

Etude théorique et expérimentale des spectres électroniques  
d'absorption de cyclohepta[*b* ou *c*]thiophénones-6 et  
des hydroxy-5 cyclohepta[*b* ou *c*]thiophénones-6

*Rosine Perben (a), Thérèse Marey (a) et Jean Arriau (b)*

(a) Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences  
21000 Dijon, FRANCE

(b) Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, I.U.R.S., Avenue Philippon  
64016 Pau, FRANCE

Reçu le 8 avril 1974, forme corrigée le 25 janvier 1975

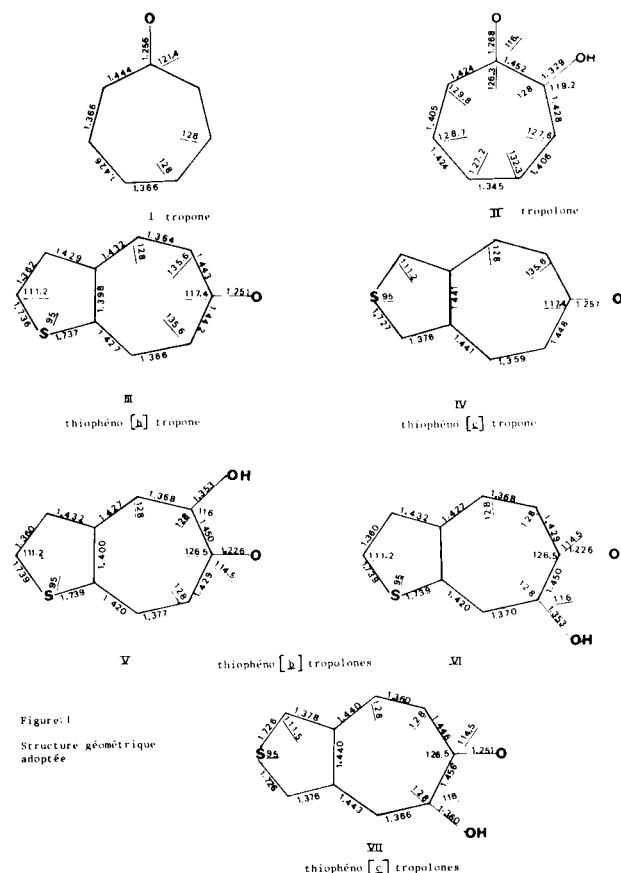
Les spectres électroniques d'absorption de cyclohepta (*b* ou *c*) thiophénones-6 et des hydroxy-5 cyclohepta(*b* ou *c*)thiophénones-6 sont étudiés par la méthode C.N.D.O./S de Jaffé étendue à la troisième période longue. Les résultats des calculs sont en accord satisfaisants avec les données expérimentales. Une nouvelle interprétation du spectre de la tropone est proposée.

Dans le cadre plus général d'une étude de cyclohepta[*b* ou *c*]thiophénones substitués (que nous désignerons dans la suite de cet article sous le nom de thiophéno-[*b* ou *c*]tropilidènes) et de certains de leurs dérivés complexés par Cr(CO)<sub>3</sub>, nous avons entrepris l'examen théorique et expérimental de spectres d'absorption électronique des cyclohepta[*b* ou *c*]thiophénones-6 et des hydroxy-5 (ou 7) cyclohepta[*b* ou *c*]thiophénones-6 que nous appellerons plus simplement par la suite thiophéno(*b* ou *c*)tropones et tropolones (composés III à VII).

A travers ces deux séries de molécules nouvelles susceptibles d'exister chacune sous forme de deux isomères *b* ou *c* selon que le cycle thiophénique est accolé au cycle à sept chaînons par un sommet  $\alpha$  et un sommet  $\beta$  (composés III, V et VI) ou par deux sommets  $\beta$  (composés IV et VII) nous avons voulu plus particulièrement analyser l'influence de l'accrolement des cycles et de la symétrie moléculaire sur le spectre électronique.

Cette étude nous a conduit tout naturellement à reprendre dans un premier temps l'examen des spectres d'absorption électroniques de la tropone et de la tropolone motifs de base de la série. Il est en effet curieux de constater que bien que de nombreux travaux théoriques aient été effectués sur les molécules de tropone et de tropolone (2,12) de structure pseudo aromatique, seuls les travaux récents de Bertelli et Andrews (1) et de Weiler et Coll. (21) relatifs à l'examen du moment dipolaire et du spectre S.P.E. de la tropone ont été conduits à l'aide de méthode "tous électrons extérieurs". L'analyse des spectres électroniques expérimentaux de ces composés n'a en particulier été effectuée qu'à l'aide des résultats

de méthodes ne prenant en considération que les seuls électrons  $\pi$ . Il paraissait donc intéressant de tenter de déterminer de façon précise pour ces hétérocycles la



position des différentes transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ou plus généralement  $\sigma \rightarrow \pi^*$  entre 200 et 600 nm et leur intervention dans l'interprétation des spectres expérimentaux observés.

### I. Conditions de calcul

#### Méthode de calcul

La présente étude a été effectuée dans le cadre de la méthode C.N.D.O./S de Jaffé dans son formalisme original pour la première période longue, et avec l'extension réalisée au laboratoire pour d'autres composés contenant des atomes de soufre (21) sans participation des orbitales 3d. Les vingt premières configurations monoexcitées ont été utilisées pour le calcul d'intéraction de configuration.

#### Structure géométrique adoptée

La structure de la tropolone a été déterminée en 1970 par Shimanouchi et Sasada (13) à partir du spectre de diffraction de rayons X. A notre connaissance, c'est la seule structure géométrique expérimentale connue pour les composés que nous nous proposons d'étudier.

Aussi pour les composés I, III, IV, V, VI et VII, nous avons déterminé une structure géométrique moyenne; les longueurs  $d_{rs}$  des liaisons ont été déduites des indices  $P_{rs}$  calculés à la convergence d'un calcul Hückel- $\omega$ . On peut noter que les valeurs  $d_{rs}$  ainsi calculées pour la tropolone sont tout à fait comparables aux valeurs expérimentales proposées par Shimanouchi et Sasada.

Les relations suivantes ont été utilisées pour le calcul des distances:  $d_{C-O}$ ,  $d_{C-C}$  (14) et  $d_{C-S}$  (15).

$$d_{C-O} = 1.438 - 0.238 P_{C-O}$$

$$d_{C-C} = 1.52 - 0.19 P_{C-C}$$

$$d_{C-S} = (2.39 - 0.238 P_{C-S})^{1/2} \left( \frac{Z_{effC}}{2} + \frac{Z_{effS}}{3} \right)^{-1/2}$$

Les longueurs des liaisons C-C et C = C de la tropolone proposées récemment par Ogasawara (16) sont voisines de celles déterminées par notre approximation.

Notons que la longueur de la liaison C=O de la tropolone est sensiblement plus grande que celle retenue par Bertelli et Andrews (1) et Ogasawara (16) mais qu'elle se rapproche des valeurs adoptées par la plupart des auteurs (2-12).

En ce qui concerne les angles de liaisons, nous avons retenu les valeurs proposées par Shimanouchi (13) pour la tropolone. Pour les autres composés, les valeurs utilisées ont été déterminées à partir de celles du noyau thiophénique et du cycle heptatriénique de manière à conserver dans tous les cas une géométrie raisonnable pour les molécules étudiées. La figure 1 donne les structures adoptées dans ce travail.

### II. Spectres électroniques d'absorption

#### Tropolone

Le spectre électronique expérimental de la tropolone en solution dans différents solvants a été proposé par de nombreux auteurs (4 à 9, 12, 19).

Il se compose essentiellement de trois régions: une bande structurée située à 300 nm d'intensité moyenne ( $\log \epsilon = 0.13$ ), une bande large plus intense ( $\log \epsilon = 0.37$ ) à 220 nm et une bande à 180 nm. L'analyse de ce spectre, à partir des calculs effectués dans le cadre de méthode d'approximation  $\pi$  a donné lieu à de nombreuses interprétations théoriques souvent contradictoires (4,5,6,7,9,12).

Nous avons reporté dans le tableau I, le spectre électronique de la tropolone calculé par la méthode CNDO/S, ainsi que le spectre expérimental enregistré dans le n-heptane.

Vers les plus grandes longueurs d'onde (435 nm; 2.85 eV) on attend une première transition de type  $\sigma \rightarrow \pi^*$  mettant en jeu les électrons de la paire libre de l'atome d'oxygène et la première orbitale  $\pi$  vacante. Cette transition ( ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ ) théoriquement interdite, semble ne pouvoir être rapprochée d'aucune bande connue du spectre expérimental du composé, le premier massif expérimental signalé dans la littérature n'apparaissant qu'à 297 nm. La faible solubilité de la tropolone dans le n-heptane ne nous a pas permis de mettre en évidence cette première région spectrale prévue à 435 nm.

Dans le domaine de longueur d'onde supérieure à 190 nm, le calcul prévoit deux groupes de transitions:

- entre 3.80 et 4.40 eV (320-280 nm), on attend deux transitions d'intensité moyenne de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ ). Cette première région spectrale peut être rapprochée du massif expérimental d'intensité moyenne observé à 4.17 eV. Remarquons que l'attribution proposée pour cette première partie du spectre rassemble en quelque sorte les deux types d'interprétation des auteurs antérieurs, pour lesquels cette région I correspondait à la superposition soit de deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  (19, 9, 4, 12, 7) soit d'une transition  $n \rightarrow \pi^*$  et une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (5).

- entre 4.40 et 6.60 eV, (280-190 nm), le calcul CNDO/S indique la présence de deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'énergies voisines à 6.35 eV ( ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ ) et 6.53 eV ( ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ ), la première présentant une forte intensité. Ces deux transitions sont précédées de deux transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  théoriquement interdites. Malgré la valeur énergétique beaucoup trop élevée de la transition intense  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ , cette deuxième région spectrale est sans doute à rapprocher du massif expérimental observé à 220 nm, la largeur et la structuration marquées de cette région

Tableau I

Type	Tropone (I)			Type	Thiopheno[c]tropone (IV)			Type	Thiopheno[b]tropone (III)		
	Symetrie	Position	exp. (eV)		Symetrie	Position	exp. (eV)		Type	Position	exp. (eV)
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	2,852		$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	2,619		$\sigma \rightarrow \pi^*$	3,002		
$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	3,871 (0.093)		$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	3,982 (0.075)	3,59 e	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,542 (0.148)	3,73 e	
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	4,140 (0.13-)	4,17	$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	4,204 (0.117)	3,78 3,94 E	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,125 (0.137)	3,90	
$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	4,365 (0.150)						$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,431	4,04 e	
								$\pi \rightarrow \pi^*$	4,895 (0.396)	4,37 E	
								$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,897	4,48	
								$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,925	4,61 e	
				$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	4,904 (0.018)					
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,811		$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,059					5,02 e
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,281		$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,225 (0.015)					
$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,358 (0.680)	5,51 (0.37)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,319 (1.058)	4,82 F	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,207 (0.127)	5,17	
$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,529		$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,443	5,23 M	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,384	5,37 e	
				$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,460					
				$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,630	5,32 e				
				$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,825 (0.042)					
$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,632 (0.069)									
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,811									
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,948	6,9								
$\sigma \rightarrow \pi^*$	${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	7,136 (0.111)									

spectrale se justifiant alors par la présence non seulement de deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  voisines mais également par les deux transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  prévues par le calcul CNDO.

- enfin, la bande citée par Hosoya à 6.9 eV pourrait correspondre à l'ensemble de deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et des deux transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  situées entre 6.6 et 7.2 eV, la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  intense de symétrie  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$  étant attendue par le calcul à 7.13 eV. Il faut toutefois signaler que l'attribution de cette dernière région spectrale est à proposer avec la plus grande réserve, les transitions d'énergies voisines de 7 eV entrant dans le domaine des transitions de Rydberg, domaine que nous n'avons pas analysé dans ce calcul.

#### Thiophéno[b]tropone

Le spectre d'absorption électronique de la diméthyl-5,7 thiophéno[b]tropone a été enregistré dans le dioxane (figure 2). Ce spectre se compose de trois parties distinctes:

- une bande intense structurée dont le maximum se situe à 277 nm.

- de part et d'autre de cette bande, deux massifs légèrement structurés, d'intensité plus faible et dont les maxima sont respectivement aux environs de 320 nm et 240 nm.

Le spectre électronique de la thiophéno[b]tropone, obtenu par la méthode CNDO/S apparaît formé de trois régions spectrales bien différencierées:

- vers les plus grandes longueurs d'onde (3.54 à 4.50 eV), le calcul prévoit deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de faible intensité, à 3.54 et 4.12 eV, et une transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$  à 4.43 eV.

- à 4.89 eV, nous attendons une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  intense et deux transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  voisines calculées à 4.897 eV et 4.925 eV.

- dans la région des courtes longueurs d'onde, le calcul fait apparaître enfin la présence de deux transitions: une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  peu intense à 5.21 eV et une transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$  à 5.38 eV.

Comme le souligne le tableau I, le spectre calculé pour

Tableau II

Tropolone (II)			Thiopheno[ <i>c</i> ]-tropolone (VII)		5-Thiopheno[ <i>b</i> ]tropolone (V)			7-Thiopheno[ <i>b</i> ]tropolone (VI)			
Type	Position	exp. (eV)	Type	Position	Type	Position	exp. (eV)	Type	Position	exp. (eV)	
$\sigma \rightarrow \pi^*$	3,059		$\sigma \rightarrow \pi^*$	2,723	$\sigma \rightarrow \pi^*$	3,059		$\sigma \rightarrow \pi^*$	3,060	3,29 e	
$\pi \rightarrow \pi^*$	3,481 (0.112)	3,40	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,620 (0.074)	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,553 (0.131)	3,29 E	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,446 (0.131)	<u>3,70</u>	
					$\pi \rightarrow \pi^*$	4,160 (0.083)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,072 (0.118)	<u>3,65</u> 3,98 E	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,992 (0.193)
					$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,710	$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,650		$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,498
					$\pi \rightarrow \pi^*$	4,719 (0.180)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,984 (0.462)	<u>4,40</u>	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,092 (0.310)
$\pi \rightarrow \pi^*$	3,995 (0.187)	3,90	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,927 (0.080)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,136		$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,163	<u>4,46</u> 4,70 ff	
$\sigma \rightarrow \pi^*$	4,573		$\pi \rightarrow \pi^*$	5,156 (0.816)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,224	4,88 m	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,218 (0.080)		
					$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,223	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,263 (0.054)	5,08 e	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,394
					$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,429	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,590 (0.057)		$\pi \rightarrow \pi^*$	5,678 (0.044)
$\pi \rightarrow \pi^*$	5,607 (0.273)				$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,503	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,770		$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,744
$\sigma \rightarrow \pi^*$	6,008	$\approx 5,50$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,660 (0.009)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,780	n.o.	$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,864	n.o.	
$\pi \rightarrow \pi^*$	6,054 (0.487)		$\sigma \rightarrow \pi^*$	5,756	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,080 (0.213)		$\pi \rightarrow \pi^*$	5,969 (0.420)		
			$\pi \rightarrow \pi^*$	5,854 (0.035)							

ce composé semble donc rendre compte de façon satisfaisante du spectre expérimental obtenu, le reste de structure observé pour chacune des régions du spectre électronique expérimental pouvant très certainement être rapproché de la présence de deux ou trois transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $\sigma \rightarrow \pi^*$  dans chacune des régions spectrales.

#### Thiopheno[*c*]tropone

La diméthyl-5,7 thiophéno[*c*]tropone, pour des raisons de solubilité, n'a également pu être enregistrée qu'en solution dans le dioxane. Le spectre électronique de ce composé est formé de deux massifs larges possédant plusieurs maxima mal résolus (figure 2).

Un premier massif présentant supprimer à l'intensité la plus faible ( $\log \epsilon = 3,5$ ) est observé entre 340 et 300 nm; le maximum apparent de ce massif se situerait à 325 nm.

Le deuxième massif beaucoup plus intense ( $\log \epsilon = 4,9$ ) est compris entre 280 et 210 nm. Il présente deux maxima apparents situés respectivement à 257 et 237 nm.

Le spectre électronique calculé de la thiophéno[*c*]tropone comprend, pour le domaine énergétique compris entre 2,50 et 5,80 eV, douze transitions électroniques

$\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$ . L'examen des positions relatives et des intensités de ces transitions montre que l'on peut toutefois les rassembler en trois groupes distincts:

- à 2,61 eV, une transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$  de symétrie  ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$  qui met en jeu les paires libres de l'oxygène du groupement carbonyle. Cette transition correspond à la transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$  de même symétrie mise en évidence dans la tropone à 2,85 eV.

- entre 3,98 eV et 4,20 eV, nous attendons deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'intensité moyenne et de symétrie respective  ${}^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$  et  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ . Ces deux transitions qui peuvent être rapprochées des deux premières transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du spectre calculé de la tropone, sont certainement responsables de la bande expérimentale large dont le maximum est situé aux environs de 3,80 eV.

- entre 4,90 eV et 5,82 eV, le calcul présente enfin neuf transitions (quatre de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  et cinq de type  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ) difficiles à séparer en sous-groupes distincts par suite du faible écart énergétique prévu entre les différentes valeurs (0,2 eV). Ces transitions sont situées de part et d'autre de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  très intense, de symétrie  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$  prévue par le calcul à 5,32 eV. Ce groupe

de transitions peut être rapproché du massif expérimental de forte intensité ( $\log \epsilon = 4.3$ ) situé entre 4.30 et 5.30 eV présentant deux maxima apparents mal résolus à 4.82 eV et 5.23 eV.

Pour les deux thiophéno tropones étudiées, il ne nous a pas été possible de vérifier la présence de la transition théoriquement interdite  $n \rightarrow \pi^*$  prévue par le calcul dans la partie des grandes longueurs d'onde du spectre. Ce fait pourrait peut être s'expliquer dans la mesure où le spectre électronique expérimental des deux composés n'a pu être enregistré pour des raisons de solubilité des composés que dans le dioxane. De simples considérations d'influence de solvants sur cette première partie du spectre (entraînant un déplacement de la bande  $n \rightarrow \pi^*$  vers les courtes longueurs d'onde) et sur la région II du spectre (déplacement des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  vers les grandes longueurs d'onde) montrent en effet, que sous l'influence de la solvatation cette première transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$  aura tendance à venir s'insérer dans le massif beaucoup plus intense correspondant à la région II.

Si l'on reprend l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux concernant les trois tropones étudiées, il apparaît que les spectres électroniques de la tropone et de la thiophéno (*c*) tropone, molécules de symétrie voisine, sont relativement proches et formés de deux massifs larges bien différenciés, alors que le spectre électronique de la thiophéno[*b*]tropone, molécule ne présentant plus aucune symétrie, comprend outre les deux massifs précédents d'intensité moins marquée, mais situées dans la même région spectrale, une troisième région spectrale formée d'une bande très intense à 288 nm (4.48 eV) entre ces deux massifs. L'accrolement du noyau thiophénique au cycle à sept chaînons selon qu'il conserve ou non une partie de la symétrie de la molécule initiale, semble donc perturber profondément le spectre électronique de l'hétérocycle de départ.

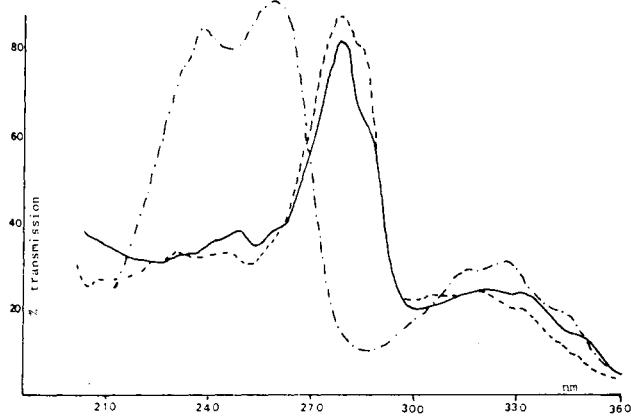
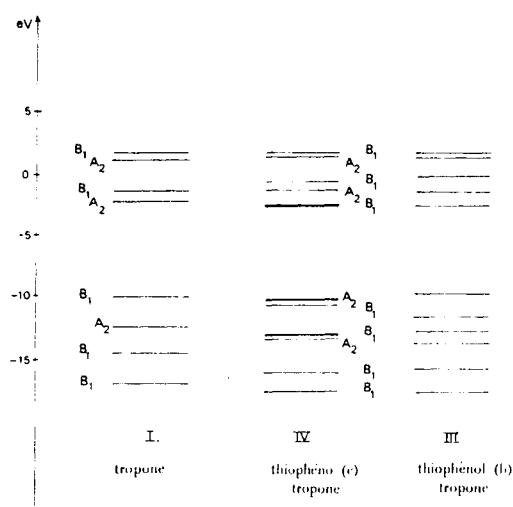


Figure 2.

— Diméthyl-5,7 thiopheno(*b*)troponate  
- - - Thiopheno(*b*)troponate  
· · · Diméthyl-5,7 thiopheno(*c*)troponate

Figure 3. Diagramme des niveaux d'énergie  $\pi$  déduit du calcul CNDO/S.

L'examen de la répartition des niveaux d'énergie  $\pi$  calculés en CNDO/S (figure 3) paraît devoir expliquer la différence obtenue dans les spectres électroniques des trois composés étudiés: pour la thiophéno[*c*]tropone, molécule symétrique, deux niveaux  $\pi$  caractérisant plus particulièrement le noyau thiophénique (figure 3 traits marqués) sont en effet situés au voisinage immédiat des deux derniers niveaux  $\pi$  occupés ajouté, caractérisant le cycle de la tropone. Les règles de symétrie interdisant par ailleurs les transitions de type  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$  conduisent donc à un système très voisin de celui de la tropone de départ et il n'est pas étonnant que les spectres électroniques des deux molécules I et IV soient relativement proches.

Dans le cas de la thiophéno[*b*]tropone, les deux niveaux  $\pi$  dus au système thiophénique sont par contre nettement plus séparés des derniers niveaux occupés caractérisant le cycle à sept chaînons. Du fait de l'absence de symétrie de la molécule, toutes les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont théoriquement permises pour ce composé: on comprend donc que le niveau 5 (figure 3) pourra dans ce cas induire une transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  supplémentaire non observée dans les deux autres tropones étudiées. Cette transition correspond à la bande intense obtenue à 288 nm.

#### Tropolone

Le spectre électronique de la tropolone calculé a été reporté dans le tableau II. Pour les longueurs d'onde supérieures à 200 nm, le calcul prévoit quatre transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  situées respectivement à 3.48 eV, 3.99 eV, 5.61 eV et 6.05 eV, les deux dernières transitions d'énergie relativement voisines présentant l'intensité la plus importante.

Il est intéressant de remarquer qu'au voisinage de ces transitions, le calcul CNDO/S situe trois transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , théoriquement interdites calculées respectivement à 3.059 eV, 4.573 eV et 6.008 eV.

Le spectre expérimental de ce composé (20) comprend trois régions spectrales:

- entre 340 nm et 380 nm, un premier massif formé de deux maxima d'intensité moyenne

- un deuxième massif assez mal séparé de la région précédente et centré vers 300 nm

- enfin, à 230 nm, un massif d'intensité plus marquée présentant une structuration nette sur le côté des plus grandes longueurs d'onde.

Il paraît raisonnable de faire correspondre aux deux premières régions expérimentales les deux premières transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  attendues par le calcul, la structuration observée provenant sans doute de la présence des deux transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  pratiquement confondues avec les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Le massif structuré correspondant à la troisième région du spectre expérimental peut être associé aux trois transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$  prévues par le calcul entre 5.6 eV et 6.0 eV.

Ici encore l'apport de la technique CNDO/S qui prévoit une transition de type  $\sigma \rightarrow \pi^*$  au voisinage de chacune des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  permet, en rendant compte de la structuration du massif expérimental de chaque région spectrale, de lever de façon définitive l'ambiguité dans l'analyse du spectre électronique de la tropolone.

On peut enfin noter que, comme le signalait Kuroda, le calcul CNDO/S conduit pour la première transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  à un moment de transition orienté perpendiculairement à la direction de la liaison du groupement carbonyle.

#### Thiophéno[*b*]tropolone

Les spectres électroniques expérimentaux des deux thiophéno[*b*]tropolones (composés V et VI) ont été enregistrés dans le dioxane (figure 4) entre 240 nm et 400 nm. Ces spectres expérimentaux sont formés de deux régions spectrales présentant plusieurs sous maxima mal résolus. Pour les deux composés, la deuxième région située respectivement à 300 nm et 240 nm présente l'intensité maximale.

Les données du calcul CNDO/S montrent que pour les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 500 nm, l'ensemble des transitions électroniques déterminées pour ces deux molécules se regroupent en trois domaines énergétiques bien distincts situés à 3.0-4.0 eV, 4.5-5.2 eV et 5.4-6.0 eV.

Pour les deux tropolones, le deuxième groupe de transitions électroniques situés entre 4.5 et 5.2 eV comprend une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de très forte intensité située à 4.9 eV pour le composé V et à 5.09 eV pour le composé VI.

Comme le souligne le tableau II, la comparaison entre données théoriques et expérimentales est sans problème pour les deux premières régions spectrales. La troisième région du spectre calculé prévue entre 5.4 eV et 6.0 eV n'a pu être observée expérimentalement, le spectre enregistré dans le dioxane n'ayant été tracé pour des raisons de solubilité et de transparence du solvant que jusqu'à 240 nm.

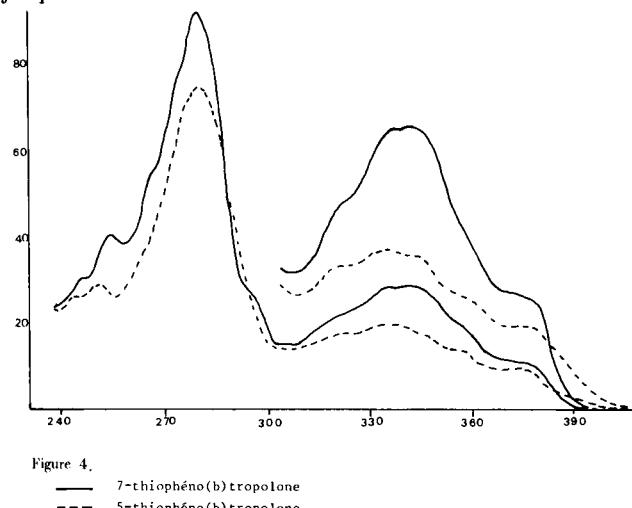


Figure 4.  
— 7-thiophéno(*b*)tropolone  
- - - 5-thiophéno(*b*)tropolone

On notera enfin que les résultats, tant théoriques qu'expérimentaux indiquent que la bande la plus intense du spectre de la tropolone et des deux thiophéno[*b*]tropolones se déplace vers les grandes longueurs d'onde dans l'ordre suivant:

$$\text{II} > \text{V} > \text{VI}$$

#### Thiophéno[*c*]tropolone

Le spectre électronique de la thiophéno[*c*]tropolone n'a pu être enregistré expérimentalement. Le spectre électronique calculé comprend entre 2 et 6 eV trois groupes de transitions:

- dans la région des plus grandes longueurs d'onde, on attend deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de faible intensité calculées à 3.62 et 4.16 eV. Il est intéressant de noter que la position de cette région spectrale apparaît pratiquement constante pour les trois thiophénotropolones étudiées (V, VI, VII).

- de façon identique aux composés V et VI, la région II regroupe plusieurs transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$  dont la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  la plus intense du spectre est prévue pour ce composé à 5.156 eV.

- vers les plus grandes longueurs d'onde, le calcul prévoit enfin trois transitions  $\sigma \rightarrow \pi^*$  et deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'intensité moins marquée.

Contrairement aux thiophénotropones, il ne semble pas que les spectres électroniques des thiophénotropolones soient influencés de manière déterminante par l'isomérisation finale du composé résultant de l'accouplement du cycle à sept chaînons et du noyau thiophénique. L'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour les trois tropolones envisagées met en effet en évidence que le spectre électronique reste dans tous les cas formé de trois domaines d'absorption bien différenciés correspondant aux trois régions spectrales de la tropolone de départ (composé II). Ceci résulte très certainement du fait que pour ce dernier type de composé l'addition d'un noyau de thiophène quel que soit l'accouplement envisagé ne modifie en aucun cas l'absence de symétrie de la molécule initiale de tropolone.

#### Conclusion:

Au cours de ce travail, nous avons étudié les spectres électroniques de la tropone, de la tropolone et des thiopheno[*b* et *c*]tropones et tropolones correspondantes.

L'examen des résultats tant théoriques qu'expérimentaux montre que les spectres électroniques sont formés entre 400 et 200 nm de deux ou trois massifs complexes, mal résolus, correspondant chacun à la superpositon de plusieurs transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$ .

Si la thiopheno [*c*] tropone et la thiopheno[*c*]-tropolone ont des spectres proches de ceux de la tropone et de la tropolone, l'adjonction d'un noyau thiophénique en *b* semble modifier pour les thiophénotropones de façon importante le spectre électronique du cycle à sept chaînons de départ. Cette modification apparaît moins marquée pour le spectre calculé de la thiopheno[*c*]-tropolone.

#### Remerciements:

Nous remercions Monsieur le Professeur Tirouflet (Dijon) et Monsieur le Professeur Deschamps (Pau) pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. J. Bertelli et T. G. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 528 (1969).
- (2) M. D. Newton, E. P. Boer et W. N. Lipscomb, *ibid.*, **88**, 2367 (1966).
- (3) M. J. S. Dewar et T. Morita, *ibid.*, **91**, 802 (1969).
- (4) K. Inuzuka et T. Yokota, *J. Chem. Phys.*, **44**, 911 (1966).
- (5) H. Hosoya, J. Tanaka et S. Nagakura, *Tetrahedron*, **18**, 859 (1962).
- (6) H. Yamaguchi, Y. Amako et M. Azumi, *ibid.*, **24**, 267 (1967).
- (7) Z. Yoshida et T. Kobayashi, *Theoret. Chim. Acta*, **20**, 216 (1971).
- (8) H. Hosoya et S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1414 (1966).
- (9) A. Julg et M. Bonnet, *Tetrahedron*, **20**, 2243 (1964).
- (10) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, **52**, 50 (1955).
- (11) A. Julg et B. Pullman, *ibid.*, **52**, 481 (1955).
- (12) H. Kuroda et T. Kunii, *Theoret. Chim. Acta*, **7**, 220 (1967).
- (13) H. Shimanouchi et Y. Sasada, *Tetrahedron Letters*, **28**, 2421 (1970).
- (14) A. Dargelos, M. Chaillet et J. Migliaccio, *Tetrahedron*, **27**, 5673 (1971).
- (15) D. Gonbeau, *Thèse de troisième cycle*.
- (16) M. Ogasawara, T. Iijima et M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3277 (1972).
- (17) D. J. Bertelli et T. G. Andrews, *Tetrahedron Letters*, **45**, 4467 (1967).
- (18) R. Guillard, *C. R. Acad. Sci.*, **270**, 1905 (1970).
- (19) E. Weltin, E. Heilbronner et H. Labhart, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2041 (1963).
- (20) M. Tsuroi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 369 (1952).
- (21) J. C. Bünzli, D. C. Frost, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 1952 (1974).
- (22) Nous remercions Mesdames D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo pour avoir mis à notre disposition le programme CNDO/S étendu à la troisième période.

#### English Summary.

Electronic spectra of cyclohepta[*b* or *c*]thiophen-6-ones and 5-hydroxycyclohepta[*b* or *c*]thiophen-6-ones are computed by C.N.D.O./S Jaffé method extended to the third long period. Theoretical results obtained account satisfactorily for experimental data. A new interpretation of the electronic spectra of tropone is favoured.