

ISOMÉRISATION DE LA BENZALDOXIME—I

ÉTUDE THÉORIQUE*

H. SAUVAITRE et J. DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Pau, associé au C.N.R.S., 64-Pau-France

(Received in France 20 September 1969)

Résumé—Une étude théorique des énergies électroniques de l'état fondamental et des transitions électroniques a été effectuée pour les isomères géométriques syn (α) et anti (β) de la Benzaldoxime à l'aide des méthodes quantiques de PARISER-PARR-POPLE et C.N.D.O.† Une chélation entre l'atome d'oxygène fonctionnel et l'atome d'hydrogène benzénique le plus proche est proposée dans le cas de l'isomère β , pour justifier que cette forme soit favorisée comme le montre l'enthalpie d'isomérisation expérimentale. Les spectres électroniques calculés dans ces conditions, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract—Theoretical study of the ground state electronic energies and the electronic transitions was worked out for benzaldoxime geometrical isomers by means of PARISER-PARR-POPLE and C.N.D.O. methods. Chelation between functional oxygen atom and nearest benzenic hydrogen was suggested for the β -form with a view to prove that this form is favoured as the isomerization enthalpy indicates. Electronic spectra, so computed, was in satisfactory agreement with experimental data.

INTRODUCTION

NOUS avons montré expérimentalement (1, 18) qu'un équilibre existait, dans différents solvants, entre les deux isomères géométriques de la Benzaldoxime.

Les constantes thermodynamiques de l'équilibre:

isomère α \rightleftharpoons isomère β

en solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone, sont les suivantes:^{1, 18}

$$K \approx 10^{-1}$$

$$\Delta g^0 \approx 1.4 \pm 0.1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta h^0 \approx -0.5 \pm 0.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta s^0 \approx -6 \pm 1 \text{ cal.degré}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

Pour interpréter ces résultats, nous avons été amené à proposer, pour l'isomère β , une chélation entre l'oxygène fonctionnel et l'hydrogène le plus proche du cycle benzénique (voir Fig. 1).

L'analyse des spectres de vibration¹⁸ nous a d'ailleurs permis de montrer expérimentalement qu'un des hydrogènes du cycle benzénique s'individualisait nettement par rapport aux autres, ainsi qu'on pouvait l'attendre s'il entraînait dans une chélation.

En conséquence, bien que la Benzaldoxime ait déjà fait l'objet d'une étude théorique¹⁰ par la méthode de PARISER-PARR-POPLE, il nous a paru utile de reprendre cette étude dans le même formalisme, compte-tenu de l'hypothèse proposée,

* Cet article est le premier d'une série de publications dont l'ensemble fait partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de H. SAUVAITRE (Pau-Novembre 1969; n° A.O. 3508 C.N.R.S., 15 quai A. France PARIS VIII).

† Complete Neglect of Differential Overlap.

et de l'étendre en utilisant une méthode prenant en compte tous les électrons "externes" comme la méthode C.N.D.O.

GEOMETRIES MOLECULAIRES ADOPTEES

L'examen de cette molécule entrant dans le cadre d'une étude plus générale¹⁸ sur un ensemble d'oximes simples dont les géométries n'ont parfois pas été déterminées expérimentalement, nous avons choisi pour le groupement hydroxyimino une "géométrie moyenne" transférable d'une molécule à l'autre, tant pour l'utilisation des méthodes quantiques que pour le calcul des modes normaux de vibration.¹⁸

Par ailleurs, nous avons trouvé dans la littérature^{4, 5} les géométries des isomères géométriques de la *p*-chloro-Benzaldoxime obtenues expérimentalement par cristallographie.

On peut penser que les résultats de ces déterminations de structure à l'état solide ne conviennent pas particulièrement aux calculs effectués pour les molécules isolées, du fait de l'influence conjointe des associations moléculaires et des effets éventuels du champ cristallin.

TABLEAU 1. GEOMETRIE MOLECULAIRE DES ISOMERES DE LA BENZALDOXIME

Grandeur	Géométrie Moyenne ¹⁸	Isomère α		Isomère β	
		Bibliographique ^{4, 5}	Valeur adoptée	Bibliographique ⁵	Valeur adoptée
(a) OH	0.96 Å	—	0.96 Å	—	0.96 Å
(b) NO	1.40 Å	1.38 Å	1.40 Å	1.39 Å	1.40 Å
(c) C=N	1.30 Å	1.27 Å	1.30 Å	1.26 Å	1.30 Å
(d) C—H	1.08 Å	—	1.08 Å	—	1.08 Å
(e) C—C	—	1.45 Å	1.45 Å	1.55 Å	1.55 Å
(f) C—C	1.40 Å	1.36 à 1.39 Å	1.40 Å	1.37 à 1.45 Å	1.40 Å
(g) C—H	1.09 Å	—	1.09 Å	—	1.09 Å
(A) $\widehat{\text{NOH}}$	110°	—	110°	—	120°
(B) $\widehat{\text{CNO}}$	110°	112°	110°	118°	120°–115°
(C) $\widehat{\text{CCN}}$	120°	123°	120°	130°	130°
(D) $\widehat{\text{CCC}}$	120°	120°	120°	123°	120°

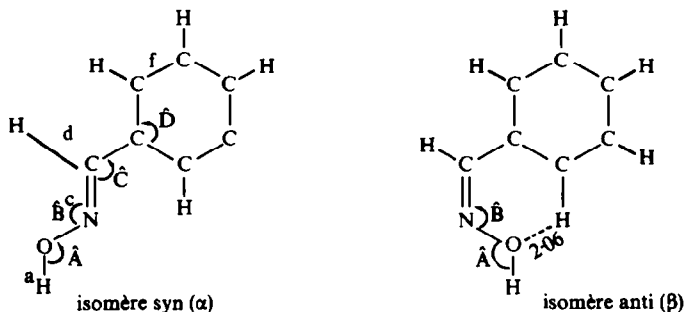


FIG. 1 Géométries moléculaires des isomères de la Benzaldoxime

Toutefois, il faut noter que si les valeurs adoptées pour la géométrie moyenne des oximes sont proches des valeurs expérimentales en ce qui concerne l'isomère α , il n'en est plus de même pour l'isomère β . En conséquence nous avons modifié, pour le modèle relatif à ce dernier composé, les grandeurs les plus perturbées expérimentalement, c'est-à-dire celles désignées par e (C—C), B (CNO) et C (CCN).

Il faut remarquer, pour l'isomère β , que la distance de l'oxygène fonctionnel à l'hydrogène le plus proche du cycle est de 2.06 Å au lieu de 1.34 Å avec un modèle conservant les angles et les longueurs de liaisons de l'isomère α . Une telle distance est compatible avec l'existence d'une liaison hydrogène entre ces atomes.

METHODES DE CALCUL ET PARAMETRES UTILISES

Méthode de Pariser-Parr-Pople

Les orbitales moléculaires de type π ont été calculées à partir de la méthode de PARISER-PARR-POPLE^{13, 15} en effectuant selon LEROY¹¹ une correction "d'effet de charge". A la $n^{\text{ième}}$ itération, les diverses quantités nécessaires au calcul sont évaluées suivant les relations :

Charges effectives			Paramètres de coeur relatifs aux atomes	
$Z_p^n = Z_p^{n-1} + 0.35(N_p - P_p)$			$W_p^n = m_p Z_p^n$	
p	Z^n	N_p	p	m_p
C	3.25	1	C	-3.43385
N	3.90	1	N	-3.62051
OH	4.40	2	OH	-6.97143

Intégrales monocentriques : γ_{pp} (en eV) = 3.02476 Z_p .

Intégrales biélectroniques bicentriques : elles sont calculées selon la formulation de PARR.¹⁴

Intégrales de coeur associées aux diverses liaisons chimiques : elles ont été évaluées à l'aide de la relation de H. KON⁷

$$\beta_{pq}^c = \frac{k}{d_{pq}^c}$$

Liaison	k	distance (Å)	β^c (eV)
C—C	-17.617	1.40	-2.34
		1.45	-1.89
		1.55	-1.27
C=N	-10.474	1.30	-2.17
N—O	-21.459	1.40	-2.85

La contribution des intégrales de pénétration à la valeur des termes diagonaux de la matrice du champ autocohérent a été supposée constante.

Au contraire de ce que nous verrons à propos de la méthode C.N.D.O., le formalisme propre aux méthodes " π " nécessite, si l'on veut rendre compte de la chélation envisagée, un modèle particulier dans lequel on suppose que la modification de structure des liaisons σ amenée par la liaison hydrogène se traduit par une perturbation des paramètres de coeur.

Comme l'ont proposé Julg⁶ et l'équipe animée par Bratoz,^{2,17} nous supposons nuls tous les $\Delta\beta_{ij}$ ainsi que les ΔW_p à l'exception de ceux relatifs aux atomes appartenant aux groupes accepteur et donneur de proton. Ces variations de W_p n'ont pas été déterminées théoriquement comme l'ont proposé les auteurs précités, mais évalués empiriquement de façon à traduire les résultats énergétiques expérimentaux.

Enfin, les fonctions d'onde associées aux états excités ont été améliorées par l'intermédiaire d'une interaction entre les dix premières configurations singulets monoexcitées.

Méthode C.N.D.O.

Les orbitales moléculaires ont été calculées dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2¹⁶ qui est une méthode de recouvrement différentiel nul, généralisant à tous les électrons externes la formulation de Pariser-Parr-Pople propre aux systèmes π . La méthode de calcul particulièrement utilisée est celle de Del Bene et Jaffe³ apportant d'une part quelques modifications aux paramètres utilisés par les auteurs antérieurs et d'autre part le calcul d'une interaction de configuration.

Les éléments de la matrice LCAO-SCF sont donnés par les approximations :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{pp} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{pp} + \sum_{q \neq p} (P_{qq} \gamma_{pq} - V_{pq})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{pq}$$

les indices μ et ν sont relatifs aux orbitales atomiques, les indices p et q aux atomes.

Les différents termes des éléments matriciels sont obtenus comme suit :

indices de population :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ.}} C_{i\mu} C_{i\nu}$$

(l'indice i correspondant au niveau énergétique)

$$P_{pp} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}$$

intégrales de pénétration :

$$V_{pq} = N_q \gamma_{pq}$$

(N_q étant le nombre d'électrons fournis au système par l'atome q)

intégrales biélectroniques bicentriques γ_{pq} : elles sont, comme précédemment, calculées selon la formulation de Parr.¹⁴

intégrales de liaison $\beta_{\mu\nu}$: elles sont évaluées à partir de la relation :

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (\beta_p^{\circ} + \beta_q^{\circ}) S_{\mu\nu}$$

pour laquelle la constante K est égale à l'unité dans le cas du recouvrement d'orbitales de type σ et à 0.585 dans celui relatif aux orbitales π .

Les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ des orbitales atomiques de Slater sont calculées à l'aide des formules de Mulliken¹² compte tenu de la géométrie moléculaire. Elles sont nulles lorsque les orbitales μ et ν appartiennent au même atome.

Les grandeurs $U_{\mu\mu}$, β_p° et les intégrales monocentriques γ_{pp} sont considérées comme des paramètres empiriques dont la valeur est indiquée ci-après.³

Paramètres	atomes			
	H	C	N	O
β_p° (eV)	-12	-17	-26	-45
$U_{\mu\mu}$	14.352	28.102	38.632	50.780
$U_{2p, 2p}$	—	11.144	14.550	18.222
γ_{pp} (eV)	12.850	11.110	12.010	13.000

Enfin, les fonctions d'ondes associées aux états excités ont été améliorées par l'intermédiaire de l'interaction des 15 premières configurations singulets mono-excitées.

ENERGIE DES ISOMERES GEOMETRIQUES

Rappelons que dans le cas d'une isométrie géométrique, les composés en équilibre étant constitués d'atomes identiques, l'enthalpie d'isomérisation peut être assimilée, en première approximation,* à la différence des "énergies totales" (E_T) calculées. Cette "énergie totale" est par ailleurs évaluée par la somme de deux termes généralement appelés "énergie électronique" (E_e) et "énergie de répulsion des coeurs" (E_R).

Formalisme de Pariser-Parr-Pople

Dans ce formalisme, seules les orbitales π sont explicitées, le système σ étant intégré dans le coeur. Les énergies "électronique" et de "répulsion" sont ainsi définies :

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i | h^c | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle$$

$$E_R = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{q \neq p} N_p N_q \gamma_{pq}$$

Dans le cas particulier de la Benzaldoxime, le système conjugué met en jeu 9 orbitales π occupées par 10 électrons ($n = 10$).

Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Energies	Isomère α	Isomère β		
		modèle sans chélation	modèle avec chélation	
			$\Delta W_p = 1.60$	$\Delta W_p = 1.55$
E_π (eV)	-376.239	-381.455	-381.807	-381.782
E_R (eV)	212.123	217.654	217.654	217.654
E_T (eV)	-164.116	-163.802	-164.152	-164.127
ΔE_T (kcal.mole ⁻¹) ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)	Ref.	7.2	-0.8	-0.2

(1 eV \approx 23.02 kcal.mole⁻¹).

* En toute rigueur, il serait nécessaire de tenir compte des énergies de solvation.

Nous avons montré expérimentalement¹⁸ que l'enthalpie d'isomérisation était de l'ordre de 0.5 kcal.mole⁻¹ en faveur de l'isomère β. Or un calcul effectué par Leibovici,¹⁰ en conservant pour cet isomère les angles et les distances de l'isomère α, donne une différence d'énergie de 40 kcal.mole⁻¹ en faveur de l'isomère α. L'étude que nous avons réalisée, à partir d'une géométrie voisine de la structure expérimentale de la p.chloro-Benzaldoxime^{4, 5} différenciant les isomères syn et anti, abaisse fortement la différence énergétique à 7 kcal.mole⁻¹, mais reste encore insuffisante pour justifier la valeur expérimentale.

Les modèles géométriques utilisés à la suite de la différence marquée entre les données expérimentales, nous ont conduit à envisager l'intervention d'une chélation faible entre l'oxygène fonctionnel de l'isomère β et l'hydrogène benzénique le plus proche (voir Fig. 1).

Cette chélation est sûrement peu importante étant donné la faible polarité de la liaison C—H, et, alors que Bratoz *et al.*^{2,17} proposent une perturbation ΔW de 3.35 eV dans le cas de liaisons fortes du type R—OH...O=C<, nous avons adopté une valeur comprise entre 1.55 et 1.60 eV. On peut voir dans le tableau précédent, que cette légère perturbation suffit à rendre compte de la différence d'énergie entre les isomères de la Benzaldoxime.

Formalisme CNDO

Dans ce formalisme, toutes les orbitales de valence sont explicitées (orbitales σ, π et paires libres). Les énergies "électronique" et de "répulsion" sont ainsi définies :

$$E_{cl} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} [\langle \phi_{\mu} | h^c | \phi_{\nu} \rangle + \langle \phi_{\mu} | F | \phi_{\nu} \rangle]$$

$$E_R = \sum_p \sum_{(p < q)} \frac{N_p N_q}{r_{pq}}$$

Dans le cas particulier de la Benzaldoxime, le système électronique est constitué de 9 atomes fournissant chacun une orbitale 2s et trois orbitales 2p et de 7 atomes d'hydrogène (orbitales 1s), l'ensemble étant occupé par 46 électrons.

Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Energies	Isomère α	Isomère β	
		CN̂O = 120°	CN̂O = 115°
E_{el} (u.a.)	-239.262	-241.670	-242.583
E_T (u.a.)	-38.517	-38.707	-38.557
ΔE_T (kcal.mole ⁻¹) (α ≠ β)	Ref.	-120	-25

(1 u.a. ≈ 27.21 eV ≈ 625.8 kcal.mole⁻¹).

Remarquons en premier lieu que les paramètres utilisés, ajustés sur les spectres électroniques,²⁰ ne sont pas particulièrement adaptés aux évaluations énergétiques.*

* Un calcul effectué à l'aide des paramètres de SICHEL et WITHEHEAD¹⁹ plus appropriés à ces problèmes est actuellement en cours.

En conséquence, il ne semble pas opportun de donner une signification aux valeurs absolues obtenues, mais seulement au sens de leur variation.

La stabilité de l'isomère β , malgré une forte répulsion des coeurs, implique un gain énergétique qui proviendrait, à notre avis, de la chélation envisagée apportant un gain d'énergie σ sans modifier beaucoup l'énergie π .

En outre, indépendamment des résultats infrarouge déjà mentionnés, cette chélation, non explicitée dans le formalisme utilisé, se traduit à partir du seul positionnement des atomes, par l'exaltation de la charge nette positive de l'atome d'hydrogène du cycle benzénique ainsi que de celle, négative, de l'atome de carbone adjacent, accompagnée d'une diminution de la charge de l'atome donneur d'électrons.

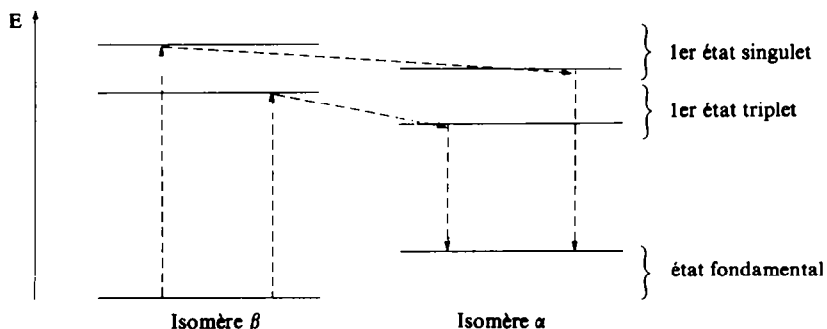
Influence des photons sur l'isomérisation de la benzaldoxime

Ayant observé expérimentalement^{1, 18} l'influence des photons sur l'isomérisation de la forme β de la Benzaldoxime en forme α , nous avons comparé, pour les deux isomères, les transitions électroniques entre l'état fondamental et le premier état excité (singulet ou triplet).

Isomère	Pariser-Parr-Pople				CNDO	
	$\delta E_{N-\nu}$ (e.V.)	$\Delta_g^f(\delta E_{N-\nu})$ (kcal.mole ⁻¹)	δE_{N-T} (e.V.)	$\Delta_g^f(\delta E_{N-T})$ (kcal.mole ⁻¹)	$\delta E_{N-\nu}$ (e.V.)	$\Delta_g^f(\delta E_{N-\nu})$ (kcal.mole ⁻¹)
syn (α)	4.756	Ref.	3.517	Ref.	4.495	Ref.
anti (β)	4.618	0.97	4.150	14	4.571	1.75

Il apparaît que l'isomère β , le plus stable à l'état fondamental, devient moins stable que l'isomère α à l'état excité, la différence entre les énergies de transition (1 à 2 kcal.mole⁻¹ pour l'état singulet) étant supérieure à celle des états fondamentaux (aux environs de 0.5 kcal.mole⁻¹). Cet effet est encore plus net pour l'état triplet.

On peut alors peut-être envisager le schéma suivant pour traduire l'influence des photons sur la cinétique de l'isomérisation :



Cette inversion de stabilité pourrait éventuellement s'expliquer par une diminution de la chélation à l'état excité.

SPECTRES ELECTRONIQUES

Les résultats théoriques et expérimentaux ont été regroupés dans le tableau ci-contre, dans lequel les longueurs d'ondes (λ) sont exprimées en $m\mu$, les forces d'oscillateur calculées (F.O.) en unité c.g.s. et où ϵ_{app} représente le coefficient d'extinction molaire (absorption maximale) apparent en litre $cm.mole^{-1}$. Les épaulements sont signalés par l'indication (Ep) à la suite de la valeur du coefficient d'extinction molaire.

Analyse des résultats théoriques

La méthode de Pariser-Parr-Pople n'explicitant que les électrons π , nécessite un modèle particulier pour la chélation et rend compte séparément des effets dus à la variation de géométrie (effet hypsochrome d'environ $8 m\mu$ obtenu par un calcul sans chélation) et de ceux dus à la chélation (effet bathochrome d'environ $3m\mu$).

Les résultats des calculs par la méthode CNDO montrent que les deux isomères se différencient assez notablement dans les positions prévues des bandes d'absorption; mais la modification la plus importante concerne la position relative de la première transition $\sigma \rightarrow \pi^*$ (théoriquement interdite) mettant surtout en jeu les orbitales σ relatives aux atomes d'Azote ($\approx 40\%$) et d'oxygène ($\approx 10\%$). Cette remarque n'est malheureusement pas exploitable expérimentalement car la position de cette transition est telle qu'elle est nécessairement masquée par les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Compte-tenu des remarques précédentes, nos résultats permettent la prévision du spectre expérimental de chaque isomère.

Pour l'isomère α , on attend :

Une bande de faible intensité, située aux environs de $270 m\mu$ et correspondant à la 1ère transition $\pi \rightarrow \pi^*$;

Une bande large, d'intensité moyenne, aux environs de $250 m\mu$, correspondant aux 2ème et 3ème transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ non résolues;

Une bande intense aux environs de $200 m\mu$, correspondant à la 4ème transition $\pi \rightarrow \pi^*$ masquant la 1ère transition $\sigma \rightarrow \pi^*$ théoriquement interdite.

Pour l'isomère β , on attend :

Une bande de faible intensité aux environs de $265 m\mu$, correspondant à la 1ère transition $\pi \rightarrow \pi^*$;

Une bande large d'intensité moyenne, aux environs de $240 m\mu$, correspondant aux 2ème et 3ème transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et masquant la 1ère transition $\sigma \rightarrow \pi^*$ théoriquement interdite;

Une bande intense correspondant à la 4ème transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le passage de l'isomère α à l'isomère β se traduit donc par une faible diminution de 2 à $8 m\mu$ des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Nous retrouvons sensiblement les résultats de Leibovici¹⁰ obtenus par la méthode de Pariser-Parr-Pople, en ce qui concerne l'isomère α ; nous sommes toutefois en désaccord au sujet des forces d'oscillateurs relatives aux 3ème et 4ème transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. En effet, nos calculs par cette méthode, confirmés par ceux effectués en CNDO, affectent la force d'oscillateur la plus élevée à la 4ème transition $\alpha \rightarrow \pi^*$ et non pas à la 3ème; ce résultat est d'ailleurs conforme aux valeurs expérimentales.

Dans le cas de l'isomère β , les écarts observés entre les résultats de Leibovici et les nôtres proviennent essentiellement de la différence des modèles choisis.

Isomère	Nature de la transition $N \rightarrow V$ N°	CNDO				Pariser-Parr-Pople				Expérimental ^{18, 19, 18} (Heptane)	
		λ (m μ)	F.O. (c.g.s.)	sans chélation		avec chélation		λ (m μ)	ϵ_{app}		
				λ (m μ)	F.O. (c.g.s.)	λ (m μ)	F.O. (c.g.s.)				
syn (α)	$\pi \rightarrow \pi^*$	1	276	0-00	270	0-01	291	830	291	830	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	2	260-5	0-13	264	0-33	208	1360 (Ep)	282	1360 (Ep)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3	218	0-28	230	0-30	203	1440 (Ep)	280	1440 (Ep)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	4	291	0-48	200	0-87	213	13000 (Ep)	250	8000 (Ep)	
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	(1)	290	0-00	185	0-64	203	19600 (Ep)	250	20600	
										< 200	> 21000
antif (β)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	(2)	179	0-00							
	$\pi \rightarrow \pi^*$	5	176	0-20	185	0-64	269	300	290	300	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	1	271	0-00	264	0-00	269	330	287	330	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	2	249	0-06	247	0-08	248	500	283	500	
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	(1)	242	0-00	227	0-48	228	600	280	600	
	3	212	0-33	194	0-95	199	10000 (Ep)	262 (?)	242	14200	
	4	187	0-50	185	0-75	185	13200	249 (?)	237 (?)	13200	
	5	172	0-26	170	0-00	199	8000	205	205	8000	
	(2)	170	0-00	185	0-42	185	19600	201	201	19600	

† Dans le formalisme CNDO, le calcul a été effectué pour une géométrie telle que $\widehat{CNO} = 115^\circ$.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons repris l'étude expérimentale des isomères de la Benzaldoxime; nos résultats confirment ceux de la littérature.^{8, 9} Les spectres obtenus peuvent être ainsi décrits:

Pour l'isomère α , on observe:

Une bande aux environs de 285 $\mu\mu$, structurée (3 maximums à 280 $\mu\mu$, 282 $\mu\mu$ et 291 $\mu\mu$) et de faible intensité ($\epsilon_{\text{reel}} \approx 300$), en épaulement de la bande suivante;

Une bande large, d'intensité moyenne ($\epsilon \approx 14000$), aux environs de 250 $\mu\mu$;

Une bande intense ($\epsilon \approx 21,000$) et structurée aux environs de 200 $\mu\mu$.

Pour l'isomère β , on observe:

Une bande aux environs de 285 $\mu\mu$, en épaulement de la bande suivante, structurée (4 maximums à 290 $\mu\mu$, 287 $\mu\mu$, 283 $\mu\mu$ et 280 $\mu\mu$) et de très faible intensité;

Une bande large d'intensité moyenne ($\epsilon \approx 14,000$), aux environs de 242 $\mu\mu$;

Une bande intense et structurée aux environs de 200 $\mu\mu$.

Les prévisions théoriques sont donc en accord satisfaisant avec les données expérimentales. L'ensemble converge pour montrer que les différences entre les spectres des deux isomères sont trop faibles pour permettre le dosage des formes en présence dans un mélange par cette méthode spectroscopique.

Par ailleurs, nous avons pu montrer¹⁸ que l'influence des solvants est très peu sensible sur les spectres expérimentaux.

Remerciements—Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur C.D.C. 3600 de l'Institut Blaise Pascal du C.N.R.S. grâce à des programmes réalisés par BESSIS et CHALVET (PARISER-PARR-POPLE) ou mis à notre disposition par le Centre de Mécanique Ondulatoire appliquée du C.N.R.S. (C.N.D.O.).

Nous tenons à remercier très vivement M. le Professeur DAUDEL, MM. CHALVET, BESSIS et TINLAND pour cette aide substantielle.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ P. Aurisset, D.E.S., Pau (1968).
- ² S. Besnainou, R. Prat et S. Bratož, *J. Chim. Phys.* **61**, 222 (1964).
- ³ J. Del Bene et H. H. Jaffe, *Ibid.* **48**, 1807 (1968).
- ⁴ B. Jerslev, *Nature, Lond.* **166**, 741 (1950).
- ⁵ B. Jerslev, *Ibid.* **180**, 1410 (1957).
- ⁶ A. Julg et Bonnet, *Theoret. Chim. Acta* **1**, 6 (1962).
- ⁷ H. Kon, *Bull. Soc. Chim. Japan* **28**, 275 (1965).
- ⁸ T. Kubota, M. Yamakawa et Y. Mori, *Ibid.* **36**, 1552 (1963).
- ⁹ L. Láng, *Absorption spectra in the ultraviolet and visible region*. Hungarian Acad. Sciences Publ. Budapest (1961) Vol. II, p. 109.
- ¹⁰ C. Leibovici, *Ann. Quim. Madrid* **LV** (2), 119 (1969).
- ¹¹ C. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Belgique* **73**, 166 (1964).
- ¹² R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff, *J. Chem. Phys.* **17**, 1248 (1949).
- ¹³ R. Pariser et R. G. Parr, *Ibid.* **21**, 466 (1953).
- ¹⁴ R. G. Parr, *Ibid.* **20**, 1489 (1952).
- ¹⁵ J. A. Pople, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1375 (1953).
- ¹⁶ J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **S129**, S136 (1965).
- ¹⁷ E. Razafindrakoto et S. Besnainou, *Theoret. Chim. Acta* **7**, 321 (1967).
- ¹⁸ H. Sauvaitre, Thèse Pau (soutenance en 1969); H. Sauvaitre, *Isomérisation de la Benzaldoxime*. II Etude par Spectrométrie de vibration (A paraître); H. Sauvaitre, *Isomérisation de la Benzaldoxime*. III Etude cinétique et équilibre (A paraître).
- ¹⁹ J. M. Sichel et M. A. Witthead, *Theoret. Chim. Acta* **11**, 220 (1968).
- ²⁰ B. Tinland, *Ibid.* **13**, 171 (1969).