bande de faible intensité située à 2988 cm^{-1} est due à la présence de traces de CH_3CH_2SH dans le composé.

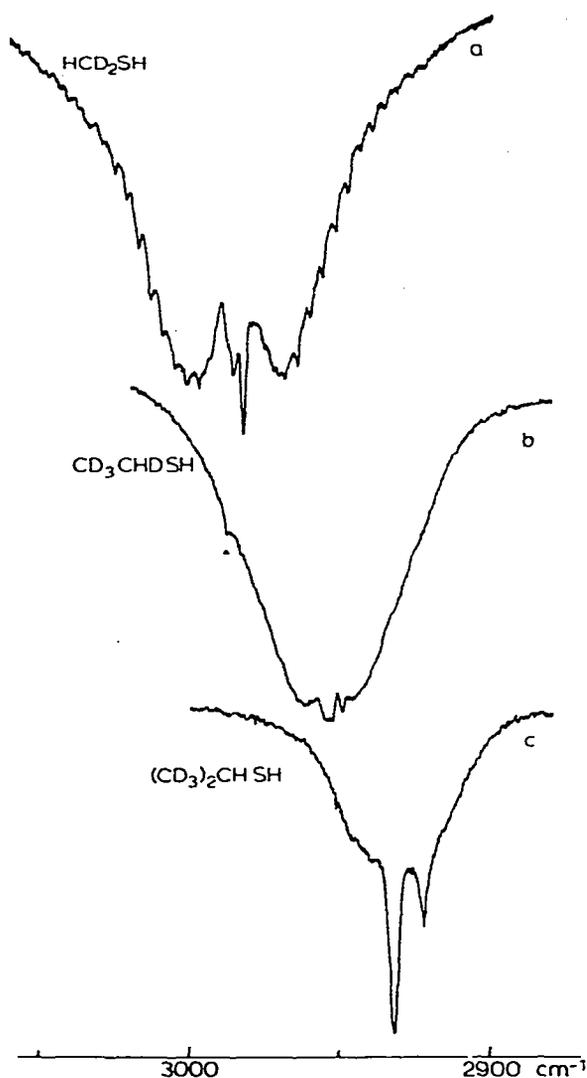


Fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge de thiols $RR'CHSH$ à l'état gaz (région $3000-2800\text{ cm}^{-1}$). (a) HCD_2SH ; (b) CD_3CHDSH ; (c) $(CD_3)_2CHSH$; (▲) bande due à la présence de traces de CH_3CH_2SH .

Si on prend pour référence $\nu(CH) = 2950\text{ cm}^{-1}$ de l'éthane on remarque que seul l'atome de soufre a un effet β trans ($\sim 12\text{ cm}^{-1}$) alors que l'effet β gauche semble indépendant de la nature de l'hétéroatome [16].

Des nombres d'ondes des vibrations $\nu(CH)$ observées, on déduit que la longueur de la liaison CH dans le plan CCO ou CCS est plus grande que celle des liaisons CH hors de ce plan ce que confirme l'analyse du spectre de microonde de l'éthanethiol (isomère trans) [22].

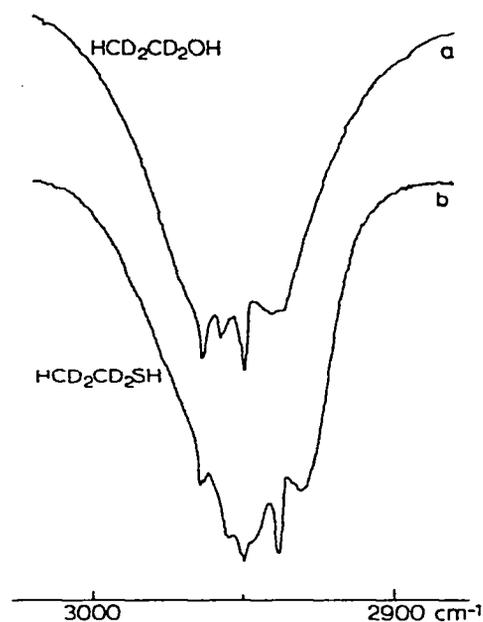


Fig. 3. Spectres d'absorption infrarouge (région 3000—2800 cm^{-1}) de (a) $\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{OH}$ gazeux; (b) $\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{SH}$ gazeux.

CONCLUSION

L'étude comparative des vibrations $\nu(\text{CH})$ de quelques alcools et thiols deutériés ne comportant qu'un seul groupement CH permet de différencier nettement les effets de l'hétéroatome sur ces vibrations:

- (1) l'effet α est observé de façon certaine dans le cas de l'oxygène seul, ce qui s'oppose aux conclusions de Krueger et al. [2];
- (2) l'effet β trans (la vibration $\nu(\text{CH})$ de l'éthane étant prise comme référence) est observé uniquement dans le cas du soufre.

L'origine de l'effet β trans n'est pas encore très bien connue [23]. Par contre l'effet α de l'atome d'oxygène dans les alcools peut être expliqué par un transfert de charge d'une des paires libres de l'atome d'oxygène à l'orbital antiliante associée au vibreur CH de même direction [2, 14]; le résultat différent obtenu pour les thiols peut s'expliquer par des considérations liées à l'atome de soufre:

- (1) la longueur de la liaison CS (1,82 Å dans l'éthanethiol [22]) est plus grande que celle de la liaison CO (1,42 Å dans l'éthanol [24]);
- (2) l'angle CSH ($96^\circ 13'$ dans l'éthanethiol [22]) est plus faible que l'angle COH ($108^\circ 32'$ dans l'éthanol [24]);
- (3) le caractère directionnel des paires libres de l'atome de soufre est moins marqué que dans le cas de l'atome d'oxygène.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur Romanet pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. C. McKean, J. L. Duncan et L. Batt, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 1037.
- 2 P. J. Krueger, J. Jan et H. Wieser, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 375.
- 3 J. C. Lavalley, A. Janin et R. Romanet, *Proceedings of the Second International Conference on Methods of preparing and storing labelled Compounds, Bruxelles, Dec. 1966, EUR. 3776, p.631.*
- 4 A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co, London, 3rd edn., 1956, p.496.*
- 5 D. C. McKean, *Chem. Commun.*, (1971) 1373; P. D. Mallinson et D. C. McKean, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1974) 1133.
- 6 A. Serralach, R. Meyer et Hs. H. Gunthard, *J. Mol. Spectrosc.*, 52 (1974) 94.
- 7 E. Taillandier et D. J. David, *Chem. Phys.*, 4 (1974) 157.
- 8 J. R. Durig, W. E. Bucy, C. J. Wurrey et L. A. Carreira, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 988.
- 9 S. Kondo et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, 34 (1970) 97.
- 10 E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, 26 (1968) 335.
- 11 P. J. Krueger et H. D. Mettee, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 340; J. Travert et J. C. Lavalley, *C.R. Acad. Sci., Ser. B*, 277 (1973) 719.
- 12 J. P. Perchard et M. L. Josien, *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, 65 (1968) 1834.
- 13 D. C. McKean, communication personnelle.
- 14 E. Taillandier, Thèse, Paris, 1970.
- 15 F. Inagaki, I. Harada et T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.*, 46 (1973) 381.
- 16 D. C. McKean, O. Saur, J. Travert et J. C. Lavalley, *Spectrochim. Acta, Part A*, 31 (1975) 1713.
- 17 J. L. Duncan et P. D. Mallinson, *J. Mol. Spectrosc.*, 39 (1971) 471; J. L. Duncan, D. C. McKean, P. D. Mallinson et R. D. McCulloch, *J. Mol. Spectrosc.*, 46 (1973) 232.
- 18 I. W. May et E. L. Pace, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 1605.
- 19 G. Varnell, *Diss. Abstr.*, B, 29 (1969) 3871.
- 20 J. H. Griffiths et J. E. Boggs, *J. Mol. Spectrosc.*, 56 (1975) 257.
- 21 O. Saur, J. C. Lavalley et R. Romanet, *C.R. Acad. Sci., Ser. B*, 269 (1969) 816.
- 22 M. Hayashi, H. Imaishi et K. Kuwada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (1974) 2382.
- 23 D. C. McKean, S. Biedermann et H. Burger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1974) 845.
- 24 Y. Sasada, M. Takano et T. Satoh, *J. Mol. Spectrosc.*, 38 (1971) 33.