

Radicaux libres créés par irradiation gamma en série bicyclo[2,2,1]heptanique

J. Gloux , M. Guglielmi & H. Lemaire

To cite this article: J. Gloux , M. Guglielmi & H. Lemaire (1970) Radicaux libres créés par irradiation gamma en série bicyclo[2,2,1]heptanique, Molecular Physics, 19:6, 833-852, DOI: [10.1080/00268977000101851](https://doi.org/10.1080/00268977000101851)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268977000101851>



Published online: 23 Aug 2006.



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



Article views: 2



View related articles [↗](#)



Citing articles: 16 View citing articles [↗](#)

Radicaux libres créés par irradiation gamma en série bicyclo[2,2,1]heptanique

par J. GLOUX†, M. GUGLIELMI† et H. LEMAIRE‡

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Cedex 85-38 Grenoble-Gare

(Received 3 April 1970)

Above the solid-plastic transition point, well-resolved E.S.R. spectra are recorded when globular compounds are irradiated by γ -rays. We have studied the free radicals observed after γ -irradiation of 15 derivatives of bicyclo[2,2,1]heptan and eight deuterated homologues. The E.S.R. spectra are analysed; they are consistent with the appearance of a free valence localized on one carbon of the cyclohexane ring (C2 for the hydrocarbons, alcohols and chlorides, C3 for the ketones). We note a strong inequivalence for the β -proton couplings and we explain this by a non-planarity of the three bonds surrounding the free radical centre; the deviation from planarity is estimated to be 20-30°. We also observe strong hyperfine interactions with γ -protons. Such long range interactions are inconsistent with the saturated model where spin density is transmitted by spin polarization of localized bonds; they are specific to the unsaturated character of bicyclic compounds which have an enhanced delocalization of the unpaired electron.

L'irradiation *gamma* de composés globulaires crée des défauts paramagnétiques dont le spectre de résonance paramagnétique électronique est très bien résolu au-dessus du point de transition phase solide-phase plastique. Nous avons mis à profit cette propriété pour étudier les radicaux formés lors de l'irradiation de quinze composés de la famille du bicyclo[2,2,1]-heptane et de huit homologues deutériés. Les spectres obtenus sont interprétés en supposant que les radicaux observés dérivent directement des molécules parentes par arrachement d'un atome d'hydrogène ou de chlore, créant ainsi une valence libre sur un carbone du cycle hexanique (C2 pour les hydrocarbures, alcools et chlorures, C3 pour les cétones). Nous observons une très forte inéquivalence des interactions de protons en β du carbone insaturé, inéquivalence que nous expliquons par une non planéité du carbone radicalaire; l'angle de torsion de la liaison C-R est estimé à 20-30°. De plus, il existe de très fortes interactions stéréospécifiques atteignant jusqu'à 34 MHz, pour des protons en γ du carbone insaturé. Dans le cadre du modèle saturé, il est impossible de rendre compte en grandeur et en signe de ces interactions, par un mécanisme de polarisation de spin des liaisons localisées. Ces interactions sont spécifiques des systèmes bicycliques et traduisent, à notre avis, leur caractère insaturé.

1. INTRODUCTION

Des études en Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) de radicaux créés par irradiation *gamma* dans des composés globulaires [1-3] montrent qu'au-dessus du point de transition cristalline, les spectres obtenus sont bien résolus et assez souvent facilement interprétables. En effet, au-dessus de ce point de

† Laboratoire de Résonance Magnétique.

‡ Laboratoire de Chimie Organique Physique.

transition, l'énergie thermique est suffisante pour induire un mouvement rapide de rotation de molécules quasi-sphériques autour de leur centre de gravité. Les interactions anisotropes électron-noyaux, responsables du manque de résolution des spectres habituellement observés en phase polycristalline [4], sont moyennées à zéro, et seules subsistent les interactions isotropes de contact. Par contre, entre le point de transition et le point de fusion, la diffusion des molécules reste suffisamment faible pour que d'importantes concentrations en radicaux soient facilement obtenues.

Le présent travail porte sur une série de radicaux libres dérivant du bicyclo[2,2,1]heptane. De nombreux travaux sur des radicaux stables, comme les bicyclo-semidiones [5, 6] ont mis en évidence l'existence d'interactions à longue distance entre les protons d'un système bicyclique et l'électron non apparié. L'interprétation de ces interactions attend encore une solution théorique satisfaisante [7-9]. Une difficulté majeure dans la discussion des résultats obtenus pour les bicyclo-semidiones réside dans le fait que l'électron non apparié y est délocalisé sur plusieurs atomes du squelette bicyclique [10]. Il était donc intéressant de confirmer l'existence de ces couplages à longue distance dans des structures où l'électron non apparié serait fortement localisé sur un seul atome du système bicyclique, comme c'est le cas pour des radicaux dérivant directement d'un hydrocarbure saturé par rupture d'une simple liaison. De l'étude des interactions hyperfines dans de telles molécules, nous espérons déduire quelques informations inédites sur la structure électronique des molécules bicycliques, en relation avec le problème, tant débattu ces dernières années, de la réactivité chimique des ions classiques et non classiques. Par ailleurs, cette étude nous a conduits à examiner les raisons de l'inéquivalence des couplages des protons en β du carbone insaturé, et à proposer comme explication la non-planéité des trois liaisons entourant ce carbone.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Quinze composés ont été étudiés. Six dérivent du camphane (l'hydrocarbure lui-même, la cétone en C2 ou camphre, les deux alcools en C2 ou bornéols, les deux chlorures en C2), quatre dérivent du norcamphane (l'hydrocarbure lui-même, la cétone en C2 ou norcamphre, les alcools en C2 ou norbornéols). Les deux séries sont parallèles la deuxième ne différant de la première que par l'absence de groupements méthyles en C1 et C7 (pour la numérotation des carbones du squelette bicyclique, voir le schéma en haut du tableau). Les cinq derniers composés dérivent du méthyl-1-norcamphane (cétone et alcools *exo* et *endo* en C2) et du diméthyl-7,7-norcamphane (cétone et alcool *exo* en C2)†. Afin de confirmer nos attributions de structure nous avons également été amenés à préparer et étudier huit dérivés diversement deutériés.

Les irradiations *gamma* ont été effectuées à l'aide d'une bombe au ^{60}Co , à la température de 77°K. Les durées d'irradiation étaient en moyenne de deux heures, avec une dose de 1 Mrad/heure. Les échantillons ont été directement transférés dans la cavité préalablement refroidie à 90°K d'un spectromètre Varian V-4502 équipé de l'accessoire à température variable.

† Nous remercions le Dr. Alain Coulombeau qui nous a généreusement offert des échantillons de ces cinq composés.

3. RÉSULTATS

Le passage par le point de transition, au cours d'un réchauffement par paliers, se manifeste de façon étonnante sur l'allure des spectres de R.P.E. Les figures 1 (a) et 1 (b) montrent les spectres du radical dérivant du camphre à 90°K et à 250°K (point de transition à 243°K). Alors que le premier ne montre que cinq raies très larges, dont il serait difficile d'extraire des informations, le deuxième fait apparaître une structure hyperfine à huit raies très bien résolues (largeur de raie pic à pic ΔH moyen = 8 à 11 MHz), sensiblement égales, et qui s'interprète par une interaction de l'électron non apparié avec trois protons différents ($a_H = 52,0; 23,2$ et $13,3$ MHz). Un deuxième spectre, beaucoup moins intense, se manifeste également sous le spectre principal en y créant un peu de dissymétrie, et nous lui rattachons les raies latérales de faible intensité.

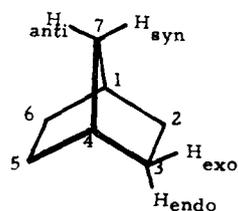
La transformation est parfaitement réversible, mise à part une faible diminution de l'intensité, et les températures des points de transitions déterminées par cette méthode concordent bien avec celles données par ailleurs dans la littérature [11]. Nous signalerons simplement que l'amélioration de la résolution des spectres ne se fait pas brutalement, mais prend place sur une plage d'une cinquantaine de degrés autour du point de transition.

Nous passons en revue les spectres des différents produits classés par fonctions, l'ensemble des résultats et des attributions étant résumé dans le tableau.

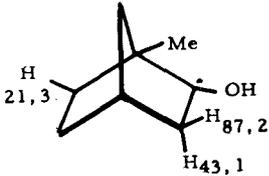
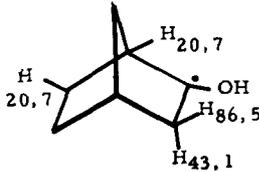
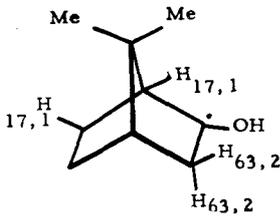
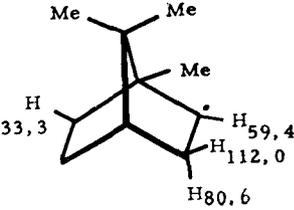
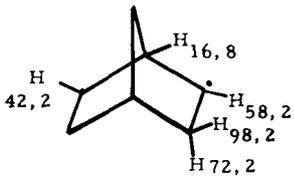
3.1. Cétones

Le spectre principal observé dans le camphre (figure 1 (b)) est attribué à un radical dérivant directement de la molécule parente par rupture homolytique d'une liaison CH en α de la cétone, la présence de cette fonction créant un point faible sur les liaisons des carbones voisins [12]. Dans ce cas, le grand couplage (52,0 MHz) est celui d'un proton de type α directement lié au carbone C3 et l'un des deux petits couplages (23,2 ou 13,3 MHz) est attribué au proton en C4, en position β par rapport au carbone C3 porteur de la valence libre. L'autre petit couplage ne peut donc être que du type longue distance, et il provient vraisemblablement du proton *exo* en C5, si la stéréospécificité est la même que pour les semi-diones [7]. Faute de deutériation sélective, nous ne pouvons pas attribuer avec certitude ces deux couplages.

Passant au norcamphre, le spectre obtenu (figure 1 (c)) se compose de sept raies, d'intensités voisines des valeurs théoriques 1-3-3-2-3-3-1 attendues pour des interactions de l'électron non apparié avec quatre protons, dont trois seraient équivalents ($a_H = 52,4$ et $17,9$ MHz (3 fois)). L'irradiation du norcamphre di-deutérié en C3 conduit à un spectre se déduisant de celui du norcamphre par remplacement du couplage de 52 MHz avec un proton ($I = \frac{1}{2}$) par un couplage de $52/6,5 = 8,0$ MHz avec un deutéron ($I = 1$); ceci confirme l'attribution de la grande interaction à un proton porté par C3. Cette molécule ne diffère du camphre que par l'absence de groupements méthyles en C1 et C7; nous proposons donc un radical de structure identique à celui dérivant du camphre, mais avec une interaction supplémentaire de type longue distance avec l'un des protons en C7. Si l'on se réfère aux résultats des semi-diones [7], il s'agirait du proton *anti*. Le couplage hyperfin avec le proton en tête de pont en C1 serait donc petit devant la largeur de raie. Dans le radical proposé, l'électron non apparié est décrit en première approximation par une orbitale moléculaire π délocalisée sur le carbone C3 et la

(Me = CH₃)

Molécule parente	Interactions observées	Radicaux et attributions proposés
Camphre	1 proton à 52,0 MHz 1 proton à 23,2 MHz 1 proton à 13,3 MHz	
Norcamphre	1 proton à 52,4 MHz 3 protons à 17,9 MHz	
Méthyl-1-Norcamphre	1 proton à 55 MHz 3 protons à 21 MHz	
Diméthyl-7-7-Norcamphre	1 proton à 56 MHz 2 protons à 23 MHz	
Bornéol et Isobornéol	1 proton à 84,0 MHz 1 proton à 45,4 MHz 1 proton à 22,4 MHz	

Molécule parente	Interactions observées	Radicaux et attributions proposées
Méthyl-1-Norbornéols exo-endo	1 proton à 87,2 MHz 1 proton à 43,1 MHz 1 proton à 21,3 MHz	
Norbornéols exo-endo	1 proton à 86,5 MHz 1 proton à 43,1 MHz 2 protons à 20,7 MHz	
Diméthyl-7-7-Norbornéol	2 protons à 63,2 MHz 2 protons à 17,1 MHz	
Chlorures de Bornyle et d'Isobornyle, Camphane	1 proton à 112,0 MHz 1 proton à 80,6 MHz 1 proton à 59,4 MHz 1 proton à 33,3 MHz	
Norcamphane	1 proton à 98,2 MHz 1 proton à 72,2 MHz 1 proton à 58,2 MHz 1 proton à 42,2 MHz 1 proton à 16,8 MHz	

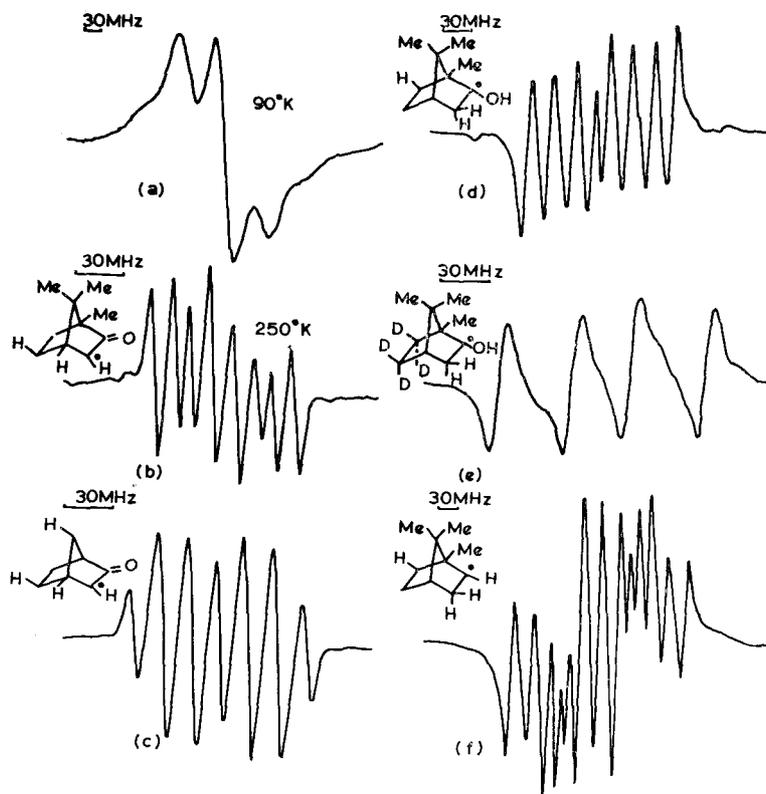


Figure 1. Spectres obtenus par irradiation *gamma* du: (a) camphre, en dessous du point de transition (90°K); (b) camphre, au-dessus du point de transition (250°K); (c) norcamphre; (d) bornéol; (e) bornéol tétradeutéérié en C5–C6; (f) chlorure de bornyle. Les protons contribuant à la structure hyperfine sont indiqués pour chaque spectre (Me = CH_3).

fonction cétone; la structure électronique est donc la même que celle du radical acétyl-méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, où il a été montré [13] que l'interaction des protons du groupe méthyle est très faible (3 MHz).

La non-observation d'un couplage avec le proton en C1 et l'existence d'un couplage avec l'un des protons en C7 sont confirmées par l'étude des défauts créés dans le méthyl-1-norcamphre et le diméthyl-7-7-norcamphre. Pour ces deux produits, il n'a pas été possible d'atteindre le stade de la résolution totale, avant la disparition du signal par recombinaison ou réaction des radicaux. Aussi, les spectres ne sont-ils que partiellement résolus, et l'analyse ne se fait bien que vers les champs forts; mais les spectres du radical dérivant du camphre et du norcamphre suivant une évolution analogue, la comparaison des spectres est possible (figure 2). Pour le méthyl-1 norcamphre, la composante en champ fort du doublet montre quatre raies, comme pour le norcamphre, alors que la composante bien résolue ne montre que trois raies pour le diméthyl-7,7-norcamphre. Les couplages mesurés sont: 55 et 21 (3 fois) MHz pour le premier, 56 et 23 (2 fois) MHz pour le deuxième.

Des résultats de l'étude de ces quatre cétones, nous attirons essentiellement l'attention sur l'existence de deux couplages à longue distance, avec deux des quatre protons en C5 et C7; en effet, l'interprétation des résultats obtenus pour les alcools,

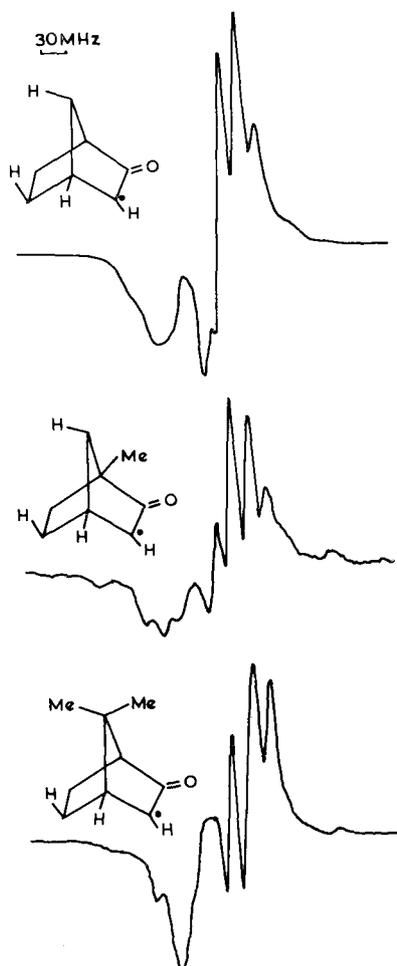


Figure 2. Spectres obtenus par irradiation *gamma* du: (a) norcamphre (avant la résolution complète—voir la figure 1(c)); (b) méthyl-1 norcamphre; (c) di-méthyl-7,7 norcamphre.

les chlorures et les hydrocarbures ne fera intervenir qu'un seul couplage à longue distance, avec l'un des deux protons en C6.

3.2. Alcools

Les deux alcools en C2 du camphane, le bornéol et l'isobornéol, ne diffèrent que par la position *endo* ou *exo* du groupement hydroxyle. Dans les deux cas, nous avons obtenu le même spectre à huit raies d'égale intensité (figure 1 (d)), ce qui implique des interactions inégales de l'électron non apparié avec trois protons ($a_H = 84,0; 45,4$ et $22,4$ MHz). Dans les alcools secondaires, le proton le plus labile est le proton en α de la fonction hydroxyle [12], et nous attribuons ce spectre à un radical provenant du départ de ce proton. Les deux grands couplages (84,0 et 45,4 MHz) sont alors attribués aux deux protons en C3, en position β par rapport au carbone C2 insaturé; quant au dernier couplage (22,4 MHz), il ne peut être que du type longue distance en faisant intervenir l'un des deux protons en C6,

vraisemblablement le proton *exo*, par analogie avec les bicyclo-semidiones [7]. Quelques essais de deutériation confirment ces attributions. Une deutériation en C5 et C6 du bornéol, fait disparaître le petit couplage (figure 1 (e)). Le produit irradié est un mélange de bornéols tri- et tétra-deutériés, dans les proportions de 23 et 77 pour cent; d'après le mode de préparation [14], il est vraisemblable que le proton restant est en *endo* en C6 et ceci renforce l'attribution du couplage à longue distance au proton *exo* en C6. De même, la deutériation totale de l'isobornéol en C3 [15] donne un spectre peu résolu (figure 3 (b)), mais dont l'étalement total n'est que de 62,6 MHz au lieu des 151 MHz initiaux; ceci correspond bien au remplacement des deux protons fortement couplés par deux deutérons, et la reconstitution d'un spectre théorique donne un très bon accord avec le spectre expérimental (figure 3 (B)). La deutériation partielle en C3 semble se faire préférentiellement en position *exo* [15, 16]; il n'a pas été possible d'obtenir le produit monodeutéié à l'état pur, et nous avons étudié un mélange de composés protonés, monodeutéiés et di-deutéiés en C3, dans les proportions respectives de 14, 78 et 8 pour cent. L'examen du spectre (figure 3 (a)) semble indiquer la disparition du plus grand couplage (84,0 MHz) qui proviendrait donc du proton *exo*. La comparaison du spectre expérimental avec un spectre théorique (figure 3 (A)), obtenu par superposition des trois spectres théoriques correspondant à chacun des isomères pondérés par leur concentration, confirme bien cette attribution.

Dans la famille des norbornéols également, que l'irradiation ait porté sur l'alcool *exo* ou sur un mélange contenant 70 pour cent d'*endo* et 30 pour cent d'*exo*, nous avons obtenu le même spectre à neuf raies [17], s'interprétant par addition d'un couplage supplémentaire à ceux mesurés pour les bornéols ($a_H = 86,5; 43,1$ et $20,7$

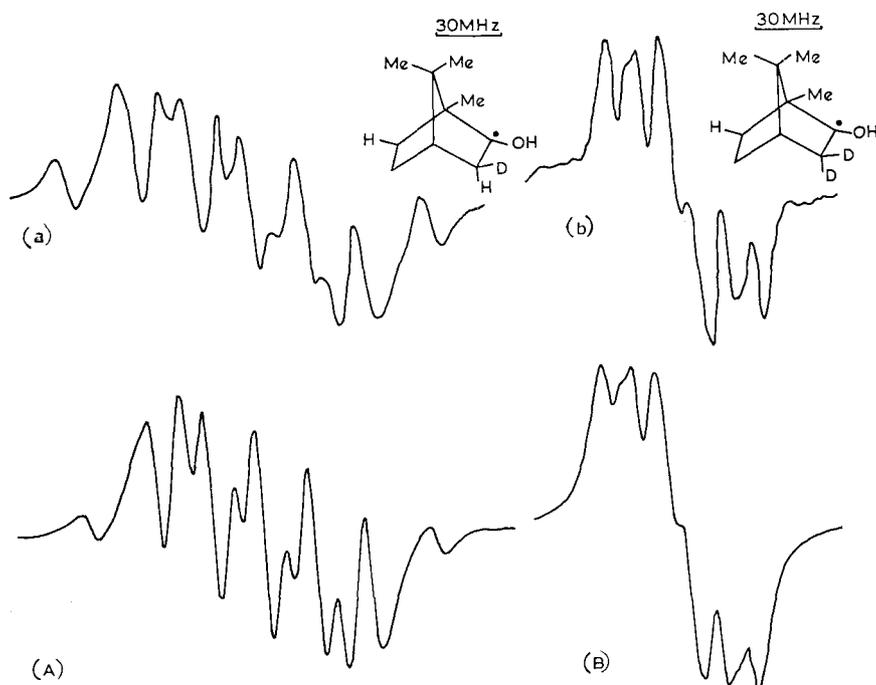


Figure 3. Spectres obtenus par irradiation *gamma* et reconstitution théorique (voir texte) pour l'isobornéol: (a) et (A) mono-deutéié en C3; (b) et (B) di-deutéié en C3.

(2 fois) MHz). Le radical proposé a donc la même structure en dérivant de la molécule par arrachement du proton en α de l'hydroxyle. Le couplage supplémentaire est à attribuer au proton *anti* en C7, ou au proton en tête de pont en C1. Dans un premier temps, compte-tenu de nos résultats sur les cétones et de l'analogie avec les semi-diones, nous l'avons attribué au proton *anti* en C7. Mais l'irradiation des méthyl-1-norbornéols *exo* et *endo* redonnant exactement le même spectre que celui des bornéols, nous sommes conduits à conclure que ce couplage vient du proton en C1 et qu'aucun des deux protons en C7 n'est visible. L'irradiation d'un composé monodeutéié en C3 [15, 18] montre que, là-aussi, le grand couplage (86,5 MHz) est à attribuer au proton *exo* en C3.

Pour les bornéols, les norbornéols et les méthyl-1 norbornéols, il est à remarquer que les deux grands couplages (85 et 44 MHz) sont très différents. A l'opposé, pour le diméthyl-7,7-norbornéol, nous avons obtenu un spectre peu résolu (figure 4), mais

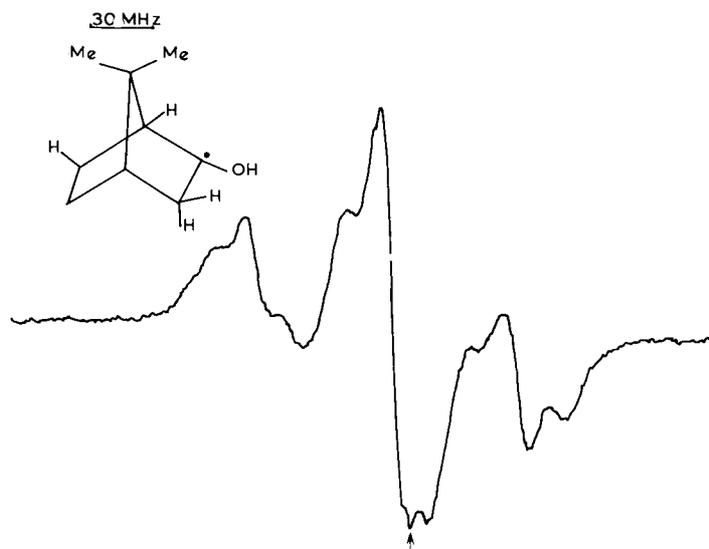


Figure 4. Spectre obtenu par irradiation *gamma* du diméthyl-7,7-norbornéol. La raie indiquée par une flèche est une raie parasite due au porte-échantillon en quartz.

qui peut s'interpréter par des couplages avec quatre protons deux à deux équivalents (63,2 et 17,1 MHz). Nous avons d'abord pensé qu'il s'agissait cette fois d'un radical de structure différente, avec par exemple départ d'un des deux protons en C3. Mais, une deutériation en C2 conduisant au même spectre, il faut abandonner cette hypothèse pour revenir au départ du proton en C2, en α de l'hydroxyle. Nous pensons que cette particularité peut être s'expliquer par une géométrie différente au niveau du carbone C2.

3.3. Chlorures

Les deux chlorures en C2 du camphane, les chlorures de bornyle et d'isobornyle, diffèrent par la position *endo* ou *exo* de la liaison C-Cl. Dans les deux cas, nous avons obtenu le même spectre à treize raies (figure 1 (f)) qui s'interprète par des interactions inégales de l'électron non apparié avec quatre protons

$$(a_{\text{H}} = 112,0; 80,6; 59,4 \text{ et } 33,3 \text{ MHz}).$$

L'irradiation γ provoque la rupture de la liaison C-Cl [12], laissant une valence libre sur le carbone C2. Une interaction est donc de type α (80,6 ou 59,4 MHz), deux interactions sont de type β (112,0 et 59,4 MHz), la quatrième (33,3 MHz) ne pouvant être qu'une interaction à longue distance faisant vraisemblablement intervenir le proton *exo* en C6. Nous retrouvons également la très forte inéquivalence des interactions en β caractérisant les radicaux dérivant des bornéols et norbornéols. Un essai de didéutériation en C3 a conduit à l'étude d'un mélange contenant 53 pour cent de di-dutériés, 40 pour cent de di-protonés et 7 pour cent de mono-protoné. La reconstitution des spectres théoriques pour comparaison avec le spectre expérimental est en faveur d'une attribution du couplage de 59,4 MHz au proton directement lié au carbone insaturé C2 (figure 5), les deux plus grands couplages (112,0 et 80,6 MHz) venant alors des deux protons en C3.

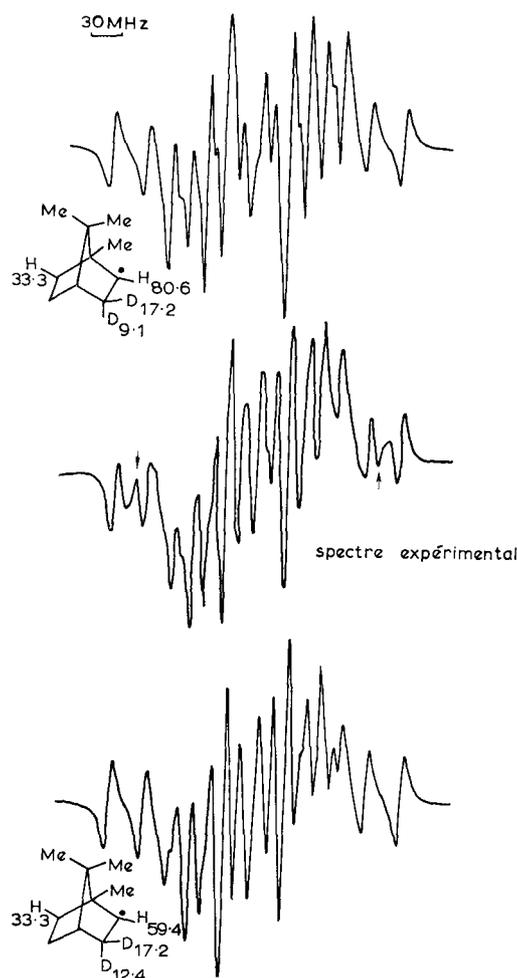


Figure 5. Au centre: spectre obtenu par irradiation *gamma* du chlorure de l'iso-bornyle di-dutérié en C3 (les deux raies indiquées par une flèche sont des raies d'un radical secondaire). Selon la valeur de l'interaction du proton en C2 (voir texte), les reconstitutions théoriques diffèrent. Au-dessus: $a_H = 80,6$ MHz, au dessous: $a_H = 59,4$ MHz.

3.4. Hydrocarbures

Le spectre obtenu par irradiation du camphane est le même que ceux des chlorures de bornyle et d'isobornyle, avec les mêmes couplages, et nous proposons donc la même interprétation, c'est-à-dire le départ d'un proton en C2 ou C6. Si l'on ne tient pas compte de l'effet perturbateur du méthyle en tête de pont, l'arrachement en C3 ou C5 est aussi probable; mais nous rejetons cette solution, qui introduirait un couplage supplémentaire avec le proton en tête de pont en C4.

Pour le norcamphane, l'analyse du spectre est rendue difficile par la présence d'un spectre secondaire plus intense que dans tous les autres composés examinés. Pourtant, on arrive à en extraire un spectre principal à dix-huit raies (marquées d'une flèche sur la figure 6) se déduisant de celui du camphane par addition d'un couplage avec un cinquième proton ($a_H = 16,8$ MHz). Le radical proposé a donc la même structure (une valence libre en C2), le couplage supplémentaire ayant lieu avec le proton en tête de pont en C1. La confirmation de cette attribution est obtenue par

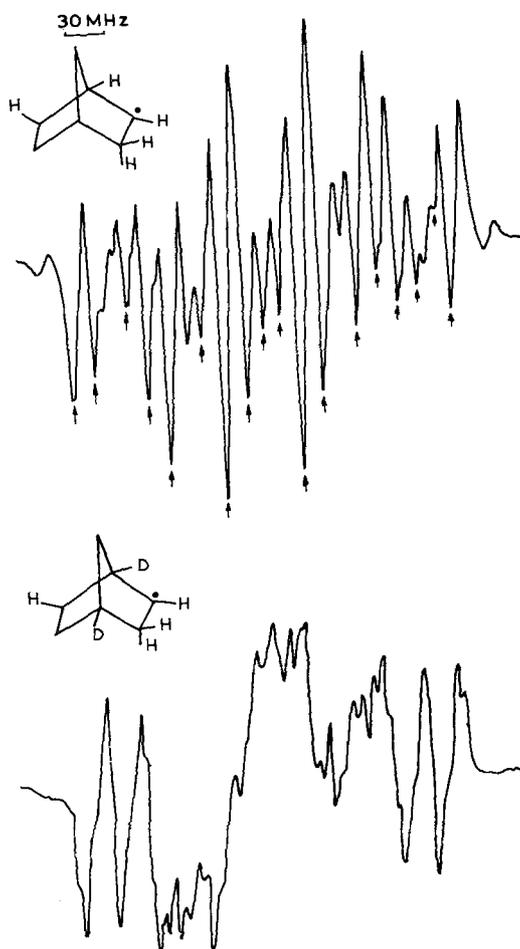


Figure 6. Spectres obtenus par irradiation *gamma* du: (a) norcamphane (spectre interprété sur la base des dix-huit raies indiquées par des flèches); (b) norcamphane di-deutéié en C1 et C4.

irradiation du norcamphane dideutérié en C1 et C4†; quoique mal résolu sur le centre, le spectre montre très clairement sur les bords la disparition de ce petit couplage (figure 6). Dans les hydrocarbures également, le couplage à longue distance avec l'un des protons en C7 n'est donc pas observé.

Nous avons rassemblé dans le tableau les différentes structures radicalaires que nous pensons être à l'origine des spectres observés au-dessus du point de transition, ainsi que l'attribution proposée des différentes interactions. Dans tous les cas, il est nécessaire de postuler des interactions électron-noyaux à longue distance pour interpréter de façon cohérente l'ensemble des résultats. Nous avons naturellement envisagé d'autres structures radicalaires, mais aucune ne permet de rendre compte, de manière satisfaisante, de toute la série des spectres. L'arrachement d'un proton en d'autres positions est certainement possible, mais beaucoup moins probable, et les radicaux correspondants sont certainement responsables du faible spectre secondaire.

4. DISCUSSION

4.1. Interactions de protons en β de la valence libre; la non-planéité d'un carbone radicalaire

Les radicaux dérivant des alcools, chlorures et hydrocarbures, à l'exception du diméthyl-7,7-norbornéol, sont caractérisés par une très forte inéquivalence des couplages avec les deux protons portés par le carbone C3, protons en β d'un système insaturé constitué par le seul carbone C2 pour les chlorures et hydrocarbures, par le carbone C2 et l'oxygène pour les alcools. Cette inéquivalence est remarquable; en effet, si les trois liaisons partant du carbone C2 sont coplanaires, ces radicaux sont localement de type π , l'électron non apparié étant décrit par une

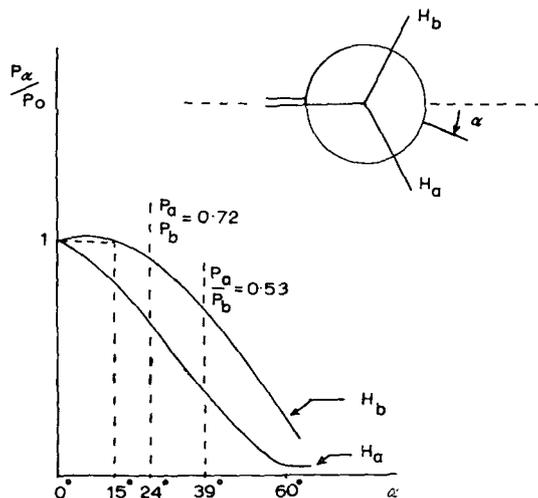


Figure 7. Variation de la densité de spin relative (ρ_α/ρ_0) pour deux protons H_a et H_b en β d'un centre radicalaire, en fonction de l'angle α caractérisant la non-planéité de ce centre.

† Nous remercions M. le Professeur Alan P. Marchand qui a très généreusement mis à notre disposition un échantillon de ce norcamphane enrichi.

orbitale atomique ou moléculaire antisymétrique par rapport à ce plan. Dans cette hypothèse, la relation de McConnell [19]:

$$a_H = (B_0 + B_2 \cos^2 \theta) \rho_{C_2}^{\pi} \quad (1)$$

s'applique; dans cette relation, B_0 et B_2 sont deux constantes caractérisant les radicaux hydrocarbonés [20], $\rho_{C_2}^{\pi}$ la densité de spin contenue dans l'orbitale $2p$ insaturée du carbone C_2 , et θ l'angle fait par l'axe de cette orbitale et le plan H-C3-C2. L'examen d'un modèle moléculaire d'un bicyclo[2,2,1]heptane montre que, si le centre radicalaire est plan, les deux liaisons C3-H sont exactement bissectées par la liaison C2-H ou C2-OH. Les deux protons portés par C3 devraient donc avoir des couplages égaux ($\theta = 30^\circ$ et 150°), estimés à 113,3 MHz pour les chlorures et hydrocarbures ($\rho_{C_2}^{\pi} = 1$) et 90,5 MHz pour les alcools ($\rho_{C_2}^{\pi} = 0,8$ [21]), avec $B_0 = 0$ et $B_2 = 151$ MHz [22]. Si l'un des deux protons a effectivement un tel couplage, l'autre est beaucoup plus petit. Dans le cas des bicyclos, la rigidité du squelette exclut toute interprétation de la non-équivalence en termes de déformation des cycles, comme cela a été suggéré pour des radicaux monocycliques [23-25]. Une manière d'interpréter ce résultat est donc de postuler une non-coplanéité des trois liaisons partant du carbone insaturé, contrairement au radical méthyl $\dot{C}H_3$ [26]†. Signalons ici que cette importante question a fait l'objet de nombreuses discussions ces dernières années, tant en chimie [27, 28] qu'en R.P.E. [29-31]. Cette non-planéité des radicaux bicycliques avait été suggérée par un calcul théorique [32]; elle a peut-être pour origine l'impossibilité dans une structure rigide, de passer de l'angle de valence de $109^\circ 28'$ (tétraèdre) à l'angle de 120° (plan).

Il est intéressant de trouver dans quel sens s'est faite la distorsion, et d'en estimer la grandeur. La relation (1) n'est plus directement applicable, et pour discuter plus avant nos résultats, nous ferons appel à un travail théorique récent [33], dans lequel on a essayé de prévoir les conséquences d'une non-planéité d'un centre radicalaire sur l'importance des interactions de protons en β . Par une

† Le referee a bien voulu attirer notre attention sur deux autres possibilités:

(1) l'ensemble des liaisons C1-C2, C2-C3, C3-C4 et C2-H (ou C2-OH) est coplanaire, mais les deux liaisons C3-H ne sont pas disposées symétriquement par rapport à ce plan;

(2) l'ensemble des liaisons C1-C2, C2-C3 et C2-H (ou C2-OH) est coplanaire, mais la liaison C3-C4 est hors de ce plan.

Il est certain que le choix définitif entre ces trois possibilités (ou bien d'autres encore) ne pourra être fait que le jour où nous disposerons d'une méthode permettant de déterminer la structure atomique de n'importe quelle molécule, stable ou instable, en phase gazeuse ou condensée. Toutefois, nous voudrions ajouter ici quelques arguments en faveur de notre choix:

(1) par diffraction des électrons sur le norbornane, les deux liaisons C3-H ont été trouvées symétriques par rapport au plan C1 C2 C3 C4 (Chiang J. F., Wilcox, C. F. et Bauer, S. H., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **90**, 3149);

(2) les rayons x ont montré que, dans divers dérivés du norbornane substitué, la moyenne des angles de torsion s'établissait autour de 3° (voir par exemple: Altona, C. et Sundaralingam, M., 1970, *J. Am. chem. Soc.*, **92**, 1995). Pour $B_2 = 151$ MHz, cela correspond à une différence d'écart hyperfins de 13 MHz, pour une valeur moyenne de 113 MHz. Les valeurs mesurées (tableau) s'écartent nettement de ces prévisions.

(3) En ce qui concerne le radical méthyle lui-même, la seule garantie apportée par la spectroscopie ultra-violette est une planéité à 10° près (angle de la liaison C-H avec l'axe ternaire, soit $\alpha = 27^\circ$ pour notre définition de α) (Herzberg, G., 1961, *Proc. R. Soc. A*, **262**, 291).

Notre suggestion nous paraît donc à fait raisonnable.

méthode de champ self-consistant simplifiée permettant de tenir compte de tous les électrons de valence de molécules relativement complexes [34], il a été procédé au calcul de la répartition de la densité d'électron non apparié dans une série de radicaux nitroxydes élémentaires, en faisant varier l'angle que fait la liaison NO avec le plan formé par les deux autres liaisons partant de l'azote. De ce travail [33], nous avons extrait les variations prévues par le calcul de la densité d'électron non apparié sur deux protons H_a et H_b du groupe méthyle du radical méthyle nitroxyde, lorsque ces deux protons ont la même disposition spatiale que dans les radicaux bicycliques. La figure 7 montre l'allure de la variation relative $\rho(\alpha)/\rho(\alpha=0^\circ)$, lorsqu'augmente la déformation autour du centre radicalaire. Pour $\alpha=0^\circ$, les deux protons portent naturellement la même densité. Lorsque α croît, l'une des densités chute brutalement, alors que l'autre commence par croître avant de chuter à son tour. Un raisonnement intuitif permet de comprendre facilement l'origine de ces comportements. Pour de petites déviations, on peut considérer que l'électron non apparié reste encore essentiellement localisé dans une orbitale de type $2p$, mais d'axe incliné par rapport à la direction H_a-H_b (cette orbitale 'suit' la liaison qui se tord). La relation (1) est encore valable, mais en repérant les hydrogènes par rapport à cette orbitale. Pour le proton H_b , l'angle θ , primitivement égal à 30° , va en diminuant, ce qui se traduit par une augmentation de l'écart hyperfin; au contraire, pour le proton H_a , l'angle θ va en augmentant à partir de 150° , et l'écart hyperfin diminue. Cette approximation reste valable pour $\alpha < 10^\circ$. Au-delà, l'orbitale décrivant l'électron non apparié au voisinage de l'azote acquiert un caractère $2s$ de plus en plus prononcé au fur et à mesure que la géométrie se rapproche de la pyramide ($\alpha = 60^\circ$). On passe d'une orbitale p à une orbitale sp_3 , plus profonde, et qui 'interagit' moins avec les liaisons CH (dans la méthode utilisée, les éléments de matrice non-diagonaux, responsables de la délocalisation, sont pris proportionnels au recouvrement et aux éléments diagonaux [34]). Ceci se traduit par une chute importante de la délocalisation de l'électron non apparié et une diminution très forte des interactions de contact calculées; notons que cette diminution a été effectivement observée dans le radical anion de l'acide acétique [31], radical pour lequel il existe de fortes présomptions d'une non-planéité. Remarquons que, dans le cas des chlorures et hydrocarbures, l'un des deux couplages est très proche de la valeur attendue en l'absence de distorsion, l'angle de torsion est ainsi estimé à 15° , par l'intersection de la droite $\rho_\alpha/\rho(0)=1$ avec la courbe relative au proton H_b (figure 7). Pour cet angle, la valeur attendue pour H_a est de 87,5 MHz, un peu supérieure à la valeur expérimentale de 80,6 MHz. Le rapport des couplages mesurés $80,6/112,0=0,72$ conduit à une autre estimation de l'angle de torsion, soit 24° . Compte tenu des approximations inhérentes au calcul théorique, nous ne pensons pas obtenir ainsi une grande précision, mais une déviation de la liaison C2-H d'un angle de 20° par rapport au plan C1, C2, C3 nous paraît tout à fait compatible avec nos résultats. Cette géométrie est intermédiaire entre les hybridations sp_2 et sp_3 , entre le carbone plan et le carbone tétraédrique. Pour les alcools, le rapport des couplages moyens mesurés $44/84=0,53$ est atteint pour une torsion de 39° ; en considérant ceci comme une limite supérieure, l'angle de torsion serait de 27° , un peu plus important que pour les radicaux précédents. Les angles estimés sont nettement plus grands que ceux prévus théoriquement ($\alpha=5^\circ$) [32].

Quant au sens de la torsion, il s'obtient par les résultats de l'étude des composés deutériés. Les monodeutérioriations en C3 dans l'isobornéol et dans le norbornéol conduisent à des radicaux où le plus grand couplage a disparu. Comme il a été

démontré par ailleurs [15, 16, 18] que la mono-deutériation du camphre et du norcamphre se fait préférentiellement en position *exo*, nous concluons que le proton le plus couplé est le proton *exo*; ceci correspond à un basculement de la liaison C2–OH vers le côté *endo*, tant dans les bornéols que dans les norbornéols. On ne retrouve donc pas les résultats relatifs à la stabilité thermodynamique des alcools où s'opposent les bornéols, avec comme isomère le plus stable l'alcool *endo*, et les norbornéols, où l'isomère le plus stable est l'alcool *exo* [35]. Comme nous obtenons exactement les mêmes spectres, que l'irradiation ait porté sur l'épimère *exo* ou l'épimère *endo*, le départ du proton doit s'accompagner d'un réarrangement vers le conformère le plus stable, celui où l'hydroxyle en C2 est *endo*. Ce réarrangement du radical permet d'expliquer, par un intermédiaire commun, l'obtention du même pourcentage d'épimères dans les réactions d'addition faisant intervenir un intermédiaire radicalaire en C2 [36]; de plus, elle explique peut être la formation préférentielle de dérivés d'addition *exo*, ce côté étant devenu beaucoup moins encombré [37]. Comme explication possible de ce basculement vers le côté *endo*, la plus séduisante est celle qui fait appel à un relachement de la contrainte qu'impose au radical plan la conformation quasi-éclipsée, des liaisons C1–H et C2–OH [38]. Par analogie avec l'éthane, cette énergie conformationnelle sera minimisée par un basculement vers le côté *endo* d'un angle α de l'ordre de 40° à 50° ; mais comme ce mouvement se fait au détriment de la conformation décalée des liaisons C2–OH et C3–H, il faut s'attendre à un état d'équilibre caractérisé par un angle α plus petit, comme le suggèrent nos résultats expérimentaux. La même explication a été récemment avancée [39] pour expliquer la plus grande obtention d'épimère *endo* lors de la réduction par les métaux alcalins des cétones bicyclo[2,2,1]heptaniques dans l'ammoniac liquide; l'intermédiaire réactionnel supposé est un radical anion ou un di-anion à carbone pyramidal, la liaison C–O basculant vers le côté *endo* pour diminuer l'interaction répulsive des liaisons C2–O et C1–H.

Par contre, nous avons été extrêmement surpris du résultat obtenu pour le diméthyl-7,7-norbornéol, où les deux protons en C3 ont des interactions équivalentes. Le couplage observé (63,2 MHz) est nettement plus petit que la valeur attendue pour un carbone radicalaire plan (90,5 MHz), et il correspond à la moyenne des couplages mesurés pour les autres alcools (64 MHz). L'explication réside peut-être dans une interconversion rapide entre deux radicaux à carbone pyramidal et énergétiquement équivalents, l'un avec l'hydroxyle *endo*, l'autre avec l'hydroxyle *exo*, conduisant à l'observation d'une moyenne des interactions. Mais pourquoi ce phénomène n'apparaît-il que dans ce seul radical, la présence des substituants méthyles sur le pont devant au contraire y favoriser l'épimère *exo* s'il y a une interaction répulsive? Cependant, il ne faut peut-être pas attacher trop d'importance à la présence des méthyles en C7, car les valeurs obtenues pour les bornéols et les norbornéols sont quasi-identiques. L'examen de la figure 7 suggère une autre explication: au fur et à mesure que la torsion croît, la différence de densités d'électron non apparié portées par les deux protons, très marquée pour les petits angles va en diminuant. Il est donc possible que ce radical soit plus pyramidal que les autres, pour une raison que nous ignorons. Nous envisageons la synthèse de quelques composés bicycliques enrichis en isotope ^{13}C pour examiner plus à fond ce problème; ce marquage permettra également de confirmer la pyramidalité des radicaux, l'écart hyperfin dû à ce noyau étant très sensible à l'état d'hybridation du carbone.

N'ayant pas étudié les dérivés monodeutériés en C3 des chlorures et des

hydrocarbures, nous ne pouvons bien sûr affirmer que là aussi la liaison C3–H se déplace préférentiellement vers le côté *endo*; mais la très grande similitude des couplages observés, compte tenu de l'absence du groupe délocalisateur OH, conduit à penser que la conformation préférentielle est la même. La distorsion est légèrement plus faible (20° contre 27°), cette différence étant peut-être liée à la taille plus réduite d'un proton vis-à-vis de celle d'un hydroxyle. Ce qui est beaucoup plus surprenant, c'est la valeur (59,4 MHz) du couplage mesuré pour le proton directement lié au carbone insaturé C2. Le calcul et l'expérience [40, 41] ont montré que, pour des radicaux hydrocarbonés plans, le couplage d'un tel proton est négatif, atteignant $-64,4$ MHz pour le radical méthyle $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Dans ce radical, la symétrie par rapport à un plan interdisant toute contribution positive amenée par une délocalisation de l'électron non apparié, l'apparition d'une densité de spin négative au niveau du proton s'explique par une polarisation de la paire d'électrons assurant la liaison CH. On s'attend donc à une modification de ce couplage, lorsque le carbone insaturé devient pyramidal. Toutefois, les avis sont très partagés quant au sens de variation et à son importance. Certains auteurs penchent pour une augmentation en valeur absolue d'un couplage négatif [49], d'autres proposent, au contraire, une diminution puis une augmentation accompagnée d'un changement de signe [43], l'identité des couplages dans un carbone plan et dans un carbone pyramidal étant alors purement fortuite [30]. Cette deuxième possibilité a été renforcée récemment par l'expérience [44]. Malheureusement, nous n'avons actuellement aucune méthode nous permettant de déterminer le signe de ce couplage de 59,4 MHz; le recouvrement des raies est trop important pour que nous puissions mettre à profit des différences de largeur, de part et d'autre du centre du spectre [45]. L'étude en champ faible [46] serait peut-être précieuse pour résoudre ce problème.

Quant aux radicaux dérivant des cétones, l'examen des interactions en β n'est pas suffisant pour conclure à une non-planéité au niveau du carbone C3. La seule interaction en β observée est celle du proton en tête de pont en C4. Pour un radical plan, l'angle θ relatif à ce proton vaut environ 70° et la relation (1) conduit à un couplage estimé à 17,7 MHz si $\rho^{\pi}_{\text{C3}} = 1$ (compte tenu de la délocalisation vers la fonction cétone, il s'agit d'une limite supérieure). Une torsion de la liaison C3–H vers le côté *endo* induit deux effets opposés, l'augmentation liée à la variation de θ étant contrebalancée par la diminution de la délocalisation de l'électron non apparié; cette compensation apparaît pour le norcamphane et le norbornéol, où le proton en tête de pont en C1 a un couplage moyen de 19 MHz. La valeur moyenne de 17 MHz mesurée pour les cétones s'accorde donc très bien avec les deux hypothèses, un carbone C3 plan ou pyramidal.

4.2. Interactions de protons en γ de la valence libre; le problème de la structure électronique des systèmes bicycliques

Mise à part la non-observation d'un couplage avec le proton anti en C7 dans les alcools et les hydrocarbures, nos observations confirment les résultats antérieurs sur les bicyclo-semidiones [5, 6]: des protons en γ , séparés de l'atome insaturé par trois liaisons, montrent des interactions hyperfines très grandes (de 17 à 34 MHz) et très stéréospécifiques (un seul des deux protons). Comparés aux monocycliques et aliphatiques, où les interactions en γ atteignent à peine 3 MHz, les hydrocarbures bicycliques semblent donc présenter systématiquement un caractère anormal, que nous attribuons à une délocalisation électronique beaucoup plus importante.

En effet, il ne nous paraît pas possible d'interpréter de telles interactions si l'on adopte pour tous ces hydrocarbures un modèle unique de structure électronique, celui des hydrocarbures non conjugués. L'hypothèse fondamentale de ce modèle est la très forte localisation de paires d'électrons dans un système de fonctions moléculaires bicentriques, associées aux traits de liaisons de valence établies entre atomes voisins, et construites par recouvrement d'orbitales $1s$ des hydrogènes et d'orbitales hybrides sp_3 des carbones. Une localisation totale dans un système de liaisons dirigées ne peut être obtenue qu'en négligeant [47]:

- . la différence d'énergie entre les orbitales atomiques $2s$ et $2p$ des carbones, de façon à rendre indépendantes et équivalentes les quatre orbitales hybrides sp_3
- . les interactions entre les orbitales atomiques non directement liées, tant à courte distance qu'à longue distance.

Pour un tel modèle de structure électronique, une estimation théorique de la transmission de la densité de spin le long d'une chaîne aliphatique saturée liée à un carbone portant une valence libre a été faite récemment [48]. Considérons le fragment $\dot{C}-C_\alpha-C_\beta-H_\gamma$. Si les restrictions rappelées ci-dessus sont totalement maintenues, l'électron non apparié reste entièrement localisé sur le carbone insaturé \dot{C} . Pour induire une transition de la densité de spin vers la chaîne aliphatique, la deuxième approximation a été partiellement supprimée [48], les interactions à courte distance étant introduites dans le cadre de la théorie des perturbations; l'apparition d'une densité de spin en H_γ n'est alors que la conséquence indirecte d'injections primaires d'une fraction d'électron non apparié dans les deux liaisons $C-C_\alpha$ et $C_\alpha-C_\beta$, relayées vers la liaison $C_\beta-H_\gamma$ par des structures du type éthyle $\dot{C}_\alpha-C_\beta-H_\gamma$ et méthyle $\dot{C}_\beta-H_\gamma$. Les paramètres nécessaires étant calibrés [48] sur les constantes de couplage de protons géminaux et vicinaux en résonance magnétique nucléaire, ce modèle prévoit pour un proton en γ un couplage hyperfin égal à:

$$a_{H_\gamma} \text{ (en MHz)} = -2,4 \cos^2 \theta(CC_\alpha C_\beta, C_\alpha C_\beta H_\gamma) - 3,2 \cos^2 \theta(pCC_\alpha, CC_\alpha C_\beta) \quad (2)$$

où $\theta(P_i, P_j)$ désigne l'angle fait par les plans P_i et P_j définis par trois atomes ou par deux atomes et la direction de l'orbitale $2p$ du carbone insaturé. Cette relation semble tout à fait convenir en série monocyclique et aliphatique. Les résultats expérimentaux les plus sûrs et les plus complets viennent de la résonance magnétique nucléaire de solutions saturées de radicaux stables [48] et dans le tétraméthyl-2,2,6,6 piperidinol-4 oxyde-1, on observe bien deux interactions hyperfines négatives ($-0,87$ et $-1,35$ MHz) attribuées avec certitude aux protons en γ de l'azote; compte-tenu de la délocalisation de l'électron non apparié vers l'oxygène du nitroxyde, le signe, l'ordre de grandeur et la stéréospécificité sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

Pour un radical bicyclo[2,2,1]heptanique portant une densité de spin unité sur le carbone C3, les valeurs prévues par la relation (2) sont respectivement de $-5,2$ et $-3,6$ MHz pour les protons *exo* et *endo* en C5, $-4,0$ et $-2,2$ MHz pour les protons *anti* et *syn* en C7.

Comparées à nos résultats expérimentaux (voir tableau), ces prévisions sont en désaccord complet sur trois points fondamentaux: la stéréospécificité, l'ordre de grandeur et le signe. La grande stéréospécificité n'est pas rendue, puisque le rapport des couplages est beaucoup plus proche de dix que de deux (l'un des couplages en γ vaut, en moyenne, 30 MHz; l'autre, non résolu, est compris dans la largeur de raie et est donc inférieur à 5 MHz). L'ordre de grandeur n'est pas rendu, puisque les couplages observés sont de cinq à dix fois plus grands que

calculés. Quant au signe, nous n'en avons aucune information dans les résultats décrits ici; mais une étude de résonance magnétique nucléaire sur un radical nitroxyde bicyclo[2,2,2]octanique stable a montré que le grand couplage à longue distance était positif [50].

Devant un tel ensemble de contradictions, nous concluons donc que, si la structure classique à liaisons de valence est commode pour visualiser la disposition spatiale relative des noyaux, elle ne peut être prise comme point de départ en ce qui concerne la répartition de la densité de spin dans les molécules bicycliques.

Bien entendu, la relation (2) n'est pas exempte de critiques [51]. Par exemple, le deuxième terme est la conséquence d'une polarisation primaire de la paire d'électrons assurant la liaison $C_\alpha-C_\beta$ reliée par une structure de résonance empruntée au fragment méthyle. Il lui a été donné le signe négatif parce que le couplage géminial J^2_{H-H} en résonance nucléaire est négatif; mais si l'on se réfère à la résonance électronique, ce terme devrait avoir un signe positif si l'interaction électron-proton dans un méthyle pyramidal est positive [30, 42-44]. Un tel renversement de signe, pour la même constante de proportionnalité, conduit à +0,6 et +2,4 MHz pour les protons *exo* et *endo* en C5, -0,8 et +1,0 MHz pour les protons *anti* et *syn* en C7; quoiqu'une possibilité de signe positif soit introduite, ces valeurs ne sont pas en meilleur accord, en ordre de grandeur et en stéréospécificité. De même, l'introduction des polarisations induites dans les deux autres liaisons partant du carbone C_α n'apporte qu'une correction négligeable [52]. Pour arriver à accorder une relation de type (2) avec les résultats expérimentaux, il faudrait au contraire renverser le signe du premier terme (polarisation primaire de la paire d'électrons assurant la liaison $C-C_\alpha$ reliée par une structure de résonance empruntée au fragment éthyle) tout en lui donnant un peu plus d'importance. Par exemple, la relation:

$$a_{H_\gamma} \text{ (en MHz)} = 30 \cos^2 \theta(CC_\alpha C_\beta, C_\alpha C_\beta H_\gamma) - 8 \cos^2 \theta(pCC_\alpha, CC_\alpha C_\beta) \quad (3)$$

conduit à des valeurs raisonnables. Mais il n'y a, cette fois, aucun argument de nature expérimentale pour changer ce signe, et ce sont maintenant les résultats des séries monocyclique et aliphatique qui sont en désaccord total.

Le modèle des liaisons localisées ne retient de la structure bicyclique qu'une forte ramification interne, interdisant tout mouvement de rotation. Il isole un fragment aliphatique du reste de la molécule, ce reste n'intervenant que pour fixer la disposition géométrique relative des atomes et des liaisons constituant le fragment. A notre avis, les systèmes bicycliques présentent des caractéristiques structurales telles que ce mode de partition est particulièrement mauvais, en rendant inacceptables les approximations fondamentales [47] du modèle saturé. Au même titre que le cyclopropane, que ses propriétés font classer à part dans la famille saturée, ces hydrocarbures relèvent d'un modèle à structure électronique délocalisée, où l'électron non apparié, décrit par une fonction d'onde polycyclique, peut avoir une interaction hyperfine positive et importante avec des noyaux très éloignés du carbone insaturé. Des calculs récents ont d'ailleurs montré que, même dans ses versions les plus simples [47, 53], la méthode des orbitales moléculaires semble donner d'assez bons résultats pour le calcul d'interactions en γ dans quelques composés bicycliques [54]; elle prévoit également très bien la disparition des couplages en C7 lorsque le centre radicalaire devient pyramidal par basculement de la liaison $\dot{C}-R$ vers le côté *endo* [55], ce que nous observons expérimentalement sur les alcools et hydrocarbures (par contre, pour les radicaux dérivant des cétones, le

carbone radicalaire serait plutôt plan, cette géométrie γ étant favorisée par l'extension du système π ; nous y observons les deux couplages à longue distance). Inversement, cette méthode ne paraît pas adaptée à des monocycliques, comme le radical cyclohexyl où les interactions calculées sont beaucoup trop grandes [56]. Malheureusement, la complexité des calculs croît très vite avec la taille de la molécule, ce qui rend difficile l'analyse des résultats et ne permet, pas de déterminer par quel aspect les molécules bicycliques se singularisent; il semble même que le succès des méthodes de Hückel [47, 53] ne soit qu'apparent; pour la méthode de Hückel simple [47] où il est facile de déterminer les éléments responsables de la délocalisation en H_γ , par suppression d'éléments de matrice, nous avons trouvé [57] que l'importance du couplage en γ et sa stéréospécificité sont liées aux éléments non diagonaux reliant l'orbitale p du carbone radicalaire et les orbitales $1s$ des hydrogènes. Le caractère bicyclique n'apporte aucune nouveauté dans le calcul, ce qui permet de comprendre que son application à un système monocyclique [56] redonne des résultats similaires.

La structure bicyclique doit posséder des caractères topologiques tels que la première condition de localisation parfaite (équivalence des énergies des niveaux $2s$ et $2p$ des carbones [47]) ne soit pas réalisée. En particulier, nous pensons que l'environnement ternaire des carbones en tête de pont doit jouer un rôle important pour la transmission de la densité de spin. Pour une symétrie C_{3v} parfaite, la préparation des orbitales de ces carbones en hybrides sp_3 , aspect essentiel du modèle saturé, est exclue. Le caractère $2s$ se concentre entièrement dans les liaisons avec les hydrogènes en tête de pont, et les liaisons avec les trois carbones voisins sont assurées essentiellement par deux orbitales $2p$. Ceci doit favoriser [58] la délocalisation de l'électron non apparié, tout comme la symétrie locale C_{2v} des groupes CH_2 permet d'expliquer très simplement [50] la stéréospécificité de l'interaction en γ . Les premiers résultats théoriques [57] montrent que la délocalisation en γ croît énormément si l'on supprime toutes les interactions des orbitales $2p$ avec les orbitales $2s$ des carbones. Mais il faudra procéder à une analyse plus approfondie des calculs avant de pouvoir affirmer que le caractère singulier des systèmes bicycliques est enfin cerné.

Au cours de ce travail, nous avons reçu l'aide constante de Madame Gagnaire-Chalier pour les synthèses, et de Monsieur Jérôme Douady pour les reconstitutions de spectres. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés, ainsi que Messieurs Ellinger, Rassat et Subra pour les nombreuses et utiles discussions que nous avons eues.

REFERENCES

- [1] RONCIN, J., 1967, *Molec. Crystallogr.*, **3**, 117.
- [2] THYRION, F., DODELET, J. P., FAUQUENOIT, C., et CLAES, P., 1968, *J. Chim. phys.*, **65**, 227.
- [3] GEROLA, J., LAMOTTE, B., et MARX, R., 1969, *J. Chim. phys.*, **66**, 216.
- [4] SYMONS, M. C. R., 1959, *J. chem. Soc.*, p. 277.
- [5] RUSSELL, G. A., et CHANG, K.-Y., 1965, *J. Am. chem. Soc.*, **87**, 4381.
- [6] RUSSELL, G. A., CHANG, K.-Y., et JEFFORD, C. W., 1965, *J. Am. chem. Soc.*, **87**, 4383.
- [7] RUSSELL, G. A., HOLLAND, G. W., et CHANG, K.-Y., 1967, *Tetrahedron Lett.*, p. 1955.
- [8] RUSSELL, G. A., HOLLAND, G. W., et CHANG, K.-Y., 1967, *J. Am. chem. Soc.*, **89**, 6629.
- [9] KOSMAN, D., et STOCK, L. M., 1968, *Chem. Commun.*, p. 551.
- [10] RUSSELL, G. A., et WHITTLE, P. R., 1967, *J. Am. chem. Soc.*, **89**, 6781. Voir également: KOSMAN, D., et STOCK, L. M., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 2011.

- [11] Une revue sur les cristaux plastiques se trouve dans: 'Proceedings of the Symposium on Plastic crystals and Rotation in Solid State—Oxford University', 1961, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1.
- [12] DYNHALL, K., BOLT, R. O., et CARROLL, J. G., 1963, *Radiation Effects on Organic Materials*, édité par R. O. Bolt et J. G. Carroll, Chap. IV (New York: Academic Press).
- [13] BULEY, A. L., NORMAN, R. O. C., et PRITCHETT, R. J., 1966, *J. chem. Soc.*, p. 849.
- [14] GLOUX-GEROLA, J., et GUGLIELMI, M., 1969, *Tetrahedron Lett.*, p. 2935.
- [15] THOMAS, A. F., et WHILLHALM, B., 1965, *Tetrahedron Lett.*, p. 1309.
- [16] THOMAS, A. F., SCHNEIDER, R. A., et MEINWALD, J., 1967, *J. Am. chem. Soc.*, **89**, 68.
- [17] GLOUX, J., GUGLIELMI, M., et LEMAIRE, H., 1969, *Molec. Phys.*, **17**, 425.
- [18] JERKUNICA, J. M., BORČIĆ, S., et SUNKO, D. E., 1965, *Tetrahedron Lett.*, p. 4465.
- [19] HELLER, C., et MCCONNELL, H. M., 1960, *J. chem. Phys.*, **32**, 1535.
- [20] WHIFFEN, D. H., 1966, 'La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules', Colloque International, du CNRS, Paris, **164**, 169.
- [21] BENNETT, J. E., MILE, B., et THOMAS, A., 1968, *J. chem. Soc.*, p. 298.
- [22] FESSENDEN, R. W., et SCHULER, R. H., 1963, *J. chem. Phys.*, **39**, 2147.
- [23] TSVETKOV, Y. D., ROWLANDS, J. R., et WHIFFEN, D. H., 1964, *J. chem. Soc.*, p. 810.
- [24] EDA, B., COOK, R. J., et WHIFFEN, D. H., 1966, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1497.
- [25] SNIPES, W., et SCHMIDT, J., 1968, *J. chem. Phys.*, **49**, 1443.
- [26] HERZBERG, G., et SHOOSMITH, J., 1956, *Can. J. Phys.*, **34**, 523.
- [27] PRYOR, W. A., 1966, *Free Radicals* (New York: McGraw-Hill), p. 29.
- [28] FORT, R. C., et VON R. SCHLEYER, P., 1966, Bridgehead Reactivity, dans *Advances in Alicyclic Chemistry*, édité par H. HART et G. J. KARABATSOS, (New York: Academic Press) vol. 1, p. 283.
- [29] SYMONS, M. C. R., 1963, *Nature, Lond.*, **198**, 1196.
- [30] FESSENDEN, R. W., et SCHULER, R. H., 1965, *J. chem. Phys.*, **43**, 2704.
- [31] BENNETT, J. E., et GALE, L. M., 1968, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1174.
- [32] FUJIMOTO, H., et FUKUI, K., 1966, *Tetrahedron Lett.*, p. 5551.
- [33] DOUADY, J., ELLINGER, Y., RASSAT, A., SUBRA, R., et BERTHIER, G., 1969, *Molec. Phys.*, **17**, 217.
- [34] BERTHIER, G., LEMAIRE, H., RASSAT, A., et VEILLARD, A., 1965, *Theoret. Chim. Acta*, **3**, 213.
- [35] WILCOX, C. F., SEXTON, M., et WILCOX, M. F., 1963, *J. org. Chem.*, **28**, 1079.
- [36] CRISTOL, S. J., DOUGLASS, J. R., FIRTH, W. C., et KRALL, R. E., 1962, *J. org. Chem.*, **27**, 2711.
- [37] KOOYMAN, E. C., et VEGTER, G. C., 1958, *Tetrahedron*, **4**, 382.
- [38] VON R. SCHLEYER, P., 1967, *J. Am. chem. Soc.*, **89**, 699 et 701.
- [39] COULOMBEAU, A., et RASSAT, A., 1968, *Chem. Commun.*, p. 1587.
- [40] MCCONNELL, H. M., et CHESNUT, D. B., 1958, *J. chem. Phys.*, **28**, 107.
- [41] MCCONNELL, H. M., HELLER, C., COLE, T., et FESSENDEN, R. W., 1960, *J. Am. chem. Soc.*, **82**, 766.
- [42] ZAEV, E. E., MOLIN, Y. N., ZHIDOMIROV, G. M., et VOEVODSKII, V. V., 1967, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **173**, 1370.
- [43] ATKINS, P. W., KEEN, W., et SYMONS, M. C. R., 1963, *J. chem. Soc.*, p. 250.
- [44] DOBBS, A. J., GILBERT, B. C., et NORMAN, R. O. C., 1969, *Chem. Commun.*, p. 1353.
- [45] CARRINGTON, A., et LONGUET-HIGGINS, H. C., 1962, *Molec. Phys.*, **5**, 447.
- [46] HELLER, H. C., 1965, *J. chem. Phys.*, **42**, 2611.
- [47] POPLI, J. A., et SANTRY, D. P., 1964, *Molec. Phys.*, **7**, 269.
- [48] LUZ, Z., 1968, *J. chem. Phys.*, **48**, 4186.
- [49] BRIERE, R., LEMAIRE, H., RASSAT, A., REY, P., et ROUSSEAU, A., 1967, *Bull. Soc. Chim. France*, p. 4479.
- [50] LEMAIRE, H., RASSAT, A., et REY, P., 1968, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 573.
- [51] BARFIELD, M., et CHAKRABARTI, B., 1969, *Chem. Rev.*, **69**, 757.
- [52] BARFIELD, M., 1970, *J. phys. Chem.*, **74**, 621.
- [53] HOFFMANN, R., 1963, *J. chem. Phys.*, **39**, 1397.
- [54] UNDERWOOD, G. R., et GIVENS, R. S., 1968, *J. Am. chem. Soc.*, **90**, 3713.
- [55] ELLINGER, Y., RASSAT, A., et SUBRA, R., 1970, *Theoret. Chem., Acta*, (à paraître).
- [56] HUDSON, A., HUSSAIN, H. A., et MURRELL, J. N., 1968, *J. chem. Soc. A*, p. 2336.
- [57] ELLINGER, Y., LEMAIRE, H., et SUBRA, R., (résultats non publiés).
- [58] JENSEN, F. R., et SMART, B. E., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 5686 et 5688.