

UNE INTERPRETATION DU COMPORTEMENT MAGNETOOPTIQUE EXCEPTIONNEL DU CYCLOOCTATETRAENE : UN EXEMPLE DE CONJUGAISON TRIDIMENSIONNELLE MIS EN EVIDENCE AU MOYEN DE L'EFFET FARADAY.

J.F. LABARRE & O. CHALVET

Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Toulouse (France)
et
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S., Paris (France)

(Received in Belgium 19 June 1967)

La rotation magnétique moléculaire du cyclooctatétrène, mesurée dans les conditions habituelles du Laboratoire (1), est égale à $1009 \mu\text{rad}$. La valeur théorique de cette grandeur calculée dans l'hypothèse d'une absence totale de conjugaison dans la molécule au moyen de la systématique additive de rotations magnétiques de liaisons localisées de GALLAIS et coll. (2)(3) est, pour sa part, égale à $832 \mu\text{rad}$.

La différence :

$$E = 1009 - 832 = + 177 \mu\text{rad}.$$

est de l'ordre de grandeur de l'exaltation de rotation magnétique due à la conjugaison observée dans le benzène ($+ 182 \mu\text{rad}$) (4) ; or, on s'accorde actuellement à dire que la structure géométrique du cyclooctatétrène est telle qu'elle interdise quasiment la possibilité d'une délocalisation électronique π le long du cycle : le cyclooctatétrène présente, en effet, une structure non plane "tubée" appartenant au groupe D_{2d} dans laquelle la diffraction électronique a montré l'existence de deux types de liaisons (C.C) alternées de longueur respectivement égale à 1,35 et 1,50 Å ($\widehat{CCC} = 124 \pm 1,5^\circ$) (5).

Comme il est, de plus, bien connu (6) qu'un défaut de planéité d'un cycle organique se traduit en effet Faraday par une chute sensible du pouvoir rotatoire magnétique par rapport à la valeur qu'une loi d'additivité aurait permis de calculer, la valeur E caractéristique du cyclooctatétrène aurait donc dû être négative.

L'existence de la forte exaltation de rotation expérimentalement observée ne semble pouvoir s'interpréter que comme étant la traduction magnétooptique d'une conjugaison dans l'espace

due au recouvrement des orbitales $2p_{\pi}$ des huit atomes de carbone qui pointent deux à deux l'une vers l'autre . Le cyclooctatétraène serait donc un bloc résonnant tridimensionnel analogue à celui dont DOURIS , DUFRAISSE et LEPAGE (7) ont suggéré l'existence dans le diphényl-5,6-naphtacène pour expliquer son comportement en spectroscopie ultraviolette .

La valeur de E obtenue permet d'atteindre celle de la somme des indices de valence libre $\sum I_r$ du système , grâce à la relation antérieurement proposée par l'un d'entre nous , en collaboration avec DE LOTH et GRAFFEUIL (4) :

$$E = 200 (\sum I_r - 1,464)$$

On trouve ainsi $\sum I_r = 2,349$, ce qui signifie que chaque atome de carbone porte un indice de valence libre égal à 0,294 . En utilisant la constante de MOFFITT on peut estimer quel serait l'indice p_{rs} de la liaison qui interviendrait dans l'espace entre les deux atomes de carbone r et s dont les orbitales $2p_{\pi}$ pointent l'une vers l'autre :

$$p_{rs} = 1,732 - 1 - 0,294 = 0,438$$

L'intégrale d'échange correspondante , supposée proportionnelle à S_{rs} (elle-même estimée à partir de la géométrie de la molécule en utilisant les Tables de Mulliken et coll. (8)) , serait égale à $0,22\beta$; cette valeur est sensiblement moitié de celle que l'un d'entre nous , en collaboration avec DAUDEL (9) , avait proposée pour interpréter le spectre ultraviolet du diphényl-5,6-naphtacène ; cette différence paraît assez logique , compte tenu du fait que dans ce dernier cas les orbitales $2p_{\pi}$ étaient à recouvrement coaxial , alors que dans la molécule à laquelle nous nous intéressons ici les deux orbitales impliquées dans la liaison font entre elles un angle de l'ordre de 112° .

Il semble donc , en conclusion , que l'effet Faraday soit en mesure de détecter la présence dans une molécule d'un bloc résonnant tridimensionnel au même titre que la spectroscopie ultraviolette .

Nous tenons à remercier très vivement Monsieur le Directeur DAUDEL pour les suggestions positives qu'il a bien voulu nous faire au sujet du présent travail .

REFERENCES

- (1) Cf. par exemple : J.F. LABARRE , Ann. Chim., (13) , 8 , 45 (1963) .
- (2) G. GALLAIS et D. VOIGT , Bull. Soc. Chim. Fr. 70 (1960) .
- (3) F. GALLAIS , D. VOIGT et J.F. LABARRE , Bull. Soc. Chim. Fr. 2157 (1960).
- (4) J.F. LABARRE , P. DE LOTH et M. GRAFFEUIL , J. Chim. Phys. 63 , 460 (1966).
J.F. LABARRE , F. CRASNIER et J.P. FAUCHER , J. Chim. Phys. 63 , 1088 (1966).
- (5) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions , The Chemical Society , Londres (1958) .
- (6) M.C. LABARRE et J.F. LABARRE , J. Chim. Phys. 63 , 1577 (1966) .
- (7) R.G. DOURIS , Ann. Chim. 4 , 479 (1959) ; C. DUFRAISSE et Y. EEPAGE , C.R. Acad. Sci. Fr. 258 , 1507 et 5447 (1964).
- (8) R.S. MULLIKEN , C.A. RIEKE , D. ORLOFF et H. ORLOFF , J. Chem. Phys. 17 , 1248(1964).
- (9) R. DAUDEL et O. CHALVET , résultats non publiés .