CALCUL DES SPECTRES DE VIBRATION DES CATIONS DES SELS N,N-DIETHYLOXAMOYLONIUM : CAS DU CHLORURE DE N,N-DIETHYLOXAMOYLOXY-4-DIMETHYLAMINOPYRIDINIUM

Valentin D. Wotto¹, Dominique K.C. Sohounhloue^{1*}, Jean-Baptiste Mensah², Lena I. Kozhevina³, Constantin Y. Chotyi³, Evgueni V. Tito³

¹Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée (LERCA) ; Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi Université d'Abomey-calavi, BP 2009 Cotonou – Bénin

²Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO); Université d'Abomeycalavi, 03 BP 3409 Cotonou – Bénin;

³Laboratoire de chimie physique ; Institut National de chimie physique organique et du carbone « L.M. LITVINENKO » 340114 DONETSK, rue ROSE Luxembourg, 70 UKRAINE

(Reçu le 25/10/2006 – Accepté après révisions le 23/10/2007)

<u>Summary</u>: Two compounds which the N,N-diethyloxamoyle chloride and the N,N-diethyloxamoyleoxy-4-dimethylaminopyrimidium chloride have been studied in our presents works. Their geometries have been optimised and their vibrational spectra calculated. The calculation Hartree-Fock method (HF) with the minimum basis set has been used. The results obtained compared to experimental data available in the literature are consitent.

<u>Keys words</u>: vibrational spectrum, N,N-diethyloxamoyl chloride, Hartree-Fock (HF), N,N-diethyloxamoyleoxy-4-dimethylaminopyrimidium chloride, STO-3G basis set.

<u>Résumé</u>: Deux composés dont le chlorure de N,N-diéthyloxamoyle et le chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium ont fait l'objet de la présente étude. Leur géométrie a été optimisée et leurs spectres de vibration calculés. La méthode de calcul, Hartree-Fock (HF) avec la base minimum STO-3G, a été utilisée. Les résultats obtenus par calcul ont été comparés à ceux expérimentaux. Une cohérence parfaite est ainsi observée.

<u>Mots clés</u>: spectre de vibration, chlorure de N,N-diéthyloxamoyle, chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium, Hartree-Fock (HF), base STO-3G

I. INTRODUCTION

Les chlorures de N,N-diéthyloxamoyle et N,N-diéthyloxamoyloxy-4de diméthylaminopyridinium ont été expérimentalement synthétisés respectivement à partir de l'oxalate de diéthyle et du diéthylamine d'une part, et d'autre part du chlorure de N,Ndiéthyloxamoyle et du N-oxyde-4diméthylaminopyridine et leurs spectres IR ont été interprétés [1]. Dans le cadre de la recherche systématique de structure et de réactivité des sels organiques par la méthode de vibrations, il a été interprété d'une série de sels spectres IR acylonium [2-5]. Ainsi, Il a été prouvé que l'anion n'influe pratiquement pas sur les

fréquences a été effectué uniquement pour le cation.

L'objectif de cette étude est d'obtenir, par voie de calcul, les spectres de vibration du chlorure de N,N-diéthyloxamoyle et du cation de chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-

diméthylaminopyridinium et de les comparer aux données expérimentales afin d'apprécier la validité de la méthode de calcul mis en œuvre et de confirmer par voie de conséquence les structures des composés de synthèse obtenues.

II. METHODOLOGIE 2.1 Théorie

^{*}Auteur de correspondance : ksohoun@bj.refer.org

Dans nos travaux, la méthode Hartree-Fock (HF) [6-12] a été utilisée. Dans cette théorie l'énergie est de la forme:

où V est l'énergie de répulsion $E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ nucléaire et P celle de la matrice densité.

 $\left\langle hP\right
angle$ est l'énergie relative à un électron

$$\frac{1}{2}\langle PJ(P)\rangle$$
 est le terme de répulsion

de Coulomb des électrons

$$-\frac{1}{2}\langle PK(P)\rangle$$
 est le terme

d'échange

Pour le calcul des fréquences, la théorie se base sur la résolution de l'équation générale décrivant le déplacement d'un système à n masses m_i oscillant autour d'une géométrie d'équilibre (petites oscillations):

$$\vec{r}^{L}(t) = \begin{pmatrix} r_1^L \\ r_2^L \\ \dots \\ r_N^L \end{pmatrix} \sin \omega_L t$$

où ω_L est la fréquence d'oscillations La fréquence ω_L est donnée par l'expression

$$\omega_{L} = \sqrt{\frac{\sum k_{i} (r_{i}^{L})^{2}}{\sum (r_{i}^{L})^{2}}} / \frac{\sum m_{i} (r_{i}^{L})^{2}}{\sum (r_{i}^{L})^{2}}$$

 $\sum {(r_i^L)^2}$ est le facteur de normalisation k_i est la constante de force de la masse m_i La constante de force k_L associée à ω_L s'exprime par

$$k_L = \omega_L^2 m_{eff}^L$$

$$où m_{eff}^{L} = \frac{\sum m(r_{i}^{L})^{2}}{\sum (r_{i}^{L})^{2}}$$

est la masse effective du système.

2.2 Programme de calcul et de dessins

Pour le calcul des géométries et des fréquences, le logiciel Gaussian 98 W est utilisé ^[13]. Les valeurs initiales qui ont servi à l'optimisation de la géométrie ont été obtenues au moyen du logiciel ChemDraw Ultra 6.0. Ce logiciel nous a aussi permis de dessiner les molécules. L'optimisation de la géométrie a été faite dans la base restreinte STO-3G.

2.3 Géométries des espèces

Les paramètres géométriques initiaux du Chlorure de N,N-Diéthyloxamoyle sont tirés des données géométriques du chlorure d'oxamovle et du butane [[14,15]] tandis que ceux du cation du diéthyloxamoyloxy-4diméthylaminopydinium sont tirés des géométriques diméthylaminopyridine [16] et du chlorure de diéthyloxamoyle. Les structures du Chlorure de N,N-Diéthyloxamoyle et du N,N-diéthyloxamoyloxy-4diméthylaminopydinium sont données figures 1 et 2.

Les paramètres géométriques optimisés de ces deux composés, constitués essentiellement des longueurs de liaisons, des angles entre les liaisons et les angles dièdres sont consignés dans les tableaux I et II.

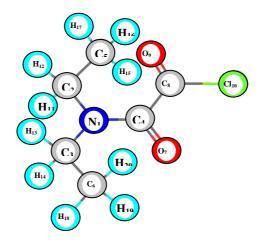


Figure 1 : Chlorure du N,N-diéthyloxamoyle

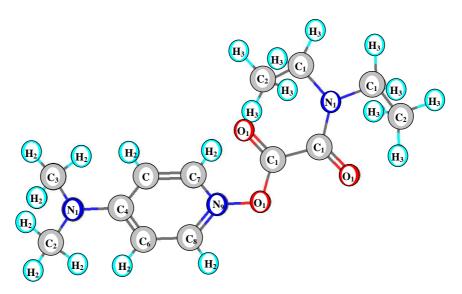


Figure 2 : Cation de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopydinium

Tableau I : Paramètres géométriques optimisés du chlorure de N,N-Diéthyloxamoyle

Longueurs de		Angles (°)		Dièdres (°)	
liaison (Å)					
N_1C_2	1.49	$C_2N_1C_3$	114.24	$C_3N_1C_2C_5$	148.21
N_1C_3	1.49	$C_2N_1C_4$	112.94	$C_3N_1C_4C_8$	172.93
N_1C_4	1.43	$C_3N_1C_4$	117.56	$C_3N_1C_4O_7$	135.70
C_2C_5	1.54	$N_1C_2C_5$	112.03	$C_4N_1C_2C_5$	-73.92
C_2H_{11}	1.09	$H_{11}C_2H_{12}$	107.75	$C_4N_1C_3C_6$	140.58
C_2H_{12}	1.09	$N_1C_3C_6$	111.65	$N_1C_4C_8O_9$	-14.85
C_3C_6	1.54	$H_{13}C_3H_{14}$	107.30	$N_1C_4C_8Cl_{10}$	167.44
C_3H_{13}	1.09	$N_1C_4C_8$	114.36	$O_7C_4C_8O_9$	159.03
C_3H_{14}	1.09	$N_1C_4O_7$	124.81	$O_7C_4C_8Cl_{10}$	-18.67
C_4C_8	1.57	$O_7C_4C_8$	120.51		
C_4O_7	1.22	$C_4C_8O_9$	127.51		
C_5H_{15}	1.09	$C_4C_8Cl_{10}$	111.40		
C_5H_{16}	1.09	$O_9C_8Cl_{10}$	121.05		
C_5H_{17}	1.09				
C_6H_{18}	1.09				
C_6H_{19}	1.09				
C_6H_{20}	1.09				
C_8O_9	1.20				
C_8Cl_{10}	1.82				

Tableau II : Paramètres géométriques optimisés du cation du N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium

Longueurs de		Angles (°)		Dièdres (°)	
liaison (Å)		8 44 ()			
N_1C_2	1.48	$C_2N_1C_3$	118.70	$C_2N_1C_4C_5$	179.68
N_1C_3	1.48	$C_2N_1C_4$	120.65	$C_2N_1C_4C_6$	-0.04
N_1C_4	1.36	$C_3N_1C_4$	120.66	$C_3N_1C_4C_5$	0.03
C_2H_{20}	1.09	$N_1C_4C_5$	121.54	$N_1C_4C_5C_7$	179.75
C_2H_{21}	1.09	$N_1C_4C_6$	121.54	$N_1C_4C_5H_{26}$	-0.55
C_2H_{22}	1.09	$C_4C_5C_7$	120.42	$N_1C_4C_6C_8$	-179.74
C_3H_{23}	1.09	$C_4C_5H_{26}$	120.85	$N_1C_4C_6H_{27}$	0.56
C_3H_{24}	1.09	$C_4C_6C_8$	120.41	$C_5C_4C_6C_8$	0.53
C_3H_{25}	1.09	$C_4C_6H_{27}$	120.86	$C_5C_4C_6H_{27}$	-179.16
C_4C_5	1.44	$C_5C_7N_9$	120.96	$C_6C_8N_9C_7$	-1.85
C_4C_6	1.44	$C_5C_7H_{28}$	123.39	$C_5C_7N_9C_8$	1.85
C_5C_7	1.35	$C_6C_8N_9$	120.96	$C_7N_9O_{10}C_{11}$	93.18
C_5H_{26}	1.08	$C_6C_8H_{29}$	123.47	$C_8N_9O_{10}C_{11}$	-93.97
C_6C_8	1.35	$C_7N_9C_8$	120.30	$O_{12}C_{11}C_{13}O_{14}$	159.37
C_6H_{27}	1.08	$C_7N_9O_{10}$	119.87	$C_{11}C_{13}N_{15}C_{16}$	175.48
C_7N_9	1.38	$O_{10}C_{11}O_{12}$	120.44	$O_{14}C_{13}N_{15}C_{16}$	0.67
C_7H_{28}	1.09	$O_{10}C_{11}C_{13}$	106.42	$O_{14}C_{13}N_{15}C_{17}$	159.71
C_8N_9	1.38	$O_{12}C_{11}C_{13}$	133.09	$C_{13}N_{15}C_{16}C_{18}$	80.37
C_8H_{29}	1.09	$C_{11}C_{13}O_{14}$	117.96	$C_{13}N_{15}C_{17}C_{19}$	174.44
N_9O_{10}	1.42	$C_{11}C_{13}N_{15}$	116.72		
$O_{10}C_{11}$	1.45	$N_{15}C_{16}C_{18}$	115.21		
$C_{11}O_{12}$	1.21	$N_{15}C_{17}C_{19}$	115.07		
$C_{11}C_{13}$	1.57				
$C_{13}O_{14}$	1.22				
$C_{13}N_{15}$	1.41				
$N_{15}C_{16}$	1.48				
$N_{15}C_{17}$	1.48				
$C_{16}C_{18}$	1.55				
$C_{16}H_{30}$	1.09				
$C_{16}H_{31}$	1.09				
$C_{17}C_{19}$	1.55				
$C_{17}H_{32}$	1.09				
$C_{17}H_{33}$	1.09				
$C_{18}H_{34}$	1.09				
$C_{18}H_{35}$	1.08				
$C_{18}H_{36}$	1.09				
$C_{19}H_{37}$	1.09				
$C_{19}H_{38}$	1.09				
$C_{19}H_{39}$	1.08				

Les données contenues dans les tableaux I et II montrent, d'une part, que les longueurs des différentes liaisons sont conformes approximativement aux valeurs connues desdites liaisons et, d'autre part, que les angles et les dièdres traduisent la complexité des structures spatiales des deux espèces chimiques.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs des fréquences calculées ont été ajustées et les coefficients correcteurs utilisés varient suivant les zones de fréquences de 0.80 à 0.95. Sur cette base, les fréquences calculées du chlorure de diéthyloxamoyle sont, comme le montrent les données du tableau III, du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.

Tableau III: Formes des vibrations et fréquences expérimentales et calculées (cm⁻¹) du chlorure de N,N- diéthyloxamoyle

$v_{\rm exp}$	$\nu_{\rm cal}$	Formes des vibrations
2978	2972	Q _{CH} (CH ₃)
	2972	Q _{CH} (CH ₃)
	2966	Q _{CH} (CH ₃)
	2966	Q _{CH} (CH ₃)
2937	2930	Q_{CH} (CH_2)
	2922	Q_{CH} (CH_2)
2900	2895	Q_{CH} (CH ₃)
	2895	Q_{CH} (CH ₃)
2875	2858	Q_{CH} (CH_2)
1794	1786	Q _{co 9}
1673	1663	Qco ₁₇
1460	1463	$\alpha_{HCH}(CH_2)$
	1457	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_2)$
1440	1442	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
	1421	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
1384	1387	α _{HCH} (CH ₃)
	1367	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
1362	1366	Q_{NC_4} , Q_{NC_2} , $\beta_{CCH}(CH_2)$
1310	1304	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), Q_{\text{NC}_2}, Q_{\text{C}_2}$ c
	1281	β CCH(CH ₂)
1275		$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2)$
1215	1218	Q_{NC_4} , Q_{NC_2} ,
		Q_{C_2C} , $\beta_{CCH}(CH_2)$

1155	1161	Q_{NC_2} , γ_{CNC_4} , $\gamma_{C_2NC_3}$
1100	1102	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3)$
1080	1099	Q_{CC_8} , Q_{C_2C} , Q_{NC_4}
1070	1074	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2)$
1020	1025	Q_{C_2C} , $\beta_{CCH}(CH_3)$
1005	1007	Q_{C_2C}, Q_{NC_2}
960	958	Q_{C_2C} , $\beta_{CCH}(CH_3)$
930	926	Q_{NC_2} , Q_{CC_8} , $\beta_{CCH}(CH_3)$, γ_{NCO}
818	819	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2)$
785	781	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3)$
735	736	$Q_{CC_{18}}, \gamma_{CCCI}, \gamma_{OCCI}$
680	680	Qcci, yocci, yccci
630	632	γ_{NCO} , γ_{CCO}
520	518	δ co 8
		$\gamma_{\rm C_4CN},\gamma_{\rm CCO_9}$, Qcci
470	468	$\gamma_{\text{OCCI}}, \gamma_{\text{CCO}_9}, Q_{\text{CCI}}$
		δ co 7
380	378	$\gamma_{c_{16} Nc_2}, \gamma_{c_2 Nc_3}, \gamma_{c_4 cN}$
280	282	γ occi, γ cco $_9$, γ c $_4$ cn

Le spectre expérimental du chlorure de diéthyloxamoyle (fig.3) présente deux bandes d'absorption entre 1794 et 1673 cm⁻¹ dans le domaine des vibrations de valence de la liaison C=O. L'analyse des formes de vibrations permet d'attribuer la bande la plus intense à la vibration du groupe carbonyle C₈=O₉ et la seconde à celle du groupe amide C₄=O₇ (fig.1). Les vibrations de liaison C₄-N₁ correspondent à la bande d'intensité moyenne à 1362 cm ¹. Les vibrations asymétriques des liaisons C₂-N₁ et C₃-N₁ sont enregistrées à 1155 cm⁻¹ et les symétriques à 930 cm⁻¹. La bande d'intensité moyenne observée sur le spectre IR à 1215 cm⁻¹, correspondant à 1218 cm⁻¹ sur le spectre calculé, est formée grâce à la forte contribution des vibrations de liaisons C_4-N_1 , C_2-N_1 , C_2-C_5 et des vibrations de déformation du groupe CH₂. La large bande intense à

680 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence de la liaison C₈-Cl₁₀. Les vibrations de liaisons C=O qui sont hors du plan de la molécule du chlorure se situent

entre 625 et 460 cm⁻¹. L'attribution des autres bandes est faite sur la base des valeurs tabulées des fréquences propres aux différents groupements de la molécule. Le calcul du spectre de vibration du cation de chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium a été effectué. Dans le tableau IV sont consignées les fréquences calculées des divers groupements contenus dans le cation dont le spectre expérimental est donné (figure 4) et des fréquences expérimentales du cation et du 4-diméthylaminopyridine.

Sur la base des fréquences de vibration relatives aux trois espèces que sont le 4-diméthylaminopyridine, le chlorure de diéthyloxamoyle et le cation du chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-

diméthylaminopyridinium (tableaux III et IV) nous pouvons affirmer que formation du sel a entraîné la modification fréquences de vibration l'hétérocycle et du groupe diméthylamino. La variation des fréquences de vibration du fragment diéthyloxamoyle probablement provoquée par la rupture de la liaison C₈-Cl₁₀ (fig.1) au profit de la formation de la liaison Carbone-Oxygène $(C_1O_1: fig.2)$. Ainsi la quaternisation de l'atome d'azote N₉ (fig.2) délocalise les bandes d'absorption de l'hétérocycle dans le domaine de hautes fréquences. Ainsi les bandes d'absorption à 1670, 1640, 1570, 1540 et 1135 cm⁻¹ dans le cation du N,Ndiéthyloxamoyloxy-4-

diméthylaminopyridinium correspondent aux bandes d'absorption à 1605, 1540, 1520, 1445 et 1065 cm⁻¹ dans le 4-diméthylamino-N-oxypyridine.

Les fréquences des vibrations asymétriques de valence des liaisons Carbone-Azote (fig.2) du groupe diméthylamino dans le 4-diméthylaminopyridine situées à 1205 cm⁻¹ sont déplacées vers le domaine de faibles fréquences à 1168 cm⁻¹ tandis que celles des vibrations symétriques de valence de cette liaison sont passées de 810 à 860 cm⁻¹ du fait du nouvel environnement structural du groupement diméthylamino dans le chlorure.

Autrement dit les fréquences de vibration de valence symétriques augmentent mais celles des vibrations asymétriques diminuent. Par ailleurs les résultats de calculs ont montré que les vibrations de liaison de la chaîne $N_{15} - C_{13} - C_{11} - O_{10} -$ N₉ sont interdépendantes du fait de vibrations propres de l'absence de valence des liaisons C-O et N-O. Ainsi la bande d'intensité movenne à 1110 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence de la liaison N-O. Le spectre observé du cation du chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4diméthylaminopyridinium montre bande très intense à 1222 cm⁻¹ qui se prolonge dans le domaine des faibles fréquences. En accord avec les calculs, ce domaine regroupe trois vibrations normales de fréquences 1209, 1221 et 1225 cm⁻¹. La fréquence 1210 cm⁻¹ sur le spectre expérimental correspond à la 1207 cm⁻¹. fréquence calculée fréquences, 1221 et 1225 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations de la liaison C-O et de déformation de la pyridine. Cette dernière vibration peu intense est en accord avec les données du 4-diméthylaminopyridine. l'apparition dans le spectre du sel de la bande intensive à 1222 cm⁻¹ s'explique par la formation de la liaison C-O. De même cette formation entraîne un changement de vibrations de la pyridine en dehors de son plan.

IV. CONCLUSION

L'interprétation des spectres vibrationnels a nécessité une étude comparée des spectres expérimentaux et calculés. Cette comparaison a permis de faire l'attribution correcte et complète des fréquences de vibration du 4-diméthylaminopyridine, du chlorure de diéthyloxamoyle et du cation du chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium.

<u>**Tableau IV**</u>: Fréquences (cm⁻¹) expérimentales et calculées, formes de vibration du 4-diméthylaminopyridine et du cation.

4-	Cation		Formes des vibrations
Diméthylaminopyridine			
$v_{\rm exp}$	$v_{\rm exp}$	$v_{\rm cal}$	
	1812	1820	$Q_{CO_{12}}, Q_{CO_{10}}, Q_{CO_{14}}$
	1670	1661	$Q_{\text{CO}_{14}}$, $Q_{\text{CO}_{23}}$, $Q_{\text{CO}_{12}}$
1605	1640	1649	$Q_{CC}(Py)$
1540	1570	1576	$Q_{CC}(Py))$
		1575	$Q_{CC}(Py)$
		1570	$Q_{CC}(Py)$
		1568	$Q_{CC}(Py)$
1520	1540	1536	$Q_{CC}(Py), \beta_{CCH}(Py)$
		1532	$\beta_{\text{CCH}}(\text{Py}), Q_{\text{CC}}(\text{Py})$
		1525	
		1522	
		1521	
		1520	
1450	1490	1496	$\beta_{\text{CCH}}(\text{Py}), Q_{\text{CC}}(\text{Py})$
		1492	
1445	1462	1458	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_2)$
		1457	
		1455	
1415	1440	1444	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
		1432	
1385	1415	1381	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
	1385		$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
	1388		
	1380	1376	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
	1365	1363	$\alpha_{\text{HCH}}(\text{DM})$
1380	1347	1345	$\beta_{\text{CCH}}(\text{Py}), Q_{\text{CC}}(\text{Py})$
	1312	1317	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ Q_{\text{NC}_{16}}, Q_{\text{CC}_{18}}$
		1309	10 10
	1280	1278	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2)$
	1270	1274	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2)$
		1265	
		1255	
1228		1228	$\beta_{\text{CCH}}(\text{Py}), Q_{\text{NO}}, Q_{\text{CO}_{10}}$
	1222		$Q_{CO_{10}}, Q_{NC_{13}}, Q_{NO}$
	1210	1207	Q _{NC₁₃} , Q _{NC₁₆} , Q _{CO₁₂}
		1195	15 - 16 - 12
1205	1168	1169	$Q_{NC_{13}}, Q_{NO_{10}}, \beta_{CCH}(Py)$
	1135	1129	$\beta_{CCH}(Py), Q_{CC}(Py)$
1068	1110	1115	$Q_{\text{NO}_{12}}, Q_{\text{NO}_{12}}, \gamma_{\text{ONC}}$
		1111	12, 210 12, 7 0110
		1110	
	1100	1103	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3)$

	1070	1069	$\beta_{CCH}(Py), Q_{CC}(Py)$
1050			$\beta_{CCH}(Py), Q_{CC}(Py)$
1059	1030	1035	$Q_{CC}(Py), \ \gamma_{CCC}(Py), \ \beta_{CCH}(Py)$
	1010	1011	Q _{CC} ₁₈ , Q _{NC} ₁₆
		1000	200 18 / 21.0 16
992	995	997	ρ _{CH} (Py)
		988	$\beta_{\text{CCH}}(\text{DM})$
945	948	944	$\beta_{\text{CCH}}(\text{DM})$
952	930	942	$Q_{NC_{16}}, Q_{CC_{18}}, \beta_{CCH}(CH_3)$
	878	878	ρ _{CH} (Py)
810	860	868	$Q_{NC_{13}}, Q_{CO_{12}}, \beta_{CCH}(CH_3)$
	828	856	ρ _{CH} (Py)
		821	$Q_{CC_{11}}$, γ_{CON} , $\gamma_{OC=0}$, $\gamma_{CCO_{10}}$
	815	813	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3)$
	793	797	$\beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2), \ \beta_{\text{CCH}}(\text{CH}_3)$
750	765	763	$Q_{NC_{13}}, \gamma_{CNC}(Py), \gamma_{CCC}(Py),$
	710	709	$Q_{NC_{16}}, Q_{CC_{11}}, \gamma_{CC=0}, \gamma_{NC=0}$
	670	668	$Q_{\text{CC}_{11}}$, $\gamma_{\text{CC=O}_{22}}$, $\gamma_{\text{OC=O}}$, γ_{NOC}
660	658	659	$\gamma_{\text{CCC}}(\text{Py}), \ \gamma_{\text{NCC}}(\text{Py}), \ \gamma_{\text{NOC}}$
	630	630	$\gamma_{\text{CC=O}}, \gamma_{\text{NC=O}}, Q_{\text{CC}}_{21}$
542	550	550	$\gamma_{\rm CNC_3}$, $\gamma_{\rm C_3NC_2}$
	525	523	ρ _{CO 12}
530	510	509	ρ_{C_4N} , ρ_{NO}
480	480	479	$\rho_{CH}(Py), X_{CCC}^{CCC}(Py), X_{CCC}^{NCC}(Py)$
	460	458	ρ _{CO₁₄}

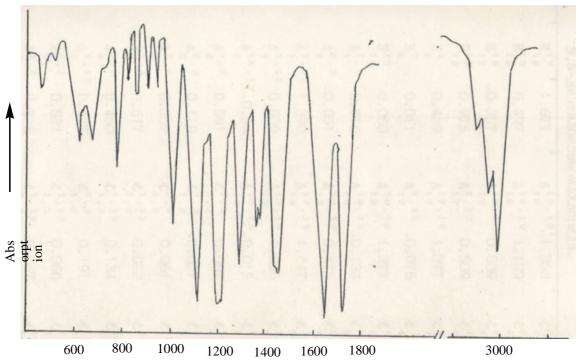


Figure 3 : Spectre IR du chlorure de N,N-diéthyloxamoyle (dans KBr) [4].

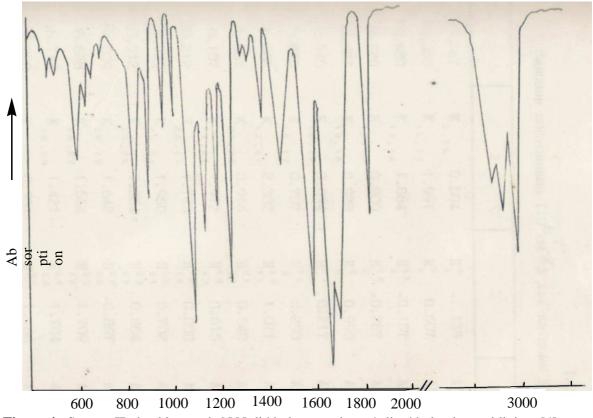


Figure 4 : Spectre IR du chlorure de N,N-diéthyloxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium [4].

L'étude des spectres IR de ces composés a montré que la formation du sel à partir du dérivé pyridinique et du chlorure de diéthyloxamoyle a entraîné la modification des fréquences de vibration de l'hétérocycle et du groupe diméthylamino. Ceci serait le fait du nouvel environnement des différents groupements contenus dans les réactifs de départ. Une interprétation correcte de cette dépendance permet une bonne attribution du spectre de vibration du cation étudié

Les travaux actuels ont permis de comprendre et de confirmer la non dépendance existant entre les fréquences des sels et celles de la partie cationique due à l'absence de vibration entre le cation et l'anion chlorure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WottoV. D., Sohounhloué K.C. D., Macarova R.A., Alaeva Yu. N., Ciminova R.G., Chotii C.Y., Titov E.V, J. Soc. Ouest-Afr. Chim., .(2005), 019, pp 49 61.
- [2] Kozhevina L.I., Rybachenko V.I., J. of Appl. Spectroscopy, (2000), 67, pp 26 28.
- [3] Chotie C. Ju., Kozhevina L. J., Rybachenko V.I., Titov E. V., *J. mol. Struct.*, (1984), 114, pp 379-384.
- [4] Kozhevina L.I., Semenova R.G., Goncherova L. D., Rybachenko V.I., Titov E. V., J. Chim. Phys., (1986), 60, N° 8, pp 2087-2089.
- [5] Kajevina L.I., Macarova R.A., Grebiniouk L.V., *J. N. C.*, 51, (1989), N° 4, pp 614 619.
- [6] Hay, P. J. and Wadt, W. R, J. Chem. Phys., .(1985), 82, 470
- [7] Becke A. D., , *J. Chem. Phys.*, (1993), 98, 5648.
- [8] Lee, C., Yang, W. Parr, R. G, *Phys. Rev.*. (1980), B. 37, 785.
- [9] Foresman, J.B. and Frisch A. Exploring Chemistry with electronic structure methods, Second Edition, Gaussian Inc, PA, 1996.

- [10] MCWEENY R., SUTCLIFFE B., Method of molecular quantum mechanics., Academic Press, London, 1969,
- [11] RIVAIL J. L., Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. InterEditions/Editions du CNRS, Paris, 1994,
- [12] CHAQUIN T., Pratique de la Chimie Théorique, InterEditions, 1995.
- [13] Gaussian 98 (Revision A.1), Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzweski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A.
- D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B. G., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S. and Pople J. A., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [14] Kitaigordski A.I., Zorki P.M., Belski V.C, Structure des composés organiques, M. Sciences, 1980, p. 403.
- [15] Gribov L.A., Dementiev V.A., Tableau des paramètres pour le calcul des spectres vibrationnels des molécules polyatomiques, M. A. Sciences URSS, (1979), p.16.
- [16] Kozhevina L.I., Chotii C.Y., Gancherova L.D., Rybachenco V.I., Titov E.V., *J. Chem. Ukr.*, (1989), 55, N°1, pp 83-88.