

287. Spectres photoélectroniques He(I) et He(II) du benzo[*b*]séléno-phène et du benzo[*b*]telluro-phène

par Jean-François Muller¹⁾

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel

(6. X. 75)

He(I) and He(II) photoelectron spectra of benzo[*b*]selenophene and benzo[*b*]tellurophene. *Summary.* The photoelectron spectra of benzo[*b*]selenophene (**2**) and benzo[*b*]tellurophene (**1**) have been recorded with He(I) and He(II) radiation and been compared to those of benzo[*b*]thiophene (**3**), benzo[*b*]furan (**4**), indole (**5**) and indene (**6**). The first four bands are correlated with π -orbitals, of which the highest occupied one is strongly localized on the heteroatom in the case of **1**. The results are in agreement with semi-empirical PPP-calculations.

De récentes publications [1] [2] ont mis en évidence l'influence de l'électro-négativité de l'hétéroatome sur les niveaux des orbitales moléculaires des hétérocycles pentagonaux du type thiophène. En particulier, *Distefano et al.* [1] ont démontré que la première bande d'ionisation du tellurophène correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale de symétrie b_1 (π_3) (résultant de l'interaction de l'orbitale b_1 du butadiène cisoïde et de l'hétéroatome) et non de l'orbitale de symétrie a_2 comme c'est le cas pour tous les autres hétérocycles de la série.

Nous reportons ici les spectres photoélectroniques He(I) de haute résolution, et He(II), du benzo[*b*]séléno-phène (**2**) et du benzo[*b*]telluro-phène (**1**) (voir Fig. 1) et étudions l'influence de l'hétéroatome X sur cette série benzologue de la précédente.

Bien que les spectres photoélectroniques He(I) soient pour la plupart connus [3–6] (X = S, O, NH, CH₂), nous avons enregistré leurs spectres He(I) et He(II) dans les mêmes conditions que pour **1** et **2**.

Les composés **1**, **2**, **3** ont été purifiés par bisublimation; les autres sont des produits commerciaux très purs. **1** a été synthétisé par le Dr J. L. Piette [17] (Institut de chimie Organique de l'Université de Liège) et **2** a été mis à ma disposition par le Prof. *Faller* (Laboratoire de chimie Organique de l'Université de Metz). Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus vifs. Tous les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions (24–25°) avec un spectromètre de photoélectrons de haute résolution basé sur la conception de *Turner* [7] et disposant d'une source de photons à 30,4 nm (HeII) [8]. Les spectres (Fig. 1) ont été calibrés à l'aide du naphthalène et des doublets de l'argon et du xénon. Par ajustage de la constante de temps en fonction de l'échelle, le rapport signal/bruit entre les spectres HeI et HeII est maintenu dans les limites comparables (respectivement 1/5 et 1/10). Seule une augmentation de 10% de la largeur de fente fut nécessaire pour le spectre He(II) du benzo[*b*]telluro-phène (**1**).

Comme pour le soufre, l'oxygène et le groupe NH, l'hybride de type p de la paire libre du sélénium et du tellure contribue avec 2 électrons au système π , tandis que

¹⁾ Adresse permanente: Laboratoire de chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Metz, F-57000 Metz.

l'orbitale de type σ est mixée avec les autres orbitales σ de même symétrie. Les paramètres utilisés pour les calculs PPP diffèrent peu de ceux établis par *Zahradnik et al.* [9] [10] et les intégrales bicentriques sont calculées selon la formule de *Mataga & Nishimoto* [11]. [$\beta_{C-Se} = -1,39$; $\beta_{C-Te} = -0,92$; $I_{Se} = 19,17$; $I_{Te} = 17,20$; $\gamma_{SeSe} = 9,29$; $\gamma_{TeTe} = 7,98$ eV]. Les longueurs de liaison sont toutes égales à 1,40 Å exceptées les suivantes: C-S = 1,74 Å; C-Se = 1,85 Å, et C-Te = 2,05 Å. Les orbitales d ne sont pas incluses dans la base de calcul. De récents calculs *ab initio* [6] ont d'ailleurs montré que dans le cas du benzo[b]thiophène (**3**) l'augmentation de l'énergie totale due à l'introduction des fonctions 3d est relativement faible.

Les trois premières bandes de **1** et de **2** correspondent à l'ionisation à partir des orbitales π les plus élevées, comme c'est le cas pour les composés **3**, **4**, **5** et **6** [3] [6]. Ceci est vérifié par la corrélation

$$I_{v,j} = 1,770 \text{ eV} - 0,943 \varepsilon_j^{\text{PPP}}$$

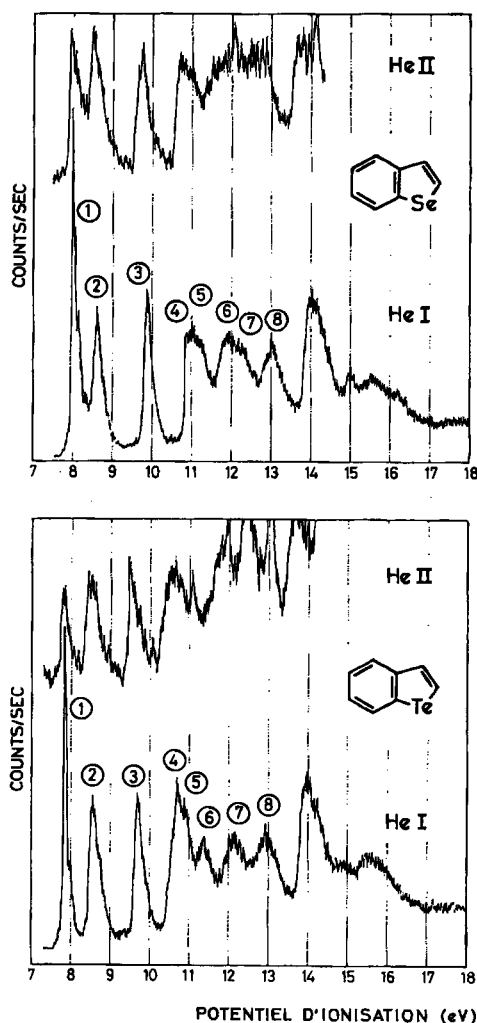
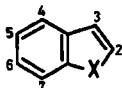


Fig. 1. Spectres photoélectroniques He I et He II du benzo[b]tellurophène et du benzo[b]sélénophène

(limites de confiance (90%) pour $I_{v,1}$: $\approx \pm 0,3$ eV dans le domaine $7 \div 11$ eV; coefficient de corrélation 0,9), existant entre les potentiels d'ionisation de **1-6**, du styrène et du naphthalène et les valeurs des énergies des orbitales $\varepsilon_j^{\text{PPP}}$ calculées par la méthode PPP. Par extrapolation, cette corrélation permet de proposer une interprétation complète des spectres de **1** et **2** (cf. Tabl.). Les valeurs, calculées par extrapolation, des potentiels d'ionisation correspondants à l'éjection d'un électron des orbitales π_2 et π_1 de **1** et **2** sont respectivement égales à 10,53 eV et 12,55 eV pour **1** et à 10,76 eV et 12,68 eV pour **2**. Dans chaque cas, ces valeurs correspondent aux bandes ④ et ③ de **1** et de **2** (cf. Tabl. et Fig. 1).

Tableau. Potentiels d'ionisation verticaux (eV) du benzo[b]tellurophène (**1**) et du benzo[b]sélénophène (**2**). (Précision = $\pm 0,05$ eV.) Relation avec les orbitales moléculaires (O.M.) correspondantes (voir aussi Fig. 3).



X = Te Se S O NH CH₂
 1 2 3 4 5 6

P.I	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₉
O.M.	π_5	π_4	π_3	π_2	+ σ	σ	σ	π_1	σ
1 (Te)	7.76	8.52	9.54	10.60	10.70	11.20	11.95	12.75	13.80
2 (Se)	8.03	8.64	9.86	(10.80)	(11.10)	11.82	12.18	12.95	13.95

L'intensité relative des trois premières bandes de **4**, **5**, et **6** ne varient pratiquement pas du spectre He(I) au spectre He(II). Ce résultat est conforme avec ceux, théoriques et pratiques, obtenus par Schweig *et al.* [12]. On note, par contre, dans les spectres He(II) de **1**, **2** et **3** (voir Fig. 2) une diminution de l'intensité relative de la première bande, celle-ci étant surtout significative dans le cas de **1** (X = Te). Ceci est aussi en accord avec les résultats de Schweig [12] puisque, dans le cas de **1**, le coefficient de l'orbitale atomique de l'atome Te est égal à $c_{\text{Te}}^2 = 0,58$ (PPP) pour la dernière orbitale π occupée (π_5) et que le moment de transition des orbitales np et ns (où $n > 2$) diminue considérablement lorsque l'énergie des photoélectrons augmente. Dans toutes les autres orbitales, les coefficients c_X^2 (X = S, Se, Te) sont trop faibles ($< 0,20$) pour que cela entraîne une diminution véritablement significative de l'intensité des bandes du spectre He(II).

La variation des différents potentiels d'ionisation I_1 , I_2 , I_3 (soit en fonction de l'électronégativité de l'hétéroatome, soit du potentiel d'ionisation des atomes X [13] ou encore des composés de type XH_2 [14]) (cf. Fig. 3) est similaire, quoique moins sensible, à celle observée dans la série des hétérocycles pentagonaux [1]. Ceci était prévisible étant donné l'absence de symétrie de **1** (et des autres termes de la série) et le fait qu'il y ait seulement un hétéroatome pour 8 atomes de carbone.

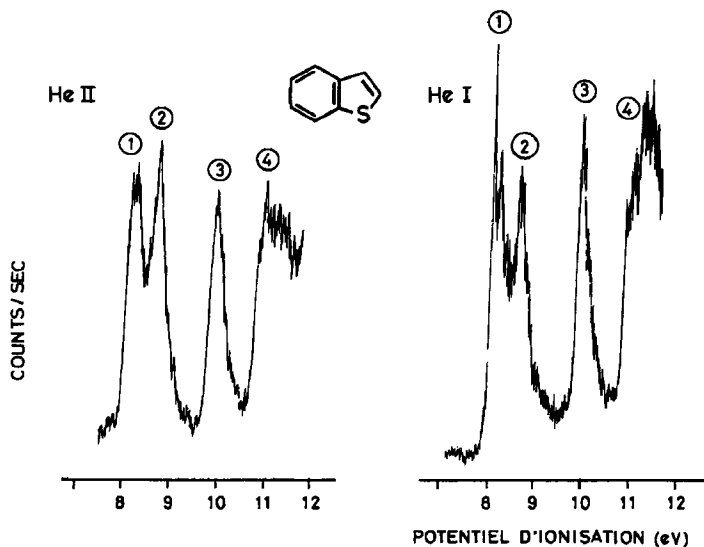


Fig. 2. Spectre photoélectronique He I et He II des premières bandes du benzo[b]thiophène

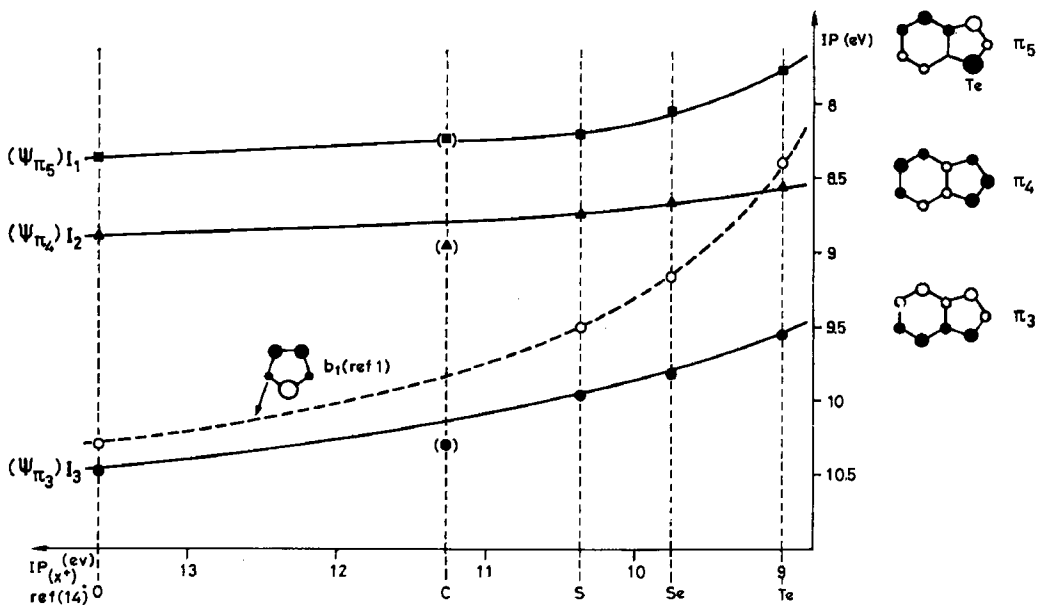


Fig. 3. Corrélation entre les potentiels d'ionisation correspondants à l'éjection d'un électron des orbitales π_3 , π_4 , π_5 de 1, 2, 3 et 4 et les potentiels d'ionisation $I(X)$ des atomes libres Te, Se, S et O

Cette déstabilisation des orbitales moléculaires lorsque l'électronégativité de l'hétéroatome diminue a été observée dans la série des phosphabenzène, arsabenzène et stibabenzène [15] où, parallèlement, le déplacement chimique (en ppm) du proton en α de l'hétéroatome augmente considérablement [16]. Un phénomène analogue a été

observé par *Faller et al.* [18] en ce qui concerne les déplacements chimiques des protons en α de l'hétéroatome dans la série du benzo[*b*]tellurophène. On note cependant, dans cette série, une anomalie dans le cas du benzo[*b*]furanne ($\delta H_{\alpha}^{\text{ppm}}$ ne suit pas la variation en fonction de l'électronégativité) [18] alors que dans le présent travail, nous n'observons rien de tel.

Ce travail constitue la contribution n° 87 du projet 2.159.74 du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique*. (Contribution n° 86: [19].)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Distefano, S. Pignataro, G. Innorta, F. Fringuelli, G. Marino & A. Taticchi, *Chem. Phys. Letters* 22, 132 (1973).
- [2] A. Schweig & W. Thiel, *Molecular Physics* 27, 265 (1974).
- [3] J. H. D. Eland, *J. of Mass Spectrometry Ion Physics* 2, 471 (1969).
- [4] P. A. Clark, R. Gleiter & E. Heilbronner, *Tetrahedron* 29, 3085 (1973).
- [5] J. P. Maier & D. W. Turner, *J. chem. Soc. Faraday II*, 69, 196 (1973).
- [6] M. H. Palmer & S. M. F. Kennedy, *J. chem. Soc. Perkin II*, 1893 (1974).
- [7] D. W. Turner, *Proc. Royal Soc. A* 307, 15 (1968).
- [8] F. Burger & J. P. Maier, *J. Physics E: Scientific Instrum.* 8, 420 (1975).
- [9] J. Fabian, A. Mehlhorn & R. Zahradnik, *J. phys. Chemistry* 72, 3975 (1968); *Theoret. chim. Acta* 12, 247 (1968).
- [10] R. Zahradnik, *Int. J. Sulfur. Chem.* B6, 147 (1971).
- [11] N. Mataga & K. Nishimoto, *Z. phys. Chem.* 13, 140 (1957).
- [12] A. Schweig & W. Thiel, *J. Electron Spectr.* 3, 27 (1974).
- [13] J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herren, K. Draxl & F. H. Field, *Ionisation Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous positive Ions*, Nat. Bur. Stands., Washington D.C. (1969).
- [14] A. W. Potts & W. C. Price, *Proc. Royal Soc. A* 326, 181 (1972).
- [15] Ch. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, III, D. T. Clark, U. T. Cobby, D. Kilcast & I. Scanlan, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 928 (1973).
- [16] A. J. Ashe, III, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 6690 (1971).
- [17] J. L. Piette & M. Renson, *Bull. Soc. chim. Belges* 80, 521 (1971).
- [18] P. Faller & J. Weber, *Bull. Soc. chim. France* 3193 (1972).
- [19] G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight & M. S. Lipton, *Z. Physik. Chem.* (Neue Folge), en presse.