

ORSAY

n° d'ordre : 1761

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE PARIS-SUD, CENTRE D'ORSAY
pour obtenir le Grade de Docteur ès - Sciences Physiques

par

Daniel SOLGADI

**Contribution à l'étude des relations entre
STRUCTURE MOLECULAIRE ET REACTIVITE SOUS IMPACT
PHOTONIQUE**

Soutenue le 15 Décembre 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. JULLIEN	Président
M. M. FETIZON	
M. G. MOUVIER	
M. R. BOTTER	
M. J. KOSSANYI	

En préface à ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur JULLIEN qui m'a accepté dans son laboratoire pour la préparation de cette Thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement au Docteur GOUNELLE dont la collaboration fut une aide constante tout au long de ce travail. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de mon amitié.

Monsieur le Professeur FETIZON, Monsieur le Professeur MOUVIER et Monsieur KOSSANYI, Maître de Recherche au C.N.R.S., ont aimablement accepté de juger ce manuscrit, qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur BOTTEP qui a bien voulu siéger à ce Jury, ses critiques et ses conseils ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je voudrais remercier également MM. MENES et FLATTOT (C.F.N. Saclay) pour avoir mis à ma disposition le spectromètre des photo-électrons, élément indispensable à la réussite de ce travail.

Mes remerciements iront également à tous mes camarades de laboratoire pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su créer.

Lorsqu'un atome ou une molécule est soumis à une radiation monochromatique d'énergie $h\nu$ supérieure au potentiel d'ionisation (PI), des électrons sont éjectés de cet atome ou de cette molécule: l'énergie cinétique qu'ils emportent peut être déterminée avec précision et être reliée aux potentiels d'ionisation de la molécule, donc aux niveaux vibroniques de l'ion. La mesure de cette énergie et donc des PI est connue depuis quelques années sous le nom de "spectroscopie des photoélectrons". Deux méthodes d'investigation faisant intervenir des énergies différentes des photons sont apparues: en 1967 l'ESCA X (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) utilisant comme source de photons des rayons X et qui permet l'étude des PI des électrons des couches internes des atomes ou des molécules; vers 1962, la spectroscopie des photoélectrons (SPE) ou ESCA UV utilisant des photons d'énergie inférieure à environ 60 eV qui permet l'étude des PI des électrons des couches externes ou de valence des atomes ou des molécules.

La spectroscopie des photoélectrons a été développée initialement et indépendamment par deux groupes entre 1962 et 1965 (1,2,3,4,5,6). Un groupe russe (1,2,3) a "cerné le problème" et relativement peu publié depuis les travaux exploratoires. Les plus grands progrès ont été accomplis par D.W. TURNER (4,5,6,7). Ce n'est qu'à partir de 1967 que le nombre de travaux a augmenté de manière considérable.

La SPE permet de mesurer les potentiels d'ionisation des niveaux électroniques internes des molécules. Actuellement, il n'y a pas d'autre technique générale pour ce travail (les méthodes utilisées jusqu'alors pour la mesure des PI étaient: la spectroscopie d'absorption UV, et la considération des séries de RYDBERG, principalement utilisée pour des molécules simples et donc excluant la plupart des molécules organiques; la spectrométrie de masse par impact électronique peu précise et limitée à une estimation du premier PI; la photoionisation plus précise que la précédente mais perturbée par le processus d'autoionisation rendant parfois difficile la mesure des PI).

Comme Chimiste, le but principal de notre travail n'est pas de répertorier des PI des molécules, mais de recueillir des informations chimiques, notamment sur les énergies des électrons des couches de valence et sur

l'influence de la structure des molécules sur cette énergie. On sait l'importance de ces éléments sur la réactivité chimique.

Le grand nombre d'états électroniques pour une seule molécule rend difficile l'attribution des PI mesurés. L'une des méthodes est de comparer les résultats de calculs d'orbitales moléculaires avec les valeurs expérimentales. Toutefois cette méthode ne permet pas d'obtenir des résultats probants dans de nombreux cas et en particulier pour des hydrocarbures substitués. L'une des méthodes qui semble donner de bons résultats est de considérer des séries de produits homologues pour dégager les effets de substituants. Les composés halogénés se révèlent être un matériel de choix pour de telles approches: les bandes d'ionisation des halogènes sont aisément identifiables et leurs variations facilement mesurables.

Ce travail où nous avons enregistré et discuté les spectres des photoélectrons de produits dans lesquels l'halogène est associé à des structures diverses, s'analyse en trois parties:

- étude du rôle de la géométrie sur les potentiels d'ionisation: un brome est associé à un autre halogène dans le cas de diastéréoisomères (cf. chapitre II, qui avait été présenté sous forme de Thèse 3e Cycle) ou de conformères (chapitre III);

- influence des substituants sur des structures non saturées: sur un cycle benzénique (chapitre IV) et à proximité d'une triple liaison (chapitre V);

- pour interpréter quantitativement les différences observées entre les PI des électrons libres de certaines des molécules étudiées dans ce travail et celles provenant d'études récentes, nous avons été conduits à une approche simple prolongeant un modèle de Silberstein utilisé pour la polarisabilité, reprenant une partie du traitement de Siegbahn (8) pour l'ESCA X et utilisant les charges atomiques introduites par Smith, Ree, Magee et Eyring (9) en d'autres circonstances (chapitre VI).

Références:

- 1 F.I. VILESOV, B.L. KURBATOV, A.N. TERENIN, Sov. Phys. Dokl., 6 (1962) 490
- 2 F.I. VILESOV, B.L. KURBATOV, A.N. TERENIN, Sov. Phys. Dokl., 6 (1962) 883
- 3 M.E. AKOPYAN, F.I. VILESOV, A.N. TERENIN, Sov. Phys. Dokl., 6 (1962) 890
- 4 M.I. AL-JOUBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Phys., 37 (1962) 3007
- 5 M.I. AL-JOUBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc., (1963) 5141
- 6 M.I. AL-JOUBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc., (1964) 4434
- 7 D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, 1970
- 8 K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRLIN, J. HEDMAN, G. JOHANSON, T. BERGMARK, S. KARLSSON, J. LINDGREN, B. LINDBERG, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal., 20 (1967)

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS

INTRODUCTION: POTENTIELS D'IONISATION D'UNE MOLECULE

Le potentiel de première ionisation (PI) d'une molécule M est la différence entre l'énergie de l'ion radical M^+ obtenu par l'éjection d'un électron et l'énergie de la molécule neutre:

$$PI = E_{M^+} - E_M \quad (1)$$

En fait, les deux termes de cette différence ne sont pas simples, ces deux énergies peuvent prendre toute une série de valeurs selon l'état électronique, vibrationnel et rotationnel de la molécule et de l'ion, permettant en théorie l'existence d'un grand nombre de potentiels d'ionisation. Les PI fournissent des renseignements précis notamment sur les électrons de valence, dont dépendent pratiquement toutes les propriétés chimiques. En effet, en accord avec l'approximation connue sous le nom de théorème de KOOPMANS*, on admet en général que le PI est égal en valeur absolue à l'énergie de l'orbitale correspondante ($PI_j = -\epsilon_j$).

Les méthodes classiques de mesure des PI d'un atome ou d'une molécule sont l'observation d'une série de RYDBERG, l'ionisation par impact électronique, la photoionisation (1).

L'observation des séries de RYDBERG donne des résultats précis pour le premier PI, mais cette méthode est limitée par la complexité des spectres obtenus pour des molécules polyatomiques.

La photoionisation et l'ionisation par impact électronique sont des méthodes de seuil: on fait varier l'énergie des photons ou des électrons jusqu'au moment où elle est suffisante et où apparaît un courant ionique. Ces méthodes sont difficiles d'emploi car d'une part il n'est parfois pas possible de distinguer le processus d'ionisation direct (a) du processus d'autoionisation (b) (2):



D'autre part ces méthodes ne donnent que peu de renseignements sur les états excités de l'ion produit.

La spectroscopie des photoélectrons que nous allons étudier permet non seulement d'éviter le processus d'autoionisation ^{*}, mais donne également de précieux renseignements sur les niveaux énergétiques et vibrationnels de la molécule.

PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (4,5)

Lorsqu'une radiation monochromatique d'énergie suffisante, $h\nu$, rencontre un atome libre ou une molécule, des électrons sont éjectés de cet atome ou de cette molécule avec des énergies cinétique E_n données par l'équation:

$$E_n = h\nu - PI_n \quad (2)$$

(PI_n est le potentiel d'ionisation du $n^{\text{ème}}$ état ionisé de l'atome ou de la molécule). Dans le cas d'un atome PI_n est uniquement le terme représentant la transition électronique, mais pour une molécule il faut considérer les excitations vibrationnelles et rotationnelles:

$$PI_n = PI_E + \Delta PI_{\text{vib}} + \Delta PI_{\text{rot}} \quad (3)$$

$$E_n = h\nu - (PI_E + \Delta PI_{\text{vib}} + \Delta PI_{\text{rot}}) \quad (4)$$

* Des travaux récents (3) tendent à montrer que le phénomène d'autoionisation dû à la coïncidence de l'énergie des photons avec l'énergie d'un état préionisé est généralement improbable lorsque l'on utilise la raie 584 Å de l'hélium (21,21 eV). Mais la situation est différente pour des spectres des photoélectrons enregistrés avec les raies de résonance du néon (16,85 et 16,67 eV) ou de l'argon (11,83 et 11,62 eV), car la plupart des états électroniques des ions se trouvent dans la région de 8 à 20 eV et la probabilité pour que cette coïncidence existe augmente.

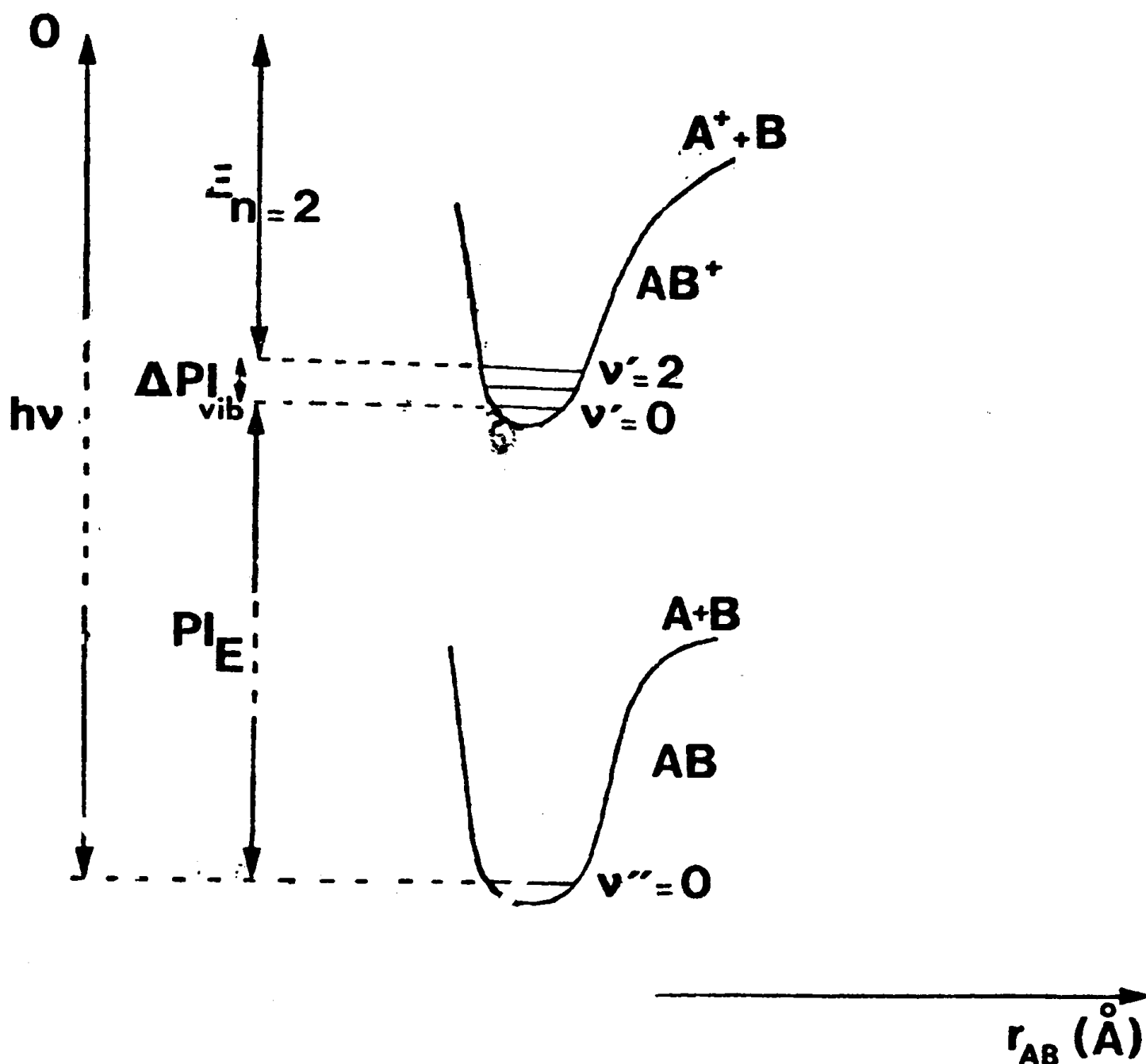


Figure 1 Cas d'une molécule diatomique AB: courbes d'énergie potentielle de l'état électronique et vibrationnel fondamental ($AB, v''=0$) et d'un état électronique ionisé (AB^+) au niveau vibrationnel $v'=2$. Les excitations rotationnelles ΔPI_{rot} sont de faible amplitude et la sensibilité de la spectroscopie des photoélectrons ne permet pas de les distinguer; elles ne sont donc pas représentées ici. L'énergie cinétique des électrons éjectés (E_n) d'après (4) est donnée par la relation suivante:

$$= hv - (PI_E + \Delta PI_{vib}) \quad (5)$$

Pour une molécule diatomique AB le processus d'ionisation peut être représenté par la figure 1 suivante (5).

La transition électronique qui obéit au principe de FRANCK-CONDON (6,7) est rapide ($\sim 10^{-15}$ s) comparée au temps nécessaire à un mouvement vibrationnel (de l'ordre de 10^{-12} s). Il régit donc les probabilités relatives des transitions électroniques de l'état vibrationnel moléculaire fondamental $v'' = 0$ vers les divers états vibrationnels de l'ion ($v' = 0, 1, 2 \dots$).

Les trois possibilités pour l'électron arraché lors de l'ionisation sont illustrés par la figure 2.

a) l'électron arraché est un électron non liant. La transition $AB \rightarrow AB^+$ ne modifie pas la distance r_{AB} : la transition la plus probable est la transition 0-0, et le spectre des PE attendu (fig 2) doit présenter un premier pic prépondérant correspondant à cette transition. Par définition ce potentiel (0-0) est dit ADIABATIQUE et comme il correspond à la transition la plus probable il est dit VERTICAL.

b) l'électron arraché est un électron liant. L'ionisation d'un électron de AB se manifeste par un étirement de la liaison A-B et un déplacement de la courbe de potentiel AB^+ (cf. fig. 2). L'effet de l'ionisation verticale est de peupler plusieurs niveaux vibrationnels. Le spectre obtenu fig. 2 montre que la transition 0-0 (PI adiabatique) est moins probable que la transition 0-1 (PI vertical).

c) l'électron arraché est un électron antiliant. Lors de l'ionisation la distance r_{AB} diminue et l'aspect du spectre est analogue au cas rencontré en b) (cf. fig. 2).

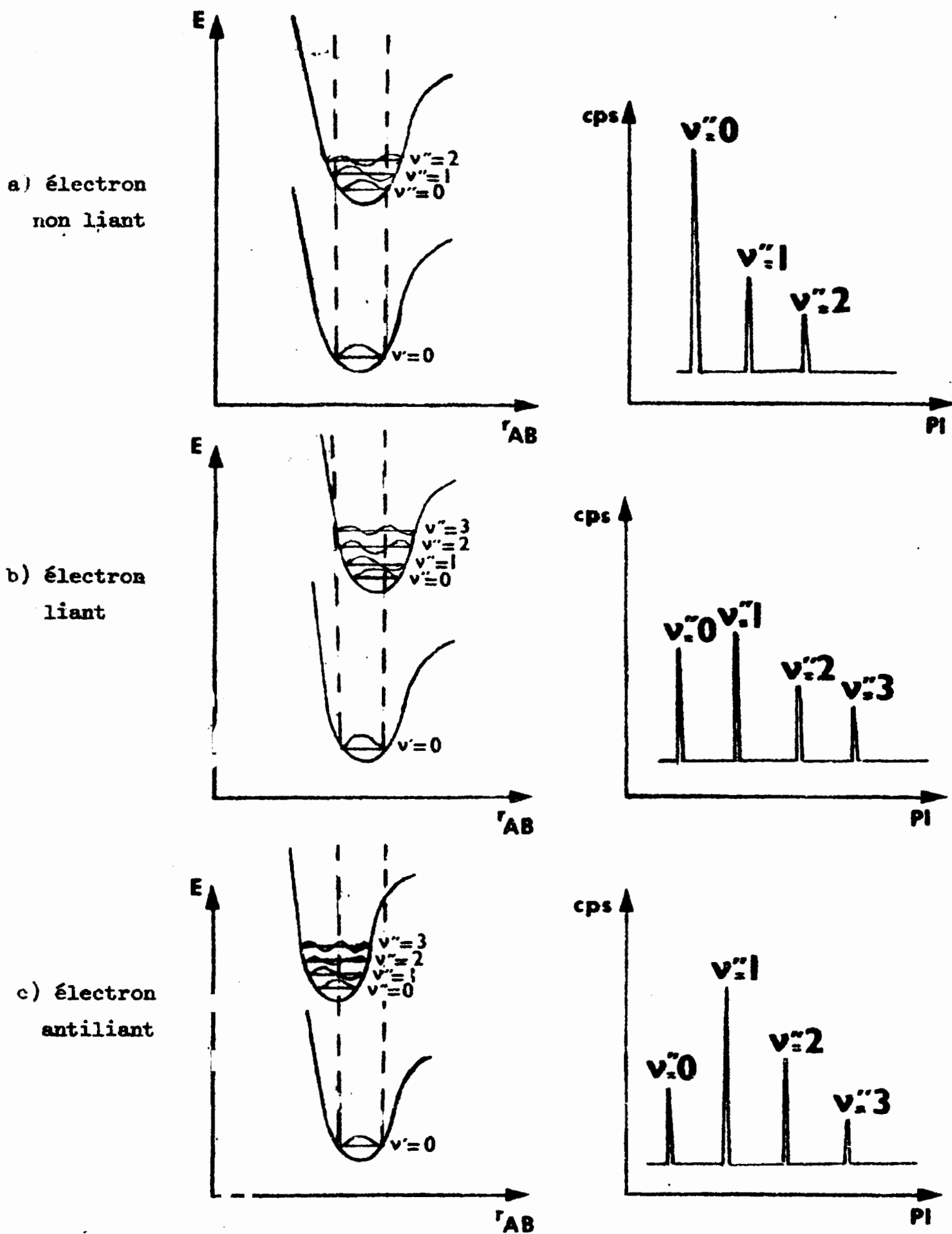


Figure 2: Différents types d'ionisation et spectre des photoélectrons attendu.

DIFFERENTS TYPES DE SPECTROSCOPIES DES PHOTOELECTRONS

La spectroscopie des PE peut être divisée en deux classes distinguées par la source d'énergie utilisée:

- la spectroscopie de "haute énergie" utilisant comme source ionisante les rayons X (énergie de l'ordre de 1000 eV) connue sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), technique principalement mise au point par SIEGBAHN (8,9) permet l'étude de l'ionisation des électrons des couches internes des atomes et des molécules.

- la spectroscopie des PE de "basse énergie" utilise comme source de photons les radiations ultra-violettes (énergie < 60 eV) (5), méthode développée principalement par D.W. TURNER (4,10,11,12); elle permet l'étude de l'ionisation des électrons des couches externes ou de valence. La méthode la plus couramment utilisée est celle faisant appel à la raie d'émission de longueur d'onde 584 \AA de l'hélium à laquelle correspond une énergie de 21,21 eV (He I); l'appareil utilisé au cours de ce travail qui répond à cette caractéristique est un appareil commercial PERKIN-ELMER PS 16.

PRINCIPE DE L'APPAREIL DE SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS

Une représentation schématique de l'appareil de spectroscopie des photoélectrons est donnée figure 3.

Les molécules sont introduites sous basse pression dans la chambre d'ionisation où elle sont soumises à un bombardement de photons ayant une énergie de 21,21 eV produits par une lampe à hélium. Une partie des électrons éjectés des molécules, d'énergie cinétiques donnée par la relation 5 page 7, sortent de la chambre d'ionisation par une fente et pénètrent dans l'analyseur B sans avoir subi d'accélération.

Sur les deux plaques de l'analyseur est appliquée une différence de potentiel variable permettant de focaliser les électrons d'énergie cinétique donnée (cf. fig. 3) sur la fente de sortie et le détecteur; puis après amplification du signal on enregistre le spectre avec en ordonnée l'intensité relative des signaux (exprimée en coups par secondes) et en abscisse l'énergie d'ionisation entre 0 et 21,21 eV. La précision de la mesure sur notre appareil est de 0,02 eV.

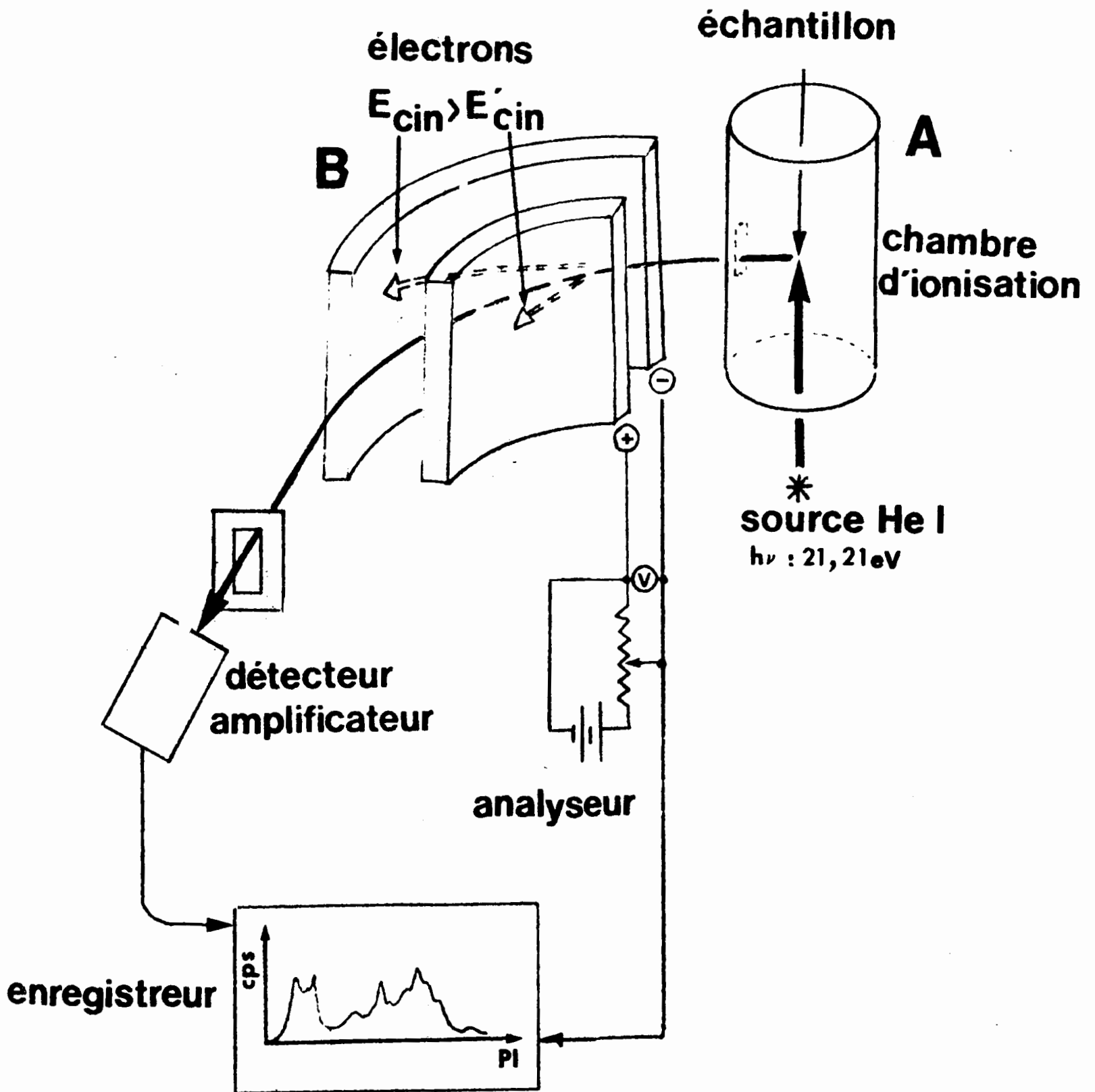


Figure 3: Représentation schématique d'un spectromètre des photoélectrons (13).

Le spectre est étalonné par l'enregistrement superposé des gaz rares A, Xe, Kr dont les PI sont connus avec précision (4). Pour une énergie d'ionisation inférieure à 10 eV, le PI de l'oxygène de la molécule d'acétone est pris comme référence (9,71 eV (14)).

Les spectres des molécules diatomiques présentent des séries de pics bien définies comme on peut le voir sur la figure 4. Ces séries peuvent facilement être corrélées avec les niveaux vibroniques de l'ion.

Les spectres des molécules organiques comportant le plus souvent plus de deux atomes sont naturellement plus complexes: les électrons d'un plus grand nombre d'orbitales moléculaires peuvent être ionisés et plusieurs modes de vibration différents peuvent être excités; dans la plupart des cas la résolution de l'appareil ne permet pas de différencier chaque pic de vibration. Ceci est généralement observé dans le cas de l'ionisation des électrons σ liants. Par contre dans le cas des électrons libres d'hétéro-atomes et en particulier dans le cas des halogènes, l'aspect des bandes d'ionisation donne souvent des indications sur le caractère de l'orbitale et de l'électron éjecté:

- pic en général fin lorsque les électrons "libres" d'un halogène sont bien localisés sur cet halogène: c'est le cas du brome des bromures d'alkyle et du chlore des chlorures d'alkyle que nous étudions dans les chapitres II et III ci-après,

- pic de structure plus complexe lorsque les électrons de ces halogènes sont engagés plus fortement dans le reste de la molécule: c'est le cas du fluor en toute circonstance et des chlore et brome directement attachés à un noyau benzénique étudiés dans le chapitre IV.

Le travail que nous avons entrepris est essentiellement dirigé vers le comportement de molécules organiques halogénées. Avant d'en étudier les propriétés il est important de considérer les cas les plus simples des molécules de HX et X_2 (X= F, Cl, Br).

SPECTRES DES ACIDES HALOGENES ET DES HALOGENES

a) spectres des PE de HX

Les spectres des PE des acides halogénés ont fait l'objet de

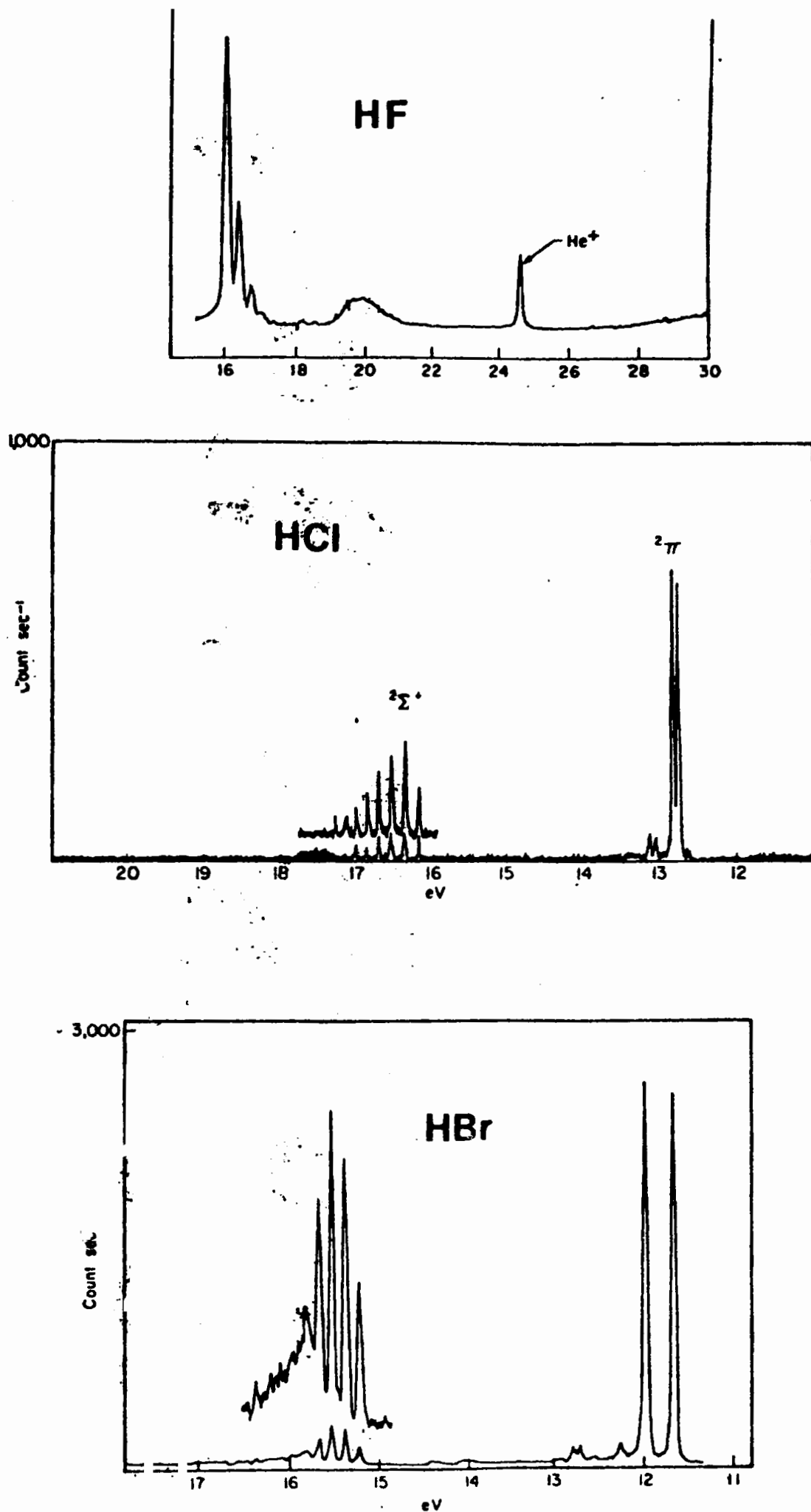


Figure 4: Spectres des photoélectrons de HF (17), HCl et HBr (4).

(nota: les spectres sont tirés de la littérature, l'enregistrement du spectre de HF est inverse de ceux de HCl et HBr).

plusieurs études (4,15,16,17), à titre d'exemple les spectres de HF HCl et HBr sont donnés dans la figure 4.

Dans le domaine d'énergie usuel (0 à 21,21 eV) les spectres de HX présentent deux bandes (cf. fig. 4) correspondant à l'ionisation des électrons σ et des électrons libres de X de la molécule.

- Les électrons σ (liants) se présentent sous l'aspect attendu (cf. fig 2): la bande présente une structure vibrationnelle dont on peut mesurer la fréquence ν_{HX} qui est propre à l'halogène considéré.

- Les électrons p de X sont non liants, la bande correspondant à leur ionisation présente un ou deux pics bien définis attendus pour la transition 0-0 (PI vertical et adiabatique).

Pour HCl⁺ et HBr⁺ on observe deux pics bien résolus correspondant à la séparation en énergie des états $^2\Sigma_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$ des ions (couplage spin-orbite †) les valeurs observées de 0,08 eV et 0,33 eV pour HCl et HBr sont en parfait accord avec les valeurs spectroscopiques (18,19). Pour HF⁺, le couplage spin-orbite est très faible (environ 0,03 eV) et n'est pas résolu sur le spectre (17).

Comme nous le verrons plus loin ce dédoublement est observé dans la plupart des composés chlorés et bromés et permet de localiser les orbitales libres de ces éléments.

b) spectres des PE de X₂

Les halogènes ont été étudiés par D.C. FROST (15,20); les spectres obtenus sont donnés fig. 5.

Ils présentent en général trois groupes de bandes; pour des raisons de symétrie il est possible d'arranger les orbitales des halogènes

† Au niveau d'un atome quelconque l'électron sur son orbite est soumis à un champ électrique et un champ magnétique: l'énergie "spin-orbite" est la combinaison de ces deux effets. Ce couplage existe pour tous les atomes et augmente avec sa grosseur: de quelques millièmes d'eV pour C, N, O il peut passer à plusieurs dixièmes d'eV pour les atomes de la fin du tableau de Mendélèiev.

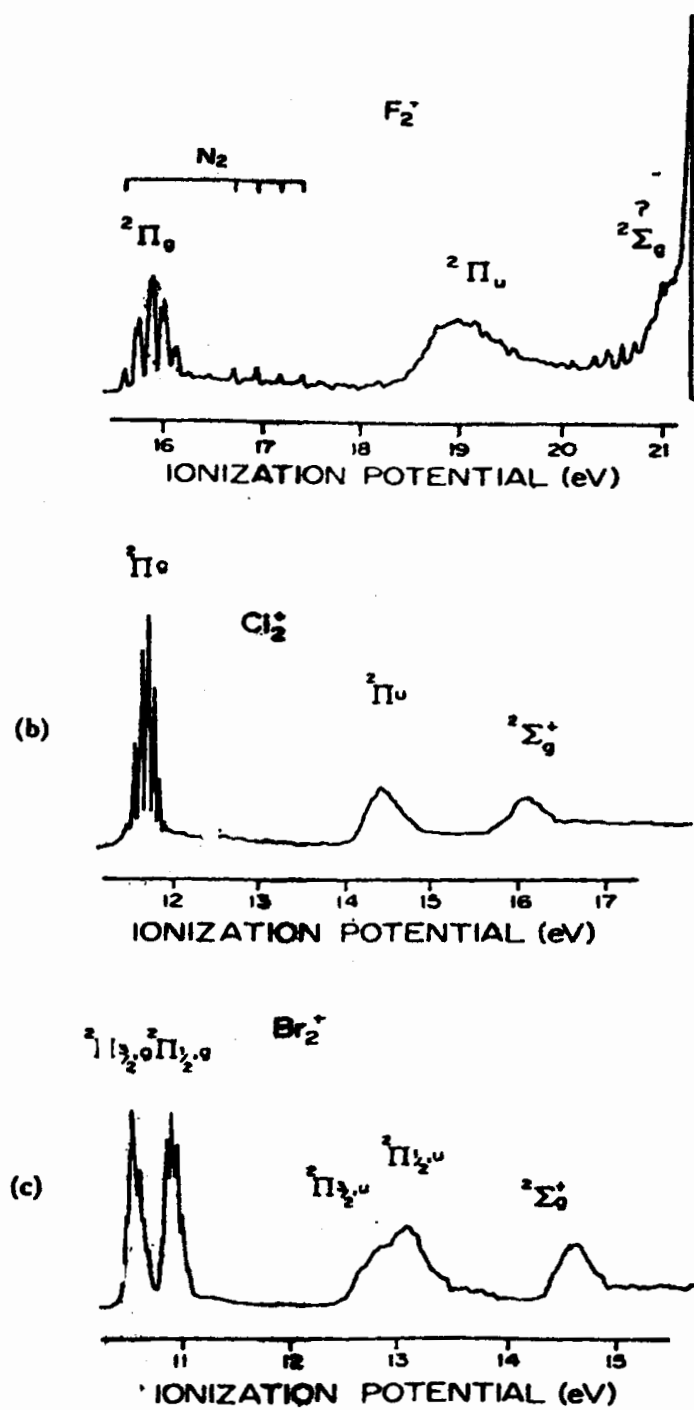


Figure 5: Spectres des photoélectrons de F_2 , Cl_2 et Br_2 (20).

de deux manières:

- une forme liante symétrique Π_u
- une forme antiliante antisymétrique Π_g moins stable que la précédente (PI plus faible).

Le premier groupe de bande a pu être attribué à l'état $^2\Pi_g$ de l'ion; il est remarquable dans le cas de Br_2^+ que le couplage spin-orbite remarqué ci-dessus subsiste et se manifeste par l'apparition d'un doublet symétrique pour cette première bande. Pour Cl_2^+ et F_2^+ les valeurs plus faibles de ces couplages font que les deux signaux sont confondus (20).

La deuxième bande est attribuée à l'état $^2\Pi_u$ de l'ion et l'on remarque que le caractère liant de cette orbitale se manifeste par une structure vibrationnelle de fréquence plus faible que dans l'état $^2\Pi_g$.

La troisième bande correspond à l'ionisation des électrons σ .

La possibilité d'identifier facilement les pics correspondant aux électrons n des halogènes d'une part parce qu'ils donnent des pics bien définis et d'autre part par leur dédoublement spin-orbite caractéristique en particulier dans le cas du chlore ou du brome, nous a permis d'étudier le rôle de ces halogènes sur les déplacements des PI de composés alcoylés dihalogénés, d'halogéno benzènes et d'halogéno propynes et acétonitriles.

REFERENCES

- 1 J.L. FRANKLIN, J.G. DILLARD, H.M. ROSENSTOCK, J.T. HERRON, K. DRAXL, F.H. FIELD
Ionization potentials, Appearance potentials and heats of formation of
positive ions, Nat. Stand. Ref. Data Syst., juin 1969
- 2 A. LEMARECHAL-DUPUIS, 2e Thèse, Doctorat es Sciences Physiques, Orsay 1969
- 3 J.E. COLLIN, J. DELWICHE, P. NATALIS, Electron Spectroscopy, D.A. SHIRLEY Ed.,
North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972 p. 401
- 4 D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron
Spectroscopy, Wiley Interscience, 1970
- 5 C.R. BRUNDLE, M.B. ROBIN, Determination of Organic Structures by Physical
Methods, Academic Press, 3 (1971) 1
- 6 J.D. MORRISON, Rev. of Pure and Appl. Chem., 77 (1965) 3465
- 7 P. LAZLO, P.J. STANG, Spectroscopie Organique, Herman Ed., Paris 1972 p. 124
- 8 K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G.
JOHANSON, T. BERGMARK, S. KARLSSON, J. LINDGREN, B. LINDBERG, Nova Acta Regiae
Soc. Sci. Upsal., 20 (1967)
- 9 K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U.
GELIUS, A.T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE, Y. BAER, ESCA Applied to Free
Molecules, North-Holland Publ., Amsterdam 1970
- 10 M.I. AL-JOBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Phys., 37 (1962) 3007
- 11 M.I. AL-JOBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc., (1963) 5141
- 12 M.I. AL-JOBOURY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc., (1964) 4434
- 13 H. BOCK, P.D. MOLLERE, J. Chem. Ed., 51 (1974) 506
- 14 B.J. COCKSEY, J.H.D. ELAND, C.J. DANBY, J. Chem. Soc., B (1971) 790
- 15 D.C. FROST, C.A. Mc DOWELL, D.A. VRCOM, J. Chem. Phys., 46 (1967) 4255
- 16 H.J. LEMPKA, T.R. PASSMORE, W.C. PRICE, Proc. Roy. Soc., A304 (1968) 53
- 17 C.R. BRUNDLE, Chem. Phys. Lett., 7 (1970) 317
- 18 F. NORLING, Z. Physik, 104 (1935) 638
- 19 W.C. PRICE, Proc. Roy. Soc., A167 (1938) 216
- 20 A.B. CORNFORD, D.C. FROST, C.A. Mc DOWELL, J.L. RAGLE, I.A. STENHOUSE, J. Chem.
Phys., 54 (1971) 2651
- 21 J.H.D. ELAND, Photoelectron Spectroscopy, London, Butterworth (1974) 133

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA DIASTEREOISOMERIE SUR LES SPECTRES DES PHOTOELECTRONS

Depuis quelques années les composés organiques difonctionnels sont de plus en plus étudiés: ils permettent en effet de relier structure et potentiels d'ionisation. Ce sont les dérivés disubstitués de l'éthylène qui sont les plus abordés: les substituants dans les positions cis et trans sont des halogènes (1,2,3,4), des groupements SCH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ (5), CN (6), C≡C (7).

Au moment où nous avons entrepris ce travail, à notre connaissance aucune étude n'avait été entreprise sur l'isomérisie cis, trans de composés cycliques. L'intérêt de ces produits en spectrométrie de masse (8,9) nous a amené à leur étude en spectrométrie des photoélectrons.

Récemment, R.S. BROWN (10) a enregistré les spectres des photoélectrons de cyclopentanol et cyclohexanol substitués en cis et en trans par un groupement NH₂ ou un groupement N(CH₃)₂ montrant l'effet de l'existence possible d'un pont hydrogène intramoléculaire (OH associé à NH₂) sur les potentiels d'ionisation, lorsque les contraintes géométriques le permettent.

Références:

- 1 H. BOCK, K. WITTEL, Chem. Comm., (1972) 602
- 2 K. WITTEL, H. BOCK, Tetr., 30 (1974) 651
- 3 R. MANNE, J. Elect. Spect. Rel. Phen., 3 (1974) 327
- 4 K. WITTEL, H. BOCK, Chem. Ber., 107 (1974) 317
- 5 H. BOCK, G. WAGNER, K. WITTEL, J. SAUER, D. SEEBACH, Chem. Ber., 107 (1974) 1869
- 6 H. BOCK, G. STAFAST, Chem. Ber., 105 (1972) 1158
- 7 F. BROGLI, E. HEILBRONNER, J. WIRZ, E. KLOSTER-JENSEN, R.G. BERGMAN, K.P. VOLLHARDT, A.J. ASHÉ, Helv. Chim. Acta, 58 (1975) 2620
- 8 Y. GOUNELLE, J.M. PECHINE, D. SOLGADI, Org. Mass Spectrom., 7 (1973) 1287
- 9 D. SOLGADI, Thèse 3e cycle, Orsay, 1973
- 10 R.S. BROWN, Can. J. Chem., 54 (1976) 1929

188

International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 12 (1973) 188-192
 © Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands

Short communications

THE IONIZATION POTENTIALS OF GEOMETRICAL ISOMERS: THE CIS AND TRANS 2-SUBSTITUTED CYCLOPENTYL AND CYCLO- HEXYL BROMIDES

R. BOTTER, F. MENES

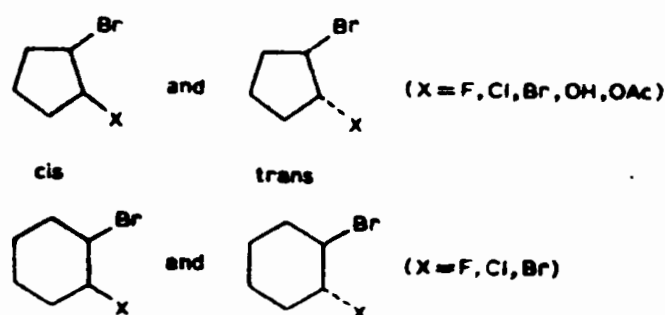
DRA/SRIRMa, C.E.N.Saclay, BP No. 2, 91190 Gif-sur-Yvette (France)

Y. GOUNELLE, J. M. PECHINE AND D. SOLGADI

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, 91405 Orsay (France)

(First received 15 November 1972; in final form 22 March 1973)

The photoelectron spectra (PE) of eight pairs of geometrical isomers were recorded, using the 584 Å He resonance line.



For a given substituent X, the PE spectra show two types of difference (cf. Fig. 1):

- (1) in the ionization threshold, mainly in the first ionization potential;
- (2) in the shape of the PE spectra particularly in the 9.5-11.5 eV range, corresponding to Br and X ionization.

EXPERIMENTAL

The spectra were recorded on a Perkin-Elmer PS 16 photoelectron spectrometer. The resolution of the apparatus was better than 0.02 eV. The ionization potentials were measured by comparison with those of Kr, Xe and acetone. This last compound was used because its first ionization potential (IP), which is a well

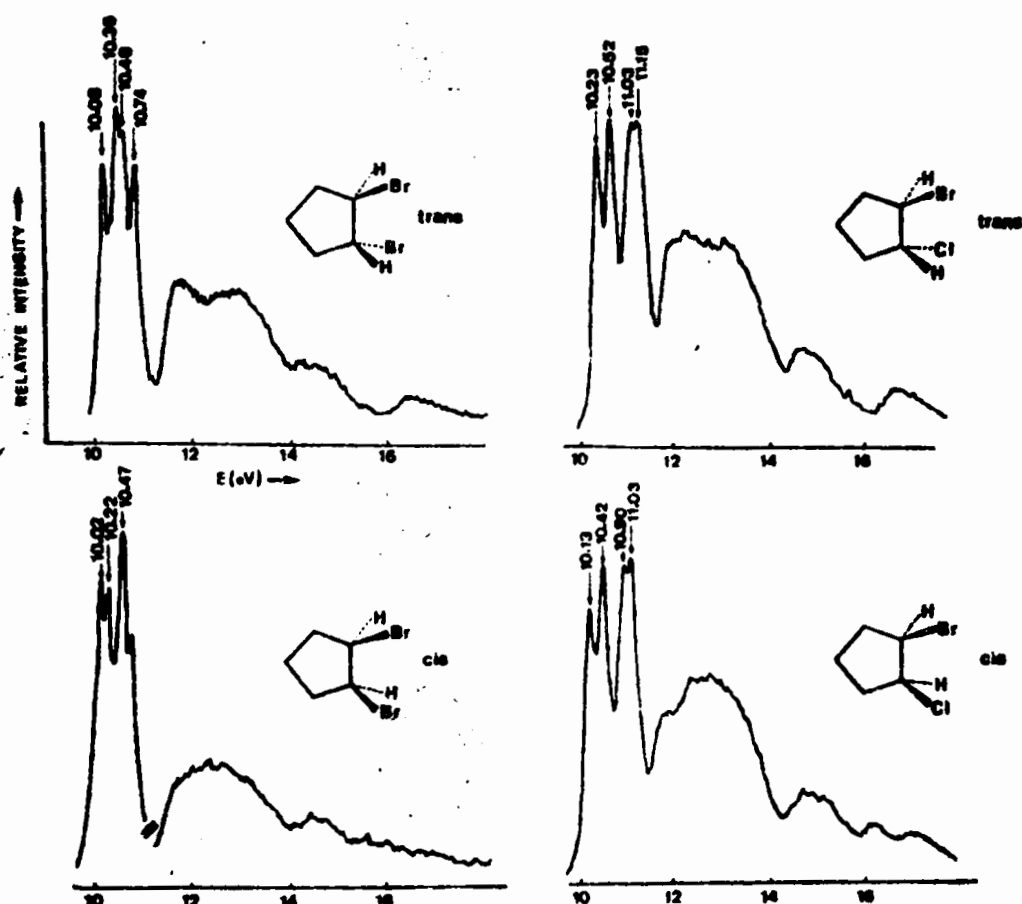


Fig. 1. Photoelectron spectra of cis and trans 2-bromo- and 2-chloro-cyclopentyl bromides.

defined 0-0 vibrational transition to the ground state of the ion at 9.71 eV^1 , is closer to those of the compounds under study. Each spectrum was recorded at least three times.

All the compounds were synthesized, purified by gas chromatography and the identification made by infrared and NMR spectroscopy and mass spectrometry².

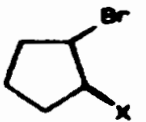
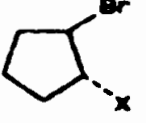
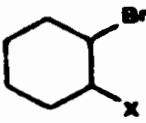
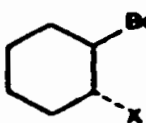
EFFECT OF DIASTEREISOMERISM ON THE IONIZATION POTENTIAL

Only a few publications have appeared on the IP determination of diastereoisomers by accurate methods such as photoionization or PE spectroscopy. Most of them have concluded that there is no significant difference between the IP of diastereoisomers³. To our knowledge, only a 0.05 eV difference between the IP of cis and trans-decalins has been reported⁴. Large differences have also been found for the IP's of cis and trans-dichloroethylene determined by extrapolation of the Rydberg series⁵. However this difference has not been corroborated by photoionization measurements⁶.

190

TABLE I

 IONIZATION POTENTIALS OF 2-SUBSTITUTED CYCLOPENTYL AND CYCLOHEXYL BROMIDES (in eV)
 (Mean error: ± 0.02 eV)

	<i>X</i> =	<i>H</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>OH</i>	<i>OAc</i>
	cis	9.94	10.10	10.13	10.02	10.19	10.00
	trans	9.94	10.25	10.23	10.08	10.11	10.07
$IP_{trans} - IP_{cis}$		0	0.15	0.10	0.06	-0.08	0.07
	cis	9.90	10.04	10.03	9.94		
	trans	9.90	10.18	10.13	10.02		
$IP_{trans} - IP_{cis}$		0	0.14	0.10	0.08		

In Table I, the ionization potentials are given for the eight stereoisomers studied, as well as the difference between each pair of isomers. The IP's of bromocyclopentane and bromocyclohexane were measured for comparison. For all these products, the first band in the range of 9.5 eV to 11.5 eV of the PE spectra seems to be due to the *n*-ionization of bromine and the other substituent^{7,8}. In all cases several sharp peaks were observed.

Owing to the non-bonding character of the *n* orbital, the vibrational excitation must be weak and only the 0-0 transition has the largest probability⁸. The maximum of the first peak has always been taken as the ionization potential and can be accurately measured. The mean error is about 0.02 eV. The mean error between the two isomers is certainly lower than ± 0.04 eV. For cis and trans 1,2-dibromocyclopentane the mean deviation on four measurements was found to be ± 0.02 eV.

For all the compounds the trans and cis isomer IP's are quite different and outside the error limit. These results show that $\delta\Delta H_{mol}$ (enthalpy difference between isomeric molecules) and $\delta\Delta H_{ion}$ (enthalpy difference for isomeric ions) are not equal, as is shown in Fig. 2.

The relationship between the ionization potentials and enthalpy differences is

$$IP_{trans} - IP_{cis} = (\Delta H_{ion}^{trans} - \Delta H_{mol}^{trans}) - (\Delta H_{ion}^{cis} - \Delta H_{mol}^{cis}) = \delta\Delta H_{ion} - \delta\Delta H_{mol}$$

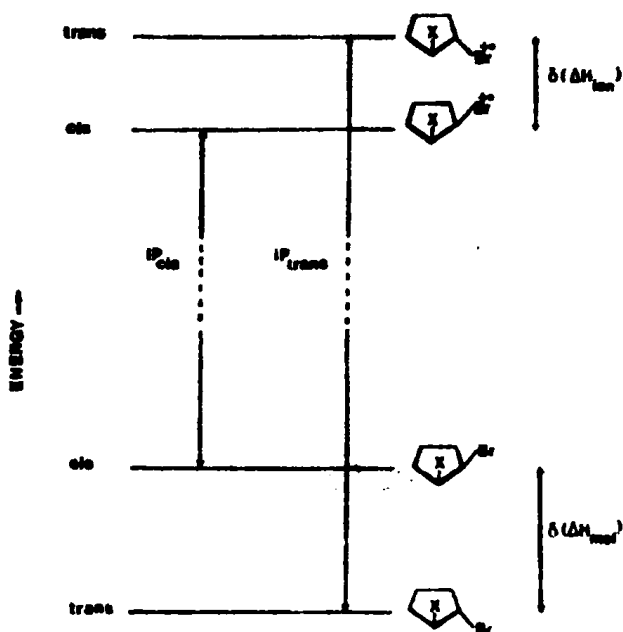


Fig. 2. Ionization potential diagram for cis and trans 2-substituted cyclopentyl bromides ($X \neq OH$).

For the molecules studied, the sign of $\delta\Delta H_{mol}$ is known. The trans-compound is always more stable, except for bromohydrins, than the cis structure owing to the steric hindrance between Br and X in the latter isomers. By comparison with the cis and trans 1,2-dimethylcyclohexanes, $\delta\Delta H_{mol}$ surely does not exceed $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\sim 0.1 \text{ eV}$) for our cyclohexane derivatives. For the cyclopentane homologues, $\delta\Delta H_{mol}$ must be of the same order of magnitude⁹.

For the bromohydrins, $\delta\Delta H_{mol}$ is positive and the cis 2-bromocyclopentanol has the greatest stability due to an intramolecular hydrogen bonding $H \cdots Br^{10}$.

The difference $IP_{trans} - IP_{cis}$ is positive for the substituents $X = F, Cl, Br, OAc$. These results indicate a stabilisation of the cis ionic isomer due to a $Br^+ \cdots X$ interaction, and this interaction should increase with the electronegativity of X. From Table 1 we observe that:

$$(IP_{trans} - IP_{cis})_{X=F} > (IP_{trans} - IP_{cis})_{X=Cl} > (IP_{trans} - IP_{cis})_{X=OAc} > (IP_{trans} - IP_{cis})_{X=Br}$$

For the bromohydrins, it may be assumed that the hydrogen bonding vanishes in the cis ionic state and a less energetic $Br^+ \cdots O$ interaction appears, hence $(IP_{trans} - IP_{cis})_{X=OH}$ is negative.

It is observed that for the halogen substituted compounds, the ionization potential differences $(IP_{trans} - IP_{cis})$ are the same to within the experimental errors for the cyclopentane and cyclohexane derivatives.

EFFECT OF DIASTEREOISOMERISM ON THE SHAPE OF PHOTOELECTRON SPECTRA

As has been pointed out by Hashmall and Heilbronner⁸ the ionization of the n orbital of bromine in alkyl and cycloalkyl bromides always leads to the appearance of two sharp peaks separated by about 0.29 eV, the splitting being due to spin-orbit coupling¹¹. For bromocyclopentane and bromocyclohexane, the measured differences between the two peaks are about 0.30 eV and 0.28 eV respectively. This splitting is still observed in the substituted compounds and its amplitude seems to depend on the substituent (0.29 eV for Cl and 0.32 eV for F).

For all the compounds except fluoro isomers, additional peaks were observed in the first band in the range 9.5–11.5 eV, as can be seen in Fig. 1. For the chloro compounds, the third peak may be due to the ionization of the n orbital of chlorine and the splitting of about 0.1 eV again resulting from spin-orbit coupling¹⁰. For the dibromo compounds a complex structure of four peaks is observed in the first band and the position of the peaks is different for the cis and trans isomers. This may be the result of an interaction between the n orbitals of the two bromine atoms in these compounds.

In all the compounds, the 11.5–20 eV range, which corresponds mostly to σ electron ionization, shows minor discrepancies with diastereoisomerism.

ACKNOWLEDGMENT

We wish to thank Professor J. Julien for helpful discussions.

REFERENCES

- 1 B. J. COCKSEY, J. H. D. ELAND AND C. J. DANBY, *J. Chem. Soc. (B)*, (1971) 790.
- 2 D. SOLGADI, *Doctoral Thesis*, in preparation; see also for example E. HAVINGA, C. ALTONA AND H. S. HAGEMAN, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 633, and references cited therein; H. S. GOLINKIN, D. M. PARHOO AND R. E. ROBERTSON, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1296, and references cited therein.
- 3 L. D'OR, J. MOMIGNY AND P. NATALLIS, *Advan. Mass Spectrom.*, 2 (1963) 370.
- 4 M. J. S. DEWAR AND S. D. WORLEY, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 654.
- 5 G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. III, Van Nostrand, New York, 1966, p. 539.
- 6 J. L. FRANKLIN, J. G. DILLARD, H. M. ROSENSTOCK, J. T. HERRON, K. DRAXL AND F. H. FIELD, *Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions*, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1969.
- 7 D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER AND C. R. BRUNDFE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London, 1970.
- 8 J. A. HASMALL AND E. HEILBRONNER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 305.
- 9 E. L. ELJEL, N. L. ALLINGER, S. S. ANGYAL AND G. A. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965, p. 202.
- 10 E. A. ROBINSON, H. D. SCHREIBER AND J. M. SPENCER, *Spectrochim. Acta*, 28 (1972) 397.
- 11 G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, Van Nostrand, New York, 1950, p. 214.

CONCLUSION

Cet aspect de notre travail met en évidence le rôle important de la structure sur les potentiels d'ionisation. Le choix de diastéréoisomères cycliques a permis de mesurer des différences non négligeables des potentiels: la géométrie des molécules, par conséquent les distances entre les atomes, est un facteur prépondérant de ces variations.

L'examen des spectres des composés dibromés et fluorés bromés dans la région d'ionisation du brome confirme ce point (cf. chapitre suivant): les PI d'une molécule dépendent fortement de sa conformation.

Ce rôle de la géométrie des molécules, autrement dit des interactions des atomes chargés formant ces molécules, est développé dans le chapitre VI: les déplacements chimiques des PI des électrons non liants sont évalués quantitativement au moyen des charges nettes sur les atomes et des distances les séparant.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA CONFORMATION SUR LES POTENTIELS D'IONISATION

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 7 (1975) 247-256
© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands

CONFORMATIONAL EFFECTS ON IONIZATION POTENTIALS

PHOTOELECTRON SPECTRA OF DIBROMO- AND BROMOFLUORO- ALKYL COMPOUNDS

Y. GOUNELLE, C. MENARD, J. M. PECHINE and D. SOLGADI

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, 91405 Orsay (France)

F. MENES and R. BOTTER

C.E.N. Saclay, DRA/SRIRMa, B.P. no. 2, 91190, Gif-sur-Yvette (France)

(First received 20 May 1974; in final form 10 March 1975)

ABSTRACT

The photoelectron spectra of 6 dibromoalkanes and 9 bromofluoroalkanes have been recorded in the region of 10 to 11 eV, corresponding to the ionization of the n electrons of the bromine atom. For most of the compounds four peaks are observed. In the dibromoalkanes these correspond to a spin-orbit coupling of the two bromine atoms. In the bromofluoroalkanes the peaks have been assigned to two different conformations of the molecule, each giving rise to a doublet. This study shows that differences in the ionization potentials may exist between preferential conformations of a molecule.

INTRODUCTION

In a previous publication¹, we pointed out the influence of diastereoisomerism on the ionization potentials of α -substituted bromo-cyclopentyl and -cyclohexyl compounds. Similar conformational effects have been previously reported for example in the case of conjugated systems² and for substituted hydrazines³, disulfides⁴ and peroxides⁵.

The photoelectron spectra of aliphatic monobromides⁶ are characterized by two sharp peaks in the 10-11 eV range. These peaks, separated by about 0.3 eV, are generally interpreted as the result of the ejection of an n electron from the bromine atom, the splitting arising from a spin orbit coupling. For the dibromo and α -fluoro compounds studied in this work, we found a more complex structure in the same energy range.

248

RESULTS

The PE spectra in the 10 to 12 eV range of the fifteen compounds studied (listed in Tables 1 and 2) are shown in Figures 1 and 2. The band in this energy range generally exhibits four peaks. The first peak of acetone at 9.69 eV¹ and that of xenon at 12.13 eV, used as references, are also shown in Figure 1. The energy values of the peaks for all the compounds studied are given in Tables 1 and 2. The compounds are numbered in these tables from I to XV. In Table 2 the peaks are not given in increasing order of energy but I_2 and I_3 are reversed for reasons which will be discussed later.

TABLE 1

ENERGIES (IN eV) OF THE FIRST FOUR PEAKS OF THE PHOTOELECTRON SPECTRA OF 6 DIBROMO COMPOUNDS

These four peaks are characteristic of the preferential conformation of the molecule (see text)

Compound	1	2	3	4
I Br(CH ₂) ₃ Br	10.26	10.51	10.62	10.93
II Br(CH ₂) ₄ Br	10.27	10.60		
III Br(CH ₂) ₅ Br	10.23	10.55		
IV CH ₂ CHBrCHBrCH ₃ (erythro)	10.12	10.44	10.56	10.84
V CH ₂ CHBrCHBrCH ₃ (threo)	10.16	10.44	10.52	10.84
VI trans-1,2-dibromocyclopentane	10.04	10.33	10.46	10.71

TABLE 2

ENERGIES (IN eV) OF THE FIRST FOUR PEAKS OF THE PHOTOELECTRON SPECTRA OF 9 1-FLUOROBROMO COMPOUNDS

The potentials (I_1 , I_3) and (I_2 , I_4) correspond respectively to the gauche and anti conformers (see text)

Compound	Ionization potential			
	Gauche		Anti	
	I_1	I_3	I_2	I_4
VII CH ₂ FCH ₂ Br	10.57	10.88	10.77	11.08
VIII CH ₂ CHFCH ₂ Br	10.44	10.75	10.61	10.92
IX CH ₂ CH ₂ CHFCH ₂ Br	10.32	10.62	10.49	10.80
X (CH ₂) ₂ CFCH ₂ Br	10.28	10.59	10.42	10.74
XI CH ₂ CHFCHBrCH ₃ (threo)	10.21	10.49	10.37	10.66
XII CH ₂ CHFCHBrCH ₃ (erythro)	10.19	10.46	10.34	10.65
XIII CH ₂ FCH ₂ CH ₂ Br	10.38	10.70		
XIV trans-1-bromo-2-fluorocyclohexane	10.05	10.35	10.18	10.49
XV cis-1-bromo-2-fluorocyclohexane	10.06	10.37		

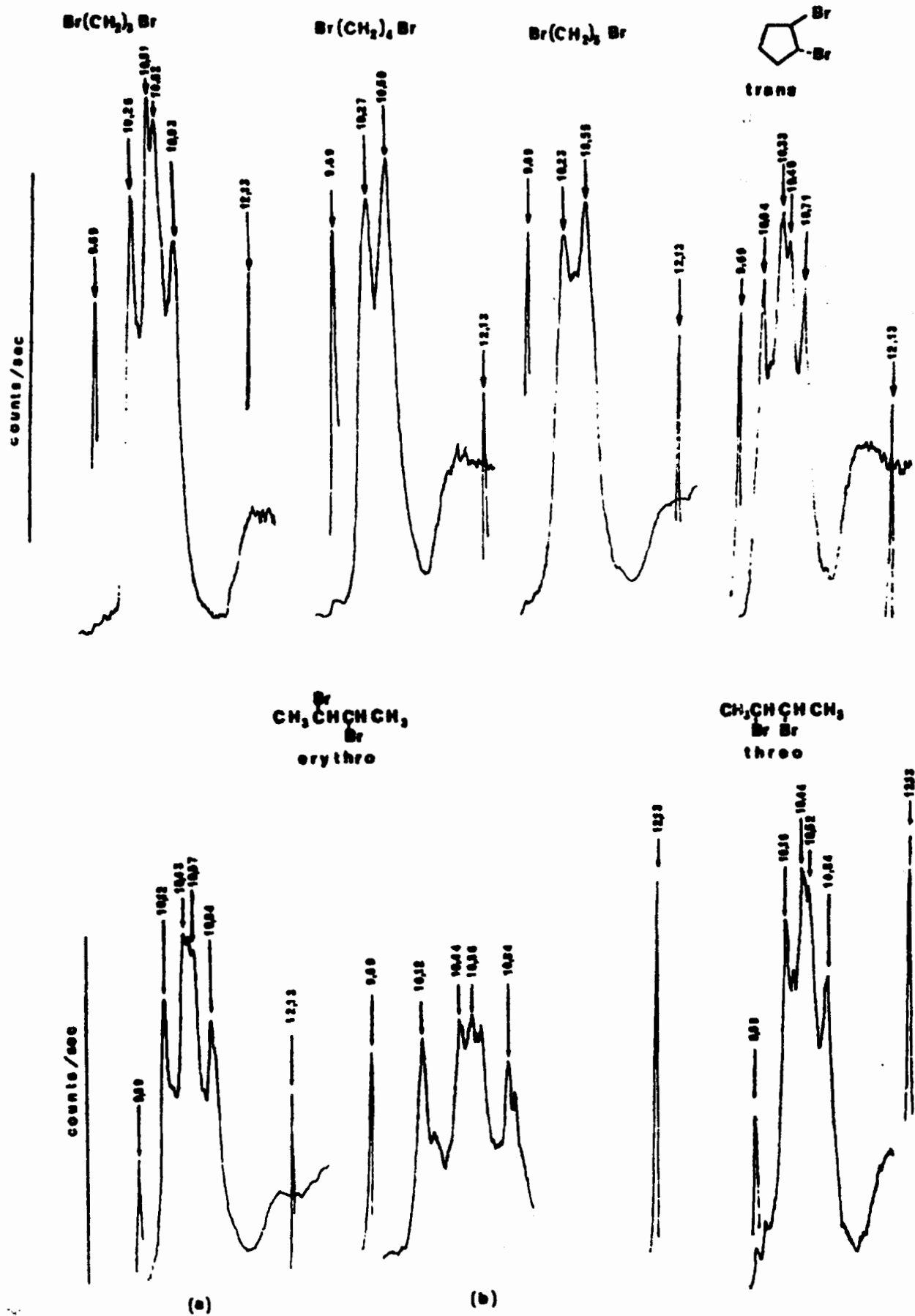


Figure 1. Photoelectron spectra of the dibromo compounds in the 10 to 11 eV range [erythro-2,3-dibromobutane: (a) normal scanning; (b) enlarged scanning].

250

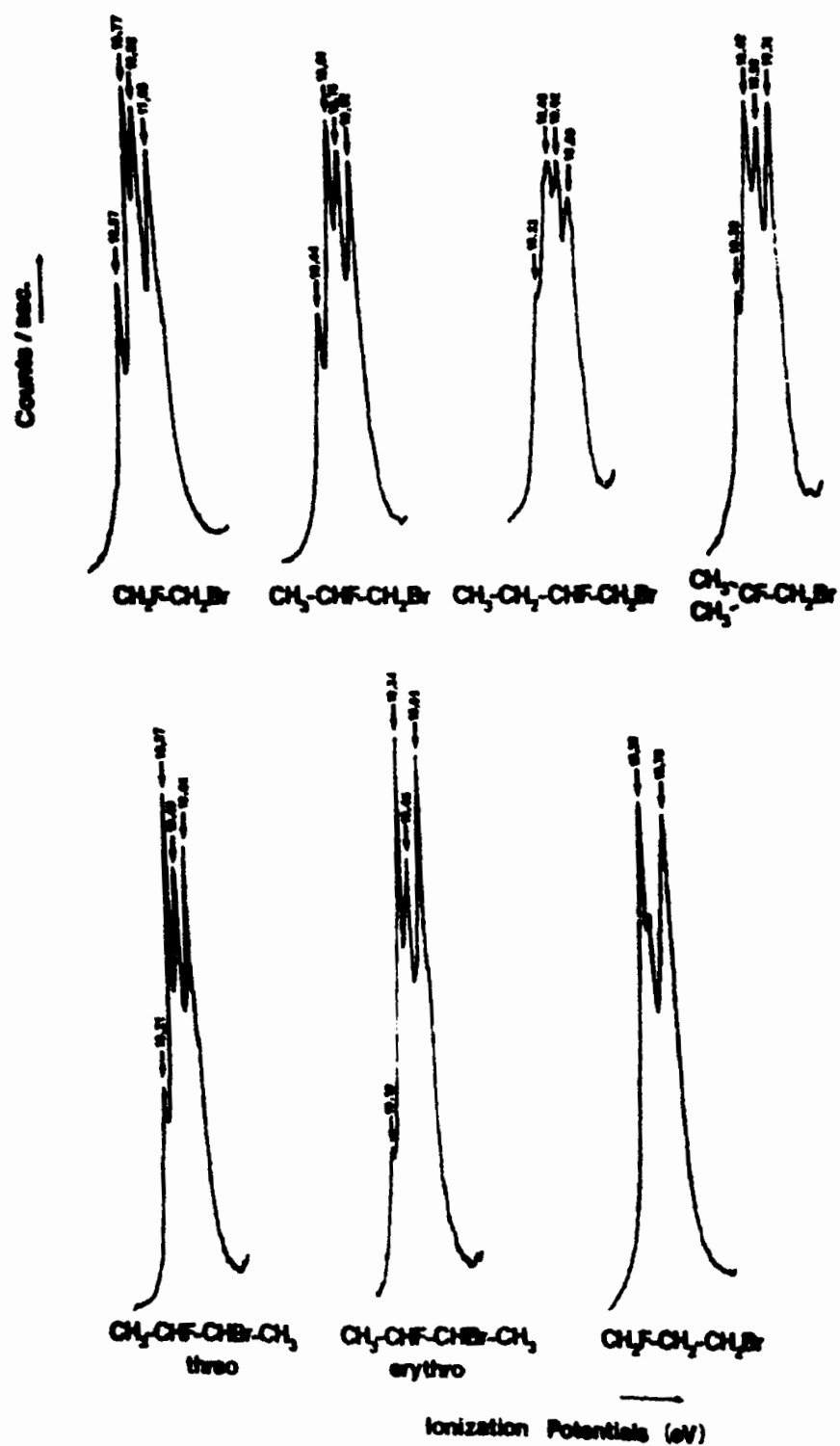


Figure 2. Photoelectron spectra of the linear bromofluoroalkanes in the 10 to 11 eV range.

DISCUSSION

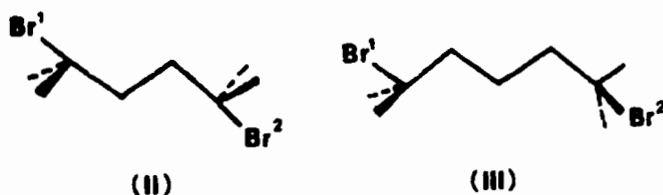
The four peaks observed in the 10 to 12 eV range cannot arise from a vibrational structure since the splitting between two neighbouring peaks varies between 0.32 eV and 0.2 eV ($2500-1600\text{ cm}^{-1}$) and none of our products has a vibrational frequency in that energy range. The simplest interpretation of these band structures is to suppose

that an interaction exists between one halogen (i.e. bromine or fluorine) and the other (bromine). This interaction is a function of the bromine-halogen distance and consequently of the conformation of the molecule. For clarity, the dibromo and fluoro-bromo compounds will be discussed separately.

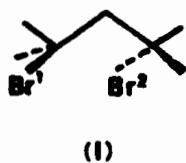
Dibromo compounds

In the compounds studied the two bromine atoms have equivalent positions. The $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ states thus being a priori degenerate, and the ionization potential of the σ electrons of the R radical being generally higher than that of bromine, just two peaks in the 10 to 11 eV range are expected. Although this is true for II and III, all the other compounds exhibit at least four peaks in this range. This quadruplet can only arise from an interaction between the bromine atoms⁷, which lifts the degeneracy.

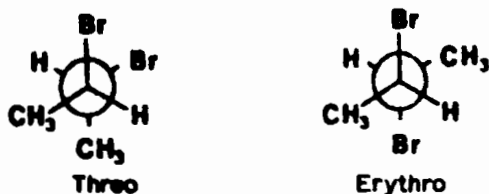
At room temperature (temperature of the ionization region) II and III are preferentially in the following conformations⁸:



Electron diffraction measurements in the gas phase⁹ have shown that the most probable configuration for I is that with the two bromine atoms in the gauche position (population 65%):



For IV and V, the most stable conformers have been determined by IR spectroscopy¹⁰ and are (population > 90%):



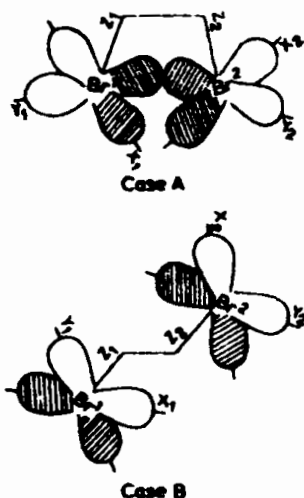
In order to explain the mutual interaction of the bromine atoms in these conformers, the spin-orbit coupling treatment developed by Brogli and Heilbronner¹¹

252

has been used. In their treatment these authors have taken into consideration the influence of the R radical on the splitting of the n orbitals of the halogen atoms X (particularly X = Br) which seem remarkably constant despite the variation of the ionization potential with the R alkyl group.

In the present work only the perturbation introduced by the interaction of the two bromine atoms has been considered, all the other interactions being neglected.

Only the 4p(x) and 4p(y) orbitals of the bromine atom have been included in the calculation and we suppose that the spatial arrangement of the two Br atoms is known:



In view of the geometry of the molecules and the spatial positions of the two bromine atoms two types of interaction have been taken into account.

Case A. One atomic orbital $p_x(\text{Br}_1)$ interacts only with one atomic orbital $p_x(\text{Br}_2)$ of the same symmetry (compounds I and IV).

Case B. Two atomic orbitals p_x and p_y of the two bromine atoms interact (compounds IV and V). A simple MO calculation similar to the treatment of Brogli and Heilbronner¹¹ is used to determine the interaction energy β .

Values of β have been calculated using some of the experimental energy levels (I_1 , I_2 , I_3 and I_4 of Table 1) and the differences between the other values deduced from the calculated β . The agreement between calculated and experimental values is generally good indicating that our model, although highly simplified, may well be valid.

For some compounds a vibrational fine structure is observed; for example in V a peak displaced by 950 cm^{-1} from the first peak may be due to a valence C-C vibration.

In the case of strong interaction between the two bromine atoms (high β values), Figure 3 shows that a good correlation exists between the interaction energy β and the inverse of interatomic Br-Br distance (d). The interaction between the two Br atoms in II and III is negligible, because in their preferential conformation at room temperature, several carbon and hydrogen atoms are screening the two Br atoms.

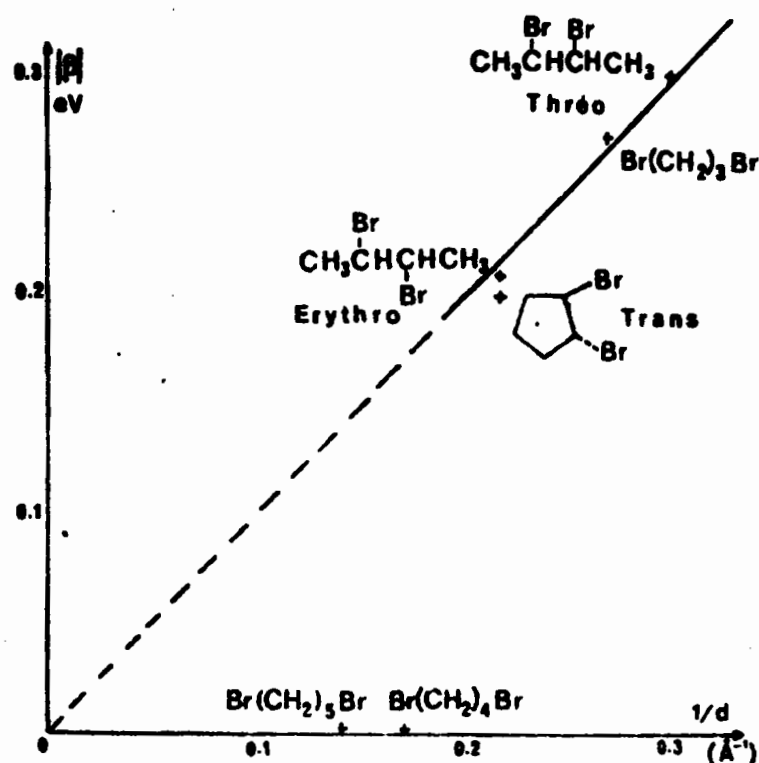


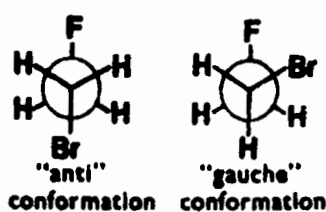
Figure 3. Orbit-orbit interaction energy (β) versus the inverse of the Br-Br distance ($1/d$) for the various dibromo compounds studied.

This shows that the first peaks of the photoelectron spectra of these compounds are strongly dependent on the preferential conformation of the molecule.

Bromofluoro compounds

For the bromofluoro compounds studied in the present work, four peaks have generally been observed in the first band located in the 10 to 11 eV range, and corresponding to the ionization of the Br n electron. For 1-bromo-2-fluoroethane (VII) (Figure 2) the energy difference between the first and the third peaks and between the second and fourth peaks is, in both cases, 0.31 eV. This difference is equal to that observed for the spin orbit coupling in the Br n electron ionization^{6, 11}. The ionization energy for an electron of a non-bonding orbital of the fluorine atom is of the order of 16 to 17 eV^{7, 12} and therefore does not interfere with the bromine electrons in the neighbourhood of 10 eV.

The appearance of this doubling of the $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ states may arise from a difference of the ionization potential of the two conformations of 1-bromo-2-fluoroethane (see below):



254

The distance between the bromine and fluorine atoms can be evaluated^{13, 14} and is found to be more important for the anti form ($\approx 4.10 \text{ \AA}$) than for the gauche form ($\approx 3.21 \text{ \AA}$) and is comparable to that deduced from the observation of a molecular model.

Two opposite effects can influence the energy of the non-bonding orbitals of the bromine atom.

The inductive effect of the fluorine atoms will have a tendency to stabilise the n orbitals of the bromine atoms and therefore to increase the ionization energy. In fact 1-bromo-2-fluoroethane has a higher ionization potential (10.57 eV) than bromoethane (10.30 eV⁶). This effect should not be significantly different for the gauche and anti forms.

When the bromine and fluorine atoms are close, an overlapping of the orbitals of the two substituents may arise, and this interaction will lower the energy of a bromine n orbital and raise the energy of a fluorine n orbital. The interaction will be inversely proportional to the distance between the two substituent atoms, and the ionization potential proportional to that distance. This effect will be more important for the gauche form [$d(\text{Br-F}) 3.21 \text{ \AA}$] than for the anti form [$d(\text{Br-F}) 4.10 \text{ \AA}$] and therefore the anti conformer will have a higher ionization potential (10.77–11.08 eV) than the gauche conformer (10.57–10.88 eV). The splitting of the peak (due to the spin-orbit coupling) for each conformer is observed as indicated which explains the structure with four peaks.

For 1-bromo-2-fluoro-2-methylpropane (X) the appearance potential may be assigned in the same manner to the anti conformer (10.42–10.74 eV) and to the gauche conformer (10.28–10.59 eV).

Compounds VIII, IX, XI and XII are different from the two previous compounds due to the presence of two gauche conformations. However, the Br-F distance in the gauche conformations is practically constant ($\pm 0.01 \text{ \AA}$, see refs. 13 and 14), whereas between the anti and gauche forms the distance differs by about 1 \AA .

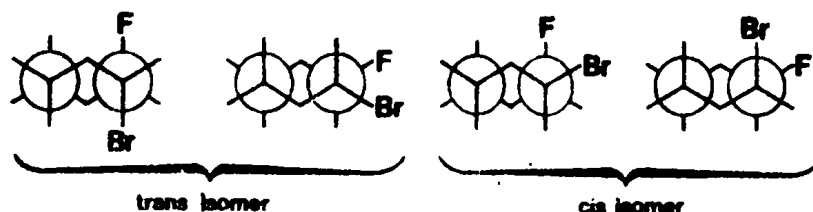
It is very probable that the ionization potentials of the gauche conformers of compounds VIII, IX, XI and XII are too close to be separated with the resolution of our instrument.

The ionization energies are given in Table 2 for the $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ states of the two conformers of all the linear compounds.

The spectrum of 1-bromo-3-fluoropropane (XIII) is similar to that of 1-bromopropane⁶, the ionization energy of the former being the higher, by 0.18 eV (stabilisation due to the fluorine atom). The preferential conformations of compound XIII are those in which the fluorine and bromine are the farthest apart; then the direct interaction between the orbitals of the substituents is weak and the ionization energies of the various conformers can no longer be separated. The peak observed at 10.47 eV may arise from a vibrational excitation.

The previous observations for linear compounds can be extended to cyclic

compounds. Two preferential conformations for the 1-bromo-2 fluorocyclohexanes are known:



The ionization potentials of the two conformers are resolved in the photoelectron spectrum (see Table 2). For the cis compound, on the other hand, only two peaks at 10.06 and 10.37 eV are observed, and the energy difference is equal to the spin-orbit splitting of the bromine ion. The distance between the bromine and fluorine is almost identical in the two conformations and their ionization energies must be equal. Moreover the F-Br distance is equal in the cis isomer and in the gauche trans isomer and the ionization energy of the Br n electron is the same in these two compounds, 10.05 and 10.06 eV respectively (see Table 2). This is in very good agreement with the above statement that the ionization energy varies with the F-Br distance. The difference in ionization energy between the cis and trans isomers quoted in the previous publication¹ is also observed here but between the cis or trans gauche isomers and the trans anti isomer.

CONCLUSION

This work shows that the ionization potential of a molecule is strongly dependent on its conformation. For the dibromo compounds, where only one highly preferential conformer exists, the splitting of the first peaks of the photoelectron spectra can be ascribed to an orbit-orbit interaction between the two bromines, this interaction being dependent on the spatial arrangement of these two atoms. For the bromofluoro compounds the effect of the fluorine atom, whose ionization potential is much higher than that of the bromine n electrons and therefore does not overlap in the 10-11 eV range, enables the distinction to be made between the gauche and anti conformations. The difference in ionization energies is ascribed to the variation of the Br-F distance in the two conformers. To our knowledge, this is the first example of conformers of a molecule giving distinct signals at different energies in the photoelectron spectra.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Professor Jullien for many helpful and stimulating discussions.

256

REFERENCES

- 1 R. Botter, F. Menes, Y. Gounelle, J. M. Pechine and D. Solgadi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 12 (1973) 188.
- 2a C. R. Brundle and M. B. Robin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5550.
- 2b J. P. Maier and D. W. Turner, *Farad. Discuss. Chem. Soc.*, 54 (1972) 149.
- 2c J. P. Maier and D. W. Turner, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 69 (1973) 196.
- 3a S. F. Nelsen and J. M. Buschek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2011, 2013; 96 (1974) 2392, 6982, 6987.
- 3b P. Rademacher, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 83.
- 4 A. D. Baker, M. Brisk and M. Gollender, *J. Electron Spectrosc.*, 3 (1974) 227.
- 5 C. Batich and W. Adam, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1467.
- 6 J. A. Haschmall and E. Heilbronner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 305.
- 7 D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970, p. 217.
- 8 W. S. Leonard, R. L. Jernican and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2256.
- 9 J. Thorbjørnsrud, O. H. Ellestad, P. Klæboe and T. Torgrimsen, *J. Mol. Struct.*, 15 (1973) 61.
- 10 P. J. D. Park and E. W. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 422.
- 11 F. Brogli and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1423.
- 12 D. C. Frost, C. A. McDowell and D. A. Vroom, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 4255.
- 13 R. A. Scott and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2209.
- 14 R. J. Abraham and K. Parry, *J. Chem. Soc. B*, (1970) 539.

Experimental and calculated difference between successive peaks for the ionization of the n orbitals in the dibromo compounds, and value of the β parameter (see text).

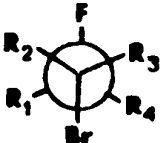
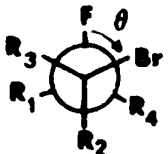

Compound	$\epsilon_2 - \epsilon_1$		$\epsilon_4 - \epsilon_1$		$\epsilon_3 - \epsilon_1$		$\epsilon_4 - \epsilon_2$		$\epsilon_4 - \epsilon_3$		β
	Exp.	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	
I $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	0,25	0,28	0,67	0,69	0,36	0,41	0,42	0,41	0,31	0,28	-0,28 ⁽¹⁾
II $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	0,33	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
III $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	0,32	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br-CH}_3$ ⁽³⁾ Erythro	0,32	0,30	0,72	0,72	0,44	0,42	0,40	0,42	0,28	0,30	-0,21 ⁽²⁾
V $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br-CH}_3$ Threo	0,28	0,30	0,68	0,72	0,36	0,42	0,40	0,42	0,32	0,30	-0,30 ⁽¹⁾
VI 1,2 dibromo cyclo pentane	0,29	0,30	0,67	0,70	0,42	0,40	0,38	0,40	0,25	0,30	-0,20 ⁽²⁾

(1) Mean value calculated from the differences $\epsilon_2 - \epsilon_1$ and $\epsilon_4 - \epsilon_3$

(2) Mean value calculated from the differences $\epsilon_3 - \epsilon_1$ and $\epsilon_4 - \epsilon_2$

(3) Experimental values from figure 5b.

Appendice.

					anti		gauche		
		R_1	R_2	R_3	R_4				
						$\theta=180^\circ$	$\theta=66^\circ$		
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$		H	H	H	H	$d_{\text{BrF}}=4.10 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.21 \text{ \AA}$		
						$\theta=188^\circ$	$\theta=54^\circ$	$\theta=-62^\circ$	
$\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Br}$		H	H	H	CH_3	$d_{\text{BrF}}=4.09 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.08 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.17 \text{ \AA}$	
						$\theta=180^\circ$	$\theta=55^\circ$		
$(\text{CH}_3)_2\text{CFCH}_2\text{Br}$		CH_3	H	H	CH_3	$d_{\text{BrF}}=4.10 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.09 \text{ \AA}$		
						$\theta=186^\circ$	$\theta=61^\circ$	$\theta=-69^\circ$	
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$		H	CH_3	H	CH_3	$d_{\text{BrF}}=4.09 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.16 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.25 \text{ \AA}$	
érythro						$\theta=178^\circ$	$\theta=53^\circ$	$\theta=-54^\circ$	
$\text{CH}_3\text{CHFCHBrCH}_3$		CH_3	CH_3	H	H	$d_{\text{BrF}}=4.09 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.07 \text{ \AA}$	$d_{\text{BrF}}=3.08 \text{ \AA}$	
thréo									

Distances (d_{BrF}) entre les atomes de brome et de fluor obtenues lors du calcul des minima d'énergie par la méthode semi-empirique de R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA (13) et R.J. ABRAHAM et K. PARRY (14). (les angles θ indiqués sont ceux que font les deux atomes en projection de NEWMAN).

C H A P I T R E I V

INFLUENCE DE L'ISOMERIE SUR LES SPECTRES DES PHOTOELECTRONS
DE DIHALOGENO-BENZENES

Dans la première partie de notre travail (chapitres II et III) nous nous sommes attachés à l'étude des PI de composés saturés. Les différences de structure entre isomères cis et trans ou entre conformères se manifestent par des variations de PI des électrons libres des halogènes, mais leurs spectres présentent un aspect analogue.

Dans une deuxième partie (constituée par ce chapitre et le suivant) nous étudions les spectres des photoélectrons de composés halogénés insaturés. La présence d'un halogène sur un noyau benzénique entraîne l'existence de ce que les chimistes organiciens ont appelé depuis longtemps un déplacement électronique mésomère sur cet halogène: on observe des variations du PI de l'halogène et également des électrons associés aux orbitales π du noyau benzénique (la présence de l'halogène entraîne des variations importantes de ces PI).

Dans le chapitre V nous avons voulu dégager le rôle de l'halogène sur un système insaturé en position "allylique" dans le cas d'halogéno-propynes et halogénoacétonitriles: sa présence entraîne également des variations importantes des PI des électrons associés aux orbitales π de la triple liaison.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1975, n° 10, p. 1084.

N° 157. — EFFETS DE L'ISOMÉRIE SUR LES POTENTIELS D'IONISATION : SPECTRES DES PHOTOÉLECTRONS DE DIHALOGENO-BENZÈNES,

par Yves GOUNELLE, Jean JULLIEN et Daniel SOLGADI

(Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, 91405 Orsay.)

René BOTTER et Francis MENES.

(DRA/SRIRMa, C.E.N. Saclay, B.P. 2, 91190 Gif-sur-Yvette.)

(Manuscrit reçu le 13.6.75.)

SOMMAIRE

Les spectres photoélectroniques des 12 dérivés benzéniques disubstitués ci-après ont été enregistrés : bromofluorobenzènes (*o*, *m*, *p*); chlorofluorobenzènes (*o*, *m*, *p*); bromotrifluorométhylbenzènes (*o*, *m*, *p*); chlorotrifluorométhylbenzènes (*o*, *m*, *p*). Les potentiels d'ionisation correspondant aux niveaux π_1 et π_2 du noyau benzénique, np_x et np_y des halogènes sont mesurés. Un traitement qualitatif faisant intervenir les déplacements électroniques inductifs et mésomères permet d'interpréter les variations de ces potentiels d'ionisation selon la position et la nature des substituants. En particulier, le comportement différent des substituants F et Cl, est mis en évidence.

SUMMARY

The photoelectron spectra of the 12 following dihalobenzenes were recorded: bromofluorobenzenes (*o*, *m*, *p*); chlorofluorobenzenes (*o*, *m*, *p*); bromotrifluoromethylbenzenes (*o*, *m*, *p*); chlorotrifluoromethylbenzenes (*o*, *m*, *p*). The ionization potentials of π_1 , π_2 , np_x and np_y levels are measured. These results are discussed in terms of inductive and mesomeric effects corresponding to the interaction of the various substituents with the π system of the aromatic ring.

La spectroscopie des photoélectrons est actuellement la meilleure méthode pour déterminer les énergies d'apparition des divers états, fondamental et excité, d'un ion. Ces niveaux peuvent être mis en corrélation par l'intermédiaire du théorème de Koopmans et dans la mesure où il s'applique, avec les différentes orbitales moléculaires ou, plus généralement, avec la structure de la molécule. L'assignation des potentiels mesurés aux différentes orbitales moléculaires calculées pose de nombreux problèmes (*). La substitution des atomes d'hydrogène par du fluor permet dans une certaine mesure de résoudre cette difficulté car elle entraîne des changements importants du spectre en particulier dans le cas de composés aromatiques; elle permet l'attribution des différents niveaux à partir des corrélations entre modifications structurales et résultats expérimentaux; le calcul de l'énergie de ces niveaux par les méthodes courantes n'étant souvent pas assez précis ne semble pas encore en mesure de fournir des

résultats comparables (**); les produits benzéniques ont d'ailleurs fait l'objet de plusieurs études tendant à préciser les effets de substituant sur les spectres (3, 4, 5, 6, 7).

Dans un précédent travail (*) nous avons mis en évidence l'importance de la conformation sur les potentiels d'ionisation des électrons libres du brome dans le cas de composés saturés disubstitués (F, Br) où il n'y a pas recouvrement de leurs signaux avec ceux d'autres orbitales sur le spectre. Les effets observés peuvent être expliqués par des interactions directes entre les orbitales libres du fluor et du brome. En vue de prolonger cette analyse, nous avons entrepris l'étude de 12 dérivés benzéniques disubstitués (*) (voir fig. 1). Les quatre produits paradisubstitués ont déjà fait l'objet d'une étude précédente (3) mais nous avons réenregistré leur spectre pour des raisons d'homogénéité des résultats, notre résolution étant meilleure. Ces composés n'ont qu'une conformation possible; de plus les orbitales libres du chlore et du brome étant bien isolées dans le spectre des photoélectrons comme l'ont montré les précédents travaux nous avons tenté de préciser les interactions directes entre les orbitales des substituants d'une part et leur effet sur les orbitales π du benzène de l'autre.

La substitution d'un hydrogène par un halogène entraîne :

- l'apparition de deux bandes distinctes (bandes 1 et 2) sur le spectre, par suite de la levée de dégénérescence (3) des niveaux π_1 et π_2 due à l'abaissement de symétrie du produit substitué;
- un déplacement des différentes bandes correspondant à celui des niveaux énergétiques de la molécule;
- l'apparition de nouvelles bandes (bandes 3 et 4) correspondant à l'ionisation des électrons libres des halogènes.

La structure du spectre dans le domaine d'énergie plus élevé est plus complexe. L'interférence entre les signaux des divers niveaux rend difficile la mesure et l'attribution des potentiels d'ionisation (en particulier la localisation du niveau π_1 n'est pas possible avec certitude).

(*) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre des photoélectrons, Perkin-Elmer PS 16 (He I).

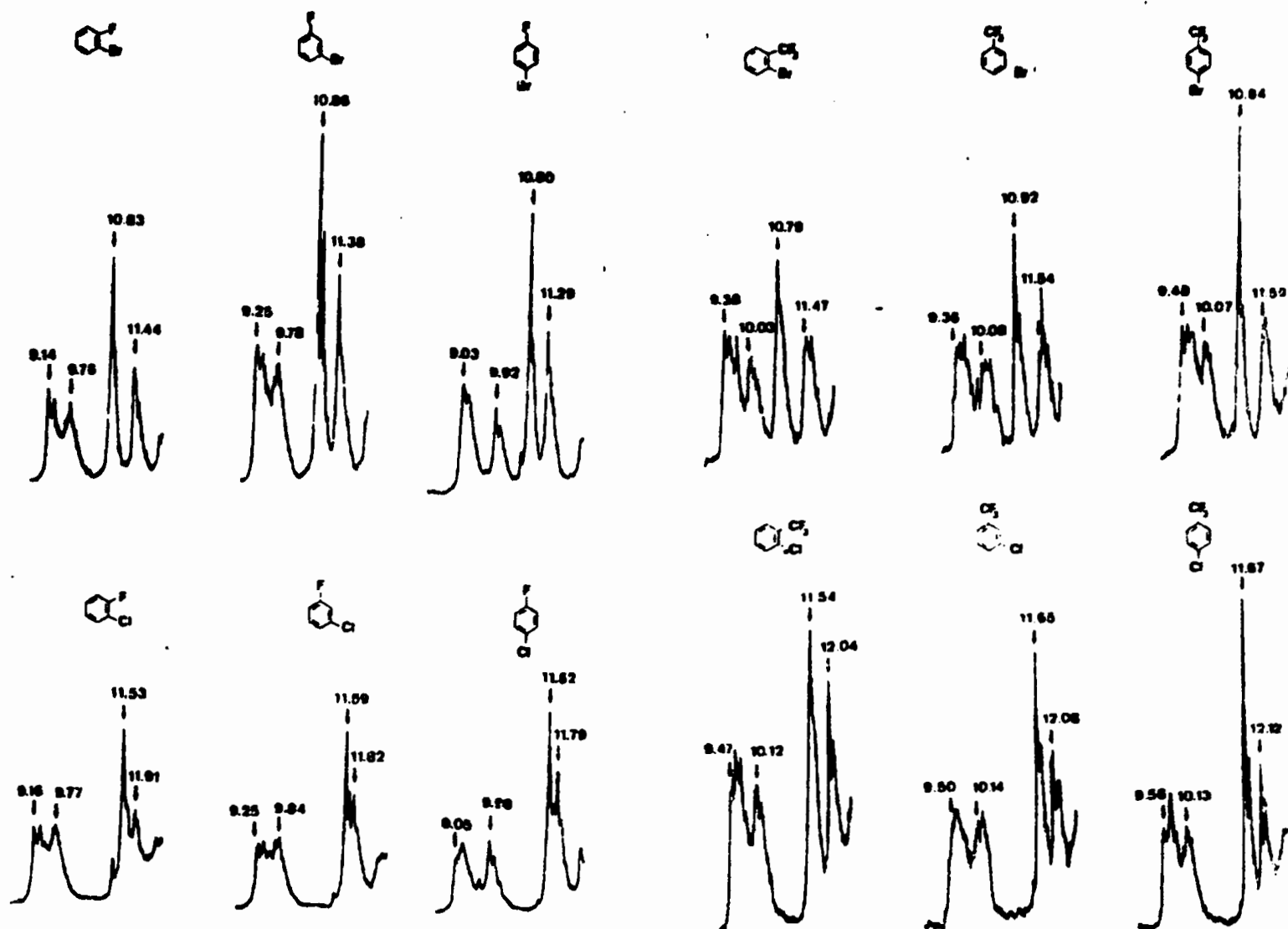


Fig. 1. — Spectres des photoélectrons pour une énergie comprise entre 9 et 12 eV des produits benzéniques disubstitués (X = F ou CF_3 , Y = Cl ou Br). Les bandes indiquées sont numérotées de 1 à 4, dans le sens croissant de leur PI.

Effets des substituants sur les niveaux π_2 et π_3 .

Selon l'analyse de Baker, May et Turner⁽³⁾ les deux niveaux π_2 et π_3 du benzène ne sont pas perturbés de la même manière par la présence d'un halogène : pour un benzène monosubstitué ou disubstitué en *para* de symétrie C_{2v} , l'orbitale e_{1g} du benzène se dédouble en deux orbitales de type b_1 et a_2 , la densité électronique étant maximum aux points de substitution pour l'orbitale b_1 et nulle pour l'orbitale a_2 [cf. schéma réf. (3)]; une des orbitales de l'halogène peut réaliser un recouvrement important avec l'orbitale b_1 du noyau benzénique et diminuer ainsi l'énergie du niveau b_1 (la densité électronique nulle au point de substitution pour le niveau a_2 rend cet effet faible). La discussion, plus qualitative, en terme d'effets structuraux conduit les mêmes auteurs à confirmer et prolonger cette analyse : les recouvrements d'orbitales précédents correspondent aux effets mésomères

+ M (Hal—) attribués aux halogènes, quant à l'effet inductif — I de ces halogènes (\rightarrow Hal) il aura tendance à augmenter l'énergie des deux niveaux b_1 et a_2 (6, 9); le point important de cette discussion est que le dédoublement et le déplacement des signaux π_2 et π_3 est la résultante de ces deux effets inductif et mésomère.

La méthode de perturbation semi-empirique développée dans les références (5) et (6) suggère d'attribuer la 1^{re} bande à l'orbitale de type b_1 et la

seconde à l'orbitale du type a_2 , en accord avec le raisonnement qualitatif précédent.

Pour les composés *ortho* et *méta*, la perte de symétrie C_{2v} donne lieu à l'apparition de deux bandes de même symétrie a'' . La position respective et la nature des substituants entraîne des variations de potentiel d'ionisation de ces deux premières bandes.

Potentils d'ionisation des électrons libres des halogènes.

L'apparition de deux nouvelles bandes dans la région de 10,7 et 12,1 eV (bandes 3 et 4, fig. 1) est attribuée respectivement à l'ionisation des électrons 4p du brome et 3p du chlore (3). Les électrons 2p du fluor ont un potentiel d'ionisation plus élevé (~ 14 eV).

Les deux bandes sont séparées de 0,23 à 0,50 eV dans le cas du chlore et de 0,49 à 0,68 eV dans le cas du brome [valeurs supérieures au couplage spin-orbite pour le chlore : 0,08 eV et pour le brome : 0,3 eV (4)]. Une interprétation donnée par Turner, Baker, May et Brundle (1, 3) est que les orbitales np_x et np_y des halogènes interagissent différemment avec les orbitales π du cycle; l'existence d'un recouvrement important entre l'orbitale np_y (perpendiculaire au plan du noyau benzénique) et les orbitales

de cycle est associée à une délocalisation de ces électrons. Le potentiel d'ionisation associé à l'orbitale π , sera plus élevé que celui associé à l'orbitale np_x (orbitale dans le plan du cycle benzénique) dont les électrons ne sont pas délocalisés. Du fait de cette délocalisation, les électrons np_x perdent une partie de leur caractère non liant ce qui est en corrélation avec la structure de cette bande qui semble moins fine que celle correspondant à l'orbitale np_x (voir fig. 1).

Il ressort de nos valeurs expérimentales que les positions ortho, méso et para des substituants ainsi que le remplacement de F par CF_3 jouent également un rôle sur ces potentiels d'ionisation. Les variations observées malgré leur faible amplitude sont suffisamment régulières pour être significatives (cf. fig. 2); nous ne disposons pas actuellement d'un traitement quantitatif permettant de rendre compte de ces effets, cependant nous pouvons parvenir à un certain nombre de conclusions en faisant appel à des notions qualitatives de déplacements électroniques inductifs et mésomères qui ont le mérite d'être simples et sont, en de nombreuses autres circonstances suffisantes.

La première constatation à l'examen de la figure 2 est que dans tous les cas, quelle que soit la position des halogènes (Br ou Cl) par rapport à F ou CF_3 , et l'orbitale attribuée à l'électron (np_x ou np_z), les potentiels d'ionisation des électrons libres des halogènes (F, Cl, Br) sont toujours supérieurs pour le produit disubstitué aux potentiels de l'homologue non substitué. L'effet inductif attracteur d'électrons des halogènes et de CF_3 , qui stabilise l'état fondamental suffit à expliquer cette situation.

La deuxième constatation est que les potentiels d'ionisation attribués aux électrons np_x varient d'une manière régulière mais différente pour le substituant CF_3 de o à p et pour le substituant F, (o de o à p).

L'augmentation régulière des PI de o à p avec le substituant CF_3 peut s'expliquer par les propriétés exclusivement attracteur d'électrons de ce substituant qui peut, de ce fait attirer vers lui non seulement les électrons π mais aussi les électrons σ ; cet effet décroît avec la distance depuis une valeur maximale en ortho; la présence de ces électrons π réduit les possibilités de l'effet Hal⁻ qui prive partiellement l'halogène de son environnement électronique et augmente son PI; cette augmentation du PI selon ce schéma, traitait avec la distance, ce qui est bien observé.

La diminution régulière des PI de o à p avec le substituant F pose un problème plus difficile: F est attracteur dans des déplacements inductifs ($\rightarrow F$, comme $\rightarrow CF_3$) mais donneur dans des déplacements mésomères (F^- , ce qui n'existe pas pour CF_3); et nous nous trouvons donc dans un cas d'effets qualitatifs opposés; ces difficultés ont déjà été abordées par Murrell à propos du rôle de F en spectroscopie ν_{C-F} et Sheppard à propos du rapport (o/p très faible) dans les substitutions électrophiles d'aroma-

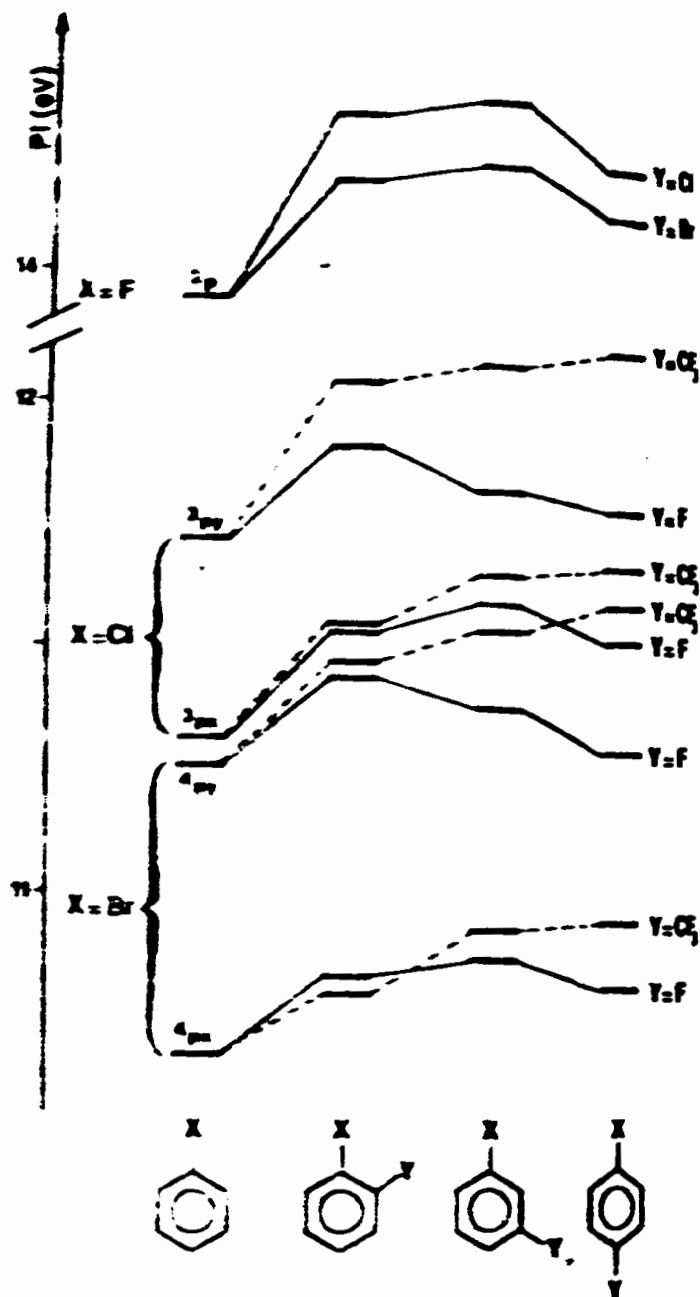


Fig. 2 — Potentiels d'ionisation de X = Br, Cl, F substitués par Y en ortho, méso et para.

tiques fluorés, reconnaissent — et justifient partiellement et difficilement — que cet apport d'électrons associé à F^- est le plus important en para (il diminue le PI) et diminue en passant à méso puis à ortho. Nous retenons essentiellement ici la corrélation entre les résultats de Sheppard, de Murrell et les nôtres; l'explication elle-même est limitée par l'opposition signalée d'effets qualitatifs opposés dont l'intérêt principal est de rester simples.

La troisième constatation est une variation des PI attribués aux électrons np_x parallèle aux variations homologues des PI attribués aux électrons np_z , lorsque le substituant est $-CF_3$; le même commentaire sur le rôle exclusivement inductif de CF_3 (1^{er} alinea de cette page) est applicable aux deux situations.

La dernière constatation est (pour les mêmes PI), lorsque le substituant est $-F$ une diminution des

PI des dérivés *ortho* : cet effet *ortho*, déjà signalé [en UV (12) et spectroscopie des photoélectrons (6)] est interprété par des interactions — répulsives donc abaissant le PI — entre électrons des orbitales np_x (dans le plan du cycle de l'halogène ionisé et de l'halogène substituant lorsque ces halogènes sont géométriquement très proches).

En conclusion, malgré leur complexité, les spectres des composés benzéniques disubstitués ($X = F$ or CF_3 , $Y = Cl$ ou H) permettent d'étudier d'une manière plus approfondie le rôle de la position des substituants sur les potentiels d'ionisation; les propriétés du fluor rendent cette approche plus aisée et ouvrent la voie à une interprétation plus quantitative du tableau expérimental: cette interprétation serait d'autant plus souhaitable que le seul traitement qualitatif actuellement disponible, dont nous venons d'explorer les possibilités, a des limites très vite atteintes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER et C. R. BRUNDLE. — *Molecular photoelectron spectroscopy*, Wiley Interscience, 1970.
- (2) D. M. W. VAN DER HAM, D. VAN DER MEER et D. FEIL. — *J. Electr. Spectros. Relat. Phen.*, 1974, **8**, 479.
- (3) A. D. BAKER, D. P. MAY et D. W. TURNER. — *J. chem. Soc.*, 1968, *B*, p. 22.
- (4) C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN et N. A. KUEBLER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 1466.
- (5) B. NARAYAN et J. N. MURRELL. — *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 169.
- (6) D. G. STREETS et G. P. CEASAR. — *Mol. Phys.*, 1973, **26**, 1037.
- (7) T. KOHAYASHI et S. NAGAKURA, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1974, **47**, 2563.
- (8) Y. GOUNELLE, C. MENARD, D. SOLOADI, J. M. PECHINE, R. BOTTER et F. MENES, *J. Electr. Spectro. Relat. Phen.*, 1975, **7**, 247.
- (9) M. J. S. DEWAR et A. P. MARCHAND. — *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 354. -
- (10) J. N. MURRELL. — *The theory of the electronic spectra of organic molecules*, Wiley, New York, 1963.
- (11) W. A. SHEPPARD et C. M. SHARTS. — *Organic Fluorine Chemistry*, W. A. Benjamin inc., New York, 1969.
- (12) J. PETRUSKA. — *J. chem. Phys.*, 1961, **34**, 1120.

C H A P I T R E V

ROLE DE LA SUBSTITUTION SUR LES SPECTRES DES

PHOTOELECTRONS D'HALOGENO PROPYNES ET D'HALOGENO ACETONITRILES

PHOTOELECTRON SPECTRA OF
 HALOGENO-3 PROPYNES ($XCH_2C\equiv CH$) AND HALOGENOMETHYLCYANIDES ($XCH_2C\equiv N$)^{*}

R. BOTTER^{††}, Y. GOUNELLE[†], Y. HENRY^{†††}, J. JULLIEN[†], F. MENES^{††}, D. SOLGADI[†]

[†] Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, 91405 Orsay

^{††} DRA/SRIRMA, C.E.N. Saclay, B.P. 2, 91190 Gif-sur-Yvette

^{†††} Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91120 Palaiseau

ABSTRACT: The photoelectron spectra of halogeno-3 propynes and halogeno-methylcyanides (F, Cl, Br) have been determined. The ionization potentials (IP) of various levels (π_2 and π_1 of the $C\equiv C$ or $C\equiv N$ triple bond, np of Cl and Br and n of the nitrogen) have been measured and tentatively attributed; in the case of F we discuss and partially assign the more complicated spectra features. The observed variations of IP's with the nature of substituent are discussed in terms of a general but qualitative treatment of the inductive electronic displacement, and compared with the results of two different (STO 3G and 4.31G) more limited but quantitative ab initio calculations of IP's and atomic populations.

INTRODUCTION

Photoelectron spectra of disubstituted halobenzenes¹ and allyl halides^{2,3,4} have shown the existence of an interaction between the π electrons of the aromatic ring or the double bond and the n electrons of the halogen atoms. We now have tried to extend this study of the interaction in compounds having a triple bond. The case where the halogen is directly coupled to such a bond has been studied previously by LAKE and THOMPSON⁵ and HAINK, HEILBRONNER, HORNING, KLOSTER-JENSEN and MUSZKAT^{6,7}. These authors have recorded and discussed the PE spectra of halogenated acetylenes $XC\equiv CH$ (X= F, Cl, Br, I) and cyanogens $XC\equiv N$ (X= Cl, Br, I).

The IP's have been assigned on the basis of the vibrational excitation of the electronic transitions and of the splitting due to spin orbit coupling. But in the case of mono, di and trichloro methyl cyanides the measured IP's could not be assigned specifically. The interpretation of the PE spectra of polyatomic molecules is often facilitated by considering series of molecules of the same type. We have therefore examined more carefully the photoelectron spectra of $XCH_2C\equiv Y$ (where $X = F, Cl, Br$ and $Y = CH, N$). For each halogen we shall compare the acetylenic $XCH_2C\equiv CH$ and nitrile $XCH_2C\equiv N$.

EXPERIMENTAL

The PE spectra of the six halogenated compounds are given figure 1. They have been recorded with the 584 Å He resonance line on a PERKIN-ELMER PS 16 spectrometer. Figure 2 shows certain enlarged bands recorded at higher resolution.

Chloromethylcyanide ($ClCH_2CN$), chloro-3 propyne ($ClCH_2CCH$) and bromo-3 propyne ($BrCH_2CCH$) are commercial products purified by distillation and gas chromatography.

Fluoromethylcyanide (FCH_2CN) and fluoro-3 propyne were obtained by reacting KF with their chlorinated or brominated homologues following the method previously described⁸.

Bromomethylcyanide ($BrCH_2CN$) was prepared by reacting KBr dissolved in ethanol with chloromethylcyanide and purified on a DEGS 30% column at 155°C⁹.

RESULTS AND DISCUSSION

A) Spectra analysis and potential assignments

1) Fluoro-3 propyne and fluoromethylcyanide

The PE spectrum of fluoro-3 propyne exhibits two distinct bands at 10.95 and 11.37 eV. The assignment of these peaks can be made by comparison with the PE spectrum of propyne¹⁰. The band at 10.37 eV of this compound corresponds to the ionization potential of the π electrons of the triple bond and the fine structure observed is due to the excitation of the C-C and C \equiv C vibrational modes.

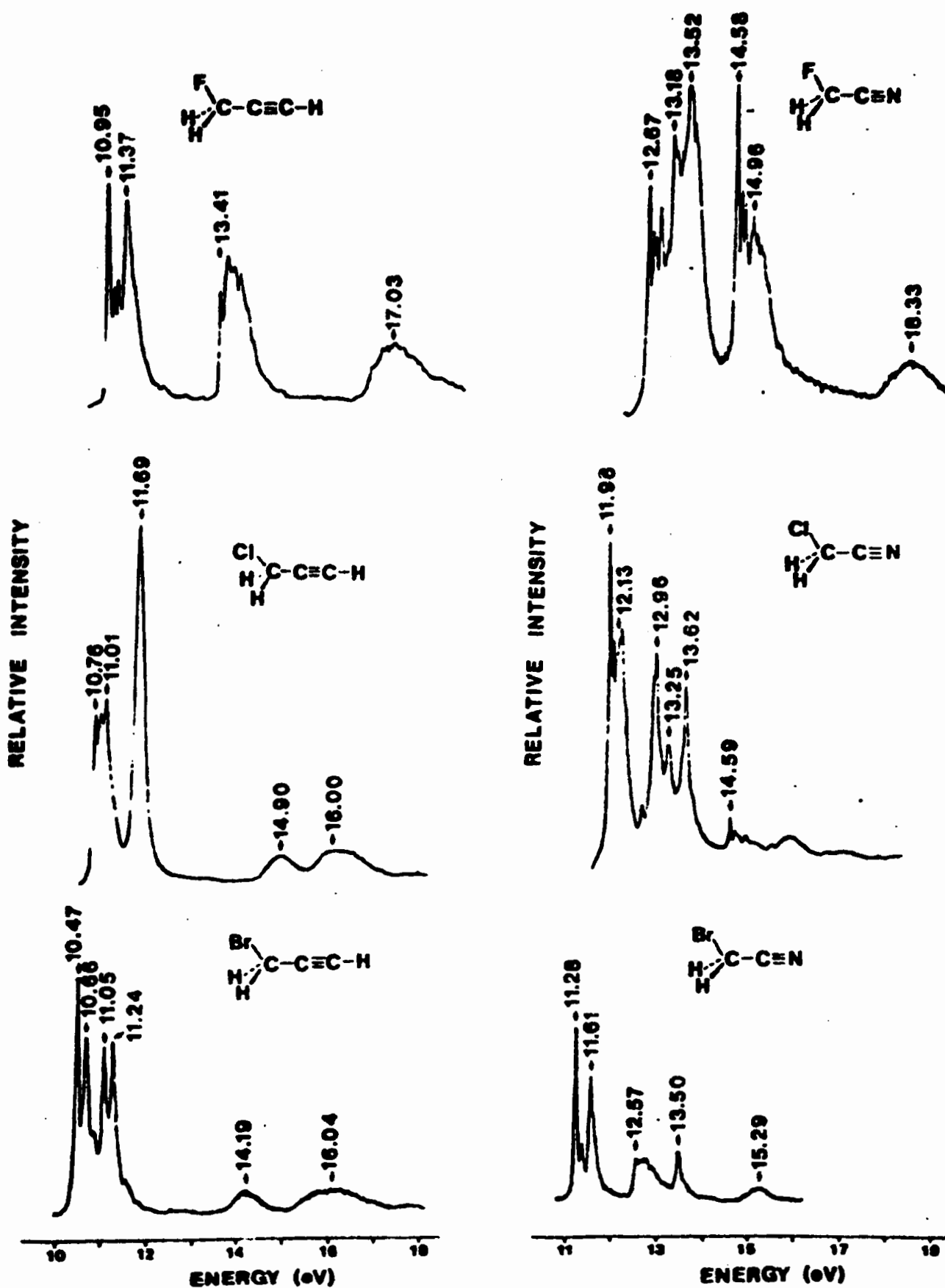


Figure 1: Photoelectron spectra of the halogeno-3 propynes and halogenomethyl cyanides. (Details of spectra of FCH_2CCH , FCH_2CN and ClCH_2CCH are given figure 2: the corresponding IP's are used in the discussion).

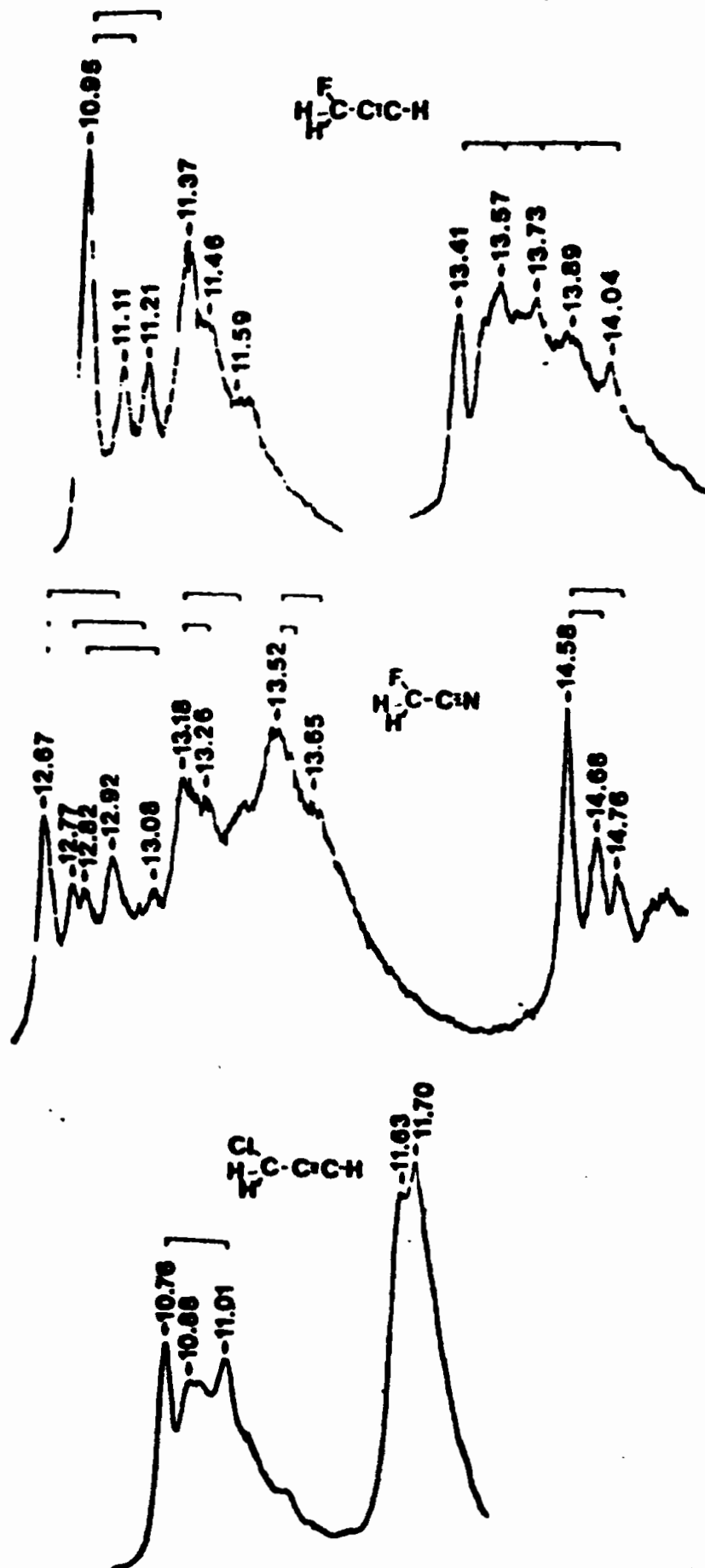
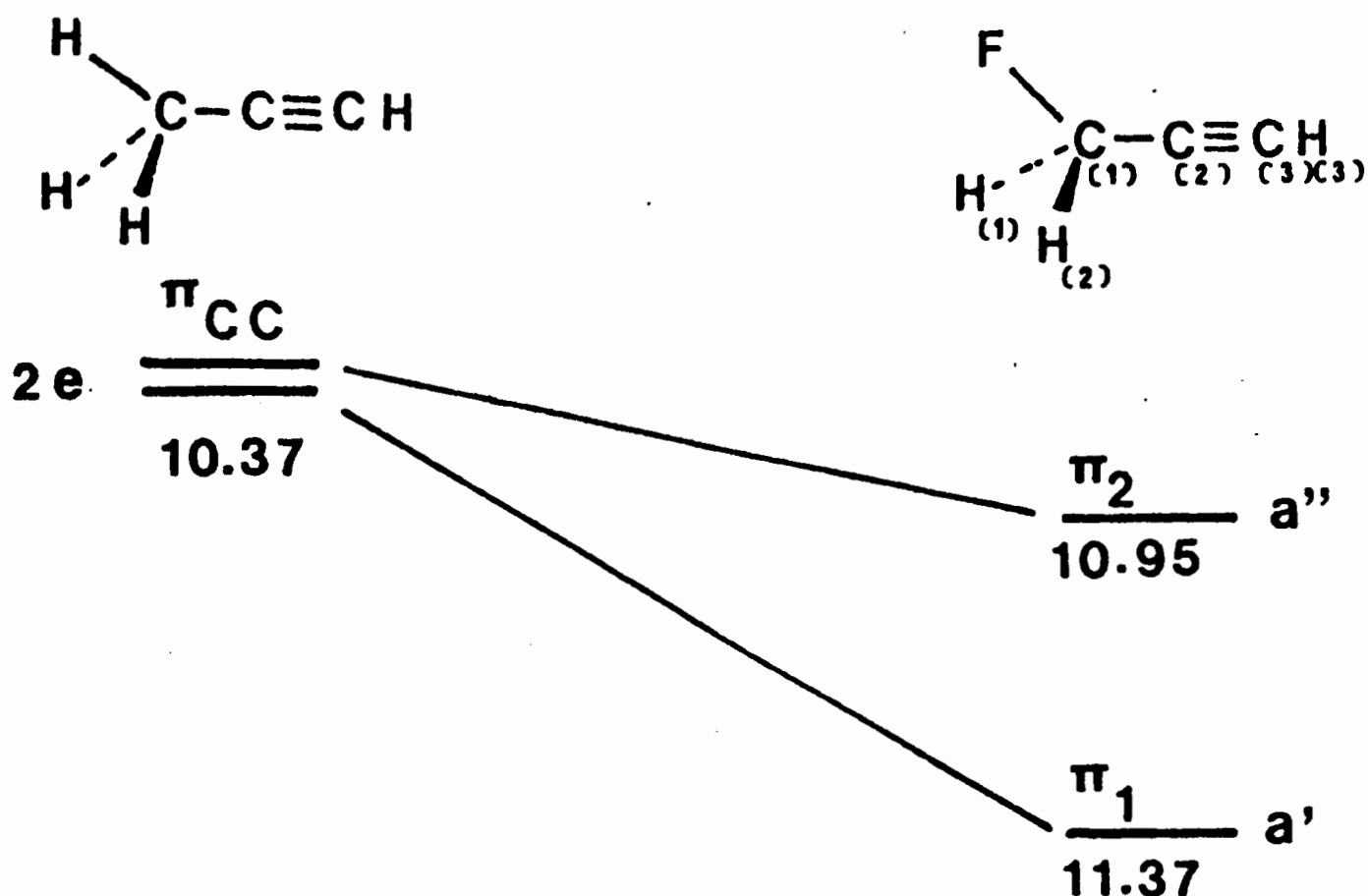


Figure 2: Detail of high-resolution photoelectron spectra of fluoro-3 propyne, fluoromethyl cyanide and chloro-3 propyne. Ionization potentials and vibrational analyses are also indicated.

The substitution of a hydrogen by a fluorine atom in propyne lowers the symmetry of the molecule from C_{3v} to C_s ; the two pairs of π electrons are no longer degenerate in this last symmetry giving rise to two orbitals (π_1 and π_2). The interaction of these two orbitals with the n electrons of the fluorine atom may be different. From this difference of interaction and from the electron attracting character of the fluorine, one may deduce the following tentative correlation to describe the experimental observations.



For compounds such as CH_2FCCH , the interaction between 2p orbital of fluorine, 2p orbital of carbon of the triple bond and σ orbital of the methylene group leads to three occupied levels of a'' symmetry. The interaction diagram for a similar system ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) involved in the geometrical isomerization of cyclopropane¹¹ shows the mixing of the $-CH_2$ orbitals with the symmetric and antisymmetric combinations of two 2p orbitals.

The band at 10.95 eV is assignable to the highest occupied π_2 orbital of symmetry a'' ($3a''$); for this orbital, the mixing possibility between $-CH_2-$ and the 2p orbitals of fluorine and carbon makes possible a destabilization (through bond resonance¹¹); this through bond coupling has been confirmed by many PES studies¹²;

the series of well resolved peaks are assigned to the excitation, as in the case of $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ¹⁰, of the $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^+$ (2100 cm^{-1}) and perhaps of the $\nu_{\text{C}-\text{C}}^+$ (1290 cm^{-1}) stretching vibrations.

The broad structure of the 11.37 eV band, assigned to the π_1 orbital (symmetry a') may be due to the excitation of low frequency vibrations.

Two other bands are observed in the 13-14 eV range in fluoro-3 propyne. As stated by BRUNDLE¹² in his study on CH_3F "there is no lone pair in the sense of an electron pair wholly localized to a $2p\pi$ orbital on fluorine"; the two bands in the PE spectrum observed at 13.05 and 17 eV involve a significant amount of C-H bonding and C-F bonding or antibonding character. For $\text{CH}_2\text{FC}\equiv\text{CH}$ the same difficulty arises and we propose to assign the 13.41 eV IP to the $2a''$ orbital (antisymmetric combination of the $2p$ orbitals of fluorine and of the triple bond: $2p\text{F}-2p\text{C}$). The value of 13.41 eV for this IP is to be correlated with the antibonding $2e$ orbital of CH_3F (13.05 eV). Another fact is that in the PE spectrum of $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹⁰ no such structure is observed in this energy range. The third band at 13.41 eV overlaps with the fourth band which has the general shape of the ionization bands of σ electrons. The superimposed peaks may be a $\nu_{\text{C}-\text{C}}^+$ vibrational series of the $2a''$ band. The IP of the $1a''$ orbital (symmetric combination of the $2p$ orbital of fluorine and triple bond mixing with $-\text{CH}_2-$: $2p\text{F}+2p\text{C}$) is probably around 17 eV or more: a broad band is observed but cannot be assigned solely to this orbital because it probably overlaps with other bands.

The PE spectrum of fluoromethylcyanide is more complex due to the ionization of the nitrogen n electrons. In fact three bands are observed in the first broad structure and two in the second.

The first band at 12.67 eV is assigned to the π_2 orbital as in the case of fluoro-3 propyne, and shows a similar vibrational structure. Its energy is higher than that of FCH_2CCH (10.95 eV; $\Delta\text{IP}=1.72\text{ eV}$) as that of methylcyanide (12.21 eV) is higher than the corresponding orbital energy of propyne (10.37 eV)¹⁰.

The structure of the the spectrum does not enable the definite assignment of the two next bands (13.18 and 13.52 eV fig. 1); the following is therefore tentatively proposed on the basis of the correlations given below:

- band 2 (13.18 eV) corresponds to the π_1 triple bond
- band 3 (13.52 eV) to the n electrons of the nitrogen.

The electron attracting effect of the fluorine leads to an increase of the IP of the π_2 orbital of 0.52 eV for $\text{H}_3\text{CCCH}/\text{FCH}_2\text{CCH}$ and 0.42 eV for $\text{H}_3\text{CCN}/\text{FCH}_2\text{CN}$. The IP of the π_1 orbitals increases by 1.01 eV in going from H_3CCCH to FCH_2CCH . The present attribution gives 0.97 eV for $\text{H}_3\text{CCN}/\text{FCH}_2\text{CN}$. If bands 2 and 3 were assigned the other way this would lead to 1.31 eV. The ΔIP between the IP's of the π_2 and π_1 orbitals of FCH_2CCH is equal to 0.42 eV: for FCH_2CN this gives 0.51 eV for our assignment. The alternative would lead to 0.85 eV, a much larger value.

As compared to FCH_2CCH , the fourth and fifth bands of the FCH_2CN spectrum (fig. 1) would correspond respectively to the ionization of the electrons of the $2a''$ orbital ($2p_F-2p_C$, 14.58 eV) and to the ionization of the σ electrons.

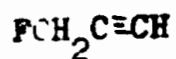
The vibration frequencies of these two ions may be determined from the PE spectra and compared with these of the neutral molecules in table I (see also fig. 2). The π_2 bands of FCH_2CCH and FCH_2CN show that, as for H_3CCCH , H_3CCN ¹⁰ and H_2NCN ¹⁴ the vibrational frequency of the triple bond is lower for the ion than for the neutral species.

2) Chloro-3 propyne and chloromethylcyanide

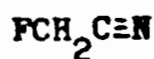
The chloro-3 propyne spectrum exhibits two groups of bands (fig. 1 and 2). The first appearing to be made up of the two bands as in the case of the fluoro derivatives. The first band at 10.76 eV shows a fairly well resolved vibrational structure corresponding to the $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^+$ frequency of 2020 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{mol}} : 2140\text{ cm}^{-1}$) and may be assigned to the π_2 orbital. The second at 10.88 eV is larger and is assigned to the π_1 orbital and overlaps the former bands.

The two peaks of the second group of bands at 11.63 eV and 11.70 eV are assigned to the n electrons of chlorine, the splitting being due to the spin orbit coupling (0.07 eV in other Cl containing compounds¹⁷).

Chloromethylcyanide exhibits five bands as expected (fig. 1). However in this case the IP of the n electrons of Cl (11.98 and 12.13 eV) is lower than that of the π electrons of the triple bond. The splitting between the two peaks is larger than the expected spin orbit coupling in Cl, but the peak at 12.13 eV is not well defined. A similar situation has also been observed in allyl chloride³ and may be due to interaction between the 3p orbital of Cl and the π triple bond orbital.



IP	Molecular Orbital and main character		ν^+	ν_{mol}^{15}	Vibrational mode
10.95	3a''	π_2	2100 1290	2150	C \equiv C stretch.
11.37	12a'	π_1			
13.41	2a''	2pF-2pC	1290		
13.61	11a'	σ			



IP	Molecular Orbital and main character		ν^+	ν_{mol}^{16}	Vibrational mode
12.67	3a''	π_2	2020 1210 810	2269	C \equiv N stretch. C-C stretch.
13.18	12a'	π_1	1450 650 ?	917	
13.52	11a'	n_{H}	1050 405 ?	1071 390	
14.58	2a''	2pF-2pC	1450 810		C-C stretch.
15.02	10a'	σ		917	

Table I: Vertical ionization potentials (eV), vibrational frequencies (cm^{-1}) of the molecular ground ν and cation ν^+ states for $\text{FCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ and $\text{FCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

The third, fourth and fifth bands correspond to the ionization of the π electrons and of the n electrons of the nitrogen. The energy gaps between these bands are larger than the 0.12 eV difference between the π_2 and π_1 energies in chloro-3 propyne. This suggests that the interaction between the n and π electrons is stronger in ClCH_2CN than in ClCH_2CCH . The exact assignment cannot however be given.

3) Bromo-3 propyne and bromomethylcyanide

Below 12 eV the spectrum of bromo-3 propyne (fig. 1) exhibits four bands as expected, corresponding to two $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}}$ and two $4p$ Br orbitals which are very close. The interaction between these orbitals are very strong and all the levels are perturbed. The splittings between bands 1 and 2 and 3 and 4 are both 0.19 eV (fig. 1) lower than the spin orbit coupling of Br (0.3 eV¹⁷). BROGLI and HEILBRONNER¹⁸ have shown that this splitting depends on the interaction between the X atom and the bonded radical. The difference between peaks 2 and 3 (0.39 eV) is close to the 0.3 eV spin orbit splitting of Br but the difference between bands 1 and 4 is too large to assign these bands to the π electrons. In comparison with BrCH_2CN (see below) it seems likely that the IP's of the Br electrons are at 11.05 and 11.24 eV.

The bromomethylcyanide spectrum (fig. 1) exhibits three distinct bands. Peaks 1 and 2 (first band) are 0.33 eV apart and can be assigned to the $4p$ electrons of Br. The second band at 12.57 eV may be due to the ionization of the π electrons.

The interaction between the Br orbital and the π orbitals being weak the two levels π_2 and π_1 may overlap and are not well defined. Band 5 (13.50 eV) is assigned to the n electrons of nitrogen.

B) Chemical shifts of the IP's; fluorine IP.

The energy levels of the various orbitals assigned in the previous discussion are summarized in figure 3 which illustrates the influence of the halogen on the IP's and the peculiar difficulties of the fluorine atoms.

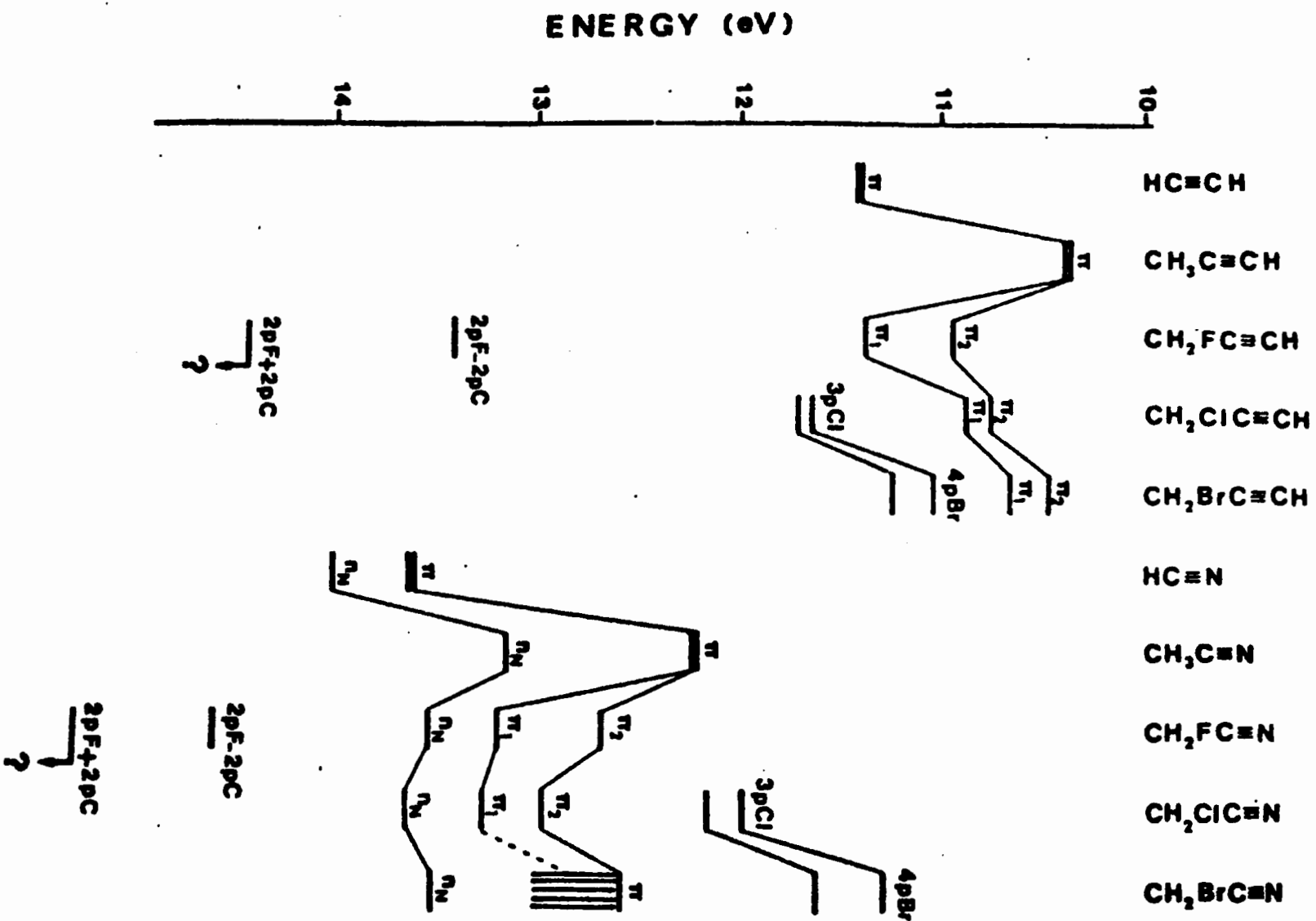


Figure 3: Proposed energy level diagram for $\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ and $\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (X: H^{10} , F, Cl, Br) and for $\text{HC}\equiv\text{CH}$ and $\text{HC}\equiv\text{N}^{10}$.

The simplest, most general but qualitative and in some way insufficient treatment of this data is based on a valence bond approach: it takes into account the variation of the IP by inductive and mesomeric interaction of the substituent which raises the degeneracy of the higher π levels and also the charges localised on the atoms^{19,20}. It may be formulated as follows.

The substitution of the hydrogen of HCCH or HCN by a methyl group leads to an important lowering of the IP of the π electrons (1.03 and 1.39 eV respectively). The accepted explanation¹⁰ is that the methyl interacts with the triple bond by hyperconjugation leading to a destabilization of the π level. More simply the polarizability of the methyl group being larger than that of hydrogen, the former acts here as an electron donor and favors the ionization.

When a hydrogen atom of CH_3 is replaced by F, Cl, Br the π IP's are $\text{IP}_F^\pi > \text{IP}_{\text{Cl}}^\pi > \text{IP}_{\text{Br}}^\pi > \text{IP}_H^\pi$ for XCH_2CCH and $\text{IP}_{\text{Cl}}^\pi > \text{IP}_F^\pi > \text{IP}_{\text{Br}}^\pi > \text{IP}_H^\pi$ for XCH_2CN .

The first series is in agreement with the electron attracting character of the halogens as given by the electronegativity of ALLRED and ROCHOW (Z_{eff}/r_c^2)²¹. This electron attraction gives the following classification $\rightarrow\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{H}$. The second inequality given above (underlined) which does not follow the order of the electronegativities shows the need for a more precise evaluation of the charge distribution and its consequences on the IP's. In particular it is necessary to estimate the interactions between the p orbitals of the halogen and the π triple bond orbitals.¹²

The order of the π IP's $\text{HC}\equiv\text{Y} > \text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{Y} > \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{Y}$ suggests that the electron displacement produced by $\leftarrow\text{CH}_3$ is only partially balanced by the attracting effect of the halogen. A quantitative treatment would be necessary to evaluate the two opposite influences.

If we assume that only one π orbital interacts with the np orbital of the halogen, then the splitting between the two π levels should increase with the size of the halogen which is not the case in the present spectra. On the other hand a correlation between the importance of the splitting and the electronegativity of the fluorine atom compared to Cl and Br is observed. These would suggest that the important factor for the perturbation is the charge of the halogen (such a perturbation has been considered in the discussion of the IR spectra by NYQUIST and POTTS¹⁵).

Finally a clear correlation may be shown: the IP's of RCN are always higher than the corresponding IP of RCCH (from 0.24 to 2.40 eV). The simplest explanation seems to depend upon the electron attracting effects of the CCH and CN groups $\rightarrow\text{CN} > \rightarrow\text{CCH}$.

A purely theoretical discussion of these data is difficult: a- the F lone pairs are more deeply engaged in the C-Halogen bond than the Cl and Br ones, and needs a more elaborated treatment as the simple minimal basis set STO 3G: therefore a double basis set 4.31G has been used for comparison for the fluorinated compounds. b- it is impossible, even with STO 3G to handle the brominated molecules.

- Therefore calculations were performed ²² with
- STO 3G simple basis set for FCH_2CCH , FCH_2CN , ClCH_2CCH and ClCH_2CN
 - 4.31G double basis set for FCH_2CCH and FCH_2CN

The results summarized in table II lead to the following comments:

1) the general trend is well reproduced; however we observe that the experimental ionization potential of the π electrons is lower for ClCH_2CCH than for FCH_2CCH (~ 0.2 eV) whereas their calculated values differ in the opposite way (~ -0.3 eV) may be owing to the oversimplified STO 3G treatment;

2) the calculated results in minimal basis set are lower by 1eV or more (see table II); it is effectively known that such a description of fluorocarbons is approximative;²³

3) the study of CH_3F with larger bases gives an improved agreement ²⁴: the use of a double basis set for our fluorine compounds leads to calculated values which are too high (0.5 eV, sometimes more);

4) the more sophisticated 4.31G double basis set leads to more delocalized fluorine electrons than the STO 3G simple basis set (for example, in the 2a" MO of CH_2FCCH , the MO eigenvectors of the F atomic orbitals is 36.4 (20.0 and 16.4) instead of 45.7 for STO 3G; i.e. the atomic population are respectively 57.5% and 77.5%).

5) nevertheless, the two methods lead to an important delocalization of F 2p electrons: both indicate that the energy levels are in the same order and that the "main character" of orbitals is sensibly identical.

Moreover, our calculations agree with our previous empirical attributions of the energy levels.

F C H ₂ C≡C H		MO 3a''		MO 12a'		MO 2a''	
1	2 3	STO 3G	4.31G	STO 3G	4.31G	STO 3G	4.31G
	2px			-8.3	-4.2		
	2px'				-3.5		
F	2py			8.9	4.0		
	2py'				4.2		
	2pz	-8.5	-3.0			-45.7	20.0
	2pz'		-3.0				16.4
	2px				-0.8		
	2px'				-1.9		
C ₁	2py			-4.8	-1.1		
	2py'						
	2pz	8.2	6.0			11.2	-13.2
	2pz'		4.6				-5.3
	2py			34.8	19.6		
C ₂	2py'				15.5		
	2pz	-30.1	-16.9			10.0	-5.5
	2pz'		-14.0				-3.7
	2py			34.9	18.8		
C ₃	2py'				14.6		
	2pz	-32.5	-18.2			7.4	-3.4
	2pz'		-14.5				-2.0
H ₁ H ₂	1s	±10.3	±5.0	4.2	1.7	±12.8	±8.2
	1s'		±5.0		1.5		±7.0
E _{calc.}		9.11	10.88	9.33	11.19	11.89	14.98
E _{exp.}		10.95		11.37		13.41	

TABLE II: Experimental IP's ($E_{\text{exp.}}$, eV), ab initio SCF valence orbital energies ($E_{\text{calc.}}$, eV) and MO eigenvectors (normalized) using a minimal basis set (STO 3G) or a double basis set (4.31G). Experimental geometries are taken from ref. 25, 26, 27. Calculations were performed on an IBM 370/163 C.I.R.C.E. (Orsay).

F C H ₂ C≡N 1 2	MO 3a''		MO 12a'		MO 11a'		MO 2a''		
	STO	3G 4.31G	STO	3G 4.31G	STO	3G 4.31G	STO	3G 4.31G	
F	2px		8.7	4.0	23.6	6.7			
	2px'			3.2		5.4			
	2py		-9.4	-4.3	10.1	2.6			
	2py'			-4.0		2.1			
	2pz	-16.3	-5.0				42.5	-19.9	
	2pz'		-4.7					-16.1	
	2px				0.9	-6.8	-5.3		
C ₁	2px'			1.6		-1.3			
	2py		6.8	1.9	-3.2	-2.0			
	2py'			1.8		-1.3			
	2pz	10.4	7.4				-8.0	12.0	
	2pz'		5.9					4.4	
C ₂	2px				12.2	10.0			
	2px'			0.6		4.2			
	2py			-31.5	-18.3	0.8	0.5		
	2py'				-14.0		0.3		
	2pz	-23.4	-14.6					-16.1 7.1	
	2pz'		-11.8					4.9	
N	2s			-0.8	-13.3	-5.3			
	2s'					-16.1			
	2px					-15.1	-14.2		
	2px'						-7.0		
	2py			-33.1	-20.0				
	2py'				-13.7				
	2pz	-27.1	-18.3					-14.7 5.8	
	2pz'		-12.8					3.3	
	H ₁ H ₂	1s	±11.4	±5.3	-4.2	-1.8	5.4	2.0	±9.3 ±7.3
		1s'		±4.4		-1.3		1.7	±6.0
E _{calc.}	11.22	13.18	11.58	13.55	12.48	15.51	12.93	16.09	
E _{exp.}	12.67		13.18		13.52		14.58		

TABLE II

C1	C	H ₂	C≡C	H	MO 15a'	MO 4a''	MO 3a''	MO 14a'
1			2	3	STO 3G	STO 3G	STO 3G	STO 3G
			2px		-4.3			9.0
			2py		2.3			4.8
C1			2pz			3.5	13.4	
			3px		15.7			-33.8
			3py		-8.2			-17.9
			3pz			-13.0	-50.1	
			2px					4.0
C ₁			2py		4.9			3.7
			2pz			7.8	5.6	
			2px					-5.1
C ₂			2py		-28.7			-4.5
			2pz			-27.8	10.3	
			2py		-29.3			-3.8
C ₃			2pz			-29.4	9.1	
H ₁	H ₂		1s		-3.1	±9.2	±5.7	-4.4
E _{calc.}					9.45	9.46	10.68	10.70
E _{exp.}					10.76	10.88	11.63	11.70

TABLE II

C1	C	H ₂	C≡N	MO 4a''	MO 15a'	MO 14a'	MO 3σ''	MO 13a'
1			2	STO 3G	STO 3G	STO 3G	STO 3G	STO 3G
			2px		-9.4	-2.9		
			2py		-2.1	-4.5		1.9
C1			2pz	10.3			7.2	
			3px		34.8	11.2		-4.3
			3py		7.9	16.4		-6.9
			3pz	-38.4			-26.5	
			2px		-3.7	-1.8		-6.7
C ₁			2py			-7.2		
			2pz	8.5			-3.8	
			2px		5.6	2.9		11.7
C ₂			2py		-10.7	17.9		
			2pz	-11.3			27.3	
			2s		-2.8			-25.7
N			2px		-4.0	-2.3		-24.7
			2py		-12.3	19.0		
			2pz	-13.6			29.0	
H ₁	H ₂		1s	±9.0	1.6	4.9	±3.1	
E _{calc.}				11.12	11.21	11.72	11.95	13.50
E _{exp.}				11.98	12.13	12.96	13.25	13.62

TABLE II

CONCLUSION

The assignment of the observed IP's to the π electrons of the triple bond, the n electrons of nitrogen and halogens and the electrons of the C-C bond is based on the homogeneity of the series of compounds studied. The perturbation of the π electrons by substituents out of the axis of the triple bond which lowers the symmetry is of importance for these assignments. They lead to the observation of the C \equiv CH and C \equiv N vibrational excitation in the π bands of FCH₂CCH and FCH₂CN. The qualitative discussion in terms of inductive and conjugative displacement of the electrons accounts for the major observation of the observed chemical displacement; for the fluorinated and chlorinated compounds, ab initio calculations were used to help in the interpretation of the spectra; a reasonable agreement was obtained with our empirical attribution of the IP's.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Professor E. Heilbronner for helpful and stimulating suggestions.

BIBLIOGRAPHY

- 1 Y. GOUNELLE, J. JULLIEN, D. SOLGADI, F. MENES, R. BOTTER, J. Chim. Phys., 72
(1975) 1094
- 2 H. SCHMIDT, A. SCHWEIG, Ang. Chem. Int. Ed., 12 (1973) 307
- 3 C.W. WORRELL, J. Elect. Spectros. Relat. Phen., 3 (1974) 359
- 4 G.W. MINES, H.W. THOMPSON, Spectrochim. Acta, 29A (1973) 1377
- 5 R.F. LAKE, H. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. Lond., A317 (1970) 187
- 6 H.J. HAINK, E. HEILBRONNER, V. HORNUNG, E. KLOSTER-JENSEN, Helv. Chim. Acta, 53
(1970) 1073
- 7 E. HEILBRONNER, V. HORNUNG, K.A. MUSZKAT, Helv. Chim. Acta, 53 (1970) 347
- 8 H. KITANO, K. FUKUI, R. NOZU, T. OSAKA, J. Chem. Soc. Jap., 58 (1955) 224
- 9 A. MERBACH, J.C. BUNZLI, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 2543
- 10 D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron
Spectroscopy, Wiley Interscience, (1970) 199, 345
- 11 R. HOFFMANN, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 1
- 12 D. BETTERIDGE, M. THOMPSON, J. Mol. Struct., 21 (1974) 341
- 13 C.R. BRUNDLE, M.B. ROBIN, H. BASCH, J. Chem. Phys., 53 (1970) 2196
- 14 H. STAFAST, H. BOCK, Chem. Ber., 107 (1974) 1882
- 15 R.A. NYQUIST, W.J. POTTS, Spectrochim. Acta, 16 (1960) 419
- 16 R.G. JONES, W.J. ORVILLE-THOMAS, J. Chem. Soc., (1965) 4632
- 17 D.W. TURNER, Molecular Photoelectron Spectroscopy, (1970) 39
- 18 F. BROGLI, E. HEILBRONNER, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1423
- 19 J. JULLIEN, A.L. MARTIN-CHRISTOL, H. STAHL-LARIVIERE, Tetr., 32 (1976) 1117
- 20 J. ELAND, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 4 (1970) 37
- 21 A.L. ALLRED, E.G. ROCHOW, J. Inorg. Nuc. Chem., 5 (1958) 264
- 22 computer programm GAUS.70, W.J. HEHRE n° Q.C.P.E. 236
- 23 W.J. HEHRE, J.A. POPLE, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2191
- 24 G.P. ARRIGHINI, C. GUIDOTTI, M. MAESTRO, R. MOCCIA, O. SALVETTI, J. Chem. Phys.,
51 (1969) 480
- 25 J.D. GRAYBEAL, D.W. ROE, J. Chem. Phys., 37 (1962) 2503
- 26 E. HIROTA, Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Jap., 34 (1961) 341
- 27 B.E. JOB, J. SHERIDAN, Nature 193 (1962) 677

C H A P I T R E V I

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS:
EVALUATION INDIRECTE DE LA COMPOSANTE COULOMBIENNE DU POTENTIEL
D'IONISATION ; ROLE DETERMINANT DE CETTE DERNIERE POUR LES
ELECTRONS NON-LIANTS

par R. BOTTER^{††}, J. JULLIEN[†], M. ROMAIN-RIVIERE[†], D. SOLGADI[†] et H. STAHL-LARIVIERE[‡]

[†]Laboratoire de Chimie Structurale Organique,
Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.
^{††}DRA/SRIRMA, CEN-Saclay BP2 91190 SACLAY

Résumé: On étudie l'origine des variations des Potentiels d'Ionisation attribués aux électrons non-liants d'atome de chlore, de brome et d'oxygène engagés dans 81 molécules et 89 structures différentes. Le modèle de Silberstein-Siegbahn et les charges atomiques de Smith-Ree-Magee-Eyring permettent l'approche actuellement la plus satisfaisante. La contribution coulombienne facilement calculable au PI apparaît prépondérante et semble être l'élément décisif des déplacements chimiques observés.

Depuis que la spectroscopie de photoélectrons de basse énergie (SPE ou ESCA-UV) permettant d'avoir des renseignements sur l'énergie d'ionisation des électrons des couches de valence a été développée par Turner (1), la bibliographie très importante et croissante (en se limitant aux plus importantes des revues : 2, 3, 4, 5, 6, 7) souligne l'accumulation d'un nombre considérable de résultats et l'intérêt de ceux-ci pour l'étude de la structure électronique des molécules.

Les travaux théoriques permettant d'obtenir des précisions sur cette structure électronique progressent également (7 et références citées); mais malgré des progrès substantiels ils restent limités par la lourdeur des calculs nécessaires pour traiter les très nombreuses molécules compliquées et variées qui ont dès maintenant donné des résultats spectroscopiques précis.

TRAITEMENT QUANTIQUE ET MODELE DE SILBERSTEIN-SIEGBAHN:

Le calcul quantique précis des potentiels d'ionisation des molécules courantes en Chimie Organique reste un problème non résolu; malgré l'importance des travaux récents (7, 8, 9, 10, 11) les obstacles rencontrés, parfaitement analysés par Worley (2) en 1971, subsistent: -difficulté du calcul de l'énergie de l'ion formé (qui dépend de sa géométrie) lorsqu'on veut s'affranchir des erreurs introduites par l'approximation de Koopmans, -difficulté du calcul de l'énergie de corrélation.

Devant le développement des résultats expérimentaux qui touchent de plus en plus de molécules complexes mal adaptées aux calculs théoriques (absence d'éléments de symétrie, présence d'atomes lourds, grand nombre d'atomes) nous ne pouvons, comme Betteridge et Thompson (6a) qu'....

"avoir le sentiment que dans une période intermédiaire (en attendant que de grands progrès aient été faits en Chimie Théorique) il est avantageux d'avoir une approche de l'interprétation des spectres de photoélectron qui permettra aux expérimentateurs de donner un sens à leurs résultats et d'en tirer des conclusions intéressantes".

Ceci nous a conduit à explorer la voie plus simple et peut-être plus générale qui nous a donné quelques résultats en ESCA-X (12): en utilisant le modèle de Silberstein-Siegbahn nous évaluerons l'énergie coulombienne nécessaire à l'arrachement de l'électron éjecté hors de la structure moléculaire; et nous montrerons que les variations de cette énergie rendent raisonnablement compte des différences de Potentiel d'Ionisation observées. (cf. aussi J.H.D. ELAND (6b)).

Il est cependant important de noter que la situation est ici plus compliquée. Le matériel expérimental, plus précis et plus riche que celui qui est fourni par l'ESCA-X, donne la position des signaux (et par conséquent les déplacements chimiques) à environ $\pm 0,01$ eV près ($\pm 0,05$ eV en ESCA-X); en outre ces signaux présentent une structure fine qui n'est pas observable dans ceux de l'ESCA-X.

Une des conséquences est que l'on dispose souvent non seulement d'informations sur le potentiel d'ionisation adiabatique mais aussi sur les potentiels d'ionisation verticaux et sur les différents niveaux d'énergie de l'ion. Les atomes Cl, Br, I, ... sont associés généralement à un spectre très simple (6): on l'interprète en attribuant le potentiel à l'éjection d'un électron des paires liées sans excitation de niveaux vibrationnels (1, 13, 14, par exemple). Au contraire des atomes tels que N en toutes circonstances, O, Cl, Br dans des cas de molécules conjuguées, F dans des situations en cours de clarification (15, 16) ont des spectres plus compliqués que l'on attribue généralement à une excitation de niveaux vibrationnels: on l'interprète en admettant que l'électron est initialement liant et que son éjection entraîne une modification de la géométrie de l'ion (1, 4, 6, 7).

Trois remarques importantes s'attachent alors à ce qui précède:

- la structure fine des signaux, souvent vibrationnelle, appelle les traitements théoriques de la mécanique quantique (calcul des facteurs de Franck-Condon, 17) qui clarifient cet aspect du problème et rendent compte des résultats expérimentaux de manière satisfaisante;

- par contre le potentiel attribuable à des électrons non liés, et le déplacement de ce potentiel dans des séries homologues, n'est pas - ou n'est que très difficilement - accessible par le calcul des énergies des O.M. (cf. par ex. 4) et que les molécules se compliquent: les influences structurales sur les PI ne peuvent souvent être justifiées qu'avec l'intervention sous forme de "perturbations" d'"effets" inductifs et mésomères dont la valeur qualitative et limitée s'ajoute mal au caractère de théorie fondamentale de la démarche (18, 19, 20, 21); c'est ce deuxième aspect du problème (variations des déplacements chimiques) à l'exclusion du premier (structure vibrationnelle) que nous traiterons dans ce qui suit;

- par rapport à la simple situation de l'ESCA-X où les électrons profonds sont sans ambiguïté rattachés à un atome déterminé, nous aurons ici un problème d'appartenance de l'électron; notamment dans le cas où la structure fine suggère un électron de liaison; et nous aurons aussi par conséquent des difficultés particulières pour le traitement des déplacements chimiques en utilisant le modèle de Silberstein-Siegbahn qui, en l'état, ne s'applique pas aussi simplement à ces cas.

En plus des considérations précédentes trois groupes d'indications ont orienté ce travail:

- dans des séries homologues de produits (dont on reconnaît de plus en plus l'intérêt: cf Carlson 7, p. 214; cf aussi 6, 13, 14, 22, 23) les discussions qualitatives en terme d'"effets" inductifs, mésomères et stériques suffisent souvent à rendre compte du sens des déplacements chimiques;

- dans les cas isolés mais relativement simples des fluoro-2 et chloro-2 bromocyclanes cis et trans un premier calcul superficiel (commenté ci-dessous p.7) de la contribution coulombienne de l'halogène plus ou moins voisin et plus ou moins chargé à l'éjection d'un électron du brome (modèle de Silberstein-Siegbahn) rend compte non seulement du sens et de l'ordre de grandeur (0,10 à 0,15 eV pour $PI_{trans} - PI_{cis}$) mais fournit même une bonne estimation de sa valeur absolue (0,13 eV $trans$ à 0,14 eV cis), et ce malgré l'éloignement (interactions $-1/-4$) des atomes concernés;

- l'application du calcul simple précédent aux variations des potentiels d'ionisation en couches profondes (ESCA-X) donne des résultats intéressants (12).

A ce stade nous paraît se poser la question préalable de savoir si les charges atomiques utilisées dans l'approche de Silberstein-Siegbahn et calculées selon Smith-Ree-Magee-Eyring (24, 25 ; charges SRME du Tableau I) sont les mieux appropriées: on sait en effet que les charges CNDO utilisées dans le cadre du modèle (26, 27, 28) donnent des résultats satisfaisants.

Comme il est reconnu que cette technique de calcul est d'usage limité (impossibilité de traiter des molécules contenant du brome, difficultés pour discuter les moments dipolaires (12), ...) nous avons comparé, dans le cadre du même modèle et pour les données connues de l'ESCA (12), les résultats des charges SRME à ceux des charges HE (calculées par la méthode de Hückel Étendue: prog. ICON version 8.0 option non itérative). Cette étude dont les détails sont présentés en annexe xiii et xiv a été réalisée sur 4 atomes: C (16 tétrac., 10 tric., 6 dic.), O (6 dic.), N (5 tric.) et F (14). Le Tableau I qui permet de comparer les résultats des charges HE et ceux des charges SRME montre que dans l'ensemble ce sont ces dernières qui donnent de meilleurs résultats.

Par ailleurs cette approche paraît supérieure à des modèles utilisant les charges de Pauling (6) qui ne tiennent compte que des atomes voisins, la méthode de Sanderson (29) qui ne peut pas prendre en compte l'isomérisie, les électronégativités des substituants (30, 31, 32, 33) dont existent plusieurs évaluations.

C'est donc le modèle de Silberstein-Siegbahn associé aux charges de Smith-Ree-Magee-Eyring, dont l'ensemble nous paraît le mieux adapté à la fois à ce problème particulier et à la chimie des "grosses molécules", que nous avons utilisé dans ce travail sur les potentiels d'ionisation.

Atome étudié	H.E. ←-----→				SRME ←-----→			
	k eV/ e	C _o eV	Coef. de corr.	Ecart quad. moyen	k eV/ e	C _o eV	Coef. de corr.	Ecart quad. moyen
C (tétrac.)	14,12	0,21	0,986	1,85	27,84	4,33	0,976	1,1 (12)
C (tric.)	15,09	1,17	0,985	1,65	25,05	1,82	0,935	1,1 (12)
C (dicoor.)	14,72	-0,17	0,921	1,92	7,35	0,01	0,806	0,2 (12)
N (tric.)	32,53	-10,10	0,999	0,49	23,38	-0,79	0,980	1,6 (12)
O (dicoor.)	4,99	11,21	---	2,69	21,58	0,43	0,988	0,8 (12)
F	21,53	-1,51	0,889	1,86	21,83	-0,29	0,968	0,7 (12)

TABLEAU I : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES CHARGES DE LA METHODE DE HUCKEL ETENDUE ET LA METHODE DE SMITH,REE,MAGEE,EYRING.

† très faible; sans signification quantitative.

EVALUATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES P.I. EN ESCA-UV A PARTIR DE LA REPARTITION DES CHARGES NETTES ATOMIQUES:

Ce modèle est schématisé dans une publication précédente sur l'ESCA-X (12): lorsque l'électron quitte la couche de valence supposée sphérique d'un atome, tout se passe comme si la charge de cet atome était localisée au centre de la sphère; et comme si l'électron n'était plus soumis qu'à l'interaction coulombienne de cet atome et des atomes voisins.

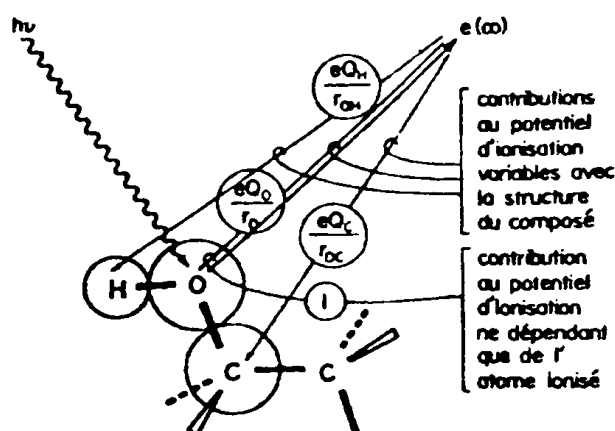


Illustration partielle du modèle Silberstein-Siegbahn dans le cas d'un alcool

Un tel modèle est mieux adapté aux calculs en ESCA-X qui, s'agissant d'électrons profonds, ne posent pas de gros problèmes pour la localisation géométrique initiale de l'électron partant.

Ici, en ESCA-UV, deux éléments contribuent à l'imprécision du modèle:

- s'agissant d'une couche de valence, donc de dimensions importantes, l'évaluation de l'influence coulombienne des atomes voisins est plus délicate;
- dans le cas où l'électron est liant, et participe donc au moins à deux couches de valence, l'incertitude précédente est aggravée; on peut cependant penser, que dans certains cas au moins, celle-ci n'a qu'une faible incidence sur le potentiel d'ionisation.

Une confirmation indirecte de cette dernière hypothèse est fournie par Hashmall, Mills, Shirley et Streitwieser (34) qui ont comparé déplacements de la couche $3d\ 5/2$ en ESCA-X et déplacements de la couche $5p\ 1/2$ en ESCA-UV pour les atomes d'iode d'une série d'iodure d'alkyle: ils trouvent une bonne corrélation linéaire en portant $\Delta[PI(ESCA-X)] = f\Delta[PI(ESCA-UV)]$, sauf pour IH , avec une pente de 1,22; ce qui suggère: i) que les mêmes facteurs structuraux régissent probablement l'un et l'autre phénomène; ii) que l'influence plus marquée (1,22) pour l'ESCA-X suggère un rôle plus important de l'atome positif voisin (C_1): s'il est clair que l'électron est dans le voisinage du centre de l'atome d'iode en ESCA-X, la corrélation précédente suggère qu'il est dans la région de la couche de valence la plus éloignée du carbone C_1 en ESCA-UV.

Malheureusement l'absence de données ESCA-X pour les molécules que nous traitons ci-après en ESCA-UV ne nous permet pas d'explorer et de préciser la généralisation de ces considérations.

De toute manière la technique de calcul utilisée (12) pour relier déplacements chimiques aux charges minimise cette incertitude sur la géométrie; la différence de potentiel coulombien ΔE_i assimilée à la différence de potentiel d'ionisation $\Delta(PI)_i$ est évaluée par la relation:

$$\Delta(PI)_i = (Q_i/r_i)e + e\sum_j(Q_j/r_{ij}) - C_0 ; \quad (1)$$

$$\text{avec: } C_0 = (Q_i/r_i)_{\text{ref}}e + e\sum_j(Q_j/r_{ij})_{\text{ref}} ;$$

et: Q_i = charge SRME sur l'atome ionisé avant ionisation,

Q_j = charge sur le j-ième atome voisin,

r_i = "rayon de la couche de valence" soumis aux incertitudes géométriques discutées ci-dessus est traité en paramètre disponible (voir relation 2).

r_{ij} = distance internucléaire entre atome ionisé i et atome voisin j.

Le choix de cette distance internucléaire qui résulte de considérations évidentes de simplicité ne peut être envisagé que comme une première approximation: il est clair que notamment l'influence de l'atome le plus voisin, directement lié, se trouve surévaluée par ce choix.

La transformation de la relation 1 qui permet de traiter r_i en paramètre disponible tout en vérifiant le caractère linéaire de la formule donne:

$$\Delta(PI)_i - e\sum_j(Q_j/r_{ij}) = kQ_i - C_0 \quad (2)$$

avec évidemment $k = e/r_i$.

Les 81 molécules pour lesquelles nous avons évalué les charges nettes atomiques et relevé les PI en ESCA-UV sont groupées dans les 12 premières pages de l'Annexe qui fournissent également les références des mesures spectroscopiques. Notre contribution à ces mesures comporte notamment celles des structures moléculaires qui mettent en évidence le plus directement le rôle de la géométrie sur les variations des PI, c'est à dire les isomères cis-trans.

Les résultats de ces calculs sont illustrés dans les graphes des pages suivantes où le membre de gauche de 2, mesurable ou calculable d'une manière élémentaire, est porté en fonction de Q_i également calculable d'une manière élémentaire: la corrélation linéaire prévue est assez bien vérifiée. Les constantes k et C_0 qui en résultent, déterminées par la méthode des moindres carrés, les coefficients de corrélation et écarts quadratiques moyens associés, les "rayons" $r_i = e/k$ sont rassemblés dans le tableau 2.

Ces résultats conduisent également pour chacune de ces 81 molécules à un "PI calculé" donné dans les 12 premières pages de l'Annexe; l'ensemble des "API calculés" est en bonne corrélation avec les "API expérimentaux": les écarts quadratiques moyens, par rapport à la bissectrice, sont respectivement 0,116 eV pour -Cl, 0,162 eV pour -Br, 0,159 eV pour -O-, 0,276 eV pour =O.

Atome étudié	Nbre de produits	k eV/e	C_0 eV	Coef. de corr.	Ecart de quadr. moyen	" r_i " (Å)	r_c (Å)	r_w (Å)
Cl-	11	11,62	-0,317	0,984	0,147	1,24	0,99	1,80
Br-	26	9,31	-0,04	0,921	0,179	1,54	1,44	1,95
-O-	28	11,47	+1,53	0,977	0,190	1,25	0,66	1,40
O=	22	21,98	-3,67	0,951	0,315	0,65	0,55	1,40

TABLEAU 2 : CONSTANTES k et C_0 , PRECISION DES CORRELATIONS ET RAYONS IMPLIQUES PAR LA RELATION 2 POUR LES ATOMES A ELECTRONS NON-LIANTS INDIQUES DANS LA PREMIERE COLONNE (r_c rayon covalent r_w rayon de van der Waals)

Les premières conclusions suggérées par ces résultats sont les suivantes:

- la contribution coulombienne simplement calculable que nous venons de dégager et de discuter comme un élément important du Potentiel d'ionisation est certainement intéressante: elle rend compte en général du sens du phénomène, de son ordre de grandeur et permet d'interpréter les variations observées; elle met en évidence que l'effet observé est le résultat d'un bilan où le rôle de l'atome ionisé est partiellement mais largement et spécifiquement compensé par les atomes voisins mais surtout par l'atome directement lié; elle fait apparaître que les interactions (électron éjecté)/(ion formé) sont à la fois déterminantes pour fixer le potentiel d'ionisation et beaucoup plus facile à calculer que la différence (énergie totale de l'ion)-(énergie totale de la molécule initiale);

- la validité de ce qui précède peut être étendue aux composés non saturés comme le montrent les premiers résultats suivants (dont certains détails montrent d'ailleurs que le problème d'électrons partiellement liants se trouve posé pour les halogènes des Hal-HC-CH₂):

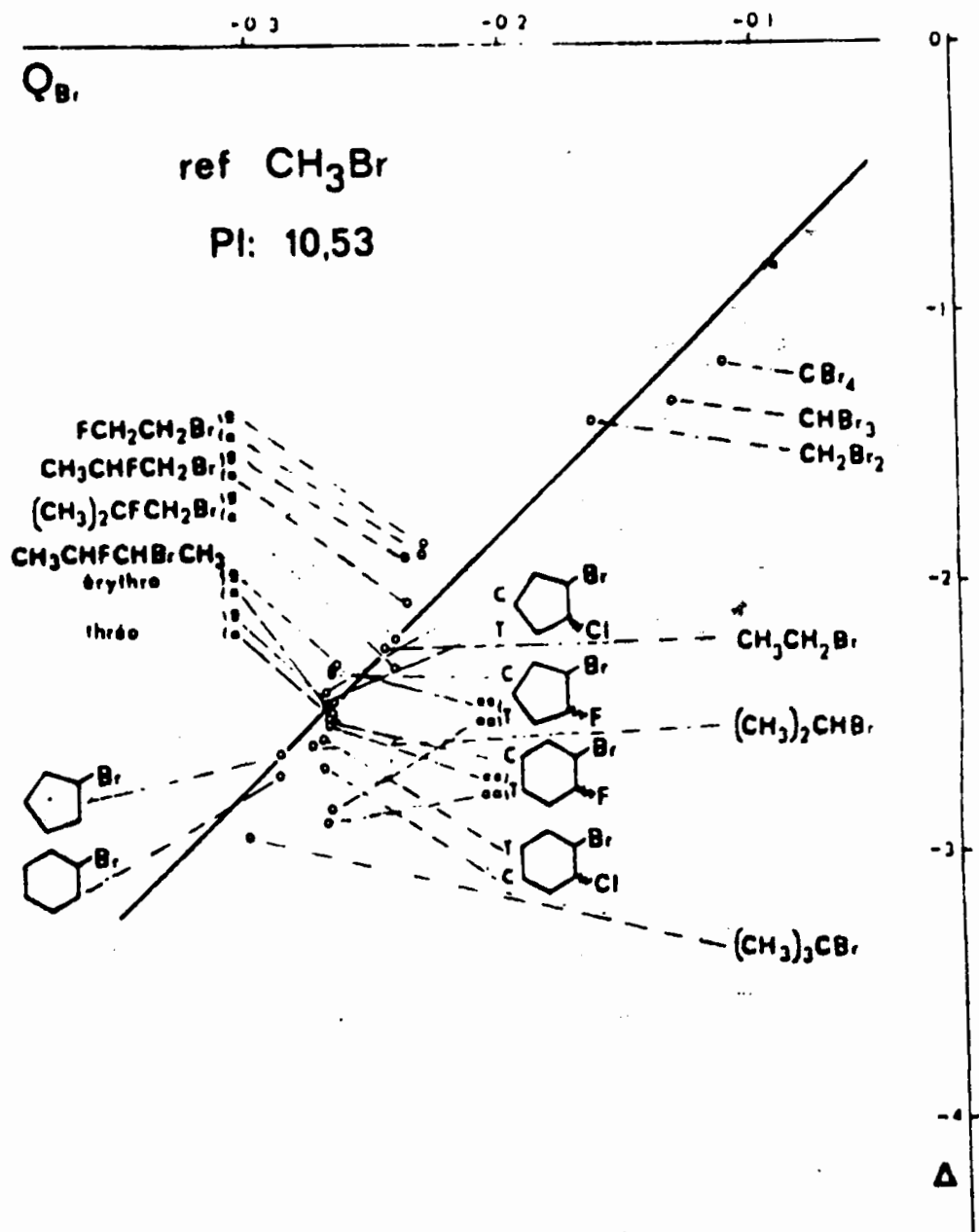
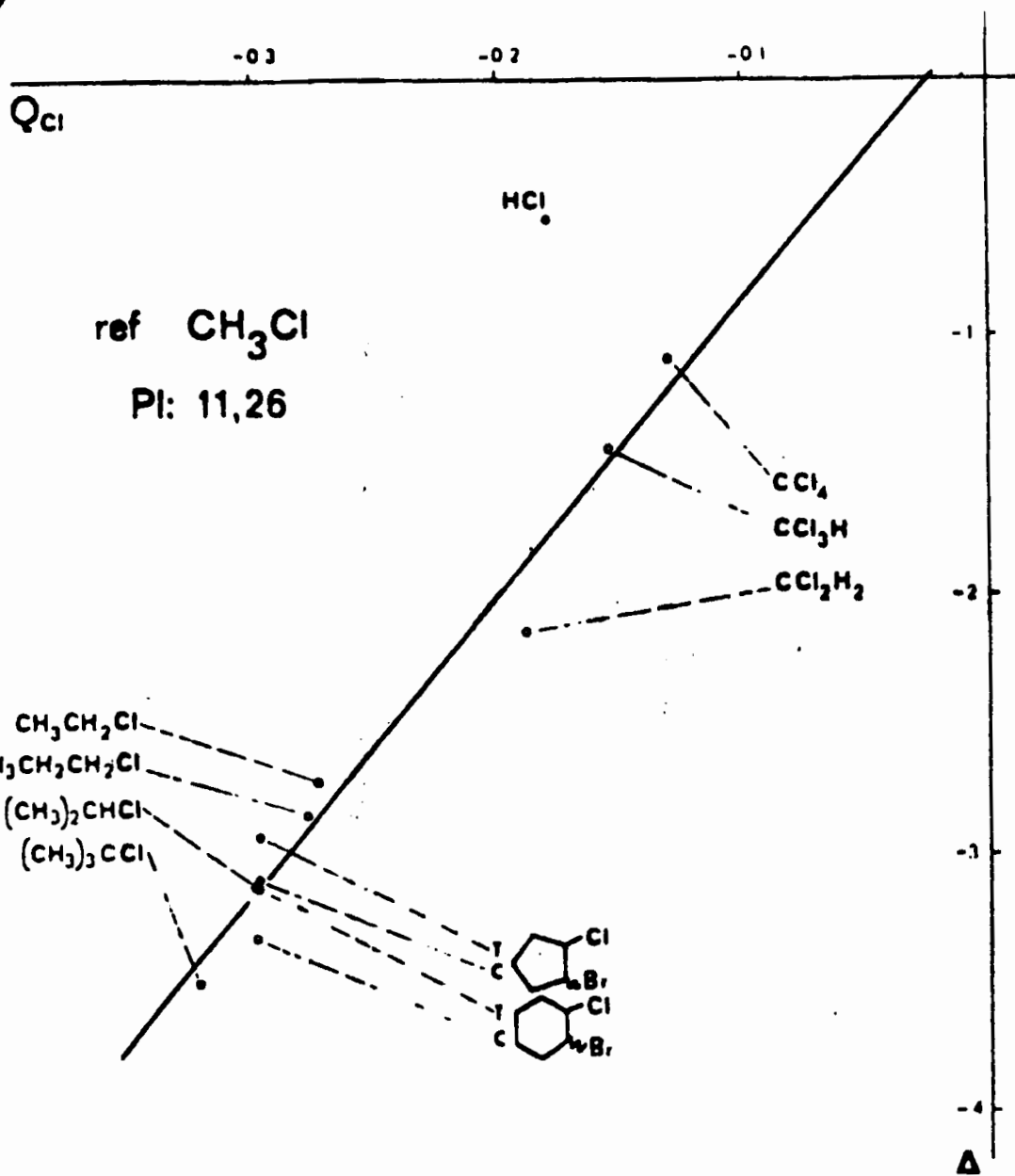


Figure 1: $\Delta = (\Delta PI_{exp.}) \rightarrow e \sum_j Q_j / r_{ij}$ (en eV) fonction des charges nettes Q_i sur l'atome ionisé (en charges élémentaires). Pour chaque série le composé (H_3CCl , H_3CBr , H_3COH , H_2CO) pris comme référence est indiqué ainsi que son PI (en eV). La pente de la droite permet d'évaluer $k = e/r_i$ (en $(eV)^{+1} (ch. \text{élem.})^{-1}$) et l'ordonnée à l'origine $|C_0|$ (voir texte).

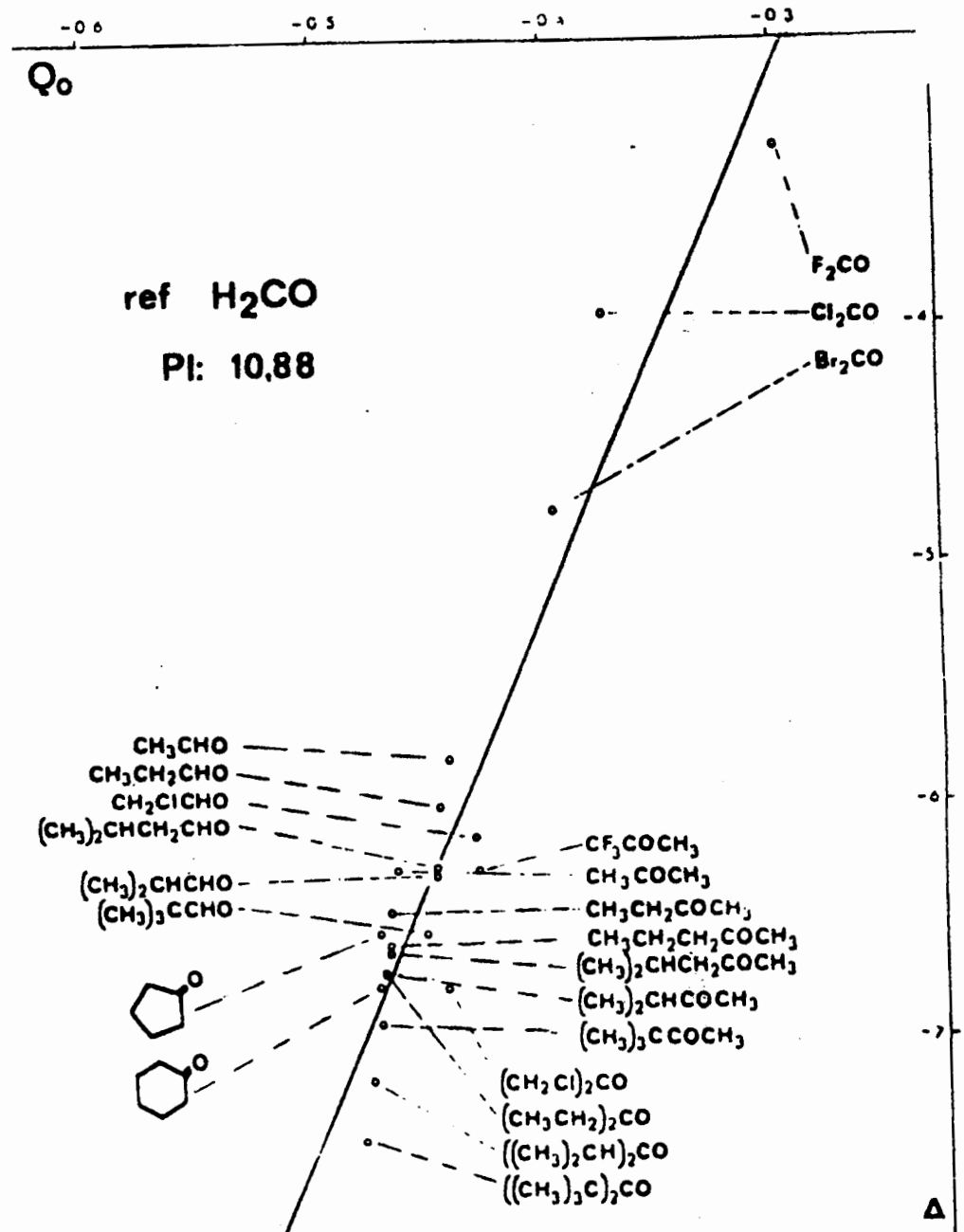
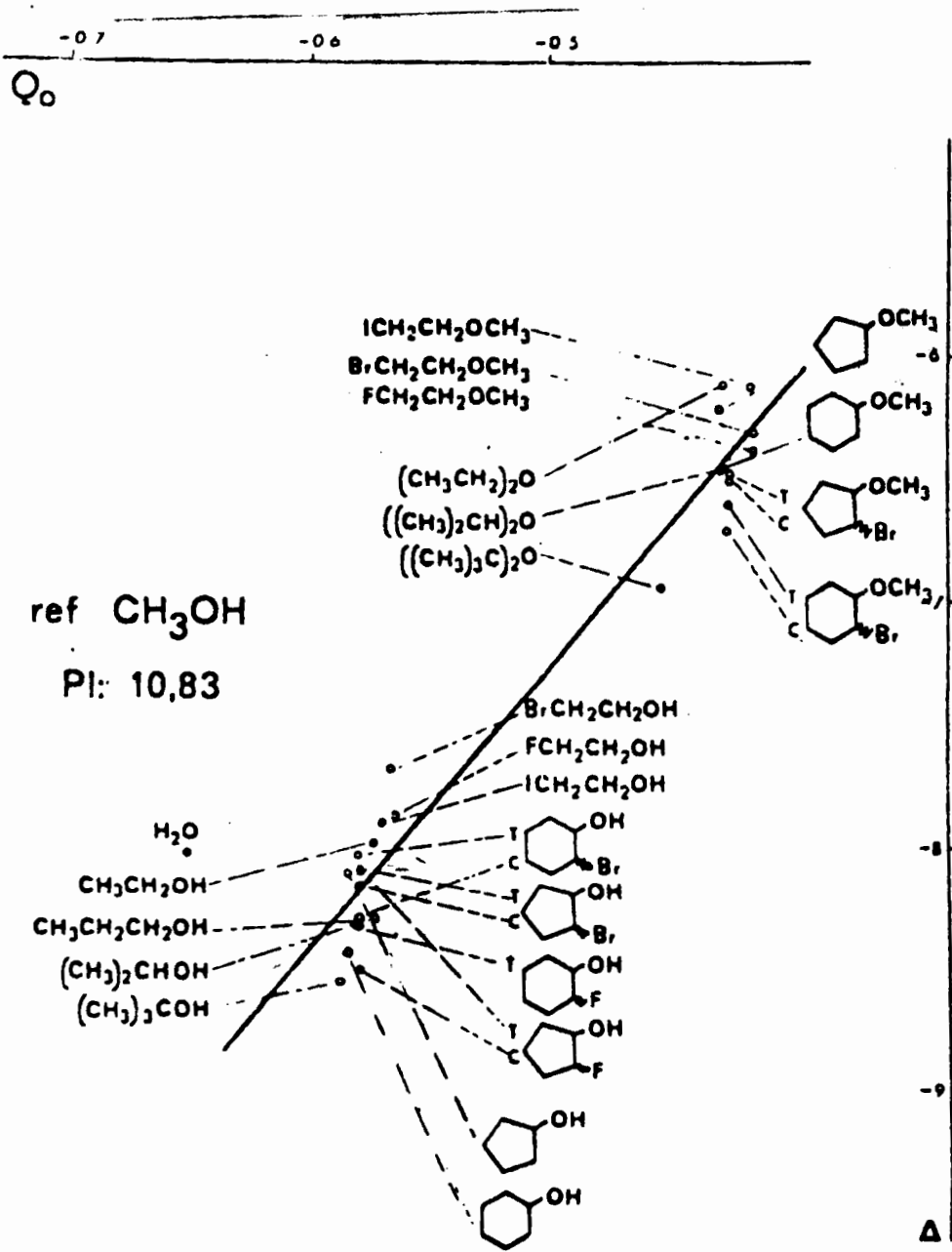


Figure 1: $\Delta = (\Delta PI_{exp.}) = e \sum_j Q_j / r_{ij}$ (en eV) fonction des charges nettes Q_i sur l'atome ionisé (en charges élémentaires). Pour chaque série le composé (H_3CCl , H_3CBr , H_3COH , H_2CO) pris comme référence est indiqué ainsi que son PI (en eV). La pente de la droite permet d'évaluer e/r_1 (en $(eV)^{-1}$ en. élém.)⁻¹ et l'ordonnée à l'origine μ_1 (en eV).

Atome étudié	Charge SRME (ch. élément.)	$e\sum Q_j/r_{ij}$ eV	PI _{calc.} eV	PI _{exp.} eV
<u>Cl</u> -CH ₂ -C≡C-H	-0,190	1,90	11,27	11,67 (16)
<u>Cl</u> -HC=CH ₂	-0,181	1,56	11,03	11,90 (35, 36, 1)
<u>Br</u> -CH ₂ -C≡C-H	-0,150	1,42	10,59	11,15 (16)
<u>Br</u> -HC=CH ₂	-0,198	1,44	10,17	10,90 (36)

TABLEAU 3 : CHARGES, POTENTIELS D'IONISATION CALCULES ET EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES MOLECULES DESATUREES INDIQUEES

- les écarts résiduels par rapport à la linéarité attendue et les réserves faites nécessitent une étude critique .

CRITIQUE DES EVALUATIONS PRECEDENTES:

On constate que le " r_i " trouvé est raisonnable, en ce sens qu'il est voisin des rayons covalents r_i^c et de van der Waals r_i^w dont la demi-somme est probablement une bonne estimation du "rayon" de la ceinture de valence; sans pour cela qu'il puisse constituer une description précise et complète de cette couche de valence. On constate également que les coefficients de corrélation (minimum 0,921 pour Br-) peuvent être qualifiés de bons (même si les variations des écarts quadratiques moyens, en raison des extensions variables des domaines expérimentaux, ne correspondent pas à celles des coefficients de corrélation).

L'écart quadratique moyen associé à =CO, relativement fort, semble la conséquence de cas où la géométrie est particulièrement difficile à contrôler (comme ClCH₂COCH₂Cl), ou dont la structure électrique est probablement mal rendue par les charges SRME (dans Hal-CO-Hal le "déplacement inductif attracteur" des halogènes entraîne celui des électrons dits "non-liés" de l'oxygène et accentue probablement leur caractère liant comme le suggère d'ailleurs la structure fine de la bande d'ionisation; ref. 37). Cette dernière difficulté, c'est à dire le traitement d'un électron qui n'est pas purement non-liant, ne semble pas pouvoir être surmontée dans le cadre de notre présentation simplifiée.

L'imprécision relative à la localisation de l'électron éjecté est vraisemblablement responsable des écarts relevés pour les alcools et aussi pour H₂O, HCl, HBr, HI; elle est susceptible de plus de commentaires.

L'une des approximations les plus lourdes de conséquences de ce modèle de Silberstein-Siegbahn est l'utilisation, techniquement simple, des distances internucléaires r_{ij} pour évaluer le rôle des atomes voisins: ce choix entraîne probablement une surévaluation importante de la contribution de l'atome directement lié à l'atome ionisé. Car s'il est clair que cet atome directement lié influence l'électron éjecté, la mesure dans laquelle il l'influence dépend de la région d'éjection que nous ne sommes pas en mesure de préciser. Cette difficulté est particulièrement aiguë pour les -H "petits" ($r = 0,3 \text{ \AA}$) devant les carbones "gros" ($r = 0,77 \text{ \AA}$). Un compromis entre l'impraticable traitement géométrique complet et la très simple approximation précédente est possible; il consiste à tenir compte du rôle de l'atome le plus voisin en augmentant la distance internucléaire correspondante r_{ij} du rayon r_i de l'atome ionisé:

$$\Delta(PI) = e \cdot q_{\text{voisin}}^{\text{atome}} / (r_{ij} + r_i) - e \sum q_i / r_{ij} = kQ_i - C_0 \quad (2')$$

Nous avons utilisé cette deuxième approximation pour discuter une série de bromures caractéristiques (CBr , CBr_3H , CBr_2H_2 , MeBr , EtBr , iPrBr , $\text{cycloC}_5\text{H}_9\text{Br}$, tButBr , BrH). Il en résulte que:

- l'ensemble des résultats s'ordonne sur une nouvelle droite dont le coefficient de corrélation (0,955) est aussi satisfaisant que celui de la première approximation;
- le "rayon" calculé (1,15 Å) à partir de la nouvelle pente k_0 est diminué par rapport à celui que fournissait le calcul précédent (1,54 Å);
- l'écart du "point HBr " par rapport à la meilleure droite est beaucoup plus satisfaisant (0,4 eV) dans cette nouvelle approche que dans la précédente (1,1 eV).

Cette amélioration suggère qu'effectivement un modèle plus perfectionné, généralisant le perfectionnement que fait intervenir la formule 2' par rapport à la formule 2, devrait diminuer les écarts les plus évidents présentés ici (notamment pour les structures HOH , HOR , HHal qui font intervenir un H petit et chargé voisin de l'atome ionisé). Mais en même temps ce perfectionnement ferait perdre la simplicité relative de la première approche tout en obligeant à des hypothèses sur la localisation de l'électron éjecté que l'état actuel de la question ne permet pas d'avancer solidement. Il nous semble que le traitement simple initialement proposé est le meilleur compromis actuel pour les électrons non-liants: tout en associant un sens physique simple au phénomène il rend compte semi-quantitativement (atome voisin C) ou qualitativement (atome voisin H) du déplacement chimique du potentiel d'ionisation.

Nous retrouvons des difficultés liées à la localisation de l'électron éjecté en essayant de préciser les cas des fluoro-2 et chloro-2 bromocyclopentanes et -hexanes cis et trans que nous avons donnés dans une deuxième indication ci-dessus (p.2). Les $(\text{PI}_{\text{trans}} - \text{PI}_{\text{cis}})_{\text{calc}}$ (de 0,18 eV pour XXXVI/XXXVII à 0,47 eV pour XXXIII/XXXV) sont supérieurs aux $(\text{PI}_{\text{trans}} - \text{PI}_{\text{cis}})_{\text{exp}}$ (respectivement de 0,10 à 0,12 eV). Les calculs antérieurs (0,10 eV à 0,15 eV) de l'indication de la p.2 ont utilisé les distances "maximales" (et d'ailleurs raisonnables discutées dans la section précédente) pour évaluer le rôle de l'halogène influençant sur l'électron éjecté; alors que les calculs tabulés dans les pp.iv,v de l'annexe ont, pour des raisons de simplicité, utilisé des distances internucléaires. Les conséquences de ce choix sont importantes: par exemple pour -F et -Br en vis-à-vis, avec un angle de Newman de 0° , r_{ij} "internucléaire" = 2,68 Å , alors que r_{ij} "max" = 4,70 Å ; pour -F et -Br décalés de 120° les chiffres homologues sont respectivement 3,77 et 5,75 Å ; selon que l'on prend les premières ou les dernières distances le calcul donne pour $(\text{PI}_{120^\circ} - \text{PI}_{0^\circ})$ 0,51 ou 0,18 eV. C'est évidemment la dernière estimation, la plus raisonnable, qui rend compte pour le mieux des résultats expérimentaux.

Les difficultés mal résolues de localisation de l'électron éjecté ne rendent pas raisonnable la discussion d'un autre problème conformationnel: la chaise rigide "non aplatie" que nous avons utilisée pour les dérivés cyclohexaniques, donne aux hydrogènes axiaux, séparés de l'halogène par 5 liaisons mais très voisins du brome ou du chlore axial, un rôle (abaissant le PI) manifestement trop important; la prise en considération de l'aplatissement - reconnu (38) - de la chaise introduirait ici un raffinement utile mais non homogène avec les autres inévitables approximations.

Ces remarques valent pour l'importance excessive donnée à certains -H par le choix arbitraire des conformations adoptées dans l'Annexe; notamment pour l'influence comparée de -Et et -Pr dans les séries tabulées.

Il reste que cette discussion met en évidence le rôle considérable sur les PI (plusieurs dixièmes d'eV) de la position d'atomes séparés par trois ou quatre liaisons; et par conséquent le rôle considérable des données de géométrie et de mécanique moléculaire associées à ces atomes.

CONCLUSIONS

- Si la structure fine des spectres des PE (ESCA-UV) due à l'excitation UV peut être traitée de façon satisfaisante par un calcul des facteurs de Franck-Condon, il en va différemment pour le potentiel d'ionisation, et surtout pour les variations de celui-ci avec la structure (déplacement chimique), par un calcul OM.

- Les corrélations (structure)/(déplacement chimique) dégagées ici pour 89 structures correspondant à 81 molécules différentes contenant des atomes de brome, de chlore et/ou d'oxygène suggèrent fortement une influence décisive des charges partielles portées par les atomes et des distances de ces charges à l'atome ionisé: cette influence est particulièrement nette, évaluation quantitative comprise, pour les 10 isomères cis/trans halogénobromés cyclopentaniques et cyclohexaniques que nous avons, entr'autres, traités ici.

- Cette influence conduit à simplifier le traitement habituel en déterminant indirectement toutes les interactions entre les particules concernées par la seule prise en considération de la charge de l'électron, des charges partielles atomiques et de la géométrie de la molécule.

- Cette simplification conduit finalement à appliquer au traitement de ceux des électrons qui sont non-liants le modèle de Silberstein-Siegbahn; et à utiliser les charges nettes atomiques de Smith-Ree-Magee-Eyring. La composante coulombienne ainsi facilement calculable du potentiel d'ionisation qui en résulte apparaît comme une fraction prépondérante de ce potentiel; et ses variations fournissent une explication la plus souvent quantitative des déplacements chimiques observés. Autrement dit notre évaluation de l'énergie coulombienne mise en oeuvre hors de la structure moléculaire lors de l'arrachement de l'unique électron éjecté apparaît comme une partie très importante du processus global.



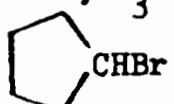
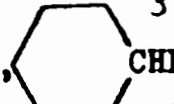



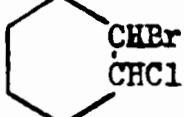
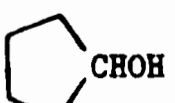
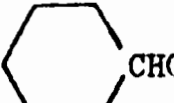

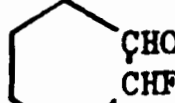

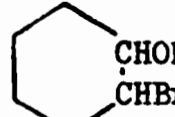
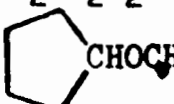
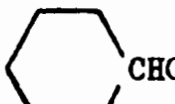

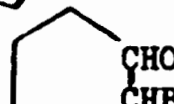
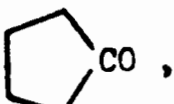
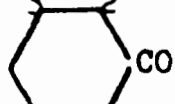
- Les limites principales de ce traitement sont celles de nos connaissances sur la localisation de l'électron éjecté, particulièrement dans le cas d'électrons liants: le modèle développé ci-dessus devient alors difficilement applicable.

1. D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Interscience. London, New-York, Sydney, Toronto, 1970.
2. S.D. WORLEY, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 295.
3. C.R. BRUNDLE, M.B. ROBIN, *Det. Org. Struct. Phys. Meth.*, Ed. par F.C. NACHODER, J.J. ZUCKERMAN, Vol. 3, p. 1, Academic Press, 1971.
4. H. BOCK, D.G. RAMSEY, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 734.
5. H. BOCK, P.D. MOLLERE, *J. Chem. Ed.*, 51 (1974) 506.
6. a) D. BETTERIDGE, M. THOMPSON, *J. Mol. Struct.* 21 (1974) 341.
b) J.H.D. ELAND, *Photoelectron spectroscopy*, Butterworths, London (1974) 104.
7. T.A. CARLSON, *Annual Rev. Phys Chem.*, 26 (1975) 211.
8. D.W. DAVIES, *Chem. Phys Lett.*, 28 (1974) 520.
9. M.H. PALMER, A.J. GASKELL et R.H. FINDLAY, *Tetr. Lett.*, 47 (1973) 4659.
10. P. BRUCKMANN et M. KLESSINGER, *J. Elec. Spect. and Rel. Phen.*, 2 (1973) 341.
11. W. Von NIESSEN, W.P. KRAEMER et L.S. CEDERBAUM, *J. Elec. Spect. and Rel. Phen.*, 8 (1976) 179.
12. J. JULLIEN, A.L. MARTIN-CHRISTOL, H. STAHL-LARIVIERE, *Tetr.*, 32 (1976) 1117.
13. F. BROGLI, E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1423.
14. Y. GOUNELLE, C. MENARD, J.M. PECHINE, D. SOLGADI, R. BOTTER, et F. MENES, *J. Elect. Spectr. and Relat. Phen.*, 7 (1975) 247.
15. C.R. BRUNDLE, M.B. ROBIN, H. BASCH, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2196.
16. R. BOTTER, Y. GOUNELLE, Y. HENRY, J. JULLIEN, F. MENES et D. SOLGADI, *J. Elect. Spect. and Relat. Phen.*, à paraître.
17. a) T.E. SHARP, H.M. ROSENSTOCK, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3453.
b) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic Molecules*, D. Van NOSTRAND éd., (1963) 387
18. B. NARAYAN, J.N. MURRELL, *Mol. Phys.*, 19 (1970) 169.
19. D.G. STREETS, T.A. WILLIAMS, *J. Elect. Spect. and Rel. Phen.*, 3 (1974) 71.
20. D.G. STREETS, G.P. CEASAR, *Mol. Phys.*, 26 (1973) 1037.
21. D.G. STREETS, *Chem. Phys. Lett.*, 28 (1974) 555.

22. A.D. BAKER, D.P. MAY et D.W. TURNER, J. Chem. Soc., B (1968) 22.
23. P. MASCLLET, D. GROSJEAN, G. MOUVIER, J. DUBOIS, J. Elect. Spect. 2 (1973) 225.
24. R.P. SMITH, T.K. REE, J.L. MAGEE, H. EYRING, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 2263.
25. R.P. SMITH, E.M. MORTENSON, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 3932.
26. D.W. DAVIS et D.A. SHIRLEY, J. Elect. Spect. and Rel. Phen., 3 (1974) 137.
27. D.W. DAVIS, M.S. BANNA et D.A. SHIRLEY, J. Chem. Phys., 60 (1974) 237.
28. R.C. GRAY, J.C. CARVER et D.M. HERCULES, J. Elec. Spect. and Rel. Phen., 8 (1976) 343.
29. R.T. SANDERSON, Chemical Periodicity, Reinhold, New York, (1960) 2.
30. A.D. BAKER, D. BETTERIDGE, N.R. KEMP et R.E. KIRBY, Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 4 (1970) 90.
31. T.P. DEBIES, J.W. RABALAIS, J. Elect. Spect. and Rel. Phen., 1 (1972/73) 355.
32. J.W. RABALAIS, R.J. COTTON, J. Elect. Spect. and Rel. Phen., 1 (1972/73) 83.
33. D. CHADWICK, A. KATRIB, J. Elect. Spect. and Rel. Phen., 3 (1974) 39.
34. J.A. HASHMALL, B.E. MILLS, D.A. SHIRLEY, A. STREITWIESER, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 4445.
35. R.F. LAKE et H. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. A 315 (1970) 323.
36. D. CHADWICK, D.C. FROST, A. KATRIB, C.A. Mc DOWELL et R.A.N. Mc LEAN, Can. J. Chem., 50 (1972) 2642.
37. R.K. THOMAS, H. THOMPSON, Proc. R. Soc. Lond. A 327 (1972) 13.
38. a) R.A. WOHL, Chimia, 18 (1964) 219.
b) M. DAVIS, O. HASSEL, Acta Chim. Scand., 18 (1964) 813.
39. K. KIMURA, S. KATSUMATA, Y. ACHIBA, H. MATSUMOTO, S. NAGAKURA, Bull. Soc. Chem. Jap., 46 (1973) 373.
40. R. BOTTER, F. MENES, Y. GOUNELLE, J.M. PECHINE, D. SOLGADI, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12 (1973) 188.
41. J.A. HASHMALL, E. HEILBRONNER, Ang. Chem. Int. Ed., 9 (1970) 305.
42. B.J. COCKSEY, J.H.D. ELAND, C.J. DANBY, J. Chem. Soc., B (1971) 790.

43. D. SOLGADI, travaux à publier.
44. A.D. BAKER, D. BETTERIDGE, N.R. KEMP, R.E. KIRBY, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 375.
45. C. ALTONA, H.R. BUYS, H.J. HAGEMAN, E. HAVINGA, *Tetr.*, 23 (1967) 2265.
46. R.G. CAVELL, *J. Elect. Spect. and Rel. Phen.*, 6 (1975) 281.
47. C. CLEMENT et R. SEURIN, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 22.
48. E. HIROTA et Y. MORINO, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 34, (1961) 341.
49. T.D. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4184.
50. D.W. DAVIS, D.A. SHIRLEY, T.D. THOMAS, *Elect. Spectroscopy* D.A. SHIRLEY Ed. North, Holland, Amsterdam, (1972) 707.
51. D.W. DAVIS, J.M. HOLLANDER, D.A. SHIRLEY and T.D. THOMAS, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 3295.
52. W.L. JOLLY et W.B. PERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5442.
53. T.D. THOMAS, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1373.
54. K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE et Y. BAER, *E.S.C.A. Applied to Free Molecules*, North Holland, Amsterdam, (1968), a : p. 119 ; b : p. 108 ; c : p. 126.
55. J.S. JEN et T.D. THOMAS, *J. Elect. Spect. and Rel. Phen.*, 4 (1974) 43.
56. U. GELIUS, C.J. ALLAN, G. JOHANSSON, H. SIEGBAHN, D.A. ALLISON et K. SIEGBAHN, *Physica Scripta*, 3 (1971) 237.
57. P. FINN, R.K. PEARSON, J.M. HOLLANDER et W.L. JOLLY, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 378.

POTENTIELS D'IONISATION EXPERIMENTAUX (référenciés) ET CALCULES;
 CHARGES, DISTANCES, $\Delta(\text{PI}_{\text{exp}}) - e \sum Q_j / r_{ij}$ EVALUES DANS CE TRAVAIL
 POUR LES MOLECULES CI-DESSOUS.

- p. i : $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCl}$, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}$, CCl_4 , CHCl_3
 CH_2Cl_2 ,  trans et cis
- p. ii :  trans et cis , $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{Br}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHBr}$, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr}$,
 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$ anti et gauche , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CFCH}_2\text{Br}$ anti et gauche
- p. iii : $\text{H}_3\text{CCHFCHBrCH}_3$ érythro anti et gauche , $\text{H}_3\text{CCHFCHBrCH}_3$ thréo anti et
 gauche , CBr_4 , CHBr_3 , CH_2Br_2 ,  , 
- p. iv :  trans (diaxial et diéquatorial) et cis ,  trans
 (diaxial et diéquatorial) et cis ,  trans et cis
- p. v :  trans et cis , $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHOH}$,
 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}$, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{OH}$
- p. vi :  ,  ,  trans et cis ,  trans
 trans et cis
- p. vii :  trans et cis , $(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $((\text{H}_3\text{C})_3\text{C})_2\text{O}$
 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{OCH}_3$, 
- p. viii :  ,  trans et cis ,  trans et cis
 H_3CCHO , $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHO}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCHO}$
- p. ix : $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCHO}$, CH_2ClCHO , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_3$,
 $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCOCH}_3$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCOCH}_3$,
 F_3CCOCH_3
- p. x : $(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{CO}$, $((\text{H}_3\text{C})_2\text{CH})_2\text{CO}$, $((\text{H}_3\text{C})_3\text{C})_2\text{CO}$, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CO}$,  ,
 , F_2CO , Cl_2CO , Br_2CO

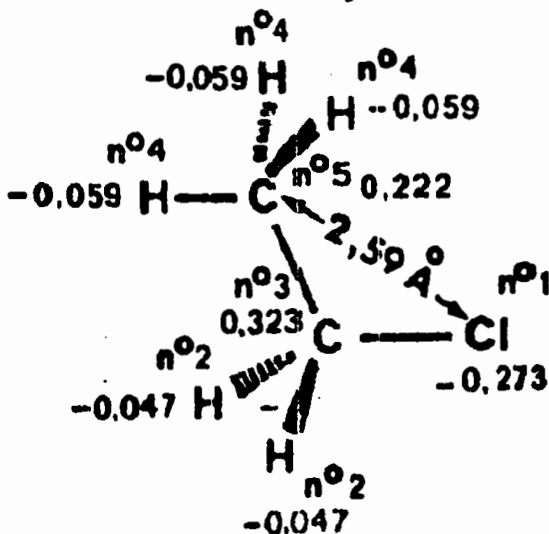
Dans les pp. i à x qui suivent la présentation nécessaire pour l'exposé des données et de nos résultats est adaptée au traitement par ordinateur. Cette présentation déforme considérablement les formules habituelles et s'écarte parfois de la numérotation d'usage. Nous donnons ci-après, sur un exemple, les explications nécessaires à l'utilisation de cette présentation (ATTENTION: Q_i , Q_j et r_{ij} se lisent de gauche à droite, alors que les atomes sont numérotés de droite à gauche):

		numérotation ordinateur				
i et/ou j	5	4	3	2	1	
I	C	H ₃	C	H ₂	Cl	
Q_i et Q_j	-0,273	-0,047	0,323	-0,059	0,222	← références
r_{ij}	0	2,34	1,76	2,98	2,59	← distances internucléaires (Å)

$$\Delta: -2,724 \leftarrow \Delta(\text{PI}_{\text{exp}}) - e \sum Q_j / r_{ij} \text{ (eV)}$$

$$\text{PI: exp. } 10,97 \text{ a calc. } 10,84 \text{ (eV)}$$

Représentation habituelle:



Molécules de référence pour l'évaluation de $\Delta(\text{PI}_{\text{exp}})$:

chlorures, H_3CCl 11,26 eV; bromures, H_3CBr 10,53 eV; alcools et éthers, H_3COH 10,83 eV; carbonyles, H_2CO 10,88 eV; (C_0 , cf. tableau 2).

Références: a: 39, b: 40, c: 1, d: 41, e: 14, f: 42, g: 43, h: 44, i: 37

Sur certaines approximations simplificatrices:

lorsque plusieurs atomes sont pareillement numérotés (les deux H n°2 et les deux H n°4 ici) les distances r_{ij} retenues sont soit la distance commune (2,34 Å pour les H n°2) soit la distance de leur centre de gravité (2,98 Å pour les H n°4).

Sur l'arbitraire du choix conformationnel:

sauf indications contraires, la conformation adoptée est celle qui est généralement reconnue comme la plus stable.

Annexe

i et/ou j	5 4 3 2 1	$\Delta: -2,724$
I	C H ₃ C H ₂ Cl	PI: exp. 10,97 a calc. 10,84
Q _i et Q _j	-0,273 -0,047 0,323 -0,059 0,222	
r _{ij}	0 2,34 1,76 2,98 2,59	
i et/ou j	7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -2,844$
II	C H ₃ C H ₂ C H ₂ Cl	PI: exp. 10,82 a calc. 10,76
Q _i et Q _j	-0,277 -0,048 0,316 -0,064 0,187 -0,064 0,189	
r _{ij}	0 2,34 1,76 2,89 2,59 4,40 4,10	
i et/ou j	5 4 3 2 1	$\Delta: -2,638$
III	(C H ₃) ₂ C H Cl	PI: exp. 10,78 a calc. 10,75.
Q _i et Q _j	-0,298 -0,051 0,286 -0,060 0,213	
r _{ij}	0 2,34 1,76 2,98 2,59	
i et/ou j	4 3 2 1	$\Delta: -3,490$
IV	(C H ₃) ₃ C Cl	PI: exp. 10,61 a calc. 10,70
Q _i et Q _j	-0,320 0,255 -0,061 0,206	
r _{ij}	0 1,76 2,98 2,59	
i et/ou j	3 2 1	$\Delta: -1,087$
V	Cl ₃ C Cl	PI: exp. 12,53 c calc. 12,42
Q _i et Q _j	-0,130 0,521 -0,130	
r _{ij}	0 1,76 2,96	
i et/ou j	4 3 2 1	$\Delta: -1,433$
VI	Cl ₂ H C Cl	PI: exp. 12,17 c calc. 12,13
Q _i et Q _j	-0,154 0,488 -0,023 -0,154	
r _{ij}	0 1,76 2,34 2,96	
i et/ou j	4 3 2 1	$\Delta: -2,139$
VII	Cl H ₂ C Cl	PI: exp. 11,81 c calc. 12,07
Q _i et Q _j	-0,189 0,441 -0,032 -0,189	
r _{ij}	0 1,76 2,34 2,96	
i et/ou j	15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -2,921$
VIII	C H Br C H H C H H C H H C H Cl trans "diéq." ⁸	PI: exp. 11,09 b calc. 10,88
Q _i et Q _j	-0,297 -0,049 0,280 -0,065 -0,065 0,172 -0,068 -0,068 0,151 -0,065 -0,065 0,170	
	-0,272 -0,051 0,290	
r _{ij}	0 2,37 1,77 3,19 2,80 2,77 4,72 4,66 4,03 4,44 4,78 3,98	
	3,46 2,79 2,71	
IX		$\Delta: -3,091$
		cis Br "éq." Cl "ax." ⁸ PI: exp. 10,96 b calc. 10,92
r _{ij}	0 2,37 1,77 2,84 3,70 2,77 3,37 4,35 3,29 2,78 4,11 3,06	
	3,13 3,66 2,71	

⁸ en étendant à la série cyclo-C₅, par exemple selon la ref. 45, des termes plus courants en série cyclo-C₆.

Annexe

ii

i et/ou j	18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1		$\Delta: -3,121$
X	C H Br C H H C H H C H H C H H C H H C H Cl tr.	PI: exp. 10,85 b	
		diéq. calc. 10,84	
Q_i et Q_j	-0,297 -0,049 0,280 -0,065 -0,065 0,171 -0,068 -0,068 0,146 -0,068 -0,068 0,146		
	-0,065 -0,065 0,168 -0,273 -0,051 0,290		
r_{ij}	0 2,37 1,77 2,89 2,89 2,71 4,38 4,87 4,09 4,68 5,62 4,57		
	4,38 4,87 4,09 3,28 2,89 2,71		
XI		cis Br éq. Cl ax. PI: exp. 10,80 b calc. 11,00	$\Delta: -3,331$
r_{ij}	0 2,37 1,77 2,89 3,67 2,71 2,61 4,05 3,08 4,38 4,45 3,69		
	2,61 4,05 3,08 3,28 3,67 2,71		
i et/ou j	5 4 3 2 1	$\Delta: -2,256$	
XII	C H ₃ C H ₂ Br	PI: exp. 10,30 d calc. 10,28	
Q_i et Q_j	-0,249 -0,049 0,308 -0,060 0,218		
r_{ij}	0 2,52 1,91 3,10 2,85		
i et/ou j	5 4 3 2 1	$\Delta: -2,607$	
XIII	(C H ₃) ₂ C H Br	PI: exp. 10,12 d calc. 10,18	
Q_i et Q_j	-0,278 -0,053 0,275 -0,061 0,210		
r_{ij}	0 2,52 1,91 3,10 2,85		
i et/ou j	4 3 2 1	$\Delta: -2,945$	
XIV	(C H ₃) ₃ C Br	PI: exp. 9,95 d calc. 10,11	
Q_i et Q_j	-0,301 0,247 -0,062 0,204		
r_{ij}	0 1,91 3,10 2,85		
i et/ou j	8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -1,875$	
XV	C H H F C H H Br	anti PI: exp. 10,92 e calc. 10,67	
Q_i et Q_j	-0,233 -0,045 -0,045 0,323 -0,234 -0,045 -0,045 0,324		
r_{ij}	0 2,52 2,52 1,94 4,10 3,00 3,00 2,85		
XVI		gauche $\Delta: -1,860$	
r_{ij}	0 2,52 2,52 1,94 3,11 3,00 3,83 2,85	PI: exp. 10,72 e calc. 10,45	
i et/ou j	8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -2,080$	
XVII	C H ₃ C H F C H ₂ Br	anti PI: exp. 10,76 e calc. 10,65	
Q_i et Q_j	-0,239 -0,046 0,316 -0,245 -0,051 0,281 -0,060 0,210		
r_{ij}	0 2,52 1,94 4,10 3,00 2,85 3,35 3,18		
XVIII		gauche $\Delta: -1,899$	
r_{ij}	0 2,52 1,94 3,11 3,00 2,85 4,30 4,25	PI: exp. 10,59 e calc. 10,30	
i et/ou j	9 8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -2,838$	
XIX	C H ₂ C F C H ₂ Br	anti PI: exp. 10,57 e calc. 10,66	
Q_i et Q_j	-0,245 -0,047 0,310 -0,254 0,245 -0,061 0,201 -0,061 0,201		
r_{ij}	0 2,52 1,94 4,10 2,85 3,35 3,18 3,35 3,18		
XX		gauche $\Delta: -2,120$	
r_{ij}	0 2,52 1,94 3,11 2,85 3,35 3,18 4,30 4,25	PI: exp. 10,43 e calc. 10,31	

		Annexe										iii	
i et/ou j	10 9 8 7 6 5 4 3 2 1											$\Delta: -2,526$	
XXI	C H ₃ C H F C H (C H ₃) Br	érythro anti										PI: exp. 10,49 e calc. 10,55	
Q _i et Q _j		-0,269	-0,060	0,211	-0,050	0,283	-0,247	-0,051	0,274	-0,060	0,208		
r _{ij}		0	3,10	2,85	2,52	1,94	4,10	3,00	2,85	3,35	3,18		
XXII												$\Delta: -2,333$	
		érythro gauche										PI: exp. 10,34 e calc. 10,21	
r _{ij}		0	3,10	2,85	2,52	1,94	3,11	3,00	2,85	4,30	4,25		
XXIII												$\Delta: -2,496$	
		thréo anti										PI: exp. 10,52 e calc. 10,55	
r _{ij}		0	3,10	2,85	2,52	1,9	4,10	3,00	2,85	3,35	3,18		
XXIV												$\Delta: -2,453$	
		thréo gauche										PI: exp. 10,34 e calc. 10,33	
r _{ij}		0	3,10	2,85	2,52	1,94	3,11	3,83	2,85	3,35	3,18		
i et/ou j	3 2 1											$\Delta: -1,196$	
XXV	Br ₃ C Br	PI: exp. 11,25 c calc. 11,43											
Q _i et Q _j		-0,113	0,454	-0,113									
r _{ij}		0	1,91	3,23									
i et/ou j	4 3 2 1											$\Delta: -1,331$	
XXVI	Br ₂ H C Br	PI: exp. 11,08 c calc. 11,21											
Q _i et Q _j		-0,133	0,431	-0,031	-0,133								
r _{ij}		C	1,91	2,52	3,23								
i et/ou j	4 3 2 1											$\Delta: -1,409$	
XXVII	Br H ₂ C Br	PI: exp. 10,98 c calc. 10,89											
Q _i et Q _j		-0,165	0,398	-0,035	-0,165								
r _{ij}		0	1,91	2,52	3,23								
i et/ou j	15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1											$\Delta: -2,641$	
XXVIII	C H H C H H C H H C H H C H Br	PI: exp. 10,05 b calc. 10,03											
Q _i et Q _j		-0,290	-0,053	0,261	-0,066	-0,066	0,164	-0,068	-0,068	0,145	-0,068	-0,068	0,145
		-0,066	-0,066	0,164									
r _{ij}		0	2,52	1,94	2,90	3,12	2,85	4,93	4,60	4,19	4,83	4,90	4,60
		2,91	3,32	2,92									
i et/ou j	18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1											$\Delta: -2,724$	
XXIX	C H H C H H C H H C H H C H H Br	PI: exp. 10,03 b calc. 10,07											
Q _i et Q _j		-0,290	-0,053	0,261	-0,066	-0,066	0,164	-0,068	-0,068	0,144	-0,069	-0,069	0,141
		-0,068	-0,068	0,144	-0,066	-0,066	0,164						
r _{ij}		0	2,52	1,94	3,00	3,00	2,85	4,55	5,01	4,25	4,83	5,78	4,73
		4,55	5,01	4,25	3,00	3,00	2,85						

		Annexe																
		15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
i et/ou j	XXX	C	H	F	C	H	H	C	H	H	C	H	H	C	H	Br	trans	PI: exp. 10,33 b,e calc. 10,33
		"diac."																
Q _i et Q _j		-0,270	-0,050	0,283	-0,065	-0,065	0,170	-0,067	-0,067	0,152	-0,064	-0,064	0,152	-0,064	-0,064	0,152		Δ: -2,84
r _{ij}		0	2,52	1,94	3,86	2,95	2,92	4,48	3,45	3,41	2,82	4,22	3,17	4,09	2,90	2,85		
	XXXI														trans "diéq."	PI: exp. 10,25 b,e calc. 10,25	Δ: -2,324	
r _{ij}		0	2,52	1,94	2,91	3,32	2,92	4,82	4,90	4,20	4,60	4,93	4,61	2,90	3,25	2,85		
	XXXII														cis Br "éq." F "ax."	PI: exp. 10,25 b,e calc. 10,25	Δ: -2,259	
r _{ij}		0	2,52	1,94	2,91	3,32	2,92	4,82	4,90	4,20	4,60	4,93	4,61	2,98	3,12	2,85		
i et/ou j	XXXIII	C	H	F	C	H	H	C	H	H	C	H	H	C	H	Br	trans	PI: exp. 10,33 b,e calc. 10,26
		"diac."																
Q _i et Q _j		-0,270	-0,050	0,282	-0,065	-0,065	0,169	-0,068	-0,068	0,146	-0,068	-0,068	0,146	-0,068	-0,068	0,146		Δ: -2,371
r _{ij}		0	2,52	1,94	3,00	3,83	2,85	2,66	4,14	3,18	4,45	4,58	3,80	2,66	4,14	3,18		
	XXXIV														trans diéq.	PI: exp. 10,20 b,e calc. 10,73	Δ: -2,533	
r _{ij}		0	2,52	1,94	3,00	3,00	2,85	4,55	5,01	4,25	4,83	5,78	4,73	4,55	5,01	4,25		
	XXXV														cis Br éq. F ax.	PI: exp. 10,21 b,e calc. 10,26	Δ: -2,533	
r _{ij}		0	2,52	1,94	3,00	3,00	2,85	4,55	5,01	4,25	4,83	5,78	4,73	4,55	5,01	4,25		
i et/ou j	XXXVI	C	H	Cl	C	H	H	C	H	H	C	H	H	C	H	Br	trans	PI: exp. 10,38 b calc. 10,38
		"diéq."																
Q _i et Q _j		voir ci-dessus																
r _{ij}		0	2,52	1,94	2,91	3,32	2,92	4,82	4,90	4,20	4,60	4,93	4,61	3,46	3,12	2,85		
	XXXVII														cis Br "éq." F "ax."	PI: exp. 10,28 b calc. 10,19	Δ: -2,405	
Q _i et Q _j		voir ci-dessus																
r _{ij}		0	2,52	1,94	2,91	3,32	2,92	4,82	4,90	4,20	4,60	4,93	4,61	3,13	3,12	2,85		

* voir note p. i

Annexe

i et/ou j	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Δ : -2,579		
XXXVIII	C	H	Cl	C	H	H	C	H	H	C	H	H	C	H	H	C	H	Br	trans	PI: exp. 10,26 f	
																		diéq.	calc. 10,34		
Q_i et Q_j	voir ci-dessus																				
r_{ij}	0	2,52	1,94	3,00	3,00	2,85	4,55	5,01	4,25	4,83	5,78	4,73	4,55	5,01	4,25	3,28	3,00	2,85			
XXXIX																		cis Br éq. Cl ax.	PI: exp. 10,15 b	calc. 10,34	Δ : -2,689
Q_i et Q_j	voir ci-dessus																				
r_{ij}	0	2,52	1,94	3,00	3,00	2,85	4,55	5,01	4,25	4,83	5,78	4,73	4,55	5,01	4,25	3,28	3,00	2,85			
i et/ou j	6	5	4	3	1	2	Δ : -7,987														
XL	C	H ₃	C	H ₂	O	H	PI: exp. 10,48 f	calc. 10,35													
Q_i et Q_j	-0,574	0,328	-0,048	0,304	-0,059	0,215															
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	2,70	2,43															
i et/ou j	8	7	6	5	4	3	1	2	Δ : -8,307												
XLI	C	H ₃	C	H ₂	C	H ₂	O	H	PI: exp. 10,20 f	calc. 10,37											
Q_i et Q_j	-0,576	0,328	-0,049	0,295	-0,064	0,180	-0,063	0,186													
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	2,88	2,43	4,07	3,79													
i et/ou j	6	5	4	3	1	2	Δ : -8,329														
XLII	(C H ₃) ₂	C	H	O	H	PI: exp. 10,15 f	calc. 10,26														
Q_i et Q_j	-0,583	0,327	-0,053	0,261	-0,060	0,205															
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	2,70	2,43															
i et/ou j	5	4	3	1	2	Δ : -8,565															
XLIII	(C H ₃) ₃	C	O	H	PI: exp. 9,97 f	calc. 10,24															
Q_i et Q_j	-0,590	0,325	0,227	-0,061	0,197																
r_{ij}	0	0,96	1,43	2,70	2,43																
i et/ou j	8	7	6	5	4	3	1	2	Δ : -7,879												
XLIV	C	H	H	F	C	H ₂	O	H	PI: exp. 10,98 g	calc. 10,84											
Q_i et Q_j	-0,566	0,330	-0,043	0,338	-0,309	-0,039	-0,039	0,372													
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	2,80	2,66	3,35	2,43													
i et/ou j	8	7	6	5	4	3	1	2	Δ : -7,685												
XLV	C	H	H	Br	C	H ₂	O	H	PI: exp. 11,21 g	calc. 10,87											
Q_i et Q_j	-0,569	0,329	-0,044	0,327	-0,232	-0,045	-0,045	0,324													
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	3,12	2,66	3,35	2,43													
i et/ou j	8	7	6	5	4	3	1	2	Δ : -7,916												
XLVI	C	H	H	I	C	H ₂	O	H	PI: exp. 10,95 h	calc. 10,80											
Q_i et Q_j	-0,570	0,329	-0,045	0,322	-0,198	-0,048	-0,048	0,302													
r_{ij}	0	0,96	2,08	1,43	3,23	2,66	3,35	2,43													

Annexe

vi

i et/ou j	16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 1 2	$\Delta: -8,109$
XLVII	C H H C H H C H H C H H C H O H	PI: exp. 10,22 g calc. 10,08
Q_i et Q_j	-0,586 0,326 -0,055 0,244 -0,066 -0,066 0,161 -0,068 -0,068 0,147 -0,068 -0,068 0,147 -0,066 -0,066 0,161	
r_{ij}	0 0,96 2,05 1,41 2,59 2,92 2,48 4,36 4,38 3,97 4,09 4,46 3,64 2,58 2,59 2,41	

i et/ou j	19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 1 2	$\Delta: -8,454$
XLVIII	C H H C H H C H H C H H C H H C H O H	PI: exp. 10,09 g calc. 10,29
Q_i et Q_j	-0,586 0,326 -0,055 0,244 -0,066 -0,066 0,161 -0,068 -0,068 0,143 -0,069 -0,069 0,140 -0,068 -0,068 0,143 -0,066 -0,066 0,161	
r_{ij}	0 0,96 2,08 1,41 2,66 2,66 2,41 4,04 4,56 3,76 4,38 5,27 4,23 4,04 4,56 3,76 2,66 2,66 2,41	

i et/ou j	16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 1 2	$\Delta: -8,110$
IL	C H F C H H C H H C H H C H O H	trans "diéq." PI: exp. 10,64 g calc. 10,55
Q_i et Q_j	-0,581 0,327 -0,051 0,273 -0,065 -0,065 0,168 -0,067 -0,067 0,152 -0,064 -0,064 0,175 -0,326 -0,047 0,304	
r_{ij}	0 0,96 2,05 1,41 2,59 2,92 2,48 4,36 4,38 3,97 4,09 4,46 3,64 2,91 2,58 2,41	

L	cis H "éq." F "ax." [§]	$\Delta: -8,506$
r_{ij}	0 0,96 2,05 1,41 2,62 3,37 2,47 3,23 4,09 3,05 2,67 3,90 2,84 2,69 3,34 2,41	PI: exp. 10,34 g calc. 10,63

i et/ou j	19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 1 2	$\Delta: -8,340$
LI	C H F C H H C H H C H H C H H C H O H	trans "diéq." PI: exp. 10,41 g calc. 10,55
Q_i et Q_j	-0,581 0,327 -0,052 0,273 -0,065 -0,065 0,167 -0,068 -0,068 0,146 -0,068 -0,068 0,147 -0,065 -0,065 0,174 -0,326 -0,047 0,304	
r_{ij}	0 0,96 2,08 1,41 2,66 2,66 2,41 4,04 4,56 3,76 4,38 5,27 4,23 4,04 4,56 3,76 2,80 2,66 2,41	

i et/ou j	16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 1 2	$\Delta: -8,118$
LII	C H Br C H H C H H C H H C H O H	trans "diéq." PI: exp. 10,73 g calc. 10,74
Q_i et Q_j	-0,582 0,327 -0,052 0,268 -0,065 -0,065 0,167 -0,067 -0,067 0,150 -0,065 -0,065 0,169 -0,275 -0,051 0,276	
r_{ij}	0 0,96 2,05 1,41 2,59 2,92 2,48 4,36 4,38 3,97 4,09 4,46 3,64 3,27 2,58 2,41	

LIII	cis OH "ax." Br "éq." [§]	$\Delta: -8,176$
r_{ij}	0 0,96 2,05 1,41 2,62 3,37 2,47 3,23 4,09 3,05 2,67 3,90 2,84 2,99 3,33 2,41	PI: exp. 10,78 g calc. 10,75

[§] voir note p. i

Annexe

viii

i et/ou j	20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 1 2 3		Δ : -6,504
LXIII	C H H C H H C P H C K R C H H C H O C H ₃	PI: exp. 9,41 g calc. 9,41	
Q _i et Q _j	-0,434 0,332 -0,044 -0,057 0,229 -0,067 -0,067 0,158 -0,069 -0,069 0,142 -0,069		
r _{ij}	0 1,43 2,03 2,08 1,43 2,66 2,66 2,41 4,04 4,56 3,76 4,38		
	5,27 4,23 4,04 4,56 3,76 2,65 2,66 2,41		
i et/ou j	17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 1 2 3		Δ : -6,521
LXIV	C H Br C H H C H H C H H C H O C H ₃ trans "diéq." ^{nb}	PI: exp. 9,70 g calc. 9,77	
Q _i et Q _j	-0,429 0,333 -0,044 -0,054 0,253 -0,056 -0,066 0,164 -0,068 -0,068 0,149 -0,065		
r _{ij}	0 1,43 2,08 2,08 1,43 2,59 2,92 2,48 4,36 4,38 3,95 4,09		
	4,46 3,64 3,27 2,58 2,41		
LXV		cis Pr "éq." OH "ax." ^{nb} PI: exp. 9,79 g calc. 9,87	Δ : -6,534
r _{ij}	0 1,43 2,08 2,08 1,43 2,62 3,37 2,47 3,23 4,09 3,05 2,66		
	3,90 2,84 2,99 3,34 2,41		
i et/ou j	20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 1 2 3		Δ : -6,645
LXVI	C H Br C H H C H H C H H C H H C H O C H ₃ trans "diéq."	PI: exp. 9,58 g calc. 9,70	
Q _i et Q _j	-0,429 0,333 -0,044 -0,054 0,253 -0,066 -0,066 0,163 -0,068 -0,068 0,145 -0,068		
r _{ij}	0 1,43 2,08 2,08 1,43 2,66 2,66 2,41 4,04 4,56 3,76 4,38		
	5,27 4,23 4,04 4,56 3,76 3,22 2,65 2,41		
LXVII		cis Br éq. OCH ₃ ax. PI: exp. 9,66 g calc. 9,96	Δ : -6,754
r _{ij}	0 1,43 2,08 2,08 1,43 2,66 3,35 2,41 2,54 3,87 2,88 4,19		
	4,23 3,48 2,54 3,37 2,88 3,12 3,35 2,41		
i et/ou j	5 4 1 3	Δ : -5,812	
LXVIII	C H ₃ C=O H	PI: exp. 10,22 f calc. 9,92	
Q _i et Q _j	-0,445 0,409 -0,034 -0,056 0,240		
r _{ij}	0 1,21 1,99 2,65 2,39		
i et/ou j	7 6 5 4 2 1 3	Δ : -6,025	
LXIX	C H ₃ C P ₂ C=O H	PI: exp. 9,97 f calc. 9,77	
Q _i et Q _j	-0,450 0,398 -0,035 -0,061 0,202 -0,062 0,191		
r _{ij}	0 1,21 1,99 2,72 2,39 3,90 3,65		
i et/ou j	7 6 5 4 2 1 3	Δ : -6,320	
LXX	(C H ₃) ₂ C H C=O H	PI: exp. 9,69 f calc. 9,72	
Q _i et Q _j	-0,453 0,393 -0,036 -0,065 0,171 -0,063 0,184		
r _{ij}	0 1,21 1,99 2,51 2,39 3,67 3,43		

^b voir note p. i

Annexe

i et/ou j	9 8 7 6 5 4 2 1 3	$\Delta: -6,289$
LXXI	$(C H_3)_2 C H C H_2 C=O H$	PI: exp. 9,69 f calc. 9,73
Q_i et Q_j	-0,451 0,397 -0,035 -0,062 0,189 -0,070 0,132 -0,064 0,175	
r_{ij}	0 1,21 1,99 2,72 2,39 3,66 3,65 4,21 4,07	
i et/ou j	8 7 6 5 4 2 1 3	$\Delta: -6,557$
LXXII	$(C H_3)_2 (C H_3) C C=O H$	PI: exp. 9,51 f calc. 9,73
Q_i et Q_j	-0,455 0,388 -0,037 0,146 -0,064 0,178 -0,064 0,178	
r_{ij}	0 1,21 1,99 2,39 2,84 2,69 3,67 3,43	
i et/ou j	5 4 3 2 1 3	$\Delta: -6,158$
LXXIII	$C H_2 C l C=O H$	PI: exp. 10,48 f calc. 10,77
Q_i et Q_j	-0,434 0,434 -0,031 -0,245 -0,040 0,359	
r_{ij}	0 1,21 1,99 3,86 2,72 2,39	
i et/ou j	4 3 2 1	$\Delta: -6,291$
LXXIV	$(C H_3)_2 C=O$	PI: exp. 9,71 f calc. 9,36
Q_i et Q_j	-0,469 0,357 -0,057 0,228	
r_{ij}	0 1,21 2,65 2,39	
i et/ou j	8 7 6 5 2 1 3 4	$\Delta: -6,477$
LXXV	$C H_3 C H_2 C=O C H_3$	PI: exp. 9,54 f calc. 9,31
Q_i et Q_j	-0,472 0,350 0,226 -0,058 -0,062 0,191 -0,062 0,189	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,65 2,72 2,39 3,67 3,44	
i et/ou j	10 9 8 7 6 5 2 3 4	$\Delta: -6,609$
LXXVI	$C H_3 C H_2 C H_2 C=O C H_3$	PI: exp. 9,40 f calc. 9,28
Q_i et Q_j	-0,473 0,349 0,226 -0,058 -0,063 0,185 -0,067 0,156 -0,064 0,180	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,65 2,71 2,39 3,90 3,65 4,30 4,10	
i et/ou j	8 7 6 5 2 1 3 4	$\Delta: -6,713$
LXXVII	$(C H_3)_2 C H C=O C H_3$	PI: exp. 9,30 f calc. 9,24
Q_i et Q_j	-0,475 0,345 0,225 -0,058 -0,066 0,162 -0,064 0,182	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,65 2,51 2,39 3,67 3,43	
i et/ou j	10 9 8 7 6 5 2 1 3 4	$\Delta: -6,645$
LXXVIII	$(C H_3)_2 C H C H_2 C=O C H_3$	PI: exp. 9,34 f calc. 9,26
Q_i et Q_j	-0,473 0,348 0,226 -0,058 -0,064 0,179 -0,070 0,130 -0,064 0,174	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,65 2,72 2,39 3,66 3,65 4,21 4,07	
i et/ou j	9 8 7 6 5 2 1 3 4	$\Delta: -6,942$
LXXIX	$(C H_3)_2 (C H_3) C C=O C H_3$	PI: exp. 9,14 f calc. 9,26
Q_i et Q_j	-0,477 0,340 0,224 -0,058 0,137 -0,064 0,176 -0,064 0,176	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,65 2,39 2,84 2,69 3,67 3,43	
i et/ou j	6 5 2 1 3 4	$\Delta: -6,295$
LXXX	$C H_3 C=O C F_3$	PI: exp. 10,67 f calc. 10,64
Q_i et Q_j	-0,433 0,438 0,640 -0,242 -0,055 0,247	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,93 2,65 2,39	

Annexe

x

i et/ou j	6 5 4 3 2 1	$\Delta: -6,724$
LXXXI	$(C H_3 C H_2)_2 C=O$	PI: exp. 9,31 f calc. 9,26
Q_i et Q_j	-0,475 0,343 -0,062 0,190 -0,062 0,188	
r_{ij}	0 1,21 2,72 2,39 3,91 3,65	
i et/ou j	6 5 4 3 2 1	$\Delta: -7,181$
LXXXII	$((C H_3)_2 C H)_2 C=O$	PI: exp. 8,96 f calc. 9,26
Q_i et Q_j	-0,480 0,332 -0,066 0,159 -0,064 0,182	
r_{ij}	0 1,21 2,51 2,39 3,67 3,43	
i et/ou j	7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -7,442$
LXXXIII	$((C H_3)_2 (C H_3) C)_2 C=O$	PI: exp. 8,71 f calc. 9,16
Q_i et Q_j	-0,485 0,343 0,190 -0,062 0,188 -0,062 0,188	
r_{ij}	0 1,21 2,39 2,84 2,69 3,67 3,43	
i et/ou j	6 5 4 3 2 1	$\Delta: -6,791$
LXXXIV	$(C H H Cl)_2 C=O$	PI: exp. 10,03 f calc. 10,64
Q_i et Q_j	-0,448 0,404 -0,249 -0,041 -0,041 0,353	
r_{ij}	0 1,21 3,10 2,72 3,20 2,39	
i et/ou j	14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -6,602$
LXXXV	$C H H C H H C H H C H H C=O$	PI: exp 9,28 f calc. 9,07
Q_i et Q_j	-0,477 0,340 -0,064 -0,064 0,181 -0,068 -0,068 0,149 -0,068 -0,068 0,149 -0,064 -0,064 0,181	
r_{ij}	0 1,24 2,73 2,73 2,41 4,34 4,34 3,68 4,48 4,48 3,79 3,09 3,09 2,69	
i et/ou j	17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	$\Delta: -6,780$
LXXXVI	$C H H C H H C H H C H H C H H C=O$	PI: exp. 9,16 f calc. 9,12
Q_i et Q_j	-0,477 0,340 -0,064 -0,064 0,181 -0,068 -0,068 0,148 -0,069 -0,069 0,142 -0,068 -0,068 0,148 -0,064 -0,064 0,181	
r_{ij}	0 1,24 2,58 2,93 2,41 3,72 4,49 3,62 4,51 5,17 4,19 4,49 3,72 3,62 2,58 2,93 2,41	
i et/ou j	3 2 1	$\Delta: -3,246$
LXXXVII	$F_2 C=O$	PI: exp. 13,62 i calc. 13,96
Q_i et Q_j	-0,299 0,735 -0,218	
r_{ij}	0 1,21 2,28	
i et/ou j	3 2 1	$\Delta: -3,955$
LXXXVIII	$Cl_2 C=O$	PI: exp. 12,60 i calc. 12,00
Q_i et Q_j	-0,374 0,568 -0,097	
r_{ij}	0 1,21 2,60	
i et/ou j	3 2 1	$\Delta: -4,781$
IXC	$Br_2 C=O$	PI: exp. 11,60 i calc. 11,30
Q_i et Q_j	-0,398 0,515 -0,058	
r_{ij}	0 1,21 2,72	

CHARGES H.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE C_{18} TETRACOORDONNES (REFERENCE CH_4)

Mol.	Charges (ch. elem.), Distances (Å)			$\Delta E - e \sum Q_j / r_{ij}$ eV	$\Delta E_{exp.}$ eV	ref.	$\Delta E_{cal.}$ eV
CCl_4	C	Cl_4		18,00	5,5	(49)	8,96
	j	1	2				
	Q_j	1,534	-0,384				
	r_{1j}	0	1,766				
CF_4	C	F_4		38,82	11,0	(49)	8,02
	j	1	2				
	Q_j	2,552	-0,638				
	r_{1j}	0	1,320				
$CHCl_3$	C	H	Cl_3	13,36	4,3	(49)	6,89
	j	1	2 3				
	Q_j	1,144	0,055 -0,400				
	r_{1j}	0	1,073 1,762				
CHF_3	C	H	F_3	29,37	8,3	(49)	6,16
	j	1	2 3				
	Q_j	1,942	-0,037 -0,635				
	r_{1j}	0	1,098 1,332				
CH_2Cl_2	C	H_2	Cl_2	8,50	3,1	(49)	4,74
	j	1	2 3				
	Q_j	0,733	0,052 -0,418				
	r_{1j}	0	1,068 1,772				

CH_2F_2		C	H ₂	F ₂		19,30	5,55	(50)	4,36	
	j	1	2	3						
	Q _j	1,297	-0,006	-0,642						
	r _{1j}	0	1,093	1,360						
CH_3Cl		C	H ₃	Cl		3,37	1,6	(49)	2,41	
	j	1	2	3						
	Q _j	0,311	0,047	-0,452						
	r _{1j}	0	1,080	1,781						
CH_3F		C	H ₃	F		9,08	2,8	(49)	2,17	
	j	1	2	3						
	Q _j	0,613	0,011	-0,647						
	r _{1j}	0	1,105	1,385						
CH_4		C	H ₄			-1,11	0,0		-1,05	
	j	1	2							
	Q _j	-0,139	0,035							
	r _{1j}	0	1,094							
CH_3OH^*		C	H ₂	H	O	H	6,81	1,75	(51)	0,31
	j	1	2	3	4	5				
	Q _j	0,395	0,014	0,016	-0,885	0,446				
	r _{1j}	0	1,098	1,098	1,428	1,954				
C_2F_6^*		C	F ₃	C	F ₃	23,80	8,91	(52)	11,91	
	j	1	2	3	4					
	Q _j	1,912	-0,637	1,912	-0,637					
	r _{1j}	0	1,320	1,560	2,356					

Annexe xi-3

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$		C	H ₂	C	H ₂	0		6,42	1,8	(49)	1,50	
	j	1	2	3	4	5						
	Q _j	0,448	0,029	0,448	0,029	-1,014						
	r _{1j}	0	1,083	1,470	2,212	1,435						
C_2H_6^*		C	H ₃	C	H ₃			-0,98	-0,2	(53)	-0,48	
	j	1	2	3	4							
	Q _j	-0,074	0,024	-0,074	0,024							
	r _{1j}	0	1,094	1,540	2,166							
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^*$		C	H ₂	H	C	H ₂	0	H	-2,74	0,2	(54a)	1,38
	j	1	2	3	4	5	6	7				
	Q _j	-0,095	0,028	0,032	0,447	0,014	-0,920	0,452				
	r _{1j}	0	1,090	1,090	1,540	2,163	2,466	2,342				
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^*$		C	H ₂	0	H	C	H ₂	H	7,22	1,6	(54a)	0,5
	j	1	2	3	4	5	6	7				
	Q _j	0,447	0,014	-0,920	0,452	-0,095	0,028	0,032				
	r _{1j}	0	1,090	1,480	1,996	1,540	2,163	2,163				

* Conformation décalée; pour les alcools, voir le tableau relatif à O₁₈.

CHARGES H.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE C_{1s} TRICOORDONNES (REFERENCE CH_4)

Mol.	Charges (ch. elem.), Distances (Å)					$\Delta E - e \sum Q_j / r_{ij}$ eV	$\Delta E_{exp. ref.}$ eV	$\Delta E_{cal.}$ eV	
$H_2C=O$	C	O	H_2			14,93	3,3 (54b)	1,99	
	j	1	2	3					
	Q_j	0,982	-1,025	0,022					
	r_{1j}	0	1,210	1,120					
$\underline{CH}F=CF_2$	C	H	F	C	F_2	1,56	2,93 (52)	6,61	
	j	1	2	3	4 5				
	Q_j	0,426	0,047	-0,615	1,339				-0,596
	r_{1j}	0	1,073	1,347	1,322				2,344
$CHF=\underline{CF}_2$	C	F_2	C	H	F	17,17	5,28 (52)	7,11	
	j	1	2	3	4 5				
	Q_j	1,339	-0,596	0,426	0,047				-0,615
	r_{1j}	0	1,321	1,322	2,115				2,322
$\underline{CH}_2=CF_2$	C	H_2	C	F_2		-7,50	0,37 (52)	1,24	
	j	1	2	3	4				
	Q_j	-0,363	0,056	1,444	-0,597				
	r_{1j}	0	1,100	1,311	2,338				
$CH_2=\underline{CF}_2$	C	F_2	C	H_2		21,35	5,14 (52)	4,38	
	j	1	2	3	4				
	Q_j	1,444	-0,597	-0,363	0,056				
	r_{1j}	0	1,321	1,311	2,091				

Anexe x11-2

$\underline{\text{CH}_2}=\underline{\text{CHF}}$	C	H ₂	C	H	F				
j	1	2	3	4	5				
Q _j	-0,240	0,056	0,694	0,039	-0,606				
r _{1j}	0	1,080	1,333	2,125	2,332				

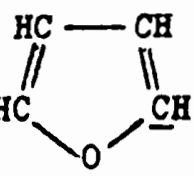
-5,35 0,18 (52) 0,73

$\text{CH}_2=\underline{\text{CHF}}$	C	H	F	C	H ₂				
j	1	2	3	4	5				
Q _j	0,694	0,039	-0,606	-0,240	0,056				
r _{1j}	0	1,073	1,348	1,333	2,080				

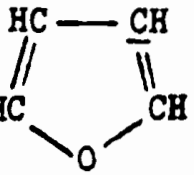
10,30 2,54 (52) 1,53

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	C	H ₂	C	H ₂					
j	1	2	3	4					
Q _j	-0,091	0,045	-0,091	0,045					
r _{1j}	0	1,084	1,332	2,119					

-0,94 -0,1 (51) -1,69

	C	H	C	H	C	H	C	H	O				
j	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
Q _j	0,381	0,042	-0,123	0,046	-0,123	0,046	0,381	0,042	-0,692				
r _{1j}	0	1,075	1,354	2,169	2,233	3,279	2,190	3,181	1,371				

6,4 0,8 (56) -1,03

	C	H	C	H	C	H	O	C	H				
j	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
Q _j	-0,123	0,046	-0,123	0,046	0,381	0,042	-0,692	0,381	0,042				
r _{1j}	0	1,074	1,440	2,262	2,233	3,301	2,244	1,354	2,237				

-2,60 -0,4 (56) -0,84

*
CHARGES H.E. ET S.M.R.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE C_{1s} DICOORDONNES (REFERENCE CH_4)

Mol.	Charges (ch. elem.), Distances (Å)					$\Delta E - e \sum Q_j / r_{ij}$ eV		$\Delta E_{exp.}$ eV		$\Delta E_{cal.}$ eV	
						(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
HC≡N		C	H	N				2,6	2,6		
	j	1	2	3							
	Q_j H.E.	0,727	0,138	-0,865		11,53	11,53			2,18	1,93
	r_{1j}	0	1,066	1,153							
HC≡CH		C	H	C	H			0,34	0,34		
	j	1	2	3							
	Q_j SMRE	-0,273	0,273	-0,273	0,273	-1,88	-1,88			0,15	0,18
	Q_j H.E.	-0,120	0,120	-0,120	0,120	-0,62	-0,62			-0,67	-0,63
	r_{1j}	0	1,058	1,204	2,262						
CF ₃ C≡CH		C	C	H	C	F ₃		1,44	1,44		
	j	1	2	3	4	5					
	Q_j SMRE	-0,172	-0,199	0,282	0,717	-0,209	-1,08	-1,08		1,29	1,24
	Q_j H.E.	-0,032	-0,187	0,116	2,033	-0,643	-4,91	-4,91		6,03	6,04
	r_{1j}	0	1,200	2,260	1,460	2,279					
CF ₃ C≡CH		C	H	C	C	F ₃		1,44	1,44		
	j	1	2	3	4	5					
	Q_j SMRE	-0,199	0,282	-0,172	0,717	-0,209	-1,52	-1,52		1,51	1,49
	Q_j H.E.	-0,187	0,116	-0,032	2,033	-0,643	-2,45	-2,45		1,25	1,31
	r_{1j}	0	1,060	1,200	2,660	3,347					

$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$						0,27	-0,40		
	C	C	H	C	H ₃				
j	1	2	3	4	5				
Q_j^{SMRE}	-0,842	-0,251	0,272	0,348	-0,043	-1,018	-1,688	-0,50	-0,51
$Q_j^{\text{H.E.}}$	0,052	-0,286	0,118	-0,012	0,043	2,19	1,52	-0,96	-0,98
r_{1j}	0	1,200	2,255	1,459	2,092				

$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$						-0,40	0,27		
	C	H	C	C	H ₃				
j	1	2	3	4	5				
Q_j^{SMRE}	-0,251	0,272	-0,842	0,348	-0,043	-2,55	-1,92	0,29	0,30
$Q_j^{\text{H.E.}}$	-0,286	0,118	0,052	-0,012	0,043	-3,15	-2,47	-1,39	-1,29
r_{1j}	0	1,055	1,200	2,659	3,192				

$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$							-0,77	-0,77		
	C	C	C	H ₃	C	H ₃				
j	1	2	3	4	5	6				
Q_j^{SMRE}	-0,224	-0,224	0,352	-0,043	0,352	-0,043	-2,01	-2,01	-0,40	-0,42
$Q_j^{\text{H.E.}}$	-0,104	-0,104	-0,014	0,039	-0,014	0,039	-0,66	-0,66	-1,51	-1,47
r_{1j}	0	1,200	1,459	2,092	2,659	3,192				

* Une étude préalable nous a permis de déterminer les paramètres nécessaires à ces calculs:

-à partir de la polarisabilité longitudinale de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ($\alpha_L = 3,80 \text{ \AA}^3$) (47), on déduit $\beta_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{C}\equiv\text{C}} = 3,049$

-à partir des deux composantes du moment dipolaire de $\text{ClH}_2\text{CC}=\text{CH}$ (48), et en supposant que $\beta_{\text{HC}\equiv}$ et $\beta_{\text{C}-\text{C}}^{\text{C}-\text{C}}$ sont indépendants du nombre de coordination, on détermine $\gamma_{\text{HC}\equiv} = 1,476$ et $\alpha_{\equiv\text{CC}} = -2,265$ (α, β, γ en 10^{10} uescgs)

En fait, comme l'orientation des deux composantes du moment dipolaire est inconnue, quatre solutions sont possibles. La solution indiquée ici est celle qui donne les meilleurs résultats lorsqu'on compare les moments dipolaires calculés aux moments dipolaires expérimentaux des quatre molécules $\text{H}_2\text{BrCC}\equiv\text{CH}$, $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$, $\text{H}_2\text{ClC}\equiv\text{CCH}_3$.

** Résultats obtenus en inversant l'attribution des signaux de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$. L'écart quadratique moyen passe ainsi de 0,44 à 0,19 pour les charges SRME; il varie de 1,90 à 1,92 pour les charges H.E.

CHARGES H.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE N_{1s} (REFERENCE N_2)

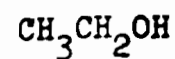
Mol.	Charges (ch. elem.), Distances (Å)					$\Delta E - e \sum_j Q_j / r_{ij}$ eV	ΔE_{exp} eV	ref.	ΔE_{cal} eV					
NF ₃	N	F ₃				20,53	4,3	(57)	4,33					
	j	1	2											
	Q _j	1,545	-0,515											
	r _{1j}	0	1,370											
NH ₃	N	H ₃				-14,22	-4,3	(57)	-3,97					
	j	1	2											
	Q _j	-0,738	0,246											
	r _{1j}	0	1,017											
CH ₃ NH ₂ [*]	N	H ₂	C	H ₂	H	-13,96	-4,8	(57)	-4,40					
	j	1	2	3	4					5				
	Q _j	-0,728	0,247	0,187	0,017					0,012				
	r _{1j}	0	1,014	1,480	2,113					2,113				
	(CH ₃) ₂ NH [*]	N	H	C ₂	H ₄					H ₂	-12,62	-5,0	(57)	-4,77
		j	1	2	3					4				
Q _j		-0,692	0,242	0,183	0,016	0,010								
r _{1j}		0	1,014	1,460	2,093	2,093								
(CH ₃) ₃ N [*]		N	C ₃	H ₆	H ₃		-11,36	-5,2	(57)	-6,15				
		j	1	2	3	4								
	Q _j	-0,690	0,161	0,024	0,021									
	r _{1j}	0	1,470	2,079	2,079									

* la conformation cis est celle ci-dessus

CHARGES H.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE O_{1s} (REFERENCE O_2)

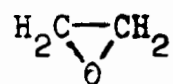
Mol.	Charges (Ch. elem.), Distances (Å)					$\Delta E - e \sum_j Q_j / r_{ij}$ eV	ΔE_{exp} eV	ref.	ΔE_{cal} eV	
OH_2	0	H_2				-16,78	-3,6	(54c)	-2,42	
	j	1	2							
	Q_j	-0,879	0,440							
	r_{1j}	0	0,957							
$HCO(OH)$	0	H	C	O	H	-20,08	-3,17	(52)	1,79	
	j	1	2	3	4					5
	Q_j	-0,782	0,522	1,410	-1,165					0,016
	r_{1j}	0	0,857	1,312	2,261					2,056
	conf: tous les atomes dans le même plan; liaisons C=O et O-H s-cis par rap. à C-O									
CH_3OH	0	H	C	H_2	H	-15,11	-4,2	(54c)	-4,72	
	j	1	2	3	4					5
	Q_j	-0,885	0,446	0,395	0,014					0,016
	r_{1j}	0	0,969	1,428	2,076					2,076
	conf: HCOH dans un même plan; liaisons H-C et O-H s-trans par rap. à C-O									

Annexe xv-2

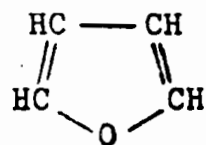


	0	H	C	H ₂	C	H ₂	H	-15,61	-4,5	(54c)	-4,69
j	1	2	3	4	5	6	7				
Q _j	-0,920	0,452	0,447	0,014	-0,095	0,028	0,032				
r _{1j}	0	0,970	1,480	2,110	2,466	2,704	3,408				

conf: conformation décalée; liaison O-H dans un plan HCCO,
enchaînement en W



	0	C ₂	H ₄					-14,68	-4,9	(51)	-6,49
j	1	2	3								
Q _j	-1,014	0,448	0,029								
r _{1j}	0	1,435	2,130								



	0	C ₂	H ₂	C ₂	H ₂			-10,87	-3,46	(46)	-7,26
j	1	2	3	4	5						
Q _j	-0,692	0,381	0,042	-0,123	0,046						
r _{1j}	0	1,371	2,073	2,244	3,279						

CHARGES H.E., DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES DE F_{1s} (REFERENCE CF_4)

Mol.	Charges (ch. elem.), Distances (Å)				$\Delta E - e \sum Q_j / r_{ij}$ eV	ΔE_{exp} eV	ref.	ΔE_{cal} eV	
F_2		F	F		1,3	1,3	(52)	1,51	
	j	1	2						
	Q_j	0	0						
	r_{1j}	0	1,418						
FH		F	H		-11,68	-1,4	(52)	-2,30	
	j	1	2						
	Q_j	-0,655	0,655						
	r_{1j}	0	0,917						
BF_3		F	B	F_2	-15,46	-0,9	(52)	0,11	
	j	1	2	3					
	Q_j	-0,742	2,227	-0,742					
	r_{1j}	0	1,30	2,252					
NF_3		F	N	F_2	-10,04	-0,75	(52)	0,28	
	j	1	2	3					
	Q_j	-0,515	1,545	-0,515					
	r_{1j}	0	1,370	2,137					
F_2Cl_2		F	C	F	Cl_2	-14,36	-0,88	(52)	1,41
	j	1	2	3	4				
	Q_j	-0,630	2,053	-0,630	-0,396				
	r_{1j}	0	1,338	2,188	2,559				

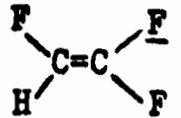
CF_4		F	C	F_3				
	j	1	2	3				
	Q_j	-0,638	2,552	-0,638		-15,04	0	2,83
	r_{1j}	0	1,320	2,156				

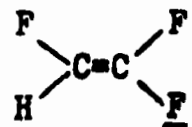
CF_3H		F	C	F_2	H				
	j	1	2	3	4				
	Q_j	-0,635	1,942	-0,635	-0,037	-13,24	-0,9	(50)	0,20
	r_{1j}	0	1,332	2,184	1,980				

CF_2H_2		F	C	F	H_2				
	j	1	2	3	4				
	Q_j	-0,642	1,297	-0,642	-0,006	-11,31	-1,87	(50)	-2,87
	r_{1j}	0	1,360	2,202	2,013				

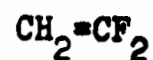
CFH_3		F	C	H_3				
	j	1	2	3				
	Q_j	-0,647	0,613	0,011	-9,21	-2,6	(50)	-5,81
	r_{1j}	0	1,385	2,037				

$CHF=CF_2$		F	C	H	C	F	F				
	j	1	2	3	4	5	6				
	Q_j	-0,615	0,426	0,047	1,339	-0,598	-0,598	-9,12	-1,47	(52)	-4,07
	r_{1j}	0	1,347	2,051	2,322	2,773	3,563				

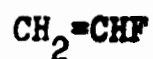
		F	C	F	C	F	H				
	j	1	2	3	4	5	6				
	Q_j	-0,598	1,339	-0,598	0,426	-0,615	0,047	-11,0	-0,77	(52)	-1,12
	r_{1j}	0	1,321	2,164	2,344	2,773	3,325				



	F	C	F	C	F	H					
j	1	2	3	4	5	6		-11,71	-0,77	(52)	-0,41
Q _j	-0,598	1,339	-0,598	0,426	-0,615	0,047					
r _{1j}	0	1,321	2,164	2,344	3,563	2,682					



	F	C	F	C	H	H					
j	1	2	3	4	5	6		-11,27	-1,21	(52)	-1,27
Q _j	-0,597	1,444	-0,597	-0,363	0,056	0,056					
r _{1j}	0	1,321	2,155	2,338	2,628	3,319					



	F	C	H	C	H	H					
j	1	2	3	4	5	6		-9,04	-2,27	(52)	-4,77
Q _j	-0,606	0,694	0,039	-0,240	0,058	0,056					
r _{1j}	0	1,348	2,052	2,332	2,592	3,300					



	F	C	F ₂	C	F ₂	F					
j	1	2	3	4	5	6		-14,94	-0,25	(52)	2,49
Q _j	-0,637	1,912	-0,637	1,912	-0,637	-0,637					
r _{1j}	0	1,320	2,156	2,355	2,739	3,485					

conformation décalée.

CONCLUSION

Dans une première partie de notre travail (chapitres II et III) nous nous sommes efforcés de mettre en évidence le rôle de la géométrie des molécules sur les potentiels d'ionisation.

L'étude de diastéréoisomères cycliques (les bromures de cyclopentyle et de cyclohexyle α fluoré, α chloré, α bromé, α hydroxylé cis et trans) permet notamment de dégager les points suivants.

a) Les spectres des isomères cis et trans présentent un aspect analogue: les bandes d'ionisation des électrons libres des substituants (2p de l'oxygène, 3p du chlore, 4p du brome) sont aisément identifiables par leur aspect (couplage spin-orbite lorsqu'il existe) et leur position sur le spectre. Le fluor ne présente pas ces caractéristiques: il devrait apparaître vers 16 eV, mais ne peut être mesuré précisément (dans cette région du spectre, nous trouvons également des bandes d'ionisation des électrons σ de la molécule).

b) Les potentiels d'ionisation dépendent de la distance séparant les substituants: des différences importantes entre isomères cis et trans ont été mesurées ($PI_{trans} - PI_{cis}$ varie de -0,08 à 0,15 eV).

c) Dans cette série cyclique, le spectre du bromo 1 fluoro 2 cyclohexane trans présente deux fois le doublet de Br, en corrélation avec les différentes conformations de la molécule (Br axial et Br équatorial).

Ce dernier point a été confirmé par l'enregistrement d'une série de composés bromés fluorés linéaires: les quatre pics observés dans la région d'ionisation du brome ont été assignés aux conformations "gauche" et "anti" des molécules, chacune donnant deux pics (couplage spin-orbite de Br); les différences de potentiel d'ionisation observées sont importantes: de 0,15 à 0,20 eV pour des différences de distance entre F et Br de 0,9 Å environ (4,10 Å pour la conformation anti, 3,2 Å pour la conformation gauche); à notre connaissance, ce sont les premiers exemples de conformères de molécules donnant des signaux distincts (c'est à dire à des énergies différentes) en spectrométrie des photoélectrons.

Dans une seconde partie de notre travail (chapitres IV et V), nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude du rôle de la substitution sur les PI de composés insaturés (benzène substitué par X= F ou CF₃ et Y= Cl ou Br, propyne et acétonitrile halogénés X= F, Cl, Br).

Pour les composés benzéniques, la substitution d'un hydrogène par un halogène entraîne:

- l'apparition de deux bandes distinctes sur le spectre vers 9,5 eV attribuables à la levée de dégénérescence des niveaux π_2 et π_3 due à l'abaissement de symétrie du produit substitué;

- un déplacement des différentes bandes correspondant à celui des niveaux énergétiques de la molécule;

- l'apparition de nouvelles bandes correspondant à l'ionisation des électrons libres des halogènes.

La comparaison des spectres obtenus pour les halogéno 3 propynes et halogénoacétonitriles nous a permis de proposer une attribution des principaux PI mesurés.

Dans les deux cas la discussion qualitative en termes de déplacements inductifs et mésomères permet de rendre compte dans les grandes lignes des déplacements chimiques des PI mis en évidence par ces résultats. Pour les propynes et acétonitriles fluorés et chlorés, les états électroniques des molécules ont été évalués par des calculs ab initio:

- un accord raisonnable a été obtenu avec notre attribution empirique des PI.

- le calcul des densités électroniques sur chaque atome formant la molécule par cette méthode montre qu'il n'y a pas d'électrons bien localisés sur l'orbitale 2p du fluor (contrairement aux autres halogènes Cl, Br ou I).

Dans la troisième partie (chapitre VI), les PI que nous avons mesurés et ceux provenant de récentes investigations d'autres auteurs, nous ont permis d'établir une corrélation (structure)/(déplacement chimique) des PI, suggérant une influence décisive des charges partielles portées par les atomes. Cette corrélation porte sur 81 molécules et 89 structures: les coefficients de corrélation varient entre 0,921 et 0,984. Prolongeant

les résultats obtenus par le modèle de Silberstein Siegbahn en ESCA X avec les charges atomiques de Smith, Ree, Magee et Eyring, nous avons évalué de manière satisfaisante les déplacements des PI des électrons non liants pour des séries de produits homologues. La composante coulombienne du PI ainsi facilement calculable qui en résulte apparaît comme une fraction prépondérante de ce potentiel, et ses variations fournissent une explication quantitative des déplacements chimiques observés.

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS	4
INTRODUCTION: POTENTIELS D'IONISATION D'UNE MOLECULE	5
PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS	6
DIFFERENTS TYPES DE SPECTROMETRIES DES PHOTOELECTRONS	10
PRINCIPE DE L'APPAREIL	10
SPECTRES DES ACIDES HALOGENES ET DES HALOGENES	12
CHAPITRE II: INFLUENCE DE LA DIASTEREOISOMERIE SUR LES SPECTRES DES PHOTOELECTRONS	18
The ionization potentials of geometrical isomers: the cis and trans substituted cyclopentyl and cyclohexyl bromides	19
EXPERIMENTAL	19
EFFECT OF DIASTEREOISOMERISM ON THE IP's	20
EFFECT OF DIASTEREOISOMERISM ON THE SHAPE OF PHOTOELECTRON SPECTRA	23
CONCLUSION	24
CHAPITRE III: INFLUENCE DE LA CONFORMATION SUR LES POTENTIELS D'IONISATION	25
Conformational effects on IP's: photoelectron spectra of dibromo and bromo fluoro alkyl compounds	26
INTRODUCTION	26
RESULTS	27
DISCUSSION	29
- dibromo compounds	30
- bromo fluoro compounds	32
CONCLUSION	34

CHAPITRE IV: INFLUENCE DE L'ISOMERIE SUR LES SPECTRES DES PHOTOELECTRONS DE DIHALOGENOBENZENES	37
INTRODUCTION	38
Effets de l'isomérisation sur les potentiels d'ionisation: spectres des photoélectrons de dihalogénobenzènes	39
EFFETS DES SUBSTITUANTS SUR LES NIVEAUX π_2 ET π_3	40
POTENTIELS D'IONISATION DES ELECTRONS LIBRES DES HALOGENES	40
CHAPITRE V: ROLE DE LA SUBSTITUTION SUR LES SPECTRES DES PHOTOELECTRONS D'HALOGENO PROPYNES ET D'HALOGENO ACETONITRILES	43
Photoelectron spectra of halogeno 3 propynes and halogeno methyl cyanides	44
INTRODUCTION	45
EXPERIMENTAL	45
RESULTS AND DISCUSSION	45
A) Spectra analysis and potential assignments	45
B) Chemical shifts of the IP's; fluorine IP	52
CONCLUSION	60
CHAPITRE VI: DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS	62
Déplacements chimiques en spectrométrie des photoélectrons; évaluation de la composante coulombienne du potentiel d'ionisation: rôle déterminant de cette dernière pour les électrons non liants	63
TRAITEMENT QUANTIQUE ET MODELE DE SILBERSTEIN SIEGBAHN	63
EVALUATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PI EN ESCA UV A PARTIR DE LA REPARTITION DES CHARGES NETTES ATOMIQUES	65
CRITIQUE DES EVALUATIONS PRECEDENTES	70
CONCLUSION	72
ANNEXES	76
CONCLUSION	101

1761

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat d'ETAT

Thèse de SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

Nom SOLGADI

Prénoms Daniel

Date et lieu de naissance 27 octobre 1948 à CONSTANTINE (Algérie)

SUJET :

Thèse : Contribution à l'étude des relations entre structure moléculaire et réactivité sous impact photonique.



Vu et approuvé :

Orsay, le 15 décembre 1976

Les Membres du Jury.

J. Kinnant
J. P. ...
[Signature]