

Spectres RPE et structure électronique de quelques radicaux bicycliques

R. Marx & L. Bonazzola

To cite this article: R. Marx & L. Bonazzola (1970) Spectres RPE et structure électronique de quelques radicaux bicycliques, *Molecular Physics*, 19:6, 899-909, DOI: [10.1080/00268977000101911](https://doi.org/10.1080/00268977000101911)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268977000101911>



Published online: 23 Aug 2006.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 2



View related articles [↗](#)



Citing articles: 11 View citing articles [↗](#)

Spectres RPE et structure électronique de quelques radicaux bicycliques

par R. MARX et L. BONAZZOLA

Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements de la Faculté des Sciences
d'Orsay

(Associé au C.N.R.S.)

(Received 23 April 1970)

The E.S.R. spectra of two new bicyclic hydrocarbon radicals have been studied. The main features are:

(i) long-range a_γ couplings still greater than in bicyclo[2,2,2]octane (6.3 and 15.1 gauss);

(ii) inequivalence of the two β methyl proton coupling constants $a_\beta^{\text{CH}_2}$;

(iii) a_α^{H} coupling constants close to the usual hydrocarbon radicals.

These results may be accounted for by a π -type radical (unpaired electron in a pure p_z orbital of the unsaturated carbon atom) slightly twisted around the C_1C_4 axis of the molecule. The rather low spin density on the trigonal carbon atom and the high value of the long-range coupling constants may be due to a partly unsaturated structure of these molecules, allowing some delocalization of the unpaired electron.

Les spectres RPE de deux nouveaux radicaux hydrocarbonés bicycliques: [2,2,2]bicyclo-octène-2-yle-6 et [2,2,1]bicycloheptyle-2, ont été étudiés.

Les résultats principaux sont:

des couplages γ encore plus élevés que dans le [2,2,2]bicyclo-octyle-2;

des couplages distincts avec les deux protons du CH_2 en position β ;

un couplage a_α^{H} très voisin de ceux qu'on observe dans les radicaux hydrocarbonés classiques.

Ces résultats ont été interprétés dans l'hypothèse d'un carbone radicalaire plan (électron célibataire dans une orbitale p pure du carbone) et d'une faible torsion de la molécule autour de son axe C_1C_4 .

Les faibles valeurs des densités de spin calculées et les valeurs élevées des couplages à longue distance indiquent une délocalisation de l'électron célibataire qui pourrait être due à une structure partiellement insaturée de ces molécules.

1. INTRODUCTION

Ce travail se place dans le cadre d'une étude systématique par résonance électronique de spin de certains solides moléculaires, les cristaux plastiques. Ces composés sont caractérisés par une grande liberté d'orientation dans un domaine de température déterminé [1]. Ils conduisent par irradiation γ à des radicaux en phase solide dont les spectres RPE sont bien résolus car les interactions anisotropes responsables de l'élargissement des raies sont annulées en moyenne par la réorientation rapide. Il nous a ainsi été possible d'étudier le spectre RPE du radical bicyclo[2,2,2]octyle provenant de l'irradiation du bicyclo[2,2,2]octane [2] et en particulier de mettre en évidence des couplages à longue distance particulièrement importants (5,7 gauss).

Le travail ci-dessous porte sur l'étude des bicyclo[2,2,2]-octène-2 et bicyclo[2,2,1]heptane.

2. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

On irradie aux γ du ^{60}Co (doses de 1 à 2 Mrads) des ampoules scellées sous vide contenant le dérivé bicyclique étudié. Celui-ci est préalablement purifié par sublimation. Les spectres sont pris sur un spectromètre Bruker à des températures variables croissant à partir de 77°K.

3. ETUDE DU SPECTRE RPE. NATURE DES RADICAUX FORMES

3.1. *Le bicyclo[2,2,2]octène-2*

Le spectre expérimental (voir figure 1) correspond à la superposition de deux radicaux.

(1) Le radical bicyclo[2,2,2]octyle secondaire, déjà observé dans le bicyclo[2,2,2]octane [2], provient ici de l'addition d'un atome d'hydrogène sur la double liaison du bicyclo-octène. Notons que ce type de réaction est observé à notre connaissance chaque fois que des composés comportant des liaisons π carbone-carbone sont soumis aux rayonnements ionisants [3]. Le spectre comporte

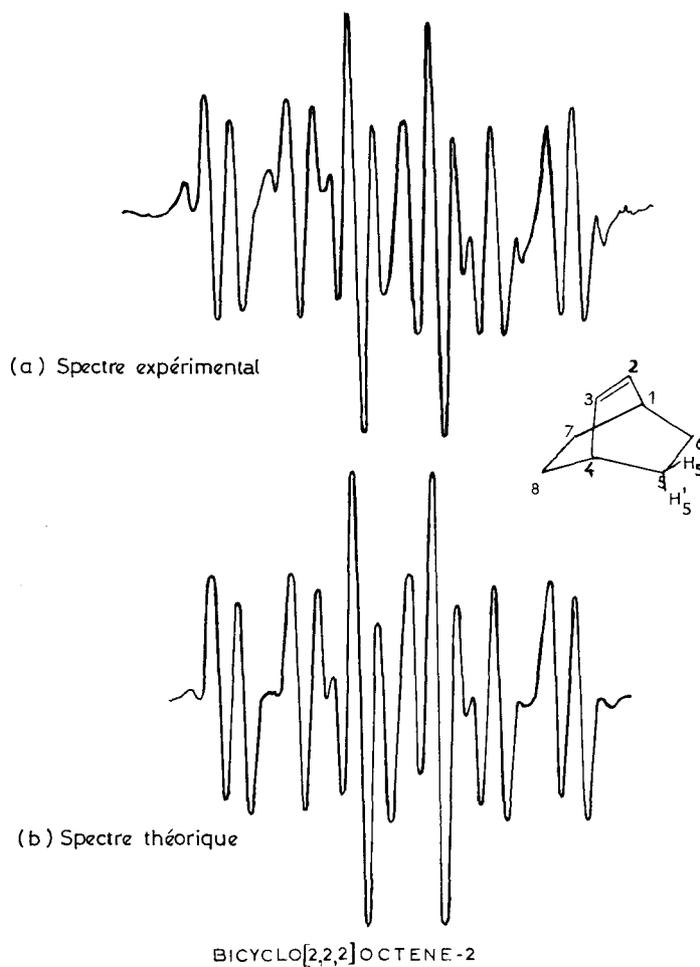


Figure 1.

18 raies correspondant, comme nous l'avons montré, aux couplages suivants [2]: $a_\alpha = 21,5$ gauss; $a_{\beta 1}^{\text{CH}_2} = a_{\beta 2}^{\text{CH}_2} = 37$ gauss; $a_{\gamma 1} = a_{\gamma 2} = 5,7$ gauss.

(2) Un radical bicyclo-octényle. Le spectre obtenu indique un couplage de l'électron célibataire avec 4 protons non équivalents. Les constantes de couplage sont respectivement de 36,6, 30,9, 20,8 et 6,3 gauss et la largeur de raie, variable avec la température, est de 3,4 gauss à -87°C . Ces valeurs ont été déterminées de la façon suivante: on reconstruit à l'ordinateur un spectre de raies gaussiennes correspondant à la somme des spectres de radicaux bicyclo-octyle et octényle en proportion variable. On applique ensuite la méthode des moindres carrés pour déterminer les paramètres de ce spectre théorique (proportions relatives des deux radicaux et couplages) en le comparant au spectre expérimental.

Les couplages obtenus excluent la possibilité d'un radical tertiaire provenant de l'arrachement d'hydrogène en position 1 (ou 4) qui donnerait un spectre avec un plus grand nombre de raies. Le radical formé est donc soit du type vinyle (en 2 ou 3) soit du type alcoyle en 5, 6, 7 ou 8. La première hypothèse est peu vraisemblable compte tenu de ce que l'on connaît de la structure des radicaux vinyliques et de l'impossibilité de les observer après irradiation en phase solide de composés éthyléniques ou vinyliques [3].

Examinons l'hypothèse d'un radical alcoyle, par exemple en position 6. Si l'on suppose, comme dans le bicyclo-octyle, que le carbone radicalaire a une hybridation sp^2 et que le radical a une structure rigide, on peut attribuer le couplage de 20,8 gauss à un hydrogène en α de l'électron célibataire et ceux de 36,6 et 30,9 gauss à deux hydrogènes β non équivalents. Le couplage de 6,3 gauss peut provenir soit de l'hydrogène βH_1 , soit de l'un des hydrogènes en position γ (7,2 ou 4). On remarque que, contrairement au cas du radical bicyclo-octyle, les deux hydrogènes β ne sont pas équivalents. Un résultat semblable a déjà été signalé pour le norbornéol par Gloux, Guglielmi et Lemaire [4] qui suggèrent que ceci pourrait être dû à une non planéité du carbone radicalaire. Cependant une faible torsion de la molécule autour de l'axe C_1C_4 suffirait pour expliquer ce résultat. En effet, une telle torsion entraîne que les carbones $C_1C_4C_5C_6$ ne sont plus coplanaires; il en résulte que le plan bissecteur du dièdre défini par $C_5C_6H_5$ et $C_5C_6H_5'$ n'est plus le plan du carbone trigonal et par conséquent l'axe de l'orbitale π ne fait plus des angles égaux à $\pi/6$ avec les plans $C_6C_5H_5$ et $C_6C_5H_5'$.

La figure 2 représente la projection du radical dans un plan perpendiculaire à l'axe C_1C_4 en l'absence et en présence de torsion. On voit sur cette figure que si β est l'angle de torsion et que l'on appelle θ et θ' les angles que fait l'axe de l'orbitale π avec les plans $C_6C_5H_5$ et $C_6C_5H_5'$, on a:

$$\theta = \frac{\pi}{6} + \beta \quad \text{et} \quad \theta' = \theta + \frac{\pi}{3}.$$

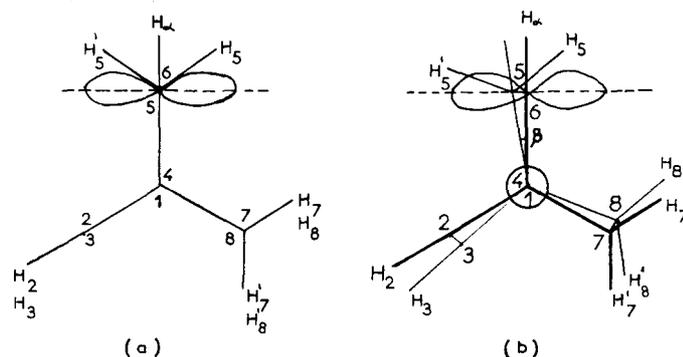
La valeur de θ correspondant aux couplages expérimentaux peut être calculée à l'aide d'une relation de la forme $a_\beta = Q\rho_c \cos^2 \theta$ [5] où ρ_c est la densité de spin sur le carbone radicalaire et Q une constante, ce qui donne ici:

$$36,6 = Q\rho_c \cos^2 \theta,$$

$$30,9 = Q\rho_c \cos^2 \left(\theta + \frac{\pi}{3} \right).$$

On trouve ainsi: $\theta = 26^\circ$ soit une torsion d'environ 4° qui paraît tout à fait

raisonnable. On peut également calculer $Q\rho_c = 45,3$ gauss et enfin, si on adopte la valeur de $Q = 58,6$ gauss trouvée dans pratiquement tous les radicaux hydrocarbonés [6], on obtient $\rho = 0,77$.



PROJECTION DU RADICAL BICYCLO OCTENYLE
SUR UN PLAN PERPENDICULAIRE A C_1C_4

(a) EN L'ABSENCE DE TORSION
(b) EN PRESENCE DE TORSION

Figure 2.

En ce qui concerne le couplage de 6,3 gauss, il semble qu'il soit difficile de l'attribuer au proton β H_1 . En effet, dans cette hypothèse, on aurait d'après la relation [5] $6,3 = 45,4 \cos^2 \theta$ soit $\theta = 68^\circ$; la liaison C_1H_1 ferait donc un angle de 22° avec le plan du carbone trigonal, ce qui implique une très forte distorsion de la molécule. Or, d'une part, nous avons vu pour le radical bicyclo-octyle que C_1H_1 se trouve dans le plan du carbone trigonal; d'autre part, aussi bien les études de rayons x [7] que les études RMN [8] de composés dérivés du bicyclo[2,2,2]octène indiquent l'absence de tension donc de déformations importantes dans la molécule.

Il semble donc bien que le couplage de 6,3 gauss observé soit dû à un hydrogène γ . Cette valeur est supérieure au couplage γ trouvé dans le cas du bicyclo-octane [2].

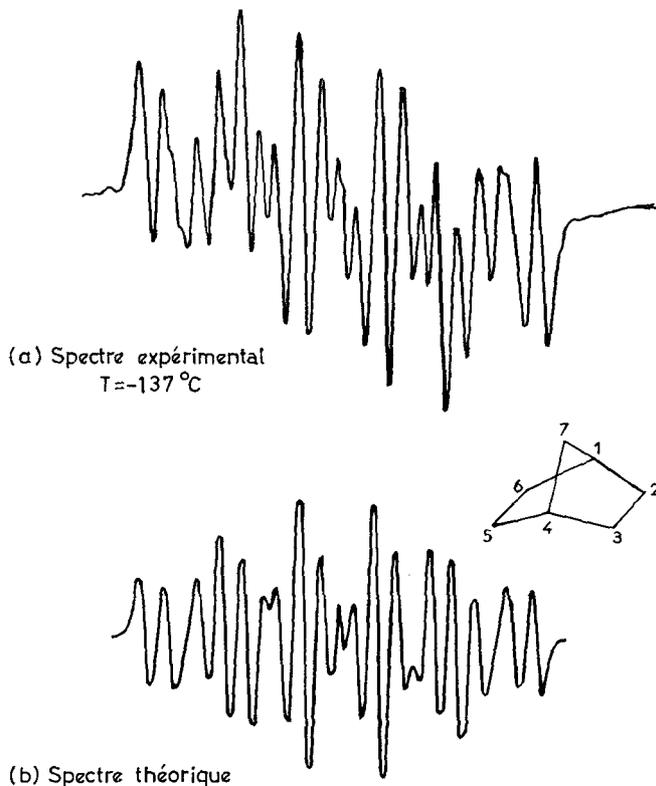
En l'absence de résultats relatifs à des bicyclo-octènes partiellement substitués, il est impossible de savoir lequel des H_γ est responsable du couplage observé. Cependant, par analogie avec le résultat obtenu pour le bicyclo-octane, on serait tenté d'attribuer ce couplage à l'un des protons en position 7 et plus particulièrement à H_7 exo.

3.2. Le bicyclo[2,2,1]heptane

Il se forme par irradiation γ un mélange de deux radicaux dont la proportion varie avec la température. Aux basses températures, le spectre obtenu est représenté sur la figure 3. Il correspond essentiellement au radical bicyclo[2,2,1]heptyle. Aux températures élevées, le spectre comporte 6 raies dans le rapport 1 1 4 4 1 1 (figure 4).

(1) Radical [2,2,1]bicyclo-heptyle. Le spectre observé correspond au couplage de l'électron célibataire avec 5 protons non équivalents. Les valeurs des constantes de couplage déterminées de la même manière que pour le bicyclo-octène sont de 35,1, 25,8, 20,8, 15,1 et 6 gauss. Le spectre théorique de raies gaussiennes est

représenté sur la figure 3 (b). En faisant l'hypothèse d'une hybridation sp^2 du carbone radicalaire (en position 2, 3, 5 ou 6) et d'une structure rigide du squelette hydrocarboné, on peut attribuer le couplage de 20,8 gauss à l'hydrogène en α de l'électron célibataire, les couplages de 35,1 et 25,8 gauss aux deux hydrogènes β . Comme cela a déjà été signalé pour un cycle bicyclo-heptanique [3], on retrouve la non équivalence des deux hydrogènes β que les auteurs attribuent à une non



BICYCLO[2,2,1] HEPTANE

Figure 3.



BICYCLO[2,2,1] HEPTANE Spectre expérimental
T = -82 °C

Figure 4.

planéité du carbone radicalaire. Cependant, on pourrait, comme dans le cas du bicyclo-octényle, rendre compte des couplages expérimentaux en faisant l'hypothèse d'une torsion de la molécule autour de l'axe C_1C_4 . L'angle de torsion β peut être calculé comme précédemment à partir des relations suivantes:

$$35,1 = Q\rho_c \cos^2 \theta,$$

$$25,8 = Q\rho_c \cos^2 \left(\theta + \frac{\pi}{3} \right)$$

d'où $\theta = 22^\circ$ et, comme $\theta = \pi/6 - \beta$

$$\beta = 8^\circ.$$

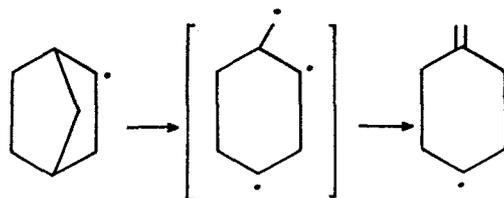
Ce calcul donne également:

$$Q\rho_c = 41 \text{ gauss} \quad \text{et} \quad \rho = 0,70.$$

En ce qui concerne les deux couplages plus faibles de 15,1 et 6 gauss, on peut par analogie avec le norbornéol [4] les attribuer, l'un au proton $H_{1\beta}$ en tête de pont, l'autre à un proton $H_{6\gamma}$. En effet, compte tenu de la géométrie du squelette carboné [7], H_1 ne peut pas se trouver sur la droite C_1C_4 et on peut s'attendre à une assez forte distorsion de la molécule. On peut évaluer l'angle ϕ de C_1H_1 avec le plan du carbone trigonal en construisant un modèle moléculaire simplifié dans lequel les longueurs de liaison C-C restent normales et tous les angles de liaison égaux à 109° sauf $C_1C_2C_3 = 120^\circ$ et $C_1C_7C_4 = 96^\circ$. Cette dernière valeur correspond à l'angle calculé pour le norbornéol [9] et mesuré pour un dérivé substitué de ce composé [10]. On trouve dans ces conditions un angle ϕ d'environ 20° , ce qui correspond à un couplage $a_\beta(H_1) = Q\rho_c \cos^2 ((\pi/2) - 20) \sim 4,9$ gauss. Il est donc probable que c'est le plus petit des deux couplages, soit 6 gauss, qui est dû au proton en tête de pont. Le couplage de 15,1 gauss nécessiterait un angle $\theta = 53^\circ$ soit une distorsion $\phi = 90 - 53 = 37^\circ$ qui paraît difficile à atteindre même si on tient compte de la torsion supplémentaire de 8° invoquée pour expliquer la non-équivalence des deux protons β .

Nous aurions donc un couplage en position γ de 15,1 gauss ce qui est bien supérieur à tous les couplages γ signalés jusqu'ici.

(2) Le radical cyclohexyle substitué. Le spectre obtenu rappelle celui du radical cyclohexyle [11] dans le domaine de température où la fréquence d'interconversion élargit les raies non stationnaires au point de les faire disparaître. Les constantes de couplage mesurées de 22 gauss et 50 gauss correspondent à a_α et $(a_\beta + a_{\beta'})$ respectivement. Ce radical substitué pourrait provenir d'une isomérisation thermique du radical bicyclo-heptyle consécutive à la rupture du pont C_1C_4 :



On constate, en effet, que la proportion de cyclohexyle est multipliée par 15 environ lorsqu'on passe de 137°K à 183°K . La fragilité du radical bicycloheptyle peut s'expliquer par la forte distorsion du squelette carboné. Notons que cette fragilité s'accroît encore pour le bicyclo-heptène où les rayonnements ionisants produisent dès 77°K des radicaux de type allyle résultant d'une rupture du cycle et non des radicaux bicyclo-heptenyle [12].

4. DISCUSSION

L'étude de deux nouveaux radicaux bicycliques nous a permis de mettre en évidence, d'une part des couplages à longue distance (a_γ) encore plus grands que dans le bicyclo-octyle [2], d'autre part une distorsion des radicaux se traduisant par la disparition de certains éléments de symétrie (couplages inégaux des deux protons du CH_2 en position β).

Nous avons interprété nos résultats dans l'hypothèse d'une structure plane du carbone radicalaire (hybridation sp^2) alors que Lemaire *et al.* [4] ont interprété des résultats très voisins dans l'hypothèse d'un carbone radicalaire non plan.

La meilleure méthode pour confirmer l'une des deux hypothèses serait l'étude du couplage du ^{13}C . Malheureusement la concentration isotopique naturelle s'est avérée insuffisante pour permettre cette étude et, faute de pouvoir disposer de produits enrichis, il nous a paru intéressant d'examiner l'ensemble des couplages observés dans les radicaux bicycliques et de voir dans quelle mesure on peut en tirer des conclusions concernant leur structure (tableau 1).

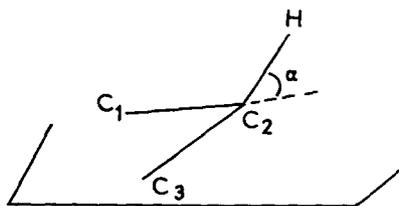
Couplages a_α^{H}

Sauf pour le bicyclobutyle [13], toutes les valeurs mesurées de a_α sont voisines de 21 gauss, valeur que l'on trouve également dans la plupart des radicaux alcoyles [14].

La question se pose alors de savoir comment la valeur de a_α est liée à la structure du carbone radicalaire et en particulier si l'égalité des couplages implique l'identité des structures.

Il existe de nombreux calculs théoriques tendant à relier, par l'intermédiaire des densités de spin calculées, les couplages observés à la structure électronique des radicaux. C'est, à notre connaissance, la méthode proposée par Pople *et al.* [15] qui a donné jusqu'ici les meilleurs résultats, en ce sens qu'elle a permis de prévoir correctement le signe et avec une assez bonne approximation la valeur absolue du couplage pour un grand nombre de radicaux.

Ce calcul met en évidence la forte influence de la structure du carbone radicalaire sur la valeur de a_α . Plus précisément, si l'on caractérise par l'angle α le défaut de planéité du radical (figure) le calcul montre que a_α^{H} , qui est négatif pour un radical plan, voit sa valeur absolue décroître à mesure que α croît, s'annule et peut devenir positif à partir d'une certaine valeur de α qui dépend de l'angle $\widehat{\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3}$.



La structure du carbone radicalaire a évidemment une influence encore plus grande sur le couplage du carbone lui-même (^{13}C) qui croît de façon monotone lorsque l'on s'écarte de la structure plane. Le tableau 2, concernant deux séries de radicaux pour lesquels la valeur absolue de a_α et du couplage de l'atome central ont pu être mesurés [16, 17], montre que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie à condition de supposer pour les a_α les signes indiqués entre parenthèses. On remarquera que si le sens de variation des couplages est correct,

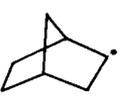
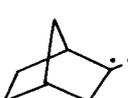
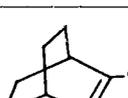
Radical	a_α	$a_\beta^{\text{CH}_2}$	a_β^{CH}	a_γ	ρ	β	Références
 I	21,5	37 37	0	5,7	0,84	0	[2]
 II	20,8	36,6 31	0	6,3	0,78	4°	présent travail
 III	20,8	35,1 25,8	6	15,1	0,70	8°	présent travail
 IV	—	30,5 15,5	7,3	7,3	0,5	16°	[4]
 V	12,6	—	4,4	7,85	?	($\alpha=15^\circ$)	[13]
 VI	—	—	0	2,09	—	—	[17]
 VII	—	—	2,49	6,47	—	—	[17]

Tableau 1.

les valeurs absolues ne le sont pas toujours. Néanmoins, la méthode a été utilisée dans le cas du bicyclobutane [13] pour calculer la courbe a_x^{H} en fonction de α et évaluer à 15° l'angle α correspondant au couplage de 12,6 gauss mesuré. Cet écart notable à la structure plane du radical peut s'expliquer, comme pour le cyclopropyle [14], par la géométrie très inhabituelle de la molécule [18].

En ce qui concerne nos radicaux bicycliques, un calcul de ce genre, qui serait extrêmement long, n'a pas encore été fait, de plus, le signe de a_x^{H} n'est pas connu. Cependant, compte tenu de ce qui précède, la valeur absolue des couplages et le fait que le bicyclo-octyle (I) soit plan permettent de conclure que:

ou bien a_x est de même signe que $a_x(\text{I})$ (c'est-à-dire probablement négatif) auquel cas le carbone radicalaire correspondant est pratiquement plan†,

† Les faibles écarts entre les a_x mesurés peuvent s'expliquer soit par les différences entre les densités de spin sur les carbones radicalaires, soit par un faible écart à la planéité que l'on peut évaluer à 5° maximum.

	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$	$\text{H Si}(\dot{\text{C}}\text{H}_3)_2$	$\text{H}_2\text{Si}\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\text{H}_3\text{Si}\dot{\text{C}}\text{H}_3$
a_c (mes) [16]	38,5	54,8	148,8	a_{Si} [17]	181	183	266
a_c (calc) [15]	45	92,7	145				
α	0	faiblement plié	12,7°				
a_{α}^{H} (exp) [16]	(-)23	(-)21,1	(+)22,2	[17]	(-)16,92	(-)11,82	(+)7,96
a_{α}^{H} (th) [15]	-22,4	-7,8	+21,9				

Tableau 2. Les couplages sont exprimés en gauss.

ou bien a_α est de signe contraire à $a_\alpha(\text{I})$ auquel cas le carbone radicalaire correspondant a une structure pratiquement tétraédrique ($\alpha \sim 20^\circ$). Or, il nous semble que, contrairement au bicyclobutyle, ni la géométrie de ces molécules, ni les valeurs des couplages a_β ne justifient un tel écart à la planéité.

Couplages a_β

Rappelons que l'égalité des deux couplages $a_\beta^{\text{CH}_2}$ et l'absence de couplage β en tête de pont nous ont permis de montrer que le radical bicyclo-octyle admet un plan de symétrie passant par l'axe C_1C_4 et que par conséquent le carbone radicalaire est lui-même plan [2]. Par contre, l'inégalité des couplages $a_\beta^{\text{CH}_2}$ dans tous les autres cas peut s'interpréter, comme nous l'avons vu, de deux manières différentes: soit par une faible torsion du radical, soit par un écart à la planéité caractérisé par un angle α du même ordre de grandeur.

S'il est vrai que la valeur de 4° déterminée pour le radical II est compatible dans les deux hypothèses avec les conclusions du paragraphe précédent, un écart à la planéité de 8° (radical III) paraît soit trop grand (si a_α est négatif), soit trop petit (si a_α est positif).

En ce qui concerne le norbornyle (IV), l'angle de torsion de 16° , calculé à partir des données de Lemaire *et al.* dans l'hypothèse d'un radical plan, paraît bien grand lorsqu'on examine le modèle moléculaire. Par contre, la densité de spin, calculée dans la même hypothèse, est en bon accord avec la valeur trouvée pour le bicyclo heptyle (III), si l'on admet que la substitution de H_α par OH réduit la densité de spin de 20 pour cent. Cependant, cela ne signifie pas forcément que IV et III ont la même structure comme le montre l'exemple de $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ et $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ [16, 19].

En résumé, pour les radicaux bicycliques hydrocarbonés en C_7 et C_8 , c'est l'hypothèse d'un carbone radicalaire pratiquement plan qui permet, dans l'état actuel de la théorie, de rendre le mieux compte des couplages a_α et a_β observés.

Dans cette hypothèse, l'inégalité des deux couplages $a_\beta^{\text{CH}_2}$ dans les radicaux II et III (tableau 1) serait due à une faible torsion du squelette carboné autour de l'axe C_1C_4 .

Nous n'avons fait aucun calcul permettant de savoir si une telle torsion est énergétiquement préférable à une non planéité du centre radicalaire. Cependant, un travail récent [20] a montré que même dans le squelette bicyclo[2,2,1]heptanique, qui passe pour être rigide, la présence d'un substituant en position 2, 3, 5 ou 6 produit une distorsion notable. Il ne nous paraît pas absurde de penser que dans les radicaux, la présence de l'électron célibataire produise un effet analogue.

Dans le cas du radical IV, la présence d'un substituant OH pourrait expliquer une distorsion plus importante du squelette (16° au lieu de 8°). Mais l'absence de couplage en α ne permet pas, à notre avis, de conclure de façon aussi sûre que pour les radicaux II et III.

Couplage a_γ

Nous avons très peu d'éléments pour discuter le problème des couplages à longue distance car aucun traitement théorique n'a donné, jusqu'ici, de résultats satisfaisants. En effet, d'une part les calculs par la méthode de Hückel généralisée, qui ne tiennent pas compte de la polarisation de spin, donnent des valeurs plus faibles que les valeurs expérimentales [21], d'autre part le signe et l'ordre de grandeur des couplages provenant de la polarisation de spin sont sujets à controverse [22, 23].

Du point de vue expérimental, on peut noter que dans la série des trois hydrocarbures bicycliques non substitués que nous avons étudiés (I, II et III), a_γ croît en même temps que la distorsion du radical alors que la densité de spin ρ sur le carbone radicalaire décroît. De plus, les densités de spin trouvées pour II et III sont sensiblement plus faibles que pour les radicaux hydrocarbonés en chaîne ouverte correspondants [14]. La délocalisation de spin dans ces radicaux semble donc anormalement grande pour un squelette hydrocarboné à liaisons simples σ .

Pour les semi-diones (VI, VII), on n'a aucune information sur les densités de spin mais on observe également une croissance de a_γ avec la distorsion.

Une explication possible de ces observations serait que les anomalies de la structure géométrique de ces molécules introduisent une certaine contribution π aux liaisons carbone-carbone, permettant ainsi la délocalisation du spin non apparié le long du squelette carboné. Une partie au moins du couplage γ pourrait être due à cette délocalisation supplémentaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DARMON, I., et BROU, C., 1966, *Molec. Crystallogr.*, **1**, 417.
- [2] BONAZZOLA, L., et MARX, R., 1970, *Molec. Phys.*, **19**, 405.
- [3] MARX, R., et FENISTEIN, S., 1967, *J. Chim. phys.*, **64**, 1424.
- [4] GLOUX, J., GUGLIELMI, M., et LEMAIRE, H., 1969, *Molec. Phys.*, **17**, 425.
- [5] STONE, EW., et MAKI, A. H., 1962, *J. chem. Phys.*, **37**, 1326.
- [6] BUTYAGEN, P. YU., DUBINSKAYA, A. M., et RADSIG, V. A., 1969, *Russ. chem. Rev.*, **4**, 290.
- [7] DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, G. M., et SIMONETTA, M., 1969, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2493.
- [8] GARUDATA, et STOTHERS, J. B., 1969, *Can. J. Chem.*, **47**, 3515.
- [9] CHORODNYK, H. O., et SANTRY, D. P., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 4711.
- [10] McDONALD, A. C., et TROTTER, J., 1965, *Acta crystallogr.*, **18**, 243.
- [11] OGAWA, S., et FESSENDEN, R. W., 1964, *J. chem. Phys.*, **41**, 994.
- [12] BONAZZOLA, L. (résultats non publiés).
- [13] KRUSIC, P. J., JESSON, J. P., et KOCHI, J. K., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 4566.
- [14] FESSENDEN, R. W., et SCHULER, R. H., 1963, *J. chem. Phys.*, **39**, 2147.
- [15] POPLE, J. A., BEVERIDGE, D. L., et DOBOSH, P. A., 1968, *J. chem. Phys.*, **48**, 4802.
- [16] FESSENDEN, R. W., 1967, *J. phys. Chem.*, **71**, 74.
- [17] KRUSIC, P. J., et KOCHI, J. K., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 3938.
- [18] COX, K. W., HARMONY, M. D., NELSON, G., et WIBERG, K. B., 1969, *J. chem. Phys.*, **50**, 1978.
- [19] HESSE, C., et RONCIN, J., 1970, *Molec. Phys.*, **19**, 803.
- [20] ALTONA, C., et SUNDARALINGAM, M., 1970, *J. Am. chem. Soc.*, **92**, 1995.
- [21] UNDERWOOD, G. R., et GIVENS, R. S., 1968, *J. Am. chem. Soc.*, **90**, 3713.
- [22] BARFIELD, M., 1970, *J. phys. Chem.*, **74**, 621.
- [23] LUZ, Z., 1968, *J. chem. Phys.*, **48**, 4186.