

## Recherches sur la géométrie de quelques hydrocarbures non-alternants : son influence sur les énergies de transition, une nouvelle définition de l'aromaticité

ANDRÉ JULG et PHILIPPE FRANÇOIS

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 2 Mai, 1967

Le fulvène, l'azulène, deux hydrocarbures d'Hafner et le pléiadiène sont étudiés par la méthode L.C.A.O. améliorée. Par essais successifs les charges électroniques  $\pi$  sont en accord avec les charges effectives des orbitales atomiques et les distances interatomiques avec celles déduites des indices de liaison. Les énergies de transition sont en excellent accord avec l'expérience. Les divers essais effectués montrent la nécessité d'obtenir une bonne cohérence pour les charges et les distances. Une nouvelle définition de l'aromaticité est proposée.

Fulven, Azulen, zwei Hafnersche Kohlenwasserstoffe und Pleiadien werden mit Hilfe der verbesserten L.C.A.O.-Methode untersucht. Durch aufeinander folgende Versuche werden die  $\pi$ -Ladungen mit den effektiven atomaren Ladungen in Übereinstimmung gefunden, ebenso die benützten Bindungsabstände mit den durch Bindungsindex berechneten Abständen. Die berechneten Übergangsenergie stimmen mit dem Experiment ausgezeichnet überein. Die verschiedenen Versuche zeigen, daß eine gute Kohärenz für die Ladungen und die Abstände nötig ist. Eine neue Definition für die Aromatizität ist vorgeschlagen.

Molecules of Fulvene, Azulene, two Hafner's hydrocarbones and Pleiadiene are studied using the improved L.C.A.O. theory. Through successive trials, the  $\pi$ -electronic charges are coherent with the effective atomic charges and the interatomic distances with these obtained from bond order. The transition energies are in good agreement with the experiment. The various trials show that it is necessary to obtain a good coherence for charges and bond lengths. A new definition of Aromaticity is proposed.

### Introduction

La mise en oeuvre de méthodes non-empiriques, comme la méthode du champ moléculaire self-consistent, nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques, choix qui porte à la fois sur la nature de ces fonctions et sur la position respective des atomes. L'influence du choix des orbitales de base sur les propriétés des molécules est bien connue. En particulier, si nous nous bornons au cas où l'on utilise des orbitales hydrogénéoides, plusieurs travaux ont montré la nécessité d'adopter pour charge effective une charge cohérente d'après les règles de Slater avec la charge électronique obtenue par le calcul [12, 11]. En revanche la question de la position relative des orbitales, c'est-à-dire la géométrie de la molécule, paraît avoir moins été étudiée, tout au moins en ce qui concerne l'influence des dimensions moléculaires sur les propriétés physico-chimiques. Nous citerons seulement un article récent relatif au potentiel de réduction [22], les autres

travaux ayant surtout eu pour but la recherche de la géométrie elle-même comme par exemple pour les polyènes [24], les polyacènes [25] ou les polyynes [28].

En fait, le problème de la géométrie ne se poserait pas si l'expérience pouvait nous donner des renseignements précis. Malheureusement la détermination exacte des positions respectives des atomes se heurte du point de vue expérimental à de nombreuses difficultés dès que le nombre d'atomes devient un peu élevé, si bien que, parfois, les résultats relatifs à une molécule donnée varient assez considérablement d'un auteur à l'autre. Le cas du naphthalène est très significatif [21]. L'incertitude sur les distances interatomiques place le théoricien devant une situation difficile qui le contraint souvent à postuler un peu arbitrairement la géométrie qui servira de base à ses calculs. D'ailleurs, il n'a pas d'autre solution lorsqu'il s'intéresse à des molécules non encore préparées ou non encore étudiées expérimentalement. Naturellement certaines idées généralement admises l'aident dans ce choix. Par exemple, dans les systèmes aromatiques, il prend toutes les longueurs de liaison égales à 1,40 Å; dans les systèmes où apparaît une alternance de simples et de doubles liaisons, il utilise pour celles-ci des distances respectivement de l'ordre de 1,48 Å et 1,34 Å par analogie avec le butadiène. Mais, bien que vraisemblables, ces valeurs peuvent présenter des écarts notables avec la réalité, écarts qui risquent d'entraîner des variations non négligeables pour les propriétés de la molécule. Un des buts de cet article est précisément d'essayer de voir quel peut être l'ordre de grandeur des erreurs sur les énergies de transition qui résultent d'une géométrie trop standard. Nous avons déjà eu l'occasion d'aborder ce problème à propos du naphthalène [21]. Ici nous avons choisi pour étudier plus complètement ce problème quelques hydrocarbures non alternants à cause de la grande diversité des distances interatomiques qui caractérise cette famille.

### Méthode de calcul

Dans l'ignorance où nous sommes en général des distances inter-atomiques nous nous adresserons aux relations existant entre les distances entre atomes liés et les indices de liaison  $\pi$ . De nombreuses formules ont été proposées mais malgré leur diversité apparente, les résultats sont pratiquement identiques, à quelques millièmes d'Å. De telle sorte que l'on peut considérer que la théorie nous fournit, par l'intermédiaire des indices de liaisons, le moyen d'avoir dans les molécules conjuguées, avec une précision au moins égale à la précision expérimentale, les distances entre atomes liés. Dans cet article nous adopterons la relation:

$$d(\text{Å}) = 1,52 - 0,19 \, l \quad [21]$$

qui rend compte à 0,2% près des distances entre atomes de carbone pour l'éthylène, le benzène et le graphite.

Dans ces conditions nous déterminerons par essais successifs les distances interatomiques jusqu'à obtenir des valeurs en accord avec les indices de liaison obtenus en fin de calcul à quelques millièmes d'Å près. La méthode que nous utilisons est la méthode L.C.A.O. améliorée décrite par ailleurs [19]. Nous avons de plus introduit les perfectionnements apportés récemment:  $W_p$  proportionnel à la charge effective de l'orbitale [20] et intégrales de coeur tricentriques ( $A^+$ ,  $bc$ ) calculées au moyen de la formule CIŽEK-BÉNARD [5]. En ce qui concerne les

distances entre atomes non liés, la théorie ne nous fournit actuellement aucun moyen de les évaluer et nous devons nous contenter de celles déduites de valeurs plausibles pour les angles entre liaisons adjacentes:  $120^\circ$  par exemple pour des atomes hybridés en  $sp_2$  en l'absence de contrainte. L'erreur ainsi introduite n'est pas très grande, d'une part parce que les déformations angulaires à partir de cette valeur sont faibles, quelques degrés au plus, et d'autre part parce que les termes relatifs à des atomes non adjacents dans les matrices énergie sont petits devant les autres et que par conséquent une variation des distances n'apporte qu'une faible modification de leur valeur. Un calcul complet fait sur le *trans*-butadiène montre qu'une augmentation de  $2^\circ$  de l'angle  $\sphericalangle C_1C_2C_3$  abaisse l'énergie de la première transition de 0,01 eV seulement et n'affecte pas les charges électroniques [6]. L'incertitude que l'on peut admettre sur la valeur des angles est donc inférieure à la précision des méthodes de calcul. Dans le cas de déformations notables, comme dans l'azulène, on choisira les angles de façon à ce que l'énergie de déformation à partir de la valeur de  $120^\circ$  soit minimale, c'est-à-dire que, pratiquement, on prendra tous les angles égaux dans une molécule cyclique si cela est possible. L'écart avec la réalité, un ou deux degrés au plus, n'entraînera pas de conséquence appréciable sur les propriétés électroniques calculées.

## Exemples

### A. Fulvène

Nous avons déjà étudié cette molécule [17], cependant il était nécessaire de reprendre les calculs à cause des légères modifications apportées à la méthode.

Le fulvène est une molécule chimiquement et théoriquement suffisamment bien connue pour que l'on puisse considérer l'alternance des simples et des doubles liaisons comme solidement établie. Cependant sa géométrie n'a pas encore été déterminée. Les seules indications que l'on possède sont relatives au cristal de diméthylfulvène, 1,343 Å pour la double liaison extracyclique, 1,346 Å pour celles du cycle et 1,435 et 1,439 Å pour les simples liaisons. Un calcul préliminaire fait à partir de cette géométrie nous a conduit à des valeurs assez différentes.

Dans le Tab. 1 se trouvent rassemblés les résultats relatifs aux essais successifs.

Il ressort de ce tableau que la géométrie classiquement postulée [7], c'est-à-dire respectivement 1,35 et 1,46 Å pour les doubles et les simples liaisons est très valable, si bien que pour cette molécule les énergies de transition ne sont que très peu affectées par une cohérence plus poussée. On remarquera que la géométrie à laquelle nous aboutissons est très voisine de celle obtenue par NAKAJIMA et KATAGIRI [26] par une méthode empirique.

### B. Azulène

Des calculs précédents [17] nous avaient conduits à penser que les liaisons périphériques avaient une longueur uniforme de 1,40 Å et que la liaison binucléaire 9—10 était légèrement plus longue: 1,47 Å. Une détermination expérimentale récente [4] confirme l'uniformité des liaisons périphériques à 1,40 Å mais donne pour la distance 9—10: 1,50 Å.

Tableau 1

Essai	Géométrie (Å)		Charges $\pi$		Energie de transition (eV)	Moment dipolaire (D)
	Liaison		Atome:			
I	1.2:	1,346	1,351	1: 4,030	1,024	0,8
	2.3:	1,470	1,459	2: 1,000	1,008	
	1.5:	1,465	1,469	5: 1,015	1,007	
	5.6:	1,340	1,349	6: 0,925	0,930	
II	1.2:	1,350	1,349	1: 1,030	1,030	1,0
	2.3:	1,470	1,467	2: 1,000	1,000	
	1.5:	1,460	1,458	5: 1,010	1,040	
	5.6:	1,345	1,346	6: 0,930	0,900	
Exp.					3,2	5,1
					( $f = 0,01$ )	( $f = 0,32$ ) [31]

Bien qu'estimant *a priori* cette longueur nettement surestimée, nous avons néanmoins entrepris un calcul avec une telle géométrie. Mais le calcul conduit à des indices de liaison qui nous ramènent à la géométrie précédemment obtenue:

Liaison:	1.2	3.10	4.10	4.5	5.6	9.10
Distances postulées:	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,500
Distances obtenues:	1,397	1,402	1,402	1,397	1,398	1,474

Les énergies des deux premières transitions sont dans cette hypothèse: 2,6 et 4,4 eV.

Nous avons donc recherché la cohérence en partant des valeurs 1,400 et 1,470 Å. Nous avons alors obtenu:

Liaison:	1.2	3.10	4.10	4.5	5.6	9.10
Distance:	1,404	1,398	1,401	1,394	1,402	1,472 .

Charges $\pi$			Transitions (eV)		Moment dipolaire (D)	
Atomes	Postulées	Trouvées	Calculées	Observées (dans cyclohexane)	Calculé	Observé
2	1,00	0,94	$^1B_1$ 2,0	2,1 [23]		
1	1,13	1,13	$^1A_1$ 3,7	3,8		
9	1,00	1,04	$^1B_1$ 4,6	4,7	1,3	1 [1]
4	0,90	0,86	$^3B_1$ 1,7	1,9		
5	1,05	1,06				
6	0,90	0,89				

Comme valeurs expérimentales pour les énergies de transition nous avons pris le maximum de l'enveloppe du système de bandes d'origine vibrationnelle. Les résultats obtenus pour ces énergies sont en très bon accord avec l'expérience, T. E. BLOOR [9] estimant que les valeurs des maximums, qui ont été mesurées dans le cyclohexane, sont surestimées d'environ 0,1 eV. Avec la distance 1,50 Å pour la distance binucléaire, l'accord était nettement moins bon. En ce qui concerne le moment dipolaire, la valeur trouvée est très voisine de celle obtenue par BROWN et HEFFERNAN [12] qui recherchent la cohérence pour les charges en utilisant comme géométrie: 1,39 Å pour les liaisons périphériques et 1,45 Å pour la liaison binucléaire. Expérimentalement le moment dipolaire paraît être de l'ordre de 1 Debye. En conclusion, on voit que dans l'azulène, une petite modification de la géométrie (0,03 Å) sur une des onze liaisons, entraîne une variation de 0,6 eV sur l'énergie de la première transition et de 0,7 eV sur la seconde. La cause de cet effet est certainement due à ce que c'est la liaison 9—10 qui est responsable de la non-alternance du carbone. En son absence, la transition serait beaucoup plus grande (le décapentaène linéaire absorbe vers 4 eV), ce qui nous explique qu'une augmentation notable de la distance, qui diminue l'interaction entre les atomes 9 et 10, entraîne une augmentation non négligeable de l'énergie des transitions.

### C. Hydrocarbures d'Hafner

Avec le fulvène et l'azulène nous avons les deux cas limites qui peuvent se présenter pour des carbures: alternance des simples et des doubles liaisons ou équivalence des liaisons. En revanche dans certaines molécules comme les hydrocarbures synthétisés par Hafner, la situation est différente puisque la seule vue de la formule laisse soupçonner une complexité plus grande dans la répartition

des longueurs. Nous avons choisi pour notre étude le 1-10-penténoheptalène (I) et le 1-8-penténoazulène (II) dont HAFNER a synthétisé les dérivés diméthylés respectivement en 2—4 et en 4—6.

La géométrie de ces molécules étant inconnue, nous avons postulé une géométrie et repris les calculs jusqu'à la cohérence. Dans un essai préliminaire nous avons effectué un calcul par la méthode L.C.A.O. classique pour le carbure I en utilisant des intégrales de liaison  $\beta$  modifiées afin de tenir compte de la diversité des distances interatomiques, ces dernières déduites des calculs de COULSON fait avec des  $\beta$  égaux [2]. Comme relation entre ces intégrales et les distances interatomiques, nous avons utilisé la formule:

$$\beta_{rs} = \beta_0 \exp (6,785 - 5,079 d_{rs})$$

qui rend compte au mieux des valeurs des termes  $L_{rs}$  de la matrice énergie dans les divers calculs faits au laboratoire sur des carbures.

Ce calcul nous a fournit la géométrie suivante:

Liaisons: 1.0 2.3 3.4 4.5 5.6 6.7 1.13 13.14 5.14  
Longueurs: 1,352 1,463 1,350 1,466 1,362 1,453 1,461 1,370 1,463

Géométrie que nous avons utilisée comme point de départ en arrondissant les nombres au centième d'Å. Deux essais successifs ont été nécessaires pour obtenir la cohérence (Tab. 2):

Tableau 2

Essai	Géométrie			Charge			Transition	
	Liaison	Postulée	Obtenue	Atome	Postulée	Obtenue	Symétrie	Energie
I	1.2	1,350	1,361	1:	1,00	1,03		
	2.3	1,460	1,450	2:	1,00	0,93		
	3.4	1,350	1,360	3:	1,00	1,04	$^1B_1$	1,85 eV
	4.5	1,470	1,450	4:	1,00	0,93	$^1A_1$	6,80 eV
	5.6	1,360	1,380	5:	1,00	1,09	$^1B_1$	4,09 eV
	6.7	1,450	1,404	6:	1,00	1,04	$^1A_1$	8,00 eV
	1.13	1,460	1,450	13:	1,00	0,94		
	13.14	1,370	1,380	14:	1,00	0,95		
	5.14	1,360	1,450					
II	1.2	1,360	1,362	1:	1,00	0,98		
	2.3	1,450	1,440	2:	0,94	0,98		
	3.4	1,360	1,363	3:	1,10	1,12	$^1B_1$	1,58 eV
	4.5	1,450	1,448	4:	0,94	0,80	$^1A_1$	3,24 eV
	5.6	1,380	1,380	5:	1,05	1,12	$^1B_1$	3,96 eV
	6.7	1,400	1,410	6:	1,01	1,03	$^1A_1$	5,26 eV
	1.13	1,450	1,447	13:	0,93	0,94		
	13.14	1,380	1,382	14:	0,95	0,98		
	5.14	1,450	1,444					

Expérimentalement le spectre de cette molécule substituée par deux méthyles en 2-4 présente des bandes vers 1,5; 3,2; et 4;8 eV (16).

L'accord avec l'expérience doit donc être considéré comme bon, étant donné les légers déplacements qui doivent résulter de la présence des méthyles. On notera d'autre part que dans le premier essai où nous n'avions pas tout à fait cohérence ni pour les charges ni pour les distances, la première transition se

situait vers 1,85 eV, l'effet est encore plus marqué que pour les autres transitions, ce qui montre la grande sensibilité de l'énergie de transition par rapport aux distances interatomiques et aux charges et par conséquent la nécessité d'obtenir la cohérence pour ces grandeurs.

Pour le carbure II nous avons pour le départ utilisé une géométrie déduite de l'analogie avec le carbure I. Cette géométrie s'est trouvée être suffisamment cohérente:

Liaisons:	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	1—11	3—12	11—12
Longueurs postulées:	1,370	1,430	1,410	1,410	1,410	1,410	1,430	1,400
Longueurs calculées:	1,377	1,426	1,420	1,398	1,412	1,419	1,428	1,410

Seule la cohérence des charges a dû être recherchée. Une fois celle-ci atteinte, on obtient les résultats indiqués dans le Tab. 3:

Tableau 3

Charges			Transitions		
Atomes	Postulées	Obtenues	Symétrie	Energie	Force oscillatrice
1.	0,94	0,94			
2.	1,08	1,08	${}^1B_1$	1,65 eV	0,002 c.g.s.
3.	0,95	0,94	${}^1A_1$	3,19	0,49 c.g.s.
4.	0,95	0,94	${}^1B_1$	3,70	0,45 c.g.s.
5.	0,97	0,97	${}^1A_1$	4,30	0,00 c.g.s.
11.	1,12	1,13	${}^1A_1$	5,22	0,55 c.g.s.
12.	1,11	1,12			

Expérimentalement, on observe pour le dérivé diméthylé en 4—6 des bandes vers 2,6; 3,3; 3,7 et 4,8 eV. L'accord semblerait donc acceptable sauf en ce qui concerne la première transition où une différence de près d'un eV apparaît. Rappelons d'ailleurs que DAS GUPTA [14] obtenait aussi par un calcul semi-empirique un bon accord pour le carbure I et des résultats tout à fait comparables aux nôtres pour le carbure II. Il est cependant à remarquer que le spectre auquel nous nous référons concerne un dérivé diméthylé. Mais la présence de deux méthyles ne saurait expliquer la différence de près d'1 eV que nous trouvons. L'effet de solvant non plus. Aussi pour améliorer la description des états excités nous avons essayé de faire de l'interaction de configuration. On obtient alors, pour les deux familles de transition:

${}^1B_1$	${}^1A_1$
1,6 eV	2,8
( $f = 0$ )	
3,7	4,2
	5,8

Ces résultats sont en meilleur accord avec l'expérience, si l'on admet que la transition  ${}^1B_1$  vers 1,6 eV de force oscillatrice à peu près nulle est passée inaperçue aux expérimentateurs. La différence observée avec le spectre du dérivé diméthylé peut être imputable aux deux substituants et à l'effet de solvant.

*Remarque*

Dans le cas de cet hydrocarbure, l'interaction de configuration améliore la description des états excités, c'est-à-dire modifie les niveaux primitivement calculés. Ce fait nous oblige à reprendre le calcul pour les molécules précédentes pour lesquelles nous avons un bon accord avec l'expérience afin de voir si l'interaction de configuration a un effet sur les énergies des états excités.

Pour l'azulène, l'effet est négligeable: 0,02 eV sur les niveaux  ${}^1B_1$ , à cause de la petitesse du terme d'interaction: 0,195 eV. Pour l'hydrocarbure d'Hafner I, l'effet est du même ordre de grandeur, on obtient en effet les variations:

$$\begin{aligned} {}^1B_1: 1,58 &\rightarrow 1,49 \text{ eV} \\ {}^1A_1: 3,24 &\rightarrow 3,17 \text{ eV} \\ {}^1B_1: 3,96 &\rightarrow 4,05 \text{ eV} \\ {}^1A_1: 5,26 &\rightarrow 5,32 \text{ eV} . \end{aligned}$$

On voit que l'introduction de l'interaction de configuration n'apporte de modifications sensibles que pour le carbure II.

*D. Pléadiène*

Les résultats obtenus par essais successifs sont résumés dans le Tab. 4.

Tableau 4

Essai	Géométrie (Å)			Charges $\pi$			Transitions	
	Liaison	Postulée	Obtenue	Atome	Postulée	Obtenue	Symétrie	Energie
I	1.2:	1,38	1,41	1:	1,00	1,03		
	2.3:	1,41	1,38	2:	1,00	1,00	${}^1B_1$	2,6 eV
	3.14:	1,42	1,42	3:	1,00	0,98	${}^1A_1$	4,2 eV
	1.11:	1,41	1,39	7:	1,00	0,98	${}^1A_1$	4,6 eV
	11.12:	1,42	1,42	8:	1,00	0,99	${}^1B_1$	5,2 eV
	12.14:	1,41	1,44	11:	1,00	1,01	${}^1B_1$	5,4 eV
	7.13:	1,42	1,45	12:	1,00	0,97	${}^1A_1$	6,3 eV
	7.8:	1,38	1,36	14:	1,00	1,04		
	8.9:	1,40	1,44					
II	1.2:	1,40	1,41	1:	1,00	1,08		
	2.3:	1,38	1,38	2:	1,00	0,98	${}^1B_1$	3,2 eV
	3.14:	1,42	1,42	3:	1,00	1,02	${}^1A_1$	4,8 eV
	1.11:	1,39	1,39	7:	1,00	0,93	${}^1A_1$	5,0 eV
	11.12:	1,42	1,42	8:	1,00	0,98	${}^1B_1$	5,4 eV
	12.14:	1,42	1,41	11:	1,00	1,00	${}^1A_1$	5,6 eV
	7.13:	1,44	1,45	12:	1,00	1,04	${}^1B_1$	6,1 eV
	7.8:	1,37	1,37	14:	1,00	1,02		
	8.9:	1,44	1,45					
III	1.2:	1,400	1,410	1:	1,05	1,05		
	2.3:	1,380	1,377	2:	0,99	0,99	${}^1B_1$	3,1 eV
	3.14:	1,420	1,420	3:	1,01	1,01	${}^1A_1$	4,8 eV
	1.11:	1,390	1,387	7:	0,95	0,95	${}^1A_1$	4,8 eV
	11.12:	1,420	1,422	8:	0,98	0,97	${}^1B_1$	5,2 eV
	12.14:	1,420	1,414	11:	1,00	1,00	${}^1A_1$	5,5 eV
	7.13:	1,450	1,449	12:	1,03	1,03	${}^1B_1$	6,1 eV
	7.8:	1,370	1,350	14:	1,02	1,02		
	8.9:	1,450	1,450					

Ce tableau montre très nettement la nécessité d'obtenir une cohérence suffisante aussi bien sur les charges que sur les indices puisqu'entre les essais I et II apparaissent des écarts pour les énergies de transition qui atteignent 0,5—0,6 eV pour les deux premières transitions. Expérimentalement le spectre de cette molécule dans l'éthanol à 95% présente [10]:

1. Un système de bandes peu intenses ( $\epsilon_{max} \sim 500$ ) entre 2,1 et 3,1 eV dont le maximum se situe vers 2,6 eV.

2. Un système plus intense entre 3,1 et 4,9 eV ( $\epsilon_{max} \sim 70.000$ ).

3. Un système de très forte absorption qui débute vers 4,9 eV.

Nos résultats ne s'accordent donc pas avec l'expérience. Aussi comme pour les molécules précédentes, avons nous introduit l'interaction de configurations. Etant donné la proximité des niveaux excités, nous avons jugé préférable d'étendre la base à un plus grand nombre de configurations.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

	Energie avant interaction	Energie après interaction
	3,09	2,80
	5,24	4,64
$B_1$	5,69	6,04
	6,11	6,24
	6,36	6,69
	4,76	4,41
	4,82	4,75
$A_1$	5,44	5,53
	6,27	6,46
	7,12	7,26

Les résultats sont alors en excellent accord avec l'expérience. Le premier système de bandes serait de symétrie  $B_1$ , le second serait en fait dû à plusieurs transitions de symétrie  $A_1$  et  $B_1$ .

### Une nouvelle définition de l'aromaticité

A la géométrie des molécules peut se rattacher la notion d'aromaticité. En effet, la conséquence la plus immédiate pour le benzène de son caractère aromatique par excellence est l'uniformisation des propriétés des liaisons. La même tendance se manifeste dans le naphthalène, l'anthracène et plus généralement dans les acènes où les liaisons périphériques sont à peu près égales. Pourtant les diverses tentatives qui ont été faites pour essayer de donner une définition mathématique de la conception essentiellement intuitive du point de vue chimique de l'aromaticité, se sont toujours orientées dans une autre direction. Citons pour mémoire la règle  $4n + 2$  de HÜCKEL [30] où  $n$  est le nombre d'atomes situés sur la périphérie ou le nombre d'électrons  $\pi$  comme dans l'ion cyclopentadiényle ou l'ion tropylium et la règle  $f + g$  pair de CRAIG [30] où  $f$  et  $g$  sont des nombres déduits des symétries de la molécule. L'application de ces règles conduit parfois à des difficultés, celle de CRAIG en particulier qui fournit pour certains carbures une somme paire ou

impaire selon la formule de KÉKULÉ de référence, ce qui amène à attribuer à de telles molécules un caractère 'pseudo-aromatique', de définition assez floue.

Quelles que soient ces règles, elles présentent toutes l'inconvénient majeur de ne pas donner de gradation entre les limites extrêmes, assez mal définies de plus, que constitue la notion même de carbure aromatique et non aromatique. En revanche, une définition qui serait fondée sur les différences entre les propriétés des liaisons périphériques échapperait à cette critique. Comme critère de l'aromaticité, il nous a paru loisible de prendre l'égalité des indices de liaison ou, ce qui revient au même, l'égalité des distances puisque ces deux grandeurs sont reliées par une fonction linéaire. Dans ces conditions, l'aromaticité sera liée à l'écart quadratique moyen des longueurs des liaisons périphériques:

$$\frac{1}{n} \sum_{(rs)} (d_{rs} - \bar{d})^2$$

$\bar{d}$  représentant la valeur moyenne des longueurs:  $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{(rs)} d_{rs}$ .

Par convention, le benzène où toutes les liaisons sont égales aura une aromaticité égale à 1 et la structure de Kékulé où les indices sont respectivement 1 et 0 pour les doubles et les simples liaisons dans les distances 1,33 et 1,52 Å aura une aromaticité nulle. En posant une loi linéaire entre la moyenne quadratique et l'aromaticité  $A$ , on obtient, compte tenu des limites définies plus haut:

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_{(rs)} \left(1 - \frac{d_{rs}}{\bar{d}}\right)^2$$

Nous avons appliqué une telle définition aux molécules étudiées ici et à quelques autres pour lesquelles nous avons des données suffisamment précises. Nous avons obtenu:

Benzène: 1	Coronène (6):	1,00
Azulène: 1,00	Phénanthrène (6):	0,93
Hafner II: 0,95	Naphthalène (6):	0,90
Hafner I: 0,75	Anthracène (6)	0,89
Fulvène: 0,62	Heptafulvène (18):	0,66
	Paraquinodiméthane (8):	0,6 .

Le classement obtenu est entièrement satisfaisant du point de vue chimique, justifiant ainsi la définition proposée. Notre définition peut d'ailleurs se généraliser moyennant quelques corrections aux molécules contenant des hétéroatomes: par exemple ne considérer que les liaisons carbone-carbone. Appliquée à la série furanne, pyrrole, thiophène, où les longueurs des liaisons doubles et simples sont respectivement:

1,36 - 1,43 [29]; 1,37 - 1,43 [13] et 1,37 - 1,42 [3], notre formule donne pour l'aromaticité les valeurs: 0,87; 0,91 et 0,93.

Cette gradation est en parfait accord avec l'expérience chimique: résistance à l'oxydation et difficulté de plus en plus grande pour donner des réactions diéniques quand on passe du furanne, au pyrrole puis au thiophène, alors que les réactions de substitution sont plus faciles [15].

### Conclusion

Il ressort donc des quelques exemples que nous avons traités, la nécessité absolue de rechercher la cohérence la plus complète possible pour la géométrie comme pour les charges effectives des orbitales atomiques, avant de discuter les résultats obtenus pour les diverses caractéristiques électroniques et de les comparer avec l'expérience. Cette conclusion laisse par là même planer un certain doute sur les résultats qui ont pu être présentés sans se préoccuper de cette question, en particulier sur ceux déduits de théories semi-empiriques où généralement on utilise les mêmes paramètres pour des liaisons entre atomes de même nature bien que leurs longueurs soient différentes.

Les calculs numériques ont été faits par nos soins sur l'ordinateur PALLAS du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

### Bibliographie

1. ANDERSON, A. G., and B. M. STECKLER: *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4941 (1959).
2. ASGAR, A. M., and C. A. COULSON: *Molecular Physics* **4**, 65 (1961).
3. BAK, B.: *J. mol. Spec.* **7** (1961).
4. BASTIANSSEN, O., and J. L. DERISSEN: *Act. Chem. scandinavica* **20**, 1319 (1966).
5. BÉNARD, M.: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris* **263**, 1321 (1966).
6. — Communication personnelle.
7. BERTHIER, G.: *J. chem. Physique* **57**, 344 (1953).
8. BÉRY, J. C., et M. BONNET: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris* **258**, 1805 (1964).
9. BLOOR, J. E.: *Canad. J. Chem.* **57**, 3026 (1965).
10. BOEKELHEIDE, V., and G. K. VICK: *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 653 (1956).
11. BONNET, M., et A. JULG: *J. Chim. physique* **57**, 434 (1960).
12. BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: *Austral. J. Chem.* **12**, 38 (1960).
13. CARLES, P.: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris* **254**, 677 (1962).
14. DAS GUPTA, N. K., u. M. A. ALI: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 101 (1966).
15. FIESER, L., and M. FIESER: *Organic chemistry*. New York: Reinhold 1956.
16. HAFNER, K., u. J. SCHNEIDER: *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 37 (1959).
17. JULG, A., et PH. FRANCOIS: *J. Chim. physique* **43**, 339 (1962).
18. — *J. Chim. physique* **59**, 759 (1962).
19. — *Tetrahedron, Suppl.* **2** **19**, 25 (1963).
20. — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 26 (1966).
21. —, PH. FRANCOIS et R. MOURRE: *J. Chim. physique* **46**, 363 (1962).
22. KOUTECKY, J.: *Zeit. phys. Chem.* **52**, 8 (1967).
23. LAMOLA, A. A.: *J. chem. Physics* **42**, 1715 (1965).
24. LONGUET-HIGGINS, H. C., and L. SALEM: *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1960).
25. — *Proc. Roy. Soc.* **255**, 435 (1960).
26. NAKAJIMA, T., and S. KATAGIRA: *Molecular Physics* **7**, 150 (1964).
27. NORMAN, N., and B. POST: *Acta. crystallogr.* **14**, 503 (1961).
28. PELLÉGATTI, A., J.-C. LIAUTARD et A. JULG: *J. Chim. physique* **62**, 1311 (1965).
29. PUJOL, L., u. A. JULG: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 125 (1964).
30. STREITWIESER, A.: *Molecular orbital theory for organic chemists*, p. 288. New York: John Wiley and Sons.
31. THIEC, J., et W. WIEMAN: *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 177.

Prof. A. JULG  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F 13 Marseille, France