

50376  
1976  
28

N° d'ordre : 583

50376  
1976  
28

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE  
(CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE)

par

**P. KARAFILOGLOU**

Diplômé Chimiste de l'Université Aristotélique de THESSALONIQUE

## STRUCTURE ET REACTIVITE DE RADICAUX LIBRES STABLES BENZOFURANNYLE



Soutenu le 18 Mars 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. C. LOUCHEUX	Président
A. LABLACHE-COMBIER	} Rapporteurs
J.P. CATTEAU	
J.P. BONNELLE	Examineur
C. CHACHATY	} Membres invités
J.P. MORIZUR	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BILLARD Jean	Physique du Solide
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEIAN Pierre	Chimie Appliquée
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	DECUYPER Marcel	Géométrie
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Michel	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	COULON Jean	Electrotechnique
Mlle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	FROELICH Daniel	Chimie Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle	KOSMAN Yvette	Géométrie
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Mes remerciements et ma profonde reconnaissance vont à Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER et au Docteur J.P. CATTEAU pour les encouragements et le soutien qu'ils m'ont apportés tout au long de ce travail, ainsi que pour leur aide dans la rédaction en français de ce manuscrit.

Je remercie également Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX, Directeur de l'U.E.R. de Chimie, d'avoir accepté de présider ce jury et Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu examiner cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Docteur C. CHACHATY, du Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay), d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'à Monsieur J.P. MORIZUR, Chargé de Recherches au C.N.R.S., à la fois pour son aide dans les problèmes de spectrométrie de masse et pour sa participation à ce jury.

Mes remerciements vont également :

Au Docteur H. OFFENBERG pour m'avoir initié à la synthèse des produits benzofurraniques,

au Docteur G. SURPATEANU pour ses fructueuses discussions,

à Mademoiselle N. PHILIPPO pour la frappe de ce mémoire,

et à tous mes collègues du laboratoire de Chimie Organique Physique pour leur chaleureux accueil.

"Νομω χροϊη, νομω γλυκυ, νομω πικρον  
ετη δ' ατομα και κενον"

(ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ)

"La couleur, le sucré, l'amer,  
sont des illusions phénoménologiques ;  
en réalité il n'y a que des atomes et du vide"

(DEMOCRITES)

A mes Proches.

*"Science sans conscience,  
n'est que ruine de l'âme"*

(RABELAIS)

*"εν οίδα οτι ουδεν οίδα"*

(ΣΟΚΡΑΤΗΣ)

*"La seule connaissance que j'ai  
acquise est que je ne sais rien"*

(SOCRATES)



# TABLE DES MATIÈRES

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	3
 <u>P R E M I È R E P A R T I E :</u>	
<u>CHAPITRE I</u> : L'ORIGINE DE LA R.P.E.....	4
- INTERACTION HYPERFINE DIPOLAIRE (ANISOTROPE).....	5
- INTERACTION HYPERFINE DE CONTACT (ISOTROPE).....	5
- Niveaux énergétiques de l'interaction isotrope d'un électron et d'un noyau $I = 1/2$ .....	6
- Dans le cas $I = 1$ et $S = 1/2$ .....	7
- Transitions permises pour des radicaux contenant des groupes de noyaux équivalents.....	7
 <u>CHAPITRE II</u> : MÉTHODES APPROCHÉES DU CALCUL DES DENSITES DE SPIN DES RADICAUX LIBRES.....	9
- TRAITEMENT DES SYSTEMES A COUCHE OUVERTE PAR LA THEORIE DU CHAMP AUTOCHERENT (SCF).....	10
- Seules sont considérées les orbitales $P_z$ .....	12
A) Radicaux anions alternés.....	14
B) Radicaux cations alternés.....	16
C) Radicaux non alternés.....	16
- On tient compte des orbitales des couches intérieures	16
BIBLIOGRAPHIE.....	21

## DEUXIÈME PARTIE :

<u>CHAPITRE I</u> : ETUDE DES RADICAUX DÉRIVANT DE LA THERMOLYSE DU DICÉTO-2,2' TÉTRAHYDRO-2,2',3,3' DIPHÉNYL-3,3' BIS BENZOFURANNE-3,3' ET DE SES DÉRIVÉS.....	23
- PRINCIPES DE LA SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS DIMÈRES.....	23
- ETUDE PAR R.P.E. DE LA THERMOLYSE DES DIFFÉRENTS DIMÈRES..	24
- Détermination approchée des constantes de couplage du radical $R_0$ .....	25
- Déterminations précises des constantes de couplage par simulation électronique.....	28
- Assignation des constantes de couplage par le calcul des densités de spin.....	29w
- Méthode I.N.D.O.....	30
- Méthode de Mc Lachlan.....	30
- Méthode Pariser-Parr-Pople.....	31
BIBLIOGRAPHIE.....	34
<u>CHAPITRE II</u> : INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA NATURE DES RADICAUX FORMÉS.....	35
- DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU RADICAL $R'_0$ .....	35
- Résultats expérimentaux et simulation des spectres..	36
- Structure du radical $R'_0$ .....	36
- EFFET DE SOLVANT DANS LA FORMATION DU TETRAMÈRE $T_0$ .....	39
- Participation du solvant par réaction chimique.....	39
- Influence de la nature du solvant.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	44
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	45
ANNEXE.....	48
C O N C L U S I O N.....	52

## I N T R O D U C T I O N

--0000000--

Le benzofuranne constitue le noyau de base de plusieurs grandes familles d'hétérocycles oxygénés naturels. De nombreux travaux ont été consacrés à la biogénèse, à l'extraction, à la dégradation et à la synthèse de produits benzofuranniques naturels complexes ; cependant, peu d'études théoriques relatives à la réactivité de ces molécules ont été entreprises jusqu'alors.

Quelques essais d'interprétation théorique de l'orientation des substitutions électrophiles dans la molécule de benzofuranne ont été traités dans la littérature (1)(2). En ce qui concerne les substitutions nucléophiles ou radicalaires, peu de travaux expérimentaux ont été accomplis et les interprétations théoriques sont généralement difficiles.

Dans ce travail, nous avons cherché à mettre en évidence des radicaux stables possédant le squelette du benzofuranne et cela dans un double but :

- d'une part, permettre l'étude de nouveaux radicaux stables formés à partir de molécules aromatiques hétérocycliques. Aucun radical stable dérivant du noyau benzofurannique n'a, à notre connaissance, été décrit dans la littérature.

- d'autre part, tenter d'aborder par cette voie le problème de la réactivité du noyau benzofurannique au niveau des substitutions radicalaires.

Nous avons choisi comme modèle le dicéto-2,2' tétrahydro-2,2',3,3' diphényl-3,3' bis benzofuranne-3,3'. La structure de cette molécule peut en effet laisser supposer une rupture thermique assez facile de la liaison 3,3' due à l'encombrement stérique des phényles et à l'effet des groupements carbonyles. Les radicaux qui en résulteraient seraient alors stabilisés par la présence des groupements phényles. On constate en effet que, chauffée vers 80°C, une solution de cette molécule dans le xylène laisse apparaître une coloration bleue, qui disparaît dès que l'on refroidit la solution. Cette coloration pouvant être due à la présence de radicaux libres stables, nous avons entrepris par R.P.E. une étude de ces solutions. Cette étude a nécessité la synthèse de nombreux dérivés méthylés et deutérés de la molécule de base, ainsi que la mise au point d'un programme de simulation de spectres R.P.E. en phase liquide. Pour le calcul des densités de spin, nous avons appliqué le programme I.N.D.O. (3) et mis au point deux programmes :

- l'un pour la méthode perturbative de Mc Lachlan (4) en tenant compte des modifications ultérieures proposées par Honeybourne (5),

- l'autre pour une méthode S.C.F./U.H.F. appliquée aux systèmes ouverts en utilisant la paramétrisation de Parr et Pariser (6).

Ce travail nous a effectivement permis d'observer des radicaux libres stables, mais surtout de mettre en évidence des réactions de substitution radicalaires accompagnées d'un effet de solvant très important, phénomène très rarement décrit dans la littérature.

Dans une première partie de ce travail nous présenterons l'aspect théorique de la résonance paramagnétique électronique, ainsi qu'un exposé des différentes méthodes de calcul que nous avons utilisées pour les déterminations théoriques des densités de spin.

Dans une seconde partie, nous rassemblerons l'ensemble des résultats, à la fois théoriques et expérimentaux, que nous avons obtenus concernant ces radicaux. Un premier chapitre s'intéressera à la détermination de la structure des radicaux (constantes de cou-

plage, densités de spin...). Enfin, dans un second chapitre, nous aborderons le problème de la substitution radicalaire et de l'effet de solvant particulièrement important dans ce cas.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) O. CHALVET, R. ROYER et P. DEMERSEMAN  
*Bull. Soc. Chim.* 1037 (1969).
- (2) R.B. HERMANN  
*Int. J. Quant. Chem.* 2, 165 (1968).
- (3) J.A. POPLÉ et D.L. BEVERIDGE  
*Approximate Molecular Orbital Theory*, Mac Graw-Hill,  
1970, p. 166.
- (4) A.D. Mc LACHLAN  
*Mol. Phys.* 3, 233 (1960).
- (5) C.L. HONEYBOURNE  
*Tetrahedron Letters* 52, 4927 (1971).  
C.L. HONEYBOURNE  
*Mol. Phys.* 21, 1057 (1971).
- (6) T. AMOS et L.C. SNYDER  
*J. Chem. Phys.* 41, 1773 (1964).  
T. AMOS et L.C. SNYDER  
*Ibid* 42, 3670 (1965).

PREMIERE PARTIE  
--()-()-()-()-()-()-()-()-()

## CHAPITRE I : L'ORIGINE DE LA R.P.E.

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Dans ce chapitre nous rappellerons succinctement les grands principes de la résonance paramagnétique électronique. Nos expériences ayant trait à des radicaux stables observés en phase liquide, nous détaillerons plus particulièrement la partie traitant de l'interaction hyperfine isotrope. Seuls les couplages isotropes sont en effet visibles en phase liquide.

-----

En absence d'un champ magnétique, toutes les orientations du spin d'un électron libre sont équivalentes ; un champ magnétique  $H_z$  provoque la levée de dégénérescence et l'énergie de l'électron libre  $E_0$  se modifie de  $\pm 1/2 g \beta H_z$  ( $E_1 = E_0 - 1/2 g \beta H_z$ ,  $E_2 = E_0 + 1/2 g \beta H_z$ ). L'augmentation du nombre des niveaux énergétiques obtenue en exposant le système dans un champ est appelée "splitting".

En réalité dans une molécule organique les phénomènes sont beaucoup plus complexes. En effet, l'électron célibataire se trouve sous l'influence des noyaux et le champ magnétique au niveau de l'électron est aussi modifié ; la conséquence de cette interaction est que les deux niveaux  $E_1$  et  $E_2$  se subdivisent en autres sous-niveaux  $E'_1$  et  $E'_2$ .

La résonance paramagnétique électronique est une technique de spectroscopie d'absorption. Une onde hyperfréquence  $h\nu$  produit les transitions de type  $E'_1 \rightarrow E'_2$ .



Les interactions des noyaux et de l'électron célibataire sont envisagées sous deux points de vue :

A) INTERACTION HYPERFINE DIPOLAIRE (ANISOTROPE) :

L'origine de cette interaction résulte de l'influence du dipole du noyau  $\vec{\mu}_N$  sur le dipole de l'électron  $\vec{\mu}_e$ . Pour que l'on puisse observer (détecter) cette interaction, il faut que les radicaux se trouvent en phase solide ou visqueuse, ou en gaz raréfié ; au contraire en phase liquide ou en phase gaz, sous pression suffisante, la fréquence des collisions dues aux mouvements brownien est supérieure à la fréquence de l'onde excitatrice et par conséquent le champ créé par les noyaux au niveau de l'électron s'annule, car la molécule peut prendre toutes les orientations par rapport au champ extérieur :

Un couplage de 1 gauss, par exemple, correspond à 2,8 MHz (lorsque  $g = 2$ ), c'est-à-dire à un temps de  $3.5 \times 10^{-7}$  sec.. Le temps caractéristique entre deux collisions dans un liquide est de l'ordre de  $10^{-10}$  sec..

Dans ce travail, les spectres ont été enregistrés en phase liquide et par conséquent l'interaction anisotrope est nulle.

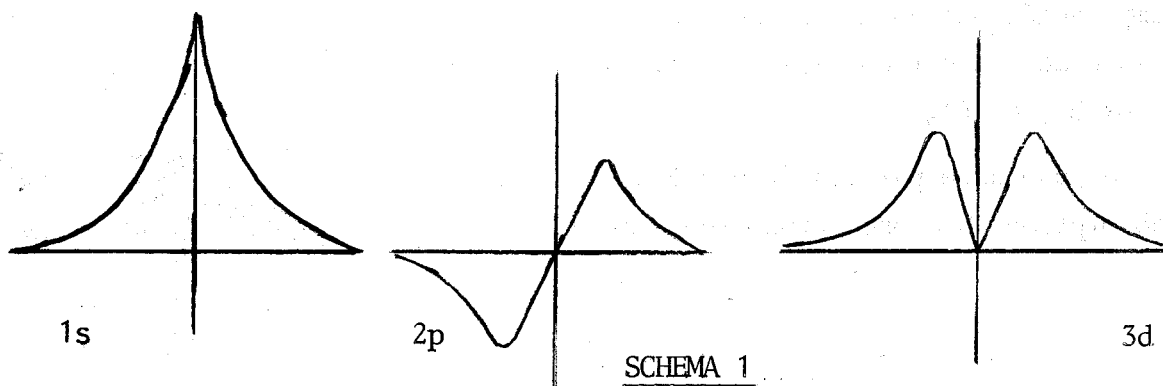
B) INTERACTION HYPERFINE DE CONTACT (ISOTROPE) : (ou interaction de contact de Fermi)

L'hamiltonien correspondant à l'énergie de l'interaction isotrope est donné par :

$$\hat{H}_{iso} = \frac{8\pi}{3} g \beta g_N \beta_N \rho(r_N) \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (I)$$

$\rho(r_N)$  représente la densité de spin sur le noyau N. Pour une orbitale S, avec  $r_N = 0$ ,  $\rho(r_N)$  est différente de zéro, tandis que pour les orbitales pures 2p, 3p, 3d... avec  $r_N = 0$ ,  $\rho(r_N)$  est nulle.

Sur le schéma 1 sont représentées les fonctions radiales des orbitales 1s, 2p, 3d pour l'hydrogène :



En conséquence, seulement pour les orbitales s on aura des couplages isotropes, tandis que pour les orbitales pures p et d la partie isotrope sera nulle.

L'hamiltonien (I) peut être écrit :

$$\hat{H}_{iso} = h A_0 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad \text{où} \quad A_0 = \frac{8\pi}{3h} g \beta g_N \beta_N \rho(r_N)$$

$A_0$  est appelée constante hyperfine isotrope et s'exprime en hertz.

$h A_0$  mesure l'énergie de l'interaction entre l'électron et le noyau.

B.1 - Niveaux énergétiques de l'interaction isotrope d'un électron et d'un noyau  $I = \frac{1}{2}$ .

L'opérateur hamiltonien du spin est  $H = H_1 + H_2 + H_{iso}$ .

$$\hat{H}_1 = g \beta H \hat{S}_z \quad : \text{effet Zeeman électronique}$$

$$\hat{H}_2 = - g_N \beta_N H \hat{I}_z \quad : \text{effet Zeeman nucléaire}$$

L'effet zeeman nucléaire peut être négligé, parce qu'il modifie les valeurs absolues des énergies des différents niveaux sans en modifier les écarts.

Dans le cas particulier que l'on examine ( $I = \frac{1}{2}$ ), où les valeurs propres de  $\hat{I}_z$  sont  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  et de  $\hat{S}_z$   $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , on a quatre états de spin possibles:

$$|\alpha_e, \alpha_n\rangle, |\beta_e, \alpha_n\rangle, |\alpha_e, \beta_n\rangle, |\beta_e, \beta_n\rangle$$

Les énergies correspondantes sont :

$$\begin{aligned} E_{\alpha_e, \alpha_n} &= \langle \alpha_e, \alpha_n | \hat{H} | \alpha_e, \alpha_n \rangle = \langle \alpha_e, \alpha_n | g \beta H \hat{S}_z | \alpha_e, \alpha_n \rangle + \langle \alpha_e, \alpha_n | h A_0 \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha_e, \alpha_n \rangle = \\ &= \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} h A_0 \end{aligned}$$

$$E_{\alpha_e, \beta_n} = \frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A_0 ; \quad E_{\beta_e, \beta_n} = -\frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A_0 ;$$

$$E_{\beta_e, \alpha_n} = -\frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A_0$$

Les transitions permises entre les niveaux énergétiques sont soumises aux règles de sélection :  $\Delta m_I = 0$ ,  $\Delta m_S = \pm 1$ .

Dans notre cas les transitions permises sont :

$$\Delta E_1 = E_{\alpha_e, \alpha_n} - E_{\beta_e, \alpha_n} = g \beta H + \frac{1}{2} h A_0 = h\nu_1$$

$$\Delta E_2 = E_{\alpha_e, \beta_n} - E_{\beta_e, \beta_n} = g \beta H - \frac{1}{2} h A_0 = h\nu_2$$

Dans la pratique de la R.P.E. on met ces transitions en évidence en travaillant à fréquence constante  $h\nu_0$  et en faisant varier le champ magnétique extérieur.

$$g \beta H_1 + \frac{1}{2} h A_0 = h\nu_0 \quad H_1 = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{1}{2} \frac{hA_0}{g\beta}$$

$$g \beta H_2 - \frac{1}{2} h A_0 = h\nu_0 \quad H_2 = \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{1}{2} \frac{hA_0}{g\beta}$$

La quantité  $\frac{hA_0}{g\beta} = a$  est la constante de couplage qu'on mesure expérimentalement en Gauss. Il faut ici souligner que  $A_0$  (exprimé en Hertz) et  $a$  (exprimé en Gauss) ne peuvent être convertis entre eux que lorsque l'on connaît le facteur  $g$  qui est variable d'une espèce paramagnétique à l'autre.

B.2 - Dans le cas  $I = 1$  et  $S = \frac{1}{2}$ , on démontre de la même manière qu'il existe trois transitions :

$$H_1 = \frac{h\nu_0}{g\beta} - a \quad ; \quad H_2 = \frac{h\nu_0}{g\beta} \quad ; \quad H_3 = \frac{h\nu_0}{g\beta} + a$$

B.3 - Transitions permises pour des radicaux contenant des groupes de noyaux équivalents :

En travaillant comme ci-dessus et en tenant toujours compte des règles de sélection de la R.P.E. ( $\Delta m_I = 0$ ,  $\Delta m_S = \pm 1$ ), on peut démontrer intuitivement que :

1° - Un spectre de R.P.E. de  $n$  noyaux équivalents aura  $2nI + 1$  raies ; lorsque  $I = \frac{1}{2}$ , les intensités relatives seront données par le triangle de Pascal.

2° - Pour plusieurs groupes  $i$  de  $n_i$  noyaux équivalents, le nombre des raies sera :  $\prod_i (2n_i I_i + 1)$  (Voir annexe I).

--ooo0ooo--

CHAPITRE II : MÉTHODES APPROCHÉES DU CALCUL  
DES DENSITÉS DE SPIN DES RADICAUX LIBRES  
-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Dans ce chapitre nous traiterons les principales méthodes de calcul permettant de déterminer théoriquement les densités de spin des radicaux libres, celles-ci permettant la prévision des constantes de couplage isotropes.

-----

Le calcul des densités de spin pour les radicaux a d'abord été effectué d'après la méthode de Hückel, qui consiste à calculer les coefficients  $C_{ir}^2$  des orbitales atomiques correspondant à chaque atome  $r$  dans l'orbitale moléculaire  $i$  contenant l'électron célibataire. Cette méthode n'est plus utilisée, d'une part parce qu'elle considère seulement les électrons  $\pi$  et ne tient pas compte des termes de répulsion coulombienne électronique, et d'autre part parce qu'elle admet que les orbitales moléculaires intérieures ne sont pas modifiées par la présence d'un électron célibataire (ignorance des termes d'échanges). D'après cette méthode, la densité de spin sur un atome donné ne peut être que nulle ou positive.

D'autres méthodes plus élaborées ont depuis été établies ; nous détaillerons dans la suite de ce chapitre les principales méthodes que nous avons utilisées pour effectuer ces calculs.

TRAITEMENT DES SYSTEMES A COUCHE OUVERTE PAR LA THEORIE DU CHAMP AUTO-COHERENT (S.C.F.) :

Lorsque la description de la fonction d'onde totale d'un système à couche fermée se fait à l'aide du déterminant de Slater, à chaque orbitale moléculaire correspondent deux électrons, l'un de spin  $\alpha$  et l'autre de spin  $\beta$ , qui ont tous les deux la même fonction spatiale  $\psi_i$ . Dans un système ouvert, l'environnement de ces deux électrons n'est pas le même et par conséquent on doit attribuer différentes fonctions pour les électrons de spin  $\alpha$  et ceux de spin  $\beta$ . Le déterminant de Slater d'un radical s'exprimera donc par :

$$\Psi = \left\| \begin{array}{cccc} \psi_1^\alpha(1) \alpha(1) & \psi_1^\beta(2) \beta(2) & \psi_2^\alpha(3) \alpha(3) & \psi_2^\beta(4) \beta(4) \dots \\ \dots & \psi_K^\alpha(2K-1) \alpha(2K-1) & \psi_K^\beta(2K) \beta(2K) & \psi_{K+1}^\alpha(2K+1) \alpha(2K+1) \end{array} \right\|$$

Les différents calculs effectués par cette technique, introduit par Pople et Nesbet (1), sont décrits dans la bibliographie par le terme "Unrestricted Hartree Fock Calculations".

En utilisant le même hamiltonien électronique que pour les systèmes fermés, on peut calculer par la même procédure l'énergie électronique totale :

$$E = \sum_i^{1+n} \mathcal{H}_{ii} + \frac{1}{2} \left( \sum_i^{1+n} \sum_j^{1+n} \mathcal{J}_{ij} - \sum_i^1 \sum_j^1 \mathcal{K}_{ij}^\alpha - \sum_i^n \sum_j^n \mathcal{K}_{ij}^\beta \right)$$

1 = nombre des électrons de spin  $\alpha$

n = nombre des électrons de spin  $\beta$

L'intégrale monoélectronique  $\mathcal{H}_{ii}$  représente l'énergie d'un électron dans l'orbitale moléculaire  $\psi_i$  soumis à l'influence du coeur total

$$\mathcal{H}_{ii} = \int \psi_i^\sigma(1) H^{\text{coeur}}(1) \psi_i^\sigma(1) d\tau_1$$

(avec  $\sigma = \alpha$  ou  $\beta$  selon que l'orbitale contient un électron de spin  $\alpha$  ou de spin  $\beta$ ).

L'intégrale diélectronique  $\mathcal{J}_{ij}$  représente l'interaction répulsive entre deux électrons, l'un occupant l'orbitale  $\psi_i^\sigma$  et l'autre l'orbitale  $\psi_j^\sigma$

$$\mathcal{J}_{ij} = \iint \psi_i^\sigma(1) \psi_j^\sigma(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^\sigma(1) \psi_j^\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

L'intégrale d'échange  $\mathcal{H}_{ij}^\sigma$  représente l'interaction entre les électrons de spin parallèle (le signe négatif précise qu'il s'agit d'une stabilisation énergétique)

$$\mathcal{H}_{ij}^\sigma = \iint \psi_i^\sigma(1) \psi_j^\sigma(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\sigma(1) \psi_i^\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

On applique ensuite la méthode de Roothan (2) pour les systèmes à couche fermée : on considère les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $\psi_i^\alpha = \sum_r C_{ir}^\alpha \phi_r$ ,  $\psi_i^\beta = \sum_r C_{ir}^\beta \phi_r$  ; on optimise les coefficients  $C_{ir}^\alpha$  et  $C_{ir}^\beta$  en faisant des variations indépendantes pour les orbitales  $\psi_i^\alpha$  et  $\psi_i^\beta$  ; on aboutit donc aux équations :

$$\sum_r (F_{rs}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_{rs}) C_{ir}^\alpha = 0 \tag{I}$$

$$\sum_r (F_{rs}^\beta - \epsilon_i^\beta S_{rs}) C_{ir}^\beta = 0$$

où les éléments  $F_{rs}^\alpha$  et  $F_{rs}^\beta$  sont donnés par :

$$\begin{cases} F_{rs}^\alpha = H_{rs} + \sum_t \sum_n \{P_{tn}^\alpha(rs/tn) - P_{tn}^\alpha(rt/ns)\} \\ F_{rs}^\beta = H_{rs} + \sum_t \sum_n \{P_{tn}^\beta(rs/tn) - P_{tn}^\beta(rt/ns)\} \end{cases} \tag{II}$$

L'intégrale  $(rs/tn) = \iint \phi_r(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(2) \phi_n(2) d\tau_1 d\tau_2$  représente l'interaction coulombienne entre les distributions électroniques  $\phi_r \phi_s$  et  $\phi_t \phi_n$ .

Les intégrales de coeur  $H_{rs} = \int \phi_r(1) H^{\text{coeur}}(1) \phi_s(1) d\tau_1$  représentent la somme de l'énergie cinétique et potentielle des électrons sous l'influence du coeur.

$P_{tn}^\alpha$  et  $P_{tn}^\beta$  sont les éléments des matrices de densité électronique pour les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement.  $P_{tn}$  sont les éléments de matrice de la population électronique totale.

$$P_{tn}^\alpha = \sum_{i=1}^1 C_{it}^\alpha C_{in}^\alpha, P_{tn}^\beta = \sum_{i=1}^n C_{it}^\beta C_{in}^\beta, P_{tn} = P_{tn}^\alpha + P_{tn}^\beta$$

La matrice des densités de spin sera donnée par  $P_{tn}^{spin} = P_{tn}^{\alpha} - P_{tn}^{\beta}$ .

On peut donc, a priori, résoudre les équations (I) en suivant la procédure itérative du champ autocohérent séparément pour les électrons de spin  $\alpha$  et de spin  $\beta$ .

En appliquant, aux équations (I) et (II), l'approximation Z.D.O. (Zéro Differential Overlap)\* on aboutit :

$$\sum_r F_{rs}^{\alpha} C_{ir}^{\alpha} = \epsilon_i C_{is}$$

$$\begin{cases} F_{rr}^{\alpha} = H_{rr} - P_{rr}^{\alpha} (rr/rr) + \sum_t \{P_{tt} (rr/tt)\} \\ F_{rs}^{\alpha} = H_{rs} - P_{rs}^{\alpha} (rr/ss) \text{ pour } r \neq s \end{cases} \quad (III)$$

et des relations analogues pour les termes de spin  $\beta$ .

Pour la solution des équations (III), on envisagera deux niveaux d'approximation :

1° - Seules sont considérées les orbitales  $P_z$  (14) :

1a) Dans ce cas les  $\phi_r$  des équations (III) représentent seulement les orbitales atomiques  $P_z$ .

\* Cette approximation introduite par Pople (3) considère que la distribution  $\phi_i \phi_j d\tau$  est petite et peut être considérée comme nulle ; dans ces conditions  $(rs/tn) = (rr/tt) \delta_{rs} \delta_{tn}$ ;  $S_{rt} = \int \phi_r (1) \phi_t (1) d\tau = S_{rt}$ .

$$S_{rs} \begin{cases} \rightarrow = 1 & r = s \\ \rightarrow = 0 & r \neq s \end{cases}$$



En acceptant pour les termes diagonaux des équations (III) que les intégrales de pénétration sont nulles\* et pour les termes non diagonaux  $H_{rs} = \beta_{rs}$  les équations (III) peuvent être écrites :

$$\begin{aligned} F_{rr}^\alpha &= U_{rr} + p_{rr}^\beta \gamma_{rr} + \sum_{t \neq r} (p_{tt}^\alpha + p_{tt}^\beta - Z_t) \gamma_{rt} \\ F_{rs}^\alpha &= \beta_{rs} - p_{rs}^\alpha \gamma_{rs} \end{aligned} \tag{IV}$$

où  $\gamma_{rs} \equiv (rr/ss)$

Pour  $U_{rr}$  et  $\gamma_{rr}$  on utilise les valeurs trouvées par Parr et Pariser (4) pour les hydrocarbures aromatiques à six chaînons ; pour les intégrales de répulsion  $\gamma_{rs}$ , on adopte le modèle électrostatique classique.

1b) La méthode des perturbations de Mc Lachlan (5) : Dans cette méthode initialement mise au point pour des hydrocarbures alternés, on ne considère que les orbitales  $P_z$  du carbone. Pour mieux représenter la perturbation, on réécrit les équations (IV) sous la forme :

$$\begin{cases} F_{rr}^\alpha = U_{rr} + p_{rr}^\beta \gamma_{rr} + \sum_{t \neq r} (p_{tt}^\alpha + p_{tt}^\beta + p_{tt}^0 - 1) \gamma_{rt} \\ F_{rs}^\alpha = \beta_{rs} - p_{rs}^\alpha \gamma_{rs} \end{cases} \tag{V}$$

où  $p_{rs}^\alpha = \sum_{i=j}^m C_{ir}^\alpha C_{is}^\alpha$   $m$  est le nombre des orbitales moléculaires doublement occupées.  
 $p_{rs}^\beta = \sum_{i=j}^m C_{ir}^\beta C_{is}^\beta$  L'indice 0 désigne l'orbitale contenant l'électron célibataire.  
 $p_{rs}^0 = C_{or} C_{os}$

\*  $H_{rr} = (r/-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A/r) + \sum_{B \neq A} (r/-V_B/r)$   
 $r$  est l'orbitale de l'atome A ; on met  $U_{rr} = (r/-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A/r)$ . L'intégrale de pénétration est déterminée comme :

$$(rr, B) = (r/-V_B/r) + \sum_t^B Z_t (rr, tt)$$

$t$  est une orbitale de l'atome B ;  $Z_t$  est le nombre des électrons appartenant à cette orbitale. Dans le cas ci-dessus, où on considère une orbital  $P_z$  par atome, et on prend l'intégrale de pénétration comme zéro :  $(r/-V_B/r) = -Z_B \gamma_{rt}$ .

Les termes  $\sum_t (p_{tt}^\alpha + p_{tt}^\beta + p_{tt}^0) \gamma_{rt} = J_{rr}$  et

$U_{rr} - \sum_{t \neq r} \gamma_{rt} = V_{rr}$  (où  $\beta_{rs} = V_{rs}$ ) représentent respectivement les interactions coulombiennes des électrons entre eux et les interactions des électrons avec le coeur, comme elles sont définies par la théorie du champ autocohérent.

Les  $J_{rr}$  et  $V_{rr}$  sont indépendants du spin ; la seule différence entre les termes  $F^\alpha$  et  $F^\beta$  se situe au niveau des termes d'échange K, qu'on peut définir par

$$K_{rs}^\alpha = (p_{rs}^\alpha + p_{rs}^0) \gamma_{rs} \quad \text{et} \quad K_{rs}^\beta = p_{rs}^\beta \gamma_{rs}$$

#### A - Radicaux anions alternés :

On considère dans un premier temps l'orbitale moléculaire  $\psi_0$  comme vacante. On calcule alors les  $p_{rs}^\alpha$ ,  $p_{rs}^\beta$ . Dans le cas des hydrocarbures alternés  $p_{rr}^\alpha = p_{rr}^\beta = \frac{1}{2}$ , les équations (V) deviennent alors :

$$F^\alpha (0)_{rr} = U_{rr} + \frac{1}{2} \gamma_{rr}$$

$$F^\alpha (0)_{rs} = \beta_{rs} - p^\alpha(0)_{rs} \gamma_{rs}$$

L'addition d'un électron de spin  $\alpha$  (l'électron célibataire) à  $\psi_0$  va perturber les autres électrons en modifiant les termes d'interaction électron-électron. Cette perturbation peut être exprimée (5)(6)(7) avec les termes : J (champ coulombien) et K (champ d'échange) par les équations :

$$J (1)_{rs} - J (0)_{rs} = \sum_t p^0 (0)_{tt} \gamma_{rt} \delta_{rs}$$

$$K^\alpha (1)_{rs} - K^\alpha (0)_{rs} = p^0 (0)_{rs} \gamma_{rs} \equiv G_{rs}$$

$$K^\beta (1)_{rs} - K^\beta (0)_{rs} = 0$$

Les indices 0 et 1 entre parenthèses représentent respectivement les termes non perturbés et perturbés.

On considère ensuite que l'addition de l'électron célibataire :

- ne change pas l'orbitale moléculaire  $\psi_0$ ,
- modifie également les termes  $F_{rs}^\alpha$  et  $F_{rs}^\beta$  sous l'influence du champ coulombien de l'électron célibataire.

Par conséquent, les seuls changements introduits par la perturbation vont s'exprimer par les termes d'échange  $G_{rs}$  qui vont modifier les valeurs effectives :

- des intégrales de coulomb

$$U_{rr} = \alpha_r \rightarrow \alpha_r - P_{rr}^0 (0) \gamma_{rr}$$

par  $\Delta\alpha_{rs} = - G_{rs}$

- et des intégrales de résonance

$$\beta_{rs} \rightarrow \beta_{rs} - P_{rs}^0 (0) \gamma_{rs}$$

par  $\Delta\beta_{rs} = - G_{rs}$

Ces perturbations peuvent s'exprimer à l'aide des coefficients de polarisabilité par l'équation :

$$P_{rr}^\alpha (1) - P_{rr}^\alpha (0) = \Delta P_{rr}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_t \pi_{rr,tt} \Delta\alpha_t + \frac{1}{2} \sum_t \sum_s \pi_{rr,ts} \Delta\beta_{ts} \quad (VI)$$

(Le facteur 1/2 étant dû au fait que la perturbation ne s'applique qu'aux électrons de spin  $\alpha$ , soit la moitié des électrons).

Pour les hydrocarbures alternés  $\pi_{rr,ts} = 0$  ; or  $\Delta P_{rr}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_t \pi_{rr,t} \Delta\alpha_t$ .

La densité de spin  $e_r^{\text{spin}}$  (=population  $\alpha$  - population  $\beta$ ) sera donnée :

$$e_r^{\text{spin}} = \{C_{or}^2 + P_{rr}^\alpha (1)\} - P_{rr}^\beta (1) = C_{or}^2 - \frac{1}{2} \sum_t \pi_{rt} P_{tt}^0 \gamma_{tt} \quad (VII)$$

(Puisque l'on a admis que  $P_{rr}^\beta (1) = P_{rr}^\beta (0)$  et parce que  $P_{rr}^\alpha (1) = P_{rr}^\alpha (0) + \Delta P_{rr}^\alpha$ ).

En introduisant un paramètre empirique  $\lambda = -\frac{1}{2} \gamma/\beta$  (où  $\gamma \approx 10,5$  eV et  $\beta \approx -4,5$  eV), l'équation (VII) devient :

$$e_r^{\text{spin}} = C_{or}^2 + \lambda \sum_t (\beta \pi_{rt}) C_{ot}^2$$

Dans les applications courantes, au lieu d'utiliser les coefficients de polarisabilité, on peut calculer les densités de spin d'une manière directe en faisant varier l'intégrale de coulomb de  $+ 2 \lambda p_{tt}^0 \beta$  :

$$\begin{aligned} \rho_r^{\text{spin}} &= p_{rr}^0(o) + p_{rr}^\alpha(1) - p_{rr}^\beta(o) \\ &= C_{or}^2 + \sum_{i=1}^m (K_{ir}^2 - C_{ir}^2) \end{aligned}$$

où  $K_{ir}$  sont les coefficients de l'orbitale atomique  $r$  trouvés après la variation de  $\alpha$ .

### B) Radicaux cations alternés :

L'enlèvement d'un électron  $\beta$  d'un système fermé conduit à un radical cation ; il en résulte une perturbation des orbitales  $\psi_\beta$ . On peut démontrer (6)(8) qu'elle est équivalente à une perturbation de signe inverse des orbitales  $\psi_\alpha$  (y compris l'orbitale contenant l'électron célibataire).

Dans ce cas les densités de spin seront données par

$$\rho_r^{\text{spin}} = K_{or}^2 + \sum_{i=1}^m (K_{ir}^2 - C_{ir}^2)$$

### C) Radicaux non alternés (9) :

La méthode de Mac Lachlan, initialement mise au point pour des radicaux alternés, peut aussi s'appliquer au cas des radicaux non alternés. Dans ce cas  $\pi_{rr,ts} \neq 0$  (équation (VI)) ; il est donc nécessaire de considérer une variation des intégrales  $\beta_{rs}$ .

Cette variation sera  $\Delta \beta_{rs} = 2 \lambda p_{rs}^0 \beta$ .

#### 2° - On tient compte des orbitales des couches intérieures :

A ce niveau d'approximation, parmi les méthodes empiriques les plus connues, on trouve les méthodes C.N.D.O. (10) et I.N.D.O. (11) dans lesquelles on utilise toutes les orbitales de la couche de valence (valence basis set).

La différence principale entre ces deux méthodes se situe au niveau des intégrales d'échange : la répulsion entre deux électrons, qui occupent

deux orbitales différentes du même atome, est plus petite lorsque ces électrons sont de même spin. Ceci s'exprime dans les équations (II) par le terme :

$$(rs/rs) = \iint \phi_r(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r(2) \phi_s(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$\phi_r, \phi_s$  : orbitales du même atome.

Ce terme (dont l'importance est prépondérante pour les systèmes à couche ouverte) n'est pris en considération que dans la méthode I.N.D.O. alors que dans la méthode C.N.D.O. on le néglige ; dans ce dernier cas, toute interaction entre deux électrons du même atome est la même et indépendante de leur spin.

Pour la formulation de la méthode I.N.D.O., les principaux niveaux d'approximation à partir des équations (II) sont :

a) L'approximation Z.D.O. qu'on applique à toutes les intégrales de répulsion non monoatomiques :

$$(rs/tn) = \delta_{rs} \delta_{tn} (rr/tt)$$

Parmi les intégrales monoatomiques, seules celles de type  $(rr/rr)$ ,  $(rr/tt)$ ,  $(rt/rt)$  sont différentes de zéro ; les autres sont nulles pour des raisons de symétrie (12).

b) On considère que les intégrales diatomiques  $(rr/tt)$  dépendent seulement de la nature de deux atomes A et B auxquels les orbitales  $\phi_r$  et  $\phi_t$  appartiennent ; l'intégrale  $(rr,tt)$  est donc la même pour toutes les orbitales des atomes A et B ; elle représente l'énergie électrostatique moyenne entre un électron de l'atome A et un autre de l'atome B.

$$(rr/tt) = \gamma_{AB}$$

c) Pour les éléments de coeur  $H_{rs}$ , on fait les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} \phi_r \text{ appartient à l'atome A : } H_{rr} &= (r/-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - \sum_{B \neq A} V_B/r) = \\ &= U_{rr} - V_{AB} \text{ (où } U_{rr} = (r/-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A/r) \end{aligned}$$

$$\text{et } V_{AB} = (r/V_B/r)$$

$\phi_r, \phi_s$  appartiennent au même atome A :

$$H_{rs} = U_{rs} - \sum_{B \neq A} (r/V_B/s)$$

\*  
 $U_{rs}$  et  $(r/V_B/s)$  sont nulles pour des raisons de symétrie.

$\phi_s$  appartient à l'atome B,  $\phi_r$  appartient à l'atome A

$$H_{rs} = (r/\frac{1}{2}v^2 - V_A - V_B/s) - \sum_{C \neq A, B} (r/V_C/s)$$

où  $(r/V_C/s)$  sont également considérées comme nulles\*.

Ce terme  $H_{rs}$  est proportionnel aux intégrales de recouvrement :

$$H_{rs} = \beta_{AB}^0 S_{rs}$$

( $\beta_{AB}^0$  constant dépendant seulement de la nature des atomes A et B).

Les équations (II) deviennent donc :

$$F_{rt}^\alpha = (2 P_{rt} - P_{rt}^\alpha)(rt/rt) - P_{rt}^\alpha (rr/tt) \quad \text{(VIII)}$$

$\phi_r$  et  $\phi_t$  orbitales du même atome.

$$F_{rt}^\alpha = \frac{1}{2} \beta_{AB}^0 S_{rt} - P_{rt}^\alpha \gamma_{AB} \quad \text{(IX)}$$

$\phi_r$  et  $\phi_t$  sur deux atomes différents A et B.

$$F_{rr}^\alpha = U_{rr} + \sum_t \{P_{tt}(rr/tt) - P_{tt}^\alpha(rt/rt)\} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB})$$

$\phi_r$  et  $\phi_t$  orbitales du même atome A.

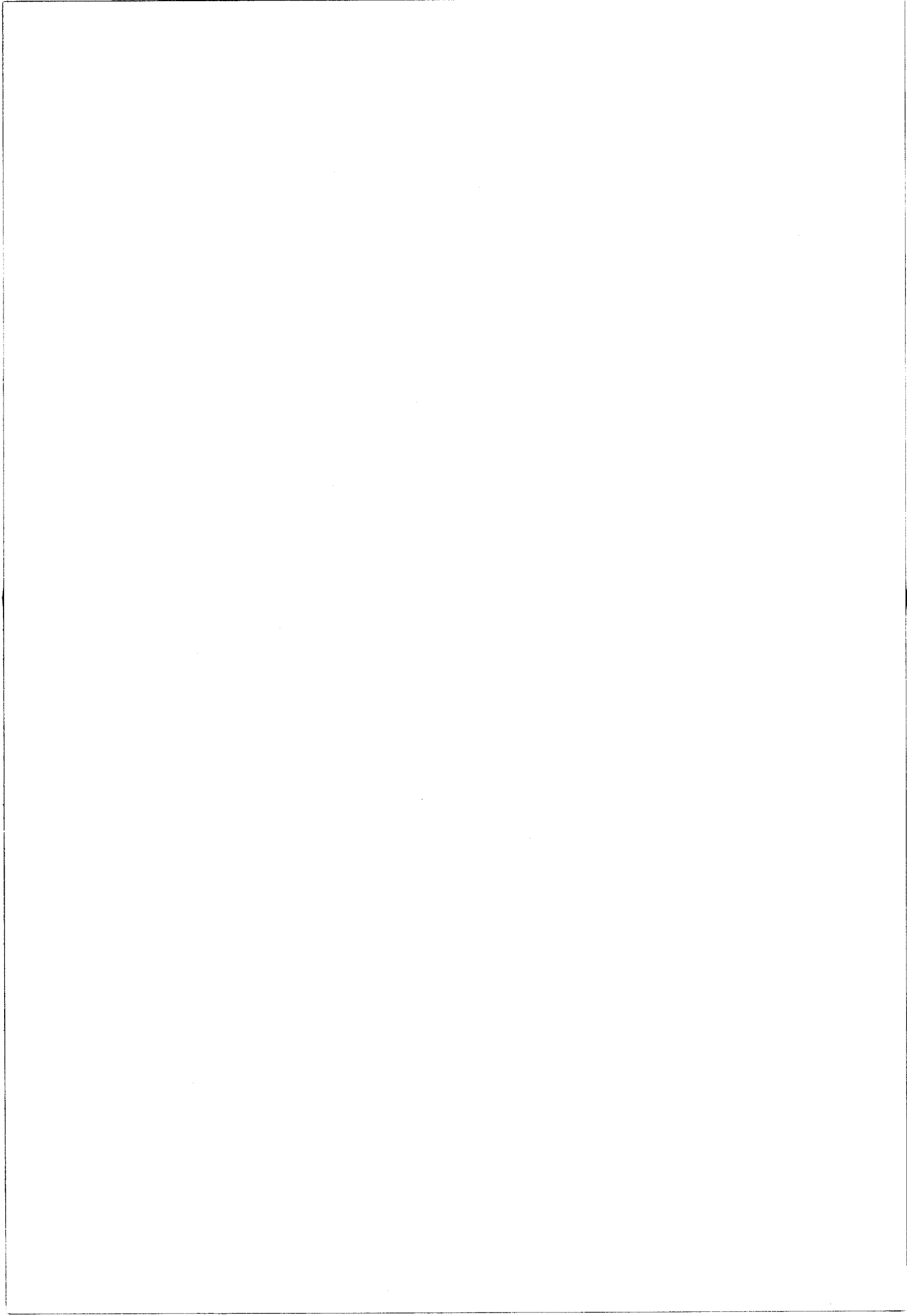
\* Ceci est en concordance avec le concept général de l'approximation Z.D.O. adopté pour les intégrales de répulsion.

En considérant que les intégrales de pénétration sont nulles ( $Z_B \gamma_{AB} - V_{AB} = 0$ ), les termes diagonaux  $F_{rr}^\alpha$  deviennent :

$$F_{rr}^\alpha = U_{rr} + \sum_t \{P_{tt}(rr/tt) - P_{tt}^\alpha(rt/rt)\} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (X)$$

La paramétrisation des équations (VIII), (IX) et (X), pour les intégrations de répulsion et d'échange, se fait à l'aide des paramètres  $F^0$ ,  $G^1$  et  $F^2$  de Slater-Condon (13) ; pour les intégrales de coeur on utilisera les mêmes paramètres auxquels seront couplées des données atomiques (potentiels d'ionisation et affinités électroniques).

--oooOooo--





CHAPITRE II - PARTIE I

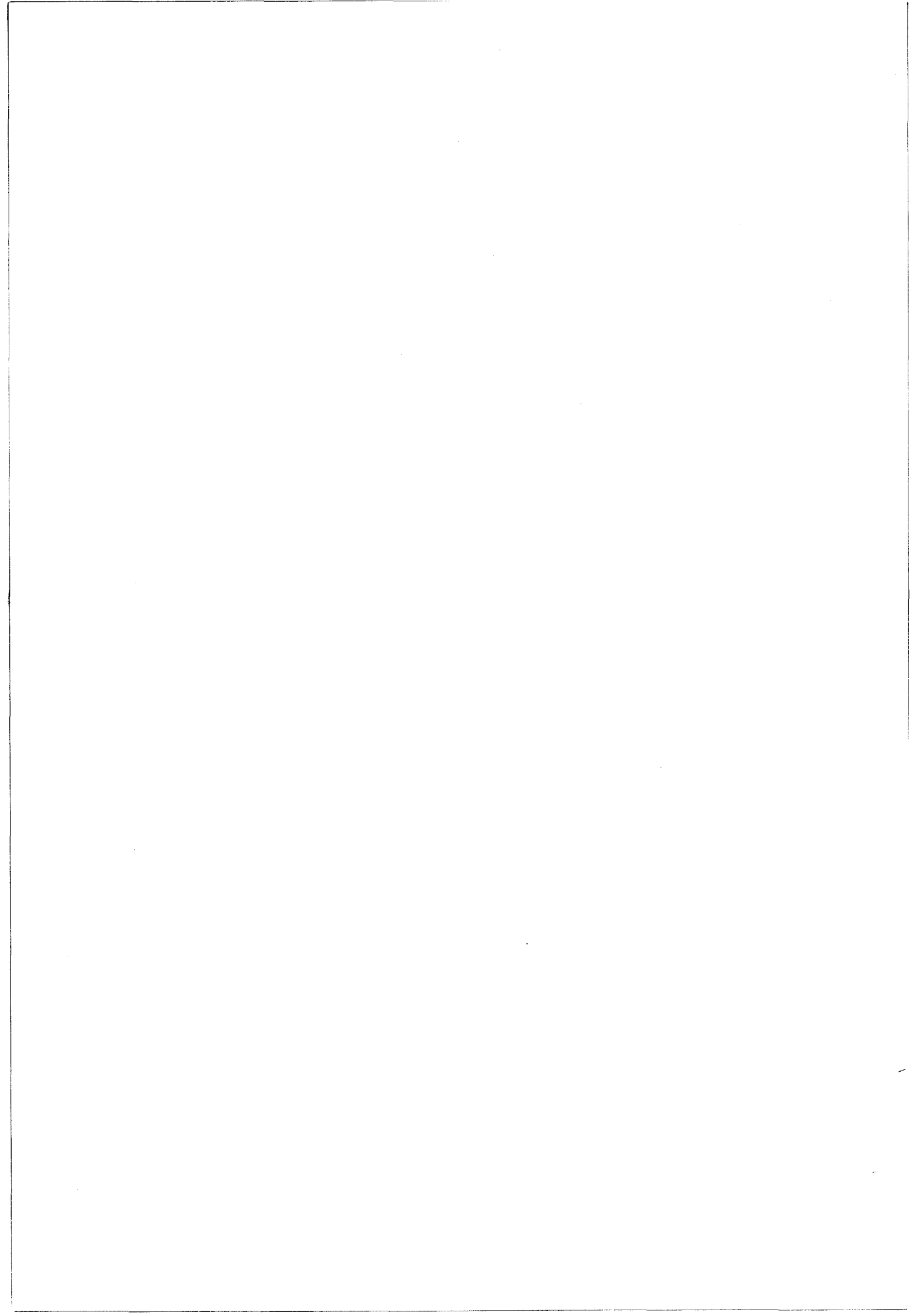
BIBLIOGRAPHIE

-----

- (1) J.A. POPLÉ et R.K. NESBET  
J. Chem. Phys. 22, 571 (1954).
- (2) C.C.J. ROOTHAAN  
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- (3) J.A. POPLÉ  
Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).  
Proc. Roy Soc. (London) A 233, 233 (1955).  
J. Phys. Chem. 61, 6 (1957).
- (4) R.G. PARR  
J. Chem. Phys. 20, 1499, (1952).  
R. PARISER et R.G. PARR  
Ibid 21, 466 (1953).  
R. PARISER et R.G. PARR  
Ibid 21, 767 (1953).
- (5) A.D. Mc LACHLAN  
Mol. Phys. 3, 233 (1960).
- (6) C.L. HONEYBOURNE  
Ibid 21, 1057 (1971).
- (7) L. SALEM  
The Molecular orbital theory of conjugated systems  
W.A. Benjamin Inc. 1974, chap. 5-4.
- (8) J.C. BICKERTON et R.E. MOSS  
Mol. Phys. 21, 341 (1971).
- (9) C.L. HONEYBOURNE  
Tetrahedron Letters 52, 4927 (1971).

- (10) J.A. POPLÉ et G.A. SEGAL  
J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966).  
D.P. SANTRY et G.A. SEGAL  
Ibid 47, 158 (1967).
- (11) J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH  
Ibid 47, 2026 (1967).
- (12) M.J.S. DEWAR  
The Molecular orbital theory of organic chemistry  
Mc Graw-Hill 1969, p. 87 et 445.
- (13) J.C. SLATER  
Quantum theory of atomic structure  
Mc Graw-Hill, vol. I, p. 339, New-York (1960).
- (14) T. AMOS, L.S. SNYDEN  
J. Chem. Phys. 41, 1773 (1964).  
Ibid 42, 3670 (1965).

DEUXIEME PARTIE  
-()-()-()-()-()-()-()-()-



CHAPITRE I : ÉTUDE DES RADICAUX DÉRIVANT DE LA THERMOLYSE  
DU DICÉTO-2,2' TÉTRAHYDRO-2,2',3,3' DIPHÉNYL-3,3' BIS BENZOFURANNE-3,3'  
ET DE SES DÉRIVÉS

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

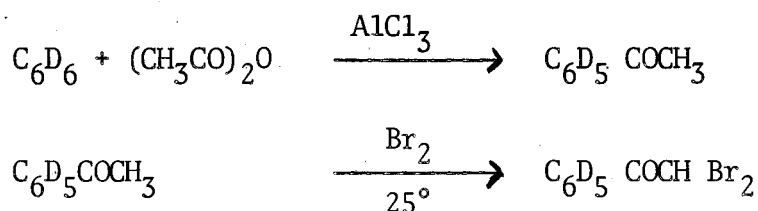
Chauffée vers 80°C, une solution dans le xylène de dicéto-2,2' tétrahydro-2,2',3,3' diphényl-3,3' bis benzofuranne 3,3' laisse apparaître une coloration bleue qui disparaît lors du refroidissement de la solution. Cette coloration est due à l'existence de radicaux stables vers 80°C dont l'étude et l'analyse vont constituer l'essentiel de ce chapitre. Afin d'élucider complètement la structure des radicaux ainsi obtenus, nous avons du faire appel à différents dérivés substitués du produit de départ. Pour simplifier la nomenclature de ces différents produits, nous adopterons la numérotation décrite dans le tableau 1.

I - PRINCIPES DE LA SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS DIMÈRES -

La synthèse des différents dimères nécessite l'obtention du monomère correspondant céto-2 dihydro-2,3 phényl-3 benzofuranne méthylé sur la position choisie. Ces monomères sont obtenus par condensation de l'acide mandélique

$C_6H_5 - CHOH - CO_2H$  et des phénols correspondants, selon la méthode d'Arventrev (1). Les produits de départ utilisés en vue de la synthèse des différents monomères sont rassemblés dans le tableau 2.

Les dérivés  $M_m$ ,  $M_p$  et  $M_{6p}$  nécessitent l'utilisation de l'acide mandélique méta ou paraméthylé. Ces derniers ont été synthétisés par hydrolyse de l' $\omega$ ,  $\omega'$  dibromo méta (ou para) méthyl acétophénone. En ce qui concerne le dérivé  $Md_5$ , ce dernier a été synthétisé à partir de l'acide mandélique deutéré lui-même obtenu à partir du benzène deutéré selon le schéma suivant :



L'hydrolyse de la dibromo acétophénone par la potasse conduit alors à l'acide mandélique  $\text{d}_5$  avec un rendement total de 60 à 65%.

Dans le schéma de la condensation du phénol et de l'acide mandélique, c'est le noyau du phénol qui participe à la formation du cycle benzofurannique. Dans ce cas, on conçoit aisément que, lorsqu'on utilise le méta crésol, on peut s'attendre à la formation du produit  $\text{M}_6$  (produit principal), mais également à celle de  $\text{M}_4$  en quantité beaucoup plus faible (empêchement stérique). Il en sera de même à chaque fois qu'il sera nécessaire d'utiliser un phénol méthylé en position 3. En même temps que les produits  $\text{M}_{56}$  et  $\text{M}_{6p}$ , nous obtiendrons donc respectivement en petites quantités les produits  $\text{M}_{45}$  et  $\text{M}_{4p}$ . Dans les trois cas rencontrés, nous avons éliminé ces impuretés par recristallisations successives.

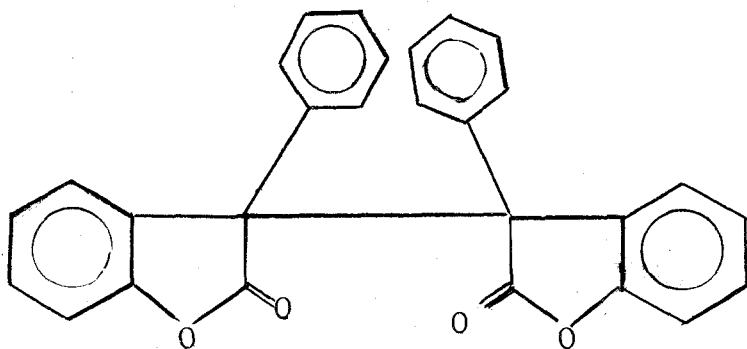
Les synthèses des différents dimères ont été réalisées à partir de la méthode de Löwenbein (2) décrite pour le dérivé  $\text{D}_0$ . Nous avons étendu cette méthode (condensation de deux molécules de monomère en présence de sodium) aux différents dérivés méthylés. Nous avons ainsi obtenu tous les dimères dérivant des monomères décrits dans le tableau 2. Ceux-ci ont ensuite été purifiés par recristallisation dans le xylène ( $80^\circ\text{C}$ ), ou dans l'éther.

## II - ETUDE PAR R.P.E. DE LA THERMOLYSE DES DIFFERENTS DIMERES -

Tous les dimères obtenus ont été ensuite étudiés en solution dans le xylène. La thermolyse a été effectuée par chauffage vers  $70^\circ\text{C}$  des solutions dont la concentration était comprise entre 0,05 et 0,1 M.

Ces solutions ont été préalablement dégazées sous un vide de  $10^{-5}$  Torr, puis scellées dans des tubes de quartz directement introduits dans la cavité R.P.E.. Dans tous les cas, nous avons obtenu des signaux R.P.E. présentant une structure hyperfine extrêmement complexe.

Si nous observons la structure des dimères de départ, nous pouvons constater que la liaison 3-3' est certainement très tendue. Effectivement, la présence



dicéto-2,2' tétrahydro-2,2',3,3' diphényl 3,3' bis benzofuranne 3,3'

Dérivés substitués du dimère :

Ce sont tous des dérivés méthylés.

Symbole D suivie de l'indice de la position substituée.

exemples : dérivé méthylé en para: D<sub>p</sub>

dérivé méthylé en position 5: D<sub>5</sub>

dérivé diméthylé en position 5 et 6 : D<sub>56</sub>

dérivé non substitué : D<sub>0</sub>

Radicaux obtenus par thermolyse :

Symbole R suivi de l'indice de la position substituée.

exemples : R<sub>6</sub> : radical dérivant du dimère méthylé sur la position 6.

Dérivés substitués du monomère :

Symbole M suivi de l'indice de la position substituée.

exemple : M<sub>7</sub> : monomère méthylé en position 7.

TABLEAU 1

TABLEAU 2

Acide utilisé	Phénol utilisé	Monomère obtenu	Point de fusion
Acide mandélique	Phénol	M <sub>0</sub>	114 - 116
" "	para-crésol	M <sub>5</sub>	106 - 107
" "	méta-crésol	M <sub>6</sub>	122 - 123
" "	ortho-crésol	M <sub>7</sub>	65 - 66
Acide mandélique méta méthylé	Phénol	M <sub>m</sub>	90 - 92
Acide mandélique para méthylé	Phénol	M <sub>p</sub>	96 - 97
Acide mandélique	Diméthyl-2,5 phénol	M <sub>47</sub>	100 - 102
" "	Diméthyl-3,4 phénol	M <sub>56</sub>	93 - 94
" "	Diméthyl-2,3 phénol	M <sub>67</sub>	96 - 97
Acide mandélique para méthylé	méta-crésol	M <sub>6P</sub>	118 - 119
Acide mandélique d <sub>5</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CHOH CO <sub>2</sub> H	Phénol	* M <sub>d5</sub>	114 - 116

\* M<sub>d5</sub> : monomère dont le noyau phényle est entièrement deutéré.





des noyaux phényles a tendance à affaiblir cette liaison par encombrement carbonyles dont l'effet électroattracteur contribue à affaiblir un peu plus la liaison 3-3'. Dans ces conditions, nous pensons raisonnable d'émettre l'hypothèse suivante : la thermolyse des différents dimères conduirait à la rupture homolytique de la liaison 3-3', donnant ainsi naissance à deux radicaux identiques (appelés R dans notre nomenclature simplifiée) ; ces radicaux seraient des radicaux de type  $\pi$ , le carbone de la position 3 étant alors dans l'état d'hybridation  $sp_2$ . Le noyau phényle ne serait pas nécessairement dans le plan du noyau hétérocyclique, un certain angle que nous tenterons de définir par le calcul serait encore dû à l'encombrement stérique. Cet angle étant toutefois inférieur à  $90^\circ$ , les couplages avec les protons du noyau phényle ne seraient pas complètement annulés.

Si l'on envisage le cas le plus simple, c'est-à-dire celui du radical  $R_0$  (non substitué), nous devrions trouver neuf constantes de couplage. Dans le cas de radicaux monométhylés, nous trouverions alors onze constantes de couplage, trois d'entre elles (celle des protons du méthyle) étant nécessairement identiques à condition qu'il n'y ait pas d'empêchement à la libre rotation.

#### 1° - Détermination approchée des constantes de couplage du radical $R_0$ :

Compte tenu de la complexité des spectres obtenus, une analyse simple du spectre du radical  $R_0$  ne peut nous permettre d'atteindre toutes les constantes de couplage. Nous avons donc analysé simultanément les spectres des radicaux  $R_0$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_{d5}$  en utilisant l'approximation suivante, qui est généralement justifiée : la constante de couplage des protons  $\beta$  d'un groupement méthyle en libre rotation est sensiblement la même que celle du proton  $\alpha$  que ce méthyle a substitué.

Pour les protons en position  $\alpha$ , on utilise la relation de Mc Connell :

$$a_H = Q_{CH} \rho_C$$

$a_H$  : constante de couplage du proton

$Q_{CH}$  : constante de Mc Connell comprise entre -22 et -30 gauss

$\rho_C$  : densité de spin sur le carbone porteur du proton  $\alpha$ .

Pour les protons  $\beta$  d'un groupement méthyle en libre rotation, on peut

écrire une relation analogue à celle de Mc Connell :

$$a_{\text{H}(\text{CH}_3)} = Q_{\text{CH}_3} \rho_t \quad (3)$$

où  $\rho_t$  est la densité de spin totale associée au groupement méthyle  $\rho_{\text{H}} + \rho_{\text{c}'} + \rho_{\text{c}}$  ( $\text{c}'$  étant le carbone du groupement méthyle,  $\text{c}$  le carbone auquel est attaché le groupement méthyle).

$Q_{\text{CH}_3}$  est une constante dont la valeur moyenne est de 25,7 gauss. Comme  $\rho_t$  est généralement peu différent de  $\rho_{\text{c}}$ , l'approximation que nous venons d'énoncer se justifie parfaitement.

La partie extrême du spectre du radical  $R_5$  montre un multiplet à 6 raies (intensités relatives 1,5,10,10,5,1) dont la constante de couplage est de 0,95 gauss. Ce résultat suppose donc l'existence de cinq constantes identiques dans le radical  $R_5$  (fig. 2). Si on compare alors les extrémités des spectres des radicaux  $R_5$  et  $R_7$  nous constatons que pour ce dernier (fig. 2 et 4), il ne reste plus qu'un quadruplet correspondant sensiblement à la même constante de couplage. Si l'on admet l'approximation énoncée ci-dessus, la disparition des deux couplages identiques ne peut correspondre qu'à la disparition du groupement méthyle. Autrement dit la constante de couplage du groupement méthyle en position 5 est de 0,95 gauss. Les deux couplages restants de 0,95 gauss peuvent alors être attribués, pour des raisons de symétrie aux positions ortho ou méta du noyau phényle.

L'analyse plus attentive du spectre du radical  $R_7$  montre en plus l'existence d'un quadruplet (intensités relatives 1,3,3,1) dont la constante de couplage est de 1,325 gauss. Il s'agit donc vraisemblablement de la constante de couplage du groupement méthyle fixé en position 7.

Si l'on s'intéresse maintenant au radical  $R_{d5}$ , le spectre de ce dernier montre en plus de nombreux couplages inférieurs au gauss, deux couplages importants dont la détermination précise est difficile compte tenu de la complexité du spectre (fig. 5). Cependant, on peut fixer les valeurs dans l'intervalle de 3,5 à 5 gauss. Etant donné que les couplages du noyau phényle deviennent très faibles dans ce cas ( $a_{\text{D}} = 0,153 a_{\text{H}}$ ), les deux constantes de couplage que nous venons de mettre en évidence appartiennent donc aux positions 4 et 6.

Afin de déterminer approximativement les constantes de couplage des protons du noyau phényle, nous pouvons comparer les spectres  $R_0$  (fig. 1) et  $R_{d5}$  (fig. 5). La différence de largeur totale entre ces deux spectres (tableau 3) peut s'évaluer facilement en tenant compte du spin 1 du deutérium :

TABLEAU 3

Radicaux	Largeur totale	$X_{(a)}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ (b)
$R_0$	20,42		
$R_5$	22,17	0,87	0,95
$R_6$	31,40	5,48	5,34
$R_7$	23,27	1,42	
$R_{d5}$	13,76		
$R_m$	22,00	0,78	
$R_p$	27,14	3,35	3,19
$R_{47}$	18,93*		
$R_{56}$	32,85	6,21	
$R_{67}$	33,21	6,39	
$R_{6P}$	36,85	8,21	

(a)  $X = \frac{1}{2}$  différence entre la largeur totale du spectre envisagé et celle du spectre du radical  $R_0$ .

(b)  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  = constante de couplage du groupement méthyle déterminée par simulation.

\* Cette valeur est difficilement interprétable car le méthyle en position 4 change certainement l'angle entre le plan des noyaux phényle et benzofurannique.



TABLEAU 4

RADICAL R<sub>0</sub>

Position	Constantes de couplages approchées
4	3,5 - 5 gauss
5	0,95 gauss
6	3,5 - 5 gauss
7	1,32 gauss
Ortho	2,35 gauss
méta	0,78 gauss
para	3,35 gauss



$$\Delta L = \sum_{\phi} a_H - \sum_{\phi} a_D = 0,694 \sum_{\phi} a_H$$

D'après le tableau  $\Delta L = 6,67$  gauss.

On a donc :  $\sum_{\phi} a_H = 9,61$  gauss.

Pour des raisons de symétrie, les constantes de couplage sur les positions ortho doivent être égales ou très peu différentes.

Il en va de même pour les couplages des protons en position méta. Afin d'évaluer ces constantes, nous avons effectué les spectres des radicaux  $R_m$  et  $R_p$  (fig. 6 et 7). Si l'on détermine la différence de largeur totale entre ces radicaux et le radical  $R_0$ , on peut admettre en première approximation :

$$\Delta L (R_m - R_0) \approx 2 a_{Hm}$$

$$\Delta L (R_p - R_0) \approx 2 a_{HP}$$

$a_{Hm}$  : constante de couplage en position méta du phényle

$a_{HP}$  : constante de couplage en position para du phényle.

Nous trouvons ainsi :

$$a_{Hm} \approx 0,78 \text{ gauss}$$

$$a_{HP} \approx 3,35 \text{ gauss}$$

Les constantes de couplage sur les positions ortho pourront alors être obtenues par différence.

En admettant donc que l'introduction d'un méthyle sur une position donnée du radical  $R_0$  ne perturbe pas de façon notable la répartition des densités de spin, nous avons, par les résultats que nous venons de décrire, un ensemble de valeurs approchées des constantes de couplage du radical  $R_0$ .

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.

## 2° - Déterminations précises des constantes de couplage par simulation électronique :

A partir des valeurs expérimentales approchées des constantes de couplage du radical  $R_0$ , nous avons tenté de simuler par calcul électronique le spectre du radical  $R_0$ . Pour cela nous avons utilisé le programme "PETHAG 2"\* basé sur l'addition de raies lorentziennes, la simulation s'effectuant par introduction successives de couplages supplémentaires. Compte tenu de la complexité des spectres et afin de permettre un ajustement plus précis des constantes de couplages, nous avons calculé simultanément le spectre théorique de lignes (stick spectrum). En procédant par ajustement successif de chaque constante de couplage et en introduisant une largeur de raie pic à pic mesurée à partir des spectres expérimentaux, nous avons pu simuler les spectres les plus significatifs de la série étudiée, à savoir ceux des radicaux  $R_0$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_p$ . Ces spectres simulés sont représentés respectivement sur les figures 1, 2, 3, 7. Les constantes de couplage précises utilisées pour chacune de ces simulations sont rassemblées dans le tableau 5. Ces constantes ont été déterminées avec une précision de 0,01 gauss ; cependant on peut encore constater de légères différences dans la partie centrale des spectres simulés par rapport aux spectres expérimentaux. Ces différences sont dues à la marge d'erreur sur la détermination des constantes de couplage ; en effet une variation de 0,01 gauss sur l'une des constantes de couplage peut entraîner des modifications sensibles dans la partie centrale d'un spectre.

Une première analyse du tableau 5 confirme la validité de notre hypothèse de départ concernant la faible perturbation introduite lors de la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle. On peut en effet constater que les variations sont en général inférieures à 10%. Cette constatation est d'ailleurs confirmée par l'analyse du tableau 3. Dans ce tableau sont représentées les largeurs totales des spectres des différents radicaux obtenus. Pour les radicaux mono méthylés, la demi différence entre la largeur totale du spectre envisagé et celle du radical  $R_0$  est du même ordre de grandeur que la constante de couplage des hydrogènes du méthyle.

\* Programme "PETHAG 2" mis au point sur l'ordinateur CII-10070 du C.I.T.I. de l'Université de Lille I.

TABLEAU 5

CONSTANTES DE COUPLAGE UTILISEES POUR LA SIMULATION PAR CALCUL ELECTRONIQUE DES SPECTRES DES RADICAUX

$R_0, R_5, R_6, R_P$

Radical	Largeur totale	Constantes de couplage						
		4	5	6	7	ortho	méta	para
$R_0$	20,42	3,69	1,05	4,67	1,31	2,51	0,97	2,74
$R_5$	22,17	3,56	0,95	4,89	1,37	2,45	0,95	2,70
$R_6$	31,34	3,67	0,92	5,34	1,32	2,44	0,94	2,65
$R_P$	27,16	3,59	1,04	4,60	1,30	2,57	0,96	3,19



3° - Assignation des constantes de couplage par le calcul des densités de spin :

L'assignation des constantes de couplage aux différentes positions du radical  $R_0$  a été effectuée par comparaison des spectres des différents radicaux méthylés. Afin de confirmer cette assignation et de déterminer le signe des constantes de couplage, nous avons calculé les densités de spin par les différentes méthodes envisagées dans la première partie de ce travail, à savoir la méthode I.N.D.O. (4), la méthode Parr-Pariser-Pople U.H.F. (5) et la méthode de Mc Lachlan-Honeybourne (6)\*.

Avant d'entamer tout calcul, il était nécessaire d'avoir le maximum de précision sur la géométrie du radical tant du point de vue des distances interatomiques que de l'éventualité de la non-coplanéarité du noyau phényle et du noyau benzofurannique.

La géométrie du radical  $R_0$  a été évaluée à partir de données diverses tirées de la littérature, la géométrie du benzo(b)furanne n'étant pas décrite. Nous avons utilisé les dimensions du benzène à la fois pour le substituant phényle en position 3, ainsi que pour la partie benzo du noyau condensé. La géométrie du furanne a été utilisée pour compléter le noyau condensé\*\*. Pour le groupement carbonyle nous avons pris la longueur de liaison de la double liaison  $C = O$  égale à 1,23 Å.

Enfin, la distance entre le carbone 3 et le substituant phényle a été choisie égale à 1,5 Å. Dans ces conditions il restait à déterminer l'angle  $\theta$  entre les plans du substituant phényle et du noyau benzo(b)furanne. Nous avons effectué cette détermination en calculant l'énergie totale du radical  $R_0$  pour différentes valeurs de  $\theta$ . Les calculs ont été réalisés par la méthode I.N.D.O..

\* Pour la méthode I.N.D.O. nous avons copié le programme publié dans le livre "Approximate molecular orbital theory" de Pople et Beveridge-Mc Graw-Hill 1970. Pour les deux autres méthodes nous avons mis au point les programmes "SCFP" et "PLATON-CCC" sur l'ordinateur CII-10070 du C.I.T.I. de l'Université de Lille I.

\*\* D'autres auteurs (7)(8), en faisant des calculs du même niveau, ont admis les mêmes considérations géométriques pour la partie benzofurannique.



Le tableau 6 montre que l'énergie totale exprimée en unité atomique est minimale pour une conformation dans laquelle l'angle  $\theta$  avaut  $37,5^\circ$ . C'est cette valeur que nous avons adoptée pour toute la suite des calculs.

- Méthode I.N.D.O. :

Les conditions utilisées pour le calcul viennent d'être décrites. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7. Les constantes de couplage ont été déterminées par diverses méthodes : soit à partir des densités de spin sur les atomes d'hydrogène en utilisant les relations :

$$a_H = 506,8 \text{ gauss} \times \rho_H \quad (4b)$$

$$a_H = 539,86 \text{ gauss} \times \rho_H \quad (9)$$

soit à partir des densités de spin dans les orbitales  $2p_z$  des différents atomes de carbone en utilisant la relation de Mc Connell (10) :

$$a_H = Q \rho_C$$

Les résultats sont présentés pour deux valeurs de  $Q$  : -25 et -30 gauss.

- Méthode de Mc Lachlan :

Cette méthode a été utilisée selon la procédure décrite par Honeybourne (6b) pour les radicaux non alternés renfermant des hétéroatomes. Nous avons posé classiquement pour les intégrales de Coulomb sur les atomes d'oxygène

$$\alpha_O = \alpha_C + h \beta_{C-C}$$

Nous avons imposé la condition  $h_1 > h_{10}$ , car l'oxygène 1 a deux électrons qui participent à la conjugaison ; nous avons fait varier  $h_1$  dans l'intervalle 2 - 2,8 et  $h_{10}$  dans l'intervalle 1,4 - 2,6, en effectuant toutes les combinaisons possibles respectant l'inégalité ci-dessus. Ces variations ne créent pas de changements importants dans la répartition des densités de spin et nous avons finalement adopté les valeurs :

$$h_1 = 2,2 \quad h_{10} = 1,7$$

TABLEAU 6

ENERGIE DU RADICAL  $R_0$  EN FONCTION DE L'ANGLE  $\theta$  ENTRE LES PLANS DU NOYAU  
PHENYLE ET DU NOYAU BENZOFURANNE

Angle $\theta$	Energie électronique	Energie totale
25°	- 623,821 923 3857	- 137,812 728 8860
37,5°	- 623,112 942 5519	- 137,813 415 6932
50°	- 622,403 136 0099	- 137,812 795 6365
75°	- 621,401 102 2402	- 137, 811 223 4548

Les énergies sont exprimées en unités atomiques

$$1 \text{ u.a} = 27,211\,499 \text{ eV}$$



TABLEAU 7

DENSITES DE SPIN ET CONSTANTES DE COUPLAGE SELON LA METHODE I.N.D.O. POUR LE RADICAL R<sub>0</sub>

Position	Densité de spin sur les hydrogènes	Constantes de couplage		Densité de spin(p <sub>2</sub> ) sur les carbones	Constantes de couplage	
		506,8 gauss (a)	539,86 gauss (b)		Q = -25 gauss	Q = -30 gauss
4	- 0,0065	- 3,29	- 3,50	0,1346	- 3,36	- 4,04
5	+ 0,0036	1,82	1,96	- 0,0799	1,99	2,39
6	- 0,0060	- 3,04	- 3,22	0,1288	- 3,22	- 3,86
7	+ 0,0039	1,97	2,13	- 0,0870	2,17	2,61
ortho	- 0,0047	- 2,38	- 2,55	0,0433	- 1,08	- 1,30
méta	+ 0,0036	1,82	1,96	- 0,0335	0,84	1,01
para	- 0,0037	- 1,87	- 1,98	0,0541	- 1,35	- 1,62
Largeur totale du spectre		20,39	21,81		15,93	19,14

(a) 506,8 gauss est la constante de couplage déterminée expérimentalement pour le radical H<sup>•</sup>.

(b) 539,86 gauss est la constante de couplage théorique d'un hydrogène porteur d'une densité de spin égale à l'unité. Cette valeur résulte de l'extrapolation d'une corrélation entre constante de couplage et densité de spin I.N.D.O. établie à partir de 141 valeurs différentes (4b).



En ce qui concerne les intégrales de résonance, nous avons utilisé la relation classique :

$$\beta_{C-O} = k \beta_{C-C}$$

avec les valeurs suivantes pour k (11) :

$$k_{2-10} = 1,32 \quad k_{1-2} = k_{1-8} = 0,6 \quad k_{2-3} = 1$$

Des variations des paramètres  $k_{1-2}$  et  $k_{1-8}$  dans l'intervalle 0,5 - 0,8 n'ont pas provoqué de modifications sensibles.

Pour la liaison  $C_3 - C_{11}$  nous avons utilisé selon Dewar (12) la relation  $\beta = \beta_0 \cos \theta$  et pris une valeur  $k_{3-11} = 0,75$ , qui tient à la fois compte de l'angle de  $37,5^\circ$  entre les plans et de la longueur de la liaison.

Le paramètre empirique  $\lambda$  a la valeur classiquement admise de 1,2 (6a).

Les densités de spin calculées à partir de cette série de paramètres, sont reportées dans le tableau 8. Les constantes de couplage théoriques ont été calculées à partir de la relation de Mc Connell en utilisant les valeurs  $Q = -25$  et  $Q = -30$  gauss.

#### - Méthode Povi-Pariser-Pople-U.H.F. :

Cette méthode a été appliquée au calcul des densités de spin du radical  $R_0$  en prenant les potentiels d'ionisation dans leur état de valence et les affinités électroniques :  $I = 17,21$  eV,  $A = 2,69$  eV pour l'oxygène cétonique,  $I = 11,54$  eV,  $A = 0,46$  eV pour le carbone. Les intégrales  $\gamma_{rr}$  ont été considérées d'après la formule de Mulliken  $\gamma_{rr} = I_r - A_r$ . Pour l'oxygène étherique on a pris  $I = 32,9$  eV et  $\gamma_{rr} = 21,53$  eV (par exemple : B. Tinland, Tetrahedron 24, 6833 (1968)).

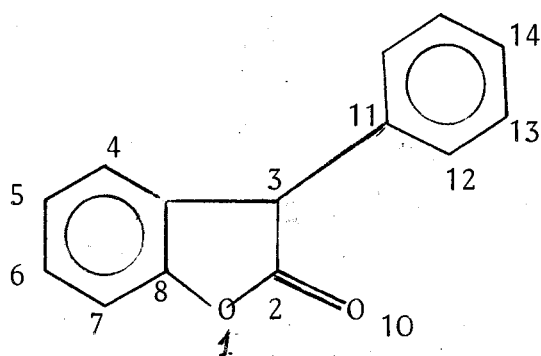
Pour les intégrales de coeur, on a pris  $\beta_{C-C} = -2,39$  eV ; les autres  $\beta_{r,s}$  on les a déterminées d'une manière empirique équivalente à celle utilisée dans la méthode de Mc Lachlan :

$$\beta_{3-11} = -1,79 \text{ eV} ; \quad \beta_{2-10} = -3,15 \text{ eV} ; \quad \beta_{1-2} = \beta_{1-8} = -1,43 \text{ eV}$$

TABLEAU 8

Position	Densités de spin	Constantes de couplage	
		Q = -25 gauss	Q = -30 gauss
4	0,1274	- 3,18	- 3,82
5	- 0,0477	1,19	1,43
6	0,1066	- 2,66	- 3,20
7	- 0,0477	1,19	1,43
ortho (12)	0,0589	- 1,47	- 1,77
méta (13)	- 0,0313	0,78	0,94
para (14)	0,0333	- 0,83	- 0,99
Largeur totale		13,55	16,29

Densités de spin et constante de couplage calculées selon la méthode de Mc Lachlan pour le radical  $R_0$



Les paramètres suivants ont été adoptés :

- pour les intégrales de Coulomb :

$$h_1 = 2,2 \quad h_{10} = 1,7$$

- pour les intégrales de résonance :

$$k_{3-11} = 0,75 \quad k_{2-10} = 1,32 \quad k_{1-2} = k_{1-8} = 0,6$$



TABLEAU 9

DENSITES DE SPIN ET CONSTANTES DE COUPLAGE CALCULEES SELON LA METHODE P.P.P. - U.H.F.  
POUR LE RADICAL R<sub>0</sub>

Position	Densités de spin	Constantes de couplage	
		Q = - 25 gauss	Q = - 30 gauss
4	0,1493	- 3,73	- 4,48
5	- 0,1275	3,19	3,82
6	0,1005	- 2,51	- 3,01
7	- 0,0753	1,88	2,26
ortho (12)	0,1752	- 4,38	- 5,26
méta (13)	- 0,1024	2,56	3,07
para (14)	0,1749	- 4,37	- 5,25
Largeur totale		29,56 g	35,48 g



TABLEAU 10

COMPARAISON DES CONSTANTES DE COUPLAGE EXPERIMENTALES DU RADICAL  $R_0$  AVEC LES MEILLEURES  
VALEURS THEORIQUES OBTENUES PAR LES DIFFERENTES METHODES DE CALCUL

Position	$a_H$ expérimental gauss	$a_H$ théorique		
		I.N.D.O.	Mc Lachlan	P.P.P.-U.H.F.
4	3,69	- 3,29	- 3,82	- 3,73
5	1,05	1,82	1,43	3,19
6	4,67	- 3,04	- 3,20	- 2,51
7	1,31	1,97	1,43	1,88
ortho (12)	2,51	- 2,38	- 1,77	- 4,38
méta (13)	0,97	1,82	0,94	2,56
para (14)	2,74	- 1,87	- 0,99	- 4,37
Largeur totale	20,42 g	20,39 g	16,29 g	29,56 g



Pour les intégrales de répulsion  $\gamma_{ij}$  on a utilisé les formules de Parr et Pariser (12) :

$$\gamma_{ij} = \frac{7,1975}{r_{ij}} \left(1 + \left\{\frac{D_i - D_j}{2 r_{ij}}\right\}^2\right)^{-\frac{1}{2}} + \left(1 + \left\{\frac{D_i + D_j}{2 r_{ij}}\right\}^2\right)^{-\frac{1}{2}}$$

avec  $D_i = \frac{4,597}{Z_i}$

Dans le cas où la distance entre deux atomes  $i$  et  $j$  est inférieure à 2,8 Å, l'intégrale de répulsion est obtenue par la relation :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} (\gamma_{ii} + \gamma_{jj}) + a r_{ij} + b r_{ij}^2$$

Dans ces conditions, les densités de spin obtenues sont présentées dans le tableau 9. Les constantes de couplage ont été calculées par la relation de Mc Connell en utilisant les constantes  $Q = -25$  et  $-30$  gauss.

Si nous comparons maintenant les valeurs théoriques obtenues par les différentes méthodes avec les valeurs expérimentales, nous constatons qu'aucune de ces méthodes ne donne des résultats vraiment satisfaisants. Toutes concordent cependant pour accorder aux positions 4 et 6 les valeurs les plus élevées des densités de spin. Le calcul prévoit une densité de spin plus élevée sur la position 4 que sur la position 6 alors que les résultats expérimentaux laissent penser le contraire. A ce stade de la discussion, aucun argument décisif ne permet de choisir entre les deux possibilités ; cependant les résultats obtenus dans la suite de ce travail permettront de confirmer que la constante de couplage la plus élevée se trouve bien sur la position 6.

En ce qui concerne les valeurs absolues des constantes de couplage, c'est la méthode I.N.D.O. qui donne le meilleur accord quel que soit le mode de calcul utilisé : à partir des densités de spin sur les atomes d'hydrogène ou dans les orbitales  $2p_z$  des atomes de carbone. La largeur totale du spectre calculé est toujours proche de la largeur expérimentale et l'ordre de grandeur de chaque constante de couplage est respecté.

Les résultats obtenus par les autres méthodes sont nettement moins bons, surtout pour la méthode P.P.P. où les constantes de couplage présentent des valeurs beaucoup trop élevées. Les meilleurs résultats obtenus par chaque méthode



sont rassemblés dans le tableau 10 et comparés aux valeurs expérimentales.

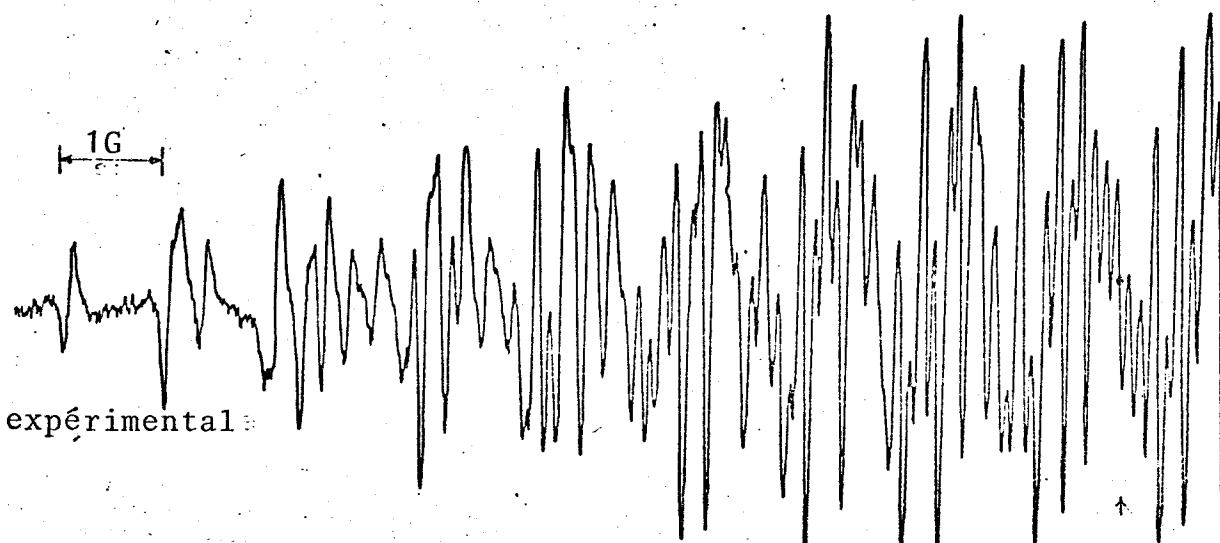
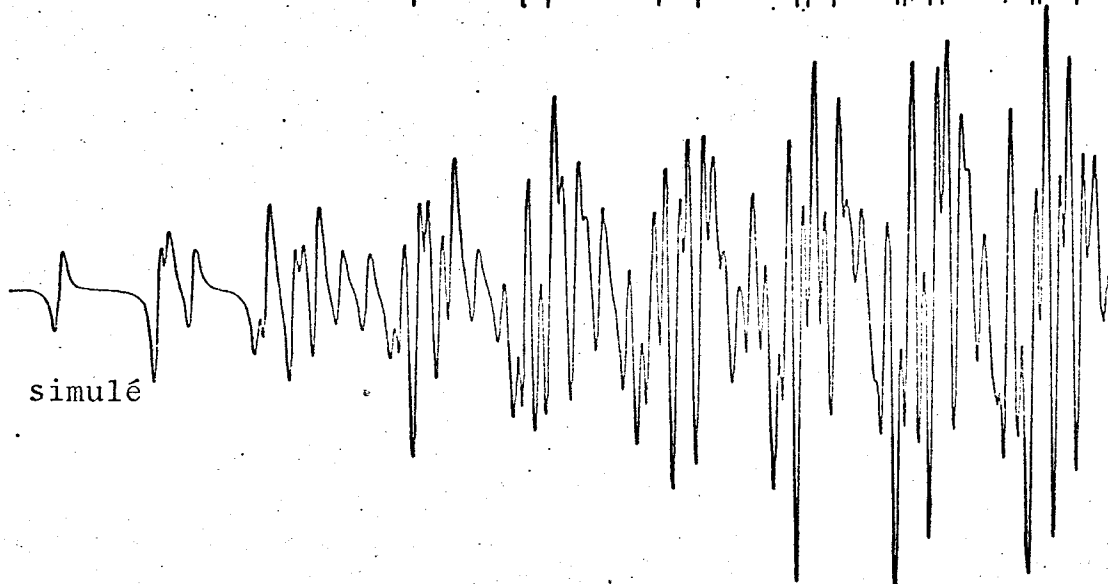
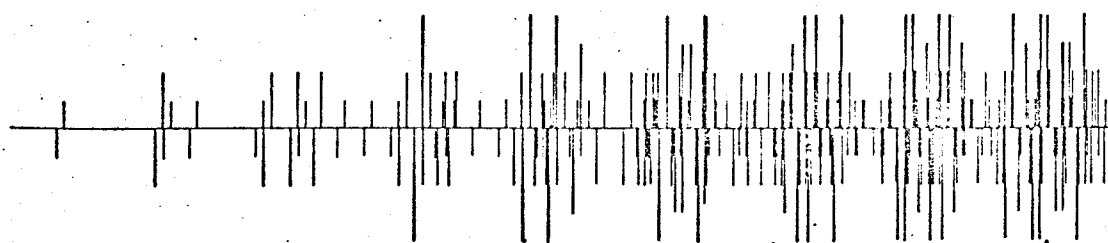
Mise à part l'inversion des positions 4 et 6 sur laquelle nous reviendrons plus loin, aucun argument théorique ne s'oppose donc à l'analyse du spectre expérimental que nous avons effectuée.

Les radicaux R provenant de la thermolyse, des dimères D ont donc une structure qui correspond à la rupture homolytique de la liaison 3-3'. Le noyau phényle fait un angle de  $35^\circ$  avec le plan du noyau benzofurannique.

--oooOooo--

Constantes de couplage en gauss :

4,671 ; 3,685 ; 2,740 ; 2,511 ; 2,511 ; 1,309 ; 1,053 ; 0,972 ;  
0,972



FIGURE

Non méthylé ( $R_0$ )  
T = 76,80°C  
0,15 mol/lit.



4,891 ; 3,563 ; 2,696 ; 2,452 ; 2,452 ; 1,368 ; 0,948 ; 0,948 ; 0,948 ; 0,948 ; 0,948 ; 0,948

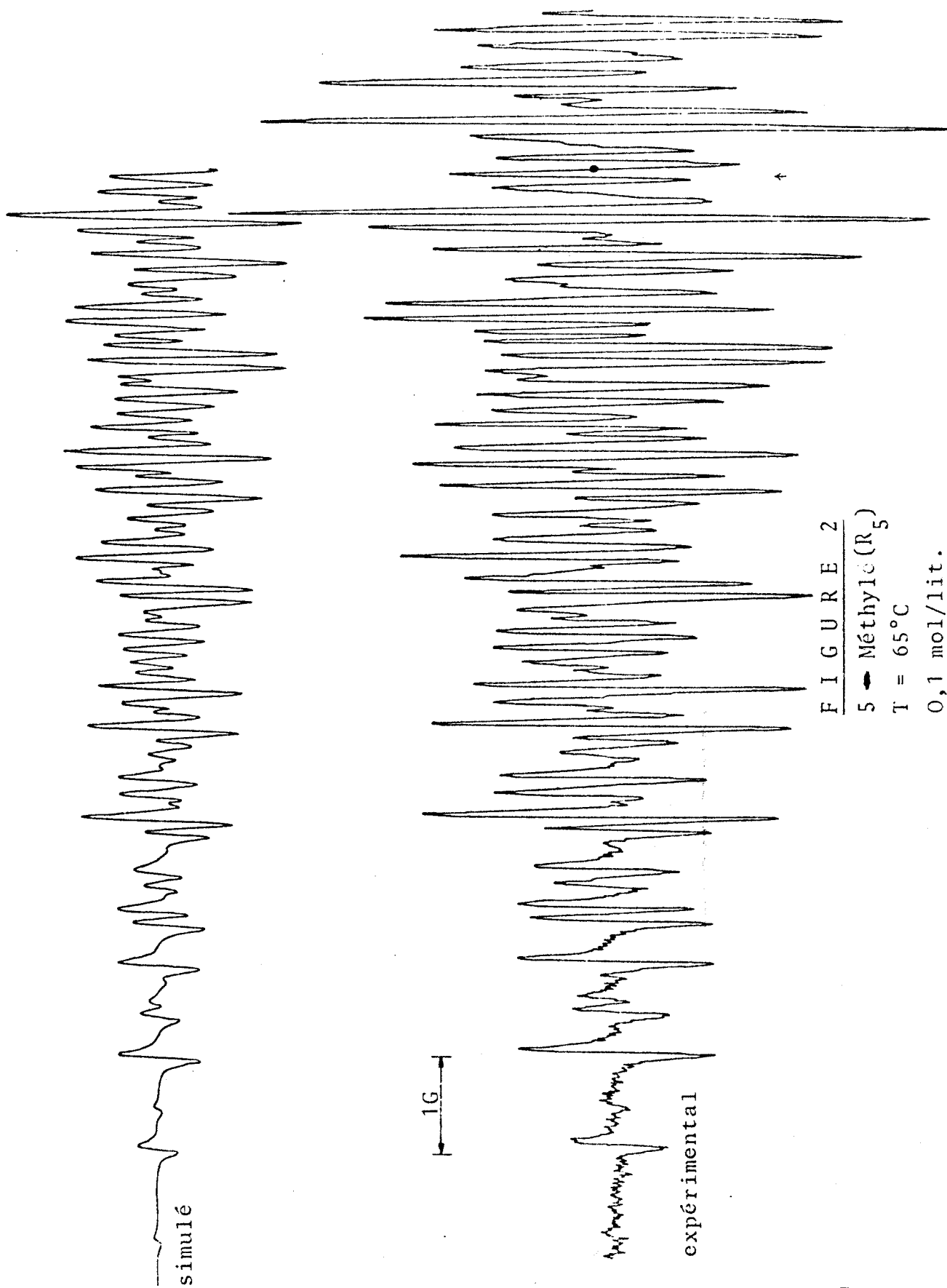


FIGURE 2  
5 - Méthyle ( $R_5$ )  
T = 65°C  
0,1 mol/lit.

Constantes de couplage en gauss :

5,344 ; 5,344 ; 5,344 ; 3,672 ; 2,654 ; 2,443 ; 2,443 ; 1,323 ; 0,945 ; 0,944 ; 0,918

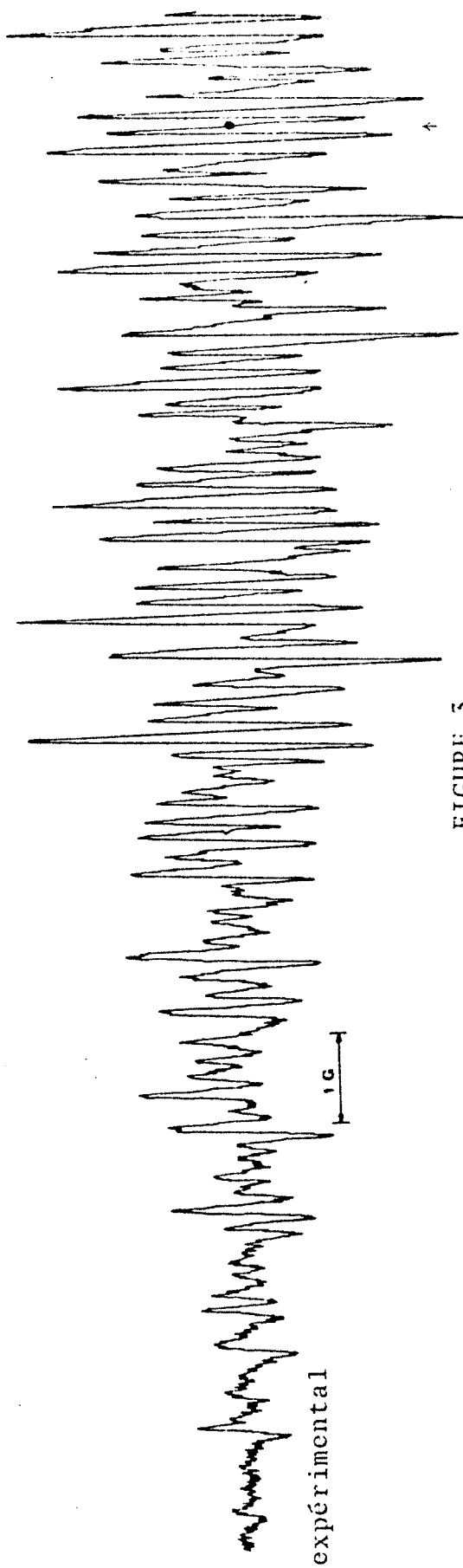
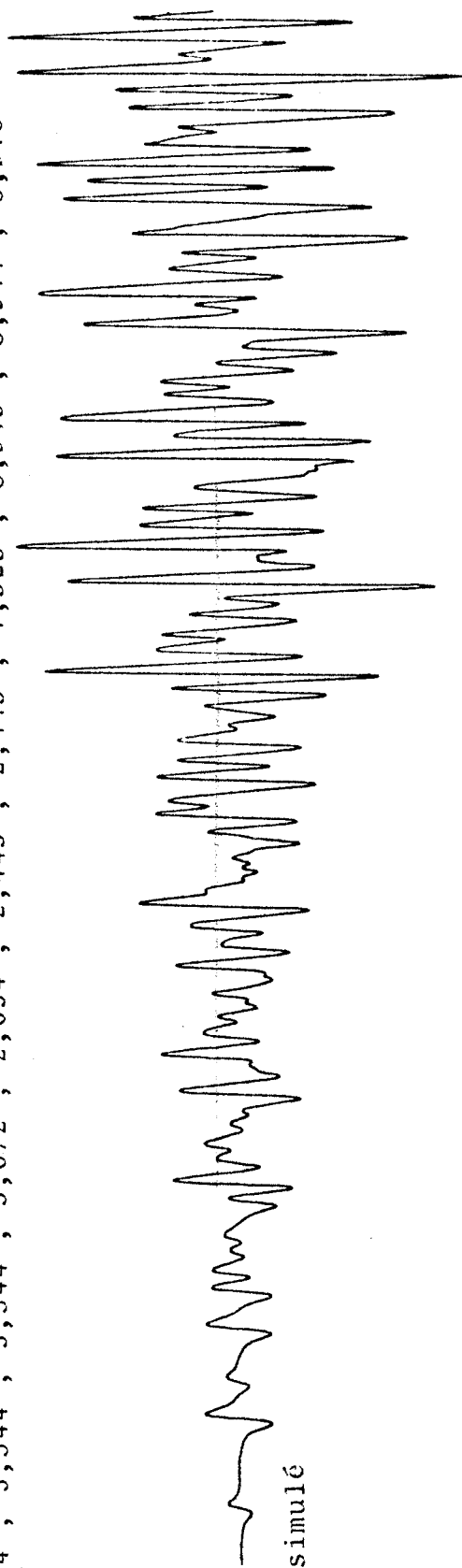


FIGURE 5

6-Méthylé ( $R_6$ )

T = 75°C

0,1 ml/lit.





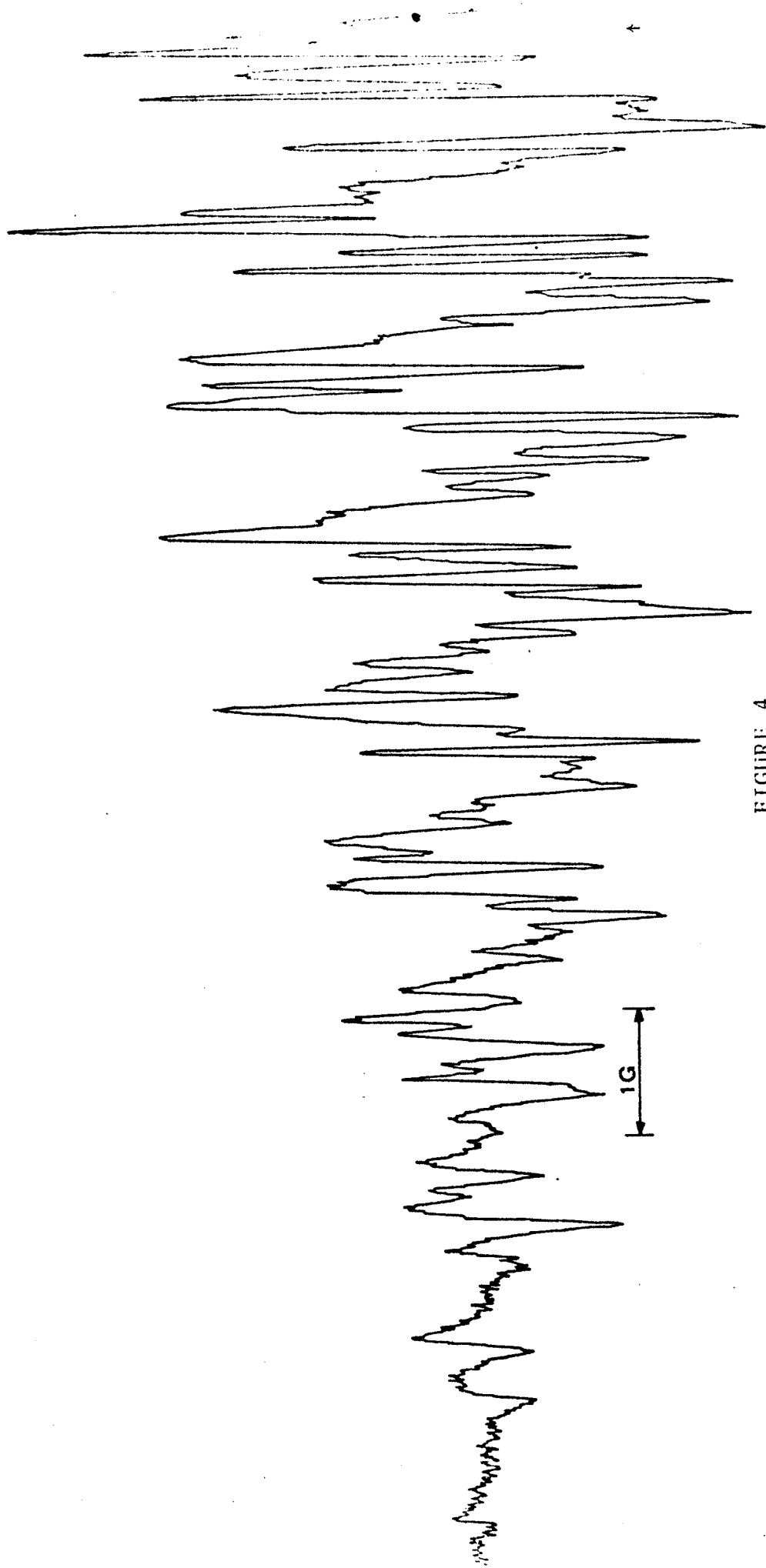


FIGURE 4

7-Méthylé (R<sub>7</sub>)

T = 72,2°C

0,2 mol/lit.



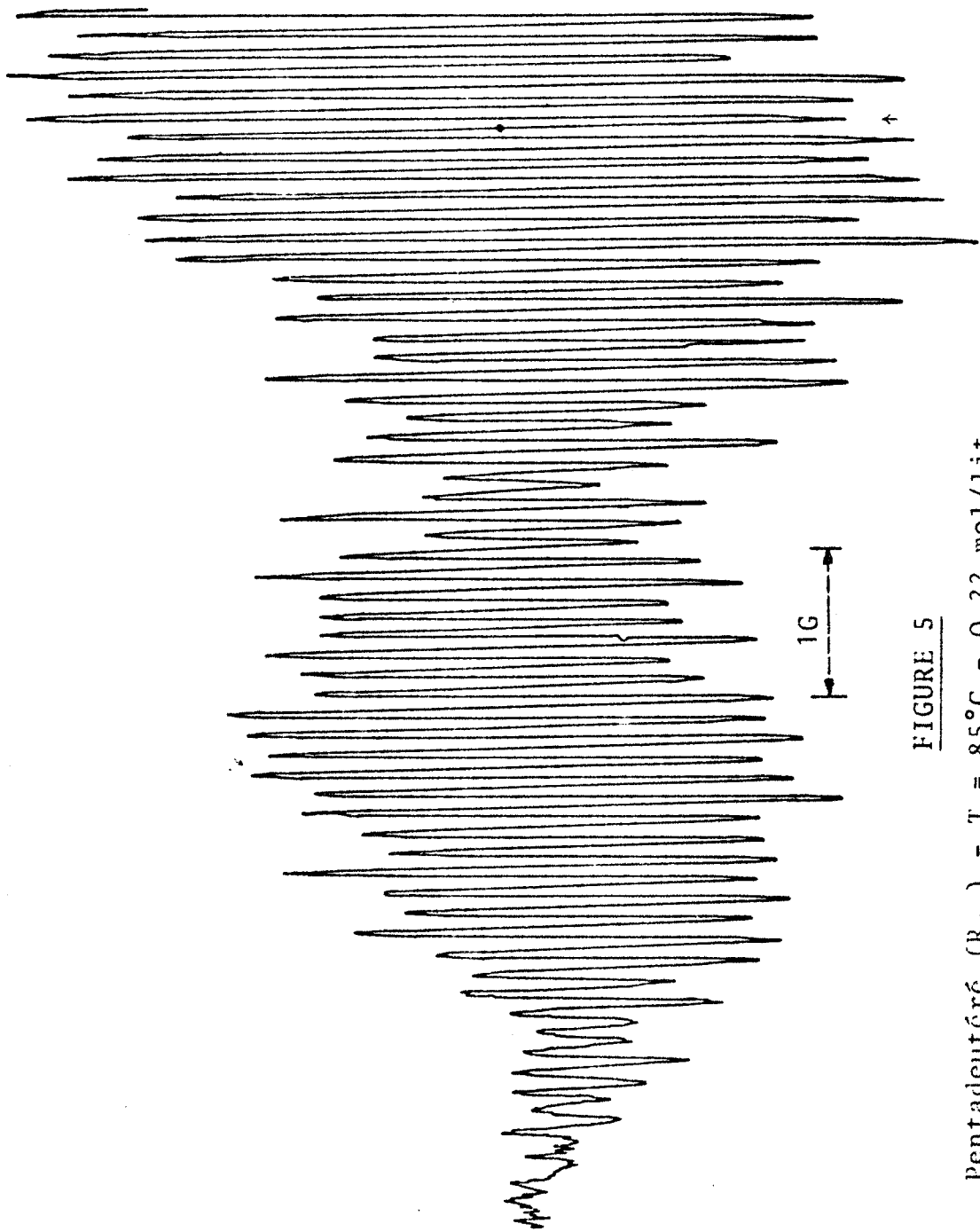


FIGURE 5

Pentadeutéré (R<sub>D5</sub>) - T = 85°C - 0,22 mol/lit.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
5408 SOUTH DIVISION STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60637  
TEL: 773-936-3700  
FAX: 773-936-3701  
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

2031

2032

2033

2034

2035

2036

2037

2038

2039

2040

2041

2042

2043

2044

2045

2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

2063

2064

2065

2066

2067

2068

2069

2070

2071

2072

2073

2074

2075

2076

2077

2078

2079

2080

2081

2082

2083

2084

2085

2086

2087

2088

2089

2090

2091

2092

2093

2094

2095

2096

2097

2098

2099

2100

2101

2102

2103

2104

2105

2106

2107

2108

2109

2110

2111

2112

2113

2114

2115

2116

2117

2118

2119

2120

2121

2122

2123

2124

2125

2126

2127

2128

2129

2130

2131

2132

2133

2134

2135

2136

2137

2138

2139

2140

2141

2142

2143

2144

2145

2146

2147

2148

2149

2150

2151

2152

2153

2154

2155

2156

2157

2158

2159

2160

2161

2162

2163

2164

2165

2166

2167

2168

2169

2170

2171

2172

2173

2174

2175

2176

2177

2178

2179

2180

2181

2182

2183

2184

2185

2186

2187

2188

2189

2190

2191

2192

2193

2194

2195

2196

2197

2198

2199

2200

2201

2202

2203

2204

2205

2206

2207

2208

2209

2210

2211

2212

2213

2214

2215

2216

2217

2218

2219

2220

2221

2222

2223

2224

2225

2226

2227

2228

2229

2230

2231

2232

2233

2234

2235

2236

2237

2238

2239

2240

2241

2242

2243

2244

2245

2246

2247

2248

2249

2250

2251

2252

2253

2254

2255

2256

2257

2258

2259

2260

2261

2262

2263

2264

2265

2266

2267

2268

2269

2270

2271

2272

2273

2274

2275

2276

2277

2278

2279

2280

2281

2282

2283

2284

2285

2286

2287

2288

2289

2290

2291

2292

2293

2294

2295

2296

2297

2298

2299

2300

2301

2302

2303

2304

2305

2306

2307

2308

2309

2310

2311

2312

2313

2314

2315

2316

2317

2318

2319

2320

2321

2322

2323

2324

2325

2326

2327

2328

2329

2330

2331

2332

2333

2334

2335

2336

2337

2338

2339

2340

2341

2342

2343

2344

2345

2346

2347

2348

2349

2350

2351

2352

2353

2354

2355

2356

2357

2358

2359

2360

2361

2362

2363

2364

2365

2366

2367

2368

2369

2370

2371

2372

2373

2374

2375

2376

2377

2378

2379

2380

2381

2382

2383

2384

2385

2386

2387

2388

2389

2390

2391

2392

2393

2394

2395

2396

2397

2398

2399

2400

2401

2402

2403

2404

2405

2406

2407

2408

2409

2410

2411

2412

2413

2414

2415

2416

2417

2418

2419

2420

2421

2422

2423

2424

2425

2426

2427

2428

2429

2430

2431

2432

2433

2434

2435

2436

2437

2438

2439

2440

2441

2442

2443

2444

2445

2446

2447

2448

2449

2450

2451

2452

2453

2454

2455

2456

2457

2458

2459

2460

2461

2462

2463

2464

2465

2466

2467

2468

2469

2470

2471

2472

2473

2474

2475

2476

2477

2478

2479

2480

2481

2482

2483

2484

2485

2486

2487

2488

2489

2490

2491

2492

2493

2494

2495

2496

2497

2498

2499

2500

2501

2502

2503

2504

2505

2506

2507

2508

2509

2510

2511

2512

2513

2514

2515

2516

2517

2518

2519

2520

2521

2522

2523

2524

2525

2526

2527

2528

2529

2530

2531

2532

2533

2534

2535

2536

2537

2538

2539

2540

2541

2542

2543

2544

2545

2546

2547

2548

2549

2550

2551

2552

2553

2554

2555

2556

2557

2558

2559

2560

2561

2562

2563

2564

2565

2566

2567

2568

2569

2570

2571

2572

2573

2574

2575

2576

2577

2578

2579

2580

2581

2582

2583

2584

2585

2586

2587

2588

2589

2590

2591

2592

2593

2594

2595

2596

2597

2598

2599

2600

2601

2602

2603

2604

2605

2606

2607

2608

2609

2610

2611

2612

2613

2614

2615

2616

2617

2618

2619

2620

2621

2622

2623

2624

2625

2626

2627

2628

2629

2630

2631

2632

2633

2634

2635

2636

2637

2638

2639

2640

2641

2642

2643

2644

2645

2646

2647

2648

2649

2650

2651

2652

2653

2654

2655

2656

2657

2658

2659

2660

2661

2662

2663

2664

2665

2666

2667

2668

2669

2670

2671

2672

2673

2674

2675

2676

2677

2678

2679

2680

2681

2682

2683

2684

2685

2686

2687

2688

2689

2690

2691

2692

2693

2694

2695

2696

2697

2698

2699

2700

2701

2702

2703

2704

2705

2706

2707

2708

2709

2710

2711

2712

2713

2714

2715

2716

2717

2718

2719

2720

2721

2722

2723

2724

2725

2726

2727

2728

2729

2730

2731

2732

2733

2734

2735

2736

2737

2738

2739

2740

2741

2742

2743

2744

2745

2746

2747

2748

2749

2750

2751

2752

2753

2754

2755

2756

2757

2758

2759

2760

2761

2762

2763

2764

2765

2766

2767

2768

2769

2770

2771

2772

2773

2774

2775

2776

2777

2778

2779

2780

2781

2782

2783

2784

2785

2786

2787

2788

2789

2790

2791

2792

2793

2794

2795

2796

2797

2798

2799

2800

2801

2802

2803

2804

2805

2806

2807

2808

2809

2810

2811

2812

2813

2814

2815

2816

2817

2818

2819

2820

2821

2822

2823

2824

2825

2826

2827

2828

2829

2830

2831

2832

2833

2834

2835

2836

2837

2838

2839

2840

2841

2842

2843

2844

2845

2846

2847

2848

2849

2850

2851

2852

2853

2854

2855

2856

2857

2858

2859

2860

2861

2862

2863

2864

2865

2866

2867

2868

2869

2870

2871

2872

2873

2874

2875

2876

2877

2878

2879

2880

2881

2882

2883

2884

2885

2886

2887

2888

2889

2890

2891

2892

2893

2894

2895

2896

2897

2898

2899

2900

2901

2902

2903

2904

2905

2906

2907

2908

2909

2910

2911

2912

2913

2914

2915

2916

2917

2918

2919

2920

2921

2922

2923

2924

2925

2926

2927

2928

2929

2930

2931

2932

2933

2934

2935

2936

2937

2938

2939

2940

2941

2942

2943

2944

2945

2946

2947

2948

2949

2950

2951

2952

2953

2954

2955

2956

2957

2958

2959

2960

2961

2962

2963

2964

2965

2966

2967

2968

2969

2970

2971

2972

2973

2974

2975

2976

2977

2978

2979

2980

2981

2982

2983

2984

2985

2986

2987

2988

2989

2990

2991

2992

2993

2994

2995

2996

2997

2998

2999

3000



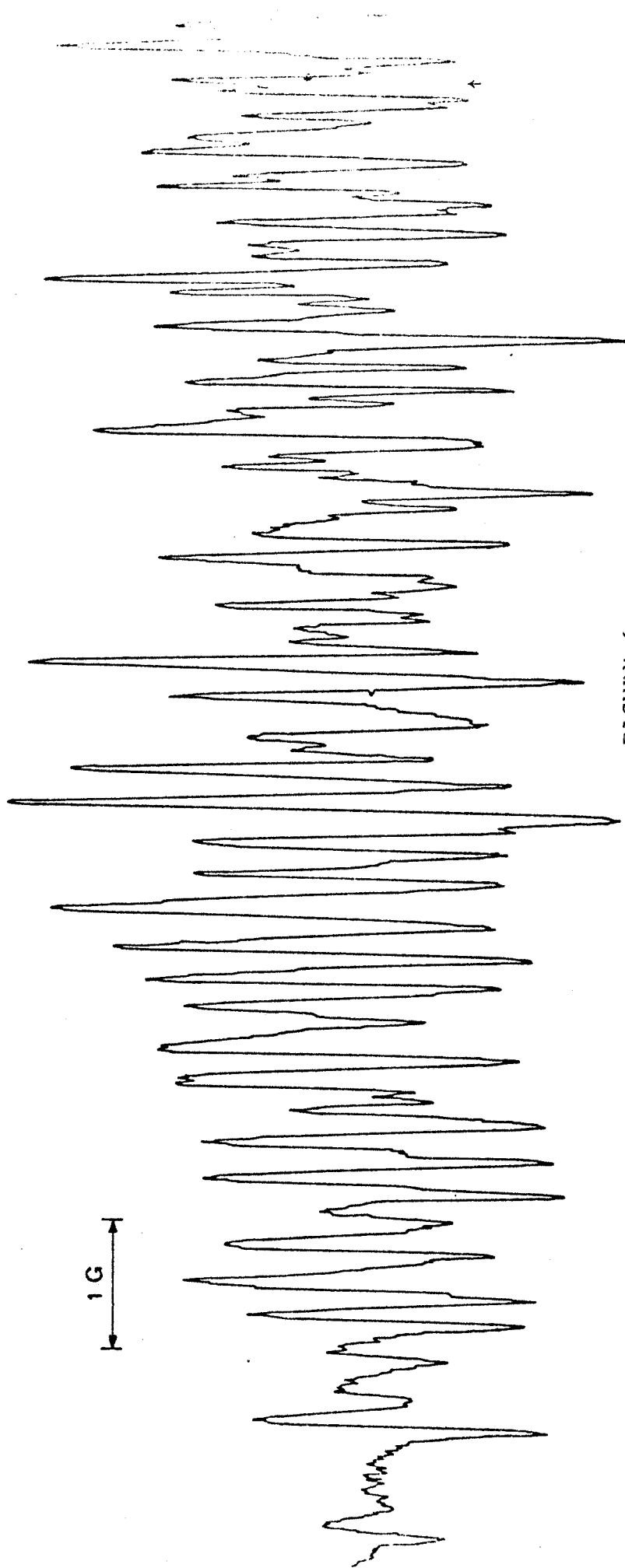


FIGURE 6

Méta Méthylé ( $R_m$ )

T = 83,5°C

0,20 mol/lit.



Constantes de couplage en gauss :

4,599 ; 3,589 ; 3,190 ; 3,190 ; 3,190 ; 2,566 ; 2,566 ; 1,302 ; 1,037 ; 0,957 ; 0,957

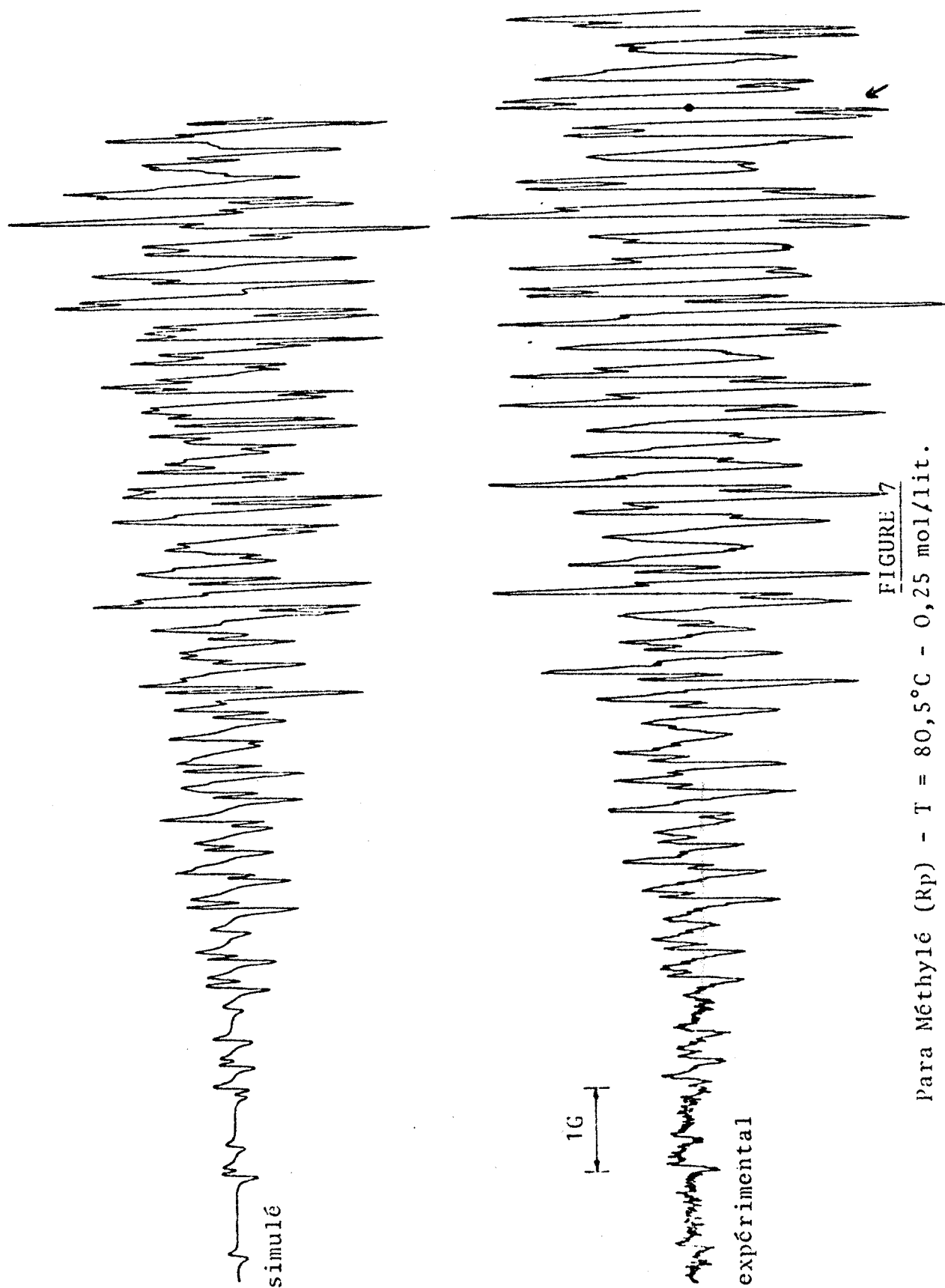


FIGURE 7

Para Méthylé (Rp) - T = 80,5°C - 0,25 mol/lit.



CHAPITRE I - PARTIE II

BIBLIOGRAPHIE

-----

- (1) B. ARVENTIEV  
Ann. St. Univ. Jassy (I), 24, 72 (1938).
- (2) A. LOWENBEIN  
Ber. 58, 601 (1925).
- (3) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS  
Mol. Phys. 12, 549 (1967).
- (4) a) J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH  
J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).  
b) J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE  
J.A.C.S., 90 (36), 4201 (1968).
- (5) T. AMOS, L.C. SNYDER  
J. Chem. Phys. 41, 1773 (1964).  
Ibid. 42, 3670 (1965).
- (6) a) A.D. Mc LACHLAN  
Mol. Phys. 3, 233 (1960).  
b) C.L. HONEYBOURNE  
Ibid. 21, 1057 (1971).  
et Tetrahedron Letters 52, 4927 (1971).
- (7) Robert B. HERMANN  
Int. J. of Quantum Chemistry, vol. II, 165-177 (1968).
- (8) O. CHALVET et al.  
Bull. Soc. Chim. 1483 (1970).
- (9) Introduction to Magnetic Resonance, p. 80,  
A. Carrington et A. D. Mc Lachlan, Harper International  
Edition 1969.

- (10) H.M. Mc CONNELL et D.B. SHESNUT  
J. Chem. Phys. 28, 107 (1958).
- (11) A. STREITWIESER  
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"  
Chap. 5, John Wiley & Sons, 1962.
- (12) a) A.R. PARISER et R.G. PARR  
J. Chem. Phys. 21, 466-467 (1953).  
b) R.G. PARR  
Ibid. 20, 3499 (1959).
- (12) M.J.S. DEWAR  
J. Am. Chem. Soc. 74, 3345 (1952).

CHAPITRE II : INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA NATURE DES RADICAUX FORMÉS  
-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Nous venons de montrer, dans le chapitre précédent, que la thermolyse du dimère  $D_0$  en solution dans le xylène conduit au radical  $R_0$  dont nous avons précisé les caractéristiques. Toutes les études, tant celle du dimère  $D_0$  que celle des différents dimères substitués, ont été effectuées dans le même solvant également pour la purification des échantillons par recristallisation.

Lors de la recristallisation, les solutions de dimère sont chauffées à des températures telles, que la réaction de thermolyse s'effectue avec un rendement appréciable. Des essais de recristallisation ont été effectués dans d'autres solvants, en particulier dans l'éthanol. Le dimère  $D_0$  recristallisé dans l'éthanol conduit à la formation d'un nouveau composé dont la thermolyse a permis la mise en évidence d'un radical  $R'_0$  différent de  $R_0$ .

I - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DU RADICAL  $R'_0$  -

Afin de déterminer la structure du nouveau radical  $R'_0$ , nous avons tenté de répéter le phénomène décrit pour  $D_0$  avec les principaux dérivés substitués. Des solutions éthanoliques des dimères  $D_0$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ,  $D_7$ ,  $D_{d5}$ ,  $D_m$ ,  $D_p$  ont été chauffées à reflux pendant quelques heures. Après recristallisation, les produits formés sont extraits puis mis en solution dans le xylène. La thermolyse des différentes solutions est alors effectuée directement dans la cavité du spectromètre R.P.E..

## 1° - Résultats expérimentaux et simulation des spectres :

Les thermolyses des solutions dans le xylène des produits  $D_5$ ,  $D_6$ ,  $D_7$ , après un chauffage à reflux de 20 heures dans l'éthanol, ne conduisent à aucune modification des spectres R.P.E.. Les radicaux  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont donc obtenus comme précédemment. Par contre, les produits  $D_0$ ,  $D_{d5}$ ,  $D_m$  et  $D_p$ , chauffés seulement pendant deux heures dans l'éthanol au reflux, conduisent après recristallisation et mise en solution dans le xylène à des radicaux dont les spectres diffèrent de  $R_0$ ,  $R_{d5}$ ,  $R_m$  et  $R_p$ .

Les figures 1 à 4 montrent les spectres obtenus comparés aux spectres initiaux. On peut remarquer dans tous les cas la grande ressemblance entre les deux types de spectres, les nouveaux spectres obtenus étant tous plus étroits. Le tableau 1 compare les largeurs totales des spectres des radicaux obtenus dans les deux cas. On constate que la différence de largeur  $\Delta L$  est sensiblement constante pour les quatre produits envisagés et qu'elle est de l'ordre de grandeur de la constante de couplage attribuée à la position 6 du radical  $R_0$  : 4,67 gauss.

Si l'on s'intéresse plus précisément aux spectres des radicaux  $R_0$  et  $R'_0$ , on constate que la différence de largeur  $\Delta L$  est très proche de la constante de couplage sur la position 6 du radical  $R_0$ . Nous avons donc émis l'hypothèse que le dimère  $D_0$  après chauffage au reflux dans l'éthanol conduit par thermolyse à un radical  $R'_0$  présentant les mêmes caractéristiques que le radical  $R_0$ , dont on aurait enlevé l'hydrogène en position 6.

Nous avons donc simulé un spectre en utilisant toutes les constantes de couplage du radical  $R_0$  moins la constante de couplage sur la position 6. Le spectre obtenu est comparé au spectre expérimental sur la figure 1. La bonne concordance de ces deux spectres laisse penser que cette hypothèse est exacte. On doit donc retrouver, dans le radical  $R'_0$ , la structure de base de  $R_0$ , l'hydrogène en position 6 étant vraisemblablement substitué par un groupement sans possibilité de couplages supplémentaires.

## 2° - Structure du radical $R'_0$ :

Afin d'établir la structure complète du radical  $R'_0$ , nous avons étudié le produit obtenu par recristallisation dans l'éthanol du dimère  $D_0$ .

- L'analyse élémentaire donne des pourcentages de carbone, hydrogène, oxygène, identiques à ceux obtenus pour les dimères après recristallisation dans le xylène.

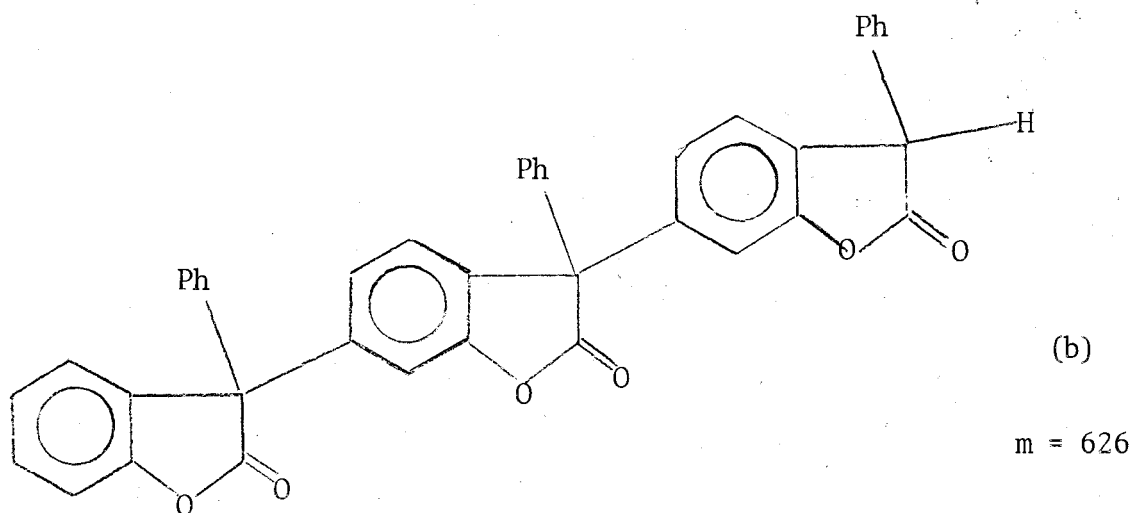
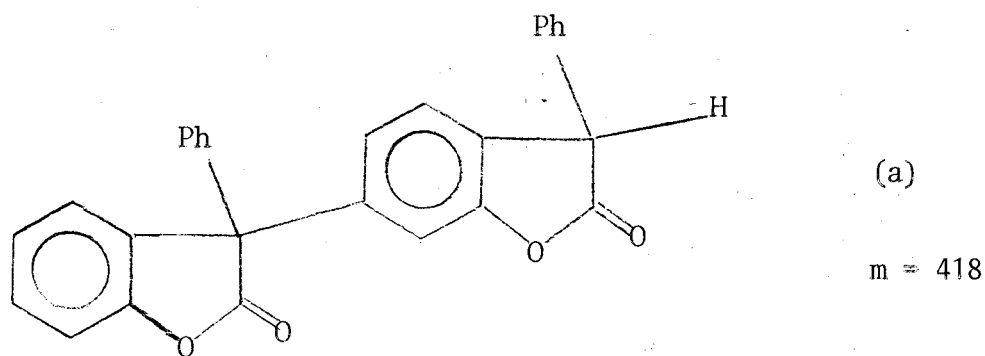
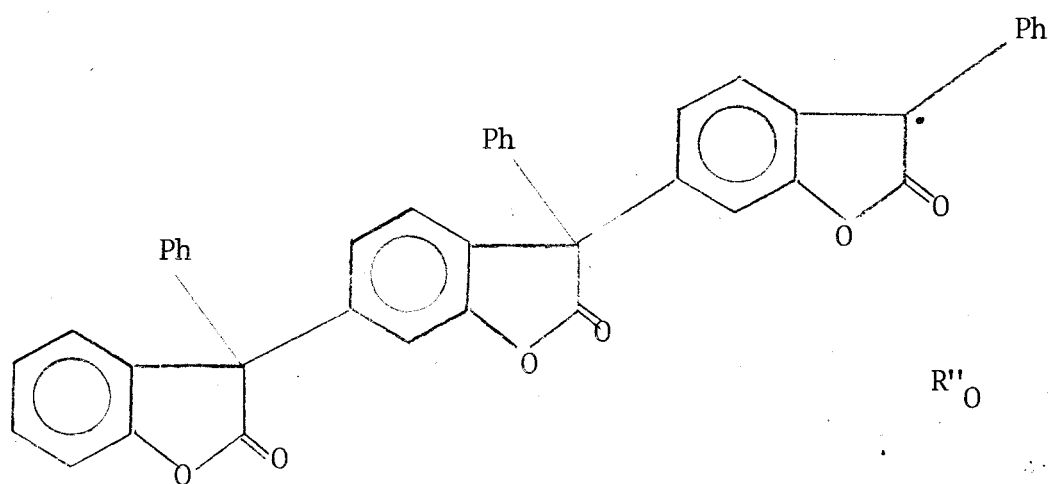
- La détermination de la masse moléculaire est difficile à réaliser par spectrométrie de masse. En effet, une telle expérience nécessite la fusion préalable du produit. Dans ce cas il se produit des radicaux qui peuvent donner des réactions parasites. L'analyse du spectre de masse montre que l'échantillon n'est pas homogène. En effet, on observe d'abord l'apparition d'un pic à 418, ce qui correspond soit au dimère, soit à un produit tel que (a). Ce produit se formerait à l'état fondu par rupture du tétramère suivie d'une abstraction d'hydrogène(x). Le pic à 390 correspond alors à M-CO : Après 20 minutes environ il apparaît un pic à 626, ce qui correspondrait à un trimère de type (b) formé de la même façon que (a), suivi d'un pic à 598 (M-CO). Devant la difficulté d'interpréter de tels résultats, il nous est apparu plus sûr, bien que cette méthode soit moins précise, d'effectuer une cryométrie qui ne risque pas d'engendrer des radicaux parasites. La cryométrie a été effectuée dans le benzène et donne une masse de 780, ce qui permettrait d'envisager plutôt une structure de tétramère (masse 836). Nous serions donc en présence d'un mélange de produits constitué essentiellement par du tétramère mélangé à de faibles quantités d'homologues supérieurs.

Ce mélange présumé a ensuite été étudié par spectroscopie R.M.N. et I.R..

- En ce qui concerne le spectre R.M.N. on n'observe que des protons de type aromatique. Les spectres du dimère obtenu après recristallisation dans le xylène et du produit obtenu après chauffage dans l'éthanol montrent une très grande similitude: On trouve dans les deux cas un massif complexe localisé entre 6,30 et 7,35 ppm, une raie intense à 7,2 ppm correspond aux protons du noyau phényle. La seule différence importante réside dans un élargissement des raies du spectre du produit obtenu après chauffage dans l'alcool. Les spectres R.M.N. ont également été effectués sur le dimère  $D_{d5}$  recristallisé dans le xylène à 80°C ou chauffé dans l'éthanol. La simplification des spectres obtenus par l'introduction de deutérium sur les noyaux phényles ne permet pas de mieux résoudre ce problème.

- Pour le spectre I.R., on observe un phénomène identique. On retrouve pour le spectre I.R. du produit obtenu, après chauffage dans l'alcool, les mêmes raies I.R. que pour le dimère recristallisé dans le xylène. Seules trois raies supplémentaires apparaissent à 1430, 940 et 820  $cm^{-1}$  dont l'attribution n'est pas évidente. Les autres raies subissent toutes un élargissement comme dans le cas du spectre R.M.N..

\* H. OFFENBERG, communication privée.



SCHEMA 1





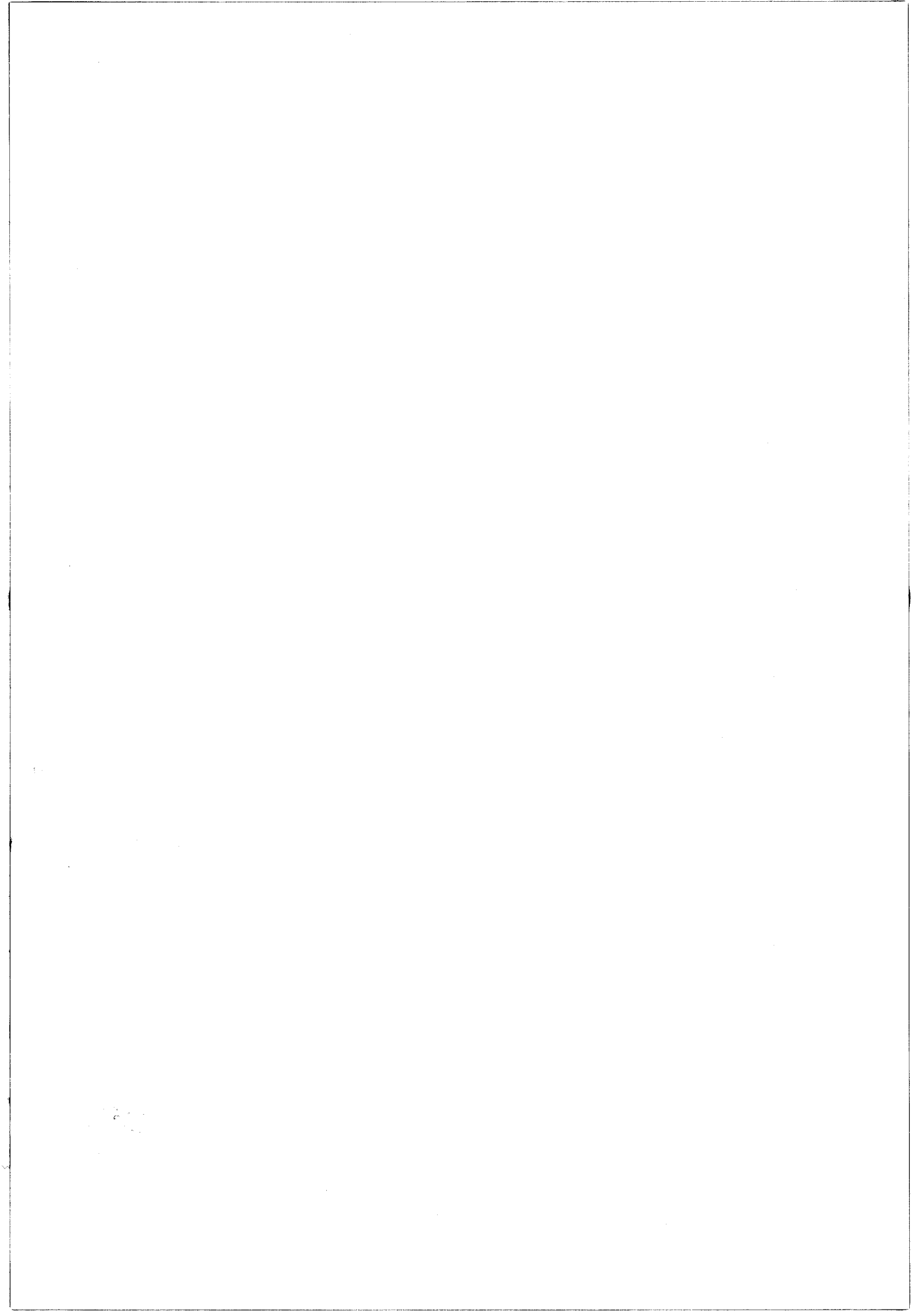


TABLEAU 1

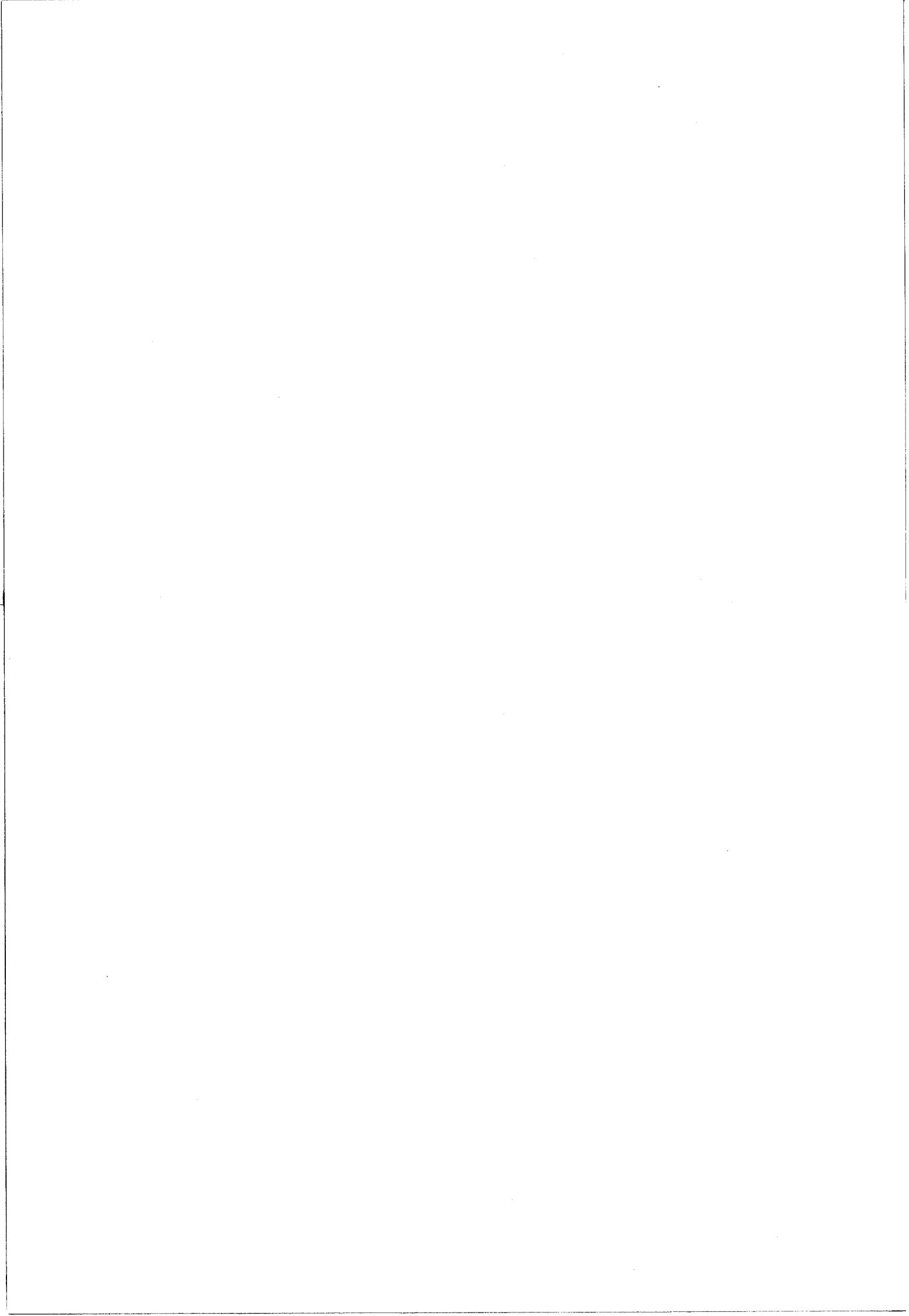
LARGEURS TOTALES EXPRIMEES EN GAUSS DES SPECTRES DES RADICAUX DE TYPE  
R OU R'

Produit de départ	Largeur totale		$\Delta L$
	R	R'	
D <sub>0</sub>	20,42	15,86	4,56
D <sub>d5</sub>	13,76	9,03	4,73
D <sub>m</sub>	22,00	17,04	4,96
D <sub>p</sub>	27,14	22,84	4,30

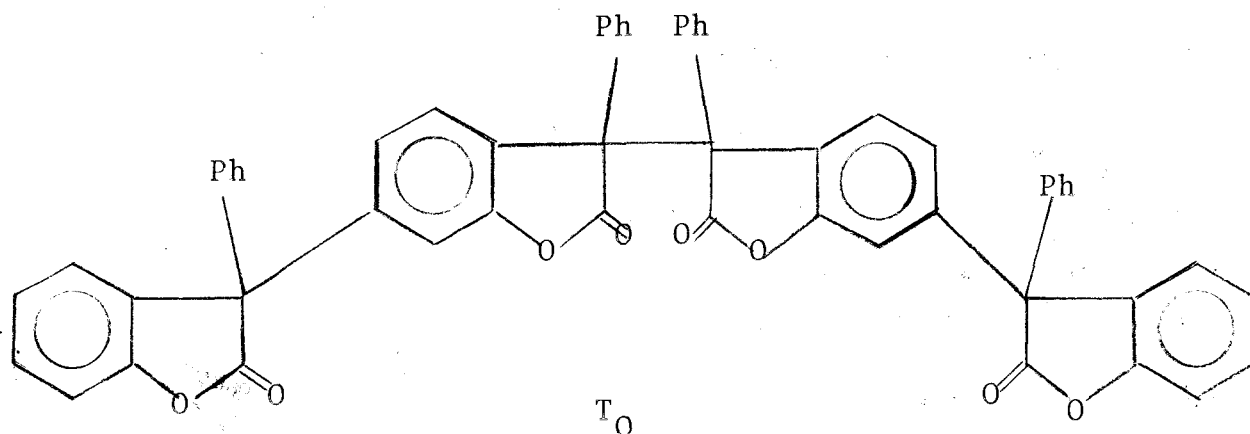
Les spectres de type R' correspondent aux radicaux obtenus après chauffage, dans l'éthanol à reflux, des dimères correspondants.

$\Delta L$  représente la différence de largeur entre le spectre R et le spectre R' correspondant.





L'ensemble de ces remarques nous amène à formuler l'hypothèse suivante : le produit obtenu après chauffage du dimère  $D_0$  dans l'alcool au reflux est essentiellement formé d'une molécule  $T_0$  présentant un motif de tétramère et dont la structure est représentée ci-dessous :



En effet, la thermolyse de cette molécule doit conduire à des radicaux présentant les mêmes caractéristiques que le radical  $R_0$ , si l'on excepte la constante de couplage de la position 6 qui doit disparaître. Les substituants ainsi introduits en position 6 ne sont pas conjugués avec le noyau benzofurannique du motif initial ; ils ne doivent donc pas introduire de couplage supplémentaire. Nous avons d'ailleurs effectué des calculs de densité de spin sur les radicaux  $R'_0$  formés à partir de  $T_0$ . Nous avons utilisé la méthode P.P.P.\* car le programme I.N.D.O. ne nous permet pas d'effectuer les calculs sur un radical renfermant un nombre aussi important d'atomes. Les résultats obtenus montrent que la substitution de la position 6 par le radical  $R_0$  n'introduit pas de changement dans la répartition des densités de spin du radical  $R'_0$  ; tout se passe donc en première approximation comme si l'on supprime le couplage de la position 6.

Quels sont alors les autres arguments en faveur de cette structure ? Du point de vue R.M.N. et I.R. on conçoit que la structure de  $T_0$  conduise à des spectres identiques ou très proches de  $D_0$ , un élargissement des raies étant tout à fait compatible avec l'introduction des substituants sur les positions 6.

\* Nous sommes conscients qu'une méthode aussi simplifiée que P.P.P.-U.H.F., où on considère que les orbitales  $P_2$ , ne constitue qu'un argument et non la preuve définitive que la substitution de la position 6 n'affecte pas les autres constantes de couplage du spectre. De toute façon un élément en faveur de l'utilisation de cette méthode est qu'il s'agit d'un radical  $\pi$ .

Un dernier argument important réside dans des considérations d'encombrement stérique. On a pu en effet constater que l'obtention du tétramère par chauffage dans l'éthanol ne pouvait se réaliser à partir des dimères  $D_5$ ,  $D_6$ ,  $D_7$ . Cet effet peut être attribué à un effet d'encombrement dû au volume important du substituant ; on conçoit en effet aisément que la présence d'un méthyle en position 5 ou 7 gêne considérablement l'attaque sur la position 6. En revanche, les produits méthylés sur le noyau phényle réagissent avec la même facilité exactement comme le produit non méthylé.

Cette constatation permet également de revenir sur l'assignation des constantes de couplage aux différentes positions du radical  $R_0$ . En effet, le calcul prévoit une constante de couplage plus élevée en position 4 qu'en position 6. Or dans le passage du radical  $R_0$  au radical  $R'_0$ , c'est la plus forte constante de couplage qui disparaît. Si cette constante était localisée à la position 4, il y aurait certainement un encombrement stérique important et la formation du tétramère  $T_0$  serait fortement improbable.

## II - EFFET DE SOLVANT DANS LA FORMATION DU TETRAMERE $T_0$ -

Compte tenu de la très grande différence obtenue lorsque le dimère  $D_0$  est traité dans un solvant tel que le xylène à 80°C ou tel que l'éthanol à la même température, nous avons entrepris une étude plus détaillée afin d'essayer d'expliquer le rôle du solvant dans cette réaction. Pour cela nous avons distingué deux effets possibles au niveau de l'action du solvant :

- participation du solvant par réaction chimique avec des entités intervenant dans la formation du tétramère,
- effet de solvant au sens strict du terme incluant les phénomènes de solvation visant à modifier le chemin enthalpique d'une réaction et les effets de cage.

### 1° - Participation du solvant par réaction chimique :

Afin de choisir entre ces deux hypothèses, nous avons d'abord tenté de mettre en évidence une éventuelle participation du solvant par réaction chimique avec des entités intervenant dans la formation du tétramère  $T_0$ . Pour cela nous avons

d'abord analysé les produits contenus dans la solution alcoolique après chauffage prolongé du dimère  $D_0$ . L'analyse effectuée par chromatographie sur couche mince a permis de déceler, en plus du tétramère  $T_0$  formé en majeure partie, une petite quantité résiduelle de dimère  $D_0$  ainsi qu'une quantité relativement importante de monomère  $M_0$ . L'existence éventuelle de trimère n'a pu être décelée par chromatographie sur couche mince.

La réaction de formation du tétramère  $T_0$  a alors été effectuée en présence de méthanol  $d_4$  dans l'espoir d'apercevoir une éventuelle incorporation de deutérium dans les produits de la réaction ou d'hydrogène dans le solvant. Le spectre R.M.N. du méthanol récupéré après la réaction ne montre pas d'incorporation d'hydrogène. Le monomère  $M_0$  et le tétramère  $T_0$  ont également été isolés. Bien qu'il soit impossible d'obtenir ce dernier parfaitement pur, la spectrométrie de masse et le spectre R.P.E. montrent également qu'il n'y a pas d'incorporation de deutérium. Il en est de même pour le monomère  $M_0$  dont le spectre de masse correspond à un produit complètement hydrogéné (résultat confirmé également par la R.M.N.).

Le résultat négatif de cette expérience permet de montrer que le solvant ne participe pas chimiquement à la réaction de formation du tétramère.

## 2° - Influence de la nature du solvant :

Si l'on admet donc que, d'après le résultat précédent le solvant ne participe pas chimiquement à la réaction de formation de  $T_0$ , il faut maintenant distinguer les diverses influences possibles du solvant sur le déroulement de la réaction. Pour cela nous avons chauffé pendant un temps déterminé (1 heure) le dimère  $D_0$  dans différents solvants et à température constante. Les produits formés ont été mis en évidence par chromatographie sur couche mince. La lecture du tableau 2 montre que pour les solvants à constante diélectrique élevée, la formation de tétramère est toujours observée à  $80^\circ\text{C}$  ou à température d'ébullition du solvant si celle-ci est inférieure à  $80^\circ\text{C}$ . Au contraire, pour les solvants dont la constante diélectrique est plus faible, la formation du tétramère  $T_0$  n'est pas observée sauf dans les cas où l'on peut chauffer à une température plus élevée ( $130^\circ\text{C}$ ).

Ces résultats nous montrent donc que la polarité du solvant joue un rôle fondamental sur le processus de formation du tétramère. Les effets du solvant peuvent intervenir à différents stades de la réaction,

- soit au niveau du stade de dissociation initiale du dimère  $D_0$
- soit à un stade ultérieur en intervenant sur la stabilité des radicaux intermédiaires.

Si l'on envisage la première de ces deux hypothèses, plusieurs explications peuvent être envisagées :

a) Le solvant peut tout d'abord jouer un rôle sur la dissociation du dimère  $D_0$  par un effet de cage. En effet, si les radicaux  $R_0$  formés lors de la dissociation de  $D_0$  ne peuvent facilement s'échapper de la cage du solvant ils auront tendance soit à se recombinaison, soit à réagir entre eux pour donner par exemple  $T'_0$  qui conduirait ensuite à la formation du tétramère  $T_0$ . Nous avons tenté de mettre en évidence l'existence éventuelle d'un effet de cage en chauffant dans différents solvants et pendant un temps très court (pour éviter la formation de tétramère) des mélanges en proportions égales de dimère  $D_0$  et  $D_{d5}$ . S'il existe un effet de cage important nous ne devons pas mettre en évidence de dimère mixte  $D_{0d5}$ . L'analyse du dimère obtenu a été effectuée par spectrométrie de masse dans des conditions difficiles : nécessité de chauffer l'échantillon à  $150^\circ\text{C}$  pour réaliser l'introduction dans le spectromètre de masse, ce chauffage entraînant la formation de radicaux. Une étude a été réalisée à partir d'un mélange 50-50 de  $D_0$  et  $D_{d5}$  non chauffé dans un solvant, puis sur des mélanges identiques chauffés respectivement dans l'éthanol, le bromobenzène à  $80^\circ\text{C}$  et le bromobenzène à  $150^\circ\text{C}$ . Les pourcentages de dimères obtenus dans chaque cas sont rassemblés dans le tableau 2. On observe un pourcentage de dimère mixte plus important dans l'éthanol, ce qui tendrait à prouver qu'il existe un effet de cage dans le bromobenzène. Cependant, les résultats sensiblement identiques obtenus tant à  $80$  qu'à  $150^\circ\text{C}$  montrent qu'il n'y a pas de lien avec la formation du tétramère  $T_0$ , car ce dernier se forme dans le bromobenzène à  $150^\circ\text{C}$ .

Nous pensons donc que, s'il existe un effet de cage au niveau de la dissociation de  $D_0$ , celui-ci ne peut être déterminant dans le mécanisme de formation de  $T_0$ .

De plus, les effets de cage sont généralement reliés à l'importance de la viscosité du solvant. Des essais de corrélation ont été réalisés sur des réactions de recombinaison de radicaux (1)(2), les variations les plus importantes des constantes de vitesse sont seulement de 1 à 5.

b) Le solvant peut également jouer un rôle sur la dissociation du dimère par un effet de stabilisation soit du dimère lui-même, soit du complexe intermédiaire précédent la dissociation.

La stabilisation du dimère lui-même augmente avec la polarité du solvant ; la réactivité devrait donc diminuer dans les solvants les plus polaires,

TABLEAU 2

Solvant	% D <sub>0</sub>	% D <sub>0d5</sub>	% D <sub>d5</sub>
Témoin	52	21	27
Ethanol	28	45	27
Bromobenzène 80°C	45	31	24
Bromobenzène 150°C	51	27	22

Les pourcentages donnés sur la ligne témoin sont dus au chauffage de l'échantillon dans le système d'introduction du spectromètre de masse.



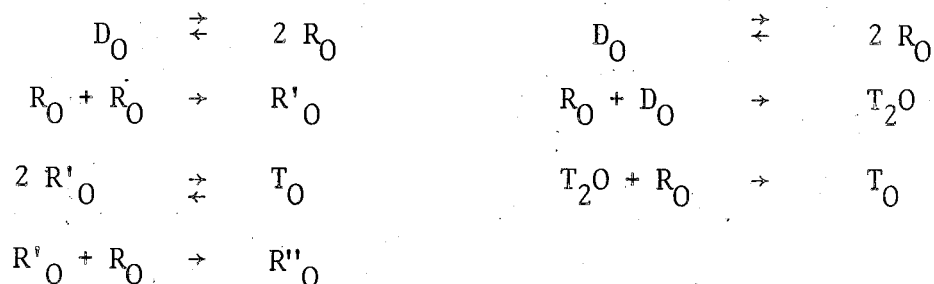


ce qui est contraire à nos observations.

Si, au contraire, le rôle du solvant intervient au niveau de la stabilisation du complexe intermédiaire précédent la dissociation, un accroissement de la polarité du solvant devrait augmenter la réactivité. Des effets très importants ont été observés sur la décomposition du tertio-butyl-ortho-phénylthio-perbenzoate (3). La constante de vitesse de dissociation est multipliée par 1000 lorsqu'on passe du cyclohexane au méthanol.

L'influence de la nature du solvant pourra aussi se faire sentir dans toute étape ultérieure en intervenant sur la stabilisation des radicaux intermédiairement formés ou sur certains complexes activés précédant une dissociation ou une recombinaison. Des effets aussi importants que ceux que nous observons (absence totale de réaction ou réaction quasi totale en 1 à 2 heures), nous font penser que l'intervention du solvant est primordiale au niveau d'un complexe intermédiaire présentant une forme fortement polaire.

Peut-on, à partir de ces divers renseignements, dégager une idée sur le mécanisme de formation du tétramère ? Deux mécanismes simples peuvent a priori être envisagés :



Mécanisme 1

Mécanisme 2

$R''_0$  = trimère radicalaire (voir page 37a)

Le mécanisme 1 envisage la formation du tétramère par attaque du radical  $R_0$  sur lui-même, alors que le mécanisme 2 envisage l'attaque du radical  $R_0$  sur une molécule de dimère non dissociée. Nous pensons que le mécanisme 1 paraît plus vraisemblable. En effet, la formation du tétramère se fait spécifiquement par substitution de la position 6 du noyau benzofurannique. Or, dans le radical  $R_0$  les positions 6 et 4 sont les densités de spin les plus élevées. Si l'on tient compte de l'encombrement stérique au niveau de la position 4, on peut s'attendre à

ce que l'attaque du radical  $R_0$  sur lui-même se fasse essentiellement en position 6.

Au contraire, si l'on admet le mécanisme 2, l'attaque du radical  $R_0$  se fera sur le dimère  $D_0$ . Dans ce cas la substitution radicalaire ne devrait pas être sélective, on devrait également obtenir la substitution sur les positions du noyau phényle et vraisemblablement en 5 et en 7. Un autre argument important en faveur du mécanisme 1 est que le radical  $R_0$  ne substitue pas des composés aromatiques tels que le benzène ou le toluène, même dans des solvants à forte constante diélectrique et surtout il ne réagit pas avec le monomère dont la position 6 possède les mêmes propriétés électroniques que celles du dimère.

L'influence considérable de la polarité du solvant sur la formation du tétramère peut trouver confirmation dans le mécanisme 1 : en effet, lors de l'attaque du radical  $R_0$  sur lui-même, on peut envisager le passage par un état de transition ayant une structure diradicalaire. Or un diradical peut avoir un caractère zwitterionique marqué (4) (5). Dans ce cas, un tel intermédiaire fortement polaire serait très sensible à une influence de solvant dont l'accroissement de polarité aurait pour effet de stabiliser l'état de transition. L'intervention d'un état de transition fortement polaire a récemment été utilisé pour expliquer des réactions de substitution radicalaire en série aromatique (6). Dans les solvants non polaires la stabilisation de l'intermédiaire n'étant plus effectuée par le solvant, il est alors nécessaire de chauffer à température plus élevée pour produire la formation du tétramère : c'est ce qui est d'ailleurs observé dans certains solvants du tableau 3, ainsi que dans xylène lui-même. Une élévation de température de  $50^\circ$  est alors nécessaire pour compenser l'effet de solvant.

--oooOooo--

TABLEAU 3

Solvant	Constante diélectrique $\epsilon$	Formation de tétramère
Nitrométhane	38,6	oui à 80°C
Acétonitrile	37,5	oui à 80°C
Diméthylformamide	36,7	oui à 80°C
Nitrobenzène	34,8	oui à 80°C
Méthanol	32,6	oui à T° Eb.
Benzonitrile	25,2	oui à 80°C
Ethanol	24,3	oui à T° Eb.
Acétone	20,7	oui à T° Eb.
n-propanol	20,1	oui à 80°C
Isopropanol	18,3	oui à 80°C
Tertiobutanol	12,2	non à 80°C
Dichloroéthane	10,4	non à 80°C
Tétrahydrofuranne	7,4	non à T° Eb.
Diglyme*	7,0	non à 80°C
Acétate d'éthyle	6,0	non à T° Eb.
Chlorobenzène*	5,6	non à 80°C
Bromobenzène*	5,4	non à 80°C
Chloroforme	4,7	non à T° Eb.
Ether éthylique	4,2	non à T° Eb.
Toluène*	2,4	non à 80°C
Benzène	2,3	non à T° Eb.
Dioxanne	2,2	non à 80°C
Tétrachlorure de carbone	2,2	non à T° Eb.
Cyclohexane	2,0	non à 80°C

La formation de tétramère a pu être mise en évidence dans les solvants marqués d'une étoile lorsque la réaction est effectuée à 130°C.



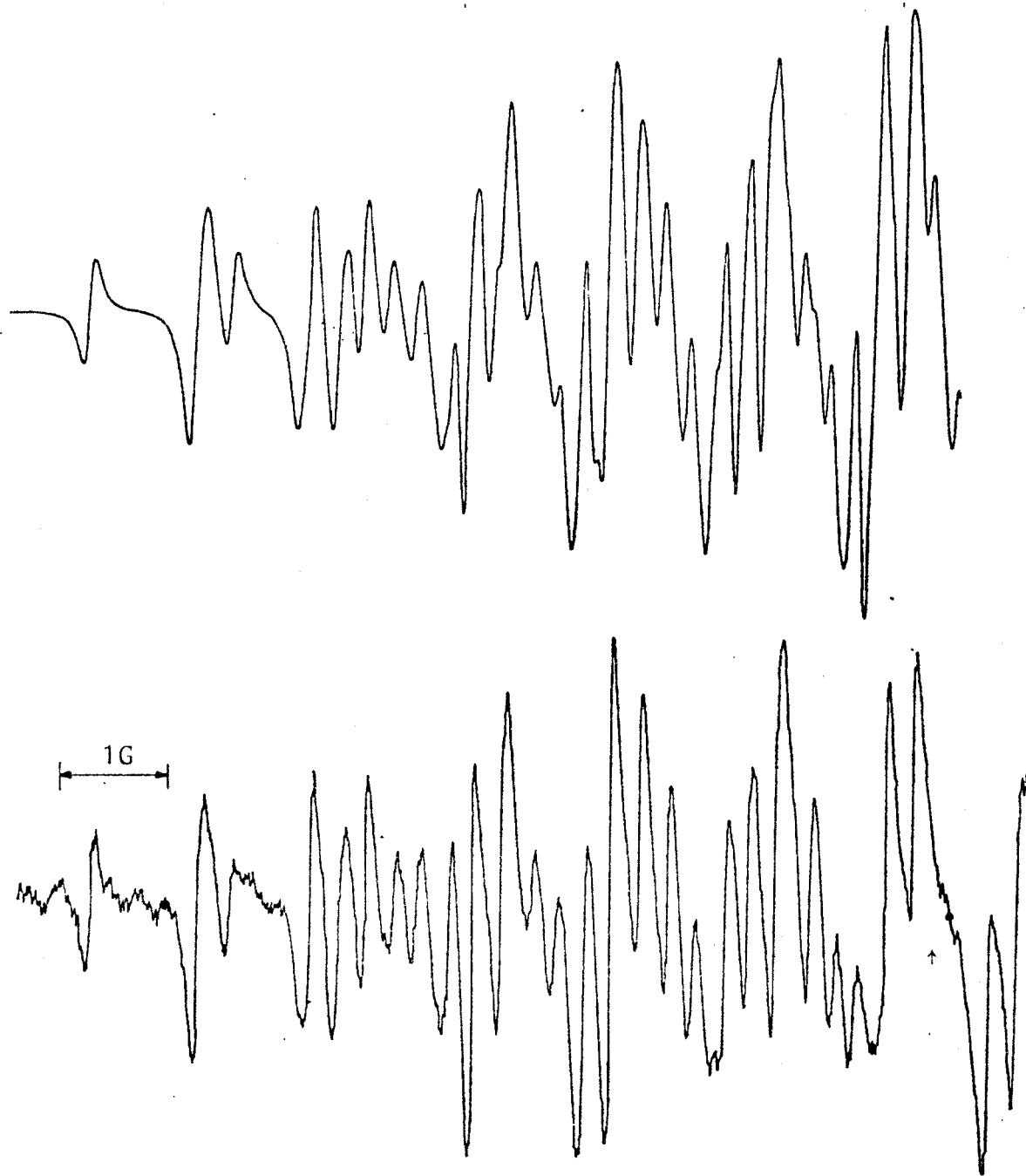


FIGURE 1

Non Méthylé (R'O)

T = 87°C

0,4 mol/lit.



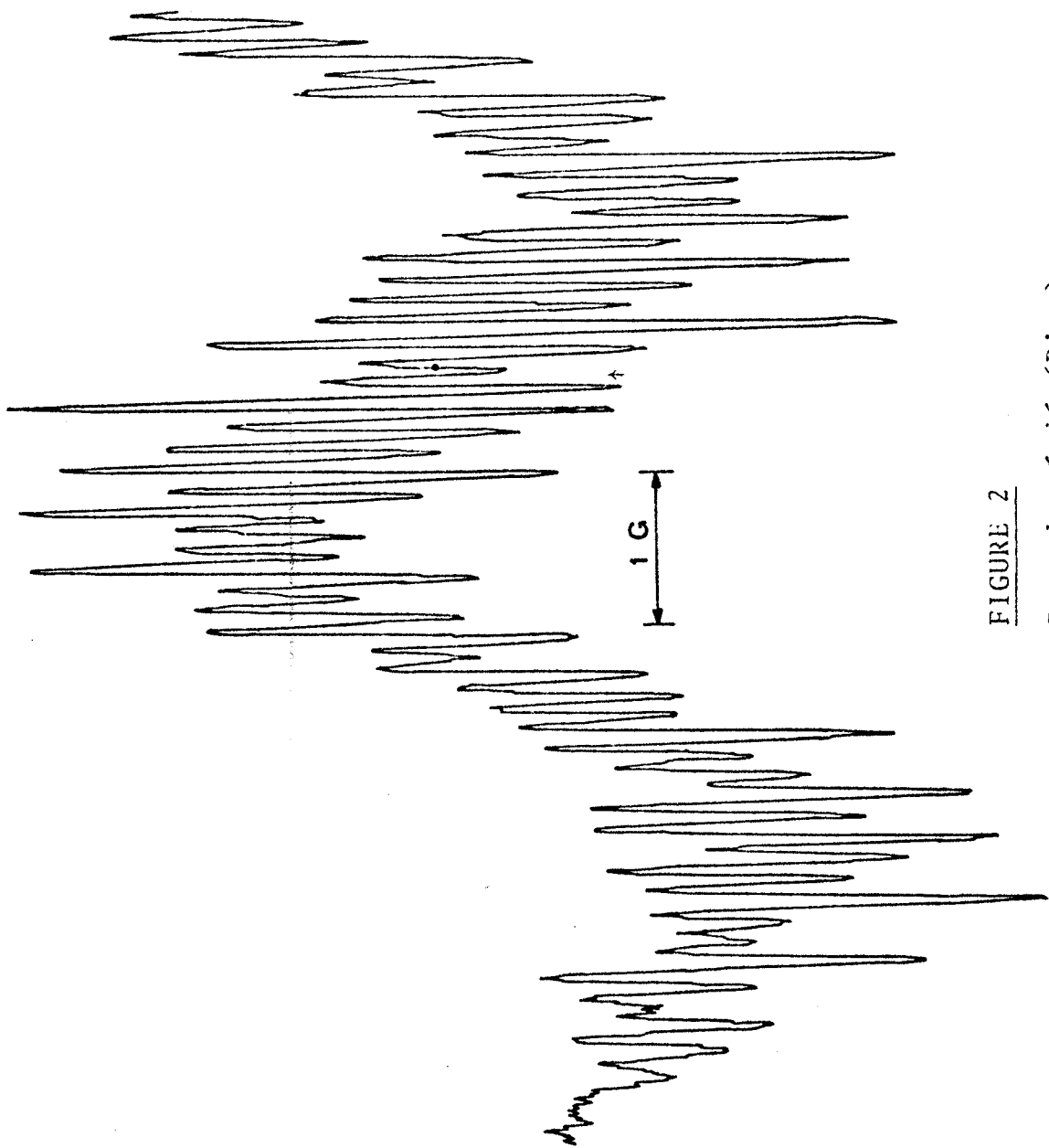


FIGURE 2

Pentadeutérié ( $R' d_5$ )

$T = 88,5^\circ C$

0,35 mol/lit.



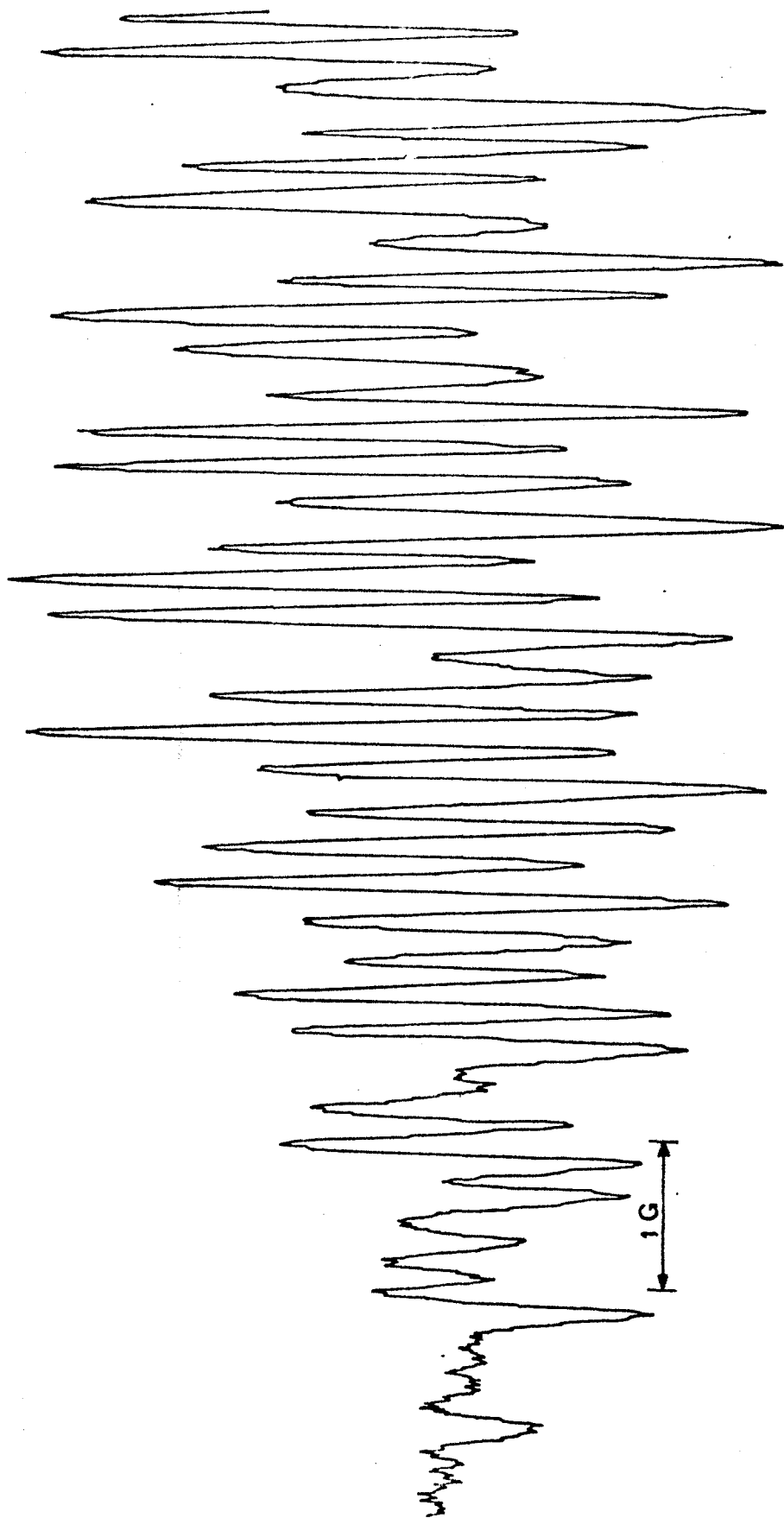


FIGURE 3

Métha Méthylé ( $R'_m$ )

T = 87,4°C

0,6 mol/lit.

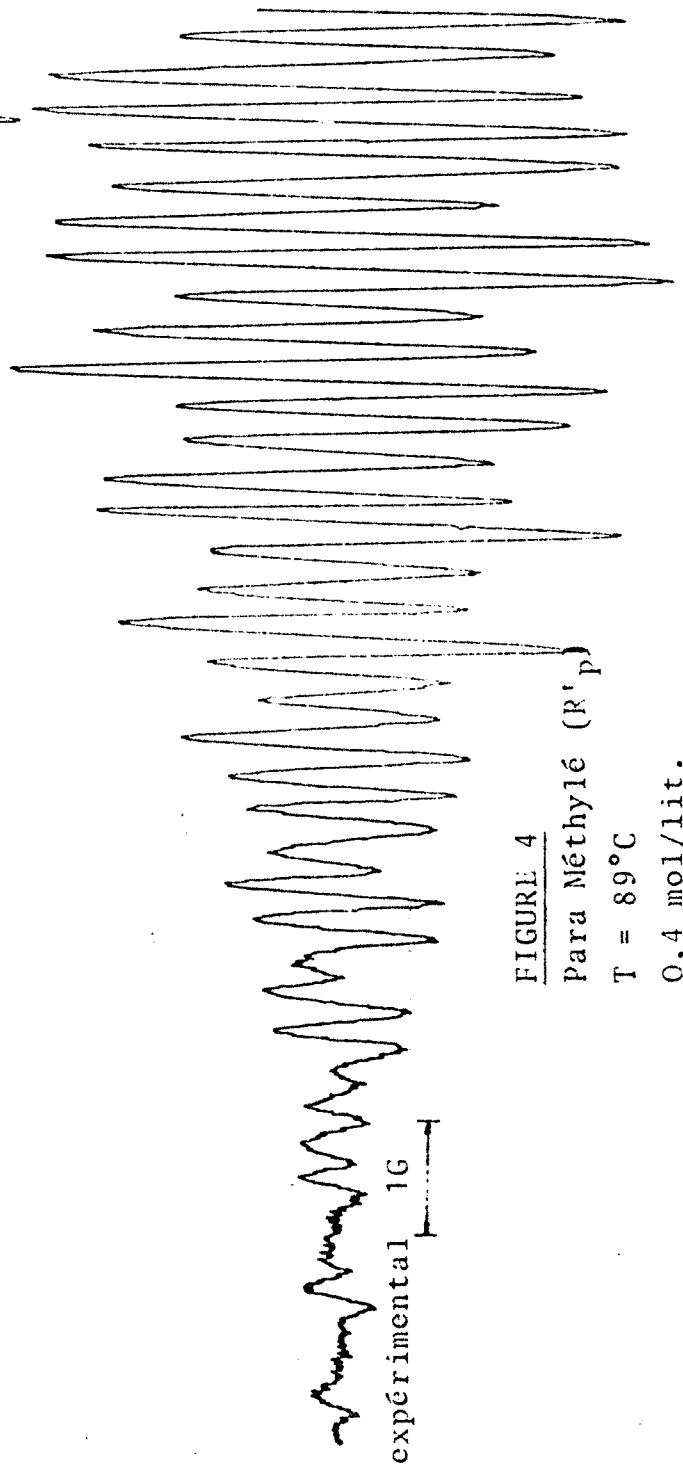
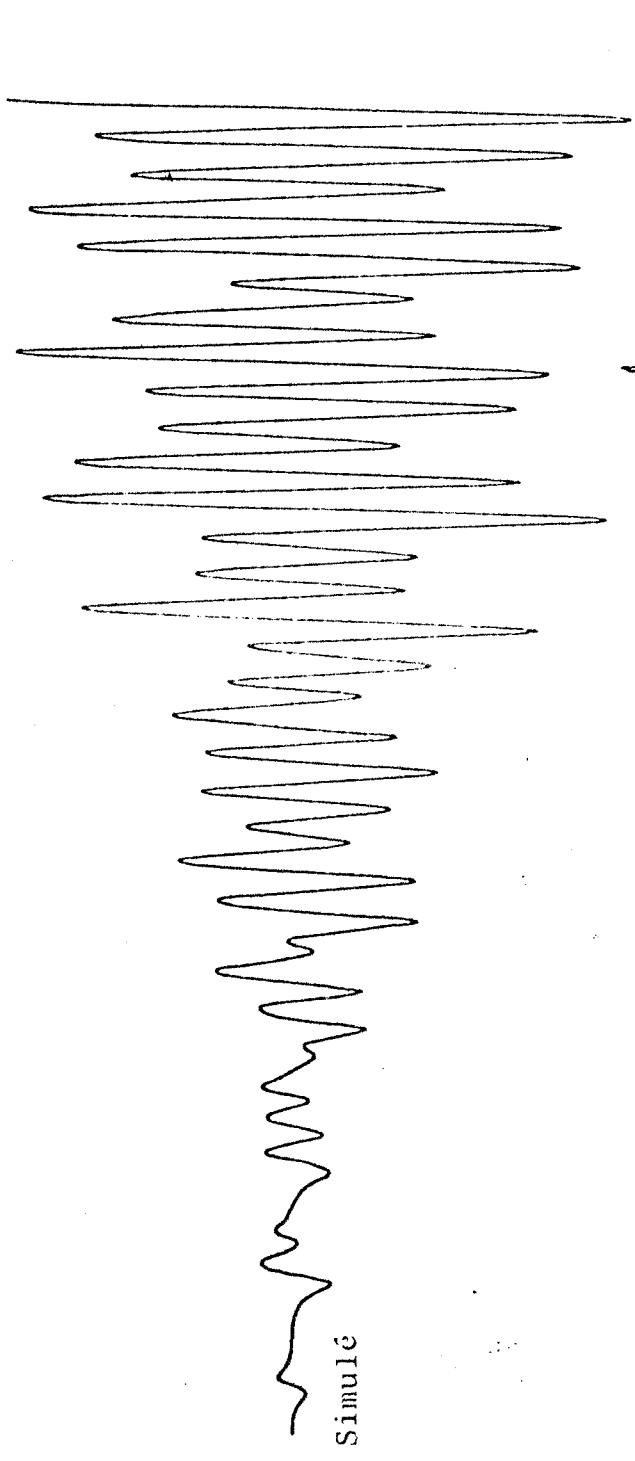


FIGURE 4  
Para Méthylé (R' p)  
T = 89°C  
0,4 mol/lit.



CHAPITRE II - PARTIE II

BIBLIOGRAPHIE

-----

- (1) D.J. CARLSSON et K.U. INGOLD  
J. Am. Chem. Soc. 90, 7047 (1968).
- (2) J.P. FISHER, G. MUCKE et G.V. SCHULZ  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 154 (1969).
- (3) D.L. TULEEN, W.G. BENTRUDE et J.C. MARTIN  
J. Am. Chem. Soc. 85, 1938 (1963).
- (4) Y. JEAN et L. SALEM  
Chem. Comm: 382 (1971).
- (5) L. SALEM et C. ROWLAND  
Angew. Chem. Internat. Edit. 11, 92 (1972).
- (6) M. FIORENTINO, L. TESTAFERRI, M. TIECCO et L. TROISI  
J. Org. Chem. 41, 173 (1976).



PARTIE EXPERIMENTALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

- SYNTHESES -

- Monomère M<sub>0</sub> :

On mélange mole à mole l'acide mandélique et le phénol et on les chauffe en augmentant brusquement la température vers 180-190°C pendant 1/2 heure (l'augmentation lente de température selon la méthode d'Ofenberg, oxyde le phénol lorsqu'elle ne se fait pas dans un tube scellé). On ajoute ensuite de l'eau et on refroidit jusqu'à la solidification de l'huile. Après lavage à l'eau, on entraîne le phénol à la vapeur d'eau (facultatif si le cycle condensé ne contient pas de substituant méthyle). On lave avec une solution 2N de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. On reprend ensuite avec de l'alcool et on recristallise.

- Dimère D<sub>0</sub> :

3gr du monomère sont dissous dans 75 ml d'éther séché sur sodium. On ajoute du sodium coupé en petits morceaux en quantité dépassant légèrement la quantité équimoléculaire. On chauffe à reflux pendant 5 à 8 heures. On sépare la solution (ou éventuellement la suspension formée) du sodium qui n'a pas réagi. On ajoute ensuite pour deux moles de monomère, une mole d'iode dissoute dans l'éther sec et on filtre rapidement l'iodure de sodium formé. On lave avec une solution N de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On concentre la solution étherée jusqu'à 15 ml. On refroidit et on filtre. On lave sur le filtre une fois avec l'alcool. Recristallisation dans le furanne ou l'éther (le xylène n'est indiqué que si la température excède 75-80°C).

- Tétramère T<sub>0</sub> :

On prend 1gr de dimère dans 100 ml d'alcool pur et on chauffe à reflux pendant 1h - 1h1/2. On évapore ensuite l'éthanol jusqu'à 25 ml et on le laisse reposer pendant 1 heure. On filtre. L'opération est répétée une deuxième fois à partir d'alcool pur pur éviter la présence résiduelle de dimère D<sub>0</sub>. Pour isoler le monomère qui se forme lors de cette réaction, on condense à 15 ml et on refroidit pendant 3 heures, puis on filtre. Les eaux-mères sont condensées et sont chromatographiées sur plaque de silice. L'élution se fera en utilisant un mélange à 25% Et<sub>2</sub>O et 75% éther de pétrole. La plus haute tache contient le monomère.

- Synthèse de l'acide mandélique pentadeutééré (ou méta ou para méthylé)

La meilleure méthode (du point de vue du rendement) se fait par l'hydrolyse de l' $\omega,\omega$ -dibromoacétophénone.

C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> a été synthétisé d'après Organic Synthese, volume I, page 109 (pour le méta et para on a pris les cétones du commerce). La bromation a été faite d'après Beilst VII, page 309.

L'hydrolyse de l' $\omega,\omega$ -dibromocétophénone a été faite avec 10% KOH, en agitant jusqu'au passage en solution aqueuse, suivie d'une neutralisation par HCl. Le précipité est traité par l'éther. Recristallisation dans le benzène, rendement 85-90%.

Points de fusion para Me : 144 - 146°C

méta Me : 94 - 96°C

- Synthèse du monomère M<sub>0</sub> :

La synthèse est effectuée d'après la méthode générale ; comme on forme en même temps le dérivé 4 méthylé, on effectue des recristallisations répétées dans l'alcool (5 fois est suffisant) jusqu'à l'obtention du P.F. 122-123°C.

- Données spectroscopiques :

Pour les produits nouveaux non encore décrits dans la littérature (pour les dérivés monométhylés et diméthylés), les analyses élémentaires théoriques sont respectivement : C = 80,7% ; H = 4,97% ; O = 14,35% et C = 80,99% ; H = 5,52% ; O = 13,49%.

Produit	Glissement chimique du méthyle	Analyse élémentaire	Point de fusion
D <sub>7</sub>	2,3 δ	C=80,68%, H=4,91%, O=14,21%	F 220 - 230°C
D <sub>P</sub>	2,32 δ	C=80,72%, H=4,98%, O=14,14%	F 178 - 184°C
D <sub>m</sub>	2,26 δ	C=80,92%, H=5,18%, O=14,26%	F 177 - 180°C
D <sub>5-6</sub>	2,18 δ (1)	C=80,64%, H=5,94%, O=13,64%	F 193 - 202°C
	2,30 δ (1)		
D <sub>6-7</sub>	2,28 δ (1)	C=80,75%, H=5,46%, O=13,44%	F 195 - 205°C
	2,18 δ (1)		

Les points de fusion représentent ces écarts parce qu'il se forme des radicaux à l'état fondu.

Tétramère T<sub>0</sub> : R.M.N. des aromatiques entre 7,2 et 8,2 ppm.:

- Analyse théorique : C = 80,37% ; H = 4,34% ; O = 15,29%  
trouvé : C = 80,33% ; H = 4,05% ; O = 15,33%

P-Me chauffé dans l'alcool : R.M.N. des aromatiques à 6,695 et le Me à 2,28 ppm :

- Analyse théorique : C = 80,7% ; H = 4,9% ; O = 14,3%  
trouvé : C = 80,53% ; H = 5,03% ; O = 14,33%

Pour tous les produits ci-dessus, on a trouvé des raies I.R. à 3060, 1810, 1630, 1500, 1470, 1430 et 1060.

## C O N C L U S I O N

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

L'ensemble du travail que nous venons d'exposer apporte plusieurs résultats intéressants.

Tout d'abord nous avons pu mettre en évidence et caractériser des radicaux libres stables possédant le squelette du benzo(b) furanne. L'interprétation des spectres par la méthode du marquage, soit à l'aide de deutérium ou à l'aide de groupements méthyle, trouve une confirmation acceptable dans les différentes méthodes de calculs utilisés.

Un autre point important réside dans la réactivité particulière de ces radicaux. L'attaque d'un radical  $R_0$  sur la position 6 d'un autre radical  $R_0$  vient confirmer l'influence des densités de spin sur les réactions de recombinaison de radicaux.

Enfin, un dernier point important se situe au niveau de l'influence considérable du solvant sur la réaction de formation du tétramère. Un effet d'une telle importance a rarement été décrit dans des réactions radicalaires.

Pourra-t-on trouver des effets identiques dans des séries de composés voisins ? Des études entreprises sur des dérivés indoliques permettront peut-être d'étendre à cette série les particularités constatées pour le benzo(b)furanne.

--oooOooo--

## A N N E X E

-0-0-0-0-0-

METHODE DE SIMULATION :

Tenant compte du fait que la prévision directe (simulation à la main par exemple) d'un long spectre du R.P.E. est très difficile avec la méthode de "développement des raies", nous proposons qu'un spectre de R.P.E. peut être vu comme une fonction paramétrique.

- Abscisses (champ magnétique) :

Les abscisses et les ordonnées seront données par les relations suivantes :

$$(I) \quad H_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_i} = \sum_i (M_i - \lambda_i) a_i = (M_1 - \lambda_1) a_1 + \dots + (M_i - \lambda_i) a_i$$

- Ordonnées (intensités) :

$$(II) \quad I_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_i} = \prod_i I_{i, \lambda_i} = I_{1, \lambda_1} \cdot I_{2, \lambda_2} \dots I_{i, \lambda_i}$$

- où
- $a_1, a_2 \dots a_i$  représentent les constantes de couplage du 1er, 2ème, ... ième groupe de protons.
  - $M_1, M_2 \dots M_i$  représentent le spin total du 1er, 2ème, ... ième groupe de protons.
  - Les paramètres  $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_i$  prennent les valeurs entières suivantes :

$$\lambda_1 = 0, 1, 2 \dots 2M_1, \quad \lambda_2 = 0, 1, 2 \dots 2M_2, \quad \lambda_i = 0, 1, 2 \dots 2M_i$$

- Le terme  $I_{i,\lambda_i}$  représente le  $\lambda_i$ ème chiffre de telle ligne du triangle de Pascal, laquelle correspond au  $i$ ème groupe des noyaux considérés.

Par exemple : pour  $M_i = \frac{5}{2}$  (5 protons par exemple)  $\rightarrow \lambda_i = 0,1,2,3,4,5$

et  $I_{i,\lambda_i} : I_{i,0} = 1, I_{i,1} = 5, I_{i,2} = 10, I_{i,3} = 10,$

$I_{i,4} = 5, I_{i,5} = 1$

APPLICATION :

Supposons : 1H avec constante de couplage 25

3H	"	"	"	8,1
5H	"	"	"	3,6
1H	"	"	"	5
1H	"	"	"	10



L'équation (I) peut s'écrire :

$$\sum_i (M_i - \lambda_i) a_i = (\frac{1}{2} - \lambda_1) 25 + (\frac{3}{2} - \lambda_2) 8,1 + (\frac{5}{2} - \lambda_3) 3,6 + (\frac{1}{2} - \lambda_4) 5 + (\frac{1}{2} - \lambda_5) 10$$

où  $\lambda_1 = 0,1$

$\lambda_2 = 0, 1, 2, 3$

$\lambda_3 = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

$\lambda_4 = 0, 1$

$\lambda_5 = 0, 1$

Tenant compte aussi du Triangle du Pascal pour les intensités, on aboutit aux deux tableaux suivants :

ABSCISSES (CHAMP MAGNETIQUE)

$\lambda_1 =$	0	1				
	12,5	- 12,5				
$\lambda_2 =$	0	1	2	3		
	12,15	4,05	- 4,05	- 12,15		
$\lambda_3 =$	0	1	2	3	4	5
	9	5,4	1,8	- 1,8	- 5,4	- 9
$\lambda_4 =$	0	1				
	2,5	- 2,5				
$\lambda_5 =$	0	1				
	5	- 5				





## ORDONNEES (INTENSITES)

$\lambda_1 =$	0	1					
	1	1					
$\lambda_2 =$	0	1	2	3			
	1	3	3	1			
$\lambda_3 =$	0	1	2	3	4	5	
	1	5	10	10	5	1	
$\lambda_4 =$	0	1					
	1	1					
$\lambda_5 =$	0	1					
	1	1					

On voit alors directement que :

a) Une des raies les plus intenses: intensité  $1 \times 3 \times 10 \times 1 \times 1 = 30$  (par exemple lorsque  $\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_2 = 1$ ,  $\lambda_3 = 2$ ,  $\lambda_4 = 0$ ,  $\lambda_5 = 0$ ) se trouve à  $12,5 + 4,05 + 1,8 + 2,5 + 5 = 25,85$  gauss par rapport au centre du spectre.

b) L'extrémité du spectre avec intensité  $1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 = 1$  se trouve à  $12,5 + 12,15 + 9 + 2,5 + 5 = 41,15$  gauss par rapport au centre du spectre.

