

SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES D'HETEROCYCLES CARBONYLES ET THIOCARBONYLES†

C. GUIMON et G. PFISTER-GUILLOUZO*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, I. U. R. S., 64016 Pau, France

et

M. ARBELOT

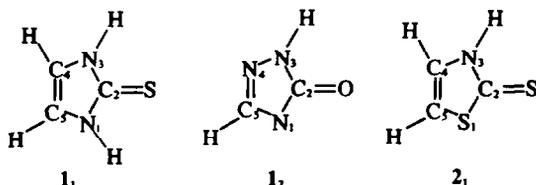
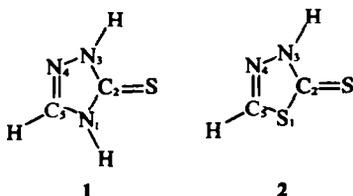
Ecole Normale Supérieure, Tunis, Tunisie

(Received in France 1 April 1975; Received in the UK for publication 29 May 1975)

Résumé—Les spectres photoélectroniques de dérivés carbonylés et thiocarbonylés du triazole et du thiazole ont été analysés. L'incidence des groupements exocycliques sur la nature et la position énergétique des orbitales moléculaires de ces composés a été évaluée. Les données recueillies complètent de façon satisfaisante une corrélation établie précédemment entre la réactivité nucléophile de composés thiocarbonylés et les potentiels correspondant à l'ionisation d'un électron localisé sur une paire libre du soufre thiocarbonyle.

Abstract—Photoelectron spectra of carbonyl and thiocarbonyl derivatives of triazole and thiazole have been analysed. The influence of exocyclic groups on the nature and the energies of molecular orbitals has been evaluated. The data satisfactorily complete a previously established correlation between the nucleophilic reactivity of thiocarbonyl compounds and ionisation potential of an electron localized in a lone pair of the thiocarbonyl sulfur.

Dans le cadre de l'étude que nous effectuons sur la structure électronique et la réactivité de dérivés thiocarbonylés, nous avons récemment mis en évidence que le caractère nucléophile d'un certain nombre d'hétérocycles thiocarbonylés vis à vis d'électrophiles mous pouvait être relié à l'énergie de l'orbitale frontière associée au doublet libre du soufre.¹ Afin de compléter cette étude nous avons examiné les spectres de dérivés substitués de la triazoline-1,3,4 thione-2 (1) et de la thiadiazoline-1,3,4 thione-2 (2).



PARTIE EXPERIMENTALE ET CONDITIONS DE CALCUL

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer PS18 avec une source à HeI (584 Å). Les spectres ont été calibrés par les doublets ²P_{1/2} et ²P_{3/2} de l'argon (15-755 et 15-933 eV) et du xénon (12-127 et 13-427 eV). Tous les composés cristallisés ont été vaporisés entre 50 et 150°C sous 0-03 Torr. Les attributions expérimentales ont été confrontées avec les données d'un calcul CNDO/S^{24,25} dans le cadre du théorème de Koopmans.²⁶ Nous avons utilisé cette méthode car elle donne le plus souvent des résultats en bon accord avec les données expérimentales, du moins au niveau de l'ordre des orbitales moléculaires.²⁷⁻³¹

Dans tout l'exposé nous avons indiqué le nombre de groupements méthylés par le chiffre correspondant précédant les numéros 1 et 2, le signe ' indiquant un substituant phényle (à l'exception de la diméthyl-1,5-triazole-1,3,4-one-2; voir Tableau 3).

RESULTATS

Triazoline-1,3,4-thione-2 (1) et thiadiazoline-1,3,4-thione-2 (2)

Nous avons reporté dans les Tableaux 1 et 2 les potentiels d'ionisation verticaux des méthyl-1-phényl-5 (11') diméthyle-1,3-phényl-5 (21'), triméthyl-1,3,5 (31) triazoline-1,3,4-thione-2 (Tableau 1, Figs. 1 et 2) et des méthyl-5 (12), diméthyl-3,5 (22), phényl-5 (2'), méthyl-3-phényl-5 (12') thiadiazoline-1,3,4-thione-2 (Tableau 2, Figs. 3 et 4).

Pour tous ces composés nous retrouvons une caractéristique de tous les hétérocycles conjugués thiocarbonylés,^{25,31,32} à savoir la présence de deux bandes de faible énergie présentant une structure vibrationnelle bien résolue respectivement de 1000 cm⁻¹ et de 1200 cm⁻¹. La vibration de valence du groupement C=S dans les molécules neutres étant aux environs de 1250-1300 cm⁻¹,

†Partie XV de *Structure électronique de dérivés sulfurés*. Partie XIV: C. Guimon, M. F. Guimon et G. Pfister-Guillouzo *Tetrahedron Letters* 1413 (1975).

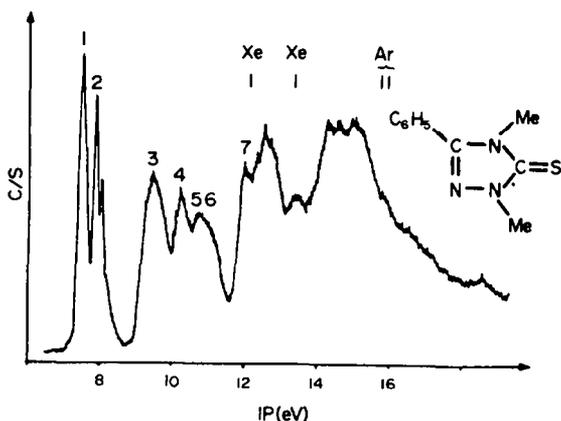


Fig. 1. Spectre photoélectronique de la NN'-diméthyl-1,3-phényl-5-triazoline-1,3,4-thione-2 (21').

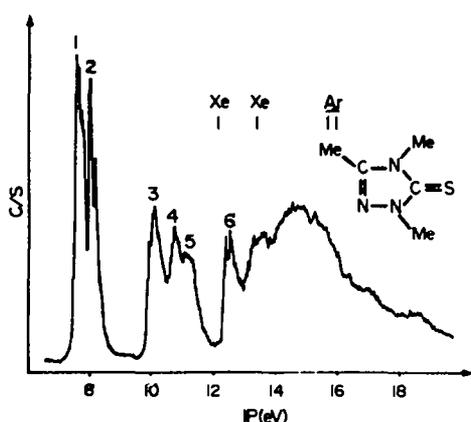


Fig. 2. Spectre photoélectronique de la triméthyl-1,3,5-triazoline-1,3,4-thione-2 (31).

on peut associer ces deux bandes à l'ionisation d'électrons localisés sur ce groupement, c'est-à-dire un électron π (première bande) et un électron n (deuxième bande) d'un doublet libre du soufre thiocarbonyle.

On remarque un faible écart entre ces deux bandes dans le cas des thiazoline-1,3,4-thiones-2 par rapport à celui observé pour les triazoline-1,3,4-thiones-2. Par contre, lorsqu'on passe des dérivés méthylés en position 5 aux dérivés phénylés, l'écart entre ces deux premières bandes augmente plus dans le cas de la thiazoline-1,3,4-thione-

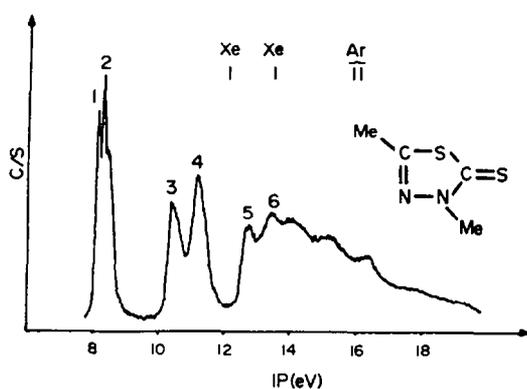


Fig. 3. Spectre photoélectronique de la diméthyl-3,5-thiadiazoline-1,3,4-thione-2 (22).

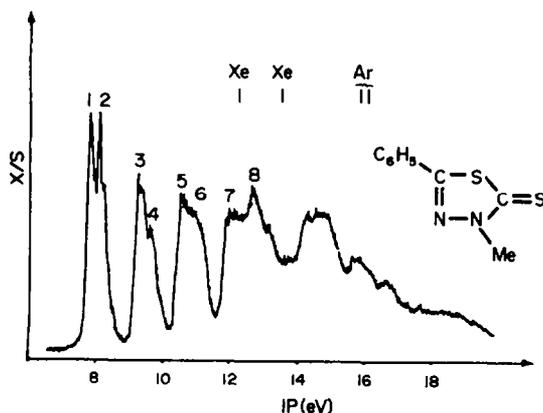


Fig. 4. Spectre photoélectronique de la N-méthyl-phényl-5-triazoline-1,3,4-thione-2 (12').

2. Ceci peut s'interpréter par une plus forte interaction entre le cycle benzénique et le cycle thiazolique que dans le cas du cycle triazolique. Cette hypothèse semble confirmée par l'allure de la bande associée au noyau phényle. Cette bande correspondant à l'orbitale dégénérée e_{1g} du benzène non substitué (9.25 eV)³³ subit généralement un éclatement^{30,33-35} dont l'importance est fonction des interactions existant entre noyau benzénique et le ou les substituants. Or, alors que pour les composés (11') (21') on n'observe qu'un léger élargissement de la bande à 9.6 eV (Fig. 1) associée à cette orbitale, on remarque un éclatement net dans le cas des

Tableau 1. Potentiels d'ionisation verticaux (eV) des triméthyl-1,3,5 (31), diméthyl-1,3-phényl-5 (21') et méthyl-1-phényl-5-triazoline-1,3,4-thione-2 (11') et nature des orbitales moléculaires correspondantes

(31)	(21')	(11')	type de l'orbitale moléculaire
7.63 (1000 cm^{-1})	7.59 (1000 cm^{-1})	7.78 (1000 cm^{-1})	$\pi(\text{C}=\text{S})$
8.03 (1200 cm^{-1})	8.01 (1200 cm^{-1})	8.17 (1200 cm^{-1})	n(S)
	9.59	9.60	$\pi(\text{C}_6\text{H}_5)$
10-12 (900 cm^{-1})	10.29 (800 cm^{-1})	10.68	$\pi(\text{N}, \text{N})$
10.78	10.88	11.06	$\pi(\text{C}=\text{N})$
11.13	11.12	11.22	$\sigma(\text{N})$
	11.96	12.08	$\sigma(\text{C}_6\text{H}_5)$
12.55 (1200 cm^{-1})	12.60	12.78	$\sigma(\text{C}=\text{S})$
13.3	13.4	13.9	π

Dans les Tableaux 1 à 3, les nombres entre parenthèses exprimés en cm^{-1} sont les fréquences de vibration de l'ion moléculaire correspondant au potentiel d'ionisation.

Tableau 2. Potentiels d'ionisation verticaux (eV) de divers dérivés substitués de la thiazoline-1,3,4-thione-2

(12)	(22)	(2')	(12')	type de l'orbitale moléculaire
8-33	7-97	8-13 (1150 cm ⁻¹)	7-87 (1050 cm ⁻¹)	π (C=S)
8-49 (1200 cm ⁻¹)	8-15 (1150 cm ⁻¹)	8-40 (1150 cm ⁻¹)	8-16 (1150 cm ⁻¹)	n (S)
		9-43 (500 cm ⁻¹)	9-27 (400 cm ⁻¹)	π (C ₆ H ₅)
		9-77	9-71	π (C ₆ H ₅)
10-83	10-30	11-02	10-53	π (S, N)
11-33	11-10	11-22	10-92	π (C=N)
		12-12	11-99	σ (C ₆ H ₅)
12-84	12-63	12-76	12-70	σ (C=S)

Dans les Tableaux 1 à 3, les nombres entre parenthèses exprimés en cm⁻¹ sont les fréquences de vibration de l'ion moléculaire correspondant au potentiel d'ionisation.

composés (2') (9-43 et 9-77 eV) et (12') (9-27 et 9-71 eV) (Tableau 2, Fig. 4). Ce phénomène traduit une faible interaction entre le noyau benzénique et l'hétérocycle du moins pour les triazoline-1,3,4-thiones-2 et confirme donc leur non coplanarité. La seconde bande du benzène (11-49 eV) subit un déplacement vers les hauts potentiels analogue à la première puisqu'elle est observée à 12-08 eV pour (11'), 11-96 eV pour (21'), 12-12 eV pour (2') et 11-99 eV pour (12').

Ces premiers potentiels sont, comme le montrent les Tableaux 1 et 2, peu sensibles à la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle sur un azote amino (11'/21', 12/22 et 2'/12'). Il n'en est pas de même de la bande observée respectivement à 10-68 eV (11'), 10-29 eV (21'), 10-12 eV (31), 10-83 eV (12), 10-30 eV (22), 11-02 eV (2') et 10-53 eV (12'). Cette bande très perturbée par la substitution sur un azote amino (entre 0-4 et 0-5 eV) peut donc être attribuée sans ambiguïté à l'ionisation d'un électron π appartenant à l'orbitale moléculaire associée à la combinaison antisymétrique des paires π des azotes amino pour les composés (1) et des paires π de l'azote amino et du soufre intracyclique pour les composés (2). Comme nous l'avons remarqué pour les thiazoline-1,3-thiones-2,²⁷ la substitution d'un atome d'azote par un atome de soufre n'a que peu d'influence sur la position des bandes. Les données d'un calcul CNDO/S montrent toutefois que l'orbitale résultant de la combinaison antisymétrique des orbitales atomiques centrées sur le soufre intracyclique et sur l'azote amino est en majeure partie localisée sur le soufre alors que celle résultant de la combinaison symétrique l'est sur l'azote comme l'on pouvait s'y attendre compte tenu de la différence d'électronégativité de ces deux types d'orbitales atomiques. Cependant la position presque équivalente de l'orbitale antisymétrique dans les deux types de composés

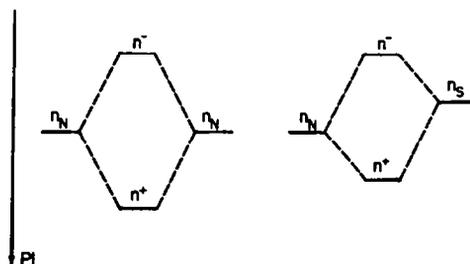


Fig. 5. Diagramme qualitatif montrant l'effet des interactions d'une part entre deux orbitales dégénérées (paires π des azotes amino) et d'autre part entre deux orbitales non dégénérées (paires π d'un azote amino et d'un soufre).

(1) et (2) peut être expliquée par une interaction plus importante entre les orbitales atomiques des deux azotes amino qu'entre les orbitales atomiques d'un azote amino et d'un soufre (Fig. 5) étant donné que cette interaction est fonction de l'écart énergétique des orbitales non perturbées.^{36,37}

La bande suivante observée respectivement à 11-06 eV (11'), 10-88 eV (21') (bande No. 5 de la Fig. 1), 10-78 eV (31) (bande No. 4 de la Fig. 2), 11-33 eV (12), 11-10 eV (22) (bande No. 4 de la Fig. 3), 11-22, eV (2') et 10-92 eV (12') (bande No. 6 de la Fig. 4) résulte de l'ionisation d'un électron π localisé en grande partie sur la liaison C=N. Dans les spectres des triazoline-1,3,4 thiones-2 (Fig. 1 et 2) cette bande se recouvre partiellement avec celle résultant de l'ionisation d'un électron n (σ) de l'azote imino (11-22, 11-12 et 11-13 eV). D'après les résultats d'un calcul CNDO/S l'orbitale associée à cette bande interagit avec l'orbitale liante σ de la liaison C=S. La deuxième composante due à cette interaction correspondrait alors à la bande bien structurée dans le composé (31) (1200 cm⁻¹)

Tableau 3. Potentiels d'ionisation verticaux expérimentaux (eV) de la triazoline-1,3,4 one 2(1₂) et de ses dérivés mono (11₂), di (21₂ et 21₂) et tri (31₂) méthylés

(1 ₂)	(11 ₂)	(21 ₂)	(21 ₂)	(31 ₂)	type de l'orbitale moléculaire
9-18 (950 cm ⁻¹)	8-76 (950 cm ⁻¹)	8-62 (1000 cm ⁻¹)	8-69 (1000 cm ⁻¹)	8-39 (900 cm ⁻¹)	π
10-35 (1300 cm ⁻¹)	10-10 (1300 cm ⁻¹)	9-96 (1300 cm ⁻¹)	9-94 (1300 cm ⁻¹)	9-78 (1300 cm ⁻¹)	n (O)
11-80 (750 cm ⁻¹)	11-37	10-88 (800 cm ⁻¹)	10-69	10-23	π
12-22	11-87	11-90	11-65	11-60	π
12-61 (800 cm ⁻¹)	12-2	12	11-95	11-80	n (N)
14-94 (1500 cm ⁻¹)	14-2	14-08	14	13-6	σ
15-92					

Dans les Tableaux 1 à 3, les nombres entre parenthèses exprimés en cm⁻¹ sont les fréquences de vibration de l'ion moléculaire correspondant au potentiel d'ionisation.

et observée à 12.78 eV (11'), 12.60 eV (21') et 12.55 eV (31).

Triazoline-1,3,4-one-2 1₂

Dans le Tableau 3 sont reportés les potentiels d'ionisation verticaux de la triazoline-1,3,4-one-2 (Fig. 6) et de ses dérivés méthyl-5 (11₂), diméthyl-3,5 (21₂), diméthyl-1,5 (21₂) et triméthyl-1,3,5 (31₂). Les composés (1₂) et (11₂) pouvaient présenter une forme tautomère différente de celle des composés (21₂), (21₂') et (31₂). Toutefois, en accord avec les données IR et RMN³⁸ nous avons vérifié que la forme triazoline-1,3,4-one-2 existait préférentiellement à l'état vapeur.³⁹

Pour ces cinq composés, la première bande est large et présente une structure vibrationnelle complexe où cependant on peut distinguer une fréquence de vibration de $950 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Lors d'une N-méthylation (21₂, 21₂' et 31₂) cette bande est déplacée vers les faibles potentiels (d'environ 0.5 eV pour une monosubstitution et de 0.79 eV pour une disubstitution). On peut remarquer que ce déplacement est légèrement plus important pour une méthylation sur l'azote N₁ que sur l'azote N₃. En accord avec les données théoriques, cette bande peut être associée à une orbitale moléculaire de type π délocalisée sur l'ensemble de la molécule (Tableau 4).

La seconde bande, très caractéristique (Fig. 6) présente une structure vibrationnelle marquée correspondant à une fréquence de 1300 cm^{-1} . Cette structuration n'est pas affectée par les substitutions. La position de cette bande est moins sensible à la méthylation que la première, en particulier lorsqu'il s'agit d'une C-méthylation (11₂). Elle peut être associée sans ambiguïté à l'ionisation d'un électron non liant appartenant à une paire libre de l'oxygène.

La troisième bande par contre est fortement déplacée lors d'une N-méthylation, notamment lors d'une

méthylation sur l'azote N₁. Elle ne peut donc être attribuée qu'à l'ionisation d'un électron π localisé sur les deux azotes amino. Ceci est confirmé par le calcul (Tableau 4); l'orbitale moléculaire correspondante est la combinaison antisymétrique des orbitales atomiques π des azotes amino.

A l'exception du composé non substitué (1₂), les deux bandes suivantes se recouvrent partiellement. On remarque toutefois que si la quatrième bande est un peu plus sensible à une méthylation en position 1, la cinquième bande est plus déplacée lors d'une substitution en 3 ou en 5. En accord avec les données théoriques, il nous semble raisonnable d'attribuer la quatrième bande à l'ionisation d'un électron π de l'orbitale moléculaire délocalisée sur la molécule entière et la cinquième à l'ionisation d'un électron non liant de type σ de l'azote imino N₄.

La sixième bande enfin présente une structure vibrationnelle remarquable, surtout dans le cas du dérivé non substitué (Fig. 6). La progression vibrationnelle est de 1500 cm^{-1} . Conformément aux résultats théoriques, on pourrait donc associer cette bande à l'orbitale moléculaire de type σ localisée sur le groupement carbonyle.

Interactions orbitales comparées de (1), (1₁) et (1₂)

Ayant mis en évidence par spectrométrie photoélectronique une différenciation dans la nature et par là même la position des différentes ionisations observées pour les trois composés (1), (1₁) et (1₂), nous avons cherché de façon qualitative à préciser les interactions orbitales qui sont à l'origine de ces modifications (Fig. 7).

Les positions énergétiques des différentes parties composant les molécules considérées comme isolées sont tirées des spectres photoélectroniques de l'acétone, de la thiofenchone^{11,29} et de l'éthylène.⁴⁰ La position des deux composantes symétrique $1/\sqrt{2} (n_{N_1} + n_{N_3})$ et antisymétrique $1/\sqrt{2} (n_{N_1} - n_{N_3})$ est déduite qualitativement du spectre de la méthylamine, sachant que leur éclatement doit être inférieur à 0.5 eV.^{23,41}

La différenciation entre les deux composés thiocarbonylés étudiés ne réside que dans la substitution d'un atome de carbone en hybridation sp^2 par un azote imino plus électronégatif. Par contre, entre les homologues carbonylés et thiocarbonylés, le groupement exocyclique amène des modifications notables à la structure électronique de l'hétérocycle. Ceci s'interprète par la position énergétique des systèmes π et σ de ces deux groupements. Les orbitales n et π du groupement carbonyle sont énergétiquement plus stables (-9.73 et -12.65 eV) que les orbitales équivalentes localisées sur le groupement thiocarbonyle (-8.1 et -9.6 eV). Ceci entraîne une position différente du premier potentiel d'ionisation et surtout une localisation très modifiée de

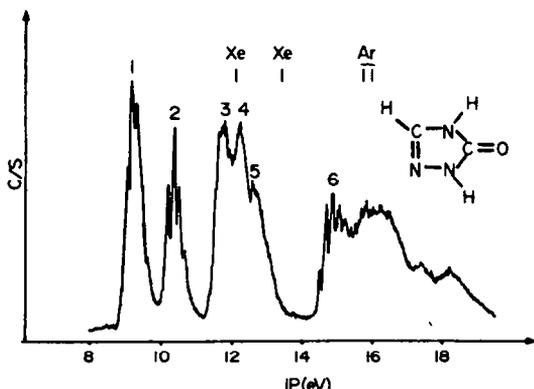
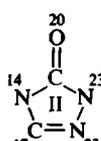
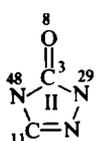
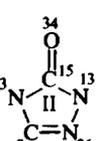
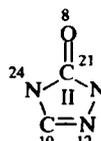


Fig. 6. Spectre photoélectronique de la triazoline-1,3,4-one-2.

Tableau 4. Potentiels d'ionisation expérimentaux (verticaux) (eV) et calculés (25) de la triazole-1,3,4-one-2 (1₂). Les valeurs reportées sur les schémas représentant la molécule sont les poids (%) des orbitales atomiques intervenant dans les orbitales moléculaires associées à ces potentiels d'ionisation

Localisation des orbitales moléculaires					n_{N_4}	$\sigma_{C=O}$	
P.I. calc.	9.49	11.10	12.47	12.76	12.92	15.93	17.02
P.I. exp.	9.18	10.35	11.80	12.22	12.61	14.94	15.92

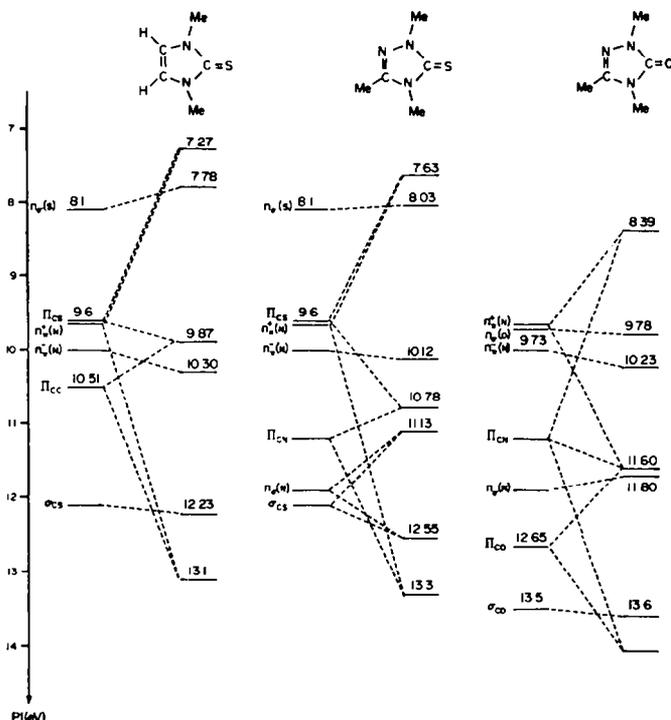


Fig. 7. Diagramme qualitatif de corrélations entre les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie des NN' - diméthyl - imidazoline - 1,3 - thione - 2, triméthyl - 1,3,5 - triazoline - 1,3,4 - thione - 2 et triméthyl - 1,3,5 - triazoline - 1,3,4 - one - 2 et les orbitales localisées sur les entités composant ces trois molécules (voir texte). $n_s^+(N)$ et $n_s^-(N)$ représentent les combinaisons symétrique et antisymétrique des orbitales atomiques π des azotes amino.

l'orbitale moléculaire associée à ce potentiel. Cette orbitale est en effet délocalisée sur les deux azotes amino et le groupement C=N pour le composé carbonyle (Tableau 4) alors que dans le dérivé thiocarbonyle, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie n'est pratiquement localisée que sur le groupement C=S; elle a cependant une légère délocalisation sur les atomes du cycle, ce qui explique les énergies respectives observées de -7.27 et -7.63 eV.

Le faible écart observé entre les deux premières bandes dans les spectres des thiazoline-1,3,4 thione-2 peut être expliqué par deux effets: d'une part une destabilisation moindre de l'orbitale π du groupement C=S par suite d'une interaction plus faible entre cette orbitale et

l'orbitale correspondant à la combinaison symétrique du soufre intracyclique et de l'azote amino comparativement à celle observée pour les deux azotes amino (Fig. 5); d'autre part une destabilisation plus importante de l'orbitale non liante n du soufre thiocarbonyle qui peut interagir avec l'orbitale non liante du soufre intracyclique.

Pour les trois composés, la seconde orbitale atomique correspond à l'ionisation des paires libres de l'hétéroatome exocyclique. Elle se trouve énergétiquement très stabilisée pour les paires libres de l'oxygène (-9.78 eV) par rapport à celles du soufre (-7.78 et -8.03 eV). La légère stabilisation observée pour la triazoline-1,3,4-thione-2 par rapport à l'imidazoline-1,3-

Tableau 5. Potentiels d'ionisation verticaux (eV) associés aux paires libres n du soufre thiocarbonyle comparés au logarithme de la constante k de méthylation (par CH₃I) dans l'acétone (à 25°C) d'hétérocycles thiocarbonyles

	P.I.,(eV)	-log k
Diméthyl-1,3-imidazoline-thione-2	7.78	2.50
Triméthyl-3,4,5-thiazoline-thione-2	7.94	3.36
Diméthyl-1,3-imidazolidine-thione-2	7.95	3.48
Diméthyl-3,4-thiazoline-thione-2	7.98	3.57
Diméthyl-1,3-benzimidazoline-thione-2	7.98	3.84
Méthyl-3-thiazoline-thione-2	8.02	3.80
Triméthyl-3,4,5-oxazoline-thione-2	8.03	3.85
Méthyl-3-thiazolidine-thione-2	8.04	3.97
Phényl-5-dithiol-1,2-thione-3	8.11	4.55
Thiényl-5-dithiol-1,2-thione-3	8.15	4.59
Méthyl-3-benzothiazoline-thione-2	8.16	4.77
Méthyl-3-benzoxazoline-thione-2	8.30	5.40
Triméthyl-1,3,5-triazoline-1,3,4-thione-2	8.03	3.52
Diméthyl-1,3-phényl-5-triazoline-1,3,4 thione-2	8.01	3.75
Diméthyl-3,5-thiadiazoline-1,3,4-thione-2	8.15	4.77
Méthyl-3-phényl-5-thiadiazoline-1,3,4-thione-2	8.16	4.98

thione-2 s'interprète par l'effet inductif de l'azote imino.

Pour les trois composés la combinaison antisymétrique des paires π des azotes amino se retrouve dans des positions très proches: -10.23 eV pour la triazolone, -10.32 et -10.12 eV pour l'imidazoline-thione et la triazoline-thione. Les légères différences entre ces trois valeurs viennent d'une part de la perte de symétrie lorsqu'on passe du cycle imidazolique au cycle triazolique et d'autre part de l'absence d'un groupement méthyle sur le cycle imidazolique.

Cette orbitale est plus stable que celle localisée en majeure partie sur la liaison C=C (-9.87 eV) dans l'imidazoline-1,3 thione-2 à cause de l'interaction de cette dernière avec le groupement C=S. Au contraire elle est moins stable que celle localisée plus particulièrement sur la liaison C=N dans les triazoline-thiones (-10.78 eV) et ones (-11.60 eV). L'écart important entre ces deux valeurs vient, comme le montre la Fig. 7, des positions énergétiques respectives des groupements C=O et C=S. Celles-ci sont également la cause de l'importante stabilisation de l'orbitale π totalement symétrique (-13.3 eV pour le dérivé thiocarbonylé, inférieure à -14 eV pour le composé carbonylé).

Enfin, pour l'imidazoline-1,3-thione-2, l'orbitale σ localisée sur la liaison C=S est pointée à -12.23 eV. Cette valeur est certainement proche de celle attribuée à l'orbitale non liante σ de l'azote imino dans un environnement semblable. Il en résulte pour la triazoline-thione-2 une interaction entre ces deux orbitales (Fig. 7) et un éclatement en deux composantes antisymétrique (-11.13 eV) et symétrique (-12.55 eV). Cette interaction disparaît dans le composé carbonylé car l'orbitale σ associée au groupement C=O est beaucoup plus profonde (-13.5 eV). Le spectre de la triazoline-1,3,4-one-2 présente donc deux orbitales bien localisées: celle de la paire libre de l'azote imino à -11.80 eV et celle associée à la liaison $\sigma_{C=O}$ à -13.6 eV.

Cette analyse met ainsi en évidence la différence essentielle de localisation électronique dans les hétérocycles carbonylés et thiocarbonylés. Il apparaît en effet tant pour le système π que pour le système σ une localisation électronique importante pour le groupement thiocarbonylé à laquelle est associée de faibles valeurs des énergies orbitales. Ce résultat est une parfaite illustration du "caractère mou" du groupement thiocarbonylé et de son caractère nucléophile.^{42,43}

Remarquons de plus que les données nouvelles recueillies pour les triazole-thiones et pour les thiadiazole-thiones sont en bon accord, aux incertitudes expérimentales près, avec la corrélation que nous avons antérieurement établie¹ pour interpréter le comportement nucléophile de cet hétérocycle (Tableau 5) à partir de l'équation de Klopman.⁴⁴

Par contre cette analyse met bien en évidence une structure électronique différenciée pour les composés carbonylés. En particulier la position même du potentiel associé à l'ionisation du doublet libre de l'oxygène permet une visualisation énergétique du caractère dur ou mou d'un nucléophile tel qu'il a été défini dans le principe HSAB.⁴⁵

Remerciements—Les auteurs remercient la "Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine" pour l'aide financière accordée à l'un d'entre eux (C. G.). Ils tiennent également à remercier Messieurs Bernardini et Viallefont qui ont synthétisé les triazoline-1,3,4-ones-2 ainsi que Monsieur le Professeur J. Sandstrom pour son aimable collaboration dans la préparation de certains dérivés thiocarbonylés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon et G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6217 (1974).
- ²Voir en particulier les séries *Applications of Photoelectron Spectroscopy* de H. Bock et Coll.; et *Photoelectron Spectra and Molecular Properties* de E. Heilbronner et coll.
- ³P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner et V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).
- ⁴P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung et G. Schröder, *Ibid.* **53**, 1645 (1970).
- ⁵P. Bischof et E. Heilbronner, *Ibid.* **53**, 1677 (1970).
- ⁶R. Hoffmann, E. Heilbronner et R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 706 (1970).
- ⁷W. Schäfer et A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972).
- ⁸H. Bock, G. Wagner et J. Kroner, *Chem. Ber.* **105**, 3830 (1972).
- ⁹H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer et D. Seebach, *Ibid.* **107**, 1869 (1974).
- ¹⁰B. J. M. Neijzen, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp et C. A. de Lange *Tetrahedron* **31**, 873 (1975).
- ¹¹C. Guimon et G. Pfister-Guillouzo, à paraître.
- ¹²R. Hoffmann, A. Imamura et W. J. Hehre *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1499 (1968).
- ¹³E. Heilbronner et K. A. Muszkat *Ibid.* **92**, 3818 (1970).
- ¹⁴R. Gleiter, E. Heilbronner et V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **55**, 255 (1972).
- ¹⁵F. Brogli, E. Heilbronner et T. Kobayashi, *Ibid.* **55**, 274 (1972).
- ¹⁶H. Bock et G. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972).
- ¹⁷H. Bock et G. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 150 (1972).
- ¹⁸P. Rademacher, *Ibid.* **12**, 408 (1973).
- ¹⁹S. F. Nelsen et J. M. Buschek, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2392 (1974).
- ²⁰G. Wagner et H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).
- ²¹C. Batich et W. Adam, *Tetrahedron Letters* 1470 (1974).
- ²²M. F. Guimon, C. Guimon et G. Pfister-Guillouzo, *Ibid.* 441 (1975).
- ²³C. Guimon, M. F. Guimon et G. Pfister-Guillouzo, *Ibid.* 1413 (1975).
- ²⁴J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
- ²⁵C. Guimon, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron* **29**, 3399 (1973).
- ²⁶T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ²⁷C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, M. Arbelot et M. Chanon, *Tetrahedron* **30**, 3831 (1974).
- ²⁸C. Muller, A. Schweig, A. G. Anastassiou et J. C. Wetzel, *Ibid.* **30**, 4089 (1974).
- ²⁹C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, L. Asbrink et J. Sandström, *J. Elect. Spect.* **4**, 49 (1974).
- ³⁰D. Gonbeau, C. Guimon, J. Deschamps et G. Pfister-Guillouzo, *Ibid.* **6**, 99 (1975).
- ³¹C. Guimon, M. Arbelot et G. Pfister-Guillouzo, *Spect. Chim. Acta* **985** (1975).
- ³²C. Guimon, M. Arbelot et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.* sous presse.
- ³³A. D. Baker, D. P. May et D. W. Turner, *J. Chem. Soc. (B)* **22** (1968).
- ³⁴H. Bock, G. Wagner et J. Kroner, *Tetrahedron Letters* 3713 (1971).
- ³⁵T. Kobayashi et S. Nagakura *Bull. Soc. Chim. (Japan)* **47**, 2563 (1974).
- ³⁶R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 36 (1973).
- ³⁷L. Libit et R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).
- ³⁸A. Bernardini, P. Viallefont, J. Daunis et M. L. Roumestant, *Bull. Soc. Chim.* sous presse.
- ³⁹A. Bouchereau, Thèse de 3ème Cycle, Pau (1975).
- ⁴⁰D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker et C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York (1970).
- ⁴¹D. A. Sweigart et D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5599 (1972).
- ⁴²M. Arbelot, Thèse de 3ème cycle, Marseille (1972).
- ⁴³M. Arbelot, R. Gallo, M. Chanon et J. Metzger, *Int. J. Sulfur Chem.* sous presse.
- ⁴⁴G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- ⁴⁵R. G. Pearson et J. Songstad, *Ibid.* **89**, 1827 (1967).