

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE DERIVES SULFURES—III

DITHIOLE-1,2 THIONE-3 ET MERCAPTO-3 DITHIOLYLIUM-1,2

D. GONBEAU, C. GUIMON et G. PFISTER-GUILLOUZO*

Laboratoire de Chimie Structurale, IURS, 64016 Pau, France

(Received in France 2 March 1973; Received in the UK for publication 14 May 1973)

Résumé—Des calculs CNDO/2 compte tenu d'une modification de paramétrisation dans l'introduction des orbitales d ont été effectués sur la dithiole-1,2 thione-3 et le mercapto-3 dithiolylium-1,2. La structure électronique de ces composés est discutée et comparée avec de nombreuses données expérimentales. L'évolution du spectre électronique de la dithiole-1,2 thione-3 lors d'une protonation fait également l'objet d'une interprétation théorique.

Abstract—CNDO/2 calculations with modified parametrization for d orbitals have been performed on 1,2-dithiol-3-thione and the 3-mercapto 1,2-dithiolium cation. The electronic structures are discussed and compared with some experimental data. The modification of electronic spectra of 1,2-dithiol-3-thione by protonation is interpreted theoretically.

Poursuivant les travaux entrepris sur la structure électronique de dérivés sulfurés, nous avons choisi d'examiner la dithiole-1,2 thione-3 (Fig 1), composé pour lequel nous disposons de nombreuses données expérimentales.^{1,2}

Dans le cadre des approximations de la méthode CNDO/2, nous avons examiné d'une part les caractéristiques de l'état fondamental de cette molécule et complété l'analyse que nous avions déjà proposée du spectre électronique.

La basicité de la dithiole-1,2 thione-3 est un fait expérimental bien connu, nous nous sommes intéressés parallèlement tant sur un plan expérimental que théorique au cation mercapto-3 dithiolylium-1,2 (Fig 1).

Conditions de calcul

Dans le cadre des approximations générales de la méthode CNDO, nous avons utilisé les deux modes de paramétrisation déjà proposés: (a) d'une part pour l'étude de l'état fondamental une formulation dérivée de celle mise au point par Pople,³ (b) D'autre part pour l'examen des spectres électroniques une paramétrisation mieux adaptée à ce type de problème dérivée de celle de Jaffe.^{4,5} D'une manière générale nous avons mené les calculs soit en nous limitant pour l'atome de soufre aux orbitales s et p, soit en étendant la base aux orbitales d celles-ci étant introduites avec une paramétrisation modifiée par rapport à celle proposée par Santry et Segal.⁶

Les paramètres sont ceux précédemment utilisés.^{3,5}

Seule la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 a fait l'objet de mesures cristallographiques par rayons

X.^{7,8} Nous avons donc adopté pour le squelette dithiolique de la dithiole-1,2 thione-3 et de sa forme protonée une géométrie approchée; les différentes longueurs de liaison sont estimées à l'aide des formules classiques⁴ à partir d'indices p_{r-s} obtenus par des calculs effectués à l'aide d'une technique de type Hückel itératif⁹ (Fig 2).

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ETAT FONDAMENTAL DES COMPOSES ETUDIES

Dithiole-1,2 thione-3. Nous analysons parallèlement les résultats obtenus dans les approximations sp et spd*. L'hétérocycle étudié présente un groupement thiocarbonyle exocyclique et un groupement disulfure dans le cycle entre lesquels il semble qu'il y ait peu d'interaction puisque les dernières orbitales moléculaires sont respectivement caractéristiques de l'un ou de l'autre de ces groupements.

Les deux derniers niveaux occupés π et σ sont localisés sur le groupement thiocarbonyle avec une séparation de 0.82 eV. Il est bien connu que les cal-

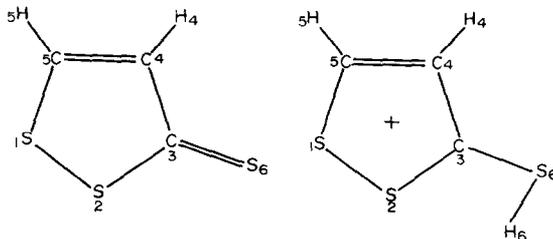


Fig 1.

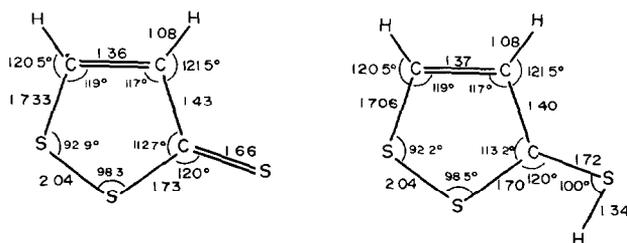


Fig 2.

culs CNDO/2 exagèrent le mélange $\sigma\pi$ mais l'on peut s'attendre à ce que le premier ou le second potentiel d'ionisation corresponde à l'ionisation des paires libres du soufre thiocarbonyle.

Les deux orbitales moléculaires suivantes sont localisées sur les paires π du groupement disulfure.

En général dans les orbitales moléculaires les

coefficients associés aux orbitales d des atomes de soufre sont négligeables, ainsi lors de leur introduction, le potentiel d'ionisation calculé n'est abaissé que de 0.09 eV.

Les populations des orbitales calculées sont rassemblées dans le Tableau 1. A titre de comparaison nous avons reporté à côté des résultats obtenus

Tableau 1 Dithiole-1,2 thione 3. Populations des orbitales atomiques

Approximation sp								
	s	$p_x + p_y$	σ	π	Total			
S ₁	1.796	2.300	4.096	1.899	5.995			
S ₂	1.799	2.309	4.108	1.878	5.986			
S ₆	1.870	2.876	4.746	1.540	6.286			
C ₃	1.136	1.950	3.086	0.729	3.815			
C ₄	1.008	1.982	2.990	1.071	4.061			
C ₅	1.093	1.942	3.035	0.882	3.917			
H ₄	0.957				0.957			
H ₅	0.979				0.979			
$\mu_q = 3.437D$		$\mu_T = 5.854D$		$\mu_{exp} = 4.16D$				
Approximation spd*								
	s	$p_x + p_y$	d_z	σ	p_z	d_x	π	Total
S ₁	1.790	2.160	0.125	4.075	1.862	0.071	1.933	6.008
S ₂	1.790	2.169	0.138	4.097	1.835	0.066	1.901	5.998
S ₆	1.876	2.835	0.077	4.788	1.396	0.043	1.439	6.227
C ₃	1.116	1.967		3.083	0.789		0.789	3.872
C ₄	1.006	1.975		2.981	1.028		1.028	4.009
C ₅	1.088	1.952		3.040	0.909		0.909	3.949
H ₄	0.966							0.966
H ₅	0.971							0.971
$\mu_q = 2.800D$		$\mu_T = 3.504D$		$\mu_{exp} = 4.16D$				
Approximation spd								
	s	$p_x + p_y$	d_z	σ	p_z	d_x	π	Total
S ₁	1.783	1.993	0.273	4.049	1.810	0.176	1.986	6.035
S ₂	1.780	2.004	0.301	4.085	1.770	0.168	1.938	6.023
S ₆	1.881	2.806	0.177	4.864	1.162	0.112	1.274	6.138
C ₃	1.089	1.969		3.058	0.880		0.880	3.938
C ₄	1.002	1.969		2.971	0.965		0.965	3.936
C ₅	1.078	1.956		3.034	0.845		0.957	3.991
H ₄	0.977							0.977
H ₅	0.959							0.959
$\mu_q = 1.972D$		$\mu_T = 2.297D$		$\mu_{exp} = 4.16D$				

dans les approximations sp et spd* ceux donnés par un calcul effectué dans l'approximation spd. On remarque que lorsqu'on introduit les orbitales d les atomes de soufre endocycliques ont tendance à perdre leur caractère positif.

De plus comme nous l'avions déjà constaté lors d'une étude sur la propane thione³ nous obtenons une polarité C⁺—S⁻ plus ou moins accentuée selon le mode de calcul avec toutefois une séparation de charge qui semble excessivement faible dans le cas de l'approximation spd. Ceci est d'ailleurs reflété par les valeurs du moment dipolaire qui est beaucoup trop faible dans le cas de l'approximation spd. De plus on note dans ce cas une inversion de charge entre les carbones C₄ et C₅. Or, il est bien connu que pour cet hétérocycle la position 5 est un site d'attaque nucléophile. Malgré les limites d'une interprétation directe de la réactivité d'après les indices statistiques les structures électroniques d'ailleurs voisines décrites par les approximations sp et spd* semblent traduire de façon plus satisfaisante l'activation des méthyles en position 5.²

Pour une série de dithioles thiones substituées nous disposons également des valeurs expérimentales des énergies de liaison des électrons de coeur S_{2p} déterminées par spectroscopie photoélectronique par rayons X (ESCA).¹⁰

On a pu montrer qu'en première approximation l'énergie d'état de liaison d'un électron de coeur pour un atome donné dans une molécule pouvait être reliée à la distribution de charge de cette molécule par une relation de la forme.¹¹

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}}$$

où E_i⁰ est un niveau de référence; kq_i représente le potentiel au niveau de l'atome considéré créé par la distribution locale des électrons de valence; $\sum_{j \neq i} q_j/r_{ij}$ (potentiel intramoléculaire de type Madelung) représente le potentiel au niveau de l'atome

considéré créé par les centres chargés des autres noyaux de la molécule.

Il nous a semblé intéressant de vérifier si à partir des diagrammes de charges obtenus, cette relation permettait de traduire correctement les données expérimentales. Les résultats ont été rassemblés dans le Tableau 2.

On remarque que l'écart observé expérimentalement entre les énergies d'état de liaison S_{2p} du soufre thiocarbonyle et des deux atomes de soufre du groupement disulfure atteint 2.2 eV valeur très proche de la valeur ΔE_i = 2.14 eV calculée dans l'approximation spd* ou même spΔE_i = 2.84 eV. Par contre le diagramme de charge obtenu dans l'approximation spd conduit à un écart beaucoup trop faible ΔE_i = 0.98 eV.

Nous avons utilisé pour la constante k qui correspond à l'interaction électrostatique entre un électron de coeur et un électron de valence dans l'atome libre une valeur de 14 eV par unité de charge. Cette valeur a été obtenue à partir de calculs atomiques *ab initio*¹² et est très proche de la valeur proposée récemment par Schwartz; 13.8.¹³

Comme nous l'avions déjà constaté lors de l'étude de petites molécules sulfurées il semble qu'une meilleure description de la structure électronique de la dithiole-1,2 thione-3 soit obtenue en utilisant l'approximation spd*.

Il faut remarquer d'ailleurs que les résultats obtenus montrent que les orbitales d n'ont qu'une très faible participation et jouent plus ici un rôle de fonctions de polarisation; ce résultat paraît en accord avec de récents calculs *ab initio* sur des hétérocycles sulfurés du même type.¹⁴

Mercapto-3 dithiolylium-1,2. Compte tenu des résultats obtenus pour la dithiole-1,2 thione-3 les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation spd*.

Nous avons été amenés à déterminer la disposition spatiale privilégiée pour le groupement C—S—H, ceci en envisageant d'une part la possibilité de deux conformations planes (Fig 3). I: H₆ pointant

Tableau 2 Energies d'état de liaison S_{2p} dithiole-1,2 thione-3

Etude	Calculs théoriques				Expérimental ¹⁰	
	atome	q _i	$\sum \frac{q_j}{r_{ij}}$	E _i - E ₀	atome	S _{2p} ^{3/2}
Approximation sp	S ₁	0.005	0.763	0.833	S ₁	164.4
	S ₂	0.014	0.523	0.719	S ₂	164.4
	S ₆	-0.286	1.940	-2.064	S ₆	162.2
Approximation spd*	S ₁	-0.008	0.607	0.495	S ₁	164.4
	S ₂	0.002	0.357	0.385	S ₂	164.4
	S ₆	-0.227	1.480	-1.698	S ₆	162.2
Approximation spd	S ₁	-0.035	0.446	-0.047	S ₁	164.4
	S ₂	-0.022	0.216	-0.099	S ₂	164.4
	S ₆	-0.139	0.901	-1.053	S ₆	162.2

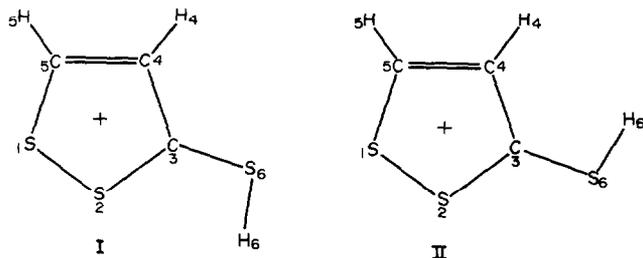


Fig 3.

vers S_2 , II: H_6 pointant vers C_3 , et d'autre part pour chacune de ces deux conformations une variation de l'angle $C\hat{S}H$ par pas de 5° entre 95° et 110° .

Comme le mettent en évidence les résultats consignés dans le Tableau 3, nous obtenons une énergie minimum pour une conformation avec H_6 dirigé vers le soufre S_2 du groupement disulfure et un angle $C\hat{S}H$ de 100° .

Un découpage mono et bicentrique de l'énergie totale nous a permis de préciser l'origine de cette stabilisation énergétique.

$$E_{\text{totale}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \text{ soit encore: } E_{\text{totale}} = E_b + E_{nb}$$

avec: $E_b = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$ (A et B effectivement

liés), $E_{nb} = \sum_{A < B} E_{AB}$ (A et B non chimiquement liés),

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\nu} P_{\nu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2), \quad E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - (P_{AA} Z_B + P_{BB} Z_A - P_{AA} P_{BB}) \gamma_{AB}$$

Les variations des quantités E_{totale} , E_b et E_{nb} ont été reproduites dans la Fig 4 et le Tableau 4; elles montrent nettement que c'est au terme ΔE_b (variations des énergies associées aux atomes et liaisons effectives) que l'énergie totale doit ses variations.

Un examen un peu plus précis nous a permis de constater que le terme $\Delta E(C-S-H)$ permet prati-

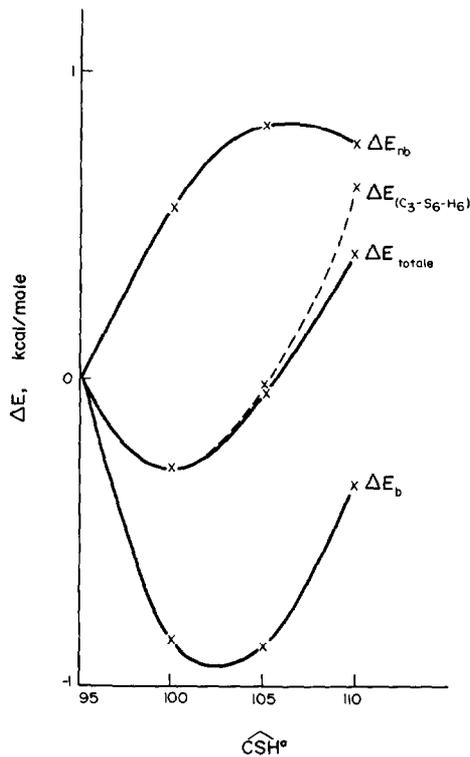


Fig 4.

Tableau 3 Variations de l'énergie totale en fonction de l'angle ($C\hat{S}H$)

Angle ($C\hat{S}H$)	Energie totale (en U. A.)	
I 95°	-55.715	767
I 100°	-55.716	503
I 105°	-55.715	978
I 110°	-55.714	164
II 100°	-55.714	513

quement à lui seul d'interpréter les variations de l'énergie totale (Fig 4). On peut noter que l'angle $C\hat{S}H$ conduisant à l'énergie minimum se situe au voisinage de 100° valeur qui correspond bien à celles déterminées expérimentalement pour les mercaptans.¹³ Nous avons également cherché à interpréter l'origine de la conformation privilégiée I par rapport à II, H_6 pointant vers S_2 et non vers C_3 .

Tableau 4. Partition de l'énergie totale (en kcal/mole)

$C\hat{S}H$	ΔE_{totale}	ΔE_b	ΔE_{nb}	$\Delta E(C_3)$	$\Delta E(S_6)$	$\Delta E(H_6)$	$\Delta E(C_3-S_6)$	$\Delta E(S_6-H_6)$	$\Delta E(C_3-H_6)$	$\Delta E(C_3-S_6-H_6)$
95°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100°	-0.60	-1.72	+1.12	-0.31	+1.07	+0.70	-2.38	-1.82	+2.14	-0.60
105°	-0.10	-1.77	+1.67	-0.18	+1.88	+1.58	-4.14	-2.82	+3.61	-0.07
110°	+0.82	-0.71	+1.53	+0.08	+2.51	+2.61	-5.41	-3.14	+4.62	+1.27

Pour un angle C \bar{S} H de 100° la conformation I se trouve favorisée par rapport à la conformation II par suite d'interactions liantes nettement plus importantes entre les atomes non liés S₂ et S₆ d'une part et C₃ et H₆ d'autre part.

Si l'on examine dans le Tableau 5 la distribution électronique obtenue pour cette conformation privilégiée on note par rapport à la dithiole-1,2 thione-3: (a) le caractère nettement positif des trois atomes de soufre, la population des orbitales d demeurant toutefois faible; (b) de légères modifications en ce qui concerne les charges des atomes de carbone; la charge nette positive observée en position 5 traduit bien la réactivité nucléophile de ce sommet.¹⁶

Spectres électroniques de la dithiole-1,2 thione-3 et du mercapto-3 dithiolylium-1,2

Nous avons reporté dans le Tableau 6 les valeurs expérimentales des absorptions observées dans différents solvants pour la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

L'évolution de ce spectre en milieu acide sulfurique est représentée sur la Fig 5, les différentes positions des bandes d'absorption sont reportées le Tableau 7.

On remarque que pour des solutions en acide fai-

blement concentrées (jusqu'à 11N) nous retrouvons les cinq bandes intenses du spectre de la dithiole-1,2 thione-3 observées dans le n-heptane, mais déplacées par des effets de solvatochromie importants. Pour une solution en acide de normalité voisine de 12N nous notons l'apparition d'une bande vers 340 nm. Lorsqu'on augmente progressivement la concentration en acide des solutions entre 12N et 16N nous remarquons simultanément une diminution d'intensité des deux premières bandes de la dithiole-1,2 thione-3 (411 nm à 333 nm dans le n-heptane) et un renforcement de la bande observée aux environs de 340 nm.

Enfin pour une solution en acide sulfurique fortement concentrée (20N) les bandes de la dithiole-1,2 thione-3 ont disparu et l'on observe un spectre présentant quatre bandes: (a) un massif intense avec un maximum à 340 nm, (b) une bande vers 279 nm, (c) une bande de faible intensité vers 231 nm, (d) une quatrième bande aux environs de 210 nm.

Parallèlement à cette analyse de l'évolution du spectre de la dithiole-1,2 thione-3 dans l'acide sulfurique nous avons repris l'étude expérimentale du spectre électronique de l'iode de méthylthio-3 dithiolylium-1,2. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 8.

Tableau 5. Mercapto-3 dithiolylium-1,2—Populations des orbitales atomiques

	s	p _x - p _y	d _z	σ	p _z	d _x	π	Total
S ₁	1.787	2.125	0.124	4.036	1.699	0.070	1.769	5.805
S ₂	1.781	2.144	0.143	4.068	1.692	0.074	1.766	5.834
S ₆	1.800	2.067	0.110	3.977	1.854	0.024	1.878	5.855
C ₃	1.116	2.005		3.121	0.751		0.751	3.872
C ₄	0.995	1.964		2.959	1.036		1.036	3.995
C ₅	1.098	1.996		3.094	0.800		0.800	3.894
H ₄	0.917							0.917
H ₅	0.906							0.906
H ₆	0.922							0.922

Tableau 6 Spectre expérimental de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3

n-heptane		Acétonitrile		Méthanol		Eau	
λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}
514	107						
492	110	470	~200	470	e		
		d		d			
411	6400	406	11300	404	11600	396	13300
333	5350	317	5700	318	5700	307	3600
265	E	268	6700	266	7000	272	7350
252	7700	247	6700	246	6800	d240	
231	5500	229	9600	229	9700	225	9700

d: dissymétrie.

e: épaulement.

Tableau 7. Spectre électronique de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 en milieu sulfurique

		1N		H ₂ SO ₄		11N		H ₂ SO ₄		12N		H ₂ SO ₄		13N		H ₂ SO ₄		14N		H ₂ SO ₄		15N		H ₂ SO ₄		16N		H ₂ SO ₄		20N	
λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}		
394	12800	394	11000	392-5	9900	392	9000	393	7100	391E	3800	395e	2050	340	18700	395e	3800	391E	3800	395e	2050	340	18700	395e	3800	391E	3800	395e	2050	340	18700
305	3100	305	2500	344e	2300	340E	3400	342	5150	340	9850	341	14400	340	18700	340	9850	340	9850	341	14400	340	18700	341	14400	340	9850	341	14400	340	18700
272	7200	273	6250	302	2350	d302	5900	274	5800	275	5800	277	6400	279	6900	275	5800	277	5350	278	6400	279	6900	277	5350	277	5350	278	6400	279	6900
d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240		d240	
224	9000	224	7300	224	6500	223	6400	225	4950	225	4950	227e	3000	231e	1400	225	4950	227e	3050	228e	3000	231e	1400	227e	3050	227e	3050	228e	3000	231e	1400
								212e		211	4000	208	6000	209	5750	211	4000	208	6000	209	5750	211	4000	208	6000	209	5750	211	4000	208	6000

E, e: épaulements.

d: dissymétrie

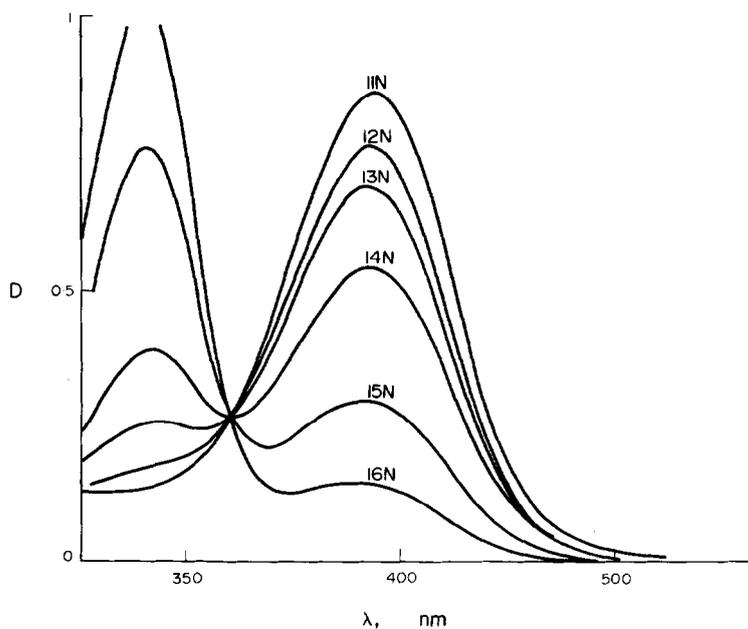


Fig 5.

Tableau 8. Spectre expérimental de l'iodure de méthylthio-3 dithiolylium-1,2

Methanol		Eau	
λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}	λ_{nm}	ϵ_{app}^{max}
360	12500	351	15100
310	e	295	2300
269	2500	257	2900
220	16500	217	15700

La similarité très nette entre le spectre obtenu précédemment en solution acide très concentrée et le spectre de ce cation S méthylé confirme bien l'existence d'une forme protonée sur le soufre du thiocarbonyle de la dithiole-1,2 thione-3 en milieu acide fort.

Nous avons entrepris d'analyser théoriquement l'évolution ainsi observée expérimentalement. Les calculs ont été effectués pour les deux formes dans le cadre de la méthode CNDO avec les paramétrisations présentées dans un mémoire précédent.⁵ Les énergies de transition ont été calculées avec interaction des trente configurations monoexcitées de plus basse énergie.

Dithiole-1,2 thione-3. Dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3 nous avons déjà procédé à une analyse théorique du spectre de ce composé en ne considérant que les orbitales s et p de l'atome de soufre.⁴

Les résultats obtenus en prenant en considération les orbitales d sont tout à fait similaires à

ceux antérieurement discutés, nous en faisons toutefois un bref commentaire afin de pouvoir établir des comparaisons précises avec la forme protonée.

Théoriquement on prévoit six bandes entre 1.8 eV et 5.7 eV en accord avec les observations expérimentales (Tableau 9).

Le premier massif peu intense est attribué à une transition $\pi^* \leftarrow n$ et à la première bande intense observée vers 3.02 eV correspond une transition $\pi^* \leftarrow \pi$ faisant intervenir dans l'orbitale occupée de façon prépondérante l'atome exocyclique (voir Schéma 1). À la bande expérimentale observée vers 3.72 eV est associée une transition $\sigma^* \leftarrow n$ qui met en jeu de façon presque exclusive les paires de l'atome de soufre du groupement thiocarbonyle dans l'orbitale occupée (voir Schéma 1), et enfin la bande à 4.67 eV est attribuée à une transition $\pi^* \leftarrow \pi$ qui correspond à l'excitation d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur le groupement disulfure à la première orbitale π^* vacante (voir Schéma 1).

Nous ne reprenons pas une discussion sur les autres bandes du spectre qui mettent davantage en jeu l'ensemble des atomes du cycle.

Mercapto-3 dithiolylium-1,2. Pour ce composé les résultats théoriques obtenus permettent de faire correspondre aux quatre bandes expérimentales, quatre transitions les trois premières étant à caractère $\pi^* \leftarrow \pi$ (Tableau 9).

Une transition $\pi^* \leftarrow \pi$ correspond au premier maximum observé expérimentalement vers 3.53 eV; nous constatons par rapport à la dithiole-1,2 thione-3 une nette diminution de l'intervention de l'atome de soufre du groupement exocyclique au

Tableau 9. Spectres électroniques de la dithiole-1,2 thione-3 et du mercapto-3 dithiolylium-1,2

Dithiole-1,2 thione-3				Mercapto-3 dithiolylium-1,2					
Transitions calculées		Expérimental		Transitions calculées		Expérimental			
Nature de la transition	ΔE (eV)	F.O. (c.g.s.)	ΔE (eV)	ϵ_{app}^{max}	Nature de la transition	ΔE (eV)	F.O. (c.g.s.)	ΔE (eV)	ϵ_{app}^{max}
$\pi^* \leftarrow n$	1.72		2.4	110	$\pi^* \leftarrow \pi$	3.40	0.106	3.53	15100
$\pi^* \leftarrow \pi$	3.15	0.197	3.02	6400	$\pi^* \leftarrow \pi$	3.78	0.041	4.20	2300
$\sigma^* \leftarrow n$	3.98	0.035	3.72	5350	$\pi^* \leftarrow \pi$	4.71	0.061	4.82	2900
$\pi^* \leftarrow \pi$	4.51	0.029	4.67	E6000	$\pi^* \leftarrow \pi$	6.44	0.087	5.71	15700
$\pi^* \leftarrow \pi$	4.93	0.038	4.92	7700	$\pi^* \leftarrow \pi$ (40%) $\sigma^* \leftarrow \sigma$ (60%)				
$\sigma^* \leftarrow n$	5.18	0.035	5.37	5500					
$\pi^* \leftarrow \pi$	5.67	0.001							

SCHÉMA 1. Dithiole-1;2 thione-3*

Nature de la transition	Orbitale moléculaire occupée	Orbitale moléculaire virtuelle
Transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 3.15 eV		
Transition $\sigma^* \leftarrow n$ 3.98 eV		
Transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 4.51 eV		

SCHEMA 2 Mercapto-3 dithiolylium-1,2

Nature de la transition	Orbitale moléculaire occupée	Orbitale moléculaire virtuelle
Transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 3.40 eV		
Transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 3.78 eV		
Transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 4.71 eV		

*Les aires des cercles protégés en vis à vis des atomes sont proportionnelles aux coefficients des orbitales atomiques dans l'orbitale moléculaire considérée

profit de l'un des atomes de soufre du cycle, l'orbitale virtuelle met elle en jeu principalement les atomes de carbone du cycle (Schéma 2).

Aux deux bandes intenses observées vers 4.20 eV et 4.82 eV correspondent deux transitions $\pi^* \leftarrow \pi$. La première met en jeu au niveau de l'orbitale occupée uniquement un atome de soufre du cycle S_2 alors que pour la deuxième on note l'intervention simultanée de S_1 et S_3 (Schéma 2). Enfin au massif observé vers 5.71 eV correspond une transition mettant en jeu l'ensemble du cycle. L'évolution observée expérimentalement est donc bien interprétée par le calcul des premières transitions $\pi^* \leftarrow \pi$.

Il est intéressant de remarquer que la protonation du thiocarbonyle entraîne évidemment la disparition de la bande $\sigma^* \leftarrow n$ qui mettait en jeu les paires libres du soufre exocyclique et une délocalisation plus importante des orbitales moléculaires sur les trois atomes de soufre qui présentent alors des électronégativités voisins.

Remerciements—Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs N. Lozac'h et Y. Mollier pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et Monsieur le Professeur J. Deschamps pour les discussions fructueuses à ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

¹P. S. Landis, *Chem. Rev.* **65**, 237 (1965)

²D. S. Breslow et H. Skolnik, *Multi-sulfur and sulfur and oxygen five- and six-membered heterocycles*, Interscience Publishers. Part one, Chapt 5

³C. Guimon, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.*, **16**, 271 (1973)

⁴G. Pfister-Guillouzo, D. Gonbeau et J. Deschamps, *J. Mol. Struct.* **14**, 81 (1972)

⁵C. Guimon, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron* **29**, 3399 (1973)

⁶D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **47**, 158 (1967)

⁷W. L. Kehl et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst* **11**, 813 (1958)

⁸G. A. Jeffrey et R. Shiono, *Acta Cryst.* **12**, 447 (1959)

⁹J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* **27**, 5779 (1971)

¹⁰B. J. Lindberg, S. Hogberg, G. Malmsten, J. E. Bergmark, O. Nilsson, S. E. Karlsson, A. Fahlman, U. Gelius, R. Pinel, M. Stavaux, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Chemica Scripta* **1**, 183 (1971)

¹¹U. Gelius, B. Roos, P. Sieghamn, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 471 (1970)

¹²K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *ESCA—Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*, Uppsala, 1967

¹³M. E. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6899 (1972)

¹⁴M. H. Palmer et R. H. Findlay, *Tetrahedron Letters* 4165 (1972)

¹⁵L. E. Sutton, *Interatomic distances of molecules and ions*, The Chemical Society, London, 1958

¹⁶G. Le Coustumer, *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Caen, 1972