

UTILISATION DES DIAGRAMMES MOLECULAIRES DE QUELQUES OXIMES
POUR L'INTERPRETATION DES PHENOMENES D'ASSOCIATION

Henry SAUVAITRE et Jean DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale, Collège Scientifique Universitaire de PAU - FRANCE

(Received 2 December 1966; in revised form 9 March 1967)

Le caractère acide des oximes et l'étude qualitative, par spectrométrie moléculaire, de leur auto-association ont déjà fait l'objet de plusieurs mémoires { pH en solution ⁽¹⁾, détermination de constantes d'acidité ^(2, 3) et de basicité ⁽⁴⁾, auto-association ^(6, 7, 8, 9, 10). Cependant, les études quantitatives de constantes d'association des oximes sont à notre connaissance peu nombreuses ^(11, 12, 13); elles se limitent à l'auto-association et n'envisagent pas l'influence, sur la valeur des constantes, de la conjugaison du groupement hydroxyimino avec une double liaison ou un noyau benzénique.

Un travail expérimental récent, auquel nous avons participé ⁽¹⁴⁾ reprend et complète l'étude des constantes d'association des oximes. Par ailleurs, la méthode classique L. C. A. O. de HUCKEL nous a permis de calculer les diagrammes moléculaires des oximes suivantes : acétaldoxime, benzaldoxime, acétoxime, acétophénone oxime, méthyl-vinyl cétoxime, benzalacétoxime et benzophénone oxime. Nous avons essayé de relier la charge π nette des atomes N et O aux caractères accepteur et donneur de proton de ces oximes.

I - RESUME DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale de l'association des oximes a été faite en infra-rouge par une méthode quantitative ⁽¹⁴⁾ en utilisant dans ce but les variations de la densité optique de la bande d'absorption correspondant à la fréquence de vibration de valence ν_{OH} du donneur de proton non associé.

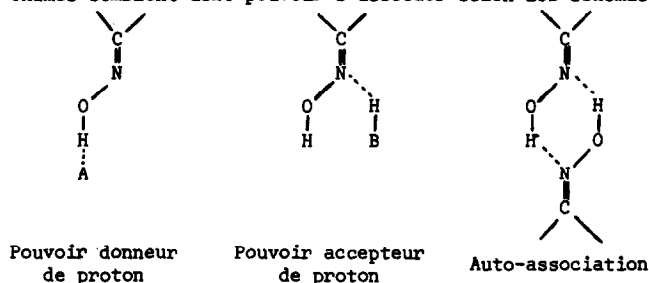
Les résultats principaux peuvent se résumer ainsi :

1°) La qualité de donneur de proton des oximes a été examinée par la détermination des constantes K d'association avec le tétra hydrofurane (T. H. F.) comme accepteur.

2°) Pour examiner le caractère accepteur de proton des mêmes oximes, une méthylation sur l'oxygène fonctionnel (dérivés O-méthylés) a été effectuée afin d'éliminer toute interférence avec le phénomène d'autoassociation. En utilisant le β -naphtol comme donneur de proton, des constantes d'association K' caractérisant l'aptitude des oximes à jouer le rôle d'accepteur, ont été déterminées.

3°) Enfin, l'étude de l'autoassociation a permis de montrer que, dans le domaine des concentrations utilisées ($3 \times 10^{-4} < x < 50 \times 10^{-4}$) il ne se formait pratiquement que des dimères fermés ; les constantes K_2 de ces autoassociations ont été calculées.

Les oximes semblent donc pouvoir s'associer selon les schémas suivants :



II - DIAGRAMMES MOLECULAIRES

Les diagrammes moléculaires des molécules isolées ont été calculés dans le formalisme classique de HUCKEL avec les paramètres suivants :

$$\alpha_C \quad \alpha_N = \alpha_C + 0,4\beta_{CC} \quad \alpha_{O^-} = \alpha_C + 2\beta_{CC} \quad \alpha_{=H_3} = \alpha_C - 0,2\beta_{CC}$$

$$\beta_{CC} \quad \beta_{C=N} = \beta_{CC} \quad \beta_{N-O} = 0,5\beta_{CC} \quad \beta_{C=H_3} = 2\beta_{CC}$$

Les calculs traduisant l'influence de la liaison hydrogène par une modification des paramètres α_{OH} ou α_N suivant le cas n'ont pas été systématiquement effectués car une incertitude subsiste sur les modifications $\delta\alpha_{OH}$ et $\delta\alpha_N$. Nous avons toutefois vérifié au laboratoire, aussi bien pour deux des composés étudiés que pour d'autres molécules chelatées ou associées par liaison hydrogène ^(15,16), que les variations relatives d'indices de structure se conservent pour une série homologue, qu'on tienne compte ou non de la liaison hydrogène dans l'application de la méthode de HUCKEL.

Nous ne donnerons pas ici les résultats détaillés des calculs et nous n'utiliserons que les indices de structure qui sont nécessaires à notre étude.

Nous avons par ailleurs vérifié par le calcul du dérivé O-méthylé de la formaldéhyde que les indices de structure n'étaient pratiquement pas modifiés par une méthylation sur l'oxygène. Ce résultat confirmant d'autres études faites au laboratoire ^(15,17), il ne nous a pas semblé nécessaire d'effectuer les calculs pour tous les dérivés O-méthylés.

III - COMPARAISON DES INDICES DE CHARGES π NETTES ET DES CONSTANTES D'ASSOCIATION

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I où :

Q_O, Q_N sont les charges π nettes des atomes d'oxygène et d'azote,

K la constante d'association avec le T. H. F. : caractère donneur de proton de l'oxime,

K' la constante d'association de l'oxime O-méthylée avec le β -naphtol : caractère accepteur de proton de l'oxime,

et K_2 la constante de dimérisation.

On peut estimer la précision relative à

$$\Delta K/K \approx \Delta K'/K' \approx \Delta K_2/K_2 \approx 10\%$$

TABLEAU I

Charge des Atomes et Association des Oximes

Oxime	Q_O	K	Q_N	K'	K_2
Acétaldoxime	+0,0256	46	-0,1955	48	150
Acétoxime	"	43	-0,225	115	330
Méthyl 3 pentène 3 one 2 oxime	+0,0275 ⁽¹⁾	57	-0,2246 ⁽¹⁾		440
Benzaldoxime	+0,0274	57	-0,1916	36	
Acétophénone Ox.	+0,0272	52	-0,2184		265
Benzophénone Ox.	+0,0286 ⁽²⁾	55	-0,2067 ⁽²⁾		245
Benzal Acétoxime	+0,0277 ⁽²⁾	62	-0,2351 ⁽²⁾		450

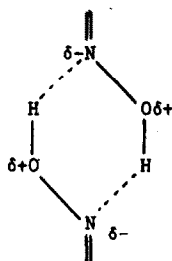
(1) Calcul effectué pour la méthyl vinyl oxime comme modèle
(2) Valeur calculée pour une molécule supposée entièrement plane
A titre d'indication, la constante d'association entre le T. H. F. (accepteur) et le β -naphtol (donneur) est de 175.

Compte tenu des conditions de notre calcul, nécessairement approché, nous n'avons pas cherché à établir entre charges et constantes d'équilibre d'autres relations que celles qui se dégagent qualitativement de l'examen du tableau qui montre que :

1°) le classement des oximes à partir de leur pouvoir donneur de proton suit l'évolution de la charge π de l'oxygène. La valeur apparemment excessive de la charge nette Q_O de la benzophénone oxime s'explique par le fait que la molécule a été supposée entièrement plane pour effectuer le calcul du diagramme.

2°) la charge π nette Q_N négative laisse penser que le caractère accepteur de proton des oximes est dû à l'azote plutôt qu'à l'oxygène. La charge de l'azote est en outre beaucoup plus sensible aux modifications de structure électronique que celle de l'oxygène et on peut voir que les quelques constantes K' mesurant le pouvoir accepteur de proton des oximes suivent exactement les fluctuations de Q_N . Les difficultés de purification des dérivés O-méthylés préparés au laboratoire, comme la plupart des oximes utilisées, ne nous ont pas encore permis de mesurer les constantes K' de tous les composés.

3°) les valeurs des constantes de dimérisation K_2 varient dans le même sens que la charge πQ_N négative de l'azote et ne présentent aucune relation directe avec la charge π de l'oxygène. Bien plus, si l'on compare l'acétaldoxime et l'acétoxime dans lesquelles l'oxygène porte la même charge nette (confirmée par des valeurs très voisines de K mesurant le pouvoir donneur de proton) la variation importante de la charge de l'azote se traduit par un



effet similaire sur les constantes K' et K_2 . Il semble donc qu'on puisse en déduire que l'atome d'azote joue un rôle prépondérant dans la dimérisation par liaison hydrogène, confirmant en cela le modèle de dimères précédemment proposé (6,8,10).

x x

x

La formation du dimère selon le modèle ci-dessus doit non seulement se traduire par l'existence du massif $\nu(\text{OH})$ associé habituel (vers 3280 cm^{-1}) mais aussi, en perturbant l'état électronique des liaisons $\text{C}=\text{N}$ et $\text{N}-\text{O}$ par l'intermédiaire de l'atome d'azote, entraîner des modifications des fréquences " $\nu(\text{C}=\text{N})$ " et " $\nu(\text{N}-\text{O})$ ". La présence de bandes associées " $\nu(\text{C}=\text{N})$ " et " $\nu(\text{N}-\text{O})$ " a déjà été signalée (5,9,10,18), cette constatation est même à l'origine du modèle précédent (5,10). Le travail expérimental de spectroscopie infrarouge actuellement en cours nous permet de confirmer ce résultat en faisant cependant les remarques suivantes :

- Il est difficile d'attribuer au vibreur $\text{C}=\text{N}$ l'une des bandes observées dans la région de 1600 cm^{-1} car la fréquence de cette vibration est très variable d'un composé à l'autre (19) et son intensité toujours faible est encore diminuée par la conjugaison (5,20). Un premier calcul des modes normaux de vibration selon le formalisme de WILSON nous a permis de mettre en évidence des couplages relativement importants du vibreur $\text{C}=\text{N}$ avec le reste de la molécule. Il semble même possible de grouper en familles certaines oximes présentant des couplages identiques, familles à l'intérieur desquelles les variations de fréquences " $\nu(\text{C}=\text{N})$ " peuvent être reliées aux variations des indices de liaison $p_{\text{C}=\text{N}}$.

- Ce calcul fait apparaître un couplage entre le vibreur $\text{C}=\text{N}$ et les vibrateurs $\text{C}-\text{C}$ contigus ainsi qu'entre le vibreur $\text{N}-\text{O}$ et le vibreur $\text{C}-\text{C}$ situé en trans par rapport à la double liaison $\text{C}=\text{N}$. L'auto-association des oximes doit donc entraîner des modifications dans tous le spectre.

Les premiers résultats d'un examen de l'effet de dilution sur les spectres des oximes étudiées confirment ce point de vue par l'apparition de divers couples "bandes libres - bandes associées" et justifient par là même le mode de dimérisation par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

x x

x

Nous remercions M. le Professeur PINEAU et Mme OSSART du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de RABAT (Maroc) pour leur participation active aux mesures expérimentales et à la discussion de leurs résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. GANDINI et C. STRANEO - Gazz. Chim. Ital. 67, 104 (1937)
- (2) O. L. BRADY et N. M. CHOKSHI - J. Chem. Soc. (1929) pp. 946, 2271
- (3) A. L. GREEN et B. SAVILLE - J. Chem. Soc. (1956) p. 3887
- (4) N. F. HALL - J. Amer. Chem. Soc. 52, 5115 (1930)
- (5) L. H. CROSS et A. C. ROLFE - Trans. Faraday Soc. 47, 354 (1951)
- (6) L. KAHOVEC et K. W. F. KOHLRAUCH - Monatsh. 83, 614 (1952)
- (7) A. PALM et H. WERBIN - Canad. J. Chem. 31, 1004 (1953)
" " " 32, 858 (1954)
- (8) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE - J. Amer. Chem. Soc. 77, 6480 (1955)
- (9) M. KIMURA, Y. KUDORA, O. YAMAMOTO et M. KUBO - Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 1081 (1961)
- (10) H. H. FREEDMAN - J. Amer. Chem. Soc. 83, 2900 (1961)
- (11) S. CALIFANO et W. LUTTKE - Z. Phys. Chem. Frankfurt N.F. 5, 240 (1955)
- (12) G. GEISELER et J. FRUWERT - Z. Phys. Chem. Frankfurt N.F. 26, 111 (1960)
- (13) W. LUCK - Z. Electrochem. B. 65, 355 (1961)
- (14) A. OSSART, H. SAUVAITRE et P. PINEAU - J. Chim. Phys. (en cours d'impression)
- (15) M. LHAMYANI - Thèse 3ème cycle 1966 Bordeaux
- (16) M. J. DESCHAMPS - DUTRIEUX - D. E. S. 1963 RABAT
- (17) M. CHAILLET - Thèse 1966 Bordeaux p. 82
- (18) S. CALIFANO et W. LUTTKE - Z. Phys. Chem. Frankfurt N.F. 6, 83 (1956)
- (19) J. FABIAN, M. LEGRAND et P. POIRIER - Bull. Soc. Chim. Fr. (1956) p. 1499
- (20) J. FABIAN et M. LEGRAND - Bull. Soc. Chim. Fr. (1956) p. 1461