

Une méthode simple de calcul des structures électroniques ($\sigma + \pi$) des borazines et des boroxines substitués de symétrie D_{3h} : une estimation théorique de l'aromaticité comparée de ces molécules

JEAN-FRANÇOIS LABARRE, MARCEL GRAFFEUIL, JEAN-PAUL FAUCHER,
MAURICE PASDELOUP et JEAN-PIERRE LAURENT

Département de Chimie Inorganique de l'Université de Toulouse

Reçu le 8 Avril, 1968

A Simple Method to Calculate the σ - and π -Electron Structure of Borazines and of Substituted Boroxines of Symmetry D_{3h} : A Theoretical Estimation of the Relative Aromaticity of those Molecules

($\sigma + \pi$) electronic structures calculations are performed for eight D_{3h} borazines and boroxines, using in concert previously published *U.V.*-consistent H.M.O.-L.C.A.O. and bond by bond iteration methods. An estimation of bond electronic populations gradients is so obtained, allowing to set up a new aromaticity scale for such molecules. The main results are the following: Borazines are much more aromatic than isologous boroxines and B- or N-graft of alkyl groups or chlorine atoms never decreases (and generally increases) aromaticity.

Une utilisation conjointe des méthodes L.C.A.O.-C.U.V. et d'itération tournante permet d'atteindre des structures électroniques ($\sigma + \pi$) cohérentes avec l'*U.V.* (et donc le gradient de population électronique de liaison qui conditionne l'aromaticité) de huit borazines et boroxines, substitués ou non, de symétrie D_{3h} . L'échelle d'aromaticité obtenue permet de rendre compte des propriétés magnétiques (*RMN*, *RQ*, effet Faraday, diamagnétisme) de ce type de molécules. On parvient en particulier aux deux conclusions essentielles suivantes: les borazines sont nettement plus aromatiques que les boroxines isologues et la greffe de groupements méthyles ou d'atomes de chlore, qu'elle se fasse sur le bore ou sur l'azote, confère toujours au dérivé substitué une aromaticité au moins égale à celle du borazine lui-même.

Es wird für acht Borazol- und Boroxolverbindungen mit D_{3h} -Symmetrie unter Verwendung einer am *UV*-Spektrum geeichten iterativen HMO-LCAO-Theorie die σ - und π -Elektronenstruktur bestimmt. Hiermit kann eine Abschätzung des Gradienten der Bindungselektronendichten gewonnen werden, aus der eine Einteilung der Moleküle nach ihrem aromatischen Charakter hervorgeht. Es ergibt sich, daß die Borazole „aromatischer“ sind als die isoelektronischen Boroxole und daß eine Substitution der H-Atome am Bor oder Stickstoff durch Chlor oder Methylgruppen die Aromatizität fast immer erhöht, jedenfalls aber nie erniedrigt.

Le problème de l'aromaticité des cycles minéraux hexagonaux plans fait l'objet depuis plusieurs années de vives controverses dans la littérature, ces dernières étant essentiellement dues au fait que la notion d'aromaticité elle-même n'avait peut-être pas été suffisamment définie.

Un travail d'ensemble effectué au Département — tant dans le domaine de l'effet Faraday que dans celui des structures électroniques des benzènes substitués — nous a peu à peu conduits à une conception précise des critères auxquels devrait satisfaire une molécule pour pouvoir être qualifiée d'aromatique [1, 2]. L'un de ces critères, parmi les plus importants, peut être atteint au moyen d'un calcul

de la structure électronique ($\sigma + \pi$) de la molécule étudiée puisqu'une molécule n'est aromatique, dans la définition que nous avons envisagée pour ce terme, qu'aux deux conditions expresses suivantes:

1° – il faut que la densité électronique π délocalisée le long du cycle (et caractérisée par la valeur des indices de liaison π) soit élevée;

2° – mais il faut de plus que le gradient de population électronique ($\sigma + \pi$) de liaison [2] qui s'établit entre deux atomes adjacents quelconques du cycle soit aussi voisin de zéro que possible.

Ces deux conditions doivent être simultanément remplies pour que la molécule soit le siège, sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, d'un courant de Pauling-Pople [3, 4] et mérite, de ce fait, le qualificatif d'aromatique.

Ce mémoire a pour but de montrer qu'une telle définition de l'aromaticité d'une molécule est encore valable dans le cas des cycles hexagonaux plans du bore tels que les borazines et les boroxines, substitués ou non, de symétrie D_{3h} .

La méthode de calcul des structures électroniques ($\sigma + \pi$)

Le système π du borazine (I), du boroxine (II) et de leurs dérivés alcoylés (III à VI) est dû au recouvrement des trois orbitales $2p_z$ vides des trois atomes de bore avec les trois orbitales $2p_z$ doublement occupées et de symétrie compatible des trois atomes d'azote ou d'oxygène: il comporte donc 6 électrons – comme dans le benzène – mais les liaisons que ceux-ci engendrent sont ici de type donneur-accepteur.

Les méthodes de calcul semi-empiriques que nous souhaitions utiliser n'étant pas adaptées à l'étude directe d'un système π donneur-accepteur, nous avons été conduits dans la pratique à considérer que tout se passait comme si la liaison (B.N.) d'un borazine par exemple était en fait la superposition

- a) d'une liaison covalente normale π ,
- b) et d'une liaison donneur-accepteur σ , cette dernière étant alors décrite au moyen de l'image de Lowry.

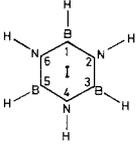
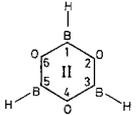
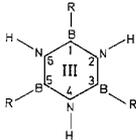
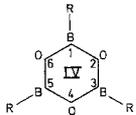
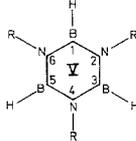
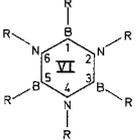
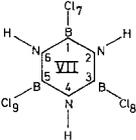
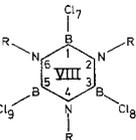
Dans ces conditions, le système π de l'une quelconque des molécules auxquelles nous nous intéressons peut alors être étudié par une méthode classique.

Calcul des structures électroniques π

Nous avons retenu ici, par souci d'homogénéité avec les travaux antérieurement effectués au Laboratoire dans le domaine des hydrocarbures aromatiques, la méthode L.C.A.O.-C.U.V. mise au point par l'un d'entre nous en collaboration avec Julg et Crasnier [5, 6, 7]. Cette dernière, rappelons-le, consiste à affiner les intégrales coulombiennes et d'échange sur la position du maximum de l'enveloppe du système vibrationnel des bandes composantes de la première transition verticale ultra-violette (transition notée ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_2$ [8] pour une molécule du groupe D_{3h}). Ce calcul itératif s'effectue numériquement à l'aide d'un β spectroscopique réduit égal à $-3,02$ eV [7] et en supposant que le terme d'interaction biélectronique (qui assure la levée de dégénérescence dans les méthodes élaborées) est égal à 1 eV [9, 10].

Les atomes de chlore ont pour leur part été introduits en tant que perturbateurs d'une manière classique.

Tableau 1

Composés	Formule développée	Paramètres	λ_{\max} theor.	λ_{\max} exp.
Borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,74 \beta$ $r_{BN} = 1,44 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad [11]$	191 m μ 6,5 eV	191 m μ 6,5 eV
Boroxine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,63 \beta$	202 m μ 6,1 eV	
B Trialcoyl borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - 0,8 \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,81 \beta$ $r_{BN} = 1,39 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad [11]$	197 m μ 6,3 eV	194 m μ 6,4 eV
B Trialcoyl boroxine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - 0,8 \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,69 \beta$	212 m μ 5,8 eV	215 m μ 5,8 eV
N Trialcoyl borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + 0,5 \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,77 \beta$ $r_{BN} = 1,42 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad [11]$	226 m μ 5,5 eV	225 m μ 5,5 eV
N Trialcoyl B Trialcoyl borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - 0,8 \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + 0,5 \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = \beta$	200 m μ 6,2 eV	199 m μ 6,2 eV
B Trichloro borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - 0,8 \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + \beta$ $\alpha_7 = \alpha_8 = \alpha_9 = \alpha + 1,7 \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 0,82 \beta$ $\beta_{17} = \beta_{38} = \beta_{59} = 0,68 \beta$ $r_{BN} = 1,41 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad [11]$	191 m μ 6,5 eV	191 m μ 6,5 eV
B Trichloro N Trialcoyl borazine		$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha - 0,8 \beta$ $\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + 0,5 \beta$ $\alpha_7 = \alpha_8 = \alpha_9 = \alpha + 1,7 \beta$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{61} = 1,00 \beta$ $\beta_{17} = \beta_{38} = \beta_{59} = 0,68 \beta$	200 m μ 6,2 eV	201 m μ 6,2 eV

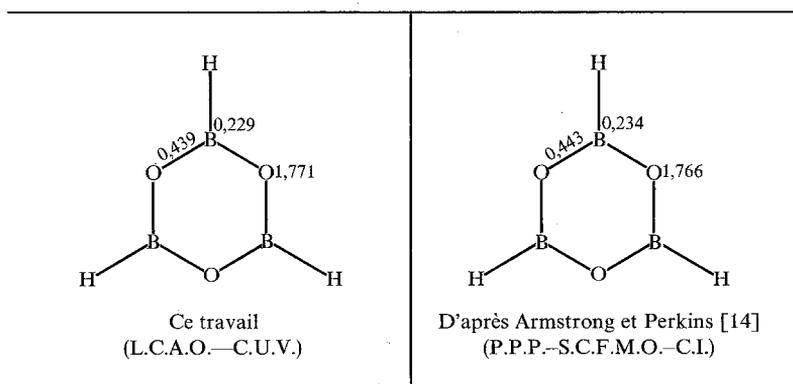
Nous avons rassemblé dans le Tableau 1, en regard de chaque molécule, le jeu de paramètres cohérents avec l'*U.V.* ainsi déterminé¹ ainsi que la longueur d'onde expérimentale de la première transition verticale qui nous a été nécessaire pour l'obtenir. On remarquera que l'intégrale coulombienne ou l'intégrale d'échange d'un atome ou d'une liaison dans un environnement moléculaire donné (sauf, bien entendu, β_{BN}) conserve la même valeur d'une molécule à l'autre. Ce résultat permet en particulier de prévoir d'une manière fondée la position, λ_{\max} théorique, de la bande *U.V.* la plus proche du visible lorsque celle-ci n'a pu être déterminée expérimentalement.

La méthode L.C.A.O.-C.U.V. s'avère, nous en sommes conscients, bien naïve par rapport aux méthodes élaborées qu'il nous aurait été possible d'utiliser [12], mais deux indices relevés dans la littérature semblent nous autoriser à lui accorder finalement un crédit bien supérieur à celui que nous aurions été tenté de lui prêter à priori: les structures électroniques π du borazine et du boroxine eux-mêmes, calculées par Chalvet et coll. d'une part [13] et par Armstrong et Perkins d'autre part [14] en utilisant dans les deux cas la méthode P.P.P.-S.C.F.-M.O. (avec ou sans interaction de configurations), peuvent être considérées comme identiques à celles que nous proposons par la méthode L.C.A.O.-C.U.V. Le Tableau 2 indique les éléments de la comparaison dans le cas du boroxine (charges et indice de liaison π).

Compte tenu de la simplicité de mise en œuvre de notre méthode et dans la mesure où l'accord dont nous venons de parler viendrait à se généraliser, la méthode L.C.A.O.-C.U.V. s'avérerait un moyen d'approche commode de la structure électronique π des cycles hexagonaux minéraux plans.

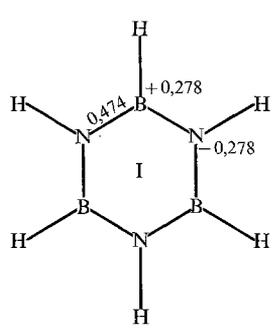
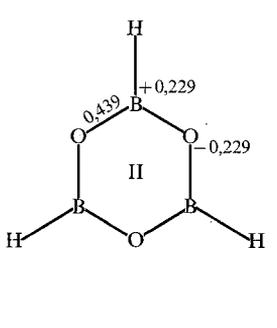
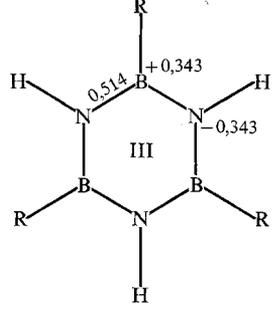
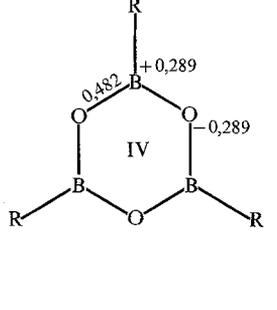
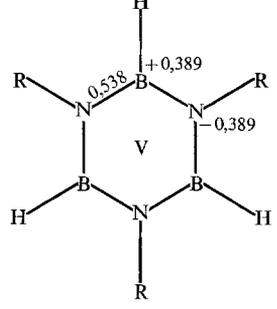
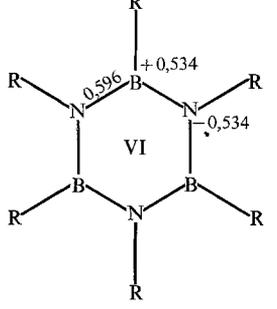
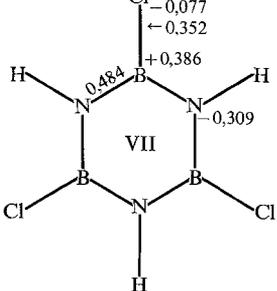
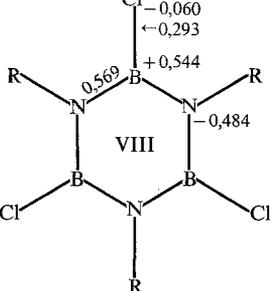
Ceci étant, nous avons calculé, à l'aide des paramètres du Tableau 1, les structures électroniques π (indices de liaison et charges nettes) cohérentes avec l'*U.V.* qui figurent dans le Tableau 3.

Tableau 2



¹ En ce qui concerne le borazine, un examen plus détaillé de ses paramètres figure dans la référence [7] où se trouvent indiquée leur origine et analysés les résultats auxquels ils conduisent par comparaison avec ceux obtenus à l'aide de paramètres quelque peu différents par R. Hoffmann [J. chem. Physics **40**, 2474 (1964)] d'une part et par D. W. Davies [Trans. Faraday. Soc. **56**, 1713 (1960)] d'autre part.

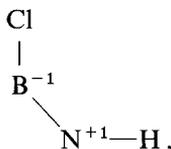
Tableau 3

 <p>I</p>	 <p>II</p>
 <p>III</p>	 <p>IV</p>
 <p>V</p>	 <p>VI</p>
 <p>VII</p>	 <p>VIII</p>

Calcul des structures électroniques σ

Le caractère hétéroatomique des molécules auxquelles nous nous intéressons implique bien évidemment que l'on prenne en considération la polarité du squelette σ qui lui est dû. Les fractions σ des populations électroniques de liaison ont été évaluées au moyen de la méthode d'itération tournante antérieurement publiée [15, 17]; elles sont rassemblées dans le Tableau 4.

Remarque: Dans le cas d'une molécule de symétrie D_{3h} , on peut calculer la polarité du squelette σ de la manière simplifiée suivante [16]: il suffit par exemple de considérer le B-trichloroborazine (VII) comme étant constitué de trois motifs du type



de calculer le diagramme de charges σ de ce dernier par la méthode d'itération tournante à deux centres [17] et de recomposer enfin celui de la molécule par superposition directe de trois diagrammes identiques au précédent.

Les structures électroniques ($\sigma + \pi$)

Les populations électroniques de liaison ($\sigma + \pi$) peuvent être estimées, dans le cadre de la méthode retenue, par simple superposition des diagrammes σ et π des Tableaux 3 et 4. Elles sont indiquées dans le Tableau 5 à côté des valeurs des indices de liaison π .

Ce tableau appelle les remarques suivantes:

1° - L'indice de la liaison (B.O.) s'avère toujours un peu inférieur à la valeur qu'un tel indice présente dans le cas de la liaison (B.N.) du borazine isologue. Ce résultat indique par conséquent un certain appauvrissement de la distribution d'électrons π délocalisés des boroxines par rapport à celle des borazines.

2° - Le gradient de population électronique de liaison qui existe entre les atomes de bore et d'oxygène d'un boroxine est de 2 à 5 fois supérieur à celui que l'on observe le long de la liaison (B.N) d'un borazine substitué ou non (si l'on excepte le cas de l'hexaalcoylborazine²): le Tableau 6 rassemble les valeurs de ce gradient pour les molécules étudiées.

² La structure électronique π du composé (VI) a été calculée en retenant les intégrales coulombiennes α_{H} et α_{N} des composés (III) et (V) et en affinant l'intégrale d'échange β_{BN} de manière à retrouver par le calcul la transition verticale *U.V.* expérimentale (199 m μ). Un tel procédé nous a conduits à adopter $\beta_{\text{BN}} = \beta$, valeur anormalement élevée si on la compare aux valeurs de β_{BN} retenues pour les autres composés alcoylés. Comme par ailleurs le gradient de (P.E.L.) obtenu (0,313) conduit à attribuer aux hexaalcoylborazines une aromaticité en désaccord complet avec l'expérience [20], on peut en conclure que notre méthode de calcul est en défaut dans le cas du dérivé (VI), les radicaux alcoyles devant s'écarter de part et d'autre du plan du cycle borazinique pour des raisons stériques. Un tel défaut de planéité a pour effet de diminuer l'effet bathochrome qui aurait été dû à la substitution, ce qui nous a conduits à une valeur de β_{BN} - et donc à une valeur du gradient de (P.E.L.) - trop élevée. La structure électronique du composé (VI) ne pourra donc être valablement calculée que lorsqu'on connaîtra les caractéristiques géométriques exactes de cette molécule.

Tableau 5

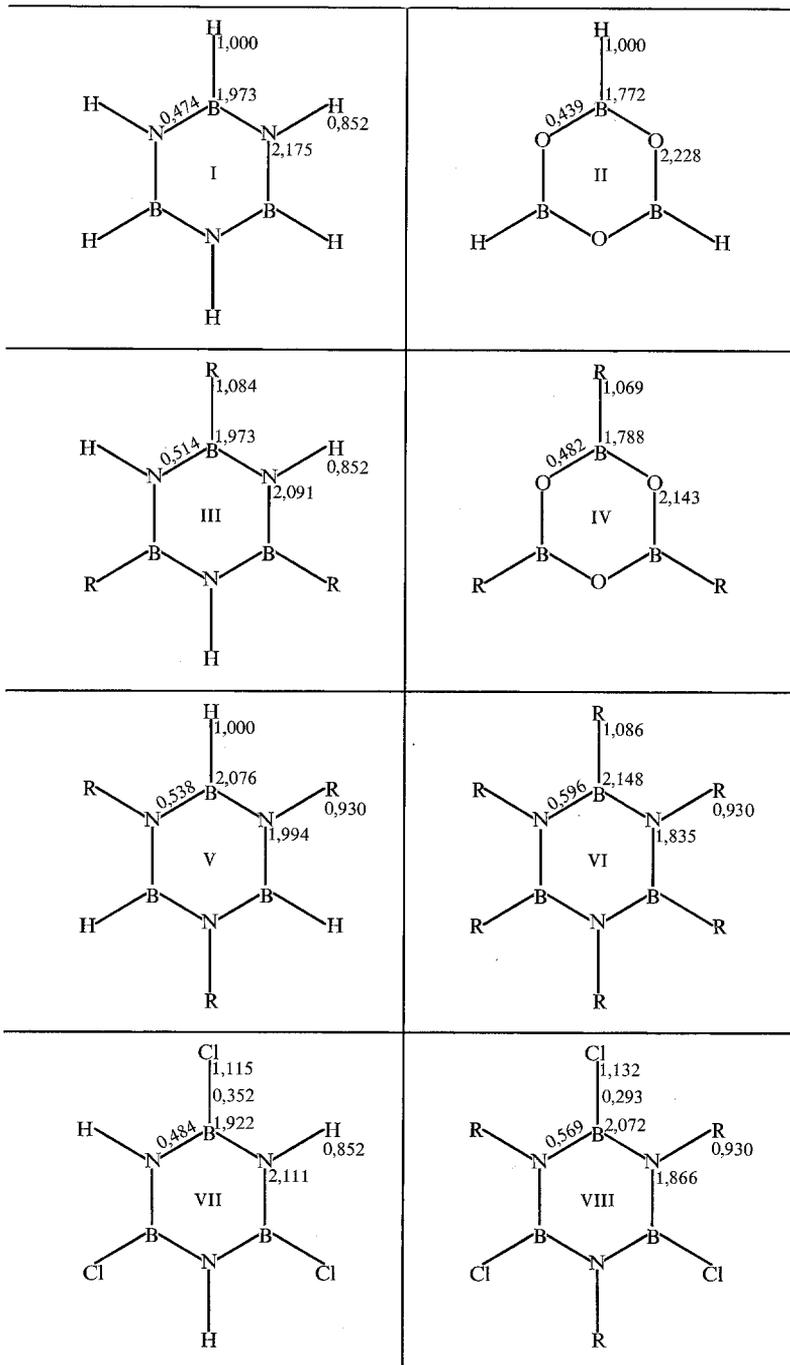


Tableau 6

N°	Composé	$A(P.E.L.)$
II	Boroxine	0,456
IV	B-trialcoyl Boroxine	0,355
VI	N-trialcoyl B-trialcoyl Borazine	(0,313) ^a
{ I	Borazine	0,202 }
{ VIII	B-trichloro N-trialcoyl Borazine	0,206 }
VII	B-trichloro Borazine	0,189
III	B-trialcoyl Borazine	0,118
V	N-trialcoyl Borazine	0,082

^a Cf. la note 2.

Ces deux premières constatations indiquent qu'on a tout lieu de penser que les boroxines doivent présenter un caractère d'aromaticité faible par rapport à celui qu'on peut attribuer aux borazines. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les valeurs des exaltations de rotation magnétique (effet Faraday) et de diamagnétisme dues à la conjugaison obtenues par deux d'entre nous [18, 19, 20].

3° – Nous sommes donc conduits à admettre, comme d'ailleurs nous pouvions l'espérer a priori si notre définition de l'aromaticité a un sens, qu'à indice de liaison π égal, les molécules que nous avons étudiées seront d'autant plus aromatiques que le gradient de population électronique de liaison du Tableau 6 sera plus petit.

La conclusion essentielle qui se dégage alors de ce tableau est que tous les dérivés substitués du borazine que nous avons étudiés (à l'exception toutefois – en apparence – du dérivé (VI)²) sont au moins aussi aromatiques que lui.

Ce résultat fondamental aurait été totalement imprévisible si nous nous étions contentés – comme bon nombre d'auteurs – du seul calcul des structures électroniques π : Ce dernier inciterait en effet à penser que le B-trichloroborazine par exemple (VII), caractérisé par un transfert de charges de 0,309 e de N vers B (Tableau 3), est moins aromatique que le borazine lui-même pour lequel ce transfert est égal à 0,278 e.

C'est donc l'estimation des populations électroniques de liaison σ qui conditionne l'écriture d'une échelle d'aromaticité correcte et il n'est pas étonnant que les auteurs qui ne l'ont pas prise en compte – par analogie avec les composés benzéniques isoélectroniques – aient été conduits à des conclusions erronées.

L'échelle d'aromaticité ainsi proposée trouve d'ailleurs sa justification dans les résultats que deux d'entre nous ont pu obtenir lors d'une étude expérimentale parallèle (*R.M.N.* et diamagnétisme) des courants de Pauling-Pople de ces mêmes molécules [20]; elle est également conforme, au moins en première approximation, aux résultats de Résonance Quadrupolaire [21, 22].

4° – Le Tableau 5 permet enfin de mieux comprendre le comportement jusqu'alors imparfaitement élucidé des chloroborazines.

Divers auteurs ont longuement discuté le problème de la multiplicité des liaisons (B.Cl) dans ce type de molécules [21]: certains étaient en faveur d'une liaison assez fortement multiple, d'autres au contraire, se basant en particulier sur des déterminations de moments quadrupolaires, ne pensaient pouvoir attribuer à la liaison (B.Cl) qu'un caractère π de l'ordre de 6% [22]. Tous cependant semblaient d'accord pour dire que si la liaison (B.Cl) acquérait une certaine multiplicité,

ce ne pouvait être qu'au détriment de la liaison (B.N) du cycle, l'une des paires électroniques libres de l'atome de chlore entrant en compétition avec celle, $2p_z$, de l'azote pour venir occuper l'orbitale vacante $2p_z$ de l'atome de bore.

Le Tableau 5 montre qu'il n'en est pas ainsi puisque si les liaisons (B.Cl) des composés (VII) et (VIII) ont des indices de liaison π assez élevés (0,352 et 0,293), la multiplicité des liaisons (B.N) du cycle ne s'en trouve pas pour autant diminuée: elle serait même plutôt supérieure à la valeur qu'elle présente dans les molécules nonchlorées de référence (I) et (V). Ce résultat repose sur le fait que la greffe de trois atomes de chlore sur une molécule de borazine porte de 6 à 12 le nombre des électrons π susceptibles de se délocaliser dans la molécule et que seul un calcul de la répartition de ces électrons peut permettre d'atteindre les paramètres destinés à la décrire.

L'examen des Tableaux 4 et 5 permet en outre de comprendre qu'il est sans valeur de vouloir déduire la multiplicité de la liaison (B.Cl) d'un chloroborazine d'une étude du moment quadrupolaire de l'atome de chlore correspondant: ceci revient en effet à considérer que les notions d'indice de liaison π et de charge électronique ($\sigma + \pi$) sont liées, ce qui est, on le sait, fallacieux: Dans la molécule (VII) par exemple, la liaison (B.Cl) a une multiplicité de 0,352 tandis que la population électronique ($\sigma + \pi$) de l'atome de chlore ne s'est accrue que de 0,115 e. Il est à noter de plus que cet accroissement est en fait la composante d'un transfert de charges σ de 0,192 e du bore vers le chlore et d'un transfert π de 0,077 e effectué à l'inverse du chlore vers le bore. Le caractère ($\sigma + \pi$) de cet accroissement interdirait encore, s'il en était besoin, qu'il puisse être en relation directe avec l'indice π de la liaison (B.Cl).

Signalons, pour terminer, que le Tableau 5 indique également que les atomes de chlore et d'hydrogène du B-trichloroborazine sont porteurs de charges effectives de signe opposé (Cl^- , H^+), ce qui constitue une justification quantitative de l'hypothèse qu'avait dû faire K. Lonsdale pour interpréter les distances interatomiques (Cl ... Cl), (H ... H) et (Cl ... H) qu'elle avait observées lors d'une étude cristallographique de cette molécule [23].

En conclusion, une utilisation conjointe des méthodes L.C.A.O.-C.U.V. et d'itération tournante permet d'atteindre des structures électroniques ($\sigma + \pi$) cohérentes avec l'U.V. — et donc le gradient de population électronique de liaison qui conditionne l'aromaticité — de huit borazines et boroxines substitués ou non de symétrie D_{3h} . L'échelle d'aromaticité obtenue permet de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques (effet Faraday, diamagnétisme, *R.M.N.*, *R.Q.*) de ce type de molécules.

Recherche effectuée dans le cadre de la R.C.P. n° 47 du C.N.R.S.

Bibliographie

1. Crasnier, F., et J.-F. Labarre: *J. Chim. physique* **64**, 1664 (1967).
2. Labarre, J.-F., M. Graffeuil, et F. Gallais: *J. Chim. physique* **65**, 638 (1968).
3. —, Ph. de Loth, et M. Graffeuil: *J. Chim. physique* **63**, 460 (1966).
4. —, F. Crasnier, et J.-P. Faucher: *J. Chim. physique* **63**, 1088 (1966).
5. —, A. Julg, et F. Crasnier: *C. R. Acad. Sci. France* **261**, 4419 (1965).
6. —, F. Crasnier et J.-P. Faucher: *C. R. Acad. Sci. France* **262**, 1139 (1966).
7. —, M. Graffeuil, et M. Pasdeloup: *J. Chim. physique* **63**, 1236 (1966).

8. Mulliken, R. S.: *Physic. Rev.* **43**, 279 (1933); H. Sponer et E. Teller: *Rev. mod. Physics* **13**, 75 (1941).
9. Julg, A.: *J. Chim. physique* **62**, 1372 (1965).
10. —, P. Francois, et R. Mourre: *J. Chim. Physique* **59**, 363 (1962); A. Julg, et P. Carles: *J. Chim. physique* **62**, 1134 (1965).
11. (I) Bauer, S. H.: *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 524 (1938); (III) Anzenhofer, K.: *Molecular Physics* **11**, 495 (1966); (V) Coffin, K. P., et S. H. Bauer: *J. physic. Chem.* **59**, 193 (1955); (VII) Coursen, D. L., et J. L. Hoard: *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4219 (1952).
12. Cf. par exemple: Perkins, P. G., et D. H. Wall: *J. chem. Soc. (London)* **1966**, 235; Brown, D. A., et C. G. Mac Cormack: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 350 (1966); Giambiagi, M., M. S. de Giambiagi, et E. Silberman: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 435 (1966); Balaban, A. T., et Z. Simon: *Rev. roum. de Chimie* **9**, 99 (1964); Shriver, D. F., D. E. Smith, et P. Smith: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 4142 (1964).
13. Chalvet, O., R. Daudel, et J. J. Kaufman: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 399 (1965); *Advances in Chemistry series* **24**, 251 (1964).
14. Armstrong, D. R., et P. G. Perkins: *J. Chem. Soc. (London)* **1967**, 790.
15. Gallais, F., D. Voigt, et J.-F. Labarre: *J. Chim. physique* **62**, 761 (1965).
16. de Loth, Ph.: Communication personnelle.
17. Gallais, F., Ph. de Loth, et J.-F. Labarre: *J. Chim. physique* **63**, 418 (1966).
18. —, M. Padeloup, et J.-P. Laurent: *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 906.
19. Laurent, J.-P., et M. Padeloup: *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 908
20. — —, et G. Cros: Résultats non publiés.
21. Cf. en particulier: I. M. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenbury, et H. A. Willis: *Spectrochim. Acta* **18**, 1487 (1962).
22. Ring, M. A., et W. S. Koski: *J. chem. Physics* **35**, 381 (1961).
23. Lonsdale, K.: *Nature* **184**, 1060 (1959).

Dr. J.-F. Labarre
Département de Chimie Inorganique
38, rue des 36-Ponts
F-31 Toulouse