Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 13 (1960)

Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Études récentes de structure de quelques molécules simples par la spectroscopie ultrahertzienne

Autor: Sheridan, J. / Cox, A.P. / Tyler, J.K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738559

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 16.07.2025

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

Etudes récentes de structure de quelques molécules simples par la spectroscopie ultrahertzienne

par J. Sheridan, A. P. Cox, J. K. Tyler, L. F. Thomas et A. C. Turner

Department of Chemistry, The University, Birmingham

Pendant les deux dernières années, nous avons obtenu, par la spectroscopie ultrahertzienne, les premières déterminations précises de la structure de plusieurs molécules simples, dont deux (le cyanure de fluor et le fluoroacétylène) étaient préparées pour la première fois. Deux autres molécules, le diazométhane et la cyanamide, sont au contraire, des composés très connus et utilisés, mais l'étude de leur structure par les autres méthodes a été relativement inefficace.

Le cyanure de fluor, FCN, est une molécule linéaire triatomique qu'on a longtemps recherchée. La valeur de sa constante spectroscopique, B_0 [1], entraîne une liaison CF très courte, environ 2.60Å de longueur. La constante de couplage nucléaire quadrupolaire de ^{14}N est très petite pour un cyanure, en raison de la délocalisation des électrons.

Dans le fluoracétylène, FCCH, la liaison CF est presque aussi courte [2]. Les longueurs des autres liaisons sont très voisines de celles des mêmes liaisons dans l'acétylène; par exemple, la distance CC est 1.197Å.

De nouvelles mesures [3] du spectre ultrahertzien de $Cl^{13}CCH$ et $ClC^{13}CH$ indiquent une longueur de 1.204Å pour la liaison CC dans cette molécule. Le moment dipolaire de FCCH est seulement de 0.75D, mesuré par l'effet Stark, et le moment tend vers zéro le long de la série FCCH, ClCCH, BrCCH. Nous avons fait les premières caractérisations physiques de l'iodoacétylène, ICCH, par la spectroscopie de masse et de l'infrarouge, mais il semble que le moment dipolaire de ICCH ne soit pas suffisant pour une étude efficace par la spectroscopie ultrahertzienne.

Les distances internucléaires dans le diazométhane, H_2CNN [4], et les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire des atomes d'azote, confirment, en général, la structure admise, avec une délocalisation considérable des électrons. Malgré sa grande instabilité, nous avons pu faire une étude très détaillée de cette molécule.

La structure de la cyanamide, H_2NCN [5], montre aussi une grande délocalisation des élections. Il est remarquable qu'un état excité vibrationnel de cette substance n'est qu'à 100 — 200 cm^{-1} au-dessus de l'état normal. Probablement la molécule a la forme d'une pyramide mais avec un mouvement d'inversion très facile.

Un autre cyanure de grand intérêt est celui de silyle H_3SiCN. Les déplacements isotopiques dans les spectres de $H_3{}^{29}SiCN$ et $H_3Si^{13}CN$ montrent [6] que la liaison CSi a une longueur de 1.850Å. C'est seulement 0.017Å plus court que la même liaison dans H_3CSiH_3 [7]. Il n'y a donc pas certitude d'un grand raccourcissement du rayon de l'atome de carbone en passant de l'état sp^3 à sp.

1. Sheridan, Tyler, Aynsley, Dodd et Little, *Nature* (Londres), 1960, *185*, 96.
2. Tyler et Sheridan, *Proc. Chem. Soc.* (Londres), *1960*, 119.
3. Tyler, J. K., communication privée.
4. Cox, Thomas et Sheridan, *Nature* (Londres), 1958, *181*, 1000; et travail à paraître.
5. Tyler, Thomas et Sheridan, *Proc. Chem. Soc.* (Londres), 1959, *155*, et travail à paraître.
6. Sheridan et Turner, *Proc. Chem. Soc.* (Londres), 1960, *21*, et travail à paraître.
7. Kilb et Pierce, *J. Chem. Phys.*, 1957, *27*, 108.