

ISOMÉRISATION DE LA BENZALDOXIME—II ANALYSE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES SPECTRES DE VIBRATION DES ISOMÈRES ISOLÉS

H. SAUVAITRE

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

(Received in France 8 July 1970; Received in the UK for publication 23 July 1970)

Résumé—Les spectres infrarouge et Raman des isomères *syn* (α) et *anti* (β) de la benzaldoxime ont été enregistrés séparément, et une attribution des fréquences observées est proposée à partir de critères expérimentaux et des résultats du calcul des modes normaux de vibration. L'analyse des résultats obtenus apporte une confirmation expérimentale à la chélation précédemment envisagée, pour l'isomère β , entre l'atome d'oxygène fonctionnel et l'atome d'hydrogène le plus proche situé sur le cycle benzénique.

Abstract—Infrared and Raman spectra of geometrical isomers of benzaldoxime have been recorded. Observed frequencies were assigned by experimental criteria and from computation of normal modes. The results give experimental confirmation of the chelation we have previously suggested for the β -form between the functional oxygen atom and the nearest benzenic hydrogen.

INTRODUCTION

Nous avons montré expérimentalement^{1, 12, 14} qu'un équilibre existait dans différents solvants entre les deux isomères géométriques de la benzaldoxime.

Pour interpréter ces résultats, et en particulier les signes opposés de l'enthalpie libre d'isomérisation, nous avons été amené à proposer¹³, pour l'isomère β , une chélation entre l'oxygène fonctionnel et l'hydrogène le plus proche du cycle benzénique (Fig. 1).

Nous avons pensé que l'analyse des spectres de vibration des isomères isolés de cette oxime permettrait de confirmer l'hypothèse précédemment envisagée.

L'étude des vibrations de la benzaldoxime a déjà fait l'objet de plusieurs publications,^{2, 4-10} toutefois, les auteurs n'ont en général examiné que des régions très limitées à l'occasion de travaux sur des séries de composés voisins. Seuls Kahovec et Kohlrausch⁵ ont publié le spectre Raman des deux isomères pour un domaine assez étendu, mais leur attribution, limitée, consiste surtout à mettre en évidence les bandes d'absorption dues au groupement fonctionnel. Les travaux les plus récents sont ceux de Lüttke⁷ et surtout ceux de Hadzi⁴ qui permettent l'attribution des vibrations de déformation dans le plan de la molécule des groupements OH et CH, grâce à des "effets de dilution" et à l'étude de dérivés isotopiques pour lesquels un atome de deutérium a été substitué à l'atome d'hydrogène des groupements considérés.

L'étude expérimentale des spectres de vibrations restait cependant à compléter; et leur interprétation pouvait être facilitée par un calcul de modes normaux. Nous avons donc entrepris conjointement l'examen de ces deux aspects du problème.

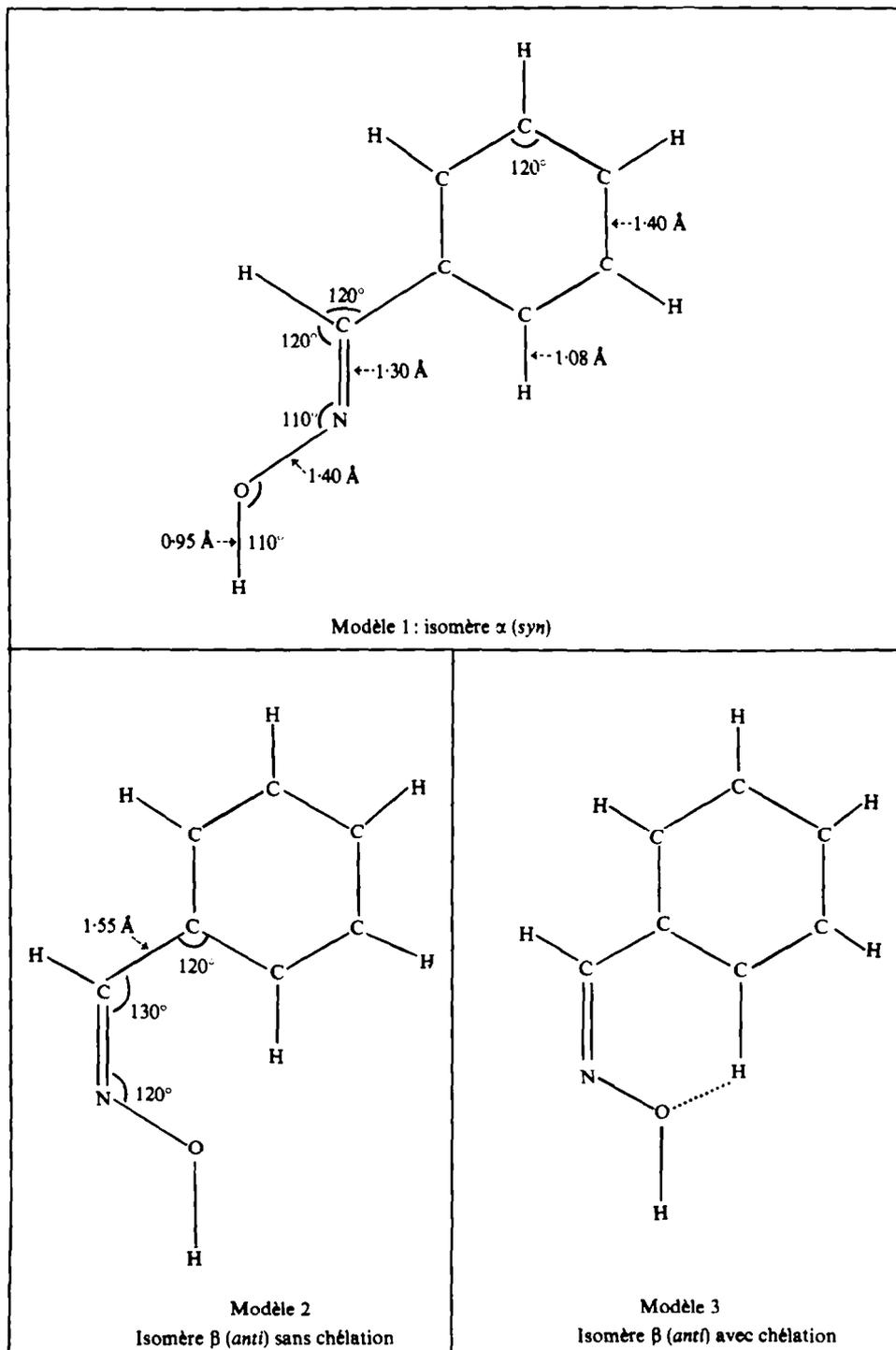
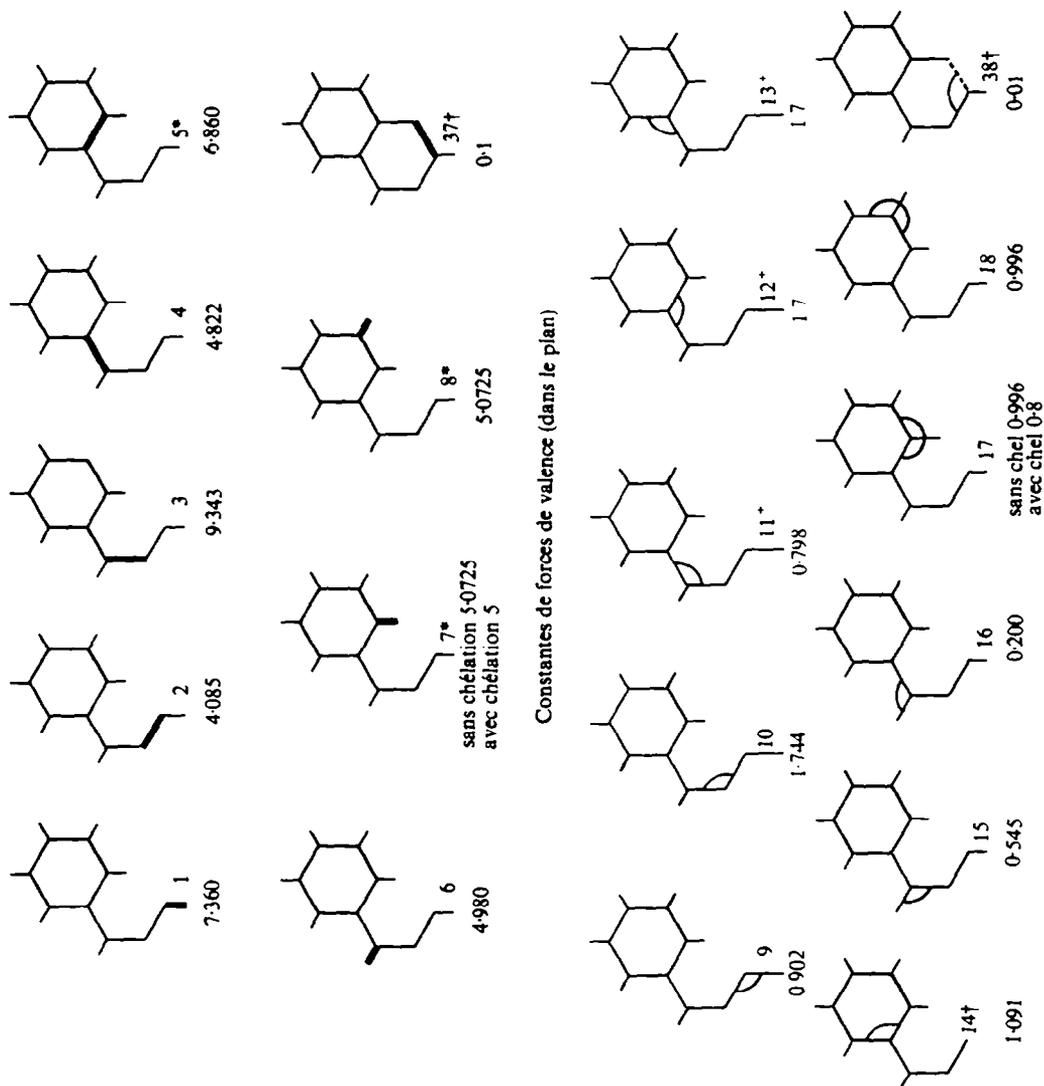
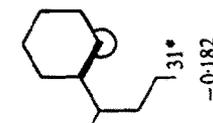
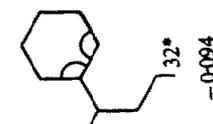
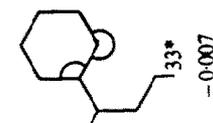
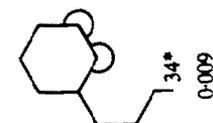
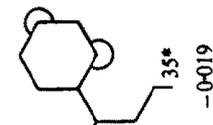
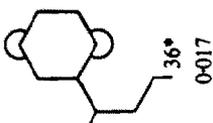
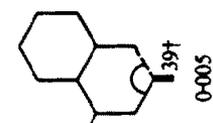
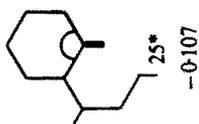
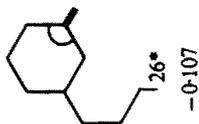
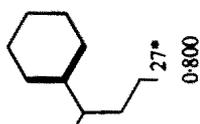
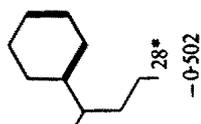
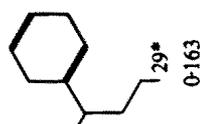
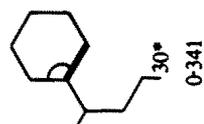
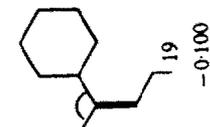
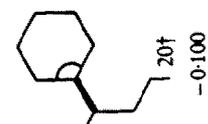
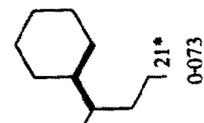
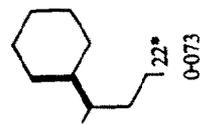
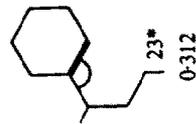
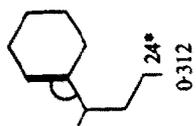


FIG. 1. Modèles utilisés pour le calcul des modes normaux de vibration de la benzaldéhyde.

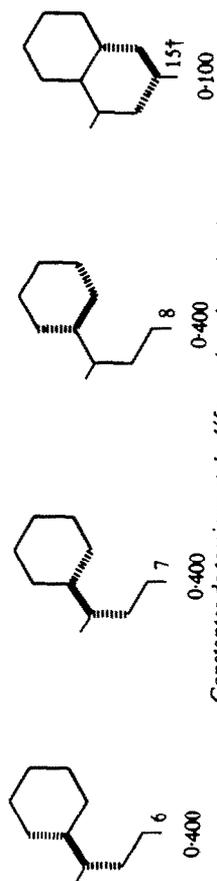
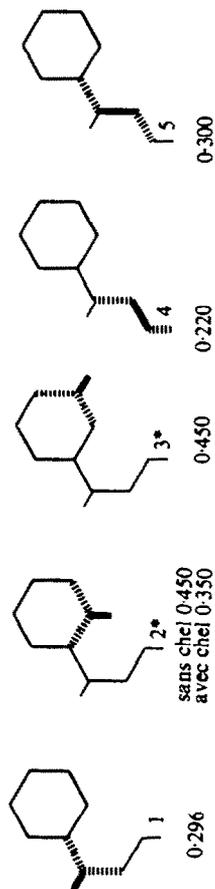


Constantes de forces de déformations (dans le plan)

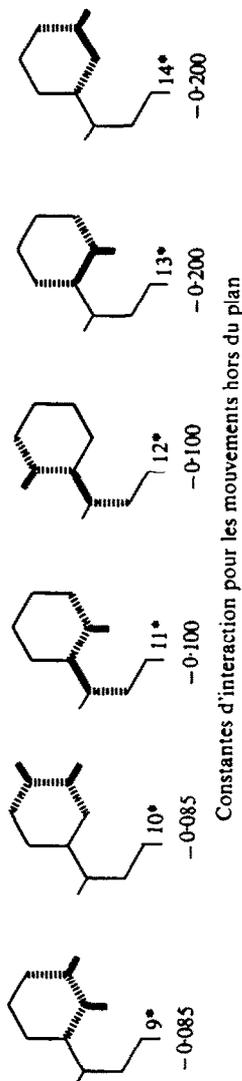
FIG 2. Champ de forces de la benzaldoxime.



Constantes d'interaction pour les mouvements dans le plan



Constantes de torsions et de déformations hors du plan



Constantes d'interaction pour les mouvements hors du plan

constantes utilisées pour la formaldoxime

* constantes utilisées pour le benzène

† valeurs empiriques

RESULTATS

La benzaldoxime est constituée par 16 atomes; si l'on admet que la molécule ne possède qu'un plan de symétrie, son spectre provient théoriquement de 42 vibrations actives à la fois en infrarouge et en Raman: 29 vibrations, toutes polarisées en spectro-métrie Raman, correspondent aux mouvements symétriques par rapport au plan de la molécule, 13 vibrations aux mouvements antisymétriques.

Les pourcentages de la répartition d'énergie potentielle (PED), calculés à partir des modèles correspondant aux isomères α et β , sont indiqués dans les Tableaux I, II, III pour les mouvements symétriques et anti-symétriques par rapport au plan de la molécule.

Les fréquences théoriques et expérimentales, ainsi que leurs attributions, ont été rassemblées dans les Tableaux IV et V pour l'isomère α , dans le Tableau VI pour l'isomère β .

Enfin, dans le Tableau VII, nous avons comparé les vibrations de l'isomère β , perturbées par la chélation, aux vibrations correspondantes de l'isomère α .

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Une attribution des bandes observées a été proposée pour les vibrations de chaque isomère. Comme dans le cas des oximes simples déjà étudiées¹² au laboratoire, elle est essentiellement basée sur les données expérimentales (forme des bandes à l'état gazeux, effet de dilution sur les bandes correspondant aux vibrateurs perturbés par association intermoléculaire, effet isotopique sur les vibrateurs contenant un atome d'hydrogène, polarisation des bandes de diffusion Raman), ainsi que sur les résultats du calcul des modes normaux de vibration (analyse du PED). Nous avons également tenu compte d'une étude expérimentale³ des spectres du benzaldéhyde.

L'examen des Tableaux I, II et III donnant la répartition d'énergie potentielle selon les coordonnées internes montre que, à l'exception des vibrations ν OH et ν CH pratiquement pures, toutes les autres sont fortement couplées: les vibrations 10 et 11, par exemple, ont toutes deux un caractère $\nu(\text{C}=\text{N})$ relativement important. En outre comme nous l'avons remarqué dans le cas des oximes aliphatiques¹², un certain nombre de vibrations fait intervenir des vibrateurs susceptibles d'être perturbés par "autoassociation". Nous avons pu observer expérimentalement que ces fréquences donnaient des couples de bandes "libres et associées" aussi bien pour les vibrations habituellement perturbées (ν OH, ν C=N, ν N—O, δ NOH, δ CNO) que pour des vibrations du cycle benzénique (vibrations 16, 8, 9) et pour le mouvement de déformation de la liaison C—H aldéhydique (17).

Il n'est pas de notre propos de faire ici une analyse détaillée de chacune des vibrations, les Tableaux IV, V, VI étant relativement explicites; nous devons toutefois signaler que les fréquences de vibration des deux isomères sont relativement voisines; on observe en effet, sur le spectre d'un mélange de formes α et β , un recouvrement des bandes respectives de chacun des isomères.

Comme le montrent les résultats du calcul des modes normaux de vibration (Tableaux I, II, III), les fréquences les plus perturbées semblent être celles relatives aux mouvements antisymétriques par rapport au plan de la molécule et en particulier celles correspondant aux vibrations notées τ_1 (C— ϕ) et τ (C=N) dont la répartition d'énergie potentielle est nettement différente pour chaque isomère.

TABLEAU I. RÉPARTITION D'ÉNERGIE POTENTIELLE SELON LES COORDONNÉES INTERNES DE LA BENZALDOXIME
ISOMÈRE α = MOUVEMENT DANS LE PLAN

Fréquences calculées	Designation	No.	Liaisons										Angles						
			OH	NO	C=N	C- ϕ	C=C	ϕ	CH _{ar}	CH _{al}	CH _{ar}	NOH	CNO	CCN	C- ϕ	HCC	HCN	CCC	β CH
3646	ν OH	1	100																
3069	} ν CH _{ar}	2																	
3067		3																	
3064		4																	
3059	} ν CH _{ar}	5																	
3058		6																	
3043	} ν CH _{al}	7									97								
1890		8																	
1800	} ν ϕ	9			3				8	51									
1715		10			43					60									
1652	} ν C=N + ν ϕ	11			12				9	20									
1603		12			7					33									
1529	} ν ϕ	13								50									
1430		14								68									
1324	} δ OH	15																	
1294		16																	
1144	} β CH _{ar}	17																	
1078		18																	
1057	} β CH _{ar} + ν ϕ	19																	
1035		20																	
1002	} ν NO	21																	
972		22																	
912	} ν ϕ	23																	
792		24																	
610	} β CH _{al} + ν ϕ	25																	
577		26																	
524	} δ ϕ	27																	
342		28																	
156	} δ C=N	29																	

Les pourcentages italiques, correspondant aux valeurs les plus élevées, ont guidé la désignation de la vibration.

TABLEAU III. REPARTITION D'ÉNERGIE POTENTIELLE SELON LES COORDONNÉES INTERNES DE LA BENZALDOXIME
Mouvements hors du plan

No.	Fréquence calculée	Isomère α				Isomère β (modèle avec chélation)											
		Désignation	γCH_s	γCH_{ar}	τNO γOH	$\tau\text{C}\equiv\text{N}$	$\tau\text{C}-\phi$	$\tau\phi$	Fréquence calculée	Désignation	γCH_s	γCH_{ar}	τNO γOH	$\tau\text{C}\equiv\text{N}$	$\tau\text{C}\phi$	$\tau\phi$	chel
1	1683	$\tau_1\phi$ (+ γCH_{ar})	46			1	40	1681	$\tau_1\phi$			46			1	40	
2	1317	$\tau_2\phi$ (+ γCH_{ar})	2	59		5	20	1337	$\tau_2\phi$	2	59			5	20	4	
3	1199	$\tau_3\phi$ (+ γCH_{ar})	4	64		5	21	1232	$\tau_3\phi$	4	64			5	20	1	
4	925	γCH_s^{**}	55	21	10	1	10	1034	γCH_s	32	33	8	10	14	11	2	
5	846	$\gamma_1\text{CH}_{ar}$	5	95				889	$\gamma_1\text{CH}_{ar}$ (chel)			85			15		
6	723	$\gamma_2\text{CH}_{ar}$		99	1			759	γOH	8	6	82			2		
7	702	γOH	15	5	80			727	$\tau_4\phi$ (chel)			40			17		
8	645	$\tau_4\phi$		60			40	721	$\gamma_2\text{CH}_{ar}$			99			1		
9	469	$\tau_5\phi$		20			80	527	$\tau_1\text{C}-\phi$								
10	438	$\tau_6\phi$ (+ $\tau\text{C}\phi$)	5	14		1	35	475	(+ $\tau\text{C}\equiv\text{N}$)	36	6	1	19	26	10	2	
11	354	$\tau_1\text{C}-\phi$	2	10			40	435	$\tau_5\phi$			19		5	72	4	
12	250	$\tau\text{C}\equiv\text{N}$		4		75	8	186	$\tau_6\phi$	1	15		6		76		
13	96	$\tau_2\text{C}\phi$		2		13	70	130	$\tau\text{C}\equiv\text{N}$			16		28	20	10	
									(+ $\tau\text{C}\phi$)			9		80	10	1	
									$\tau_2\text{C}-\phi$								

** Fréquences susceptibles d'être modifiées par la chélation.

TABLEAU IV. FRÉQUENCES DE VIBRATION DE L'ISOMÈRE α DE LA BENZALDOXIME

Expérimental				Théorique				Attribution
Infrarouge		Raman		Fréquence calculée				
gaz	(a)	solution	solide	solide	No.	cm ⁻¹	Sym	
3640 (10)	3596	bande associée	3300-3350	n.o.	1	3646	A'	ν OH
3090 (ep)	3088 (25)		3090		2	3069	A'	ν CH _{ar}
					3	3067	A'	
					4	3064	A'	
					5	3059	A'	
3070 (4)	3070 (27)		3070	3070 (10)	6	3058	A'	ν CH _{ar}
3038 (3)	3032 (26)		3030	2997 (3)	7	3043	A'	ν CH _{ar}
	1890				8	1890	A'	$\nu\phi$ (C-C)
	1803				9	1800	A'	
1660 (10)	1700 (1)	1690			10	1715	A'	$\nu\phi$ + ν C=N
	1662 (2)				11	1683	A''	$\tau_1\phi$
	1628 (3)	1638	1640	1638 (7)	11	1652	A'	ν C=N + $\nu\phi$
	1603 (12)			1605 (10)	12	1603	A'	$\nu\phi$
	1578 (15)		1580	1581 (1)	13	1529	A'	
1400 (3)	1397 (30)	1460	{ 1460 1445 }	{ 1480 (1) 1445 (2) }	14	1430	A'	δ OH
	1325 (10)		n.o.	1332 (1)	15	1324	A'	β CH _{ar}
	1315 (35)			1323 (1)	2	1317	A''	$\tau_2\phi$
1258 (8)	1258 (160)	1305		1292 (1)	16	1292	A'	ν C=O
1208 (3)	1279 (38)		1210	1212 (8)	3	1199	A''	harmonique $\left\{ \begin{array}{l} 2 \times 641 \\ 2 \times \tau_4 \end{array} \right.$
	1208 (90)							$\tau_3\phi$

1175 (tf)	1174 (19)	1157?	1175	1183 (4)	17	1144	A'	$\beta\text{C}-\text{H}_{(\text{ar})}$
1100 (tf)	1100 (16)		} 1073		18	1078	A'	} $\beta\text{CH}_{(\text{ar})} + \nu\phi$
1070 (tf)	1073 (29)			1034 (3)	19	1057	A'	
1020 (tf)	1028 (18)			1004 (7)	20	1035	A'	
	1000 (tf)				21	1002	A'	
955 (10)	945	969	970		22	972	A'	νNO
945 (10)	945		950	955 (1)	4	925	A''	$\gamma\text{CH}_{(\text{ar})}$
905 (tf)	906 (tf)		906 (tf)	915	23	912	A'	$\nu\phi$
{ 865 (7)	865 (151)		867	872 (2)	5	846	A''	$\gamma\text{CH}_{(\text{ar})}$?
{ 835 (tf)	835 (tf)				24	792	A'	$\nu\phi$
752 (7)	752 (227)		752	757	6	723	A''	$\gamma\text{CH}_{(\text{ar})}$
688 (6)	690 (244)		690	n.o.	7	702	A''	γOH
	670				25	610	A'	$\beta\text{CH}_{(\text{ar})}$
{ 640 (4)	641 (110)	645	645	645 (1)	8	645	A''	$\tau_4\phi$
	620 (tf)				26	577	A'	$\beta\text{CH}_{(\text{ar})}$?
510 (2)	510 (89)	460	510	515 (1)	27	524	A'	$\beta\text{CH}_{(\text{ar})}$
	438 (41)		460	n.o.	9	469	A''	$\delta\phi$
	406 { 47		403	406 (1)	10	438	A''	$\tau_5\phi$
	384 { 47		384					$\tau_6\phi$
	376 { 47		373	376 (1)	11	354	A''	$\tau\text{C}-\phi$
	373 { 47				28	342	A'	$\delta\text{CNO} (+\nu\text{C}-\phi)$?
	308 { ep			315 (2)				
	315 { ep			237 (3)	12	250	A''	$\tau\text{C}=\text{N}$
				176 (2)	29	156	A'	$\delta\text{C}=\text{N}$
				110	13	96	A''	$\tau\text{C}-\phi$

(a): structure de bande

TABLEAU V. FRÉQUENCES DE DIFFUSION RAMAN POUR UN MÉLANGE LIQUIDE D'ISOMÈRES DE LA BENZALDOXIME
 (90% de α)

Fréquences		Attribution	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	I	ρ	
n.o.			A' νOH
3058	(10)	0.3	A' νCH_{ar}
2996	(3)	0.5?	A' νCH_{al}
1639	(7)	0.4	A' $\nu\text{C}=\text{N} + \nu\phi$
1603	(10)	0.4	A' $\nu\phi$
1578	(2)	0.4	
{1501	(1)	0.5?	A' δOH
1473			
1441	(2)		
1319	(1)	?	A'' $\tau_2\phi$
1290	(1)	?	A' $\nu\text{C}-\phi$
1211	(8)	0.3	
1175	(4)	0.3	
1157	(2)	0.8	A'' ??
1033	(4)	0.4	A' } $\delta\text{CH}_{\text{ar}} + \nu\phi$
1001	(9)	<0.1	
947	(1)	?	A' νNO
915	(1)	0.7?	A'' νCH_{al}
869	(3)	<0.2	A' $\nu\phi$
756	(1)	?	A'' $\gamma\text{CH}_{\text{ar}}$
645	(1)	<0.1	A' $\beta\text{CH}_{\text{(al)}}$
622	(2)	0.7	A'' $\tau_4\phi$
510	(0.5)	?	A' $\delta\phi$
465	(0.5)	?	A'' $\tau_5\phi$
376	(2)	<0.1	A' δCNO
311	(1)	0.7	A'' $\tau\text{C}-\phi$
279	(0.5)	?	
238	(0.5)	?	
204?	(1)	?	

TABLEAU VI. FRÉQUENCES DE VIBRATION DE L'ISOMÈRE β DE LA BENZALDOXIME

Expérimental				Théorique			
Infrarouge		Raman		Fréquences calculées			Attribution
solution (libre)	solution (associée)	solide	solide	No.	sans chélation	avec chélation	
3594	3270	{ 3280 (ep) 3180 (m)		1	3646		A' ν OH
3100		3100		{ 2 3 4	{ 3069 3067 3064		{ A' A' A' } ν CH _{ar}
3078		3076	3075	5	3059		A' ν CH _{ar}
3064		3064	3062	6	3058	3050	A' ν CH _{ar} (chel)
3032		3024	3050	7	3041		A' ν CH(al)
1809				8	1904	1894	A' $\nu\phi$
1770				9	1796	(1792)	A' C=C
1680				10	1737		A' $\nu\phi + \nu$ C=N
1656		1655 (ep)		1	1687	1681	A'' $\tau_1\phi$
1636	1650	1650	1646	11	1647		A' ν C=N + $\nu\phi$
1582 (ep)	1600	1597	1597	12	1607	1587	A' $\nu\phi$
1577		1575	1575	13	1533	(1529)	A' $\nu\phi$
1338	1466	1490		14	1416		A' δ OH
1298				15	1316	1294	A' δ CH _{ar} (chel)
1358		1368		2	1340	(1337)	A' $\tau_2\phi$
1319	1351	1351	1350	16	1276		A' ν C- ϕ
1184	1192 (ep)	1188	1185	17	1147	(1232)	A'' $\tau_3\phi$
1076		1078-1075		18	1082	1070	A' β C-H(al)
				19	1054		{ A' A' } δ CH _{ar} + $\nu\phi$
1031 (17)		1030	1029	4	1034		A' γ CH(al)
1000			1000	20	1031	1017	{ A' A' } δ CHar + $\nu\phi$
984 (f)				21	1008	973	A' ν NO + $\nu\phi$
927	934	944-934		22	927		A' ν NO + $\nu\phi$
{ 886	892	895	894	23	899		{ A' A' } ν NO + $\nu\phi$
{ 837 (46)	846 (37)	848-855	850	5	850	889	A'' γ CHar(chel)
		764		24	? 775		A' $\nu\phi + \nu$ NO
753 (103)		756		6	721		A'' γ CHar
730 (48)		738	732	8	642	727	A'' $\tau_4\phi$ chel
716		728		7	721		A'' γ OH
689		692		25	695		A' $\delta_1(\phi-C=N-O)$
619 (tf)			621	26	610		A' β CHal?
578 (60)	568	573	578	9	522		A'' γ CHal + τ C-N
495 (tf)		{ 490		27	477		A' β CHal + δ C- ϕ
475 (tf)		490		10	459	475	A'' $\tau_6\phi$ (chel)
445		454		11	400	435	A'' τ C- ϕ
382		404-418	321	28	377		
			246	12	159	186	A' β CHal + δ C- ϕ
			200				A'' τ C=N
			181	29	130		A' δ C=N
				13	117	130	A ^v C- ϕ

TABLEAU VII. MISE EN ÉVIDENCE D'UNE CHÉLATION POUR L'ISOMÈRE β DE LA BENZALDOXIME

Isomère α		Isomère β				Attribution	
Infrarouge en solution	Théorique	Infrarouge en solution		Théorique			
libre	associée	libre	associée	sans chélation	avec chélation		
3088	3067	3100		3067	3067		
3070	3058	$\left\{ \begin{array}{l} 3078 \\ 3064 \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 3058 \\ 3058 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3058 \\ 3050 \end{array} \right.$	A' ν_{C-Har}	
3032	3043	3032		3041	3041		
1890	1890	1809		1909	1894		
1803	1800	1770		1796	1792	A' $\nu_{\phi}(C=C)$	
1603	1603	<u>1582</u>	1600	1607	<u>1587</u>		
1100	1077	<u>1076</u>		1082	<u>1070</u>		
1073	1056	1031		1054	1054	A' $\delta_{CHar} + \nu_{\phi}$	
1028	1034	<u>1000</u>		1031	<u>1017</u>		
1000	1005	<u>984</u>		1008	<u>973</u>		
641 (110)	645	645	<u>730</u> (48)	738	642	<u>727</u>	A'' $\tau_{4\phi}$

Les fréquences soulignées sont les plus perturbées par la chélation.

Légende des Tableaux IV à VII

n.o.: bande non observée à cette fréquence dans le spectre enregistré
(ep): épaulement

Fréquences expérimentales à l'état solide et gazeux (IR ou Raman)

(tf): intensité très faible

(7): intensité relative de 7/10 par rapport à la bande la plus intense

A: structure de bande à l'état gazeux de type A

Fréquences expérimentales en solution (IR ou Raman)

Solvants utilisés: CCl_4 de 1250 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}

CS_2 de 700 cm^{-1} à 1300 cm^{-1}

heptane et cyclohexane de 250 cm^{-1} à 750 cm^{-1}

() : intensité: intensité relative en Raman

: coefficient d'extinction molaire en IR

ρ : facteur de dépolarisation en Raman $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$

Attribution

A', A'': classe de la symétrie

Numérotation des fréquences de vibration: les nombres non italiques correspondent aux vibrations symétriques et les nombres italiques aux vibrations anti-symétriques par rapport au plan de la molécule.

γ_{CHar} } γ : Inversion possible dans l'attribution proposée.
 ν_{ϕ}

Malgré la grande similitude des spectres, il nous a été possible de repérer, pour chaque isomère, une bande d'absorption caractéristique du composé, bien isolée des autres bandes du spectre et suffisamment éloignée des bandes de l'autre isomère.

En outre, nous pensons avoir apporté une preuve expérimentale de la chélation proposée pour l'isomère β entre l'oxygène fonctionnel et l'hydrogène benzenique le plus proche.

Le calcul des modes normaux indique que cette chélation doit se traduire expérimentalement par une perturbation des vibrations mettant en jeu l'atome d'oxygène (ν NO, δ NOH), de celles relatives à la liaison C—H (ν CH_{ar}; β CH_{ar}) et des vibrations du cycle mettant en jeu l'atome de carbone de la liaison perturbée. Il est malaisé de tirer des conclusions de l'étude des premières vibrations car elles sont déjà fortement modifiées par la seule différence de géométrie entre les isomères. Par contre, la perturbation des autres types de vibrations est nettement observée; l'examen du Tableau VII montre en effet:

- (a) une fréquence ν CH (3064 cm⁻¹) individualisée, correspondant à la vibration de la liaison CH perturbée par chélation;
- (b) une fréquence δ CH_{ar} nettement perturbée (passant de 1000 à 984 cm⁻¹) correspondant à la déformation de la liaison précédente;
- (c) deux fréquences nettement perturbées, comme le prévoit le calcul, correspondant à une vibration symétrique $\nu\phi$ et à une vibration antisymétrique $\tau_4\phi$ du cycle par rapport au plan de la molécule.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'absorption infrarouge de chaque isomère de la benzaldoxime ont été enregistrés, pour l'état solide et l'état dissous, entre 250 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹. A l'état gazeux, seul l'isomère α a été étudié entre 400 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ car l'isomère β se transforme en forme α par chauffage. Le spectre d'un mélange liquide (90 % d'isomère α)¹² des deux isomères a été également obtenu.

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés jusqu'à 3600 cm⁻¹ pour chaque isomère solide et pour un mélange liquide.

Nous avons obtenu en outre le spectre infrarouge d'un mélange liquide d'isomères O-deutériés.

Les isomères s'interconvertissant aisément, les enregistrements ont été effectués le plus rapidement possible et, pour chacun d'entre eux, un contrôle de pureté* a été réalisé. Signalons par ailleurs que la faible solubilité de l'isomère β a compliqué l'étude de cet isomère.

Méthode de calcul des modes normaux de vibration

Nous avons utilisé le programme de Schachtschneider¹⁵ basé sur la méthode de Wilson *et al.*¹⁶ Dans le système des coordonnées internes, l'équation séculaire prend la forme $GFL = \Lambda$ où Λ est la matrice diagonale des fréquences, L , la matrice des amplitudes relatives aux coordonnées internes, G et F les matrices carrées des éléments g (associés à l'énergie cinétique) et des constantes de forces.

Les éléments de la matrice G ont été calculés à partir des coordonnées cartésiennes et des masses des atomes après définition des coordonnées internes (Fig. 1).

La matrice F a été contruite dans le système VFF† à partir du champ de forces utilisé par Raymond¹¹ pour l'étude du benzène et de celui que nous avons ajusté¹² sur le spectre expérimentale de la formaldoxime à l'état gazeux (Fig 2).

Cette méthode de calcul permet de connaître la répartition d'énergie potentielle (PED‡) pour chaque mode de vibration.

Les calculs ont été effectués pour trois modèles (Fig. 1) correspondant à l'isomère α , à l'isomère β sans chélation et à l'isomère β en admettant une chélation entre l'oxygène du groupement hydroxyimino et le

* Les vibrations à 510 cm⁻¹ pour l'isomère α et à 578 cm⁻¹ pour l'isomère β , bien isolées, ont été utilisées pour le contrôle de pureté ainsi que pour le dosage des isomères en présence.^{12, 14}

† Valance force field

‡ Potential energy distribution

plus proche atome d'hydrogène situé sur le cycle benzénique. Les modèles utilisés ne possèdent qu'un plan de symétrie et appartiennent donc au groupe de symétrie C_s .

Remerciements—L'auteur tient à exprimer sa reconnaissance à M. le Professeur J. Deschamps dont les conseils et l'aide constante lui ont été précieux. Il remercie également MM. M. Chaillet et J. Raymond pour les discussions fructueuses qu'il a eues avec eux.

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 7044 de l'Institut de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse; l'auteur remercie M. le Doyen Durand de lui en avoir facilité l'accès.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ P. Aurisset, Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Pau (1968)
- ² S. Califano et W. Lüttke, *Z. Phys. Chem.* **5**, 240 (1955)
- ³ C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.* **58**, 559 (1961)
- ⁴ D. Hadzi et L. Premu, *Spectrochim. Acta* **23A**, 35 (1967)
- ⁵ L. Kahovec et K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh.* **83**, 614 (1952)
- ⁶ R. J. W. Le Fevre et R. K. Pierens, *Austral. J. Chem.* **14**, 512 (1961)
- ⁷ W. Lüttke, *Annalen* **668**, 184 (1963)
- ⁸ F. Mathis, *C.R. Acad. Sci., Paris* **232**, 505 (1951)
- ⁹ A. Palm et H. Werbin, *Canad. J. Chem.* **31**, 1004 (1953)
- ¹⁰ A. Palm et H. Werbin, *Ibid.* **32**, 858 (1954)
- ¹¹ J. Raymond, Thèse de 3ème Cycle, Pau (1969)
- ¹² H. Sauvaitre, Thèse, Pau (1969)
- ¹³ H. Sauvaitre, *Tetrahedron* **26**, 1647 (1970)
- ¹⁴ H. Sauvaitre, à paraître—
- ¹⁵ J. H. Schachtschneider, Shell development Company, Project No. 31450, Technical reports No. 57-65 et 231-64 (1964)
- ¹⁶ E. B. Wilson Jr., J. C. Decius et P. C. Cross. *Molecular vibrations*, McGraw Hill, New York (1955)