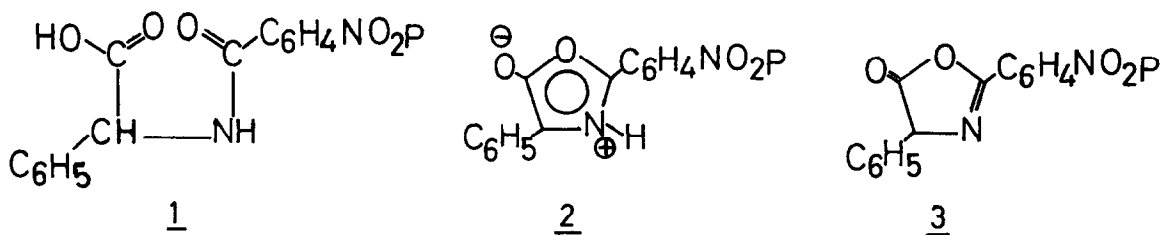


CONFIRMATION DE LA STRUCTURE MESOIONIQUE DE LA  
P-NITROPHENYL-2 PHENYL-4 OXAZOLONE-5 PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

P. Espinasse et G. Killé  
Laboratoire de Chimie Organique Générale  
A. Kalt\* et G. Nansé  
Laboratoire de Spectroscopie Electronique  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex  
(France)

(Received in France 19 October 1977; received in UK for publication 8 November 1977)

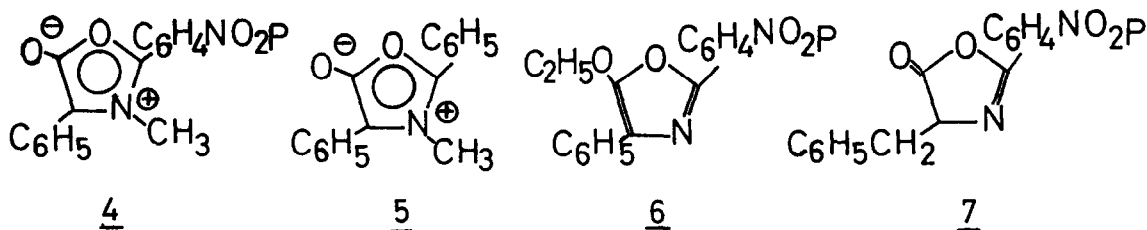
Dans le cadre d'un travail sur la réactivité des amino-5 oxazoles <sup>1)</sup>, l'un de nous avait préparé la p-nitrophényl-2 phényl-4 oxazolone-5 par déshydratation de l'acide 1 à l'anhydride acétique.



La structure mésoionique 2 avait alors été proposée à partir des résultats de la spectrométrie infra-rouge <sup>2)</sup>, dont les conclusions allaient à l'encontre de la formule 3 attendue. Mais l'insolubilité du produit n'avait pas permis de confirmer la formule 2 par une autre méthode spectroscopique "classique". L'étude du solide par spectroscopie de photoélectrons induits aux rayons X (XPS) nous est alors apparue comme susceptible d'apporter une preuve décisive en faveur de 2. Cette technique permet la mesure précise de l'énergie des niveaux atomiques, qui peut varier légèrement suivant la charge effective et l'environnement de l'atome considéré (déplacement chimique) <sup>3-5)</sup>. Ainsi le déficit électronique d'un atome d'azote chargé étant supérieur à celui d'un azote de type imino, l'énergie de liaison des électrons 1s du premier est supérieure d'environ 1,5 eV à celle des électrons 1s du second <sup>6)</sup>.

Nous nous sommes donc intéressés à la position du pic N1s dans le spectre de photoélectrons de la substance. De plus nous avons enregistré les spectres de

plusieurs composés oxazoliques de structure connue, mésoionique pour les "münch-  
nones" 4 et 5 <sup>7)</sup>, ou classique pour 6 et 7.



		<u>2</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Energie du niveau	I	404,9	404,8		405,0	405,0
Nls (en eV)	II	399,6	399,4	399,9	398,2	398,0

Dans tous les composés (sauf 5) deux pics Nls apparaissent dans le spectre. Le pic I, vers 405eV, est dû aux atomes d'azote des groupes nitro.

La position du pic II permet de distinguer parmi les produits de structure connue - ceux qui contiennent un azote de type imino (6 et 7) où l'énergie du niveau Nls est d'environ 398 eV.

- ceux qui contiennent un azote chargé (4 et 5) où l'énergie du niveau Nls est d'environ 399,5 - 400,0 eV.

Le produit 2 appartenant sans ambiguïté à la deuxième catégorie nous pouvons confirmer la structure mésoionique de la p-nitrophényl-2 phényl-4 oxazole-5. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Vacuum Generators ESCA III avec le rayonnement Mg K $\alpha$  (1253,6 eV).

Les échantillons en poudre ont été pressés sur porte-échantillon à grille dorée puis dégazés pendant 2 à 5 heures sous  $5,10^{-10}$  torr.

Les spectres ont été calibrés à partir du niveau Cls (285,0 eV).

### Références

- 1) G. KILLE et J.P. FLEURY, Bull. Soc. Chim. Fr., 4631 (1968)
- 2) G. KILLE et J.P. FLEURY, Bull. Soc. Chim. Fr., 4636 (1968)
- 3) R. NORDBERG, R.G. ALBRIDGE, T. BERGMARK, V. ERICSSON, J. HEDMAN, C. NORDLING et K. SIEGBAHN, Ark. Kemi, 28, 257 (1968)
- 4) O.M. HERCULES, Anal. Chem., 42, 20 A (1970)
- 5) J.M. DEREPEPE, R. TOUILLAX, A. SCHANCK et M. VAN MEERSCHE, Ind. Chem. Belg., 38, 247 (1973)
- 6) M. PATSCH et P. THIEME, Angew. Chem., 83, 588 (1971)
- 7) M.O. BAYER, R. HUISGEN, R. KNORR et F.C. SCHAEFFER, Chem. Ber., 103, 2581, (1970).