

# Structure du radical cyano-vinyle $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CN}$ Etude expérimentale et théorique

S. FENISTEIN et R. MARX

Laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences  
Orsay-92

C. MOREAU et J. SERRE

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5ème

Reçu le 27 mars 1969

## *The Structure of the Cyano-Vinyl Radical $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CN}$ Experimental and Theoretical Study*

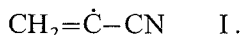
First, it is shown by ESR that the radical  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CN}$  at low temperature presents an unstable bent structure and at higher temperature a stable linear structure. A theoretical calculation on this radical and on the butatrienyl one is in good agreement with the experimental results.

Tout d'abord, on montre par RPE que le radical  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CN}$  possède à basse température une structure instable pliée et à température plus élevée une structure stable linéaire. Un calcul théorique sur ce radical ainsi que sur le radical butatriényle est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Aus ESR Messungen wird gefolgert, daß das Radikal  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CN}$  bei tiefer Temperatur in einer instabilen gebogenen Struktur und bei höherer Temperatur in einer stabilen linearen Struktur vorliegt. Theoretische Berechnungen stehen sowohl für dieses als auch für das Butatrienyl-Radikal in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

### Introduction

Au cours de l'étude du mécanisme de formation des radicaux libres dans la radiolyse en phase solide de monomères vinyliques [1], nous avons mis en évidence un nouveau spectre RPE que nous avons attribué au radical vinyle substitué



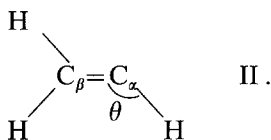
Le spectre est constitué par un triplet principal dissymétrique (Fig. 1c) indiquant une forte interaction de l'électron célibataire avec deux protons équivalents:

$$a_{\beta}^{\text{H}_1} = a_{\beta}^{\text{H}_2} = (48,2 \pm 0,1) \text{ gauss.}$$

La somme des couplages ( $a_{\beta}^{\text{H}_1} + a_{\beta}^{\text{H}_2}$ ) est très voisine de celle qu'on observe pour les radicaux vinyle (102,7 gauss) et méthyl-vinyle (90,81 gauss) [2].

Chaque bande du triplet est décomposée en trois par l'interaction du noyau d'azote du groupement nitrile:  $a_{\text{iso}}^{\text{N}} = 3,5$  gauss.

L'égalité des couplages des deux protons  $\beta$  dans le radical I est a priori assez surprenante car les radicaux vinyle ( $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$ ) et méthyl-vinyle ( $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$ ) formés dans des conditions expérimentales identiques [4] présentent des couplages inégaux, de même qu'en milieu liquide [2] et dans une matrice d'argon à 4,2° K [3]. Cette inégalité des couplages est généralement attribuée à la structure « pliée » des radicaux; le carbone  $\text{C}_\alpha$  qui porte l'électron célibataire conservant une hybridation trigonale avec un angle  $\theta = \widehat{\text{C}_\beta \text{C}_\alpha \text{H}}$  évalué à 140–150° [5, 6, 7]



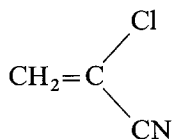
Par contre, dans des expériences plus récentes, où les radicaux vinyloxy étaient formés en phase gazeuse puis piégés dans une matrice de néon à 4,2° K, les deux protons  $\beta$  présentent des couplages isotropes égaux [8]. Ceci serait dû à la structure particulière de la matrice qui permettrait soit une réorientation rapide du radical autour de l'axe C–C ( $\nu \sim 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ) soit une hybridation linéaire du carbone  $\alpha$  ( $\theta = 180^\circ$ ).

Le même type d'interprétation pourrait être donné dans le cas du radical I et c'est pour tenter de lever l'alternative: structure pliée avec réorientation ou structure linéaire, que nous avons entrepris d'une part une série d'expériences à différentes températures, et d'autre part un calcul « a priori » des couplages hyperfins.

## 1. Partie expérimentale

### 1° Méthode

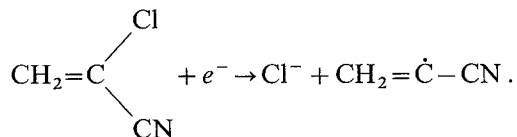
La méthode expérimentale pour obtenir les radicaux a déjà été décrite [1]. Rappelons simplement qu'elle consiste à adsorber du ( $\alpha$ -chloro)-acrylonitrile



sur un zéolithe convenablement choisi (13x Union Carbide) puis à l'irradier en l'absence d'air aux rayons  $\gamma$  d'une source à  $\text{Co}^{60}$ . L'adsorption sur zéolithe a pour but d'isoler les molécules les unes par rapport aux autres afin d'éviter dans la mesure du possible que les radicaux ou les molécules excitées, formées au cours de l'irradiation ne réagissent sur les molécules voisines (dimérisation et polymérisation). Bien entendu cet isolement n'est pas parfait et il reste toujours des agglomérats de molécules dont l'importance dépend du traitement thermique subi par l'échantillon.

Comme nous l'avons déjà dit, les radicaux vinyloxy sont vraisemblablement formés par un processus d'attachement dissociatif des électrons de faible énergie

produits en grand nombre dans le solide soumis aux rayons ionisants



Les cryostats et le spectromètre RPE utilisés ont également déjà été décrits [1].

### 2° Résultats

La Fig. 1 représente les spectres des radicaux formés et observés à différentes températures. Ce sont des spectres du type « polycristallin » où l'anisotropie des couplages et des facteurs spectroscopiques se traduit par une dissymétrie des spectres et un écart aux lois théoriques concernant les intensités relatives des raies.

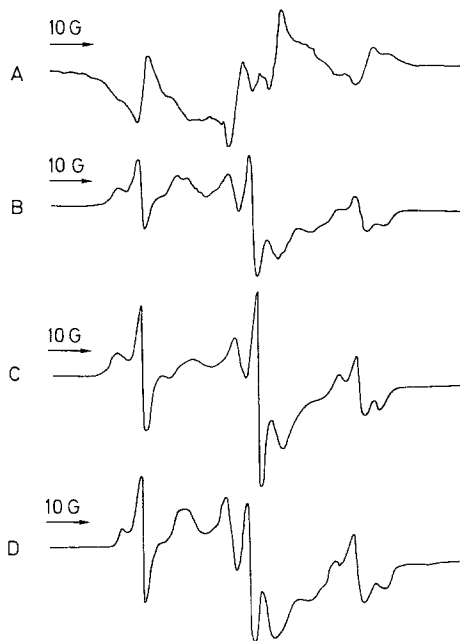


Fig. 1. *a* Echantillon irradié à 4,2° K et observé à 4,2° K. *b* Echantillon irradié à 4,2° K et observé à 77° K. *c* Echantillon irradié à 77° K et observé à 77° K. *d* Echantillon irradié à 77° K et observé à 4,2° K

Par ailleurs, superposé au spectre du radical vinyle substitué on constate la présence d'un spectre large mal résolu provenant de radicaux de structure plus complexe, formés probablement par des réactions secondaires dans les agrégats.

### 3° Interprétation des résultats

Le spectre 1 *A*, qui comporte 4 raies principales d'intensité sensiblement égale, correspond au couplage de l'électron célibataire avec deux protons non équivalents

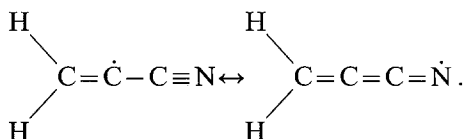
$$a_p^{\text{H}_1} = 60 \text{ gauss}; \quad a_p^{\text{H}_2} = 42 \text{ gauss}.$$

Le radical cyano-vinyle formé et observé à 4,2° K possède donc une structure pliée analogue à celle du vinyle. La somme des couplages ( $a_{\beta}^{H_1} + a_{\beta}^{H_2} = 102 G$ ) est ici encore très voisine des valeurs trouvées pour les autres radicaux vinyliques. On distingue sur les raies latérales une structure semblable à celle du spectre 1C (irradiation et observation à 77° K) provenant de l'interaction du noyau d'azote.

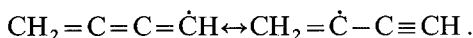
La comparaison des spectres 1A (irradiation et observation à 4,2° K) et 1B (irradiation à 4,2° K et observation à 77° K) montre qu'une élévation de température de 4,2° K à 77° K a pour effet de rendre égaux les couplages des deux protons  $\beta$ . Ceci peut être interprété soit par un réarrangement du radical vers une structure linéaire, soit par une augmentation de la fréquence de réorientation autour de l'axe  $C_{\alpha} - C_{\beta}$ .

Dans cette deuxième hypothèse, la barrière de potentiel qui s'oppose à la réorientation serait de l'ordre de 2,5 kcal/mole et la transformation de la structure présente dans le spectre A en celle présente dans le spectre B devrait être réversible. La comparaison des spectres B, C et D (irradiation à 77° K et observation à 4,2° K) montre qu'il n'en est rien. Par contre, l'hypothèse d'un réarrangement permettrait de rendre compte de ces observations, à condition de supposer que la structure énergétiquement stable du radical est linéaire mais qu'une très faible énergie d'activation est nécessaire pour y parvenir à partir de la structure pliée que possède le radical au moment de sa formation.

Le fait, que, contrairement au vinyle et au méthyl-vinyle, la structure énergétiquement stable soit linéaire est probablement due à la conjugaison des liaisons vinyle et nitrile que l'on peut traduire par les formes mésomères suivantes:



La situation est très semblable à celle du radical butatriényle  $\text{HC}_3\text{CH}_2\cdot$ , dont la structure est aussi linéaire dans l'état fondamental [9] et pour qui on peut écrire les formules mésomères:



Notons enfin que plusieurs calculs ont confirmé les résultats expérimentaux sur les radicaux vinyle, méthyl-vinyle et vinyl-vinyle ( $\text{CH}_2 = \dot{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ). L'un [10] par la méthode de Hückel généralisée [11] montre que la structure stable est bien pliée dans les deux premiers cas ( $\theta \sim 140^\circ$  à  $150^\circ$ ), et linéaire dans le troisième ( $\theta = 180^\circ$ ). Un autre calcul sur le radical vinyle [7], incluant tous les électrons et utilisant des orbitales gaussiennes et le programme IBMOL, donne la valeur  $\theta = 137^\circ$ . Il n'y a pas eu de calcul pour le phényl-vinyle ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}} = \text{CH}_2$ ) mais l'étude stéréochimique des composés obtenus par transfert d'hydrogène sur ce radical conduit à l'hypothèse d'un carbone hybridé en  $sp$  et donc d'une structure linéaire.

Il semble donc que, d'une manière générale, dans les radicaux vinyle substitués présentant un système  $\pi$  conjugué, le carbone  $\alpha$  et les deux carbones adjacents sont alignés.

Pour compléter ce travail il nous a paru intéressant d'examiner si l'hypothèse d'une structure linéaire est compatible du point de vue théorique avec les écarts hyperfins observés. Nous avons donc entrepris le calcul a priori des différents couplages afin de les comparer aux valeurs expérimentales.

## 2. Calcul théorique des couplages

### 1° Principe de la méthode

Rappelons que la structure hyperfine des spectres RPE provient de l'interaction de contact entre spins électroniques et nucléaires. L'écart hyperfin d'un noyau M est relié à la densité de spin électronique  $\rho(r_M)$  au niveau du noyau considéré par la relation de Fermi [12]:

$$a_M = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_M \beta_M \rho(r_M),$$

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

Pour évaluer la répartition des densités de spin, nous avons appliqué une méthode matricielle du type LCAO SCF MO, sans contrainte de spin. Les matrices densité  $R^\alpha$  et  $R^\beta$  formées sur les orbitales moléculaires occupées par les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement doivent commuter, lorsque la self-consistance est atteinte, avec les hamiltoniens  $H^\alpha$  pour  $R^\alpha$  et  $H^\beta$  pour  $R^\beta$ .

Nous avons utilisé comme hamiltonien effectif l'opérateur de Fock

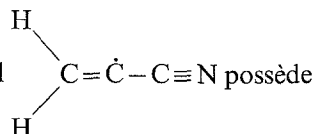
$$H^\alpha = I + \sum_{j \text{ spin } \alpha, \beta} J_j - \sum_{j \text{ spin } \alpha} K_j,$$

$$H^\beta = I + \sum_{j \text{ spin } \alpha, \beta} J_j - \sum_{j \text{ spin } \beta} K_j$$

où  $I$  est l'opérateur représentant l'énergie d'un électron dans le squelette moléculaire,  $J$  et  $K$  sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange correspondant à l'interaction des électrons considérés explicitement dans le développement du calcul.

### 2° Détermination des intégrales

Dans l'hypothèse d'une structure linéaire le radical



deux plans de symétrie. Si l'on considère comme plan principal le plan perpendiculaire au plan de la molécule suivant l'axe des carbones, on a affaire à un radical du type  $\pi$ , où l'électron non apparié est localisé dans une orbitale moléculaire construite à partir d'orbitales atomiques du type  $\pi$  antisymétriques par rapport au plan principal de la molécule. L'interaction électron-noyau  $H_\beta$  résulte de l'hyperconjugaison du groupement  $\text{CH}_2$ .

Pour le calcul des intégrales seuls les électrons  $\pi$  sont considérés explicitement et pour représenter l'effet de l'hyperconjugaison, nous incluons dans la base d'or-

bitales atomiques utilisées la combinaison linéaire des orbitales du carbone trigonal et des hydrogènes qui ont la même symétrie que les orbitales  $\pi$ , c'est-à-dire la combinaison linéaire antisymétrique des orbitales hybrides du carbone pointant vers les hydrogènes et la combinaison linéaire antisymétrique des orbitales  $h_1$  et  $h_2$  (orbitales  $1s$  des deux atomes d'hydrogène).

Le squelette moléculaire comprend cinq centres, l'atome d'azote, les trois atomes de carbone porteurs chacun des deux orbitales  $\pi$ , et le pseudo-atome I porteur de l'orbitale

$$h = \frac{h_1 - h_2}{\sqrt{2(1 - A)}}$$

où  $A$  représente l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $h_1$  et  $h_2$ .

Les neuf électrons  $\pi$  correspondent à deux directions d'électrons mobiles  $\pi_x$  et  $\pi_y$ , perpendiculaires entre elles et à l'axe des carbones. Les longueurs des liaisons et la disposition des axes sont indiquées sur la Fig. 2. En l'absence de données sur le cyano-vinyle nous avons adopté les distances  $C_b C_a$  du cyano-éthylène et  $C_d C_b$  du butatriène.

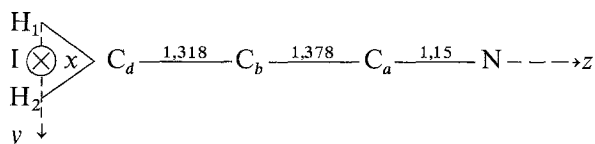


Fig. 2 (distances en Å)

Les orbitales  $2p\pi$  sont des fonctions de Slater d'exposant orbital 1,59 pour le carbone et 1,92 pour l'azote; l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène est une fonction hydrogénoïde d'exposant orbital 1,2. La base des fonctions monoélectroniques est constituée par les orbitales orthogonalisées de Löwdin [13] que l'on obtient par la transformation matricielle  $\lambda = \chi S^{-1/2}$  où  $S$  est la matrice de recouvrement des orbitales atomiques  $\chi$ . L'énergie des électrons  $\pi$  est la somme de l'énergie de chacun d'eux dans le champ dû au squelette moléculaire et de leur énergie de répulsion coulombienne.

Si on développe les intégrales de coeur

$$I_{pp} = \int \chi_p(v) H(v) \chi_p(v) dv,$$

on obtient en négligeant les termes d'échange mettant en jeu des orbitales atomiques appartenant à deux atomes distincts et toutes les intégrales de pénétration:

$$I_{pp} = W_{\pi}^p - J_{yx}^p + \frac{1}{2} K_{yx}^p - \sum_{q \neq p} (qq, pp)$$

où  $p$  est une orbitale  $2p\pi$  et

$$I_{hh} = W_H - \sum_{q \neq p} (qq, hh).$$

La quantité  $W_{\pi}^p$ , qui représente l'énergie d'arrachement de l'électron  $\pi$  dans l'atome  $p$ , pris dans l'état de valence considéré, est obtenue à l'aide des énergies

des états de valence [14]

$$W_{\pi}^N = -14,18 \text{ eV}$$

$$W_{\pi}^a = W_{\pi}^b = W_{\pi}^d = -11,19 \text{ eV}.$$

Pour la quantité  $W_H$  [15] on trouve

$$W_H = -9,61 \text{ eV},$$

les intégrales de liaison ont été calculées à l'aide de la formule

$$I_{pq} = \frac{I_{pp} + I_{qq}}{2} S_{pq} + \varepsilon_{pq}$$

où le terme  $\varepsilon_{pq}$  est proportionnel au recouvrement  $S_{pq}$ .

Pour les liaisons entre les atomes de carbone et d'azote, on a pris une constante de proportionnalité égale à  $-10,16 \text{ eV}$ , permettant de reproduire la valeur de  $\varepsilon_{12}$  qu'on obtient par ajustement sur la transition  $N \rightarrow V$  de l'éthylène.

Pour les liaisons entre le pseudo-atome I et les autres atomes, on a choisi, après plusieurs essais, une constante de proportionnalité égale à  $-9,2 \text{ eV}$  qui donne le meilleur accord entre les valeurs calculées et expérimentales des couplages. En effet, une variation de cette constante entraîne une de l'hyperconjugaison et, par suite, une de la densité de spin sur le pseudo-atome.

Les intégrales monocentriques relatives au carbone et à l'azote ont été déduites de tables d'état de valence; le calcul de l'intégrale ( $hh$ ,  $hh$ ) fait intervenir celui de l'intégrale ( $1s \ 1s$ ,  $1s \ 1s$ ) de l'hydrogène fait selon le procédé de Kolos [16] et la valeur obtenue de  $11,902 \text{ eV}$  correspond à un exposant orbital  $Z_H = 0,7$ . Les intégrales bicentriques ont été calculées à l'aide des formules de Roothaan [17] avec un exposant orbital réduit. Toutes les intégrales exprimées en orbitales de Löwdin ont été obtenues par une méthode déjà utilisée pour des composés acétyléniques [18].

### 3° Densités de spin

Nous utilisons la méthode des matrices-densités de MacWeeny non sous la forme originale, mais sous la forme présentée par Berthier [19], en adaptant au cas d'un système d'électrons  $\pi$ , provenant d'orbitales atomiques  $2p$  de symétrie différente et à couche incomplète, le schéma proposé pour un radical  $\pi$ .

Selon que la partie d'espace d'une spin-orbitale moléculaire décrit un électron du système  $\pi_x$  ou du système  $\pi_y$ , et que la fonction de spin associée est du type  $\alpha$  ou  $\beta$ , nous avons quatre types différents de spins-orbitales moléculaires et quatre matrices-densité (nous les désignons par  $Rx\alpha$ ,  $Rx\beta$ ,  $Ry\alpha$ ,  $Ry\beta$ ). Les matrices densité  $R$  sont modifiées simultanément et progressivement par des variations de la forme

$$\delta(Rx\alpha) = \lambda(Ix\alpha)$$

avec

$$(Ix\alpha) = (1 - Rx\alpha)(hx\alpha)(Rx\alpha) + [(1 - Rx\alpha)(hx\alpha)(Rx\alpha)]^\dagger$$

où les facteurs  $\lambda$  sont choisis de façon à ce que chaque matrice-densité (par exemple  $Rx\alpha$ ) commute avec l'hamiltonien qui la définit (par exemple  $hx\alpha$ ).

L'idempotence des quatre matrices-densité est ensuite rétablie par le procédé de MacWeeny. Les calculs ont été faits sur une IBM 1130 et la convergence a été atteinte au bout d'une trentaine d'itérations avec une valeur constante de  $\lambda$  égale à  $-0,06$ .

Le Tableau 1 contient les éléments diagonaux des matrices self-consistantes  $Rx\alpha$ ,  $Rx\beta$ ,  $Ry\alpha$ ,  $Ry\beta$ , qui donnent la population globale en électrons  $\pi$  de chaque atome, qu'on peut assimiler à une définition possible de la charge au moyen de la relation

$$q_p = (Rx\alpha)_{pp} + (Rx\beta)_{pp} + (Ry\alpha)_{pp} + (Ry\beta)_{pp}.$$

Tableau 1

$p$	$(Rx\alpha)_{pp}$	$(Rx\beta)_{pp}$	$(Ry\alpha)_{pp}$	$(Ry\beta)_{pp}$	$q_p$
Azote	0,620	0,567	0,770	0,392	2,351
Carbone $a$	0,401	0,441	0,392	0,520	1,755
Carbone $b$	0,559	0,508	0,816	0,155	2,040
Carbone $d$	0,418	0,482	0,501	0,512	1,915
Pseudoatome I			0,518	0,419	0,938

La matrice densité de spin est de la forme

$$\rho_{pq} = (Rx\alpha)_{pq} + (Ry\alpha)_{pq} - (Rx\beta)_{pq} - (Ry\beta)_{pq}.$$

Le choix du système d'orbitales moléculaires différentes selon le spin fournit une fonction d'onde totale, si on se limite à un seul déterminant de Slater, qui n'est pas fonction propre de l'opérateur de spin  $S^2$ . Pour éliminer les composantes de multiplicité supérieure, on utilise la technique des opérateurs de projection [20]. Le Tableau 2 indique les valeurs des densités de spin sur chaque atome, calculées dans la représentation par orbitales différentes selon le spin (col. 1) et avec la fonction d'onde projetée à l'aide de la formule de Snyder et Amos [21] (col. 2)

Tableau 2

$\rho_p$	1	2
Azote	+0,431	+0,421
Carbone $a$	-0,167	-0,089
Carbone $b$	+0,712	+0,797
Carbone $d$	-0,075	-0,040
Pseudoatome I	+0,099	+0,107

#### 4° Interprétation des écarts hyperfins

Les densités de spin calculées par la chimie quantique peuvent être comparées avec les valeurs déduites des constantes de couplage hyperfin mais la comparaison soulève une difficulté de principe: elle implique une relation bien définie entre ces constantes et les densités de spin.



Il résulte de la délocalisation de l'électron non apparié sur le proton un écart hyperfin  $a_H$  relié à la densité de spin  $\rho(H)$  sur cet atome par la relation

$$a_H = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_H \beta_H \rho(H) = 878 \rho(H) \text{ en Gauss.}$$

Si nous supposons que la densité de spin  $\rho(I)$  du pseudoatome est celle du groupement  $H_1 H_2$  avec  $\rho(H) = \frac{\rho(I)}{2}$ , nous en déduisons, puisque  $\rho(I) = 0,107$ , que  $a_H = 47$  Gauss. Un simple mécanisme d'interaction directe suffit donc à expliquer le résultat expérimental  $a_H = 48,2$  Gauss. Si l'on suppose que l'écart hyperfin du noyau d'azote lui-même  $a_N$  est directement proportionnel à la densité de spin  $\rho_N$  [22]:

$$a_N = Q_N \rho_N,$$

on trouve, avec  $\rho_N = 0,421$  et  $a_N = 3,5$  Gauss,  $Q_N = 8,3$  Gauss. Ce résultat est comparable à celui de l'anion 4 nitro-cyano-benzène donné par Hinchliffe [23] où un calcul de la densité de spin sur l'azote par une méthode similaire à la nôtre conduit à une valeur  $\rho_N = 0,0717$  et à une constante  $Q_N$  égale à 10,6 Gauss.

Il semble donc que la structure hyperfine due au noyau d'azote provienne d'un mécanisme d'interaction directe  $a_N = Q_N \rho_N$  avec une valeur  $Q_N$  de l'ordre de 10 Gauss.

Pour tester notre méthode de calcul, nous avons essayé d'interpréter les écarts hyperfins du radical butatriényle. Ce radical, de formule  $C_4H_3$ , est obtenu [9] par addition d'un atome d'hydrogène en position terminale sur du diacétylène,  $HC \equiv C - C \equiv CH$ .

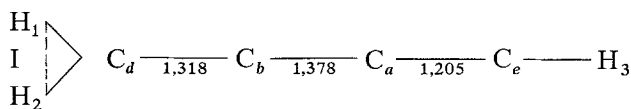


Fig. 3 (distances en Å)

La géométrie adoptée dans cette étude est celle indiquée sur la Fig. 3 où les distances ont été choisies en fonction de l'hybridation des carbones.

Les résultats du calcul I ont été obtenus à partir de la fonction avant projection de spin et ceux du calcul II après utilisation des opérateurs de projection.

Tableau 3

	Atomes	$R_{x\alpha}$	$R_{x\beta}$	$R_{y\alpha}$	$R_{y\beta}$	$\rho$
Calcul I	carbone <i>e</i>	0,534	0,500	0,685	0,368	0,350
	pseudoatome I			0,529	0,424	0,104
Calcul II	carbone <i>e</i>	0,527	0,508	0,692	0,361	0,350
	pseudoatome I			0,534	0,419	0,115

Si on prend les résultats du calcul II ( $q_1 = 0,115$ ), l'écart hyperfin des deux hydrogènes en  $\beta$  prend la valeur

$$a_{H_1} = a_{H_2} = 878 \times \frac{0,115}{2} = 50,48 \text{ G}$$

et cette valeur est voisine de celle obtenue expérimentalement [9]:

$$a_{H_1} = a_{H_2} = 43,4 \text{ G}.$$

L'écart hyperfin  $a_{H_3}$  sur le proton acétylénique  $H_3$  peut être calculé à partir de la densité de spin  $\rho(C_e)$  portée par le carbone  $C_e$ , si l'on postule une relation du type McConnell [24]:

$a_{H_3} = Q\rho(C_e)$  où  $Q$  est le paramètre d'interaction  $\sigma - \pi$ . En principe, ce paramètre varie avec l'hybridation de l'orbitale du carbone formant la liaison C-H et l'on prend pour un carbone  $sp$  [25]:

$$Q = -95 \cdot 10^6 \text{ cps} = -34 \text{ G}.$$

On trouve ainsi, dans le calcul II<sub>b</sub>:

$$a_{H_3} = -11,9 \text{ G, valeur en bon accord avec la valeur expérimentale}$$

$$|a_{H_3}| = 13,7 \text{ G} \quad [9].$$

### Conclusion

L'étude par spectroscopie RPE du radical cyano-vinyle:  $CH_2=\dot{C}-CN$ , nous a permis de tirer un certain nombre de conclusions relatives à sa structure.

Le radical possède au moment de sa formation une géométrie voisine de celle du radical vinyle. Le carbone portant l'électron célibataire se trouve alors dans un état d'hybridation trigonale.

Cependant, cette structure est instable et n'a pu être observée qu'à basse température (4,2° K). Pour atteindre la structure stable qui est *linéaire* il suffit d'une élévation de température de 4,2° K à 77° K. L'origine de la barrière de potentiel correspondante est pour le moment inconnue.

Le bon accord entre les couplages calculés dans l'hypothèse d'une structure linéaire et les couplages observés à l'état stable confirme cette conclusion, de même que l'étude du radical butatriényle.

Le fait qu'une structure linéaire ait été trouvée pour les radicaux cyano-vinyle, butatriényle, vinyl-vinyle et phényl-vinyle, alors que le vinyle et le méthylvinyle ont des carbones trigonaux, permet de penser que la structure linéaire est liée à la possibilité de conjugaison des deux systèmes  $\pi$  dans le radical.

### Références

1. Marx, R., et S. Fenistein: J. Chim. physique **64**, 1424 (1968).
2. Fessenden, R. Q., and R. M. Schuler: J. chem. Physics **39**, 2147 (1963).
3. Cochran, E. L., F. J. Adrian, and V. A. Bowers: J. chem. Physics **40**, 213 (1964).
4. Marx, R., et S. Fenistein: Résultats non publiés.

5. Fessenden, R. Q.: *J. physic. Chem.* **71**, 74 (1967).
6. Drago, R. S., and H. Petersen Jr.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5774 (1967).
7. Millié, P., et G. Berthier: *Int. J. quant. Chem.* **2 S**, 67 (1968).
8. Kasai, P. H., and E. B. Whipple: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1033 (1967).
9. —, L. Scattebol, and E. B. Whipple: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4509 (1968).
10. Kopchik, R. M., and J. A. Kampmeier: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6733 (1968).
11. Hoffmann, R.: *J. chem. Physics* **45**, 628 (1966).
12. Fermi, E.: *Z. Physik* **60**, 320 (1930).
13. Löwdin, P. O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
14. Pilcher, C., and H. A. Skinner: *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 937 (1962).
15. Lévy, B., et G. Berthier: *J. Chim. physique* **10**, 1375 (1966).
16. Kolos, W.: *Acta physica polon.* **16**, 299 (1957).
17. Roothaan, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1445 (1951).
18. Moreau, C., et J. Serre: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 40 (1964).
19. Berthier, G.: *Tetrahedron* **19**, 1445 (1963).
20. Amos, A. T., and G. G. Hall: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **263**, 483 (1961).
21. —, and L. C. Snyder: *J. chem. Physics* **41**, 6 et 1773 (1964).
22. Lemaire, H., et A. Rassat: *J. Chim. physique* **61**, 1580 (1964).
23. Hinchliffe, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 451 (1966).
24. McConnell, M., and D. B. Chesnut: *J. chem. Physics* **28**, 107 (1958).
25. Karplus, M.: *J. chem. Physics* **33**, 1842 (1960).

Prof. J. Serre  
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure  
24 rue Lhomond  
Paris V<sup>e</sup>, France