

## 235. Sur les formules canoniques de l'acénaphthylène

par O. Klement.

(18. VI. 49.)

Une des méthodes d'approximation les plus intéressantes pour l'étude des molécules organiques est certainement celle de *Slater-Pauling. Slater*<sup>1)</sup> attribuée à chaque formule fictive susceptible de représenter la molécule une fonction d'onde et admet que l'état vrai de la molécule peut être obtenu par une combinaison linéaire de ces fonctions.

La difficulté principale de cette méthode est le grand nombre de formules dont il faut tenir compte pour le calcul des fonctions d'onde. Ce nombre est donné par la relation

$$\frac{(2n)!}{2^n \cdot n!},$$

où  $2n$  représente le nombre d'électrons  $\pi$  de la molécule. Pour le naphthalène ( $2n = 10$ ), composé relativement simple, on obtient déjà 945 formules différentes.

On peut montrer toutefois qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de toutes ces formules. En effet, le nombre des fonctions d'onde *indépendantes* ou des formules qui leur correspondent se réduit à

$$\frac{(2n)!}{n! (n+1)!} \quad (A)^2$$

Pour le naphthalène par ex. on n'a plus que 42 formules. On peut alors effectuer des calculs approchés même pour des composés assez compliqués.

Il importe donc d'établir dans chaque cas un ensemble de formules indépendantes. D'après *Rumer*<sup>3)</sup>, on peut opérer de la manière suivante: On place les atomes de carbone de la molécule sur une circonférence ou sur une courbe fermée quelconque; puis on dispose entre les atomes les traits de valence correspondant aux électrons  $\pi$  de toutes les manières possibles, en prenant soin que les lignes de liaison restent à l'intérieur du champ limité par la courbe et en éliminant toutes les liaisons qui se croisent. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que la courbe soit de même forme que les limites extérieures de la molécule. On obtient ainsi un ensemble de formules indépendantes que l'on appelle aussi, suivant *Pauling*, «formules canoniques»<sup>4)</sup> et l'on donne parfois le nom de courbe canonique à la courbe qui leur correspond.

<sup>1)</sup> Phys. Rev. **38**, 1109 (1931).

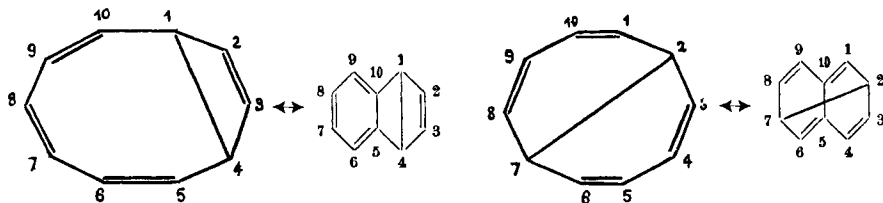
<sup>2)</sup> Cf. p. exemple *Daudel et Pullman*, J. phys. **7**, 59, 74, 105 (1946).

<sup>3)</sup> Göttinger Nachr. **1932**, 337.

<sup>4)</sup> *L. Pauling et E. B. Wilson*, Introduction to Quantum Mechanics, p. 375.

Notons que, par cette voie, on obtient plusieurs séries canoniques, mais que toutes ne présentent pas le même intérêt. Pour le calcul des éléments matriciels, il faut choisir la série canonique la plus raisonnable, c'est-à-dire celle qui contient le plus grand nombre possible de formules peu excitées. Or, il se révèle, comme divers travaux antérieurs l'ont montré, que parmi les différentes séries possibles l'une des plus raisonnables est celle qui ne contient aucune formule à liaisons croisées. Nous appellerons une telle série canonique «série canonique I» et la courbe correspondante «courbe canonique I».

On sait en effet que, dans les cas simples (benzène, naphthalène, anthracène, phénanthrène), les formules de la série canonique I s'établissent sans difficulté; la courbe canonique I peut y être identifiée avec le contour de la molécule. Les figures ci-dessous illustrent le principe de la méthode pour le cas du naphthalène.



Il existe cependant des composés pour lesquels cette méthode semble être en défaut. C'est le cas pour l'acénaphtylène et le fluoranthène, qui ont fait récemment l'objet d'une étude de *C. Sandorfy*<sup>1)</sup>. Ces carbures ont la particularité de contenir un atome de carbone commun à trois cycles. Il semble qu'alors il n'est plus possible d'identifier sans autre la courbe canonique I avec le contour de la molécule.

Le but du présent travail était de trouver un procédé qui permit d'établir les formules de la série canonique I de l'acénaphtylène et d'élargir ainsi le domaine où la méthode de la mésomérie est applicable. A partir des formules de la série canonique I, il était alors possible de calculer le poids des différentes classes de formules.

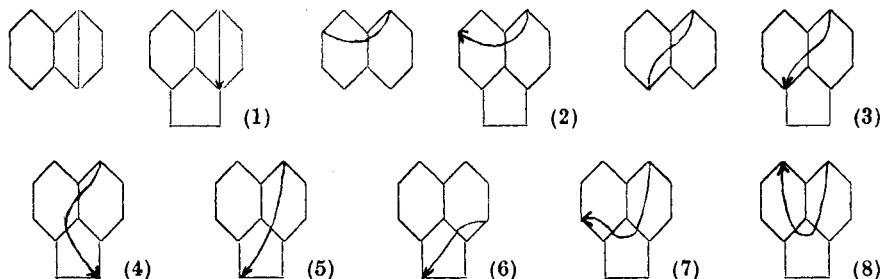
A cet effet, nous avons recherché les propriétés d'autres séries canoniques I et appliqué les observations acquises au cas de l'acénaphtylène.

On peut constater, au moins pour les cas traités jusqu'ici, que les formules d'une série canonique I inférieure font partie intégrante d'une série canonique I supérieure, ou, en d'autres termes, les formules d'une série canonique I correspondant à un carbure donné doivent se retrouver dans celles correspondant à un carbure qui contient un ou plusieurs noyaux de plus. Ainsi, les 5 formules du benzène se retrouvent dans les 42 formules du naphthalène. De même les 16 formules mono-excitées du naphthalène auront leurs correspondantes par-

<sup>1)</sup> C. r. **226**, 1611 (1948).

mi les formules mono-excitées de l'acénaphthylène, par exemple les formules (1), (2) et (3).

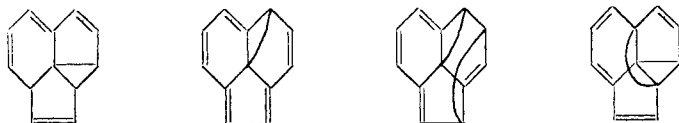
Une autre particularité que présente l'acénaphthylène est la suivante. Si l'on examine les séries canoniques I «ordinaires», soit par exemple celles du benzène, du naphthalène, etc., on constate qu'il est indifférent, lors de la construction des formules, de suivre la courbe périphérique dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens inverse. Il n'en est pas de même dans le cas de l'acénaphthylène: en suivant le contour de la molécule dans le sens des aiguilles d'une montre, on construit les formules (1), (5), (6), (7) et (8); dans le sens inverse, on obtient les formules (2), (3) et (4).



En appliquant la relation (A) à l'acénaphthylène qui a 12 électrons  $\pi$ , on calcule que les formules canoniques de tous les degrés d'excitation correspondant à ce composé sont au nombre de 132.

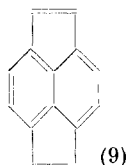
Or, la construction des liaisons suivant le schéma indiqué et compte tenu des observations faites dans le cas des composés ordinaires conduit à 183 formules: non excitées, mono-excitées et di-excitées, sans compter les formules de degré supérieur d'excitation. Ce nombre est évidemment trop grand et il est clair que certaines formules doivent être éliminées.

Or, un examen plus serré des séries canoniques I ordinaires montre qu'en éliminant les formules à liaisons croisées, on élimine de ces séries par le fait même les formules à liaison inefficace en méta. Pour l'acénaphthylène, le cas est un peu différent, la structure de ce composé est telle qu'il est possible de construire des formules à liaison inefficace en méta sans que ces liaisons se croisent. En voici quelques exemples:



Nous avons donc pensé pouvoir mettre en accord le nombre de nos formules avec celui que prévoit la relation (A) en éliminant aussi toutes celles à liaison inefficace en méta. Nous avons obtenu ainsi, pour l'ensemble des formules appartenant à toutes les classes d'exci-

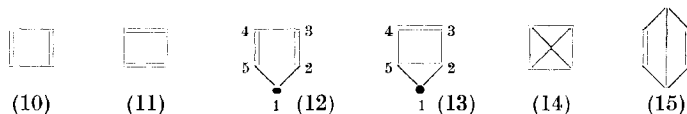
tation, 131 dispositions différentes, au lieu de 132 prévues par la relation (A). On est immédiatement porté à croire que la méthode est bonne et que la divergence constatée est due à une erreur. Aussi avons-nous repris le problème de manière systématique, en nous entourant de toutes les précautions. Mais la divergence subsiste: on n'aboutit qu'à 131 formules. Pour nous assurer toutefois que c'est la méthode qui est fautive, nous avons construit, en appliquant les mêmes règles, les différentes formules du composé (9), dont la structure est ana-



logue à celle de l'acénaphthylène. La relation (A) prévoit pour ce composé 429 formules. Or, on obtient, après avoir éliminé les formules à liaisons croisées et celles à liaisons ineffectives en méta, environ 500 dispositions différentes.

C'est donc la méthode qui est en défaut; et la règle de construction indiquée ne peut pas conduire au but.

Nous croyons cependant que le problème peut être résolu d'autre manière et qu'il est possible de construire les formules de la série canonique I de l'acénaphthylène. Nous proposons à cet effet une méthode en quelque sorte synthétique: on part d'un composé simple de série canonique I bien établie et modifie la structure des formules par étapes, en vérifiant chaque fois la série canonique correspondante.

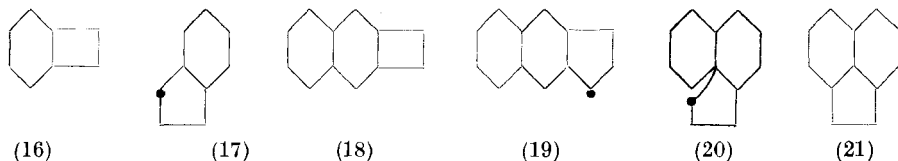


On sait que le cyclobutadiène possède deux formules appartenant à la série canonique I, (10) et (11), toutes deux non excitées. A partir de la formule (10), on construit un noyau pentagonal de type (12) à l'aide d'un atome de carbone supplémentaire non saturé en position 1. Nous appellerons cet atome de carbone, qui possède des électrons disponibles sans toutefois les faire participer à des liaisons, «carbone muet». Il est évident que pour la formule (10) la courbe canonique I et le contour de la molécule s'identifient. Il en est de même pour la formule (12), puisque, par la disposition des traits de valence, le carbone muet n'est pas mis à contribution. Il n'y a donc pour le cycle pentagonal, abstraction faite des formules ioniques, que deux formules de la série canonique I, (12) et (13); la première est inexcitée, la seconde est mono-excitée.

Remarquons que dans la formule (13) la position de la valence ineffectuelle est en quelque sorte intermédiaire entre les positions qu'occu-

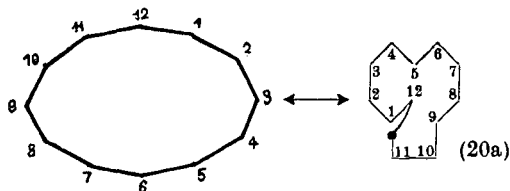
perait une liaison ineffective dans un cycle hexagonal et dans un cycle quadrangulaire. En effet, dans la formule (14) la liaison ineffective est dans une sorte de position méta, c'est-à-dire qu'entre les deux extrémités de la liaison considérée on n'a qu'un atome de carbone; dans la formule (15) elle est en position para; en effet, on a 2 atomes de carbone entre les deux extrémités de la liaison considérée. Dans la formule (13), pentagonale, on a la combinaison des deux positions. Il en résulte que dans les noyaux à 5 atomes les liaisons ineffectivees en position méta ne sont pas inadmissibles.

En poursuivant le raisonnement appliqué plus haut au cyclobutadiène, on obtient à partir des 14 formules de la série canonique I du composé (16), en ajoutant chaque fois un « carbone muet », les 14 formules du composé (17), qui, on le voit immédiatement, contribuent à la structure de l'acénaphthylène. On opère de même à partir du composé (18), à 6 doubles liaisons, qui, d'après la relation (A), possède 132 formules canoniques; en introduisant chaque fois le « carbone muet », on obtient les 132 formules soit du type (19), soit du type (20), qui sont isomères avec le même nombre de doubles liaisons; finalement, on transforme les 132 formules du type (20) en celles, de même nombre, du type (21), en faisant disparaître les carbones muets par fermeture des cycles, opération que le caractère même de ces atomes autorise.



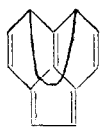
On arrive d'ailleurs au même résultat en effectuant dans le système structural (21) de l'acénaphthylène une coupure entre le cycle pentagonal et l'un des cycles hexagonaux, on obtient alors le système de type (20). On y admet la présence d'un carbone muet, comme dans le type (19), dispose en laissant de côté le carbone muet les six traits de valence de toutes les manières possibles en éliminant les formules à liaisons croisées et en maintenant les liaisons ineffectivees en méta qui affectent le noyau pentagonal, et opère la fermeture par suppression du carbone muet.

On obtient donc par cet artifice l'ensemble des 132 formules de la série canonique I de l'acénaphthylène, prévues par la relation (A).

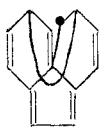


Notons que par cet artifice de la coupure dans le système structural de l'acénaphtylène, la construction est ramenée à la construction habituelle: on peut en effet de nouveau assimiler le contour de la molécule à une courbe canonique I, courbe fermée, sans recouplement, portant tous les atomes de carbone de la molécule (20 a).

Remarquons encore que la coupure est faite entre le noyau pentagonal et l'un des noyaux hexagonaux et non pas entre ces deux derniers. Une coupure entre les noyaux hexagonaux donnerait en effet des schémas tels que (23) et (24), qui, après fermeture par suppression du carbone muet, feraient aboutir aux formules (22) et (25), contenant dans la partie naphthalénique du système des liaisons ineffectives en méta; et l'on sait que cela n'est pas admissible.



(22)



(23)

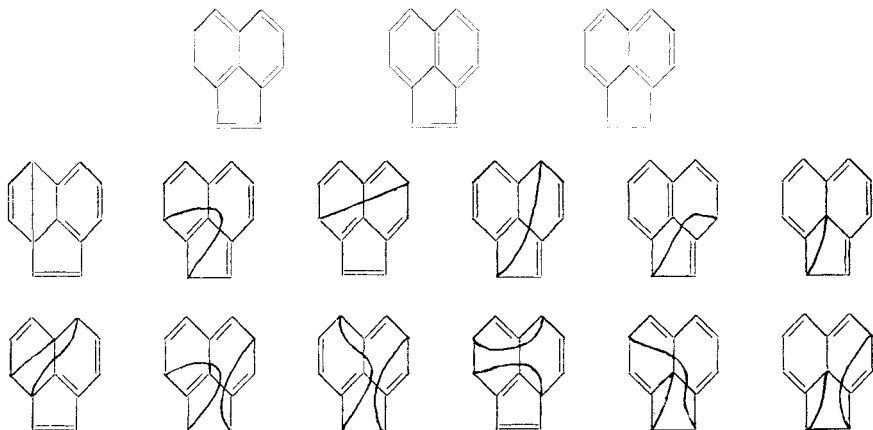


(24)



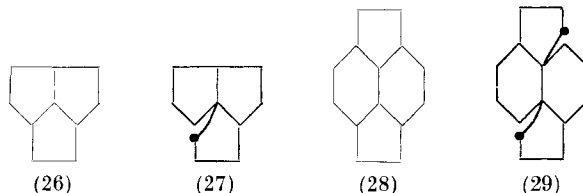
(25)

Voici, à titre d'exemple, des 132 formules de la série canonique I de l'acénaphtylène, les 3 formules non excitées et quelques-unes des 23 formules mono-excitées et des 50 formules di-excitées:



Il nous semble que l'artifice de la coupure que nous proposons, capable de résoudre le problème de l'acénaphtylène, est susceptible de généralisation. Nous l'avons appliqué aux structures de type (26) et (28) qui présentent une évidente analogie avec l'acénaphtylène. Pour la structure (26), à 5 doubles liaisons, on obtient, en admettant dans la forme ouverte (27) un carbone muet, les 42 formules prévues par la relation (A). Pour la structure (28), il faut, afin de pouvoir identifier le contour de la molécule à une courbe canonique I, effectuer deux coupures (29), ce qui entraîne la présence de deux carbones muets;

on obtient alors les 429 formules prévues par la relation (A), alors que la méthode ancienne en donnait environ 500. Le procédé est sans doute applicable aussi au fluoranthène et au dinaphtylène, cas dont s'est occupé *C. Sandorfy*. Il suffirait d'effectuer les coupures nécessaires.



La série canonique I de l'acénaphthylène étant établie, nous pouvons, en employant la méthode de calcul indiquée par *Daudel et Pullman*<sup>1)</sup>, déterminer les poids des formules appartenant aux différentes classes d'excitation. Nous n'avons tenu compte que des formules non-excitées, mono-excitées et di-excitées, soit de 76 dispositions différentes; on peut en effet, suivant *Daudel et Pullman*, négliger les classes supérieures d'excitation pour des composés possédant moins de 16 électrons  $\pi$ . Nous avons admis aussi, conformément à l'usage, que les formules d'une même classe d'excitation ont le même poids. Le déterminant séculaire était du 3<sup>e</sup> degré. Pour l'obtenir, nous avons fait 1500 superpositions, ce qui représente un peu plus du quart de toutes les superpositions.

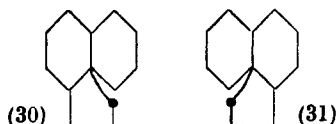
La résolution des équations homogènes nous donne les poids suivants: 45% pour les formules non-excitées, 38% pour les formules mono-excitées et 17% pour les formules di-excitées. Il est intéressant de comparer ces valeurs avec celles que *C. Sandorfy* a déterminées à l'aide des courbes de *Daudel et Pullman*, donnant les poids des différentes classes de formules en fonction du nombre d'électrons  $\pi$ ; *Sandorfy* trouve les valeurs de 32% pour le poids des formules non-excitées, de 50% pour les formules mono-excitées et de 18% pour les formules di-excitées. Cette différence est due probablement au fait que les courbes de *Daudel et Pullman* ont été basées sur le résultat des calculs faits pour les composés ordinaires, tels que le benzène, le naphthalène, l'anthracène, etc.

Pour l'énergie de résonance  $R$  nous trouvons la valeur  $R = 2,39 \alpha$ ,  $\alpha$  étant l'intégrale d'échange. Le résultat est en accord avec la règle de *Pauling*, suivant laquelle l'énergie de résonance est proportionnelle au nombre de noyaux aromatiques, soit au nombre de doubles liaisons. L'acénaphthylène ( $R = 2,39 \alpha$ ) se place en effet entre le naphthalène ( $R = 2 \alpha$ ) et l'anthracène ( $R = 2,82 \alpha$ ).

Une remarque s'impose encore concernant la détermination des différentes classes de formules. Suivant la position de la coupure (30)

<sup>1)</sup> *Daudel et Pullman, J. phys.* **7**, 59, 74, 105 (1946).

et (31), on obtient deux séries canoniques I. Cela tient au fait que, comme on l'a vu plus haut, on obtient des formules différentes en suivant le contour de la molécule dans le sens des aiguilles d'une



montre ou dans le sens inverse. Toutefois, cela ne change rien au poids des différentes classes de formules, les formules dérivant de (30) étant ou symétriques de celles dérivant de (31) ou identiques.

Le présent travail n'a pu être effectué que grâce à la générosité de la *Fondation pour bourses de chimie* et à la bienveillante hospitalité que Monsieur le professeur *Ch. Haenny* m'a accordée dans son laboratoire. Je tiens à redire, ici aussi, à la Fondation et à Monsieur le professeur *Haenny* ma vive reconnaissance. Je remercie aussi Monsieur le professeur *R. Daudel* de ses critiques et de ses conseils.

#### RÉSUMÉ.

Une série canonique raisonnable, c'est-à-dire ayant le plus grand nombre possible de formules peu excitées, a pu être établie dans le cas de l'acenaphthylène, produit possédant un C appartenant à trois cycles. La résolution des équations homogènes conduit à des valeurs qui diffèrent de celles trouvées antérieurement. La valeur de l'énergie de résonance, par contre, est en bon accord avec la règle de *Pauling*.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Lausanne.

### 236. Interne Valenzkoordinaten organischer Molekeln

von Hs. H. Günthard, T. Gäumann und E. Heilbronner.

(3. VI. 49.)

1. Für die Aufstellung der Säkularmatrix zur Berechnung der Normalschwingungen beliebiger Molekeln ist von *Wilson* eine besonders übersichtliche Methode entwickelt worden<sup>1)</sup>. Sie besteht im wesentlichen in der Ausführung der folgenden zwei Schritte<sup>2)</sup>:

a) An Stelle der  $3N$  cartesischen Verschiebungskoordinaten  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ) einer aus  $N$  Atomen bestehenden Molekel werden interne Verschiebungskoordinaten  $R_k$  eingeführt. Es existieren im allgemeinen Fall  $3N - 6$  solcher interner Koordinaten. Dabei gilt:

$$R_k = \sum_{i=1}^{3N-6} B_{ki} x_i. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> *E. B. Wilson jr.*, *J. Chem. Physics* **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

<sup>2)</sup> Für nähere Angaben sei auf die Originalliteratur verwiesen.