

Etude théorique de l'isomérisation *syn-anti* dans la Formaldoxime

Daniel Liotard, Alain Dargelos et Max Chaillet

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue Philippon
Pau, France

Reçu le 21 mai 1973

Theoretical Study of the syn-anti Isomerization of Formaldoxime

Semi empirical CNDO and "ab initio" methods are applied to the analysis of *syn-anti* isomerization mechanism of formaldoxime. Semi empirical calculations are carried out with complete geometry optimization and lead to predicted inversion barrier equal to 37.5 kcal/mole. A bicentric partitioning of the total energy and the expression of the density matrix in hybride basis set reveal the chemical origin of the shape of the potential line.

Key words: Oxime nitrogen inversion – Formaldoxime

Introduction

L'existence d'isomères *syn-anti* autour de la double liaison C=N dans les oximes est expérimentalement connue de longue date [23].

Le mécanisme de cette isomérisation a suscité récemment de nombreuses études expérimentales en particulier par voies spectroscopiques [1–9]. Les interprétations théoriques proposées [7–11] considèrent en général les deux modèles limites:

a) rotation pure autour de la liaison C=N entraînant une rupture de la liaison π

b) inversion dans le plan moléculaire via un état de transition où l'azote est hybridé *sp*.

De surcroît un changement de l'état de multiplicité de la fonction d'onde au cours du mécanisme ne peut être écarté *à priori* [4, 12].

En fait on peut définir la notion intuitive de «chemin de réaction» comme la trajectoire orthogonale (généralement unique) joignant deux cuvettes via au moins un col de l'hypersurface représentative de l'énergie totale du système étudié. Cette hypersurface est fonction d'un ensemble de coordonnées internes linéairement indépendantes qui définissent la structure moléculaire. On peut envisager autant de mécanismes que de trajectoires distinctes, leurs énergies d'activation étant respectivement fixées par «l'altitude» du col le plus haut dans le trajet suivi.

En cas de changement d'état de spin au cours de l'isomérisation un croisement des nappes (hypersurface) de multiplicité correspondante doit être observée. L'énergie d'activation peut alors ne pas être associée à un point stationnaire.

Dans de nombreux cas les trajectoires orthogonales sont correctement représentées en ne mettant en jeu qu'un nombre restreint de coordonnées internes.

Des coupes de la nappe étudiée suivant ces coordonnées présentent alors des minimums qui définissent point par point un parcours voisin passant exactement par tous les points stationnaires (cuvettes et cols).

C'est dans cet état d'esprit que nous avons jugé intéressant d'abord le mécanisme d'isomérisation *syn-anti* de la formaldoxime en considérant la molécule isolée (phase vapeur). Tous les calculs ont été effectués par la méthode CNDO II dans son formalisme original [13]. Les résultats obtenus par voie semi-empirique ont été confrontés à un traitement «*ab initio*» comparable.

1. Etude préliminaire

Nous avons retenu comme topologie de la forme la plus stable de la molécule celle déterminée expérimentalement par micro onde [15] qui situe le groupement OH en position trans (Fig. 1). Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les études conformationnelles antérieures conduites en «*ab initio*» [24, 25].

La symétrie moléculaire permet de penser que tous les complexes intermédiaires envisageables au cours de l'isomérisation correspondent approximativement au passage du groupement OH dans un plan vertical ($\Phi = 90^\circ$, Fig. 1). Nous avons donc estimé pour l'inversion pure ($\Theta = 180^\circ$) et la rotation pure ($\Phi = 90^\circ$, Θ expérimental) la barrière d'isomérisation en admettant que la transposition ne s'accompagnait d'aucune modification sensible de structure par rapport à la forme stable.

Pour le modèle de rotation une approche de l'état triplet a été entreprise à l'aide d'un seul déterminant de Slater dans le formalisme UHF [13b]. Cette fonction d'onde ne correspond pas à un état spectroscopiquement pur et l'énergie associée ne fournit donc qu'un ordre de grandeur de celle du premier état triplet.

Afin de s'assurer de la validité de la méthode CNDO II, les mêmes calculs concernant un état singulet ont été entrepris en «*ab initio*» [16]. La base de gaussiennes choisie (Tableau 1) est construite en utilisant

— pour les hydrogènes la base 3s proposée par Huzinaga [18] contractée en 1s

— pour les atomes de la seconde période la base (7s 3p) proposée par Roos et Siegbahn [19] contractée en (3s 1p). La base contractée est déduite d'une étude des rapports des exposants proposée par David [17].

La détermination des barrières de rotation s'avérant relativement indépendante de la base [20] nous n'avons pas tenté d'améliorer cette dernière (optimisation d'exposants, orbitales de polarisation).

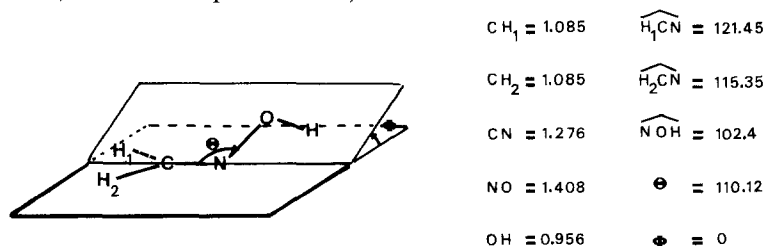


Fig. 1. Topologie moléculaire expérimentale et définition des coordonnées internes (Å et degrés décimaux)

Tableau 1a. Orbitales gaussiennes non contractées

Centre	type	Exp. Orb.	type	Exp. Orb.	type	Exp. Orb.			
C	γ_1	s	0,163484	γ_5	s	45,8498	γ'_1	x, y, z	0,199206
	γ_2	s	0,524194	γ_6	s	206,885	γ'_2	x, y, z	0,851563
	γ_3	s	3,72337	γ_7	s	1412,29	γ'_3	x, y, z	4,18286
	γ_4	s	12,3887						
N	γ_1	s	0,234424	γ_5	s	66,4630	γ'_1	x, y, z	0,286752
	γ_2	s	0,764993	γ_6	s	301,689	γ'_2	x, y, z	1,23293
	γ_3	s	5,30452	γ_7	s	2038,41	γ'_3	x, y, z	5,95461
	γ_4	s	17,8081						
O	γ_1	s	0,322679	γ_5	s	91,9805	γ'_1	x, y, z	0,365030
	γ_2	s	1,06314	γ_6	s	415,725	γ'_2	x, y, z	1,62336
	γ_3	s	7,22296	γ_7	s	2714,89	γ'_3	x, y, z	7,75579
	γ_4	s	24,4515						
H	γ_1	s	0,151374	γ_2	s	0,681277	v_3	s	4,50038

Tableau 1b. Coefficients de contraction

Centre	type	base contractée (normalisée)					
C	1s	0,85808497	γ_5	0,18548548	γ_6	0,023955285	γ_7
	1s'	0,52909733	γ_3	0,53266497	γ_4		
	2s	0,56300794	γ_1	0,49499660	γ_2		
	2p _{x,y,z}	0,62656913	γ'_1	0,46622710	γ'_2	0,11219402	γ'_3
N	1s	0,86171070	γ_5	0,18140919	γ_6	0,023496480	γ_7
	1s'	0,53997291	γ_3	0,52260895	γ_4		
	2s	0,57335781	γ_1	0,48615687	γ_2		
	2p _{x,y,z}	0,61114231	γ'_1	0,47462924	γ'_2	0,11966406	γ'_3
O	1s	0,86374721	γ_5	0,17817789	γ_6	0,023878543	γ_7
	1s'	0,55097411	γ_3	0,51231799	γ_4		
	2s	0,58304895	γ_1	0,47713467	γ_2		
	2p _{x,y,z}	0,60448414	γ'_1	0,48126911	γ'_2	0,12937303	γ'_3
H	1s	0,64766943	γ_1	0,40788964	γ_2	0,070479938	γ_3

Les différents résultats sont donnés dans le Tableau 2. Le modèle d'inversion pure apparaît nettement favorisé devant la rotation hors du plan, en dépit de l'abaissement résultant d'un changement de multiplicité de l'état de transition. Les valeurs obtenues s'inscrivent dans la ligne des résultats antérieurs [8]; l'accord entre méthode «*ab initio*» et CNDO II est une confirmation de l'aptitude de cette méthode semi-empirique à aborder les problèmes d'isomérisation.

2. Optimisation topologique

En premier lieu nous avons recherché, à l'aide de la méthode de plus grande pente [14], les deux cuvettes de potentiel respectivement associées aux formes cis et trans de la formaldoxime. Les deux structures stables s'avèrent planes, la forme trans étant favorisée (lignes 1 et 10 du Tableau 3). Le passage de la forme

Tableau 2. Charges nettes et moment dipolaire pour la forme Trans Energies moléculaires et barrières correspondantes

	« <i>ab initio</i> »	CNDO (geo exp)	CNDO (geo opt)
Charges nettes (en base orthogonale)			
C	0,170	0,040	0,006
N	-0,091	-0,016	0,010
O	-0,108	-0,200	-0,156
H	0,132	0,139	0,125
H ₁	-0,055	0,023	0,007
H ₂	-0,048	0,016	0,009
Moment dipolaire (D)			
Charges seules	Γ_x	0,5003	-0,0846
	Γ_y	0,0258	-0,4477
	Γ	0,5009	0,4556
Charges et polarisations atomiques	Γ_x	0,4992	-0,2319
	Γ_y	0,3263	-0,2330
	Γ	0,5964	0,3288
(Expérimental 0,44D [16])			
Energies (UA)			
Forme plane trans	-168.330204	-39,333185	-39,39319
Interm. Rotation (singulet)	-168,163062	-39,168631	—
	(triplet)	—	-39,191535
Interm. Inversion (singulet)	-168,251960	-39,252570	-39,33343
Barrières (kcal/mole)			
Rotation (singulet)	103,2	104,8	—
Rotation (triplet)	—	82,8	75,5
Inversion (singulet)	50,6	49,1	37,5

Tableau 3. Coupes suivant les cones d'angle au sommet θ (notations suivant la Fig. 1; précision: $\pm 0,002 \text{ \AA}$, $\pm 0,5^\circ$)

θ (degrés)	C-H ₁ (Å)	C-H ₂ (Å)	$\overline{\text{N-C-H}}_1$ (degrés)	$\overline{\text{N-C-H}}_2$ (degrés)	C=N (Å)	N-O (Å)	O-H (Å)	$\overline{\text{N-O-H}}$ (degrés)	E. totale (U.A.)
115,3	1,112	1,109	123,6	120,3	1,286	1,275	1,034	107,4	-39,39319
120	1,112	1,109	123,6	120,3	1,286	1,273	1,034	107,4	-39,39237
140	1,112	1,109	123,6	120,3	1,278	1,266	1,034	107,4	-39,37404
160	1,113	1,110	123,6	120,3	1,267	1,258	1,036	107,4	-39,34551
170	1,114	1,113	123,6	120,3	1,266	1,257	1,038	107,4	-39,33567
180	1,115	1,115	123,6	123,6	1,263	1,256	1,041	108,6	-39,33343
190	1,112	1,113	120,3	124,0	1,264	1,257	1,038	111,7	-39,33986
200	1,108	1,112	120,3	124,3	1,269	1,258	1,037	112,5	-39,35232
220	1,108	1,111	120,3	124,3	1,279	1,264	1,037	111,1	-39,38031
241,8	1,114	1,116	120,3	124,3	1,289	1,275	1,037	110,6	-39,39282

trans à la forme cis s'accompagne d'un léger allongement de la liaison C=N et d'une sensible réorganisation du groupement CH₂ (allongement des liaisons C-H, glissement du groupement dans le plan) sous l'influence répulsive du proton du groupe OH.

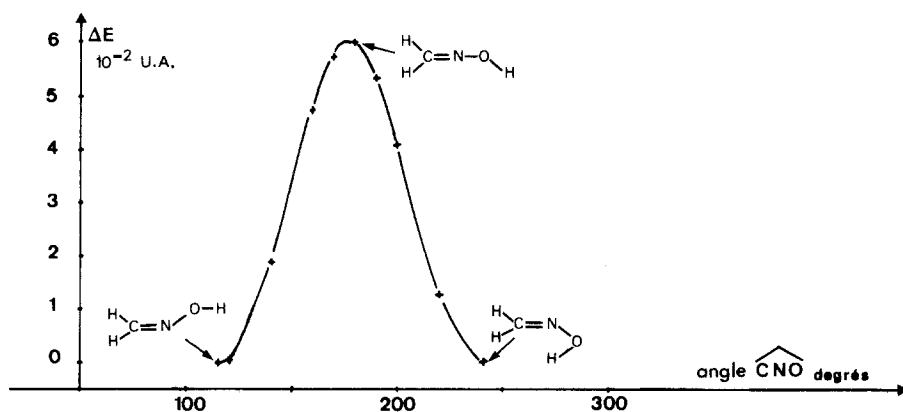


Fig. 2. Barrière d'inversion

Un mécanisme d'inversion est raisonnablement décrit à l'aide des seuls angles Θ et Φ (Fig. 1). Nous avons donc entrepris deux familles de coupes sur la nappe singulet:

a) angle Φ imposé entre 0° et 180° afin de mettre en évidence un éventuel mécanisme faisant intervenir la torsion.

b) angle Θ imposé entre $115,3^\circ$ et $241,8^\circ$ (valeurs correspondant aux deux formes stables de la molécule) afin de préciser un mécanisme où prédominerait l'inversion.

Les coupes suivant l'angle Φ , dont les résultats ne sont pas reportés ici¹, définissent une trajectoire symétrique dont la branche ascendante peut être décrite comme suit:

- 1) $0^\circ < \Phi < 45^\circ$ Torsion pratiquement pure accompagnée d'une très faible réorganisation du reste de la molécule.
- 2) $45^\circ < \Phi < 60^\circ$ Accroissement rapide de l'angle Θ vers la valeur 180° .
- 3) $60^\circ < \Phi < 90^\circ$ Palier horizontal correspondant à une structure plane unique où les atomes CNO sont alignés ($\Theta = 180^\circ$).

Un tel type de trajectoire met clairement en évidence l'absence de complexe intermédiaire (col) de structure non plane.

Les coupes suivant l'angle Θ (Tableau 3) confirment ce résultat. La molécule reste plane le long du chemin de réaction (Fig. 2) et le col unique obtenu correspond à la même structure moléculaire que celle du palier horizontal précédent.

La barrière d'inversion (37,5 kcal/mole) est sensiblement plus basse que celle calculée à l'aide des modèles préliminaires. Ceci semble plus raisonnable compte tenu des données expérimentales disponibles sur des composés voisins [3, 7].

Un mécanisme de rotation ne semble donc envisageable que dans l'hypothèse d'un changement de multiplicité de la fonction d'onde. A cet effet, une optimisation topologique de l'état triplet UHF a été entreprise pour la coupe $\Phi = 90^\circ$. La structure obtenue est d'énergie très supérieure (75,5 kcal/mole) à l'état stable

¹ En particulier, l'écueil d'éventuels minimums multiples suivant une coupe a été écarté en recherchant les points stationnaires à partir de plusieurs géométries initiales.

singulet (Tableau 2). Comme cette forme ne correspond pas nécessairement au point le plus haut de ce mécanisme et que la composante pure de spin déductible de la fonction d'onde serait d'énergie encore supérieure à la valeur obtenue ici, on peut considérer tout mécanisme de rotation comme thermiquement improbable.

3. Analyse du Mécanisme d'inversion

Afin de rechercher *a priori* l'origine chimique de la barrière d'inversion il nous a paru, devant la variété des indices statiques disponibles, préférable de retenir des quantités qui aient les dimensions d'une énergie. Pour cela, nous avons utilisé la partition bicentrique de l'énergie totale en CNDO II initialement proposée par Pople [13c] et reprise par d'autres auteurs [21]:

$$E_{\text{Tot}} = \sum_{\text{A}}^{\text{atome}} E_{\text{A}} + \sum_{\text{B}>\text{A}}^{\text{liaisons}} E_{\text{A-B}} + \sum_{\text{B}>\text{A}}^{\text{interactions}} E_{\text{A-B}} = \sum E_i.$$

L'étude de la variation de ces termes au cours de l'isomérisation peut être clarifiée par l'emploi des quantités suivantes:

- coefficient de corrélation (E_{Tot}, E_i)
- pente de la droite de corrélation correspondante.

En effet, un coefficient de corrélation voisin de l'unité indique une forte dépendance entre l'énergie E_{Tot} de la barrière et le terme E_i considéré, le poids de ce terme étant donné par la pente de la droite.

Les résultats obtenus à l'aide des coupes précédentes (Tableau 3) ont été consignés dans le Tableau 4 et appellent les remarques suivantes:

- Tous les termes varient quasiment linéairement avec la barrière d'inversion, à l'exception de ceux faisant intervenir l'atome d'hydrogène du groupement OH

Tableau 4. Pente et coefficients de corrélation

Terme énergétique	Coefficient de corrélation	Pente
Atomes		
C	0,9758	0,207
N	0,9867	2,425
O	0,9679	0,445
H	-0,3970	-0,008
Liaisons		
C=N	-0,9893	-1,336
N-O	-0,9806	-1,613
O-H	0,8012	0,292
Interactions		
C-O	0,8874	0,194
C-H	-0,9748	-0,097
N-H	0,1390	0,118
O-(H ₁ + H ₂)	0,2041	0,016
Groupements		
CH ₂	0,8971	0,309
OH	0,9806	0,728

et de quelques termes d'interaction à longue distance dont la variation moyenne est du même ordre de grandeur que la précision des calculs.

– Le terme prépondérant est nettement celui associé à l'atome d'azote, cependant que les contributions des liaisons NO et CN varient en sens contraire.

– L'ensemble des autres termes (liaisons et interactions entre voisins non liés) est identifiable à deux groupements CH₂ et OH qui déstabilisent la molécule.

– Les termes d'interaction à longue distance sont tous d'importance secondaire.

Ces remarques mettent en évidence que l'origine de toute la réorganisation moléculaire au cours de l'inversion est provoquée par le changement de l'orientation des hybrides de l'atome d'azote.

En considérant que l'électronégativité d'une hybride varie comme son pourcentage d'orbitale *s* [22], le passage de l'état stable au complexe de transition s'accompagne

– pour la paire libre ($sp_2 \rightarrow p$) d'une diminution d'électronégativité

– pour les hybrides engagées dans les liaisons ($sp_2 \rightarrow sp$) d'un accroissement d'électronégativité.

Le nuage électronique entourant l'atome d'azote subit en effet cette influence comme l'indique la variation des termes de la matrice densité exprimée dans une base hybride (Tableau 5): accroissement des charges dans la direction de liaison, diminution de charge de la paire libre, légère diminution de la charge π .

La variation d'énergie de l'atome résulte de la somme de ces effets contraires et de la répulsion électronique qui en résulte.

Le passage ($sp_2 \rightarrow sp$) accroît simultanément le caractère ionique de la liaison C=N, ce que traduit la diminution de l'indice de liaison σ . Cet effet est moins sensible sur la liaison N-O par suite de l'électronégativité de l'atome d'oxygène et de l'interaction des paires libres σ de ces deux atomes. L'effet énergétique

Tableau 5. Charges et indices de liaisons en base hybride^a (les flèches indiquent la direction où pointent les hybrides; p.l. = paire libre; A – B = Indice de liaison)

θ (degrés)	Charges				liaisons			
	N→C(σ)	N→O(σ)	N(π)	Np.l.(σ)	N–C(σ)	N–O(σ)	N–C(π)	N–O(π)
115,3	1,085	0,928	1,025	1,953	0,985	0,970	0,967	0,253
120	1,090	0,942	1,023	1,937	0,984	0,968	0,966	0,258
140	1,125	0,989	1,007	1,885	0,971	0,964	0,963	0,271
160	1,154	1,008	0,988	1,878	0,965	0,974	0,961	0,277
170	1,162	1,011	0,980	1,883	0,965	0,980	0,960	0,279
180	1,162	1,015	0,983	1,876	0,964	0,980	0,961	0,277
190	1,160	1,021	0,985	1,861	0,965	0,968	0,960	0,278
200	1,151	1,024	0,992	1,847	0,966	0,957	0,960	0,279
220	1,122	1,004	1,007	1,857	0,975	0,950	0,961	0,275
241,8	1,090	0,951	1,014	1,920	0,988	0,961	0,965	0,263

^a Les hybrides σ sont dirigées dans les directions de liaisons et, pour la paire libre, selon la bissectrice de l'angle CNO. Leur pourcentage d'orbitale *s* est déduit du respect de la condition d'orthonormalisation de la base.

résultant est une stabilisation de ces liaisons dont les longueurs diminuent (Tableau 3).

Une étude graphique de la variation des termes reliés à l'atome d'hydrogène fait apparaître deux branches curvilignes correspondant aux formes *cis* et *trans* du groupement OH. L'origine de cette différenciation entre les deux formes est à rechercher dans l'anisotropie de l'entourage électronique de l'atome d'azote, ce que confirme le parallélisme des variations de la charge de la paire libre σ de l'azote et des termes énergétiques NH et H. Cet effet secondaire est responsable de la légère dissymétrie de la barrière d'inversion (Fig. 2) et des médiocres coefficients de corrélation obtenus (Tableau 4).

La déstabilisation du terme associé à l'atome d'azote étant en moyenne compensée par le renforcement des liaisons qu'il établit, on peut donc considérer que la hauteur de la barrière d'inversion est imposée par la nature des groupements adjacents: cette remarque suggère la possibilité d'une partition additive des barrières d'inversion en fonction des groupements rattachés au motif $>C=N<$; la contribution du groupement OH apparaît plus importante que celle du groupement CH_2 , en accord avec les études antérieures qui prévoient un accroissement de la barrière d'inversion sous l'influence d'hétéro-atomes porteurs de paires libres [10].

Conclusion

L'emploi de la méthode CNDO II associée à un procédé d'optimisation topologique permet d'aborder l'étude des chemins réactionnels de manière plus satisfaisante qu'à l'aide des modèles habituellement proposés. En effet, les cuvettes et les cols de la nappe représentative de l'énergie totale du système étudié peuvent être précisés sans qu'il soit nécessaire de déterminer point par point cette hypersurface. L'ordre de grandeur des résultats obtenus, confirmé par un traitement «*ab initio*», est en accord avec les données expérimentales disponibles.

Une étude détaillée de l'origine énergétique du mécanisme peut être conduite de manière semi-quantitative à l'aide d'une partition bicentrique de l'énergie totale, en des termes beaucoup plus précis que ne le permettrait la seule analyse de la matrice densité. Cependant, l'évolution de la distribution électronique σ peut être clairement mise en évidence par l'emploi d'une base d'orbitales hybrides directionnelles, dans la mesure où le système étudié est raisonnablement localisable.

Remerciements. Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Structurale du Professeur Deschamps que nous tenons à remercier pour son aide efficace et ses nombreux conseils. Nous remercions aussi le laboratoire de Chimie de l'E.N.S.J.F. et plus particulièrement D.J. David sans lesquels l'étude «*ab initio*» n'aurait pu être conduite.

Références

1. Kessler, H.: *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970)
2. Lambert, J.B., Oliver, W.L., Roberts, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5085 (1965)
3. Lefevre, J.W., Northcott, J.: *J. Chem. Soc.* 2235 (1949)
4. Curtin, D.Y., Grubbs, E.J., McCarty, G.G.: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2775 (1966)

5. Vogtle, F., Mannschreck, A., Staab, H. A.: *Annalen* **708**, 61 (1967)
6. Karabatsos, G. J., Vane, F. M., Teller, R. A., Hsi, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3351 (1964)
7. Lehn, J. M.: *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970)
- 8a. Baechler, R. D., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 773 (1971)
- 8b. Cook, J., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6703 (1971)
9. Raban, E., Carlson, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 685 (1971)
10. Raban, M.: *Chem. Commun.* 1415 (1970)
11. Kerek, F., Ostrogovich, G.: *J. Chem. Soc. (B)* 541 (1971)
12. Warmb-Gerlich, D., Vogtle, F., Mannschreck, A., Staab, H. A.: *Annalen* **708**, 36 (1967)
- 13a. Pople, J. A., Santry, D. P., Segal, G. A.: *J. Chem. Phys.* **43**, 5129 (1965)
- 13b. Pople, J. A., Segal, G. D.: *J. Chem. Phys.* **43**, 5136 (1965)
- 13c. Pople, J. A., Segal, G. D.: *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966)
14. Dargelos, A., Liotard, D., Chaillet, M.: *Tetrahedron* **28**, 5595 (1972)
15. Levine, I. M.: *J. Chem. Phys.* **38**, 2326 (1963)
16. David, D. J.: IBMOL CDC 6600 version. Note technique du Centre de calcul de l'E.N.S.J.F. Paris (1969)
17. David, D. J.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **23**, 226 (1971)
18. Huzinaga, S.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965)
19. Roos, B., Siegbahn, P.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **17**, 209 (1970)
20. Lehn, J. M.: Proceedings of the seminar on computational problems in quantum chemistry Strasbourg, September (1969)
- 21a. Leibovici, C.: *J. Mol. Struct.* **10**, 333 (1971)
- 21b. Leibovici, C.: *J. Mol. Struct.* (1973) à paraître
22. Hinze, J., Jaffe, H. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 540 (1962)
23. Sauvaitre, H.: Thèse Pau (1969)
24. Radom, L., Hehre, W. J., Pople, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 289 (1971)
25. Roob, M. A., Csizmadia, I. G.: *J. Chem. Phys.* **50**, 1819 (1968)

Dr. D. Liotard
Laboratoire de Chimie Structurale
Institut Universitaire de Recherche Scientifique
Avenue Philippon
Pau, France