

## Commentationes

# Structure électronique et spectres de resonance paramagnétique électronique des radicaux vinyle et cyclopropyle

YVES ELLINGER, ANDRÉ RASSAT et ROBERT SUBRA

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris

Reçu le 20 Decembre, 1967

A method of calculation derived from self-consistent field theories is used for a study of vinyl and cyclopropyl radicals. Electronic energy, hydrogens and  $^{13}\text{C}$  hyperfine splittings are evaluated as a function of the  $\dot{\text{C}}$  carbon geometry. The  $\text{C}=\dot{\text{C}}\text{-H}$  bond angle is found to be about  $150^\circ$ . It is shown that vinyl and cyclopropyl radicals have a similar electronic structure which cannot be completely interpreted neither by a  $\pi$  classical model nor by a  $\sigma$  one, each radical presenting both  $\sigma$  and  $\pi$  character.

Une méthode de calcul dérivant des théories de champ self-consistant est utilisé pour l'étude des radicaux vinyle et cyclopropyle. L'énergie électronique et les écarts hyperfins dûs aux hydrogènes et au  $^{13}\text{C}$  ont été évalués en fonction de la géométrie du carbone radicalaire. L'angle  $\text{C}=\dot{\text{C}}\text{-H}$  du radical vinyle a été trouvé de l'ordre de  $150^\circ$ . Il est montré que les radicaux vinyle et cyclopropyle ont une structure électronique similaire qui ne peut être totalement expliquée ni par un modèle  $\pi$  ni par un modèle  $\sigma$  classique, chaque radical présentant à la fois les deux caractères.

Nach einer auf dem SCF-Verfahren basierenden Methode werden Elektronenenergie, H- und  $^{13}\text{C}$ -Hyperfeinaufspaltung in Vinyl- und Cyclopropylradikalen in Abhängigkeit vom Bindungswinkel am  $\dot{\text{C}}$  berechnet, der sich im ersten Fall zu  $150^\circ$  ergibt. Es zeigt sich, daß die Elektronenstruktur der beiden behandelten Radikale ähnlich ist und daß sie weder durch ein reines  $\sigma$ - noch ein reines  $\pi$ -Modell zu beschreiben ist.

Une méthode de champ self-consistant simplifiée permettant de tenir compte de tous les électrons de valence de molécules relativement complexes, a été utilisée récemment [1] pour évaluer les constantes de couplage hyperfin des deux catégories de radicaux nitroxydes connus: d'une part, les radicaux aminoxydes de type  $\pi$ , 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 [20, 6, 19]; d'autre part les radicaux iminoxyles, de type  $\sigma$ , où l'électron non apparié est localisé dans une orbitale moléculaire construite à partir d'orbitales atomiques symétriques par rapport au plan principal de la molécule [3, 2, 14, 6].

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de radicaux libres hydrocarbonés, plus simples du point de vue théorique par l'absence d'hétéroatomes. Ces radicaux peuvent être également classés en  $\pi$  ou  $\sigma$  suivant leur origine: les radicaux  $\pi$  étant obtenus par arrachement d'un atome d'hydrogène à un carbone

saturé, les radicaux  $\sigma$  par arrachement d'un atome d'hydrogène à un carbone oléfinique.

L'interprétation de la structure hyperfine des radicaux  $\pi$ , soit par un mécanisme d'interaction de configuration [23], soit par le choix initial d'orbitales moléculaires différentes selon le spin de l'électron associé [22], étant maintenant classique, nous nous limitons ici à l'étude du radical vinyle, considéré habituellement comme  $\sigma$  et du radical cyclopropyle, dont la structure hyperfine ne peut pas s'interpréter par l'une ou l'autre des deux hypothèses ( $\sigma$  ou  $\pi$ ).

Enfin, cette étude nous a amenés à reconsidérer le problème de l'interprétation des écarts hyperfins en fonction de la géométrie des radicaux libres.

### 1. Principe de la méthode

A l'origine des écarts hyperfins qu'on peut observer sur un spectre de résonance paramagnétique électronique, se trouve l'interaction de contact *A.I.S.*, due aux spins nucléaires *I* du radical, *S* étant le spin de l'électron non apparié.

L'écart hyperfin d'un noyau *M* est relié à la densité de spin  $\varrho(\mathbf{r}_M)$  par la relation de Fermi

$$a_M = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_M \beta_M \varrho(\mathbf{r}_M)$$

la densité de spin se calculant à partir de la fonction d'onde totale  $\psi$  du radical.

Afin de déterminer  $\psi$ , nous avons appliqué la méthode d'orbitales moléculaires développée dans un article précédent [1]. Nous avons utilisé comme hamiltonien effectif l'opérateur monoélectronique de type Hartree-Fock proposé par Longuet-Higgins et Pople [21] qui traite de façon identique les différentes orbitales occupées, compte tenu de leur population électronique. Les éléments de matrice diagonaux correspondants s'écrivent alors

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

*p* et *r* étant des orbitales atomiques centrées sur l'atome *P*,  $W_{pp}^P$  contenant l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction d'un électron avec le coeur (noyaux et électrons internes de la molécule),  $q_r^P$  étant l'indice de population de Mulliken [25] d'une orbitale *r* de l'atome *P* et la sommation s'étendant sur toutes les orbitales de base centrées sur *P*,  $J_{pr}$  et  $K_{pr}$  représentant les intégrales atomiques de Coulomb et d'échange relatives aux orbitales *p* et *r* de *P*.

Pour les éléments non-diagonaux  $H_{pq}$ , nous avons utilisé la formule de Wolfsberg-Helmholz [36]

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

où *K* est un paramètre semi-empirique auquel on attribue habituellement une valeur voisine de 3 et où  $S_{pq}$  représente l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques *p* et *q*.

Comme les éléments de matrice précédents dépendent des populations électroniques cherchées, on procède par itérations à partir d'une répartition convenable des charges de départ.

### 2. Détermination des intégrales

Les intégrales (atomiques)  $W_{pp}^P$ ,  $J_{pr}$  et  $K_{pr}$  ont été évaluées à l'aide des énergies des états de valence atomiques données par Pilcher et Skinner [28].

Quant à la matrice de recouvrement  $S$ , elle a fait l'objet d'un traitement particulier. La base d'orbitales atomiques est constituée de fonctions de Slater «double zeta» [1] pour les orbitales  $2s$  et  $2p$  des carbones. Pour les orbitales  $1s$  des hydrogènes, nous avons choisi une fonction hydrogénéoïde d'exposant orbital  $\xi = 1,2$  qui est la valeur optimum généralement admise dans les calculs self-consistants [29, 27, 3].

Les intégrales de recouvrement ont été calculées en utilisant pour les orbitales  $2p$  des trièdres de référence adaptés dans chaque cas à la géométrie des radicaux considérés (fig. 1<sub>A</sub>; 2<sub>A</sub>; 1<sub>B</sub> et 2<sub>B</sub>). En raison du caractère directionnel des orbitales  $p$ , la formule de Wolfsberg-Helmholz ne fournit pas nécessairement des résultats invariants par rapport à une transformation linéaire des orbitales de base [30, 31]; cependant, le choix des axes n'a qu'une influence minimale sur le calcul des observables, si ceux-ci ne sont pas en contradiction avec les caractéristiques structurales essentielles de la molécule étudiée [13].

### 3. Application aux radicaux vinyle et cyclopropyle

#### a) Radical vinyle

Les distances et les angles sont indiqués sur la Fig. 1:

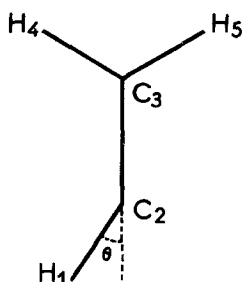


Fig. 1.  $\widehat{HCH} = 120^\circ$ ,  $d_{C-H} = 1,07 \text{ \AA}$   
 $\widehat{HCC} = 120^\circ$ ,  $d_{C-C} = 1,35 \text{ \AA}$

Elles correspondent aux données de Gallaway et Barker sur l'éthylène [12]. On a fait varier l'angle  $\theta$  de la liaison  $C-H_1$  avec la liaison  $C-C$  entre  $0$  et  $60^\circ$ , tous les atomes restant coplanaires. Nous avons effectué deux types de calculs, correspondant aux dispositions d'axes  $I_A$  et  $II_A$ , indiquées sur la Fig. 2.

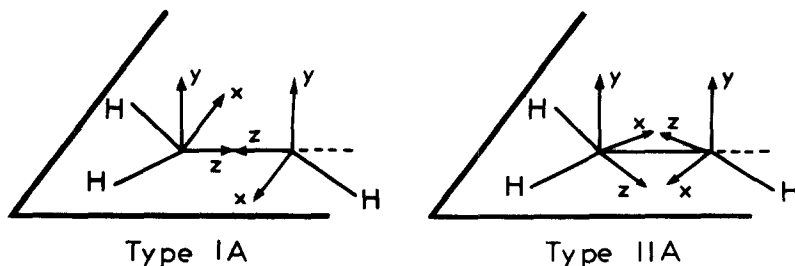


Fig. 2. Radical vinyle: Disposition des systèmes d'axes utilisés

Dans la schéma II<sub>A</sub>, les trièdres sont toujours trirectangles, directs, et les axes z et x font un angle de 45° de part et d'autre de la liaison carbone-carbone.

Dans le tableau 1 figure l'énergie totale calculée comme somme des énergie des orbitales occupées en fonction de l'angle  $\theta$ .

Tableau 1. *Energie totale en eV*

$\theta$	$E(I_A)$	$E(II_A)$
0°	-70,89	
30°	-70,84	-70,82
45°	-70,82	
60°	-70,36	

Le tableau 2 renferme les indices de population globale  $q_r^p$  des différentes orbitales atomiques de base et les densités de spin correspondantes, normalisées à l'unité:

$$q_r^p = \sum_s C r_j C s_j S r s .$$

La suite d'itérations exigée par la construction d'un ensemble d'orbitales moléculaires self-consistantes a été arrêtée quand les variations de charges  $q_r^p$  devenaient inférieures ou au plus égales au centième d'électron. Pour le radical vinyloxy, onze itérations ont été nécessaires.

Tableau 2. *Repartition par orbitale atomique des charges et des densités de spin*

Orbitales ato- miques	Type I <sub>A</sub>								Type II <sub>A</sub>	
	$\theta = 0^\circ$		$\theta = 30^\circ$		$\theta = 45^\circ$		$\theta = 60^\circ$		$\theta = 30^\circ$	
	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$
H <sub>1</sub>	0,950	0,000	0,947	0,003	0,943	0,008	0,932	0,016	0,945	0,006
C <sub>2,s</sub>	1,124	0,000	1,137	0,009	1,149	0,018	1,166	0,027	1,140	0,008
C <sub>2,z</sub>	0,927	0,000	0,949	0,088	0,972	0,177	1,007	0,274	0,978	0,189
C <sub>2,x</sub>	1,121	0,643	1,090	0,749	1,058	0,654	1,032	0,543	1,050	0,660
C <sub>2,y</sub>	0,931	0,000	0,933	0,000	0,902	0,000	0,910	0,000	0,936	0,000
C <sub>3,s</sub>	1,034	0,000	1,033	0,001	1,035	0,001	1,030	0,001	1,030	0,000
C <sub>3,z</sub>	1,046	0,000	1,034	0,008	1,023	0,016	1,001	0,024	1,013	0,000
C <sub>3,x</sub>	0,930	0,027	0,938	0,022	0,947	0,019	0,947	0,017	0,973	0,024
C <sub>3,y</sub>	1,069	0,000	1,067	0,000	1,097	0,000	1,090	0,000	1,064	0,000
H <sub>4</sub>	0,934	0,065	0,926	0,082	0,923	0,083	0,924	0,084	0,928	0,077
H <sub>5</sub>	0,934	0,065	0,946	0,038	0,951	0,024	0,961	0,014	0,943	0,036

Le tableau 3 rassemble les contributions directes (en Oe) aux écarts hyperfins des atomes d'hydrogène et de carbone:

$$a_H = A_H \cdot q_H$$

$$a_{13C} = A_{13C} \cdot q_{C,s}$$

où  $A_H$  et  $A_{13C}$  sont les constantes de couplage hyperfin isotrope de l'hydrogène (pour  $\xi_{1s} = 1, 2$ ) et du carbone:

$$A_H = 878 \text{ Oersteds [27]}$$

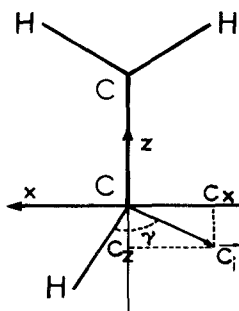
$$A_{13C} = 1191 \text{ Oersteds [17]}$$

Tableau 3. Contribution directe aux écarts hyperfins  $a_H$  et  $a_{13C}$  du vinyle

	Type I <sub>A</sub>				Type II <sub>A</sub>
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 30^\circ$
$a_{H_1}$	0.	2,63	7,02	14,05	5,27
$a_{H_4}$	57,07	71,99	72,87	73,75	67,60
$a_{H_5}$	57,07	33,36	21,07	12,29	31,60
$a_{C_2}$	0.	10,72	21,44	32,16	9,53
$a_{C_3}$	0.	1,19	1,19	1,19	~1

Tableau 4. Direction du vecteur de valence libre  $C_i$  du vinyle qui contient l'électron non apparié

$\theta$	$0^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$
$\gamma(I_A)$	$90^\circ$	$102^\circ$	$108^\circ$	$116^\circ$
$\gamma(II_A)$		$103^\circ$		

Fig. 3. Vecteur de valence libre  $C_i$  du radical vinyle

Le tableau 4 indique, pour chaque valeur de  $\theta$ , la variation de l'angle  $\gamma$  (Fig. 3) donnant la direction de la « valence libre », portée par le carbone non saturé, avec la liaison  $\dot{C}-H$ . Le vecteur  $C_i$  a pour composantes les coefficients  $C_z, C_x, C_y$  relatifs aux orbitales atomiques  $2p_z, 2p_x, 2p_y$  de l'atome de carbone radicalaire, dans l'orbitale moléculaire qui contient l'électron célibataire.

### b) Radical cyclopropyle

Les distances et angles sont indiqués sur la Fig. 4 où  $\alpha$  est l'angle du plan (H C H) avec la liaison  $C_3-C_4$ .

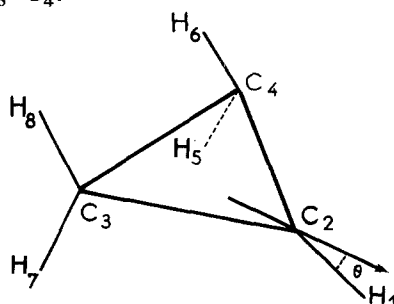


Fig. 4.  $\widehat{HCH} = 120^\circ$ ,  $d_{C-H} = 1,07 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 150^\circ$ ,  $d_{C-C} = 1,524 \text{ \AA}$

Tableau 5. *Energie totale en eV*

$\theta$	$E(I_B)$	$E(II_B)$
0°	-110,41	
30°	-110,36	-109,51
45°	-110,20	
60°	-109,82	

Tableau 6. *Repartition par orbitale atomique des charges et des densités de spin*

Orbitales ato- miques	Type I <sub>B</sub>								Type II <sub>B</sub>	
	$\theta = 0^\circ$		$\theta = 30^\circ$		$\theta = 45^\circ$		$\theta = 60^\circ$		$\theta = 30^\circ$	
	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$	$q_r$
H <sub>1</sub>	0,974	0,000	0,973	0,001	0,971	0,002	0,966	0,004	0,963	0,002
C <sub>2,s</sub>	1,057	0,000	1,068	0,008	1,076	0,016	1,083	0,026	1,051	0,008
C <sub>2,z</sub>	0,789	0,000	0,799	0,105	0,815	0,211	0,839	0,326	1,009	0,044
C <sub>2,x</sub>	1,211	0,000	1,209	0,000	1,203	0,000	1,195	0,000	1,002	0,046
C <sub>2,y</sub>	1,079	0,882	1,071	0,762	1,058	0,639	1,043	0,504	1,053	0,784
C <sub>3,s</sub>	0,998	0,000	0,999	0,000	1,001	0,000	1,004	0,001	0,999	0,000
C <sub>3,z</sub>	0,941	0,000	0,935	0,006	0,930	0,011	0,924	0,016	1,029	0,007
C <sub>3,x</sub>	1,117	0,000	1,111	0,007	1,106	0,015	1,101	0,023	1,035	0,005
C <sub>3,y</sub>	0,983	0,009	0,988	0,007	0,993	0,006	0,998	0,004	0,987	0,006
C <sub>4,s</sub>	0,998	0,000	0,999	0,000	1,001	0,000	1,004	0,001	0,999	0,000
C <sub>4,z</sub>	0,941	0,000	0,935	0,006	0,930	0,011	0,924	0,016	1,029	0,007
C <sub>4,x</sub>	1,117	0,000	1,111	0,007	1,106	0,015	1,101	0,023	1,035	0,005
C <sub>4,y</sub>	0,983	0,009	0,988	0,007	0,993	0,006	0,998	0,004	0,987	0,006
H <sub>5</sub>	0,953	0,025	0,952	0,025	0,953	0,022	0,953	0,019	0,955	0,023
H <sub>6</sub>	0,953	0,025	0,955	0,017	0,956	0,012	0,957	0,007	0,956	0,017
H <sub>7</sub>	0,953	0,025	0,952	0,025	0,953	0,022	0,953	0,019	0,955	0,023
H <sub>8</sub>	0,953	0,025	0,955	0,017	0,956	0,012	0,957	0,007	0,956	0,017

Tableau 7. *Contribution directe aux écarts hyperfins (en Oe.) a<sub>H</sub> et a<sub>13C</sub> du cyclopropyle*

	Type I <sub>B</sub>				Type II <sub>B</sub>
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 30^\circ$
a <sub>H1</sub>	0.	0,88	1,76	3,51	1,76
a <sub>H5</sub>	21,95	21,95	19,32	16,68	20,19
a <sub>H6</sub>	21,95	14,93	10,54	6,15	14,93
a <sub>H7</sub>	21,95	21,95	19,32	16,68	20,19
a <sub>H8</sub>	21,95	14,93	10,54	6,15	14,93
a <sub>C2</sub>	0.	9,53	19,06	30,97	9,53
a <sub>C3</sub>	0.	0.	0.	1,19	0.
a <sub>C4</sub>	0.	0.	0.	1,19	0.

Tableau 8. *Direction du vecteur de valence libre C<sub>i</sub> du cyclopropyle qui contient l'électron non apparié*

$\theta$	0°	30°	45°	60°
$\gamma(I_B)$	90°	99°	105°	112°
$\gamma(II_B)$		98°		

Ces données sont celles de Gunthard et coll. [16] pour le cyclopropane.

L'angle  $\theta$ , définissant la position de l'hydrogène  $H_1$  quand la liaison ( $\dot{C}-H_1$ ) se déplace dans le plan de symétrie de la molécule, a été varié de 0 à 60°.

Nous avons effectué deux types de calculs, correspondant aux dispositions d'axes  $I_B$  et  $II_B$  indiquées sur la Fig. 5.

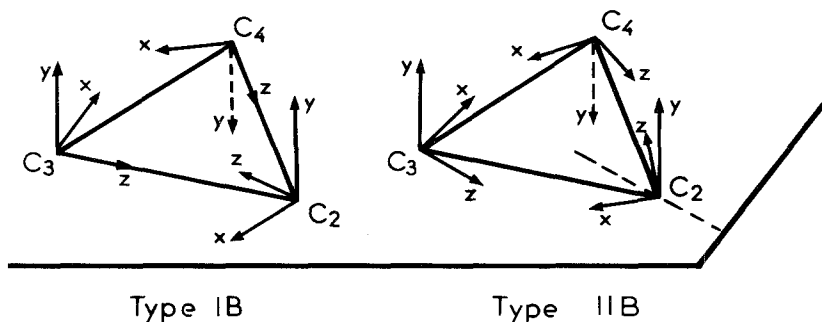


Fig. 5. Radical cyclopropyle: Disposition des systèmes d'axes utilisés

N. B. – Pour des raisons de programmation, tous les trièdres ont été choisis directs.

Dans le schéma  $II_B$ , les trièdres sont toujours tri-rectangles directs, et les axes  $z$  et  $x$  ont même bissectrice que l'angle  $\widehat{C C C}$  correspondant.

Pour le radical cyclopropyle, cinq itérations ont été nécessaires.

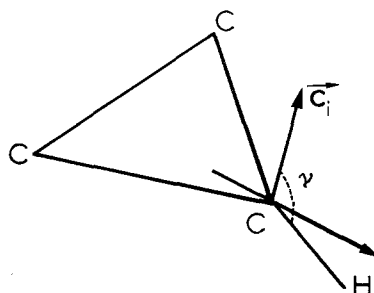


Fig. 6. Vecteur de valence libre  $C_i$  du radical cyclopropyle

#### 4. Analyse des résultats et discussion

##### a) Énergie et conformations

L'énergie totale d'un système de  $n$  électrons occupant  $m = n/2$  orbitales peut s'écrire [33, 26]

$$E = \sum_{i=1}^m (I_i + e_i) + N$$

où  $I_i$  représente l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire d'un électron occupant l'orbitale moléculaire  $\psi_i$ ,  $e_i$  l'énergie orbitale correspondante obtenue comme valeur propre de l'hamiltonien effectif et  $N$  l'énergie de répulsion des noyaux; la sommation porte sur l'ensemble des  $m$  orbitales doublement occupées des systèmes à couches électroniques incomplètes étudiés ici.

Les résultats de calculs non-empiriques effectués sur des molécules simples par la méthode du champ self-consistant [4] montrent que la quantité  $\Delta$  définie par

$$\Delta = \sum_i^m I_i - \sum_i^m I_i^a + N$$

où  $I_i^a$  est l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire d'un électron occupant la  $i$ ème orbitale de l'atome  $a$  isolé, est petite (0,1 à 0,3 u.a.). Il en résulte qu'on peut poser

$$E = \sum_{i=1}^m I_i^a + \sum_{i=1}^m e_i + \Delta = \sum_{i=1}^m e_i + C$$

$C$  étant une constante de nature purement atomique [3, 5].

Les formules précédentes ne sont pas directement applicables aux radicaux libres, même avec la méthode de champ self-consistant simplifiée utilisée ici, car si l'on pose

$$E' = \sum_{i=1}^m (I_i + e_i) + \frac{1}{2}(I_r + e_r)$$

où  $e_r$  est l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron non apparié, l'expression ainsi formée contient un terme supplémentaire égal à  $1/4 J_{rr}$ , en raison de la forme attribuée à l'hamiltonien effectif [21]. Cependant la variation de l'intégrale moléculaire  $J_{rr}$  est certainement faible pour des conformations voisines, de telle sorte qu'on peut prendre en première approximation la somme des énergies des orbitales occupées pour étudier la variation de l'énergie totale en fonction de la géométrie.

Dans chacun des cas il apparaît que le minimum d'énergie correspond à la configuration de symétrie maximum ( $\theta = 0^\circ$ ). Cependant, la différence d'énergie entre deux configurations étant du même ordre de grandeur que la quantité  $\Delta$ , il serait prématuré d'en tirer des conclusions définitives sur l'origine des écarts hyperfins observés.

#### b) Influence de l'orientation de la base d'orbitales atomiques

Le calcul des intégrales de recouvrement suivant une orientation des orbitales de base, choisie d'après des critères physiques, correspond au souci d'avoir des résultats qui ne dépendent pas d'une manière critique de l'orientation attribuée aux orbitales de base  $2p$ . Bien qu'en principe la formule de Wolfsberg-Helmholz ne soit pas invariante par rapport à une rotation de la base de départ [30], il apparaît dans le tableau 9 que, d'une part la somme des densités de spin et la somme des populations orbitales relatives à chacun des atomes, et d'autre part les énergies électroniques totales et l'angle  $\gamma$ , peuvent être considérés comme

Tableau 9. Variation des populations électroniques et des énergies avec la base

Radical	Type	$\Sigma q(C_2)$	$\Sigma q(C_3)$	$\Sigma q(C_2)$	$\Sigma q(C_3)$	$E$	$\gamma$
Vinyle	I <sub>A</sub>	0,846	0,031	4,109	4,072	- 70,84	102°
	II <sub>A</sub>	0,857	0,025	4,104	4,080	- 70,82	103°
Cyclopropyle	I <sub>B</sub>	0,875	0,020	4,147	4,033	- 110,36	99°
	II <sub>B</sub>	0,882	0,018	4,115	4,050	- 109,51	98°



pratiquement invariants, compte tenu des limites de validité de la méthode et de la précision des calculs.

*c) Ecarts hyperfins et géométrie*

Nous considérerons successivement le cas des hydrogènes en  $\alpha$ , le cas des hydrogènes en  $\beta$  du vinyle et du cyclopropyle, ainsi que celui du carbone 13 du radical vinyle.

*Hydrogènes en  $\alpha$ .* Suivant le mode d'obtention du radical vinyle, l'écart hyperfin dû à l'hydrogène en  $\alpha$  est d'environ 13–16 Oersteds et supposé positif, ceci quelle que soit la structure proposée pour ce radical: structure linéaire et inversion rapide de l'hydrogène [18], structure non linéaire et inversion lente [9, 7]. Dans les deux cas, un simple mécanisme d'interaction directe basé sur les densités de spin du tableau 3 donne un écart hyperfin  $a_{H_\alpha}$  d'environ 0 à 6 Oersteds très insuffisant pour expliquer le résultat expérimental (la position  $\theta = 60^\circ$  étant éliminée au vu du rapport des écarts hyperfins en  $\beta$ ).

Il en est de même pour le radical cyclopropyle: les résultats théoriques de 1 à 2 Oe. (tableau 7) ne suffisent pas pour expliquer la valeur expérimentale de 6,5 Oersteds attribuée par Fessenden [9] à l'hydrogène en  $\alpha$ .

*Hydrogènes en  $\beta$ .* L'interaction directe suffit à expliquer les écarts hyperfins observés. Pour le radical vinyle linéaire à inversion rapide, les résultats théoriques (tableau 3) sont en bon accord avec la valeur  $a_{H_4} = a_{H_5} = 52,5$  Oersteds observée

par Kasai [18], puisque la valeur moyenne de l'écart hyperfin  $a_H = \frac{a_{H_4} + a_{H_5}}{2}$

passé de 57 à 47 Oersteds quand l'angle  $\theta$  varie de  $0^\circ$  à  $45^\circ$ . Pour le radical vinyle, non linéaire à inversion lente, les résultats théoriques ( $a_{H_4} = 68-72$  Oersteds,  $a_{H_5} = 32-34$  Oersteds) (tableau 3), sont en accord avec les valeurs expérimentales

$a_{H_4} = 68,5$  Oersteds et  $a_{H_5} = 34,2$  Oersteds [8] pour un angle  $\angle CCH$  égal à  $150^\circ$ . Enfin, pour le radical cyclopropyle, les résultats du tableau 7 sont compatibles avec une structure plane et inversion rapide de l'hydrogène en  $\alpha$  de part et d'autre du plan du cycle c'est-à-dire 4 hydrogènes équivalents:  $a_{H_\beta}$  (théorique) = 22 Oe.;  $a_{H_\beta}$  (expérimental) [9] = 23,42 Oe.

*$^{13}C$  du vinyle.* La comparaison des résultats expérimentaux [8]  $a_{^{13}C_\alpha} = 107,57$  Oe.;  $a_{^{13}C_\beta} = 8,55$  Oe. et des valeurs correspondantes du tableau 3 ( $a_{^{13}C_\alpha} = 9$  Oe.;  $a_{^{13}C_\beta} = 1$  Oe.) montre que l'interaction directe est insuffisante pour expliquer l'écart hyperfin dû aux carbones 13 du vinyle. De plus, le modèle d'interaction indirecte proposé par Karplus et coll. [17] est difficilement applicable ici, puisque l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié ne possède pas d'orbitales atomiques antisymétriques par rapport au plan principal de la molécule.

*d) Etude de l'orbitale 2p contenant l'électron non apparié*

Dans les deux radicaux étudiés, on remarque que pour la valeur  $\theta = 0^\circ$ , l'électron non apparié est localisé dans une orbitale atomique 2p du carbone radicalaire. Quand l'angle  $\theta$  croît, la délocalisation électronique augmente, mais la majeure partie de la densité de spin reste sur ce carbone. On peut donc décrire l'ensemble des résultats théoriques à l'aide d'une orbitale atomique 2p, dont les composantes sont proportionnelles aux densités de spin 2p de ce carbone (la densité 2s étant pratiquement négligeable).

Les tableaux 4 et 8 montrent que cette orbitale ne reste pas perpendiculaire à la liaison  $\dot{C}$ -H et suggèrent une loi variationnelle de même nature pour les deux radicaux. On est ainsi amené à envisager une structure électronique semblable pour les radicaux vinyle et cyclopropyle, comme semble d'ailleurs le confirmer l'examen des moments dipolaires [32] et quadrupolaires [11, 15] de leurs dérivés, ainsi qu'une grande partie de leur réactivité chimique.

### Discussion

L'interprétation des écarts hyperfins dans l'hypothèse d'un radical  $\sigma$  est basée sur un mécanisme d'interaction directe. L'électron non apparié est supposé localisé dans une orbitale hybride dont le caractère  $s$  explique alors les faits expérimentaux [34, 10]. La méthode des orbitales moléculaires, dans sa forme empirique la plus simple [27] semblait confirmer cette interprétation. Les présents calculs qui tiennent compte dans une certaine mesure de l'interaction électronique, ne fournissent pas une densité de spin  $s$  suffisante. De ce fait, l'interaction de contact n'explique aucun des écarts hyperfins dus à un noyau en  $\alpha$  du carbone radicalaire, que celui-ci ait une configuration plane ou non; ce type d'interaction n'explique pas non plus l'écart hyperfin  $a_{13C}$  dû au carbone radicalaire. Enfin, une interaction directe à travers l'espace de la forte densité de spin portée par ce carbone avec les atomes en  $\alpha$  est à rejeter parce que beaucoup trop faible.

On pourrait penser que la méthode de calcul utilisée ici fournit une densité de spin trop faible sur l'orbitale  $2s$  du carbone radicalaire parce que la formule de Wolfsberg-Helmholz ne permet pas de tenir compte des termes d'interaction  $H_{pq}$  entre cette orbitale et les orbitales  $2p_z$  et  $2p_x$  du même carbone qui contiennent la plus grande partie de la densité de spin. Il a été vérifié que l'introduction d'une élément de matrice non nul  $H_{pq}$  entre orbitales  $2s$  et  $2p_\sigma$  d'un même atome [3] ne modifie pas l'ordre de grandeur des densités de spin et des charges calculées par la présente méthode.

Un mécanisme d'interaction indirecte de type McConnell [23] ne permet pas plus d'expliquer le phénomène, même si l'on fait abstraction des signes des constantes de couplage des écarts hyperfins. Quant au modèle proposé par Karplus [17] pour les  $^{13}C$ , il ne s'applique pas en principe au cas présent.

Dans le cas des hydrogènes en  $\beta$ , un mécanisme d'interaction directe basé sur un modèle  $\sigma$  rend bien compte des écarts hyperfins, mais il est à remarquer qu'un modèle  $\pi$  avec hyperconjugaison permet d'arriver au même résultat pour les structures linéaires des radicaux vinyle et cyclopropyle (Fig. 7).

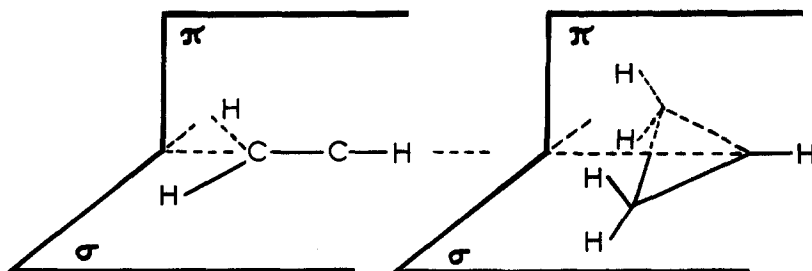


Fig. 7. Structure des radicaux vinyle et cyclopropyle

Ces radicaux possèdent deux plans de symétrie. Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces plans comme plan principal, on a affaire à un radical  $\sigma$  ou  $\pi$ . Dans le modèle  $\pi$  l'interaction électron-noyau  $H_\beta$  résulte alors de l'hyperconjugaison du groupement  $CH_2$ .

Bien entendu, une telle interprétation implique que les hydrogènes en  $\beta$  sont statiquement équivalents dans la forme linéaire et ne deviennent différents que parce que la liaison  $\dot{C}-H_\alpha$  n'est pas fixe. Il est à remarquer d'ailleurs que les vinyles substitués de la forme  $H_2C=C-X$  ( $X=CN$  par exemple) [24] présentent le même écart hyperfin pour les deux hydrogènes en  $\beta$ .

Il ressort de ceci qu'aucun des deux types d'interaction directe ou indirecte ne permet à lui seul d'expliquer totalement la structure de ces radicaux. Une vue dynamique du problème (inversion de la liaison  $\dot{C}-H$ ) montre que les deux doivent intervenir. Dans ces conditions, il semble que l'angle  $\gamma$ , libre de toute hypothèse de départ, soit le paramètre tout indiqué pour l'étude de ces radicaux, quelle que soit la géométrie envisagée pour l'atome radicalaire.

*Remerciements.* Ce travail a été effectué dans le cadre de la « Recherche Coopérative sur Programme » du C.N.R.S. no 82 (Radicaux Libres).

Les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 360-40 du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur Jérôme Douady (Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble), ainsi qu'à Monsieur Jacques Terrier et ses collaborateurs (Laboratoire de Calcul Numérique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble), pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée dans l'écriture du programme et l'exécution des calculs.

### Bibliographie

- Berthier, G., H. Lemaire, A. Rassat et A. Veillard: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **3**, 213 (1965).
- Bethoux, M., H. Lemaire et A. Rassat: *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 1985.
- Boer, F. P., M. D. Newton et W. N. Lipscomb: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2361 (1966).
- — — *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **52**, 890 (1964).
- — — *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2367 (1966).
- Cauquis, G., M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat et J. P. Ravet: *J. chem. Physics* **47**, 4642 (1967).
- Cochran, E. L., F. J. Adrian et V. A. Bowers: *J. chem. Physics* **40**, 213 (1964).
- Fessenden, R. W.: *J. phys. Chem.* **71**, 74 (1967).
- et R. H. Schuler: *J. chem. Physics* **39**, 2147 (1963).
- — — *J. chem. Physics* **43**, 2704 (1965).
- Friend, J. P., et B. P. Dailey: *J. chem. Physics* **29**, 577 (1958).
- Galloway, W. S., et E. F. Barker: *J. chem. Physics* **10**, 88 (1942).
- Gelus, M.: Thèse (Grenoble), 1967.
- Gilbert, B. G., R. O. C. Norman et D. C. Price: *Proc. chem. Soc.* **1964**, 234
- Goldstein, J. H.: *J. chem. Physics* **24**, 106 (1956).
- Gunthard, H. H., R. C. Lord et T. C. McCubbin, jr.: *J. chem. Physics* **25**, 768 (1956).
- Karplus, M., et G. K. Fraenkel: *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- Kasai, P. H., et E. B. Whipple: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1033 (1967).
- Lemaire, H., R. Ramasseul et A. Rassat: *Molecular Physics* **8**, 557 (1964).
- , et A. Rassat: *J. Chim. physique* **61**, 1580 (1964).
- Longuet-Higgins, H. C., et J. A. Pople: *Proc. phys. Soc. (London) A* **68**, 591 (1955).
- McConnell, H. M.: *J. chem. Physics* **29**, 244 (1958).
- , et D. B. Chesnut: *J. chem. Physics* **28**, 107 (1958).
- Marx, R.: Communication personnelle.
- Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).
- Parr, R. G.: *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, p. 111. New-York: Benjamin 1963.

27. Peterson, G. A., et A. D. McLachlan: *J. chem. Physics* **45**, 628 (1966).
28. Pilcher, G., et H. A. Skinner: *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 937 (1962).
29. Pople, J. A., et D. P. Santry: *Molecular Physics* **7**, 269 (1963).
30. — — et G. A. Segal: *J. chem. Physics* **43** S, 129 (1965).
31. —, et G. A. Segal: *J. chem. Physics* **43** S, 136 (1965).
32. Rogers, M. T., et J. D. Roberts: *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 843 (1946).
33. Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
34. Schrader, D. M., et M. Karplus: *J. chem. Physics* **40**, 1593 (1964).
35. Thomas, J. R.: *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1446 (1964).
36. Wolfsberg, M., et L. Helmholz: *J. chem. Physics* **20**, 837 (1952).

Dr. R. Subra  
Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Centre d'Etudes nucléaires, B.P. N° 269  
Grenoble (Isère), France