

Indices de Liaison et Isométrie de Valence

G. FELER

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée; 23, Rue du Maroc, Paris 19^e, France

Reçu le 27 Novembre, 1967

The use of static indexes of reactivity in the prediction of cyclisation in conjugated molecules in both ground and excited states is discussed. Properties of systems containing heteroatoms are shown to be obtainable from those of hydrocarbons and rules for alternate systems are used to determine the effect of excitation upon bond orders and free valences. Next, molecules are classified according to their theoretical behaviour and a comparison with experiment is made. By introducing an extra "donating group effect" which favours cyclisation, we are able to explain the reactivity of α , β , and γ tropolone.

On discute l'emploi des indices statiques de l'état fondamental ou excité à la prévision des possibilités de cyclisation de molécules conjuguées. On ramène le cas des systèmes comportant des hétéroatomes à celui des hydrocarbures, puis on utilise les propriétés d'alternance pour dégager l'effet de l'excitation sur leurs indices de liaison et les valences libres. Les molécules sont classées par comportement théorique et on compare à la réactivité expérimentale. L'introduction d'un effet «donneur» favorable à la cyclisation permet d'expliquer le comportement des α , β et γ tropolone.

Die Anwendung statischer Indices für Grund- und angeregten Zustand zu Aussagen über die Cyclisierung konjugierter Moleküle wird diskutiert. Dabei zeigt sich, daß sich die Eigenschaften von Systemen mit Heteroatomen auf jene von Kohlenwasserstoffen zurückführen lassen. Ferner kann man Regeln für alternierende Systeme angeben, die den Einfluß der Anregung auf Bindungsordnung und freie Valenzen bestimmen. Schließlich werden Moleküle nach ihrem theoretischen Verhalten klassifiziert und Vergleiche mit dem Experiment angestellt. Durch Einführung des Donatorgruppen-Effekts, der die Cyclisierung begünstigt, kann die Reaktivität von α -, β - und γ -Tropolon erklärt werden.

Introduction

Certains systèmes conjugués sont susceptibles de cyclisation interne dans l'état fondamental ou par excitation photochimique [1, 2, 3, 4]. Une relation entre cette réactivité et quelques indices statiques des états électroniques considérés, en particulier l'indice de liaison π , a souvent été proposée [5, 6, 7, 10].

On a discuté ici cette relation au moyen de règles permettant de prédire l'effet de l'excitation sur ces indices, dans des systèmes comportant ou non des hétéroatomes. Ces règles facilitent la comparaison des exemples connus et leur compréhension. Il en résulte de meilleures possibilités d'interprétation des différences éventuelles entre le comportement prévu et l'expérience.

I. Généralités

L'exemple le plus simple de l'isométrie de valence étudiée est la transformation du cis butadiène en cyclobutène, sous l'action de la lumière [20].

Une telle cyclisation est le résultat d'une rotation autour des liaisons 1—2 et 3—4, accompagnée d'un rapprochement des carbones 1 et 4 et d'une transformation de l'état d'hybridation des carbones 1 et 4 de sp^2 en sp^3 , de sorte que l'interaction π entre ces atomes est remplacée par une liaison σ . Le système

conjugué initial subit donc une transformation profonde par ces «tautoméries de valence». On obtient souvent ces transformations par excitation photochimique dans un domaine de longueur d'onde correspondant aux transition $\pi-\pi^*$ (ou éventuellement $n-\pi^*$) des molécules étudiées. Mais certains systèmes peuvent se cycliser par simple chauffage. Cette distinction essentielle, ainsi que d'autres faits moins directs semblent montrer [3] que suivant les systèmes où selon les cyclisations observées d'un même système, la réaction doit avoir lieu dans un état fondamental vibrationnellement excité, ou bien dans un état électronique excité. Dans ce dernier cas, le produit final serait dû à une désexcitation de la molécule après sa transformation dans l'état excité [9].

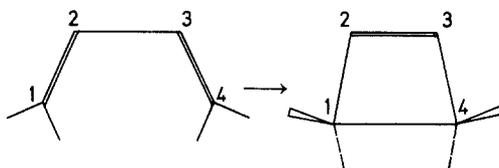


Fig. 1. Transformation du butadiène en cyclobutène. Les indications de doubles liaisons en 1—2 et 3—4 ou en 2—3 et de la position des liaisons attachées aux carbones 1 et 4 suivent les conventions habituelles

Dans le cadre de la méthode statique, acceptée dans ce travail, ces différences de réactivité entre état électronique fondamental ou excité peuvent être mises en évidence par l'effet de l'excitation sur les indices statiques liés à la fonction d'onde électronique π du système conjugué considéré [14].

On a proposé en particulier que l'augmentation dans la fonction d'onde π du poids des formules mésomères décrivant un état de liaison voisin du système cyclisé serait favorable à la cyclisation. L'augmentation des indices de valence libre de deux centres a aussi été considérée comme favorisant une éventuelle liaison σ entre eux. Ces deux critères ont été appliqués avec succès au cas du butadiène [5].

L'indice de réactivité le plus souvent proposé pour l'étude des cyclisations est cependant l'indice de liaison π .

La justification habituelle du rôle de cet indice dans les cyclisations est une conséquence de l'hypothèse selon laquelle un rapprochement de deux centres entraîne une augmentation de l'énergie d'interaction π représentée par une intégrale de résonance négative entre ces centres. En effet, on peut alors montrer que:

a) Le rapprochement des centres provoque une stabilisation proportionnelle à l'indice de liaison [13].

b) Un changement d'état électronique provoque une déformation stabilisante du système proportionnelle à la variation de l'indice de liaison [11].

On a donc proposé que si l'excitation électronique augmente l'indice de liaison entre des centres non liés, elle serait favorable à la cyclisation et inversement.

Le calcul d'indices de liaison de l'état fondamental ou excité d'hydrocarbures conjugués alternants, méthylés ou non [6], ou bien de nombreux systèmes conjugués pouvant comporter des hétéroatomes ([10] et surtout [7]) a semblé confirmer cette proposition.

Il faut cependant discuter l'apparence de succès des prévisions théoriques, comme le montrent les considérations suivantes:

1. Le rôle des indices de liaison proposé ci-dessus ne correspond pas au problème réel, car le rapprochement des centres entre lesquels va s'établir la liaison σ n'est qu'un aspect secondaire de la transformation du système. Le lien entre indice de liaison π du système et évolution ultérieure n'est donc pas direct¹.

De plus, des facteurs sans relation directe avec les indices de liaison peuvent jouer un rôle important dans la réactivité. Certains sont une conséquence de la modification de géométrie nécessaire à la cyclisation et leur interprétation est évidente: contrainte stérique, par exemple. D'autres n'apparaissent qu'après comparaison de systèmes dont les indices de liaison varient de façon voisine. On en verra un exemple dans ce travail.

2. L'interprétation de l'accord fréquent entre prévisions théoriques et expérience est ambiguë car les exemples proposés sont voisins, comme on le verra. D'autre part, on montrera que les variations de l'indice de liaison entre les centres considérés s'accompagnent de celles des indices que autres liaisons participant fortement à la réaction si bien qu'on ne peut affirmer que la variation de ce seul indice est responsable de la réactivité. Enfin, poids des formules mésomères et indices de valence libre varient en même temps que les indices de liaison. Ces divers indices de réactivité risqueraient donc de permettre des prévisions équivalentes. On montrera ici que valence libre et indice de liaison ne se comportent de façon voisine que dans certains cas, et que l'expérience semble trancher en faveur de l'indice de liaison.

II. Une Approche Théorique Qualitative

Les nombreuses molécules conjuguées susceptibles de cyclisation interne comportent le plus souvent deux ou trois liaisons éthyléniques conjuguées de diverses manières à des groupements carbonyle ou donneur mésomère. L'objectif de ce chapitre est de dégager comment les indices de liaison de ce type de systèmes conjugués varient suivant les positions ou suivant le système lors de la plus basse² excitation électronique. On cherche donc à prévoir ou à expliquer les résultats que donneraient des calculs de ces indices en méthode LCAO. MO. Cette approche qualitative permet de gagner en généralité et en souplesse d'application ce que l'on perd en précision numérique, souvent illusoire.

On considérera d'abord des cas limites permettant d'expliquer comment un système conjugué comportant des hétéroatomes s'apparente à un hydrocarbure alternant. Puis on déduira des propriétés des hydrocarbures conjugués alternants l'effet d'une excitation sur les indices de liaison et les valences libres. Les résultats numériques du chapitre suivants permettront de vérifier la validité de cette approche qualitative.

1. Effet des hétéroatomes

a) Les groupements donneurs: $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_2$, $-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-$

Ces groupements apportent 2 électrons et 1 centre au système π . Si on leur attribue un pouvoir électroattracteur π très grand, ces groupements retiennent leurs deux électrons, si bien qu'une orbitale moléculaire est localisée sur l'hétéro-

¹ C'est une faiblesse de l'approche statique de la réactivité. Il en résulte en particulier qu'on ne peut expliquer pourquoi une cyclisation sera corotatoire ou disrotatoire. Par contre si on corrèle [19] la symétrie des fonctions d'onde π initiale et $\sigma-\pi$ finale, cet aspect de la réactivité apparaît mieux.

² Ces plus basses excitations sont les seules intéressantes en photochimie.

atome. Les autres orbitales moléculaires étant orthogonales à celle-là ont une localisation nulle sur l'hétéroatome et restent inchangées par sa présence. Tout se passe alors comme si le système π ne comprenait pas l'hétéroatome.

Un cas particulier intéressant se présente lorsque l'hétéroatome relie deux parties du système conjugué: il supprime la conjugaison entre elles.

b) Le groupement carbonyle: $-C=O$

Ce groupement est formé d'un atome d'oxygène relié à un carbone. Chacun d'eux donne un électron et un centre au système π . A cause de l'électronégativité de l'oxygène et de la courte liaison $C=O$ (qui se traduit par $\beta_{CO}^C < \beta_{CC}^C$), l'effet du $C=O$ est assez loin de celui d'une double liaison supplémentaire. Une autre façon limite de définir le rôle de ce groupement consiste à considérer le pouvoir électro-attracteur de l'oxygène comme suffisant pour provoquer une localisation d'une MO. sur ce groupement. Alors le reste du système conjugué sera l'ion positif d'un hydrocarbure conjugué en général impair car il comporte le carbone supplémentaire apporté par le $C=O$.

Un compromis entre ce cas limite et celui du polyène à une double liaison supplémentaire peut suffire à expliquer l'effet de la plus basse excitation $\pi - \pi^*$ sur les indices de liaison.

Lorsque le système conjugué est peu étendu et que ses effets donneurs sont faibles, les transitions $n - \pi^*$ dûs au groupement $C=O$ sont les plus basses transitions électroniques de la molécule.

Dans une telle excitation, l'atome d'oxygène perd un électron σ et son pouvoir attracteur π s'accroît: on se rapproche d'un cas limite où le système conjugué excité se décrit au moyen d'une MO. localisée sur cet atome et de l'état fondamental neutre de l'hydrocarbure impair défini ci-dessus.

2. Effet de l'excitation sur les indices de liaison des hydrocarbures linéaires

L'indice de liaison entre atomes p et q s'écrit:

$$P_{pq} = \sum_i n_i c_{ip} c_{iq}$$

où c_{ip} est le coefficient de l'orbitale atomique p dans la i ème orbitale moléculaire occupée n_i fois ($n_i = 0, 1$ ou 2).

A la plus basse excitation $n - \pi^*$ correspondrait l'occupation de la plus basse MO. libre, sans variation de l'occupation des orbitales initiales.

A la plus basse excitation $\pi - \pi^*$ correspond le passage d'un électron de la plus haute orbitale initialement occupée à la première MO. libre.

L'excitation fait donc varier les nombres n_i et peut modifier les indices de liaisons. Des propriétés des orbitales moléculaires en méthode LCAO., résulte une première conséquence: Ces MO. sont normalisées et les coefficients des orbitales atomiques des carbons dans cette MO. sont du même ordre de grandeur, si bien que leurs valeurs diminuent lorsque le nombre de sommets du polyène augmente. L'effet de l'excitation sur les indices de liaison diminue donc à taille croissante du système conjugué.

Utilisons maintenant les propriétés des hydrocarbures conjugués alternants [13, 21].

a) Hydrocarbure alternant à nombre pair de carbones

La première orbitale vide dans l'état fondamental à couches complètes est image de la plus haute orbitale occupée, c'est à dire que les coefficients de ces 2 orbitales sont alternativement égaux et opposés.

L'effet de la plus basse excitation $\pi - \pi^*$ sur les indices de liaison sera donc la différence de 2 contribution symétriques ou égales suivant que les centres considérés sont séparés par un nombre impair ou pair de liaisons conjuguées.

Dans le premier cas l'effet sur l'indice sera important.

Dans le second cas, l'indice de liaison qui était nul dans l'état fondamental, le reste dans l'état excité [21].

Pour déterminer si la plus basse excitation $\pi - \pi^*$ accroît ou décroît un indice de liaison, on utilisera le fait que la $n^{\text{ième}}$ orbitale moléculaire d'un hydrocarbure conjugué linéaire a $(n - 1)$ noeuds. Si cet hydrocarbure est pair, la plus haute MO. occupée dans l'état fondamental change de signe aux extrémités de chaque liaison «simple» et la première MO vide change de signe aux extrémités de chaque liaison «double» du dessin habituel de l'hydrocarbure.



Fig. 2. Représentation conventionnelle d'un hydrocarbure linéaire pair

On voit donc en particulier que la plus basse excitation $\pi - \pi^*$ décroît les indices des liaisons «doubles» et accroît ceux des liaisons «simples». Plus généralement elle décroît les indices de liaison entre centres séparés par un nombre pair de liaisons «simples» et accroît ceux des centre séparés par un nombre pair de ces liaisons.

b) Hydrocarbure conjugué linéaire à un nombre impair de carbones

L'ion positif ou le radical de tels systèmes est utilisé dans l'approximation proposée pour décrire l'effet d'un $C=O$. La première orbitale inoccupée de l'ion positif est non liante: les coefficients extrêmes sont non nuls, les autres alternativement nuls et non nuls, et les coefficients non nuls égaux en valeur absolue et de signe alterné [22]: figure ci-dessous.

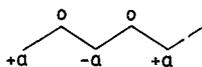


Fig. 3. L'orbitale non liante d'un hydrocarbure linéaire impair

Dans la plus basse excitation $n - \pi^*$, il y a passage de l'ion positif de l'hydrocarbure au radical, c'est-à-dire apport d'un électron dans l'orbitale non liante: cela contribue seulement aux indices de liaison entre sommets séparés par un nombre pair de liaisons³.

³ Si n est le nombre de carbones du polyène, cette contribution vaut $\pm 1/n$.

3. Indices de valence libre: effet de l'excitation

Soit V_r , l'indice de valence libre de l'atome r .

$$V_r = C - \sum_s P_{rs}.$$

La somme sur s ne comprend que les indices de liaison $P_{r,s}$ des atomes liés à r .
On doit encore distinguer deux cas:

a) Système linéaire à nombre pair de carbones

1. *Atomes en bout de chaîne.* Ces atomes ne sont liés qu'à 1 liaison «double». La plus basse excitation $\pi - \pi^*$ diminue son indice de liaison et accroît donc la valence libre du carbone en bout de chaîne.

2. *Atomes de type 2.* Ils sont liés à 1 liaison «simple» et 1 liaison «double». L'indice de liaison de la première croît, celui de la seconde décroît par excitation. Comme il n'y a pas compensation exacte, l'indice de valence libre des carbones de type 2 variera cependant mais beaucoup moins que celui des carbones de type 1.

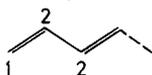


Fig. 4. Les atomes de types 1 et 2

b) Système linéaire à nombre impair de centres

L'occupation de l'orbitale non liante ne contribue pas aux indices de liaison entre atomes liés, et il n'y a donc pas d'effet sur les indices de valence libre dans une excitation $n - \pi^*$.

c) Conséquences

On obtient alors la règle qualitative suivante: l'effet principal de la plus basse excitation électronique sur les indices de valence libre est un accroissement de ceux des carbones en bout de chaîne des systèmes pairs.

En conséquence, la somme (ou le produit) des indices de valence libre des extrémités d'un polyène s'accroît toujours par la plus basse excitation $\pi - \pi^*$. Par contre l'indice de liaison décroît lorsque le polyène comporte $(2n + 1)$ liaisons doubles (cas de l'héxatriène). Ce n'est donc que lorsque le polyène comporte $2n$ liaisons doubles qu'indices de liaison et de valence libre se comportent de même.

III. Vérification Numérique et Comparaison à l'Expérience

Les règles proposées pour les hydrocarbures conjugués permettent de voir comment une excitation électronique agira sur l'indice de liaison entre centres susceptibles de se lier par une liaison σ et sur les indices des autres liaisons participant à cette cyclisation.

Le traitement proposé de l'effet des hétéroatomes permet d'étendre ces règles à des cas divers. Mais alors les règles proposées ne sont plus vérifiées qu'approximativement. Des méthodes de perturbation montreraient que les indices de liaison se prêtent bien à de telles approximations⁴.

⁴ On sait que pour un hydrocarbure alternant, $\pi_{s,r} = \frac{\partial P_{rs}}{\partial \alpha_r} = 0$. Il en serait différemment pour les charges atomiques.

On a préféré étudier numériquement l'écart entre les indices de liaisons de polyènes usuels et de divers systèmes conjugués qui leur sont apparentés.

Les calculs ont été faits en méthode LCAO. MO. simple [12]. On a donné aux paramètres traduisant l'effet des hétéroatomes des valeurs usuelles:

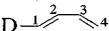
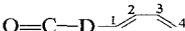
$$\begin{aligned}\alpha_D (\text{donneur}) &= \alpha_{O^*} (\text{C=O dans une excitation } n-\pi^*) \\ &= \alpha_C + 2\beta_{CC} \\ \alpha_O (\text{C=O}) &= \alpha_C + \beta_{CC} \\ \beta_{CO} &= 1,5 \beta_{CC}.\end{aligned}$$

Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1, 2, 3, 4 et commentés si nécessaire. On profite de ce regroupement pour comparer le comportement expérimental de chaque famille avec l'effet de l'excitation sur les indices de liaisons. Sauf indication particulière, on renvoie à [2] pour les faits expérimentaux invoqués.

a) Tableau 1: la famille des diènes 1—3

En même temps que l'excitation $\pi-\pi^*$ accroît beaucoup les indices de liaison 1—4 et 2—3, elle diminue 1—2 et 3—4. Ce résultat est en accord avec l'attribution de la cyclisation à une évolution du système dans l'état excité lui-même [20].

Tableau 1. Diène 1-3

Molécule				
P_{12}	P_{12}^*	+0,892	+0,821	+0,825
P_{34}	P_{34}^*	+0,446	+0,435	+0,428
P_{23}	P_{23}^*	+0,448	+0,879	+0,880
P_{14}	P_{14}^*	-0,450	+0,472	+0,469
		+0,276	+0,706	+0,708
			-0,407	-0,412
			+0,231	+0,207

b) Tableau 2: les triènes 1—3—5

L'excitation augmente les indices de liaison 1—4 (ou 3—6), 2—3 (ou 4—5); diminue 1—6 et les indices des liaisons « doubles ». Ces transformations, favorables à une cyclisation 1—4 (ou 3—6) s'opposent à une cyclisation 1—6 dans l'état électronique excité.

Tableau 2. Triène 1-3-5

Molécule				
P_{12}	P_{12}^*	+0,871	+0,790	+0,864
P_{23}	P_{23}^*	+0,483	+0,516	+0,399
P_{45}	P_{45}^*		+0,492	+0,665
P_{34}	P_{34}^*	+0,785	+0,765	+0,830
P_{14}	P_{14}^*	-0,388	-0,347	-0,364
P_{36}	P_{36}^*		-0,371	+0,030
P_{15}	P_{15}^*	-0,086	-0,101	+0,063
P_{16}	P_{16}^*	+0,301	+0,274	+0,185
		+0,629	+0,588	+0,603
		+0,677	+0,672	+0,638
		+0,435	+0,451	+0,508
		+0,048	+0,036	-0,002
		-0,184	-0,183	-0,132
		-0,242	-0,207	-0,228

Il a déjà été constaté [3, 6, 7] que des faits expérimentaux semblaient en accord avec cet effet de l'excitation électronique. On remarquera ici que dans le Tableau 2, les systèmes 2a et 2c sont tous deux susceptibles de cyclisation thermique en 1—6:

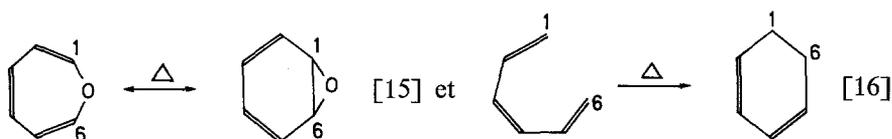


Fig. 5. Equilibre thermique de cyclisation de la trienone

Fig. 6. Cyclisation thermique de l'hexatriène

Ce résultat est prévisible à partir de la plus grande valeur de l'indice de liaison 1—6 en état fondamental mais pas de la diminution correspondante des indices de valence libre en 1 et 6.

Systeme 2b: Le groupement donneur apporte une dissymétrie qui se traduit peu dans les indices de liaison. Néanmoins la cyclisation photochimique se produit en 1—4 et non en 3—6:

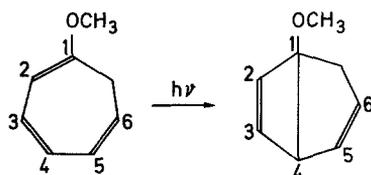


Fig. 7. Cyclisation photochimique dissymétrique

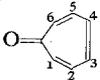
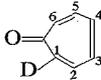
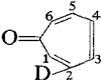
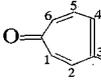
Nous proposons que cette préférence soit attribuée à un effet du groupement donneur sur le carbone auquel il est attaché. Cet effet faciliterait le changement d'état d'hybridation nécessaire à la cyclisation.

L'intérêt d'une telle interprétation vient de ce qu'elle permet d'expliquer également la réactivité des tropolones:

c) Tableau 3: tropone et tropolones

La plus basse transition est probablement $\pi-\pi^*$. Cette interprétation proposée pour le spectre de la tropone [17] est plus vraisemblable encore pour les

Tableau 3. *Tropone et tropolones*

Molécule								
P_{23}	a) +0,568 +0,713		b) +0,601 +0,718		c) +0,526 +0,657		d) +0,525 +0,663	
P_{45}			+0,590 +0,704		+0,558 +0,702		+0,599 +0,708	
P_{14}	-0,320 +0,059		-0,296 +0,055		-0,289 +0,076		-0,290 +0,076	
P_{36}			-0,306 +0,041		-0,335 +0,032		-0,295 +0,045	
P_{25}	-0,173 -0,244		-0,201 -0,239		-0,159 -0,223		-0,154 -0,214	
P_{16}	+0,267 -0,201		+0,259 -0,174		+0,240 -0,214		+0,247 -0,183	

tropolones à cause de l'effet du groupement donneur. Cette transition de symétrie B_2 dans le spectre de la tropone correspond à peu près à la plus basse transition $\pi - \pi^*$ de l'héxatriène et il en résulte des effets atténués mais de même sens sur les indices de liaison.

On est donc conduit à expliquer la décomposition photochimique de la tropone en $C=O$ et C_6H_6 par une cyclisation intermédiaire 1—6 dans un état fondamental vibrationnellement excité. L'excitation probablement importante de la « vibration 1—6 » pourrait être due à la variation de cet indice de liaison par désexcitation. Par contre les cyclisations photochimiques 1—4 de l' α tropone (3b) et 3—6 de la γ tropolone (3d) se feraient dans l'état excité lui-même. L'absence de cyclisation 1—4 ou 3—6 de la β tropolone (3c) serait due à ce que l'effet de l'excitation est atténué par rapport aux cas du Tableau 2. Cela est conciliable avec les réactivités des α et γ tropolone si l'on introduit comme précédemment un effet favorable à la cyclisation dû à l'action du groupement donneur sur l'atome auquel il est attaché et si on admet que cet effet ne suffit pas à compenser l'effet défavorable de l'excitation $\pi - \pi^*$ sur l'indice de liaison 2—5 de la β tropolone.

d) Tableau 4: exemples de transitions $n - \pi^*$

On a indiqué qu'un compromis entre 2 cas limites était nécessaire pour expliquer l'effet d'une excitation $n - \pi^*$ sur les indices de liaison des systèmes carbonylés.

Le passage du polyène pair à un ion négatif explique la décroissance par excitation des indices des liaisons « doubles », l'accroissement des indices des liaisons « simples » ou des indices 2—5 (cas 4, a, b, c) ou 4—7 (cas 4, c).

Si on interprète l'excitation $n - \pi^*$ par le passage de l'ion positif de l'hydrocarbure impair au radical, on comprend en particulier la croissance des indices de liaison 1—5 (cas 4, a, b, c) ou la décroissance de 1—7 (cas 4, c).

Tableau 4. Transitions $n - \pi^*$

Molécule							
P_{23}	P_{23}^*	+0,800	a) +0,596	+0,757	b) +0,574	+0,772	c) +0,597
P_{34}	P_{34}^*	+0,478	+0,580	+0,539	+0,578	+0,524	+0,638
P_{25}	P_{25}^*	-0,396	-0,188	-0,339	-0,171	-0,339	-0,165
P_{15}	P_{15}^*	-0,122	+0,048	-0,118	+0,067	-0,105	+0,004
P_{17}	P_{17}^*					+0,093	-0,029
P_{47}	P_{47}^*					-0,368	-0,250

Il est clair que ces cas limites ont des comportements complémentaires et non opposés. La plus basse excitation $n - \pi^*$ affectera donc davantage d'indices de liaison et d'une façon moins intense que dans les cas précédents.

D'autre part les transitions $n - \pi^*$ ont un effet σ localement important et sont sensibles aux conditions d'expérience. Cela permet de comprendre que les modifications de l'état de liaison dues à une transition $n - \pi^*$ sont souvent compliquées, et que leur mécanisme dépend du solvant [18].

Conclusion

On a proposé une discussion à la fois théorique et empirique de l'utilité des indices de liaison comme critère des possibilités de cyclisation interne. On a constaté l'efficacité de cet indice mais on a aussi fait apparaître certaines de ses insuffisances. Le point de vue semi quantitatif développé dans ce travail permet d'atteindre des conclusions qui n'apparaîtraient pas aisément par une étude purement numérique.

Remerciements. Ce travail a bénéficié d'utiles discussions avec Messieurs O. Chalvet, J. Dannenberg et R. Leute et des conseils de Monsieur le Professeur R. Daudel.

References

1. Chapman, O. L.: *Advances in photochemistry*. Vol. 1, p. 383. New York: Interscience Publishers 1963.
2. Kan, R. O.: *Organic photochemistry*, chap. 2. New York: McGraw Hill 1966.
3. Srinivasan, R.: *Advances in photochemistry*. Vol. 4, p. 113. New York: Interscience Publishers 1966.
4. Neckers, D. C.: *Mechanistic organic photochemistry*, p. 124. Reinhold Publishing Corporation 1967.
5. Pullman, A., et R. Daudel: *C.R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* **222**, 288 (1946).
6. Simon, Z.: *Zh. Fiz. Khim.* **38**, 1609 (1964), cité par [3].
7. Malrieu, J. P.: *Photochem. and Photobiol.* **5**, 301 (1966).
8. Woodward, R. B., et R. Hoffmann: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 395 (1965).
9. Dauben, W. G.: *Chem. Weckblad* **60**, 381 (1964).
10. Zimmerman, H. E.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1564 (1966).
11. Malrieu, J. P.: *Photochem. and Photobiol.* **5**, 291 (1966).
12. Higasi, K., H. Baba, A. Rembaum: *Quantum organic chemistry*. New York: Interscience Publishers 1965.
13. Coulson, C. A., et H. C. Longuet-Higgins: *Proc. Roy. Soc. A* **191**, 39 et **A 192**, 16 (1947).
14. Daudel, R.: *Quantum theory of atoms, molecules, solid state*. p. 295. New York: Academic Press 1966.
15. Vogel, E., R. Schubert, W. A. Böll: *Angew. Chem. internat. edit.* **3**, 510 (1964).
16. Lewis, K. E., H. Steiner: *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 588 (1964).
17. Inuzuka, K., T. Yokota: *J. chem. Physics* **44**, 911 (1966).
18. Ref. [4], p. 217—220.
19. Longuet-Higgins, H. C., E. W. Abrahamson: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2045 (1965).
20. Srinivasan, R.: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 4045 (1963).
21. MacLachlan, A. D.: *Mol. Physics* **2**, 271 (1959).
22. Longuet-Higgins, H. C.: *J. chem. Physics* **18**, 265 (1950).

Dr. G. Feler
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, Rue de Maroc
Paris 19/France