

SPECTRES D'ESCA D'ISOCOUMARINES, DE THIOISOCOUMARINES ET D'ISOQUINOLEINES

J. ESCARD et G. MAVEL (a) N. LOZAC'H et L. LEGRAND (b)

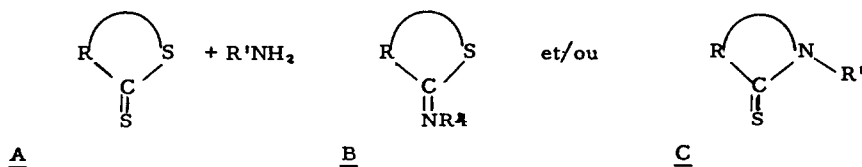
(a) Département de Chimie-Physique de l'IRCHA - 91 - VERT le PETIT

(b) Département de Chimie de l'Université de CAEN - 14 032 CAEN-Cédex

(Received in France 6 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

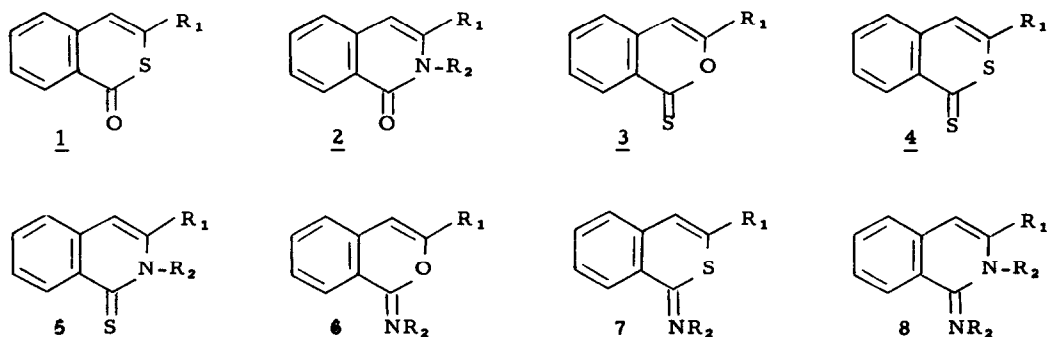
L'action de thiolactones cycliques sur les amines primaires et secondaires a fait l'objet de nombreux travaux concernant en particulier les composés suivants : Benzothiazine-3,1 thiones-4 et quinazolinethiones-4 (1,2,3) ; Thio- et dithio-isocoumarines et isoquinoléino-nes-1 (4) ; Dihydro-1,2 benzothiazine-3,1 thiones-4 (5).

Parmi les réactions possibles entre une dithiolactone A et une amine primaire, on peut observer la formation d'imines B ou de thiones C :



Le choix entre les structures B et C est parfois délicat et les méthodes spectrographiques courantes UV, IR, RMN, conduisent rarement à des conclusions entièrement sûres, sauf quand, ayant les deux isomères, la comparaison des résultats renforce considérablement les conclusions.

Des structures basées sur l'obtention de tous les isomères possibles ont été déterminées dans la série des isocoumarines (4). Il nous a semblé intéressant de voir si l'on peut établir des corrélations simples entre les signaux d'ESCA S2p et N1s et les structures connues. Cette étude a porté sur les huit composés suivants. ($R_1 = p$ -tolyle, $R_2 =$ phényle) :



La spectroscopie de photo-électrons ESCA est une analyse à haute résolution des électrons émis sous l'effet du bombardement d'un échantillon par des rayons X mous. Elle permet de mesurer les énergies de liaison des électrons provenant des niveaux internes de l'atome (6).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Varian IEE, la source de rayons X étant une anode en aluminium. Les échantillons étaient montés sur une pellicule de scotch double face. Les mesures ont été faites à la température ambiante du spectromètre, soit environ 35° ; dans le cas des composés 3, 5 et 7, on a, en outre, effectué des examens en refroidissant les échantillons, afin de se mettre à l'abri d'une décomposition partielle pouvant entraîner une modification des positions des pics.

Les énergies de liaison des électrons du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du soufre S 2p et de l'azote N 1s, exprimés en électrons-volts, sont données ci-après. Les énergies correspondant au carbone sont les valeurs expérimentales. Pour l'oxygène, le soufre et l'azote, les valeurs indiquées sont corrigées. En effet, afin de tenir compte des effets de charge électrique susceptibles de déplacer l'ensemble du spectre de quantités variables d'un échantillon à l'autre, nous avons corrigé les énergies correspondant aux pics de chaque échantillon d'une même valeur, choisie de façon à ramener le pic du carbone à 284 eV. On peut en effet penser que les différents atomes de carbone de la molécule étudiée ont des énergies très voisines et qu'en plus, le carbone de pollution, toujours présent, se situe également à la même énergie, puisque les pics dus au carbone sont relativement fins.

Composé	C 1s (valeurs expérimentales)	Valeurs corrigées pour C 1s = 284 eV				
		O	- S - (cycle)	S = (thione)	- N - (cycle)	N = (imine)
<u>1</u>	282,6	533,3 et 530,8	163,5	-	-	-
<u>2</u>	283,2	533,0 et 530,3	-	-	399,8	-
<u>3</u>	282,9	532,9	-	161,8	-	-
<u>4</u>	282,9	532,9	163,2	161,3	-	-
<u>5</u>	282,7	532,9	-	161,2	400,1	-
<u>6</u>	282,9	533,0	-	-	-	397,7
<u>7</u>	282,5	533,2	163,9	-	-	398,0
<u>8</u>	283,2	532,3	-	-	399,8	397,4

Les figures 1 et 2 donnent le profil des raies du soufre et de l'azote et leurs positions relatives après correction. De leur examen, il ressort que les pics d'hétéroatomes cycliques S ou N correspondent à une énergie de liaison des électrons profonds nettement plus élevée que dans le cas où ces mêmes atomes correspondent à des fonctions thione ou imine. De même, alors que le pic de l'oxygène cyclique se confond avec celui de l'oxygène adsorbé, présent dans tous les échantillons, l'existence d'un groupement carbonyle se traduit par un épaulement du pic d'oxygène vers les basses énergies. Cet épaulement, indiquant un deuxième pic, se situe vers 530,8 eV pour le composé 1 et 530,3 eV pour le composé 2.

On peut en outre faire les observations suivantes relatives aux intensités des pics de l'azote et du soufre. D'une façon générale, on peut prendre comme mesure des intensités les hauteurs des pics évaluées en nombre de coups P par seconde fournis par l'appareil :

Soufre cyclique : 1 : 240 4 : 206 7 : 160
 Soufre thione : 3 : 168 4 : 111 5 : 126

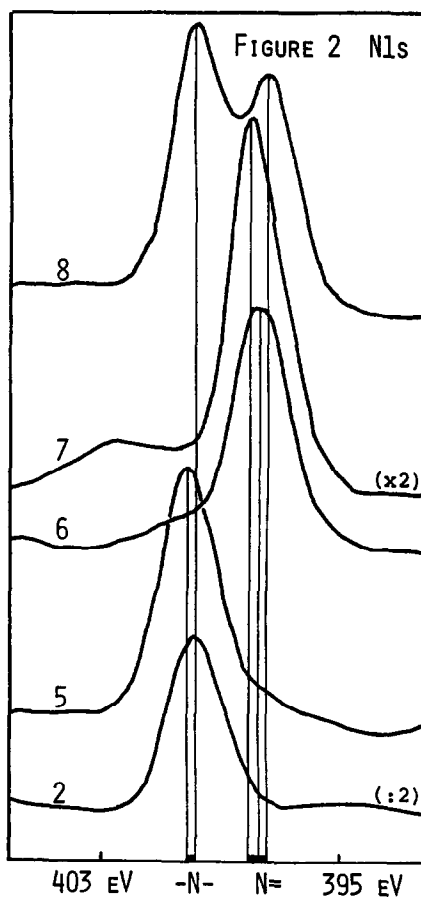
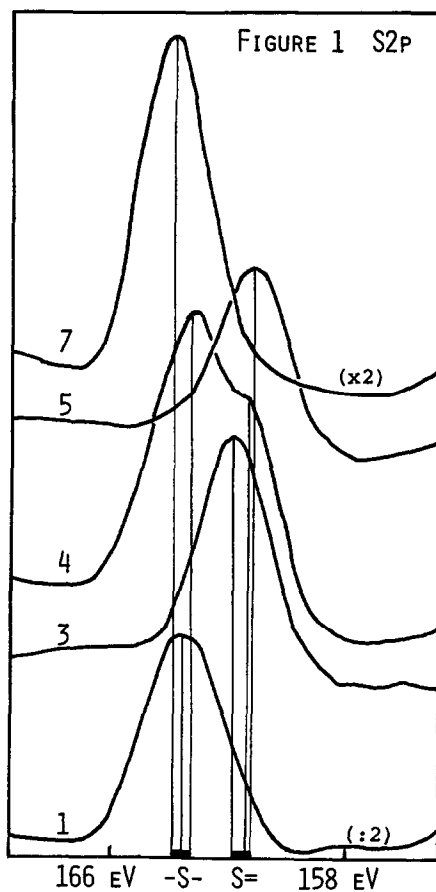
Azote cyclique : 2 : 272 5 : 208 8 : 200

Azote imine : 6 : 180 7 : 158 8 : 174

D'une mesure à l'autre, les intensités relatives à un même élément ne sont pas forcément directement comparables, car elles dépendent de différents facteurs, notamment du conditionnement de l'échantillon. Cependant, les spectres ayant été enregistrés dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible, l'examen des figures et la comparaison des intensités permettent raisonnablement de faire les remarques suivantes :

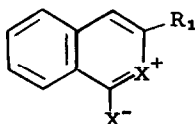
Dans l'échantillon 8 où la molécule contient deux atomes d'azote de fonctions différentes, l'azote cyclique fournit un signal plus intense que celui de l'azote imine. De même, le signal de l'azote cyclique de 2 est plus intense que celui de l'azote imine de 6. Il en est encore ainsi pour les échantillons 5 et 7.

Dans l'échantillon 4 où la molécule contient deux atomes de soufre correspondant à des fonctions différentes, le soufre cyclique donne un signal plus intense que le soufre thione. De même, le soufre cyclique de 1 donne un signal plus intense que celui dû au soufre thione de 3. La comparaison entre 7 et 5 indique la même tendance.



Il est à remarquer que, parmi les soufres cycliques, c'est pour l'échantillon 7 que l'intensité est la plus faible. Or la présence d'un pic supplémentaire sur l'azote, vers 400 eV, semble mettre en évidence une légère décomposition superficielle : si l'on abaisse la température d'examen, on observe un affaiblissement sensible de ce pic.

Pour ces énergies de liaison des électrons profonds, les différences observées entre les atomes d'un même élément selon qu'ils sont intracycliques ou exocycliques s'expliquent par l'intervention de formes limites ioniques du type suivant :



Les énergies de liaison mesurées permettent de préciser l'importance des formes ioniques. Ainsi, les valeurs observées pour le soufre intracyclique (163,5 eV), et le soufre exocyclique (161,4), plus négatif, correspondraient, d'après LINDBERG et al. (7), à une différence de charge de l'ordre de 0,4 électron. De même, les valeurs observées pour l'azote intracyclique (399,9) et l'azote exocyclique (397,7), plus négatif également, correspondraient, d'après NORDBERG et al. (8), à une différence de charge également voisine de 0,4 électron.

Dans un groupe de structures analogues, telles que celles que nous avons étudiées, il est donc possible de préciser le type de liaison d'un hétéroatome donné tel que l'azote ou le soufre. La concordance des divers résultats est telle qu'il est possible d'attribuer les signaux d'ESCA de deux atomes d'un même élément occupant deux sites différents d'une même molécule. C'est le cas pour les composés 4 (deux atomes de soufre) et 8 (deux atomes d'azote). L'ESCA peut ainsi permettre la détermination de structures hétérocycliques ayant un caractère mésoionique comme l'avaient montré PATSCH et THIEME dans un cas différent (9).

Les Auteurs remercient le Docteur B.J. LINDBERG (Pharmacia AB, UPPSALA Suède) pour la discussion de leurs résultats et pour d'utiles suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. LEGRAND, Bull. Soc. Chim. 1960 p. 337.
 (2) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull. Soc. Chim. 1960 p. 2088 ; 1961 p. 618 ; 1961 p. 1400
 1963 p. 1161.
 (3) G. DENIS-GAREZ, L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull. Soc. Chim. 1970 p. 2187.
 (4) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull. Soc. Chim. 1964 p. 1787 ; 1966 p. 3826 ; 1970 p. 2227
 1970 p. 2233 ; 1970 p. 2237 ; 1970 p. 2240 ; 1970 p. 2244.
 (5) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull. Soc. Chim. 1967 p. 2067.
 (6) K. SIEGBAHN et al. - ESCA applied to free molecules. North Holland Pubg Cy,
 Amsterdam, 1969.
 (7) B.J. LINDBERG, Physica Scripta, 1970, 1, 286.
 (8) R. NORDBERG, R.G. ALBRIDGE, T. BERGMARK, U. ERICSON, J. HEDMAN,
 C. NORDLING, K. SIEGBAHN and B.J. LINDBERG, Ark. Kemi, 1967, 28, 257.
 (9) M. PATSCH et P. THIEME, Angew. Chem. 1971, 10, 569.