

Spectres photoélectroniques de divers thiéno[2,3-*b*]thiophènes

M. Coustale (a), C. Guimon (b), J. Arriau (a) et G. Pfister-Guillouzo (b)

(a) Laboratoire de Chimie Structurale: I. U. R. S. - 64016 Pau, FRANCE  
(b) Laboratoire de Chimie Organique Physique: I. U. R. S. - 64016 Pau, FRANCE

Reçu le 23 avril 1975

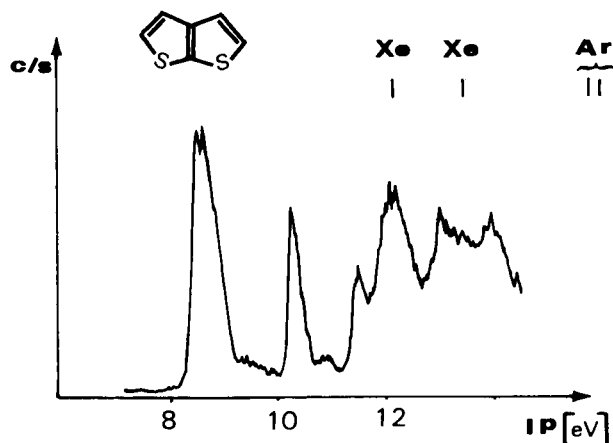
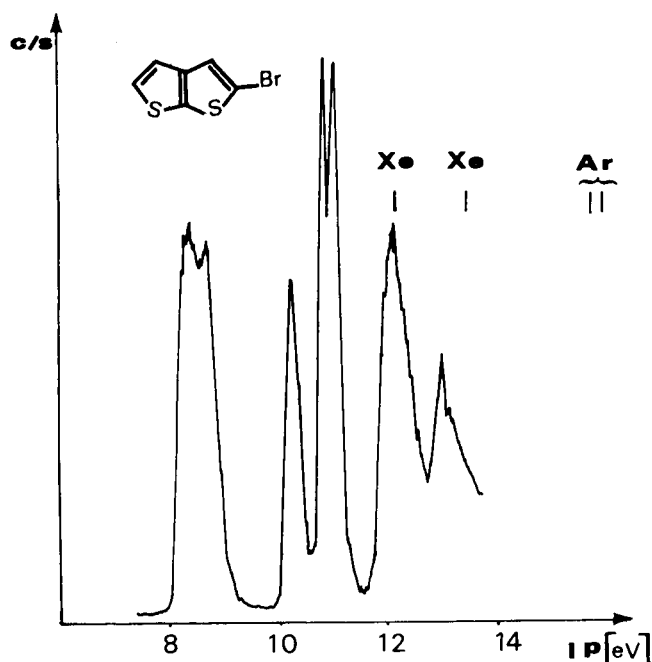
Les spectres photoélectroniques de dérivés de monosubstitution du thiéno[2,3-*b*]thiophène (halogène et méthyle) ont été analysés. Les attributions proposées sont confirmées par les effets des di, tri et tetrasubstitutions, et en bon accord avec un calcul CNDO/S.

*J. Heterocyclic Chem.*, 13, 231 (1976).

Lors d'une étude récente sur un certain nombre d'hétérocycles dérivés du thiophène Clark et Coll (1) attribuent les trois premières bandes des spectres du thiéno[2,3-*b*]thiophène à l'ionisation d'électrons  $\pi$  en se basant sur la forme des bandes et les résultats des calculs semi-empiriques. Toutefois ces auteurs, d'après les données expérimentales, ne peuvent déterminer la position énergétique précise des paires libres des atomes de soufre. Nous avons dans ce travail repris une analyse complète du spectre du thiénothiophène en basant essentiellement notre interprétation sur l'évolution observée lors de substitutions par des atomes d'halogène en différentes positions ou des groupements méthyles. Cette analyse nous a permis d'une part de confirmer la nature des trois premières ionisations  $\pi$  et d'autre part d'identifier de façon non ambiguë les potentiels d'ionisation associés aux paires libres des hétéroatomes.

Thiéno[2,3-*b*]thiophène et dérivés monosubstitués

Nous avons reporté dans le tableau I les potentiels d'ionisation verticaux expérimentaux de ces composés et

Figure 1: Spectre photoélectronique du thiéno[2,3-*b*]thiophène.Figure 2: Spectre photoélectronique du monobromo-2 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

dans les figures 1, 2, 3, 4, 5 les spectres correspondants. Spectres expérimentaux:

Pour le thiéno[2,3-*b*]thiophène on observe entre 8 et 9 eV un massif large fortement structuré dont l'intensité laisse présumer un recouvrement de deux bandes. Ceci est d'ailleurs confirmé lors d'une substitution notamment en position 2 (figures 2 et 4). On note pour ces deux premières bandes un domaine vibrationnel respectivement de 800  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Par rapport au thiéno[2,3-*b*]thiophène la substitution en position 2 déplace vers les faibles énergies le premier potentiel d'ionisation de 0,1 eV pour une substitution par le brome, et d'environ

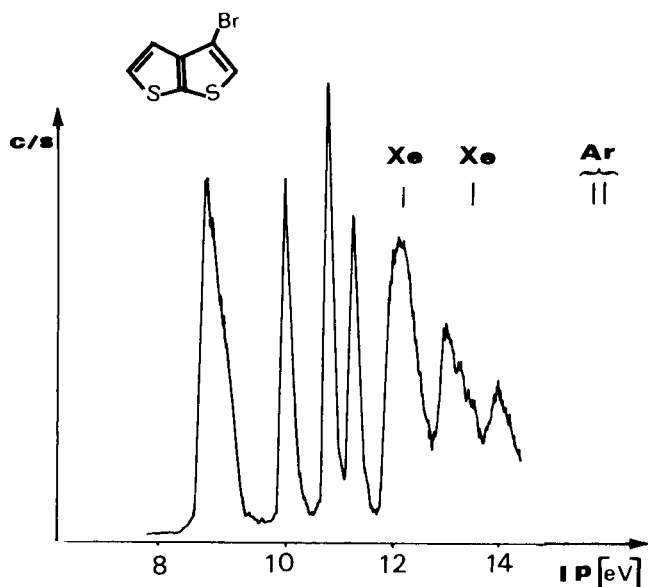


Figure 3: Spectre photoélectronique du monobromo-3 thiéno[1,3-*b*]thiophène.

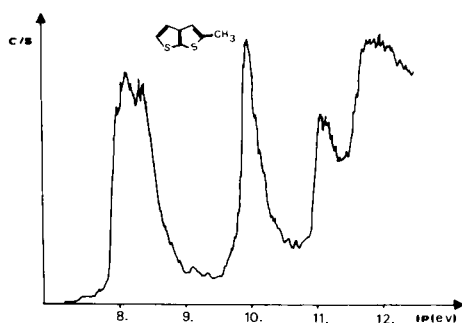


Figure 4: Spectre photoélectronique du méthyl 2 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

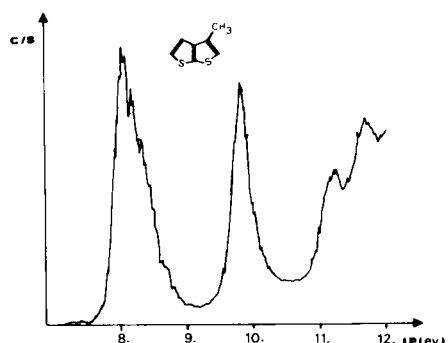


Figure 5: Spectre photoélectronique du méthyl 3 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

0,3 eV pour une substitution par l'iode ou un groupement méthyle, la position de la deuxième bande n'étant pas modifiée. Par contre, lors d'une substitution en position 3, on observe une déstabilisation plus importante de l'orbitale associée au second potentiel d'ionisation (tableau I). La troisième bande observée à 10,23 eV pour

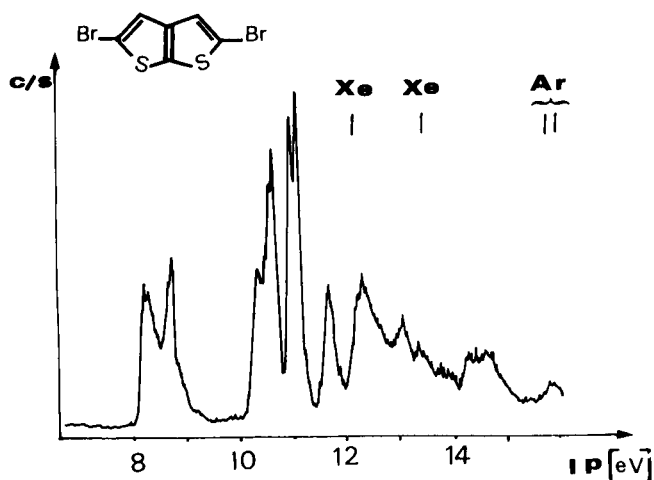


Figure 6: Spectre photoélectronique de dibromo-2,5 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

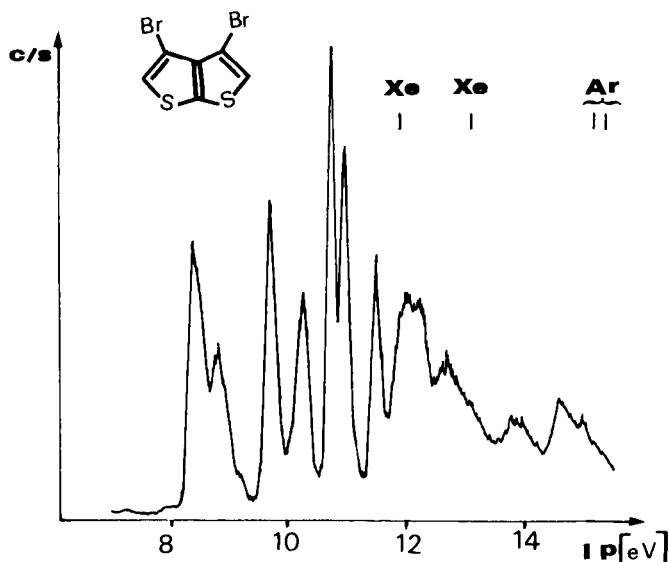


Figure 7: Spectre photoélectronique de dibromo-3,4 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

le thiéno[2,3-*b*]thiophène présente un domaine vibrationnel de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . On observe dans cette même région pour les dérivés halogénés deux bandes correspondant à l'ionisation des électrons des orbitales moléculaires localisées sur les halogènes (2). Pour cette bande à 10,23 eV, on note une déstabilisation plus importante lors d'une substitution en position 3. On sait en effet que les orbitales atomiques associées aux paires libres des halogènes subissent une levée de dégénérescence selon leur degré de conjugaison dans une molécule (2-11). Les paires libres des halogènes font alors partie des systèmes  $\pi$  et  $\sigma$  de ces composés. La paire  $\pi$  en particulier interagit avec les orbitales de même type provoquant un éclatement généralement supérieur à celui provoqué par le couplage

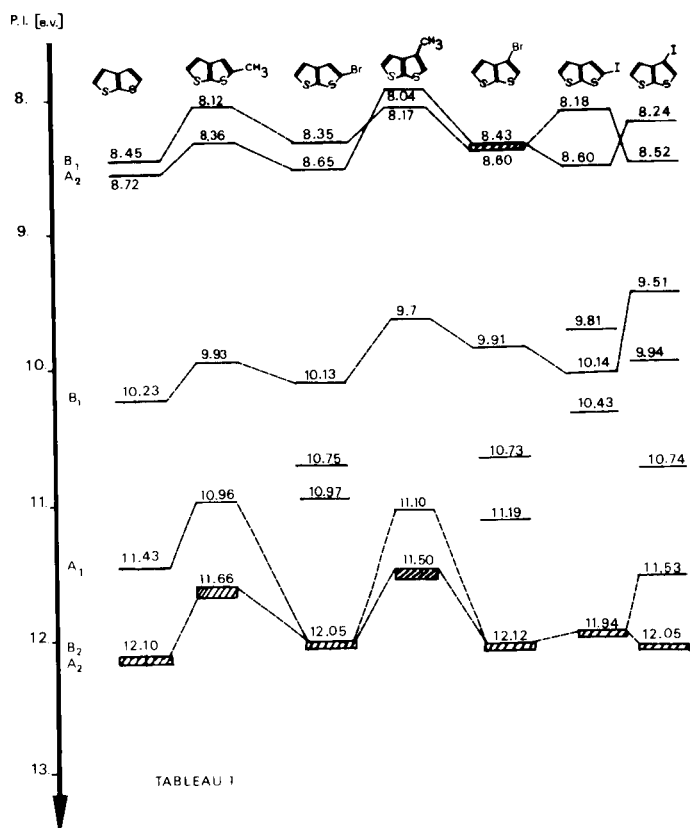


TABLEAU I

spin-orbite, et, d'autant plus important que les positions des orbitales avant interaction sont plus proches (12-15).

Dans le cas d'une bromosubstitution, les potentiels associés à l'ionisation d'électrons localisés sur les paires libres des halogènes ont respectivement pour valeur 10,75 eV et 10,97 eV pour le bromo-2 thiéno[2,3-*b*]thiophène, et 10,73 eV et 11,19 eV pour le bromo-3 thiéno[2,3-*b*]thiophène (tableau II). On remarque ainsi que l'effet

Tableau II

Substitue en	Potentiel d'ionisation en eV des paires libres du brome et de l'iode			
	Thiophene $\sigma$	(a) $\pi$	Thiéno[2,3- <i>b</i> ]thiophene (b) $\sigma$	$\pi$
$\alpha$ Bromo	10.8	11.3	10.75	10.97
$\alpha$ Iodo	10.0	10.7	9.81	10.43
$\beta$ Bromo	10.7	11.5	10.73	11.19
$\beta$ Iodo			9.94	10.74

(a) Baker et Coll. (20). (b) Ce travail.

mésomère de l'halogène est beaucoup plus important lors d'une substitution en position 3 (déstabilisation du troisième potentiel d'ionisation du thiéno[2,3-*b*]thiophène et stabilisation du potentiel d'ionisation des paires  $\pi$  du brome) que lors d'une substitution en position 2. Ces remarques nous amènent à attribuer dans le cas d'une

iodosubstitution aux ionisations des électrons des paires libres  $\sigma$  et  $\pi$  de l'iode les bandes observées à 9,81 et 10,43 eV pour l'iodo-2 thiéno[2,3-*b*]thiophène et à 9,94 et 10,74 eV pour l'iodo-3 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

Enfin pour le thiéno[2,3-*b*]thiophène on observe une quatrième bande à 11,48 eV et un massif large aux environs de 12,10 eV.

Interpretation des données expérimentales

Les trois premières bandes étant déplacées vers les faibles énergies lors des substitutions par des halogènes ou des groupements méthylés, nous les attribuons à l'ionisation des électrons  $\pi$  en accord avec Clark et Coll. (1). Les valeurs calculées dans le cadre du théorème de Koopmans (16) par la méthode CNDO/S (18) étendue à la troisième période (19) des différents potentiels d'ionisation du thiéno[2,3-*b*]thiophène ont été reportées dans le tableau III.

Si l'on examine parallèlement les poids calculés des orbitales pour les trois premières orbitales moléculaires et les déplacements observés expérimentalement lors des substitutions pour les trois premières bandes, on peut faire les remarques suivantes:

- Pour la première orbitale moléculaire de symétrie  $B_1$  le carbone  $C_2$  a un poids de 18%. L'ionisation des électrons de cette orbitale moléculaire est donc bien à l'origine de la première bande expérimentale que l'on avait observée comme très sensible à l'effet d'une substitution en position 2.

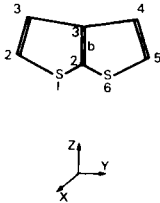
- De la même façon les deuxième et troisième orbitales moléculaires de symétrie  $A_2$  et  $B_1$  principalement localisées sur les atomes de soufre et le carbone  $C_3$  peuvent être associées de façon non ambiguë à la deuxième bande et troisième bande pour lesquelles on observe un fort déplacement vers les faibles énergies lors de substitution en position 3.

Remarquons d'ailleurs que le groupement méthyle a un effet plus déstabilisant que les halogènes ce qui nous amène à proposer une inversion de l'ordre des deux premières orbitales moléculaires du méthyl-3 thiéno[2,3-*b*]thiophène (tableau I). Le déplacement vers les faibles énergies de la quatrième bande lors d'une méthylation et vers les fortes énergies lors d'une halogénéation correspond aux effets inductifs de ces substituants. Nous attribuons donc cette bande à l'ionisation des électrons localisés sur les paires libres  $\sigma$  des atomes de soufre.

Dérivés disubstitués du thiéno[2,3-*b*]thiophène

Afin de confirmer ces attributions nous avons analysé les spectres de dérivés disubstitués par des atomes de brome en position 2 3, 2 4, 2 5 (figure 6) et 3 4 (figure 7). L'ensemble des données expérimentales est reporté dans le tableau IV.

Tableau III

Composé	No. des bandes	P. I. v Expérimentaux eV		Symétrie des Orbitales	Poids des O. A.		P. I. calculé eV (a)
		Clark (b) (1)	ce travail				
	1	8.32	8.45	$B_1 (\pi)$	$C_{2b}$ 30%	9.64	
					$S_1$ 4%		
					$C_2$ 18%		
					$C_3$ 1%		
					$C_{3b}$ 20%		
					$S_1$ 27%		
	2	8.41	8.72	$A_2 (\pi)$	$C_2$ 7%	9.91	
			$C_3$ 15%				
			$C_{2b}$ 4%				
	3	10.08	10.23	$B_1 (\pi)$	$S_1$ 28%	11.43	
			$C_2$ 2%				
			$C_3$ 13%				
			$C_{3b}$ 10%				
	4	11.27	11.48	$A_1 (\sigma)$	$S_1$ 25%	12.94	
			$C_{2b}$ 21%				
			$C_{3b}$ 15%				
	5		12.10	$B_2 (\sigma)$	$S_1$ 28%	12.95	
			$C_{2b}$ 14%				
			$C_{3b}$ 5%				
	6			$A_2 (\pi)$	$S_1$ 20%	13.29	
			$C_2$ 18%				
			$C_3$ 10%				

(a) Dans l'approximation du théorème de Koopmans (16). (b) Johnstone, et Coll. ont également enregistré le spectre P. E. de ce composé (17). Ses résultats sont dans l'ensemble assez voisins des nôtres.

Lors d'une substitution en 2, 3 et 2, 4, les spectres observés sont similaires. On observe en accord avec les remarques faites précédemment un déplacement vers les faibles énergies des deux premières bandes et un déplacement net pour la troisième bande (effet du brome en  $\beta$ ). Lors d'une disubstitution en  $\alpha, \alpha'$  nous notons des effets comparables à ceux observés pour le bromo-2 thiéno-[2,3-*b*]thiophène: déstabilisation du premier potentiel d'ionisation, les deuxième et troisième potentiels d'ionisation restant inchangés. Par contre, lors d'une disubstitution en  $\beta, \beta'$  l'effet mésomère que l'on attend important pour les deuxième et troisième potentiels d'ionisation nous amène à proposer un croisement des deux premiers potentiels d'ionisation. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par les structures vibrationnelles observées pour les deux premières bandes qui, dans ce cas, sont respectivement de 1100-1200 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Pour tous

ces composés, on observe entre 10 et 12 eV quatre bandes intenses dues à l'ionisation des électrons des orbitales moléculaires localisées sur des paires  $\sigma$  et  $\pi$  des atomes de brome. L'interaction entre les paires  $\sigma$  et  $\pi$  des atomes se fait par les liaisons  $\sigma$  (10) et reste faible. Les ionisations correspondantes sont associées aux deux bandes observées aux environs de 10,90 et 11,05 eV. Par contre, l'interaction entre les paires  $\pi$  se faisant à travers le système conjugué l'éclatement sera beaucoup plus important. Les potentiels correspondants sont reportés dans le tableau IV. Pour tous ces composés, compte tenu des effets inductifs des deux atomes d'halogène, la bande  $A_1 (\sigma)$  est déplacée vers les fortes énergies.

Dérivés tri et tetrasubstitués du thiéno[2,3-*b*]thiophène

Les spectres SPE des composés étudiés sont présentés dans les figures 8, 9 et 10, les potentiels d'ionisation

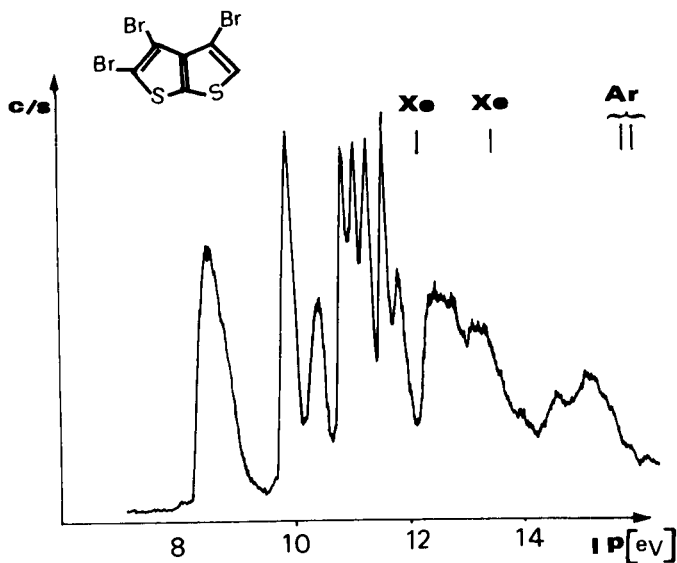


Figure 8: Spectre photoélectronique du tribromo-2,3,4 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

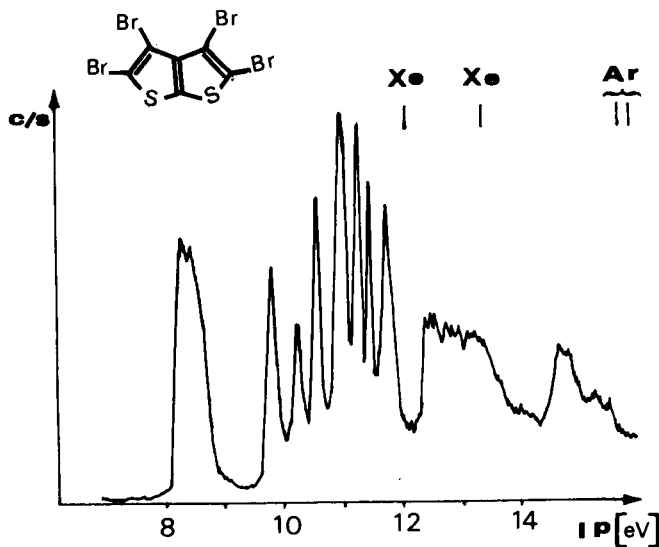


Figure 10: Spectre photoélectronique du tetrabromo thiéno[2,3-*b*]thiophène.

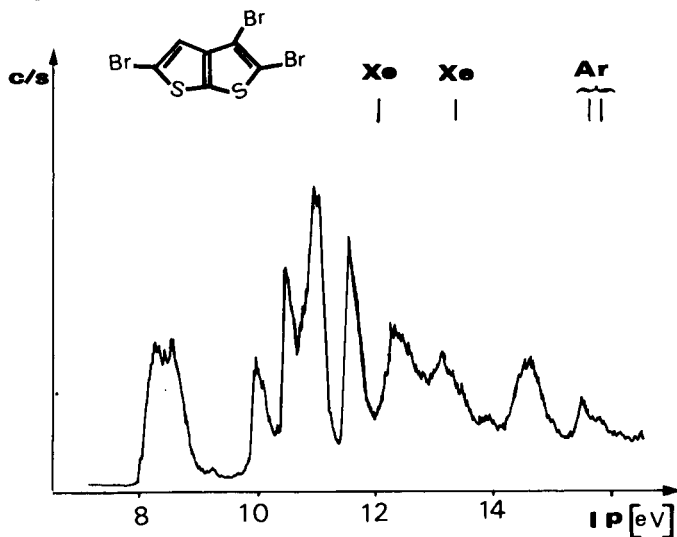


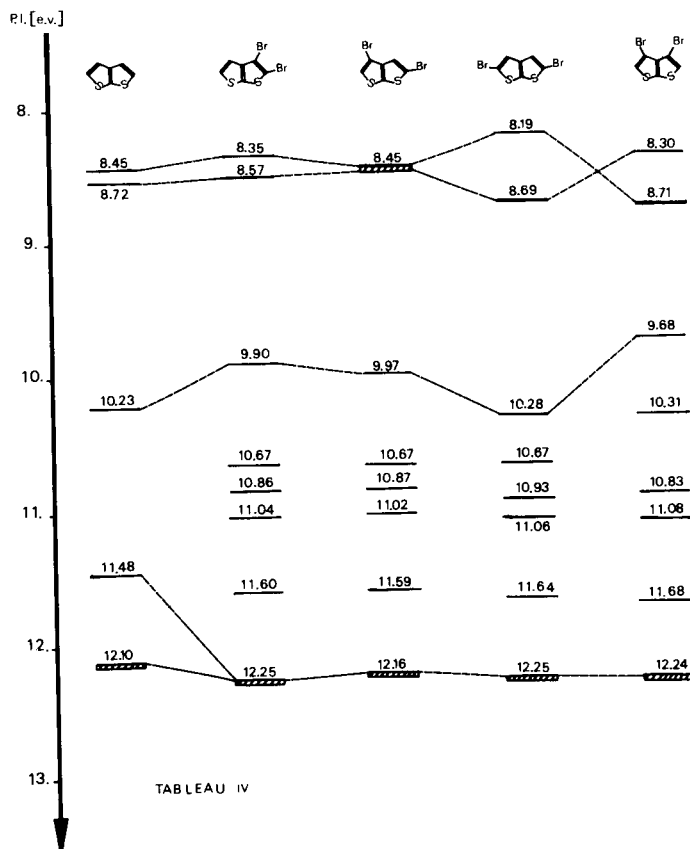
Figure 9: Spectre photoélectronique du tribromo-2,3,5 thiéno[2,3-*b*]thiophène.

observés sont rassemblés dans le tableau V.

Comme pour les dérivés disubstitués, les déplacements de trois premières bandes caractéristiques du système  $\pi$  du thiénothiophène correspondent bien à une influence du brome en  $\alpha$  sur la première bande  $B_1$  et du brome en  $\beta$  sur les deuxième et troisième bandes.

La région où l'on attend les ionisations des paires des halogènes est bien entendu complexe.

Pour le tribromo-2,3,4 thiéno[2,3-*b*]thiophène on peut admettre que les bandes de faible intensité pointées à 10,32 et 11,80 eV résultent de l'ionisation d'électrons  $\pi$  alors que celle pointée à 11,4 eV est associée à un électron  $\sigma$ . De plus, en comparant avec les spectres des dibromo-



TABEAU IV

2,3 et dibromo-3,4 thiéno[2,3-*b*]thiophène, il semble logique de proposer 10,78 eV pour le dernier potentiel  $\pi$  et 10,99 et 11,2 eV pour les deux autres potentiels  $\sigma$ .

Dans le cas du tribromo-2,3,5 thiéno[2,3-*b*]thiophène en se basant sur l'allure des bandes (les bandes  $\sigma$  étant en

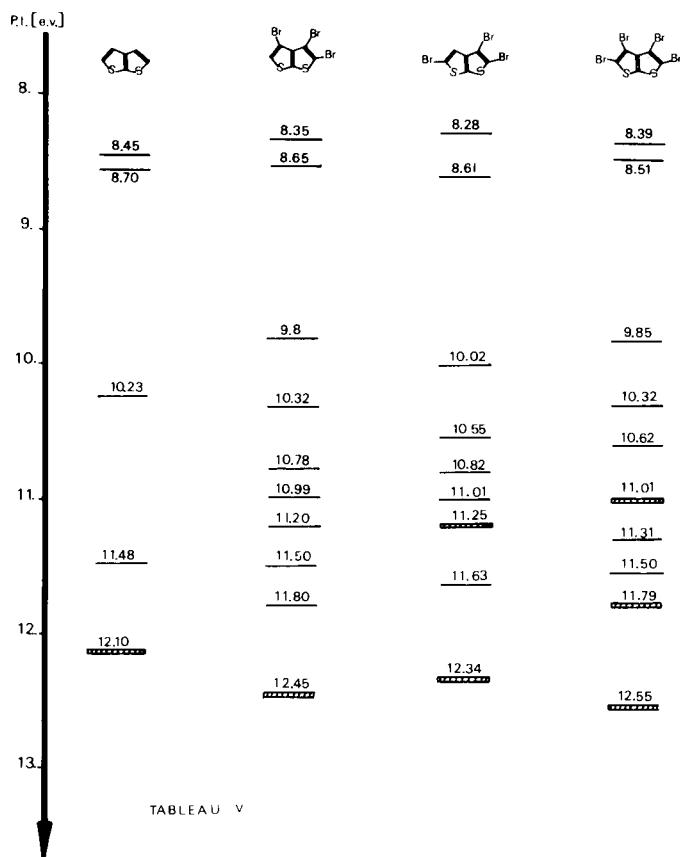


TABLEAU V

général plus intenses que les bandes  $\pi$ ), nous pouvons proposer la séquence  $\pi < \sigma < \pi < \sigma < \sigma < \pi$ .

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude spectroscopique a été réalisée sur un appareil Perkin Elmer PS. 18. Les spectres ont été calibrés à l'aide des pics associés aux doublets  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  de l'argon (15,755 et 15,933 eV) et du xenon (12,127 et 13,427 eV). La source est une lampe à hélium I (21,21 eV ou 584 Å). Les potentiels ont été déterminés à  $\pm 0,03$  eV à l'exception de ceux correspondant à des bandes se recouvrant les unes les autres (en particulier les deux premières bandes), auquel cas l'imprécision est plus importante.

#### BIBLIORAPHIE

- (1) P. A. Clark, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Tetrahedron*, **29**, 3085 (1973).
- (2) F. Grogli, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 145 (1971).
- (3) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Turner, C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy," Wiley (1970).
- (4) H. J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung, E. K. Jensen, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1073 (1970).
- (5) A. D. Baker, D. Betteridge, "Photoelectron Spectroscopy," Pergamon Press (1972).
- (6) D. Chadwick, *Can. J. Chem.*, **50**, 737 (1972).
- (7) M. Klasson, R. Manne, "Electron Spectroscopy," D. A. Shirley (1972).
- (8) K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.*, **105**, 3865 (1972).
- (9) N. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3087 (1973).
- (10) C. W. Worrel, *J. Electron. Spectros.*, **3**, 359 (1974).
- (11) K. Wittel, H. Bock, R. Manne, *Tetrahedron*, **30**, 651 (1974).
- (12) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543 (1968).
- (13) R. Hoffmann, A. Imamura, W. Hehre, *ibid.*, **90**, 1499 (1968).
- (14) R. F. Hedson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 36 (1973).
- (15) L. Libit, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1370 (1974).
- (16) T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
- (17) R. A. W. Johnstone, F. A. Mellon, *J. Chem. Soc., Faraday II*, **8**, 1155 (1973).
- (18) J. del Bene, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968).
- (19) C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron*, **29**, 3399 (1973).
- (20) A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp, R. E. Kirby, *Anal. Chem.*, **42**, 1064 (1970).

#### English Summary.

Photoelectron spectra of thieno[2,3-*b*]thiophene and its mono halogeno and mono methyl derivatives have been analysed. The proposed assignments were confirmed by the effects of di, tri and tetra substitutions and are in good agreement with a CNDO/S calculation.