Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 10 (1957)

Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Études de conjugaison et d'hyperconjugaison dans quelques molécules par la spectroscopie ultrahertzienne

Autor: Thomas, L.F. / Heeks, J.S. / Sheridan, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738775

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 06.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Etudes de conjugaison et d'hyperconjugaison dans quelques molécules par la spectroscopie ultrahertzienne

par L. F. Thomas, J. S. Heeks et J. Sheridan
Department of Chemistry, The University, Birmingham

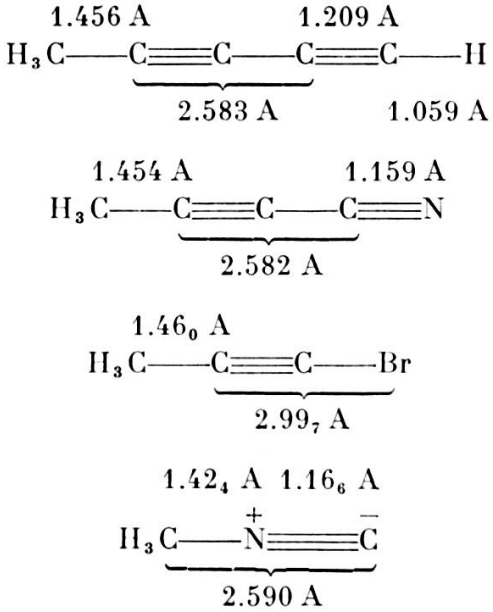
Un grand nombre de molécules se composent d'une chaîne linéaire d'atomes qui se termine par l'atome de carbone d'un groupe méthyle. On suppose souvent que ce groupe est hyperconjugué avec la chaîne linéaire, qui elle-même peut aussi être un système conjugué de liaisons triples. Les effets de la substitution isotopique dans les spectres ultrahertziens de ces molécules nous donnent, avec précision, une information directe sur les distances internucléaires. On peut mesurer ces effets facilement quand la sensibilité du spectrographe suffit pour observer les raies des molécules qui contiennent le carbone-13 et l'azote-15 dans leurs concentrations naturelles de 1,12 et 0,38 pour cent. Cette sensibilité est atteinte par un spectrographe à modulation par l'effet Stark à 100 kHz, avec lequel nous étudions actuellement quelques molécules. Nous étudions aussi les effets de la substitution (concentrée) de deutérium dans le groupe méthyle. Quand la chaîne linéaire est courte, l'asymétrie introduite par les groupes $-CH_2D$ et $-CHD_2$ est sensible à la configuration du groupe méthyle, comme nous l'avons montré pour la propine et pour le cyanure de méthyle [1].

Nos résultats détaillés concernent particulièrement l'évaluation de plusieurs quantités spectroscopiques. Ici, nous limiterons notre attention aux constantes B_0 et C_0 dans le tableau, qui déterminent les moments d'inertie correspondants ($B_0 = h/8\pi^2 I_B$, etc.). Certaines de ces mesures sont préliminaires, et nous espérons obtenir bientôt des données plus exactes.

TABLEAU.

Molécule	B_0 en GHz
$H^3CCCCCH$ [2, 3]	2,03574
$H_3{}^{13}CCCCCH$	1,98268
$H_3C^{13}CCCCH$	2,02531
$H_3CCC^{13}CCH$	2,01896
$H_3CCCC^{13}CH$	1,98022
$H_3CCCCCD$ [3]	1,92977
$H_3{}^{13}CCCCCD$	1,87993
$H_3C^{13}CCCCD$	1,91942
$H_3CCC^{13}CCD$	1,91584
$H_3CCCC^{13}CD$	1,88188
$D_3CCCCCH$ [3]	1,83486
$D_3CCCCCD$ [3]	1,74222
H_3CCCCN [4]	2,06574
$H_3{}^{13}CCCCN$	2,01063
$H_3C^{13}CCCN$	2,05477
$H_3CCC^{13}CN$	2,04881
$H_3CCCC^{15}N$	2,01157
D_3CCCCN	1,85815
$D_3{}^{13}CCCCN$	1,81775
$D_3CCC^{13}CN$	1,84179
$H_3CCC^{79}Br$ [5]	1,56111
$H_3CCC^{81}Br$ [5]	1,55043
$H_3{}^{13}CCC^{81}Br$	1,49731
$H_3C^{13}CC^{81}Br$	1,53265
$D_3CCC^{79}Br$ [6]	1,37577
$D_3CCC^{81}Br$ [6]	1,36594
H^3CCCI [5]	1,25902
D_3CCCI [6]	1,10773
H_3CNC [7]	10,05288
$H_3{}^{13}CNC$	9,77163
$H_3CN^{13}C$ [7]	9,69593
D_3CNC [7]	8,58188
$D_3{}^{13}CNC$	8,41020
$D_3CN^{13}C$ [7]	8,27853
$D_3C^{15}NC$	8,56763
H_2DCNC [6]	9,57820
	(C_0 = 9,39781)
HD_2CNC [6]	9,09672
	(C_0 = 8,91053)

Nous présentons sommairement ci-après les distances interatomiques, obtenues sans introduire d'autres paramètres.



L'exactitude de l'emplacement des atomes qui sont très près du centre de gravité de la molécule (par exemple l'atome d'azote dans CH_3NC) est réduite, car l'effet de la substitution isotopique est petit. Pour l'atome de carbone au centre des chaînes CCCCC ou CCCCN, cet effet n'est pas mesurable. Cette circonstance rend plus difficile la détermination exacte de la structure du groupe méthyle, nous avons donc omis, dans cet examen préliminaire, la discussion détaillée de ce groupe. Les résultats donnés nous permettent de conclure:

(i) Dans les dérivés de la propine, la chaîne conjuguée est raccourcie considérablement, par rapport à la longueur d'une telle chaîne de liaisons « normales »;

(ii) Les liaisons C—C (méthyle) sont autant raccourcies que cette liaison dans la propine, dans laquelle l'effet est attribué à l'hyperconjugaison [1, 8];

(iii) Dans —C≡C—H et —C≡N, les liaisons triples sont d'une longueur normale; un allongement dû aux contributions des liaisons doubles dans la résonance de la conjugaison est possible, mais ne peut être que très petit. La longueur de la liaison triple dans les systèmes C—C≡C—C et —C≡C—Br peut être déterminée si l'on suppose que

la structure du groupe méthyle est comme celle trouvée dans la propine. Les valeurs obtenues sont alors normales, elles aussi. Une longueur de 1,37 A a été obtenue pour les liaisons C—C simples situées entre deux liaisons triples, et une longueur de 1,79 A pour la liaison C—Br. Ces distances sont voisines des valeurs obtenues dans d'autres exemples semblables;

(iv) On peut calculer les structures de CH_3NC et CD_3NC (comme molécules indépendantes) en utilisant seulement les résultats obtenus pour les molécules du type toupie symétrique. Ce procédé nous donne une structure du groupe méthyle qui fait penser à l'hyperconjugaison (l'angle HCH vaut seulement 108,5°). L'asymétrie de CH_2DNC et CD_2HNC, cependant, est trop grande pour qu'on puisse admettre cette structure. La consistance interne des résultats est donc plus mauvaise que dans la propine et le cyanure de méthyle, probablement parce qu'on néglige les effets de l'énergie du point zéro. La structure qui s'accorde le mieux avec toutes les mesures sera discutée. Nos distances C—N et $-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$ diffèrent un peu des résultats de Gordy et ses collaborateurs [7], qui ont moins utilisé les substitutions isotopiques. Ces auteurs ont discuté la résonance dans ces liaisons. Il est remarquable que l'hyperconjugaison est considérée comme improbable dans cette molécule.

Le Dr E. I. Sherrard nous a assisté dans quelques-unes de ces mesures.

1. Thomas, Sherrard et Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, *51* (1955), 619.
2. Heath, Thomas et Sheridan, *Nature* (Londres), *172* (1953), 771.
3. ——, Thomas, Sherrard et Sheridan, *Diss. Faraday Soc.*, No. 19 (1955), 38.
4. Sheridan et Thomas, *Nature* (Londres), *174* (1954), 798.
5. —— et Gordy, J. *Chem. Phys.*, *20* (1952), 735.
6. Sherrard, thèse, University of Birmingham, 1956.
7. Kessler, Ring, Trambarulo et Gordy, *Phys. Rev.*, *79* (1950), 54.
8. Trambarulo et Gordy, *J. Chem. Phys.*, *18* (1950), 1613.