

## Étude théorique de l'oxime de l'acroléine

CLAUDE LEIBOVICI

Laboratoire de Chimie Structurale du Collège Scientifique Universitaire de Pau associé au C.N.R.S.  
Pau, France

Reçu le 15 Janvier, 1968

The Pariser-Parr-Pople's method is applied to the study of the four  $\pi$ -geometric conformer of the oxime derived from acrolein, using empirical parameters precedly defined for the study of *p*-benzoquinone oximes. The theoretical analysis of total energies allow the conclusion that alone the  $\alpha$ -trans form may exist. In these conditions, the computed electronic spectrum is in good agreement with experimental data.

La méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople est appliquée à l'étude des quatre isomères géométriques de l'oxime de l'acroléine, en utilisant les paramètres empiriques déterminés précédemment pour les oximes de la *p*-benzoquinone. L'analyse théorique des énergies totales permet de penser sans ambiguïté que seule la forme  $\alpha$ -trans peut exister. Dans ces conditions, le spectre électronique calculé est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mit der PPP-Methode wurden die vier geometrischen Isomeren des Oxims des Acrolein behandelt. Dabei wurden die empirischen Parameter benutzt, die schon bei der Untersuchung des Oxims des *p*-Benzochinons verwandt wurden. Es ergibt sich, daß nur die  $\alpha$ -trans Form existiert und für diesen Fall auch das berechnete Elektronenspektrum mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Dans le cadre de recherches en cours sur les oximes simples (de type non quinonique) nous avons étendu à certains de ces composés les résultats de l'étude théorique précédemment entreprise sur les *p*-benzoquinone mono et dioximes [5]. Ce premier article donne les résultats obtenus pour des systèmes isomères géo-

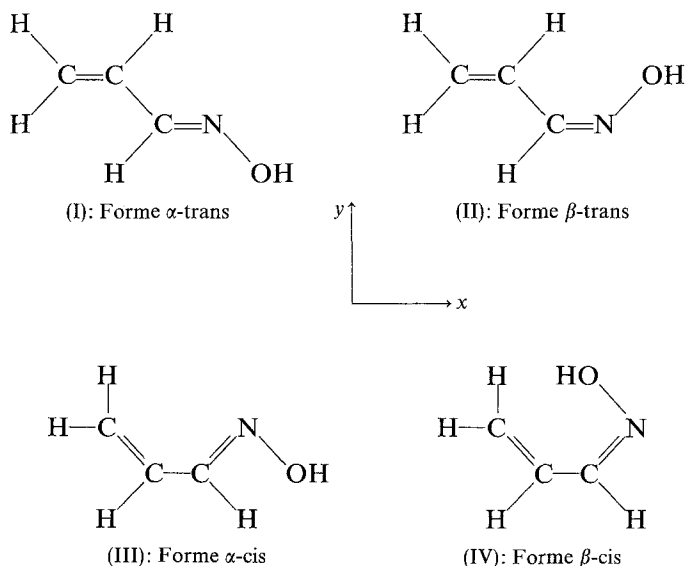


Fig. 1. Systèmes conjugués étudiés, nomenclature et axes de référence

métriques se différenciant à la fois par la conformation *s-cis* et *s-trans* de l'ensemble des doubles liaisons et par la position  $\alpha$  ou  $\beta$  du groupement hydroxyle par rapport à l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel (Fig. 1). Les divers atomes porteurs d'électrons  $\pi$  ont été numérotés de 1 à 5 à partir du carbone méthylénique.

### 1. Géométries moléculaires

A notre connaissance, la structure moléculaire de cette oxime n'a jamais fait l'objet de détermination expérimentale et, pour le besoin de cette étude, les longueurs des liaisons carbonées ont été évaluées par application du procédé empirique précédemment proposé [2, 5].

Dans les conditions indiquées dans un article antérieur [5], la convergence des indices de liaison  $P_{CC}$  correspondants nous a conduits à retenir les longueurs

$$d_{1-2} = 1,36 \text{ \AA} \quad d_{2-3} = 1,47 \text{ \AA}$$

identiques à celles des liaisons simples et doubles des *p*-benzoquinones dioximes [5].

Par analogie avec la structure retenue pour cette dernière molécule [5], les longueurs des liaisons C=N et N-O ont respectivement été fixées à 1,30 et 1,40 Å.

Enfin les angles 1-2-3 et 2-3-4 ont été pris égaux à 120°, l'angle 3-4-5 (C-N-O) conservant la valeur de 110° qu'il possède expérimentalement dans la formaldoxime [7].

Enfin, comme pour les *p*-quinones polynucléaires [4] et les oximes de la *p*-benzoquinone [5], les indices de structure évalués pour l'état fondamental autocohérent de chacune des formes nous ont permis de recalculer les diverses longueurs de liaison à partir des relations

$$d_{CC} = 1,543 - \frac{13,87 P_{CC}}{44 + 29 P_{CC}}$$

$$d_{CN} = \left[ \frac{2Z_C}{Z_C + Z_N} \right]^{1/2} \left( 1,543 - \frac{13,87 P_{CN}}{44 + 29 P_{CN}} \right)$$

Le Tableau 1 suivant résume les résultats ainsi obtenus.

Tableau 1. Comparaison des distances interatomiques calculées pour l'état fondamental autocohérent aux longueurs de liaison postulées

Forme	Liaison C <sub>1</sub> =C <sub>2</sub>		Liaison C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>		Liaison C <sub>3</sub> =N <sub>4</sub>	
	postulé	calculé	postulé	calculé	postulé	calculé
I		1,356 Å		1,479 Å		1,299 Å
II		1,356 Å		1,478 Å		1,299 Å
III	1,36 Å	1,357 Å	1,47 Å	1,475 Å	1,30 Å	1,300 Å
IV		1,357 Å		1,474		1,300 Å

Ici encore, l'accord satisfaisant ( $\Delta d < 10^{-2}$  Å) justifie le formalisme empirique proposé [5] pour une évaluation *a priori* des distances interatomiques.

### 2. Paramètres

Les orbitales moléculaires ont été calculées dans le cadre de la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [8, 10] en tenant compte, suivant Leroy [6], des modifications entraînées par la non uniformité des distributions de charge;

à chaque itération, les diverses quantités nécessaires au calcul ont été évaluées selon les relations:

*Charges effectives*

$$Z_C = 3,25 + 0,35(1 - P_C)$$

$$Z_N = 3,90 + 0,35(1 - P_N)$$

$$Z_{OH} = 4,90 + 0,35(2 - P_{OH})$$

*Intégrales monocentriques:*

*Potentiels d'ionisation*

$$W_C = -11,16 Z_C / 3,25$$

$$W_N = -14,12 Z_N / 3,90$$

$$W_{OH} = -34,16 Z_{OH} / 4,90$$

$$\gamma_{pp} = (pp|pp) = 3,02476 Z_p$$

Comme pour les travaux antérieurs [2, 4, 5], la contribution des intégrales de pénétration à la valeur des termes diagonaux de la matrice du champ auto-cohérent a été supposée constante.

Enfin, pour les intégrales de cœur associées aux diverses liaisons chimiques, nous avons conservé les valeurs précédemment déterminées [6, 5]:

Liaisons carbonées:  $d_{C=C} = 1,36 \text{ \AA}$       $\beta_{C=C}^c = -2,85 \text{ eV}$

$d_{C-C} = 1,47 \text{ \AA}$       $\beta_{C-C}^c = -1,65 \text{ eV}$

Liaison C=N:  $d_{C=N} = 1,30 \text{ \AA}$       $\beta_{C=N}^c = -2,17 \text{ eV}$

Liaison N-O:  $d_{N-O} = 1,40 \text{ \AA}$       $\beta_{N-O}^c = -2,85 \text{ eV}$

### 3. Energies des diverses conformations géométriques

Suivant le formalisme initialement proposé par Parr et Mulliken pour l'étude de l'isomérisation *s-cis*  $\rightleftharpoons$  *s-trans* du butadiène [8], et que nous avons récemment appliqué à l'étude de l'équilibre entre les formes de la *p*-benzoquinone dioxime [3], l'énergie totale  $W$  de chacune des formes a été prise égale à la somme de l'énergie  $E_\pi$  associée aux orbitals  $\pi$  et de l'énergie coulombienne  $W_N$  associée aux répulsions internucléaires.

Pour l'étude du cas présent, les termes, d'ailleurs numériquement faibles, liés à la solvation n'ont pas été introduits en raison de la très grande similitude des distributions de charge calculées pour l'état fondamental de chacune des quatre formes isomères envisagées.

Tableau 2. Energies des formes isomères envisagées

Forme	$E_\pi$ (eV)	$W_N$ (eV)	$W = E_\pi + W_N$ (eV)
I	-188,229	95,035	-93,194
II	-192,478	99,760	-92,718
III	-189,958	96,898	-93,060
IV	-198,528	106,848	-91,680

L'oxime étudiée étant un système à cinq atomes et six électrons  $\pi$ , on a donc

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{i=3} (\varepsilon_i + \varepsilon_i^c)$$

$$W_N = \sum_{\substack{p,q=1 \\ p>q}}^{p,q=5} D_p D_q / R_{pq}$$

Les résultats consignés dans le Tableau 2 ont ainsi été obtenus.

Comme dans le cas des *p*-quinones polycycliques non substituées [2], on constate l'existence d'une corrélation linéaire entre les termes ainsi évalués;

pour le problème envisagé, on a en effet (à moins de 0,1 eV près):

$$E_{\pi} \cong -105,62 - 0,87 W_N$$

$$W \cong -105,62 + 0,13 W_N.$$

En raison des énergies  $W$  ainsi calculées, aucune possibilité d'équilibre ne peut être retenue et il semble donc que seule la forme (I) puisse exister. Il faut de plus remarquer que l'isomère (III) énergétiquement le plus voisin de la forme la plus stable correspond à la conformation *s-cis* du système  $C=C-C=N$ .

#### 4. Spectres électroniques

Dans les Tableaux 3 à 6 suivants, ont été reproduits les résultats des différents calculs: énergie, longueur d'onde, composantes du moment  $Q$  suivant les axes de référence et force d'oscillateur associées à chacune des quatre premières transitions électroniques.

Les fonctions d'onde associées aux divers états excités ont été améliorées par l'intermédiaire de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées du système  $\pi$  (12 déterminants de Slater).

Tableau 3. Spectre électronique de la forme I ( $\alpha$ -trans)

Etat	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (m $\mu$ )	$Q_x$ (e.Å)	$Q_y$ (e.Å)	$f$ (cgs)
<i>N</i>	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
1	5,192	239	-1,263	0,236	0,750
2	6,529	190	0,393	-0,095	0,093
3	7,020	177	-0,247	0,007	0,038
4	8,490	146	0,482	0,198	0,202

Tableau 4. Spectre électronique de la forme II ( $\beta$ -trans)

Etat	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (m $\mu$ )	$Q_x$ (e.Å)	$Q_y$ (e.Å)	$f$ (cgs)
<i>N</i>	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
1	5,193	239	-1,252	0,080	0,715
2	6,516	190	0,427	-0,172	0,121
3	6,954	178	-0,195	0,012	0,023
4	8,465	146	0,508	0,230	0,230

Tableau 5. Spectre électronique de la forme III ( $\alpha$ -cis)

Etat	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (m $\mu$ )	$Q_x$ (e.Å)	$Q_y$ (e.Å)	$f$ (cgs)
<i>N</i>	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
1	4,856	255	-0,652	0,651	0,361
2	6,629	187	-0,386	-0,322	0,146
3	7,043	176	-0,666	-0,587	0,486
4	8,277	150	0,315	0,201	0,101

Tableau 6. Spectre électronique de la forme IV ( $\beta$ -cis)

Etat	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (m $\mu$ )	$Q_x$ (e.Å)	$Q_y$ (e.Å)	$f$ (cgs)
<i>N</i>	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
1	4,782	259	-0,645	0,516	0,286
2	6,593	188	-0,241	-0,274	0,077
3	7,013	177	-0,723	-0,696	0,618
4	8,195	151	0,349	0,220	0,122

Comme dans le cas de la *p*-benzoquinone dioxime [5], on constate que la position  $\alpha$  ou  $\beta$  du groupement hydroxyle n'influe que très peu sur l'allure du spectre d'absorption. Par extension, il semble donc possible de prévoir que les spectres électroniques des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  des oximes ne différeront guère; le cas de la benzaldoxime, dont les isomères sont chimiquement séparables, illustre particulièrement bien cette conclusion [1].

Par contre, le passage d'une forme *cis* du système  $C=C-C=N$  à la conformation *trans* correspondante se traduit théoriquement par un déplacement hypsochrome important (de l'ordre de 15 à 20  $m\mu$ ) de la première transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une forte exaltation de la force d'oscillateur correspondante. C'est ce que nous avons déjà pu constater, en accord avec d'autres auteurs, dans le cas du butadiène et de l'acroléine [2].

Compte tenu de l'étude des stabilités (cf. § 3), il semble donc que le spectre électronique de l'oxime étudiée doive se composer d'une bande très intense vers 240  $m\mu$  ( $\Delta E_1 = 5,2$  eV;  $f = 0,75$  cgs) et d'une bande très faible vers 190  $m\mu$  ( $\Delta E_2 = 6,5$  eV;  $f = 0,09$  cgs) qui ne serait qu'éventuellement détectable en raison de la proximité de la bande qui la précède.

Expérimentalement, l'oxime non substituée semble ne pas pouvoir être isolée en raison de la facilité avec laquelle elle donne lieu à des réactions de polymérisation; par contre, le spectre du dérivé méthylé sur les carbones 1 et 2 (tiglaldoxime) présente une seule bande d'absorption relativement intense ( $\epsilon_{\max} \cong 20.000$ ) dont le maximum se situe à 227  $m\mu$  (5,46 eV) pour les solutions dans le *n*-heptane et à 231  $m\mu$  (5,37 eV) pour les solutions dans le *p*-dioxane.

Ce calcul semi-empirique a donc permis, pour cette première oxime conjuguée étudiée, la détermination théorique de la conformation la plus stable. En outre, le spectre électronique calculé est en accord quantitatif avec les données expérimentales disponibles.

### Bibliographie

1. Lang, L.: Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. A theoretical and technical introduction. Acad. Sci. Hongrie, 1961.
2. Leibovici, C.: Thèses. Bordeaux (1967).
3. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 424 (1967).
4. —, et J. Deschamps: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 321 (1966).
5. — — Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 157 (1967).
6. Leroy, C.: Bull. Soc. chim. Belgique **73**, 166 (1964).
7. Levine, I. N.: J. Molecular Spectroscopy **8**, 276 (1962); J. chem. Physics **38**, 2326 (1963).
8. Pariser, R., and R. G. Parr: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
9. Parr, R. G., and R. S. Mulliken: J. chem. Physics **18**, 1138 (1950).
10. Pople, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

Dr. C. Leibovici  
Laboratoire de Chimie Physique  
SNPA-CRP  
Avenue Micouleau, F-64 Pau, France