

Commentationes

Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Laboratoire de Chimie Organique Physique
Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Quantique

Interprétation structurale des spectres hyperfins des radicaux libres et méthodes de chimie quantique

Exemple des radicaux nitroxydes

Par

GASTON BERTHIER*, HENRI LEMAIRE**, ANDRÉ RASSAT** et ALAIN VEILLARD*

L'évaluation des constantes de couplage hyperfin électron-noyaux à partir des fonctions d'ondes moléculaires est discutée sur l'exemple des radicaux libres nitroxydes.

Une méthode de calcul nouvelle, dérivant des théories de champ self-consistant, est utilisée pour la détermination simultanée des orbitales moléculaires affectées aux électrons π et aux électrons σ de ces composés.

Les résultats obtenus sont en accord satisfaisant avec l'expérience et permettent l'attribution de certaines constantes de couplage dans les radicaux iminoxydes (constantes de couplage a^H du formaldiminoxyde et de ses dérivés phénylés *syn* et *anti*).

Estimation of the electron-nuclear hyperfine coupling constants from molecular wave functions is discussed on the example of nitroxide free radicals.

A new method of calculation, which is derived from self-consistent field theories, is used to determine both π and σ molecular orbitals in these compounds.

Results agree well with experiment and allow the assignment of some coupling constants in the iminoxyl free radicals (coupling constants of formaldiminoxyl and its *syn* and *anti* phenyl derivatives).

Die Berechnung der Kopplungskonstanten der Hyperfeinstruktur (Elektron-Kern) aus den molekularen Wellenfunktionen soll am Beispiel der freien Stickstoff-Oxyd Radikale gezeigt werden.

Eine von der „self-consistent field theory“ abgeleitete neue Berechnungsmethode wird zur Bestimmung der π und σ Bahnen dieser Verbindungen benutzt.

Die theoretischen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment und erlauben bei den freien Iminoxy-Radikalen die Zuordnung einiger Kopplungskonstanten (Kopplungskonstanten a^H der Formaldiminoxy- und seiner *syn*- und *anti*-Phenyl-Derivate).

Depuis la mise en évidence d'une structure hyperfine dans les spectres de résonance paramagnétique électronique des radicaux libres [42], cette technique a été appliquée surtout à l'étude des radicaux de type π où l'électron non apparié est localisé dans une orbitale moléculaire construite à partir d'orbitales atomiques antisymétriques par rapport au plan principal de la molécule, comme les radicaux ions des hydrocarbures aromatiques. Mis à part le cas du dioxyde d'azote [21], ce n'est que récemment qu'on a commencé les études de radicaux de type σ où l'électron non apparié appartient à une orbitale moléculaire construite à partir

* Laboratoire de chimie, 13 rue Pierre Curie, Paris.

** Centre d'Études Nucléaires, Grenoble, France.

d'orbitales atomiques symétriques par rapport au plan principal de la molécule, comme les radicaux méthylène imino [11], vinyle [12, 15] et iminoxyles [40, 6, 17].

La différence entre radicaux π et radicaux σ apparaît clairement sur les spectres de résonance électronique de radicaux de structure voisine, comme les radicaux nitroxydes dérivés de la diphénylhydroxylamine (aminoxyle) et de l'oxime de la benzophénone (iminoxyle). Le diphényl nitroxyde [25] montre une structure hyperfine du type triplet ($a^N = 10,2$ Oe) où sont bien visibles *tous* les protons des *deux* noyaux phényles, ($a_{ortho}^H = a_{para}^H = 2 a_{meta}^H = 1,8$ Oe). Par contre, pour le benzophénone iminoxyle [6], le triplet dû à l'azote ($a^N = 30,6$ Oe) n'est décomposé que par une interaction avec *deux* protons équivalents ($a^H = 1,4$ Oe) qui ont été identifiés comme appartenant à un *seul* noyau phényle [6, 17].

Avant d'étudier le cas particulier des radicaux nitroxydes, nous voudrions revenir sur les différents mécanismes invoqués pour rendre compte de la structure hyperfine, en particulier celle due aux protons, car l'étude des radicaux de type σ amène l'introduction d'hypothèses nouvelles par rapport à celles utilisées habituellement dans l'étude des radicaux de type π .

Première partie

I. 1. Considérations générales

A l'origine de la structure hyperfine se trouve l'interaction de contact [14] dont il est possible de calculer la valeur en un point \vec{r} de l'espace, à l'aide de l'opérateur électronique (1):

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{M_s} \sum_{\nu} S_z(\nu) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\nu}) \quad (1)$$

où M_s est la valeur du spin total du système électronique ($\pm \frac{1}{2}$ pour un radical libre), $S_z(\nu)$ est l'opérateur de spin S_z relatif à l'électron ν , $\delta(\vec{r} - \vec{r}_{\nu})$ la fonction de Dirac portant sur la distance du point considéré à l'électron ν , et où la sommation a lieu sur *tous* les électrons. Appliqué à la fonction d'onde Ψ qui décrit le mouvement de *tous* les électrons du système, cet opérateur donne en tout point de l'espace, et en particulier ceux qui correspondent aux positions des noyaux \vec{r}_H la valeur de la densité de spin $\rho(\vec{r}_H)$. L'écart hyperfin de ce noyau est relié à cette densité de spin par:

$$a^H = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_H \beta_H \rho(\vec{r}_H) . \quad (2)$$

La fonction d'onde Ψ est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger associée à un hamiltonien électronique de la forme:

$$\mathcal{H}_e(1, 2, \dots, n) = \sum_{\nu} H(\nu) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} . \quad (3)$$

Avec les approximations habituelles de la Chimie Quantique [35], la fonction d'onde électronique totale Ψ est construite comme une somme de produits de fonctions mono-électroniques φ_i arrangée sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater de façon à satisfaire le principe d'antisymétrie de Pauli. De plus, Ψ doit être fonction propre des opérateurs \vec{S}^2 et S_z associés au spin total du système.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det | \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdots \varphi_n | + \cdots \quad (4)$$

Comme fonctions d'onde monoélectroniques φ_i , la méthode de la mésomérie (ou méthode des liaisons de valence) utilise les orbitales atomiques elles-mêmes, alors que la méthode des orbitales moléculaires introduit dès le départ une délocalisation des électrons en prenant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de la forme:

$$\varphi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q. \quad (5)$$

La méthode de la mésomérie oblige à employer comme fonction d'onde Ψ une combinaison linéaire de déterminants de Slater, de façon que soient satisfaites les conditions imposées à Ψ par les opérateurs de spin. Elle ne peut donc s'appliquer simplement qu'à des systèmes à petit nombre d'atomes et d'électrons comme le fragment CH dans l'étude des radicaux de type π [28, 29], ou de type σ (2).

Par contre, dans la méthode des orbitales moléculaires, on peut facilement satisfaire les conditions imposées par le spin, en n'utilisant qu'un seul déterminant de Slater, et en remplissant par deux électrons de spin opposé chaque orbitale moléculaire φ_i occupée. Sous certaines conditions [4], il est possible de construire, par la méthode de variation, un hamiltonien effectif \mathcal{H}_{eff} à partir duquel les coefficients c_{qi} et les énergies e_i des orbitales moléculaires sont obtenus par la résolution d'un système d'équations linéaires et homogènes:

$$\sum_q c_{qi} (H_{pq} - e_i S_{pq}) = 0 \quad (6)$$

où les H_{pq} sont les éléments de matrice de l'opérateur \mathcal{H}_{eff}

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \mathcal{H}_{\text{eff}} \chi_q d\tau \quad (7)$$

et où les S_{pq} sont les intégrales de recouvrement des fonctions atomiques de base χ :

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau. \quad (8)$$

Cette méthode, beaucoup plus souple, a été largement appliquée, souvent dans la forme simplifiée de Hückel, à l'étude des systèmes π [37] et à l'étude d'un radical de type σ , le méthylène imino [13].

Enfin, la fonction d'onde Ψ doit être fonction propre des opérateurs de symétrie associés à la structure géométrique de la molécule. En se limitant aux molécules planes ou assimilées, on peut diviser les orbitales atomiques en deux catégories, suivant qu'elles sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan principal du système. Si l'on considère des combinaisons linéaires formées d'orbitales atomiques, soit symétriques, soit antisymétriques, les orbitales moléculaires φ_i et la fonction d'onde totale elle-même Ψ appartiennent à l'une des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule (représentations A' et A'' de C_s). Si l'on utilise la méthode des orbitales moléculaires à un seul déterminant de Slater, les radicaux seront donc représentés par une fonction d'onde de la forme:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2k+2l+1)!}} \det | \sigma_1 \bar{\sigma}_1 \dots \sigma_i \bar{\sigma}_i \dots \pi_1 \bar{\pi}_1 \dots \pi_j \bar{\pi}_j \dots \omega | \quad (9)$$

où les k fonctions σ_i et les l fonctions π_j représentent des orbitales moléculaires

doublement occupées du type A' ou A'' et ω l'orbitale moléculaire de l'un ou l'autre type qui est occupée par l'électron non apparié. L'application de l'opérateur $\varrho(\vec{r})$ défini par l'équation (1) à la fonction (9) donne:

$$\langle \Psi | \varrho(\vec{r}) | \Psi \rangle = \omega^*(\vec{r}) \omega(\vec{r}) \quad (10)$$

dans l'hypothèse d'orbitales moléculaires orthogonales. Autrement dit, la densité de spin en un point \vec{r} de l'espace, se confond avec la probabilité de trouver l'électron en ce point.

I. 2. Radicaux nitroxydes du type aminoxyle

Dans cette catégorie (I) se rangent les radicaux obtenus par oxydation des hydroxylamines, où l'azote forme trois liaisons à deux électrons, et une liaison π à trois électrons:



C'est le type le plus étudié. Si les deux groupes liés à l'azote sont identiques, comme dans le diphenyl nitroxyde, on observe une symétrie complète des interactions hyperfines. Ce sont des radicaux de type π : l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié est antisymétrique par rapport au plan de la molécule. Comme cette orbitale ω est construite à partir d'orbitales atomiques $2p_x$ dont le plan nodal est le plan de la molécule, il en résulte que la densité de spin sera nulle dans ce plan, donc nulle au niveau du noyau d'azote ou des protons [41].

Il n'y a pourtant aucun doute sur l'existence d'une structure hyperfine due aux protons dans de tels radicaux. Son origine repose sur la présence des termes d'interaction électronique dans le véritable hamiltonien \mathcal{H}_e (équation 3), qui se fait particulièrement sentir dans les systèmes à couches incomplètes; ces termes sont en effet incompatibles avec le modèle à particules indépendantes représenté par l'équation (9) qui implique nécessairement une compensation absolue entre les densités de spin provenant de deux électrons couplés sur une même orbitale moléculaire. En principe, on peut améliorer la détermination des densités de spin en introduisant l'interaction de configuration [28] ou en utilisant, dès le départ des orbitales moléculaires différentes selon le spin de l'électron associé [3, 28], mais ces méthodes imposent l'emploi d'une combinaison linéaire (équation 4) de déterminants de Slater, qui détruit la simplicité de la méthode des orbitales moléculaires primitive.

L'expérience a montré cependant qu'il était possible de conserver la représentation à un seul déterminant en supposant que l'écart hyperfin dû au proton était proportionnel à la densité de spin dans l'orbitale atomique $2p_x$ du carbone adjacent [28]:

$$a^{\text{H}} = Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \cdot \varrho_{\pi}^{\text{C}} \quad (11)$$

la constante Q_{CH}^{H} négative, ayant une valeur de l'ordre de -23 Oe. Cette relation a été étendue aux écarts hyperfins du carbone ou de l'azote [23] avec cependant beaucoup moins de succès.

En supposant qu'une telle relation soit encore valable pour un proton lié à un azote, nous pouvons tirer des résultats expérimentaux obtenus sur le monophényl nitroxyde [8, 18, 24] (a^{H} varie de 8,5 Oe à 13,2 Oe suivant le solvant), un ordre

de grandeur de la densité de spin dans l'orbitale $2p_x$ de l'azote. De :

$$a^H = Q_{NH}^H \cdot \rho_\pi^N \quad (12)$$

on déduit une densité de spin de l'ordre de 0,2 à 0,3, en prenant pour Q_{NH}^H une valeur expérimentale [7] de 37,5 Oe.

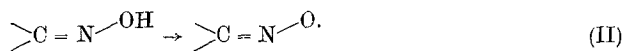
On remarquera enfin que les protons d'un groupe méthyle substitué à un proton aromatique présentent eux aussi un écart hyperfin sensiblement proportionnel [29] à la densité de spin dans l'orbitale $2p_x$ du carbone adjacent :

$$a^H = Q_{CH_3}^H \cdot \rho_\pi^C \quad (13)$$

avec $Q_{CH_3}^H = 27$ Oe.

I. 3. Radicaux nitroxydes du type iminoxyle

Dans cette catégorie (II) se rangent les radicaux obtenus par oxydation des oximes.



Dans l'oxime, l'azote forme deux liaisons σ avec le carbone et l'oxygène, et une liaison π avec le carbone. Dans le radical, aux liaisons précédentes, s'ajoute un groupe de trois électrons entre l'azote et l'oxygène; mais, contrairement à la situation rencontrée dans les aminoxydes, ce système est décrit par des orbitales symétriques par rapport au plan de la molécule, et présente donc un caractère σ [6].

Ces radicaux sont caractérisés par une absence totale de symétrie dans les interactions hyperfines, comme le montre l'analyse des spectres de R. P. E. du fluorénone iminoxyle [6, 17], ou du benzophénone iminoxyle [6, 17, 40]. Cette dissymétrie est à rattacher d'une part à la non-linéarité de l'ensemble $\text{C} = \text{N} - \text{O}$, d'autre part au caractère σ du radical [6]. Pour la formaldiminoxyle (III), radical non encore observé, il est possible de prévoir [6] une interaction avec un noyau d'azote ($a^N \simeq 30$ Oe) et deux protons inéquivalents ($a^H \simeq 27$ Oe pour l'un, 6 Oe pour l'autre):



De plus, quand on remplace un proton aromatique par un groupe méthyle, l'écart hyperfin des protons méthyliques est très différent de celui du proton initial, contrairement à ce qui se passe dans les radicaux aminoxydes [6, 17].

L'orbitale moléculaire ω contenant l'électron non apparié est ici constituée d'orbitales atomiques symétriques par rapport au plan principal de la molécule. En réservant l'indice q aux orbitales $2s$, $2p_y$, $2p_z$ du carbone, de l'azote et de l'oxygène et aux orbitales $1s$ des hydrogènes, on peut écrire :

$$\omega = \sum_q c_q \chi_q \cdot \quad (14)$$

La densité de spin en un point de l'espace \vec{r} a pour valeur :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_q c_q^2 \chi_q^2(\vec{r}) + \sum_{p \neq q} 2 c_p c_q \chi_p(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) \quad (15)$$

en supposant les coefficients réels. Etant donné le comportement exponentiel des orbitales $\chi_q(\vec{r})$, la valeur de l'expression précédente au niveau d'un proton H est principalement déterminée par la contribution de l'orbitale $1s$ centrée sur ce proton, soit :

$$c_{\text{H}}^2 \chi_{\text{H}}^2(\vec{r}_{\text{H}}) > 0.$$

Il en résulte un écart hyperfin :

$$a_{\text{déloc.}}^{\text{H}} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_{\text{H}} \beta_{\text{H}} c_{\text{H}}^2 \chi_{\text{H}}^2(\vec{r}_{\text{H}}) = 508 c_{\text{H}}^2 \text{Oe} \quad (16)$$

que l'on peut attribuer à la délocalisation de l'électron non apparié sur le proton. La contribution des autres termes de l'équation (15) à l'écart hyperfin total a^{H} est beaucoup plus petite; elle comporte des termes carrés positifs :

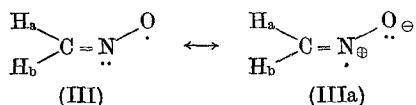
$$\sum_{q \neq \text{H}} c_q^2 \chi_q^2(\vec{r}_{\text{H}}) \quad (17)$$

qui représentent une interaction directe à travers l'espace des densités de spin localisées sur les autres atomes avec le proton considéré, ainsi que des termes rectangles, positifs ou négatifs, dus au recouvrement des orbitales. L'ordre de grandeur de ces termes dépend de la position du proton dans l'espace et du type d'orbitale atomique mis en jeu, mais décroît très vite avec la distance dans tous les cas. Ainsi, l'interaction directe entre l'un des protons du fluorénone iminoxyle et l'atome d'oxygène du groupement NO situé à 2,6 Å est évaluée à 1 Oe [30].

Les deux types de contribution précédents, l'un lié à la délocalisation de l'électron non apparié, l'autre à la présence de densités de spin dans les orbitales atomiques du système autres que celle de l'hydrogène, sont totalement inexistantes dans un radical de type π si l'état fondamental du radical est représenté par un seul déterminant de Slater.⁶ Dans un traitement plus complet, permettant de faire apparaître la contribution des électrons couplés sur les orbitales moléculaires sous-jacentes, la densité de spin donnée par l'équation (15) serait modifiée par l'adjonction de termes supplémentaires analogues à ceux qui déterminent les écarts hyperfins des radicaux de type π . Contrairement à l'effet produit par la délocalisation électronique de l'électron non apparié, l'apport de ces termes d'interaction indirecte à l'écart hyperfin total peut être positif ou négatif [28]. Dans une étude du radical méthylène imino, limitée aux orbitales moléculaires σ obtenues par hyperconjugaison du groupement CH_2 avec l'azote, on a trouvé [13] que l'interaction de configuration ramène à 86,1 Oe (contre 87,4 Oe expérimentalement [11]), la valeur de 97,8 Oe calculée pour l'interaction directe seule.

I.4. Traitement simplifié des radicaux iminoxyles en méthode de la mésomérie

La méthode de la mésomérie décrit le radical iminoxyle [6] par une résonance entre les formules (III) et (IIIa).



La structure (IIIa) est semblable à la structure fondamentale utilisée par ADRIAN et KARPLUS [2] pour rendre compte des écarts hyperfins du radical

vinyle (IV)



Les résultats de ces auteurs permettent de supposer que le proton le plus couplé est celui qui est situé en *trans* par rapport à l'orbitale hybride σ de l'électron non apparié (proton H_a de la formule IV). Par analogie au cas du vinyle, la somme des écarts hyperfins peut être représentée par une expression de la forme

$$a^{\text{H}_a}(\theta) + a^{\text{H}_b}(\theta) = -k \rho^{\text{N}} \cos \theta \cdot N_{\pi\pi\pi\pi} \quad (18)$$

où k est une constante de proportionnalité, ρ^{N} la densité de spin provenant de l'orbitale hybride occupée par l'électron non apparié dans la formule (IIIa), θ l'angle $\widehat{\text{CNO}}$ et $N_{\pi\pi\pi\pi}$ une intégrale d'échange entre orbitales atomiques du carbone et de l'azote (formule (15) de la référence [2]). Il est possible d'évaluer la quantité $k N_{\pi\pi\pi\pi}$ en appliquant la même théorie au radical méthylène imino (V):



$$a^{\text{H}_a}(180^\circ) + a^{\text{H}_b}(180^\circ) = k \rho^{\text{N}} N_{\pi\pi\pi\pi} \quad (19)$$

avec $\rho^{\text{N}} = 1$ et $a^{\text{H}_a} = a^{\text{H}_b} = 87,4$ Oe [11].

La densité de spin contenue dans l'orbitale hybride de l'azote pour le radical dérivé de la formaldoxime est alors donnée par le rapport:

$$= \frac{1}{\cos \theta} \frac{a^{\text{H}_a}(\theta) + a^{\text{H}_b}(\theta)}{a^{\text{H}_a}(180^\circ) + a^{\text{H}_b}(180^\circ)} \quad (20)$$

Si l'on prend $\theta = 134^\circ$ (voir II.2), on trouve $\rho^{\text{N}} = 0,27$, donc une densité du même ordre de grandeur que celle rencontrée dans l'orbitale $2p_x$ de l'azote des radicaux aminoxyyles.

Le traitement précédent appelle certaines réserves. Comme dans le cas du radical vinyle, les électrons ne sont pas considérés dans leur totalité; la molécule est réduite à un système de trois électrons auxquels on applique un traitement perturbatif valable seulement si l'électron non apparié reste bien localisé dans une orbitale atomique. Ce mode de calcul ne peut pas tenir compte des structures ioniques qui feraient apparaître une délocalisation de l'électron σ non apparié. Selon ADRIAN et KARPLUS [2], on peut essayer de corriger l'insuffisance du procédé en jouant sur la valeur des intégrales d'échange. Or, l'attribution de la plus grande constante de couplage à un proton donné du vinyle ou du formaldiminoxyyle dépend de la valeur de ces intégrales d'échange qui sont déterminées sur un composé de référence, l'éthyle. Enfin, dans le cas particulier des iminoxyyles, il est peu satisfaisant d'assimiler la structure (IIIa) à la structure (IV), car cela revient à négliger dans l'étude des mécanismes d'interaction hyperfine le rôle de l'oxygène où se concentre justement la majeure partie de la densité de spin.

Pour des molécules assez compliquées, il serait difficile d'employer une version plus complète de la méthode de la mésométrie.

Deuxième Partie

II.1. Etude des radicaux libres par la méthode des orbitales moléculaires

Pour que la méthode des orbitales moléculaires puisse fournir des indications utiles dans le domaine des couplages entre électrons et noyaux, le formalisme employé doit offrir, à notre avis les possibilités minimales suivantes :

1. Il doit permettre d'inclure dans le système étudié les électrons σ aussi bien que les électrons π ;

2. Il doit permettre de tenir compte de la répartition des électrons à l'intérieur de la molécule dans le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien. De cette façon, les forces électrostatiques à longue distance qui interviennent sûrement dans le mécanisme des interactions hyperfines sont introduites dans la théorie de façon systématique.

3. Il doit être applicable à des édifices moléculaires assez complexes, tout en faisant intervenir le moins possible de paramètres semi-empiriques d'origine moléculaire.

Dans un travail antérieur sur la structure électronique des complexes métalliques [5], nous avons donné une méthode de calcul qui répond, dans une certaine mesure, à ces exigences. Cette méthode utilise comme point de départ l'expression des éléments de matrice de l'hamiltonien effectif dans la théorie du champ self-consistant. Le développement d'un procédé analogue pour les systèmes à couches incomplètes pose le problème du choix d'un hamiltonien effectif unique pour les orbitales moléculaires doublement et simplement occupées du système (cf. [4]).

Nous avons utilisé ici l'opérateur proposé par LONGUET-HIGGINS et POPLÉ [27]:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = h + \sum_j \frac{n_j}{2} (2J_j - K_j) \quad (21)$$

qui traite de façon identique les différentes orbitales occupées φ_j compte tenu de leur population en électrons n_j ($n_j = 2$ ou 1). Dans h figurent l'opérateur d'énergie cinétique et l'opérateur d'interaction avec le coeur de la molécule (noyaux et électrons internes); le second terme rassemble les opérateurs d'interaction électronique (opérateurs de Coulomb J_j et d'échange K_j) apportés par les orbitales moléculaires occupées du système.

Les éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien (21) s'écrivent:

$$H_{pp} = I_{pp} + G_{pp} \quad (22)$$

avec

$$I_{pp} = \int \chi_p^* h \chi_p dv \quad (23)$$

$$G_{pp} = \int \chi_p^* \left[\sum_j \frac{n_j}{2} (2J_j - K_j) \right] \chi_p dv . \quad (24)$$

En explicitant l'opérateur de coeur,

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_R V_R = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_P + \sum_{L \neq P} V_L \quad (25)$$

(où V_P désigne le potentiel créé par le coeur de l'atome P auquel appartient l'orbitale χ_p , et V_L les potentiels créés par les coeurs des autres atomes), il vient:

$$I_{pp} = W_p + \sum_{L \neq P} \int \chi_p^* V_L \chi_p dv \quad (26)$$

en posant :

$$W_p = \int \chi_p^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_p \right) \chi_p dv. \quad (27)$$

Il est commode de remplacer le potentiel d'interaction dû au coeur de l'atome L par celui de l'atome neutre V_L^0 dans l'état de valence approprié [31]:

$$I_{pp} = W_p + \sum_{L \neq P} [(V_L^0, pp) - \sum_{i(L)} n_i^L (J_{pi} - \frac{1}{2} K_{pi})] \quad (28)$$

où n_i^L représente le nombre d'électrons apportés par l'orbitale χ_i de l'atome L , J_{pi} et K_{pi} sont les intégrales de Coulomb et d'échange entre l'orbitale χ_p de P et l'orbitale χ_i de L et où la sommation porte sur les orbitales χ_i de L qui ne sont pas incluses dans le coeur.

L'expression (24) s'exprime dans la base d'orbitales atomiques par :

$$G_{pp} = \sum_{j, r, s} \frac{n_j}{2} c_{rj} c_{sj} [2 (pp, rs) - (ps, rp)] \quad (29)$$

et fait intervenir les valeurs des intégrales biélectroniques :

$$(pq, rs) = \iint \chi_p^* (1) \chi_q (1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^* (2) \chi_s (2) dv_1 dv_2. \quad (30)$$

Si on applique formellement les approximations de MULLIKEN et de RUEDENBERG [38] aux intégrales contenues dans G_{pp}

$$\begin{aligned} (pp, rs) &= \frac{1}{2} S_{rs} [J_{pr} + J_{ps}] \\ (ps, rp) &= \frac{1}{2} S_{rs} [K_{pr} + K_{ps}] \end{aligned} \quad (31)$$

on trouve, en remarquant que la somme double sur r et sur s fournit deux fois chaque terme :

$$G_{pp} = \sum_r [(J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr}) \sum_{j, s} n_j c_{rj} c_{sj} S_{rs}]. \quad (32)$$

Le dernier facteur de l'expression (32) est l'indice de population global q_r de l'orbitale atomique χ_r [32]:

$$q_r = \sum_{j, s} n_j c_{rj} c_{sj} S_{rs}. \quad (33)$$

En mettant en évidence la contribution des orbitales de l'atome P portant l'orbitale χ_p , on peut écrire :

$$G_{pp} = \sum_{r(P)} q_r^P (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr}) + \sum_{i(L)} q_i^L (J_{pi} - \frac{1}{2} K_{pi}). \quad (34)$$

L'expression précédente suppose que les approximations de MULLIKEN et de RUEDENBERG sont valables pour toutes les intégrales biélectroniques, alors qu'elles ne s'appliquent pas à des intégrales monocentriques (pp, rs) ou (ps, rp) . Cependant, on peut l'utiliser au moins formellement, car si r est identique à s , la formule d'approximation se réduit à une identité, et si r est différent de s , l'intégrale considérée est identiquement nulle par raison de symétrie [5].

Si l'on reporte dans H_{pp} les expressions (28) et (34) donnant la valeur des éléments de matrice I_{pp} et G_{pp} , on trouve :

$$H_{pp} = W_p + \sum_{r(P)} q_r^P (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr}) + \sum_{L \neq P} [(V_L^0, pp) - \sum_{i(L)} (n_i^L - q_i^L) (J_{pi} - \frac{1}{2} K_{pi})]. \quad (35)$$

Pour diminuer le nombre d'intégrales nécessaires au calcul d'un élément H_{pp} , nous avons supposé que les intégrales de pénétration (V_L^0, pp) peuvent être négligées et que la population globale q_i^L d'une orbitale χ_i dans la molécule n'est pas

très différente du nombre d'électrons n_l^f qu'elle contient dans l'état de valence de l'atome L . La première hypothèse est une approximation couramment faite pour simplifier l'application de la méthode des orbitales moléculaires aux grosses molécules [34]. La seconde hypothèse suppose que les transferts intramoléculaires de charges sont suffisamment faibles et elle doit être vérifiée par les résultats du calcul; elle exclut toute application de la méthode à des systèmes fortement ioniques. La formule (35) devient:

$$H_{pp} = W_p + \sum_{r(P)} q_r^P (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr}) \quad (36)$$

et ne contient plus que des intégrales portant sur les orbitales χ_r de l'atome P lui-même.

Il n'est pas facile de ramener à une forme simple les éléments non-diagonaux H_{pq} de la méthode du champ self-consistant. Nous avons utilisé ici la formule de WOLFSBERG-HELMHOLTZ [43]:

$$H_{pq} = \frac{1}{2} K S_{pq} (H_{pp} + H_{qq}) \quad (37)$$

où K est un paramètre semi-empirique, auquel on attribue des valeurs comprises entre 1,5 et 3 [22]. Si l'on se donne la valeur des intégrales atomiques qui figurent dans l'expression simplifiée (36), on peut alors évaluer tous les éléments de matrice qui sont nécessaires au calcul des orbitales moléculaires, à condition de connaître les charges q_l^f .

On procédera donc par itérations successives à partir d'une répartition de charges plausible, comme dans la méthode du champ self-consistant complète.

II. 2. Application aux radicaux nitroxydes

Nous avons appliqué la méthode décrite dans le paragraphe précédent, d'une part à l'étude des systèmes (VI) et (VII) et d'autre part au radical formaldimin-oxyde (III).

Les distances et les angles utilisés sont indiqués dans la Fig. 1. La distance $d_{NO} = 1,23 \text{ \AA}$ est celle de la liaison NO dans le radical di-p-anisyl nitroxyde [19].

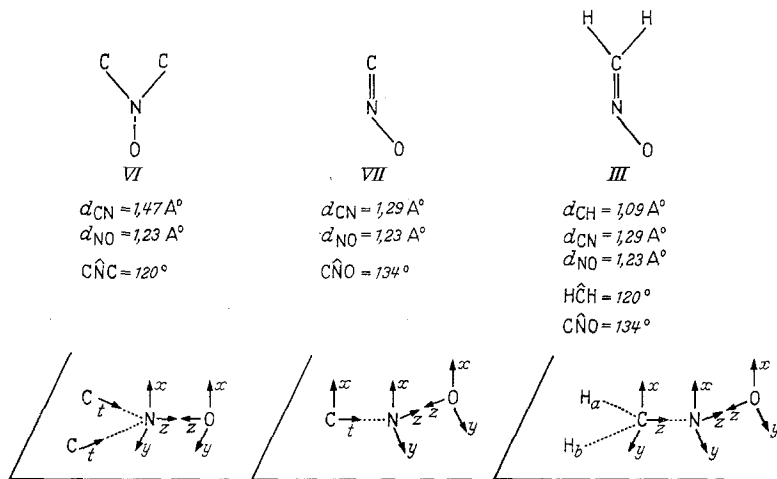


Fig. 1. Valeurs choisies pour les angles et distances. Disposition des systèmes d'axes utilisés. Pour le composé III, les directions C_y et N_y font un angle de 46°

Comme angle $\widehat{\text{CNO}}$ dans les iminoxyles, nous avons choisi la valeur 134° de l'angle $\widehat{\text{ONO}}$ dans le dioxyde d'azote, en nous appuyant sur le fait que les radicaux iminoxyles et le dioxyde d'azote sont les produits d'oxydation de composés de stéréochimie comparable ($\widehat{\text{CNO}}$ dans les oximes et $\widehat{\text{ONO}}$ dans l'acide nitreux valent 115°). Les autres grandeurs sont des valeurs couramment admises [39].

Pour le formaldiminoxyle (III), la base d'orbitales atomiques a été formée par les orbitales $1s$ des deux hydrogènes, les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone, de l'azote et de l'oxygène, avec la disposition d'axes indiquée sur la Fig. 1; le système étudié comprend 17 électrons, dont 4 électrons π . Chaque carbone du fragment aminoxyle (VI) a été représenté par une orbitale hybride sp^3 avec un électron, et le carbone du fragment iminoxyle (VII) par une orbitale hybride sp^2 et une orbitale $2p_x$ avec chacune un électron; les deux modèles sont donc des systèmes isoélectroniques à 13 électrons.

Nous avons évalué les intégrales atomiques de l'équation (36) en utilisant les énergies des états de valence déterminées par PILCHER et SKINNER [36] à partir des données de spectroscopie atomique. En combinant de la façon habituelle [34] les énergies des états de valence de l'atome neutre et de ses ions, on trouve pour les intégrales J_{pi} et K_{pi} les valeurs du Tab. 1.

Tableau 1. Intégrales de Coulomb J_{kl} et d'échange K_{kl} en eV

Atome	J_{ss}	J_{sp}	J_{pp}	$J_{pp'}$	K_{sp}	$K_{pp'}$
O	15,11	15,14	15,87	13,77	3,66	1,05
N	13,97	13,65	13,71	12,05	3,05	0,83
C	11,73	11,48	11,51	10,22	2,59	0,64
H	12,85					

Tableau 2. Potentiels d'ionisation et électronégativités en eV

Atome	Etat de valence	Orbitale	I	$\frac{I + E}{2}$
O	$V_2 s^2 x^2 y z$	s	32,36	9,83
		x	15,07	
		y		
N	$V_3 s x^2 y z$	s	12,43	20,75
		x		8,06
		y		
C	$V_4 te te te te$	te	14,57	8,18
C	$V_3 tr tr tr x$	tr		8,95
		x		5,92
H	$V_1 s$	s	13,59	7,17

Pour calculer l'élément de matrice H_{pp} , il est commode de choisir comme référence la valeur H_{pp}^0 que prendrait ce terme pour l'état de valence de l'atome neutre:

$$H_{pp}^0 = W_p + \sum_{r^{(p)}} n_r^P (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr})$$

$$H_{pp} = H_{pp}^0 + \sum_{r^{(p)}} (q_r^P - n_r^P) (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr}) . \quad (38)$$

Tableau 3. *Exposants et coefficients des combinaisons linéaires de fonctions de Slater utilisées comme base d'orbitales atomiques*

$$\chi_{2s} = c_1 \chi_{1s} (\zeta_1) + c_2 \chi_{2s} (\zeta_2)$$

Atome	ζ_1	ζ_2	c_1	c_2
O	7,7	2,24	-0,233898	1,026990
N	6,7	1,92	-0,228031	1,025669
C	5,7	1,61	-0,220166	1,023950
H	1,0		1,000000	

$$\chi_{2p} = c_3 \chi_{2p} (\zeta_3) + c_4 \chi_{2p} (\zeta_4)$$

Atome	ζ_3	ζ_4	c_3	c_4
O	1,57	3,35	0,679941	0,396944
N	1,35	2,65	0,629890	0,434702
C	1,10	2,10	0,603696	0,456963

Par un calcul simple, on trouve:

$$H_{pp}^0 = -I \quad \text{si} \quad n_p^P = 2 \quad (39)$$

$$H_{pp}^0 = -\frac{1}{2} (I + E) \quad \text{si} \quad n_p^P = 1 \quad (39)$$

où I et E désignent respectivement le potentiel d'ionisation et l'électroaffinité de l'atome P dans l'état de valence considéré pour l'orbitale χ_p . Les valeurs que nous avons utilisées sont rassemblées dans le Tab. 2.

Nous avons calculé les intégrales de recouvrement des équations (8) et (37) en prenant comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires de fonctions de Slater du type «double zeta» [33, 5], et dont les coefficients sont données dans le Tab. 3. Ces fonctions tiennent compte de l'orthogonalité des orbitales $2s$ aux orbitales internes $1s$, et se rapprochent davantage des orbitales self-consistantes de Hartree que les simples fonctions de Slater.

Tableau 4. *Disposition des niveaux d'énergie pour la valeur $K = 3$; l'indice σ ou π indique la symétrie de l'orbitale moléculaire correspondante par rapport au plan principal du système étudié*

Nombre d'électrons	Fragment aminoxyde (VI)	Fragment iminoxyde (VII)	Formal-diminoxyde (III)
2			$m_i = + 9,069 (\sigma)$
2			+ 5,108 (σ)
2	$m_i = + 8,571 (\sigma)$	$m_i = + 9,456 (\sigma)$	+ 2,568 (σ)
2	+ 4,086 (σ)	+ 4,584 (σ)	+ 1,824 (π)
2	+ 2,275 (σ)	+ 2,160 (π)	+ 1,526 (σ)
2	+ 1,461 (π)	+ 2,142 (σ)	+ 0,467 (σ)
2	+ 0,357 (σ)	+ 0,872 (σ)	- 0,149 (σ)
2	- 0,374 (σ)	- 0,181 (π)	- 0,521 (π)
1	- 1,911 (π)	- 1,379 (σ)	- 1,972 (σ)
0	- 10,706 (σ)	- 3,305 (π)	- 3,319 (π)
0	- 13,812 (σ)	- 19,962 (σ)	- 9,282 (σ)
0	- 27,081 (σ)	- 33,439 (σ)	- 16,891 (σ)
0			- 23,195 (σ)
0			- 35,755 (σ)

Tableau 5

Fragment aminoxyyle; répartition par orbitale atomique des charges et des densités de spin

Orbitale Atomique	K = 2		K = 3		K = 4	
	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r
C ₁	0,821		0,848		0,872	
C ₂	0,821		0,848		0,872	
N _s	1,350		1,105		1,032	
N _x	1,914	0,086	1,727	0,273	1,651	0,349
N _y	1,118		1,190		1,200	
N _z	0,626		0,943		1,032	
O _s	1,719		1,465		1,373	
O _x	1,086	0,914	1,273	0,727	1,349	0,651
O _y	1,971		1,962		1,958	
O _z	1,574		1,639		1,661	

Tableau 6

Fragment iminoxyle; répartition par orbitale atomique des charges et des densités de spin

Orbitale Atomique	K = 2		K = 3		K = 4	
	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r
C ₁	0,631	0,013	0,773	0,015	0,816	0,015
C ₂	1,266		1,212		1,274	
N _s	1,425	0,005	1,200	0,015	1,136	0,021
N _x	0,911		1,079		1,072	
N _y	1,729	0,143	1,526	0,322	1,479	0,368
N _z	0,831	0,055	1,036	0,064	1,099	0,062
O _s	1,674	0,000	1,461	0,004	1,389	0,005
O _x	1,823		1,709		1,654	
O _y	1,200	0,749	1,415	0,549	1,462	0,501
O _z	1,510	0,035	1,589	0,031	1,619	0,028

Tableau 7

Radical formaldiminoxyle; répartition par orbitale atomique des charges et des densités de spin

Orbitale Atomique	K = 2		K = 3		K = 4	
	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r	q_r
H _a	0,835	0,046	0,873	0,085	0,893	0,088
H _b	0,839	0,008	0,893	0,023	0,909	0,025
C _s	1,164	0,000	0,935	0,001	0,864	0,001
C _x	0,906		1,136		1,225	
C _y	1,076	0,012	1,047	0,036	1,059	0,035
C _z	0,808	0,002	0,943	0,008	1,006	0,009
N _s	1,420	0,003	1,216	0,009	1,144	0,012
N _x	1,312		1,199		1,150	
N _y	1,601	0,216	1,452	0,376	1,426	0,402
N _z	0,681	0,041	0,997	0,037	1,065	0,035
O _s	1,707	0,000	1,458	0,000	1,387	0,001
O _x	1,782		1,665		1,625	
O _y	1,373	0,623	1,595	0,398	1,622	0,370
O _z	1,496	0,049	1,591	0,027	1,625	0,022

Etant donné le caractère empirique du paramètre K , nous avons répété le calcul des orbitales moléculaires pour plusieurs valeurs de K . La suite d'itérations nécessaires à la construction d'orbitales moléculaires self-consistantes a été arrêtée quand les variations des charges q_r^P devenaient inférieures ou au plus égales au centième d'électron, ce qui a exigé 7 cycles de calcul pour le formaldiminoxyle.

Le Tab. 4 contient les niveaux d'énergie occupés dans l'état fondamental et les niveaux des orbitales libres, sous la forme $e_i = \alpha + m_i \gamma$ avec $\alpha = -8,64$ eV et $\gamma = -3,27$ eV (constantes arbitraires).

Les Tab. 5, 6, 7, rassemblent les indices de population globale q_r^P des différentes orbitales χ_r (équation 33) et les densités de spin correspondantes, normalisées à l'unité:

$$q_r^P = \sum_s c_{rj} c_{sj} S_{rs} . \quad (40)$$

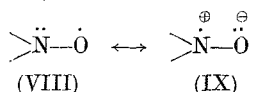
II. 3. Analyse des résultats

La disposition des niveaux d'énergie dans les fragments aminoxyle (VI) et iminoxyle (VII) (Tab. 4) est en accord avec les conclusions que nous avons tirées de l'examen des spectres de résonance (voir I.2 et I.3), du moins pour les valeurs de K utilisées dans ce travail: l'électron non apparié occupe une orbitale de type π dans les radicaux aminoxydes et une orbitale de type σ dans les radicaux iminoxyles.

On remarquera que dans les radicaux iminoxyles (Tab. 6 et 7), l'électron libre est presque entièrement concentré sur les orbitales du type $2p_y$ de l'azote et de l'oxygène. Si les trois atomes C, N et O étaient alignés, le formaldiminoxyle posséderait un second plan de symétrie perpendiculaire au plan principal. L'électron non apparié serait alors contenu dans une orbitale moléculaire dont les seules composantes provenant des trois atomes C, N et O seraient des orbitales $2p_y$ antisymétriques par rapport à ce plan; un tel radical devrait être considéré comme un radical de type π_y plutôt que de type σ . La distinction que nous avons faite entre radicaux σ et π (parties I.2 et I.3) repose donc seulement sur le fait que le plan principal C N O des iminoxyles contient l'axe de l'orbitale occupée par le doublet libre de l'azote dans le composé de départ (oximes), alors que dans les hydroxylamines dont dérivent les aminoxydes, la direction du doublet libre de l'azote ne se confond pas avec le plan (C₁ C₂ NO). Mais il n'existe pas de différence essentielle au point de vue structure électronique entre radical aminoxyle et radical iminoxyle et on peut les considérer tous les deux comme formés principalement d'un système à trois électrons partagés entre azote et oxygène. Dans le même esprit, il est aussi intéressant de remarquer que la direction OH dans le formaldoxime [26] n'est pas très différente de celle de l'orbitale $2p$ dans laquelle se trouve localisé de façon préférentielle l'électron libre du radical iminoxyle correspondant.

Le procédé itératif que nous avons utilisé dans ce travail permet d'avoir des renseignements sur la redistribution des électrons quand on forme la molécule à partir des atomes isolés. Pour étudier les transferts de charge entre atomes, à partir des populations électroniques [10], il est nécessaire de préciser le nombre d'électrons portés initialement par les orbitales de chaque atome dans la formule chimique de référence. Dans le cas des radicaux aminoxydes, on peut écrire les

deux structures mésomères :



La structure (VIII) correspond à la distribution initiale de charges suivantes :

N	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	O	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1	2	1	1		2	1	2	1

impliquant que l'azote est plus électronégatif au sens de MULLIKEN (cf [20]) que l'oxygène pour le système d'électrons π décrit par les orbitales $2p_x$. Pour la structure (IX), la situation est inversée :

N	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	O	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1	1	1	2		2	2	2	0

ce qui correspond à une plus grande électronégativité de l'oxygène pour le système d'électrons π . En partant de ces deux situations extrêmes, nous avons trouvé une limite unique beaucoup plus proche de (VIII) que de (IX) (Tab. 4). Si l'on définit les charges atomiques nettes δ comme différence entre la population électronique totale de l'atome isolé dans la formule prépondérante et celle qu'il porte dans la molécule, on trouve, avec $K = 3$, la répartition des charges nettes suivante :

C_1, C_2	$\delta_\sigma = + 0,15$	
N	$\delta_\sigma = - 0,24$	$\delta_\pi = + 0,27$
O	$\delta_\sigma = - 0,06$	$\delta_\pi = - 0,27$.

Pour obtenir par la méthode de Hückel la même distribution de charges dans un fragment NO réduit à un système de trois électrons π ($q_N = 1,73$ et $q_O = 1,27$), il faudrait attribuer à l'azote et à l'oxygène des intégrales coulombiennes vérifiant la relation :

$$\alpha_N \simeq \alpha_O + \beta_{NO}$$

où β_{NO} est l'intégrale d'échange de la liaison NO. Ce résultat peut être considéré comme une justification des valeurs empiriques qui ont été attribuées aux paramètres de l'azote et de l'oxygène dans les radicaux aromatiques [37] en désaccord avec l'ordre des électronégativités couramment admis pour ces deux atomes.

Nos calculs indiquent que le transfert d'électrons de l'azote vers l'oxygène dans le système d'électrons σ s'accompagne d'une augmentation de l'électronégativité de l'azote et d'une diminution de celle de l'oxygène dans le système π . Un tel état de choses met en évidence l'interdépendance des distributions σ et π qui a été supposée notamment pour l'interprétation des variations des écarts hyperfins avec le solvant [16, 25].

Dans le fragment iminoxyle, le carbone et l'azote apportent chacun un électron au système π , et l'oxygène deux ; la répartition des charges nettes dans la molécule, pour $K = 3$ est alors :

C	$\delta_\sigma = + 0,23$	$\delta_\pi = - 0,21$
N	$\delta_\sigma = + 0,23$	$\delta_\pi = - 0,08$
O	$\delta_\sigma = - 0,46$	$\delta_\pi = + 0,29$.

Au total, l'oxygène porte une charge nette négative plus petite dans les iminoxyles que dans les aminoxyles.

La localisation privilégiée de l'électron libre sur l'oxygène décroît au profit de l'azote quand on passe des aminoxyles aux iminoxyles. Comme le paramètre K détermine l'importance des interactions intramoléculaires, la densité de spin calculée sur l'azote est naturellement d'autant plus grande que K est grand. Nous avons identifié la densité de spin contenue dans une orbitale atomique avec l'indice de population partiel (expression 40) de cette orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié. D'après l'analyse de la répartition des densités de spin faite au § I.3, cette hypothèse simplificatrice n'est pas complètement justifiée, mais l'erreur ainsi commise est très faible du fait que, même dans le radical iminoxyle, les densités les plus importantes se retrouvent dans des orbitales p d'un type défini ($2p_y$); de plus, l'expression (40) offre l'avantage de fournir des densités de spin normalisées à l'unité.

Dans les aminoxyles, la densité de spin $\rho_\pi^N = 0,273$ obtenue pour $K = 3$, est compatible avec la valeur expérimentale qu'on peut déduire de la constante hyperfine d'un proton lié à l'azote (voir § I.2). Si l'on suppose que l'écart hyperfin du noyau d'azote lui-même a^N provient d'un mécanisme d'interaction indirecte $\sigma-\pi$ et est directement proportionnel à la densité de spin ρ_π^N [25]:

$$a^N = Q^N \cdot \rho_\pi^N \quad (41)$$

on a $Q^N = 59,3$ Oe en prenant un écart hyperfin moyen de 16,2 Oe pour la série des aminoxyles saturés [25].

Dans les iminoxyles, l'écart hyperfin de l'azote est déterminé par un mécanisme d'interaction directe dû au caractère $2s$ de l'électron non apparié au voisinage du noyau, et par un mécanisme d'interaction indirecte $\sigma - \pi$ analogue à celui des aminoxyles.

Si l'on pose :

$$a^N = A^N \rho_{2s}^N + Q^N \rho_{2p}^N \quad (42)$$

où A^N est la constante de couplage isotrope de l'azote évaluée à 550 Oe [9] et Q^N la constante de proportionnalité précédente on trouve pour le fragment iminoxyle $a^N = 31,2$ Oe et pour le formaldiminoxyle $a^N = 29,5$ Oe. Ces résultats sont en bon accord avec les écarts hyperfins mesurés [40, 6, 17]. Bien que la coïncidence numérique des valeurs théorique et expérimentale soit peut être fortuite, on doit remarquer qu'à un écart hyperfin a^N plus grand, correspond une densité de spin ρ_π^N plus grande dans les iminoxyles que dans les aminoxyles, à laquelle vient s'ajouter une densité de spin ρ_{2s}^N . Dans ces conditions, nous pensons qu'un autre choix du paramètre K reproduira les valeurs relatives des constantes de couplage dans les deux séries. La présente méthode de calcul des fonctions d'onde moléculaires semble donc rendre compte de manière satisfaisante des écarts hyperfins que présentent les radicaux nitroxydes.

Finalement, nous voudrions aborder le problème de l'attribution des couplages dans des radicaux iminoxyles plus compliqués que le fragment $C = N - O$. Nos calculs relatifs au formaldiminoxyle non observé jusqu'ici montrent que l'électron non apparié possède une probabilité de présence non nulle au niveau des hydrogènes. La distribution des densités de spin est dissymétrique: le proton H_a de (III) situé du même côté que l'oxygène a, selon les valeurs de K utilisées, une

densité de spin 3 à 4 fois plus grande que le proton H_b . Qualitativement, ce résultat est conforme à la dissymétrie des interactions hyperfines constatée dans la série des iminoxyles (voir I.3); il conduit à affecter la plus forte constante de couplage à l'hydrogène situé le plus près de l'oxygène: d'après l'équation (16), on trouve pour $K = 3$, $a^{H_a} = 43,2$ Oe et $a^{H_b} = 11,7$ Oe. Il s'ensuit que des deux radicaux isomères dérivés de la benzaldiminoxyle, la forme *syn* est celle qui devrait posséder la plus grande valeur de a^H . Cet argument, tiré du caractère *s* que prend l'électron non apparié au voisinage de l'un ou l'autre proton, rejoint les conclusions auxquelles nous avait conduit l'étude de la stéréochimie des oximes de départ [6]. Dans l'hypothèse primitive de THOMAS [40], la plus grande constante de couplage a^H avait été attribuée à la forme *anti*, du fait que la densité de spin π portée par le carbone voisin γ devait être plus forte que dans la forme *syn* en raison d'un empêchement de conjugaison d'origine stérique avec le groupe phényle adjacent. Le caractère particulier d'une telle interprétation, nécessitant l'intervention d'un mécanisme d'interaction hyperfine $\sigma - \pi$ comme dans les radicaux libres du type π , nous paraît peu compatible avec l'ensemble des propriétés des radicaux iminoxyles.

Remerciements. Les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur gamma 30 du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Madame JEANINE WALES et Monsieur JEAN TERRIER (Laboratoire de Calcul Numérique) de la précieuse collaboration qu'ils nous ont apportée pour l'écriture du programme et l'exécution des calculs.

Bibliographie

- [1] ABRAGAM, A., and M. H. L. PRYCE: Proc. Roy. Soc. (London) **A 205**, 135 (1951).
- [2] ADRIAN, F. J., and M. KARPLUS: J. chem. Physics **41**, 56 (1964).
- [3] BERTHIER, G.: J. Chim. physique **51**, 363 (1954).
- [4] — Self-Consistent Field Methods for Open-Shell Molecules, dans: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, édité par B. PULLMAN et P. O. LÖWDIN, p. 57. New York Academic Press 1963.
- [5] —, PH. MILLIE et A. VEILLARD: J. Chim. physique **62**, 8 (1965).
- [6] BETHOUX, M., H. LEMAIRE et A. RASSAT: Bull. chem. Soc. France p. 1985 (1964).
- [7] BOLTON, J. R., A. CARRINGTON, and J. dos SANTOS-VEIGA: Mol. Physics **5**, 465 (1962).
- [8] BUCHACHENKO, A. L.: Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. khim. Nauk. p. 1120 (1963).
- [9] CHANTRY, G. W., A. HORSFIELD, J. R. MORTON Jr., and D. H. WHIFFEN: Mol. Physics **5**, 233 (1962).
- [10] CLEMENTI, E., and H. CLEMENTI: J. chem. Physics **36**, 2824 (1962).
- [11] COCHRAN, E. L., F. J. ADRIAN, and V. A. BOWERS: J. chem. Physics **36**, 1938 (1962).
- [12] — — — J. chem. Physics **40**, 213 (1964).
- [13] CORVAJA, C., G. GIACOMETTI und P. NORDIO: Theoret. chim. Acta **1**, 393 (1963).
- [14] FERMI, E.: Z. Physik **60**, 320 (1930).
- [15] FESSENDEN, R. W., and R. H. SCHULER: J. chem. Physics **39**, 2147 (1963).
- [16] GENDELL, J., J. H. FREED, and G. K. FRAENKEL: J. chem. Physics **37**, 2832 (1962).
- [17] GILBERT, B. C., R. O. C. NORMAN, and D. C. PRICE: Proc. chem. Soc. p. 234 (1964).
- [18] GUTCH, C. J. W., and W. A. WATERS: Proc. chem. Soc., p. 230 (1964).
- [19] HANSON, A. W.: Acta Cryst. **6**, 32 (1953).
- [20] HINZE, J., H. A. WHITEHEAD, and H. H. JAFFE: J. Amer. chem. Soc. **85**, 148 (1963).
- [21] JEN, C. K., S. N. FONER, E. L. COCHRAN, and V. A. BOWERS: Physic. Rev. **112**, 1169 (1958).
- [22] JORGENSEN, C. K.: Orbitals in Atoms and Molecules. London, New York: Academic Press, 1962, p. 92.
- [23] KARPLUS, M., and G. K. FRAENKEL: J. chem. Physics **35**, 1312 (1961).

- [24] LEMAIRE, H., A. RASSAT, and J. P. RAVET: Tetrahedron Letters **47**, 3507 (1964).
[25] — — J. Chim. physique **61**, 1580 (1964).
[26] LEVINE, I. N.: J. chem. Physics **38**, 2326 (1963).
[27] LONGUET-HIGGINS, H. C., and J. A. POPL: Proc. Physic. Soc. (London) **A 68**, 591 (1955).
[28] MCCONNELL, H. M., and D. B. CHESNUT: J. chem. Physics **28**, 107 (1958).
[29] MC LACHLAN, A. D.: Mol. Physics **1**, 233 (1958).
[30] MALBIEU, J. P.: J. Chim. physique **61**, 1587 (1964).
[31] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 210**, 224 (1951).
[32] MULLIKEN, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
[33] — Revs. Mod. Physics **32**, 232 (1960).
[34] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
[35] PARR, R. G.: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. New York: W. A. Benjamin 1963.
[36] PILCHER, G., and H. A. SKINNER: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 937 (1962).
[37] par exemple, voir: RIEGER, P. H., and G. K. FRAENKEL: J. chem. Physics **39**, 609 (1963).
[38] RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **19**, 1433 (1951).
[39] Edité par SUTTON, L. E.: Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. London: The Chemical Society 1958.
[40] THOMAS, J. R.: J. Amer. chem. Soc. **86**, 1446 (1964).
[41] VENKATARAMAN, B., and G. K. FRAENKEL: J. chem. Physics **24**, 737 (1956).
[42] WEISSMAN, S. I., J. TOWNSEND, D. E. PAUL, and G. E. PAKE: J. chem. Physics **21**, 227 (1953).
[43] WOLFSBERG, M., and L. HELMHOLTZ: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).

(Manuscrit reçu le 6 avril, 1965)