

# Etude théorique de dérivés substitués du benzène

## III. Les fluorobenzènes

ODILON CHALVET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S., Paris

CLAUDE LEIBOVICI

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine C.R.P.-L.C.P., Pau

Reçu le 18 Novembre 1968

### *Theoretical Study of Substituted Benzenes*

#### *III. The Fluorobenzenes*

The Pariser-Parr-Pople method is applied for the electronic study of twelve fluorobenzenes in previously detailed numerical conditions. The substitution effects on electronic spectra are discussed in transfer terms. The energies and intensities of electronic transitions are in good agreement with experiment. At last, the electronic densities computed for the ground states allow the verification of the additivity rule.

La méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople est appliquée à l'étude électronique des douze fluorobenzènes dans des conditions de calcul précédemment discutées. L'influence de la substitution sur les spectres est discutée en termes de transfert. La position et l'intensité des transitions électroniques sont en bon accord avec l'expérience. Enfin, les indices de charge calculés pour l'état fondamental permettent de vérifier la règle d'additivité.

12 Fluorbenzole werden nach der PPP-Methode behandelt. Die Substituenteneinflüsse auf die Elektronenspektren werden unter dem Gesichtspunkt des Ladungsüberganges diskutiert. Die Energie und die Intensitäten der elektronischen Übergänge stimmen gut mit dem Experiment überein. Die für die Grundzustände berechneten Elektronendichten erlauben eine Verifikation der Additivitätsregel.

Dans la cadre de l'étude générale en cours sur les dérivés polysubstitués du benzène [1], la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [2, 3] est appliquée à l'analyse des propriétés chimiques et physicochimiques des douze fluorobenzènes.

### 1. Conditions de calcul

*Géométries moléculaires.* En première approximation, nous avons supposé que le squelette benzénique conservait sa géométrie initiale ( $d_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$ ) et que la longueur des liaisons C-F demeurerait invariante et égale à  $1,33 \text{ \AA}$  [4]. En appendice la validité de ces deux approximations sera discutée.

Enfin, tous les angles entre atomes contigus ont été pris égaux à  $120^\circ$ . Pour faciliter la comparaison des résultats relatifs aux diverses molécules, les axes de référence ont constamment été identifiés à ceux du fluorobenzène (Fig. 1).

*Intégrales biélectroniques.* Suivant Paoloni [5], les intégrales monocentriques ont été supposées directement proportionnelles aux charges effectives des orbitales  $2p\pi$  correspondantes. Pour valeur de référence, nous avons retenu, selen

Pariser [6] et d'après Hinze et Jaffe [7]:

$$\gamma_{CC} = (CC/CC) = 11,16 - 0,03 = 11,13 \text{ eV}$$

d'où, pour l'hétéroatome:

$$\gamma_{FF} = (FF/FF) = 11,13 \cdot 5,20/3,25 = 17,81 \text{ eV}.$$

Plus encore que dans le cas des alcoxybenzènes [1], il semble que la valeur choisie pour l'intégrale (FF/FF) n'ait que peu d'importance; en effet, si l'on écrit, suivant Kwiatkowski [8],

$$-W(F) = I(FH) + (FF/FF)$$

l'élément matriciel associé à l'hétéroatome est donné, dans le cas du dérivé mono-substitué, par:

$$F_{77} = -I(FH) - \frac{1}{2}(2 - P_7)\gamma_{FF} - \sum_{p=1}^{p=6} (1 - P_p)\gamma_{p7}.$$

Pour tous les composés étudiés, la charge  $\pi$  portée par les atomes de fluor reste comprise entre 1,957 et 1,962; par suite, l'intégrale monocentrique  $\gamma_{FF}$  se trouve multipliée par un facteur au plus égal à 0,022.

De plus, l'atome de fluor n'étant, pour l'état fondamental de la molécule, que très faiblement donneur, les charges  $\pi$  portées par les atomes de carbone ne diffèrent que peu de l'unité; ceci, conjugué avec le fait que les intégrales de Mataga-Nishimoto [9] adoptées [1] décroissent très rapidement, conduit pour l'ensemble des calculs aux valeurs moyennes suivantes:

$$F_{FF} = -(15,9 \pm 0,1) \text{ eV},$$

$$I(FH) + \frac{1}{2}(2 - P_F)\gamma_{FF} = (16,13 \pm 0,02) \text{ eV}.$$

L'essentiel de la valeur des éléments diagonaux associés aux hétéroatomes tient donc à la valeur retenue pour  $I(FH)$ .

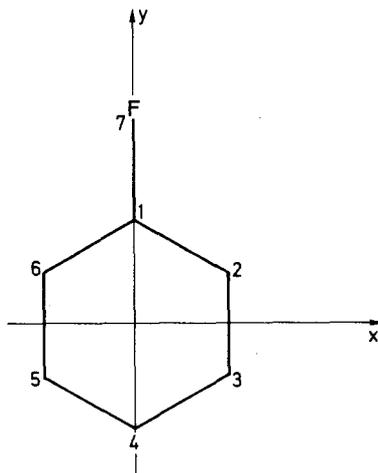


Fig. 1. Numérotation des atomes et axes de référence adoptés

*Potentiels d'ionisation.* Pour les atomes de carbones, la valeur  $W(C) = -11,16$  eV [7] a été conservée. Pour les hétéroatomes, la proposition de Kwiatkowski [8] a été adoptée comme précédemment et le potentiel d'ionisation est ainsi pris égal (au signe près) à la somme de l'intégrale monocentrique (FF/FF) et du potentiel d'ionisation de l'acide fluorhydrique [ $I(FH) = 15,77$  eV [10]] soit au total  $W(F) = -33,58$  eV.

*Intégrale de coeur.* Pour les liaisons carbonées, la valeur  $\beta_{CC}^c = -2,39$  eV, déduite de l'analyse préliminaire [1], a été conservée. Pour les liaisons C-F, pour la distance de 1,33 Å, la valeur  $\beta_{CF}^c = -2,31$  eV a été empiriquement choisie de façon à reproduire très exactement la position de la première bande d'absorption du spectre électronique du monofluorobenzène (vide infra).

*Etats excités.* Les fonctions d'ondes associées aux divers états excités des systèmes envisagés ont été améliorées par l'intermédiaire de l'interaction de tous les singulets monoexcités [soit  $(3n + 9)$  configurations dans le cas d'un dérivé  $n$  fois substitué].

## 2. Spectres électroniques

Comme cela fut indiqué plus haut, la valeur du paramètre de coeur associé à la liaison C-F a été empiriquement ajustée de façon à reproduire la position de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde du spectre électronique du dérivé monofluoré.

En raison de ce choix et du fait que l'on connaît [11] le spectre expérimental de cette seule molécule jusque dans l'ultraviolet lointain, nous avons consigné dans le Tab. 1 les résultats de ce calcul (énergies de transition, forces d'oscillateur, charge  $\pi$  portée par l'halogène) ainsi que les données spectroscopiques correspondantes [11].

Tableau 1. Spectre électronique du fluorobenzène

Théorie			Expérience [11]	
$\Delta E$ (eV)	$f$ (cgs)	$P_F$	$\Delta E$ (eV)	$f$ (cgs)
0,000	Référence	1,957	0,00	Référence
(4,840)	0,008	1,934	4,84	0,003
6,094	0,028	1,934	6,19	0,150
6,931	1,232	1,943		
6,953	1,154	1,944	7,00	1,433
8,380	0,001	1,913	—	—

L'ajustement empirique du  $\beta_{CF}^c$  sur la position de la première bande d'absorption permet donc de reproduire les singulets suivants avec un écart de l'ordre du dixième d'eV.

Dans le cas du composé monofluoré, on constate que le transfert électronique (de l'hétéroatome vers le cycle) au cours des diverses excitations est très peu marqué; pour les deux premières bandes, la variation de l'indice de charge  $P_F$  est inférieure à 0,02 contre 0,10 dans le cas du phénol [1]. Ce résultat, déjà atteint quantitativement par Kimura et Nagakura [11], était prévisible en raison de

l'écart important (environ 4 eV) existant entre les énergies associées aux orbitales moléculaires d'ordre  $n$  et  $(n + 1)$ .

Dans le Tab. 2 enfin ont été consignés les résultats de l'ensemble des calculs: énergies de transition (en eV), composantes  $Q_x$  et  $Q_y$  du moment de transition à partir de l'état fondamental (en e.Å), angle  $\Theta = (x, Q)$  de polarisation (en degrés) par rapport aux axes de références (Fig. 1) et somme des charges  $\pi$  portées par les atomes de carbone. Les analyses ont été limitées aux quatre premières excitations; l'énergie de la cinquième transition n'est donnée qu'à titre indicatif.

Tableau 2. *Spectre électronique des fluorobenzènes*

Position des substituants	$\Delta E$	$Q_x$	$Q_y$	$\Theta$	$f$	$\sum P_C$
—	0,000	Référence				6,000
	4,907	0	0	—	0	6,000
	6,207	0	0	—	0	6,000
	7,031	0	1,400	90	1,206	6,000
	7,031	1,400	0	0	1,206	6,000
	8,516	0	0	—	0	6,000
1	0,000	Référence				6,043
	4,840	0,134	0	0	0,008	6,066
	6,094	0	0,229	90	0,028	6,066
	6,931	0	1,425	90	1,232	6,057
	6,953	1,377	0	0	1,154	6,056
	8,380	0	0,040	90	0,001	6,087
1-2	0,000	Référence				6,082
	4,782	-0,074	-0,128	60	0,009	6,125
	5,982	0,207	-0,120	150	0,030	6,126
	5,830	0,723	1,251	60	1,248	6,116
	6,851	1,192	-0,689	150	1,137	6,113
	8,289	0,091	-0,053	150	0,008	6,151
1-3	0,000	Référence				6,086
	4,790	0,065	-0,113	120	0,007	6,123
	6,015	-0,158	-0,092	30	0,018	6,121
	6,832	0,728	-1,260	120	1,266	6,116
	6,858	1,198	0,692	30	1,149	6,117
	8,287	0,017	-0,029	120	0,001	6,157
1-4	0,000	Référence				6,083
	4,755	0,257	0	0	0,027	6,131
	5,992	0	0,399	90	0,084	6,127
	6,875	0	1,431	90	1,232	6,102
	6,925	-1,358	0	0	1,117	6,096
	8,229	0	0	—	0	6,167
1-2-3	0,000	Référence				6,121
	4,740	0,009	-0,016	120	0,000	6,176
	5,902	0,055	0,032	30	0,002	6,177
	6,721	0,721	-1,247	120	1,221	6,177
	6,736	-1,239	-0,716	30	1,207	6,175
	8,235	0,159	0,092	30	0,024	6,209

Tableau 2 (suite)

Position des substituants	$\Delta E$	$Q_x$	$Q_y$	$\theta$	$f$	$\Sigma P_c$
1-2-4	0,000	Référence				6,123
	4,713	0,198	0,123	32	0,022	6,182
	5,910	-0,171	0,279	122	0,055	6,178
	6,772	0,274	1,435	79	1,265	6,162
	6,809	-1,356	0,217	169	1,124	6,159
	8,158	-0,064	0,036	151	0,004	6,224
1-3-5	0,000	Référence				6,129
	4,754	0	0	—	0	6,171
	5,957	0	0	—	0	6,171
	6,759	-0,724	1,254	120	1,240	6,172
	6,759	1,254	0,724	30	1,240	6,172
	8,170	0,038	0,066	60	0,004	6,250
1-2-3-4	0,000	Référence				6,158
	4,679	-0,125	0	0	0,006	6,227
	5,828	0	-0,140	90	0,010	6,225
	6,649	0	-1,472	90	1,260	6,225
	6,677	1,422	0	0	1,182	6,222
	8,112	0,149	0	0	0,016	6,270
1-2-3-5	0,000	Référence				6,162
	4,684	0,072	-0,124	120	0,008	6,226
	5,850	0,179	0,103	30	0,022	6,225
	6,684	-1,270	-0,734	30	1,259	6,128
	6,693	0,716	-1,240	120	1,202	6,218
	8,072	0,022	-0,038	120	0,001	6,309
1-2-4-5	0,000	Référence				6,159
	4,652	-0,138	-0,240	60	0,031	6,233
	5,832	0,311	-0,179	150	0,066	6,228
	6,721	0,746	1,292	60	1,310	6,204
	6,742	1,182	-0,682	150	1,099	6,207
	8,040	0	0	—	0	6,321
1-2-3-4-5	0,000	Référence				6,194
	4,630	-0,069	-0,120	60	0,008	6,272
	5,770	0,144	-0,083	150	0,014	6,270
	6,606	0,746	1,291	60	1,286	6,266
	6,612	1,248	-0,721	150	1,202	6,267
	7,969	0,072	-0,041	150	0,005	6,366
1-2-3-4-5-6	0,000	Référence				6,228
	4,590	0	0	—	0	6,311
	5,710	0	0	—	0	6,311
	6,538	0	1,492	90	1,274	6,312
	6,538	1,492	0	0	1,274	6,312
	7,850	0	0	—	0	6,423

D'une façon générale, les spectres électroniques des fluorobenzènes restent très voisins de celui de la molécule non substituée et comportent :

entre 4,6 et 4,9 eV une transition très peu intense ( $f < 0,03$  cgs) dérivant de l'excitation  ${}^1B_{2u}^- \leftarrow {}^1A_{1g}^-$  du benzène;

entre 5,7 et 6,2 eV une transition d'intensité moyenne ( $f < 0,1$  cgs) polarisée perpendiculairement à la précédente et qui tire son origine de la bande  ${}^1B_{1u}^+ \leftarrow {}^1A_{1g}$  de la molécule non substituée;

entre 6,5 et 7,0 eV deux transitions, polarisées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre, très intense ( $f > 1,1$  cgs), non séparables ( $\Delta\Delta E < 0,05$  eV), provenant, sauf dans le cas des symétries  $D_{3h}$  et  $D_{6h}$ , du dédoublement de l'excitation  ${}^1E_{1u}^+ \leftarrow {}^1A_{1g}^-$  du benzène. Il est intéressant de remarquer que la composante la plus intense de ce doublet se présente toujours aux plus faibles énergies;

à partir de 7,85 eV, un certain nombre de transition très peu intenses dont les quatre premières correspondent au dédoublement des états initiaux  ${}^1E_{2g}^-$  et  ${}^1E_{2g}^+$ , situés respectivement à 8,52 et 9,11 eV dans le cas du benzène.

En fait, on devrait pratiquement ne pouvoir observer ( $\Delta E_{\text{exp}} \leq 7,75$  eV) que les trois premières systèmes de bandes.

Tableau 3. *Energies de transition et transfert électronique*

Position des substituants	Première transition		Seconde transition	
	$\Delta E_1$ (eV)	$\delta_1$	$\Delta E_2$ (eV)	$\delta_2$
—	4,907	0,000	6,207	0,000
1	4,840	0,023	6,094	0,023
1, 2	4,782	0,043	5,982	0,044
1, 3	4,790	0,037	6,015	0,035
1, 4	4,755	0,048	5,992	0,044
1, 2, 3	4,740	0,055	5,902	0,056
1, 2, 4	4,713	0,059	5,910	0,055
1, 3, 5	4,754	0,042	5,957	0,042
1, 2, 3, 4	4,679	0,069	5,828	0,067
1, 2, 3, 5	4,684	0,064	5,850	0,063
1, 2, 4, 5	4,652	0,074	5,832	0,069
1, 2, 3, 4, 5	4,630	0,078	5,770	0,076
1, 2, 3, 4, 5, 6	4,590	0,083	5,710	0,083

S'il est indéniable que la position relative des substituants joue un rôle très net sur la position des diverses excitations, on peut néanmoins remarques d'une façon globale que:

lorsque le nombre  $n$  de substituants augmente, les diverses bandes d'absorption se déplacent vers le rouge;

les deux premières transitions évoluent de façon sensiblement parallèles et l'on a:

$$\Delta E_2 / \Delta E_1 = 1,255 \pm 0,010$$

[pour un rapport expérimental égal à 1,25 [19]] et, avec une erreur relative inférieure à 0,6%,

$$\Delta E_2 = 1,53 \Delta E_1 - 1,33.$$

Comme nous l'avons précédemment signalé au sujet du dérivé monosubstitué, l'excitation lumineuse ne s'accompagne que de faibles variations de la densité électronique sur les hétéroatomes; ce transfert, sensiblement identique pour les deux premières transitions, est encore moins marqué pour le couple intense suivant. Comme pour les alcoxybenzènes [1], nous avons étudié les relations existant entre la position de deux premières bandes d'absorption et les déplacements de charge  $\pi$  correspondants (Tab. 3).

On a ainsi (droites des moindres carrés)

$$\Delta E_1 \# 4,92 - 3,69 \delta_1,$$

$$\Delta E_2 \# 6,23 - 5,90 \delta_2.$$

Ici encore, le premier singulet excité semble moins sensible au transfert que le second.

*Comparaison aux données expérimentales.* Sur la Fig. 2, nous avons fait figurer les déplacements des deux premiers maximum d'absorption du spectre électronique du benzène sous l'effet des substitutions possibles. Il est particulièrement intéressant de noter que, pour la première bande, ce graphique possède une allure très

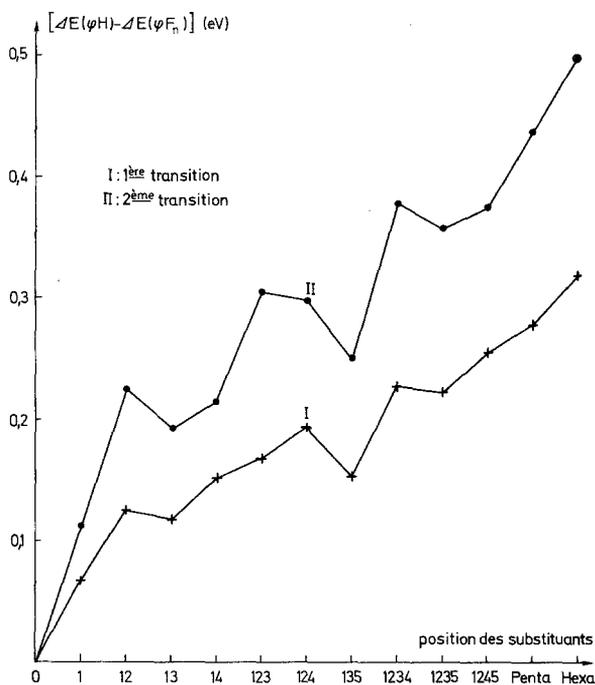


Fig. 2. Déplacement des bandes du benzène par substitution

voisine de celui établi par Petruska [16] : il n'en diffère en fait que par le signe des coefficients angulaires des segments joignant les points représentatifs (1-4 et 1-2-3), (1-2-4-5 et penta) (penta et hexa). Il faut toutefois signaler qu'en raison de l'absence des données expérimentales correspondantes [15], Petruska n'a pas pu vérifier la validité des résultats de son calcul dans le cas des composés 1-2, 1-2-3, 1-2-3-4, 1-2-3-5, penta et hexa fluorés. Du point de vue énergétique, il semble difficile de pousser plus loin les comparaisons car il n'y a aucune raison d'admettre que, sous l'influence des substituants, la différence d'énergie entre les transitions 0-0 et Franck-Condon demeure constante; or, tant Sponer [15] que Petruska [16] se sont intéressés à la variation de la fréquence associée à la transition entre états à quanta de vibration nuls et non à celle du déplacement du maximum d'absorption correspondant.

Dans le domaine des intensités, il est intéressant de signaler l'accord existant entre les forces d'oscillateur calculées dans le présent travail et celles déterminées expérimentalement par Petruska [16] pour la seule excitation électronique (notées  $f_q$  par cet auteur) (Tab. 4).

Tableau 4. Comparaison des forces d'oscillateur théoriques et expérimentales (première bande)

Position des substituants	$f$ théorique	$f_q$ expérimental [16]	
		Vapeur	Isooctane
—	0	0	0
1	0,0076	0,0072	0,0070
1, 3	0,0071	0,0079	0,0068
1, 4	0,0274	0,0207	0,0205
1, 2, 4	0,0224	0,0175	0,0170
1, 3, 5	0	0	0

Enfin, pour la bande de plus grande longueur d'onde, nous avons comparé l'ensemble des forces d'oscillateur théoriques aux intensités que l'on peut calculer vectoriellement, suivant Sklar [17] et Matsen [18], selon la formule générale:

$$I = k \sum_{i,j=1}^{i,j=n} m_i m_j \cos \alpha_{ij}$$

dans laquelle  $m$  désigne le moment électrique lié à la première bande du spectre du monofluorobenzène et  $\alpha_{ij}$  l'angle des liaisons  $C_i-F$  et  $C_j-F$  (0, 60, 120 ou 180°); dans l'état  $B_{2u}^-$  du benzène, la distribution des plans nodaux conduit à la relation  $m_i = -m_{i+1}$ . Si l'on prend pour référence le dérivé monosubstitué, on peut écrire:

$$I_{rel} = I/I_{mono} = \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \cos \alpha_{ij}.$$

Les résultats ainsi obtenus, consignés dans le Tab. 5, permettent de vérifier la règle d'additivité vectorielle des intensités dans le cas de substituants n'interagissant que faiblement avec le cycle aromatique.

Tableau 5. Intensité théorique de la première bande

Position des substituants	Calcul vectoriel $I_{rel}$	Présent travail	
		$f/f_{mono}$	$f$ (cgs)
1	(1)	(1,00)	0,0076
1, 2	1	1,20	0,0091
1, 3	1	0,93	0,0071
1, 4	4	3,61	0,0274
1, 2, 3	0	0	0
1, 2, 4	3	2,95	0,0224
1, 3, 5	0	0	0
1, 2, 3, 4	1	0,83	0,0063
1, 2, 3, 5	1	1,11	0,0084
1, 2, 4, 5	4	4,11	0,0312
1, 2, 3, 4, 5	1	1,03	0,0078
1, 2, 3, 4, 5, 6	0	0	0

### 3. Réactivité Chimique

Nous avons terminé cette étude électronique des fluorobenzènes par l'analyse de la réactivité de ces molécules dans leur état fondamental. Le Tab. 6 résume les valeurs  $P_i$  calculées pour les densités électroniques sur les carbones substituables ainsi que celles que l'on peut évaluer par additivité (à partir des résultats obtenus pour le dérivé monosubstitué) selon :

$$P_i^* = 1 + 0,030 N_{\text{ortho}} - 0,003 N_{\text{méta}} + 0,016 N_{\text{para}}$$

les  $N$  désignant le nombre de substituants en ortho, méta et para de la position substituable  $i$  envisagée. On retrouve là, le fait expérimental que les atomes de fluor chargent les positions ortho et para au détriment des positions méta (règles de Holleman).

L'accord excellent entre les  $P_C$  et les  $P_C^*$  ( $\Delta P \leq 0,003$ ) permet de justifier par le calcul, la règle classique d'additivité des effets dus aux substituants interagissant faiblement avec le cycle benzénique.

Vis à vis d'agents électrophiles  $A^+$ , tous les centres vacants, exceptées les positions meta des dérivés 1 et 1-3, sont activés pour des réactions de substitutions de ce type.

Dans la grande majorité des cas, les indices de charges calculés pour les positions substituables activées d'une même molécule diffèrent assez peu et l'on peut ainsi prévoir, par substitution d'un atome d'hydrogène, la formation d'isomères de position: le cas du dérivé 1-2-4 trifluoré illustre bien cette remarque.

Tableau 6. Densités électroniques sur les carbones substituables (état fondamental)

Position des substituants	Position substituable $i$	$P_{C_i}$	$P_{C_i}^*$
1	2, 6	1,030	—
	3, 5	0,997	—
	4	1,016	—
1-2	3, 6	1,030	1,027
	4, 5	1,012	1,013
1-3	2	1,060	1,060
	4, 6	1,045	1,046
	5	0,994	0,994
1-4	2, 3	1,027	1,027
	5, 6		
1-2-3	4, 6	1,042	1,043
	5	1,009	1,010
1-2-4	3	1,057	1,057
	5	1,042	1,043
	6	1,024	1,024
1-3-5	2, 4, 6	1,075	1,076
1-2-3-4	5, 6	1,039	1,040
1-2-3-5	4, 6	1,072	1,073
1-2-4-5	3, 6	1,054	1,054
1-2-3-4-5	6	1,068	1,070

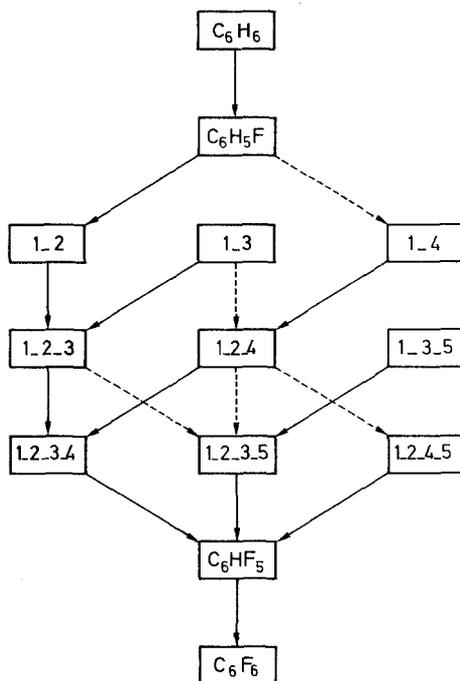


Fig. 3. Fluoruration des fluorobenzènes (— réactions principales; ---- réactions secondaires)

Pour la réaction de fluoruration électrophile des divers composés, on ne peut envisager de gêne stérique en ortho des positions déjà substituées et par suite, les densités électroniques précédentes permettent d'établir le diagramme de la Fig. 3; nous y avons fait figurer en traits pleins, les réactions principales (correspondant à l'indice de charge maximum du composé initial), en pointillés, les réactions secondaires. On peut entre autres constater que la fluoruration totale du benzène s'effectue essentiellement par la substitution sur des carbones contigus. L'ensemble des résultats est en bon accord avec les données expérimentales disponibles [21].

### Appendice

Nous avons vérifié à posteriori la validité du modèle géométrique retenu pour cette étude (toutes les liaisons carbonées égales à 1,40 Å, toutes les liaisons CF égales à 1,33 Å) par une analyse des indices de structure correspondants calculés pour l'état fondamental autocohérent de tous les composés.

Pour les liaisons C-C, nous avons, comme précédemment [1], retenu la relation linéaire proposée par Nishimoto et Forster [20]:

$$d_{CC} = 1,517 - 0,18 P_{CC}.$$

Dans tous nos calculs, l'indice de liaison  $P_{CC}$  entre deux atomes chimiquement liés reste compris entre 0,637 (liaison 1-2 du composé trisubstitué en 1-2-4) et 0,670 (liaison 2-3 du 1-4 difluorobenzène) ce qui correspond à des longueurs de liaison comprises entre 1,396 et 1,402 Å. Pour l'ensemble des 72 liaisons, l'indice moyen est égal à 0,653 correspondant à une longueur égale à 1,400 Å.

Pour les liaisons C–F, nous avons empiriquement supposé que l'on avait également une relation telle que:

$$\Delta d_{CF} = -0,18 \Delta P_{CF}.$$

Dans ces conditions, la liaison C–F la plus courte serait celle du dérivé ortho-difluoré ( $P_{CF} = 0,210$ ), la plus longue serait la liaison C<sub>2</sub>–F du 1-2-3-5 tétrafluorobenzène ( $P_{CF} = 0,189$ ): sur l'ensemble des calculs, on aurait donc, pour les liaisons hétéroatomiques, une variation totale inférieure à 0,004 Å.

### Bibliographie

1. Leibovici, C.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **12**, 34, 48 (1968).
2. Pariser, R., and R. G. Parr: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).
3. Pople, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
4. *Interatomic Distances* (Supplement). London: Chemical Society Edts. 1965.
5. Paoloni, L.: *Nuovo Cimento* **4**, 410 (1956).
6. Pariser, R.: *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).
7. Hinze, J., and H. M. Jaffe: *J. Amer. chem. Soc.* **34**, 540 (1962); – *J. chem. Physics* **67**, 1501 (1963).
8. Kwiatkowski, S.: *Acta physica polon.* **29**, 477 (1966).
9. Mataga, N., and K. Nishimoto: *Z. physik. Chem.* **13**, 140 (1957).
10. Frost, D., and C. A. Mc Dowell: *Canad. J. Chem.* **36**, 39 (1958).
11. Kimura, K., and S. Nagakura: *Molecular Physics* **9**, 117 (1965).
12. El Sayed, M. F., and M. Kasha: *J. chem. Physics* **34**, 334 (1961).
13. Bralsford, R., P. V. Harris, and W. C. Price: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **258**, 459 (1960).
14. Ford, B.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 342 (1968).
15. Sponer, H.: *J. chem. Physics* **22**, 234 (1954).
16. Petruska, J.: *J. chem. Physics* **34**, 1120 (1961).
17. Sklar, A. L.: *Rev. mod. Physics* **14**, 232 (1942).
18. Matsen, F. A.: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5243 (1950); – “Chemical Applications of Spectroscopy” – Vol. IX of “Technique of Organic Chemistry” edited by A. Weissberger, p. 677, 678. New York: Interscience Publishers.
19. Doub, L., and J. M. Vandenberg: *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2714 (1947).
20. Nishimoto, K., and L. S. Forster: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 155 (1966).
21. Grignard, V.: *Traité de chimie organique*. Paris: Masson Edts. 1936.

Dr. O. Chalvet  
C.M.O.A.  
23, Rue du Maroc, F-75 Paris, 19<sup>e</sup>

Dr. C. Leibovici  
S.N.P.A., C.R.P.-L.C.P.  
Av. du Président Angot, F-64 Pau