

CALCUL QUANTIQUE DE L'ANISOTROPIE DIAMAGNÉTIQUE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

II. — PRINCIPAUX GROUPES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES

Par MM. GASTON BERTHIER, MARCEL MAYOT et BERNARD PULLMAN.

Sommaire. — La méthode décrite dans l'article précédent est utilisée pour la détermination théorique de l'anisotropie diamagnétique des principaux groupes d'hydrocarbures conjugués : molécules polybenzéniques condensées, phényléthylènes, polyphényles, dérivés quinodiméthaniques des hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes tels les fulvènes, l'azulène, etc. La signification des résultats du calcul est analysée en relation avec les indications des mesures magnétiques et, également, en relation avec les autres caractéristiques de la structure électronique de ces hydrocarbures.

L'existence de relations entre les propriétés magnétiques des molécules organiques et leur structure électronique a été mise en évidence par Pascal [1], qui a établi une systématique permettant de calculer la susceptibilité diamagnétique moyenne d'une molécule K par additivité des susceptibilités K_A des atomes qui la composent :

$$K = \Sigma K_A + \Sigma \lambda,$$

$\Sigma \lambda$ étant la somme des incréments caractérisant les différents « accidents » structuraux présents dans la molécule. Les incréments λ sont en général positifs; cependant ceux qui traduisent l'existence d'un noyau aromatique sont négatifs, correspondant ainsi à une exaltation du diamagnétisme. Il est intéressant de connaître non pas seulement la susceptibilité moyenne K mais aussi les susceptibilités K_1, K_2, K_3 suivant trois axes de référence Ox, Oy, Oz liés à la molécule; c'est particulièrement le cas des molécules conjuguées parce qu'il existe dans ces composés, en raison de leur planéité, une direction privilégiée, la direction Oz perpendiculaire au plan de la molécule. On constate que la susceptibilité est beaucoup plus grande dans la direction Oz que dans le plan de la molécule. Ces variations de susceptibilité, qui constituent l'anisotropie diamagnétique, ont été attribuées, comme les autres propriétés spécifiques des composés aromatiques, à la présence d'électrons mobiles non localisés sur des liaisons particulières, appelés électrons π [2].

Compléments sur l'application de la méthode des orbitales moléculaires à l'étude du diamagnétisme des hydrocarbures aromatiques. — La méthode que nous avons exposée dans le premier article de cette série permet de calculer la part ΔK , qui résulte dans la susceptibilité diamagnétique selon l'axe Oz d'une molécule donnée de la non-localisation des électrons π autour d'atomes déter-

minés et de leur circulation sur des orbitales de dimensions moléculaires. On a

$$\Delta K = \sum_1^p \frac{d^2 \gamma}{dH^2}^2,$$

la sommation étant étendue à l'ensemble des orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental. Dans l'expression de ΔK figurent d'une part les surfaces s des différents polygones formés par les liaisons figurant dans le schéma de la molécule, et d'autre part l'intégrale d'échange β de la liaison $C_{at. om} - C_{at. om}$. Comme l'on suppose généralement dans les calculs que les intégrales d'échange affectées aux différentes liaisons sont toutes égales entre elles, nous avons pris d'une manière analogue pour aires de ces différents polygones celles de polygones réguliers ayant des côtés de 1,39 Å. Quant à l'intégrale d'échange β , qui figure dans l'expression de ΔK comme dans celles de beaucoup d'autres grandeurs physiques que la méthode des orbitales moléculaires permet d'atteindre, sa valeur dépend du phénomène étudié et des approximations utilisées dans l'établissement de l'équation séculaire. On exprime souvent les valeurs obtenues pour ΔK en fonction de la susceptibilité calculée du benzène ΔK_{ben} , ce qui revient à supposer le même β dans le benzène et le composé étudié. L'étude théorique des propriétés des hydrocarbures conjugués, et spécialement celle des spectres d'absorption, ayant mis en évidence des variations significatives de β d'une molécule à l'autre, il nous a semblé utile d'exprimer les susceptibilités non seulement en fonction de celle du benzène mais aussi en fonction de la quantité β elle-même.

Dans le développement de la méthode de calcul des susceptibilités diamagnétiques dont nous avons rappelé le principe dans le premier article, il avait été tout d'abord supposé par London que les fonc-

tions d'onde monoatomiques à partir desquelles sont construites les fonctions d'onde moléculaires sont orthogonales. Brooks [3] a ultérieurement montré que l'on peut introduire sans difficultés dans la méthode de London les intégrales de recouvrement S_{kl} , en utilisant un procédé entièrement analogue à celui proposé par Wheland pour le calcul des énergies de résonance [4]. Si l'on suppose d'une part les intégrales coulombiennes des différents atomes toutes égales et d'autre part les intégrales d'échange des différentes liaisons proportionnelles aux intégrales de recouvrement correspondantes (et c'est en particulier le cas dans la méthode de calcul développée dans le premier article), l'introduction des intégrales de recouvrement ne modifie en rien la forme des équations séculaires, mais les énergies correspondant aux racines y de ces équations sont alors données par l'expression

$$E = \alpha - \frac{\beta}{1 - S y} \gamma,$$

γ étant la nouvelle intégrale d'échange $\gamma = \beta - S\alpha$ et S l'intégrale de recouvrement pour la liaison $C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}$ (on adopte $S = 0,25$). Si les racines y de l'équation séculaire et les valeurs correspondantes de la quantité $x = \frac{\beta}{1 - S y}$ figurant dans E sont données en fonction du paramètre ω par les développements

$$y_p = (y_0)_p + \lambda_p \omega + \mu_p \omega^2$$

et

$$x_p = (x_0)_p + \lambda'_p \omega + \mu'_p \omega^2.$$

il suffit de remplacer x et y par les développements précédents dans la relation $x = \frac{1 - S y}{\beta}$ pour obtenir les valeurs de λ' et μ' qui permettent de passer des valeurs approchées de y aux valeurs approchées de

$$x_0 = \frac{\beta_0}{1 - S y_0}, \quad \lambda' = \frac{\beta}{(1 - S y_0)^2},$$

$$\mu = \frac{\mu_0}{(1 - S y_0)^2} + \frac{S \beta^2}{(1 - S y_0)^3}.$$

Il est alors aisé de calculer

$$\Delta K = \sum_1^p \frac{d^2 \gamma}{dH^2} \gamma.$$

Sur la comparaison de la théorie avec l'expérience. — Les mesures expérimentales ne fournissent pas directement la valeur de K , mais seulement la susceptibilité totale K_3 de la molécule selon l'axe Oz. Au contraire, K_1 et K_2 représentent l'apport des électrons autres que les électrons π à la susceptibilité dans le plan de la molécule, puisque ces derniers n'y contribuent pratiquement pas [2 b]. Quand K_1 et K_2 sont peu différents, on peut admettre que cet apport est approximativement isotrope et que par suite la contribution K_l des électrons autres

que les électrons π à la susceptibilité selon l'axe Oz est égale à la susceptibilité moyenne dans le plan de la molécule; la contribution $\Delta K'$ des électrons π est alors égale selon M^{me} Lonsdale [2 c] à l'anisotropie diamagnétique $K_3 - \frac{1}{2}(K_1 + K_2)$. Une telle approximation ne semble plus utilisable quand les susceptibilités K_1 et K_2 sont assez différentes, par exemple dans le cas des hydrocarbures présentant des liaisons multiples assez localisées (phényl-polyènes). On peut alors prendre pour expression générale de l'anisotropie diamagnétique la quantité

$$\Delta K'' = (K_3 - K_l) + (K_2 - K_l) + (K_1 - K_l) = 3(K - K_l),$$

où K est la susceptibilité diamagnétique moyenne de la molécule et K_l une susceptibilité théorique calculée par additivité à partir des susceptibilités atomiques. Il est facile de voir que l'anisotropie $\Delta K''$ ainsi définie s'identifie avec $\Delta K'$, si

$$K_l = \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_l),$$

c'est-à-dire si K_l représente l'apport des électrons autres que les électrons π à la susceptibilité moyenne de la molécule, car

$$\Delta K'' = K_1 + K_2 + K - 3K_l = K_3 - K_l = \Delta K'.$$

Pacault [5] pose :

$$K_l = \Sigma K_A - 0,45n,$$

n étant le nombre de « doubles liaisons aromatiques » dans le composé considéré; K_l représente donc la somme des susceptibilités des différents atomes composant la molécule, la susceptibilité de l'atome de carbone « aromatique » étant obtenue en ajoutant à sa susceptibilité atomique propre la moitié de l'incrément caractérisant la double liaison $C = C$ dans la systématique de Pascal

$$K_{C_{\text{arom}}} = \left(-6,0 + \frac{5,45}{2}\right) \cdot 10^{-6} = -3,275 \cdot 10^{-6},$$

Shiba et Hazato [6] préfèrent utiliser l'incrément caractérisant l'existence de plusieurs doubles liaisons conjuguées qui reste dans tous les cas voisins de $-10,5 \cdot 10^{-6}$ [7], et posent :

$$K_{C_{\text{arom}}} = \left(-6,0 + \frac{10,56}{4}\right) \cdot 10^{-6} = -3,36 \cdot 10^{-6}.$$

Dans un calcul du même type, Pauling [2 b] avait utilisé $K_{C_{\text{arom}}} = -4,5 \cdot 10^{-6}$. L'existence de systématiques numériquement différentes montre qu'il n'est pas aisé de relier les résultats des mesures de susceptibilité diamagnétique aux indications de la théorie, les anisotropies que définissent ces systématiques n'étant pas déterminées de façon absolue par les caractéristiques des électrons π dans la molécule considérée.

Les résultats. — Le tableau ci-après contient les résultats du calcul pour les principaux groupes d'hydrocarbures aromatiques simples dans l'approximation $S = 0$ et $S = 0,25$ et les valeurs qu'on peut déduire des mesures expérimentales par les différents procédés indiqués plus haut. Pour le calcul des anisotropies diamagnétiques par la méthode de Pacault à partir des susceptibilités moyennes, nous avons appliqué la formule $K_i = \sum K_A$ en prenant successivement comme susceptibilité du carbone aromatique $-3,275 \cdot 10^{-6}$ (Pacault) et $-3,36 \cdot 10^{-6}$ (Hazato-Shiba) et en utilisant autant que possible les valeurs indiquées par M^{me} Lonsdale [2 c, 8] pour les susceptibilités moyennes, de manière à avoir un ensemble de données expérimentales homogène.

Discussion des résultats. — *a. Chaînes ouvertes.*

— Il est facile de voir de proche en proche, que l'équation séculaire correspondant à une chaîne conjuguée de forme quelconque, quels que soient les paramètres utilisés pour caractériser les différentes liaisons, est indépendante du champ magnétique tant qu'on néglige les interactions entre atomes non directement liés. La méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de London ne saurait donc rendre compte des variations de susceptibilité manifestées par certains polyacides non saturés (acide maléique) [8]. Étant donnée l'absence de données expérimentales concernant les chaînes ouvertes purement carbonées, on ne peut affirmer que les électrons des liaisons multiples sont directement responsables de ce phénomène en raison de leur conjugaison, et conclure ainsi à une insuffisance de la méthode.

b. Hydrocarbures polybenzéniques condensés. —

Comme l'avait déjà remarqué London, théorie et expérience s'accordent pour attribuer en général aux hydrocarbures condensés polybenzéniques une anisotropie supérieure à celle que posséderait le composé hypothétique possédant le même nombre de noyaux benzéniques indépendants (1). Cependant, bien que l'anisotropie calculée soit inférieure à celle que posséderait le monocycle disposant du même nombre d'atomes ($\Delta K = 2,18 \Delta K_{\text{benz}}$ pour le naphthalène et $2,32 \Delta K_{\text{benz}}$ pour le monocycle à 10 atomes de carbone), elle reste cependant supérieure à l'anisotropie expérimentale. Cette exagération de l'effet diamagnétique est due selon Brooks [3] au fait bien connu que la méthode des orbitales

moléculaires attribue une trop grande importance à la contribution des formes ioniques. Quoi qu'il en soit, la méthode semble indiquer correctement l'ordre dans lequel doivent se classer les isomères, comme le montre l'exemple de l'anthracène et du phénanthrène; il faut remarquer à ce sujet que le calcul des anisotropies à partir des susceptibilités moyennes fournit pour l'anthracène et le phénanthrène des nombres très voisins, mais que la susceptibilité moyenne de l'anthracène peut atteindre avec un échantillon parfaitement pur $-137,2 \cdot 10^{-6}$ [9], valeur qui correspond à une anisotropie notablement supérieure ($3,28 \Delta K_{\text{benz}}$ par la méthode de Pacault).

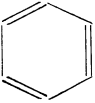
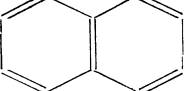
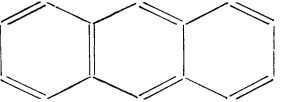
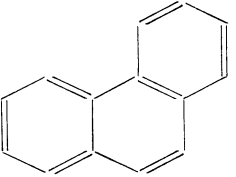


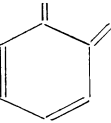
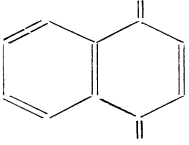
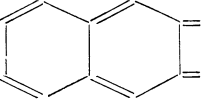
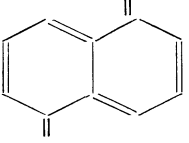
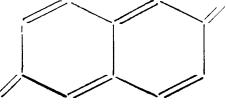
c. Phényléthylènes, phénylpolyènes et polyphényles.

— On constate dans ce groupe de corps formés de noyaux benzéniques linéairement conjugués, soit directement (polyphényles), soit par l'intermédiaire d'une chaîne carbonée, que la contribution des électrons π à la susceptibilité ΔK est inférieure à celle qu'on obtient pour un nombre égal de noyaux benzéniques indépendants. Dans cette série, l'évolution des propriétés diamagnétiques est donc inverse de celle des propriétés liées aux énergies de résonance [11]. La même conclusion résulte de la comparaison de deux isomères de ce groupe : le stilbène dont la conjugaison est plus forte, présente un ΔK plus faible que le α -diphényléthylène dont la conjugaison est plus faible. Le cas des polyphényles mérite une attention particulière du fait que la méthode de Lonsdale fait correspondre à ces corps une anisotropie diamagnétique supérieure à celle d'un nombre égal de noyaux indépendants, en désaccord avec les indications de la théorie (2); ce désaccord n'est peut-être pas réel, car il existe dans le cas des polyphényles des différences de susceptibilités diamagnétiques dans le plan de la molécule plus accentuées que pour les hydrocarbures condensés ($K_1 = 96,8 \cdot 10^{-6}$ et $K_2 = 88,1 \cdot 10^{-6}$ pour le terphényle). Un exemple d'évolution analogue est fourni par la comparaison du stilbène et du tolane : on peut rendre compte des différences de propriétés produites par le remplacement de la double liaison centrale du stilbène par une triple liaison en employant simplement des intégrales de résonance différentes de β pour les liaisons extra-nucléaires ($\beta_{C-C} = 0,9 \beta$ et $\beta_{C \equiv C} = 1,7 \beta$ par exemple) [13]. La structure électronique des noyaux benzéniques du dérivé acétylénique diffère alors moins que celle des noyaux du dérivé éthylénique, de la structure d'un benzène isolé en raison de la plus faible capacité de résonance de la triple liaison; il en résulte que la contribution des électrons π du tolane à la susceptibilité de la molécule est plus voisine de celle de noyaux benzéniques indépendants et supérieure à celle obtenue pour le stilbène.

(1) Il n'en est peut-être plus de même pour les hydrocarbures hautement condensés, comme le montre l'exemple du coronène, auquel la théorie attribue, selon Squire [10], une susceptibilité ΔK égale à 4,56 fois celle du benzène seulement.

Ajouté à la correction des épreuves. — Nous avons refait le calcul de Squire relatif au coronène et nous avons trouvé que la susceptibilité théorique de cette molécule ΔK est en réalité égale à 10 fois celle du benzène (voir à ce sujet le 3^e article de cette série).

(2) Pour le biphenyle, les valeurs théoriques indiquées par London et Brooks ne sont pas exactes, comme l'a remarqué Mc Weeny [12].

(COMPOSÉS)	VALEURS THÉORIQUES $\Delta\kappa$				VALEURS EXPERIMENTALES		
	$s = 0.$		$s = 0.25$		$\frac{\Delta\kappa'}{\Delta\kappa_{\text{benz}}}$	$\frac{\Delta\kappa''}{\Delta\kappa_{\text{benz}}}$	$\frac{\Delta\kappa'''}{\Delta\kappa_{\text{benz}}}$
	$\cdot 10^{-1} \beta$	$\cdot \Delta\kappa_{\text{benz}}$	$\cdot 10^{-17} \gamma$	$\cdot \Delta\kappa_{\text{benz}}$	(Lonsdale)	(Pacault)	(Hazato-Shiba)
	—	—	—	—	—	—	—
Benzène		1,293	1	1,197	1	1	1
Naphtalène		2,826	2,185	2,659	2,219	2,11	2,07
Anthracène		4,460	3,448	4,229	3,530	3,38	3,10
Phénanthriène		4,198	3,246	3,962	3,307	3,07	3,03
Styrolène	Ph—=	1,188	0,919	1,106	0,923	—	0,73
Phénylbutadiène	Ph—=—=	1,168	0,903	1,081	0,902	—	—
Stilbène	Ph—=—Ph	2,321	1,794	2,158	1,801	—	1,61
Diphénylbutadiène	Ph—=—=—Ph	2,276	1,760	2,116	1,767	—	1,41
Tolane	Ph—≡—Ph	2,472	1,911	2,298	1,918	—	1,98
α,α -diphényléthylène	(Ph) ₂ —=	2,400	1,856	2,232	1,863	—	1,76
Tetraphényléthylène	(Ph) ₂ —=—(Ph) ₂	4,631	3,581	4,305	3,593	—	—
Biphényle	Ph—Ph	2,416	1,868	2,247	1,876	2,20	1,92
P-terphényle	Ph—  —Ph	3,530	2,729	3,287	2,744	3,31	2,92
P-benzoquinodiméthane		0,342	0,265	0,293	0,245	—	—
O-benzoquinodiméthane		0,444	0,344	0,349	0,291	—	—
1.4-naphtoquinodiméthane		0,409	1,156	1,355	1,131	—	—
2.3-naphtoquinodiméthane		1,177	0,749	0,866	0,723	—	—
1.5-naphtoquinodiméthane		1,022	0,790	0,911	0,760	—	—
2.6-naphtoquinodiméthane		0,975	0,754	0,867	0,724	—	—

COMPOSÉS	VALEURS THEORIQUES $\Delta\kappa$				VALEURS EXPERIMENTALES			
	$s = 0$		$s = 0,25$		$\frac{\Delta\kappa'}{\Delta\kappa'_{\text{benz}}}$	$\frac{\Delta\kappa''}{\Delta\kappa''_{\text{benz}}}$	$\frac{\Delta\kappa'''}{\Delta\kappa'''_{\text{benz}}}$	
	$\cdot 10^{-17} \beta$	$\cdot \Delta\kappa_{\text{benz}}$	$\cdot 10^{-1} \gamma$	$\cdot \Delta\kappa_{\text{benz}}$	(Lonsdale)	(Pacault)	(Hazato-Shiba)	
9.10-anthraquinodiméthane		2,504	1,936	2,325	1,941	-	-	-
P-diphénoquinodiméthane		1,104	0,853	0,980	0,818	-	-	-
P-stilbénodiméthane		1,044	0,807	0,932	0,778	-	-	-
Fulvène		0,098	0,076	0,237	0,196	-	-	-
Benzofulvène		1,152	0,890	1,249	1,042	-	-	-
Dibenzofulvène		2,198	1,700	2,238	1,868	-	-	-
Dibiphénylèneéthylène		3,448	2,667	3,678	3,071	-	-	-
Azulène		2,917	2,256	2,718	2,269	-	-	-
Heptafulvène		0,203	0,157	- 0,087	- 0,073	-	-	-
Pentalène		- 3,594	- 2,778	- 3,026	- 2,526	-	-	-
Heptalène		- 10,786	- 8,340	- 11,891	- 9,926	-	-	-
Fulvalène		- 2,706	- 2,092	- 1,874	- 1,565	-	-	-
Biphénylène		- 0,169	- 0,131	- 0,204	- 0,170	-	-	-

d. Quinodiméthanes. — Les valeurs théoriques obtenues pour ce groupe de corps sont très inférieures à celles des hydrocarbures dont ils dérivent, comme l'avaient déjà remarqué Évans, de Heer et Gergely dans le cas du paraquinodiméthane [14]. L'exemple des naphthoquinodiméthanes isomères montre d'une manière frappante qu'il n'y a pas de relation *explicite* entre le degré de délocalisation des doubles liaisons extracycliques, c'est-à-dire l'importance relative des « structures quinoïdes », et les susceptibilités calculées ΔK . Les données expérimentales disponibles concernent en général les quinones et non les quinodiméthanes; Évans et coll. ont montré qu'il semble pour le moins difficile d'obtenir un accord entre les anisotropies expérimentales des quinones, assez voisines de celles des hydrocarbures non substitués, et les valeurs calculées au moyen des paramètres caractérisant la liaison C = O. En fait, il n'est pas exclu qu'une partie de l'anisotropie diamagnétique des quinones soit due à la même cause que celle des chaînes ouvertes oxygénées, si bien que compte tenu des difficultés inhérentes à tout choix de paramètres, l'étude théorique des propriétés diamagnétiques des quinones s'avère particulièrement difficile.

e. Hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes. — Les composés de ce groupe sont à l'exception du biphenylène, des hydrocarbures non alternants. On sait que les renseignements donnés par la méthode des orbitales moléculaires sont dans ce cas moins sûrs que pour les hydrocarbures alternants [15], mais que néanmoins la méthode décrit de façon satisfaisante l'évolution des principales propriétés dans ces composés [16].

On constate d'abord que l'introduction de l'intégrale de recouvrement S entraîne des modifications beaucoup plus prononcées dans les valeurs relatives des susceptibilités calculées ΔK , que pour les hydrocarbures benzéniques. L'effet diamagnétique se trouve augmenté pour les hydrocarbures à noyau pentagonal et diminué pour ceux à noyau heptagonal. Ces variations semblent dues au fait que l'introduction de cette intégrale augmente l'importance de la contribution des niveaux occupés les plus hauts à la susceptibilité totale ΔK , contribution qui est positive dans le cas des cycles pentagonaux et négative dans celui des cycles heptagonaux; d'une manière corrélative, la susceptibilité relative de l'azulène, qui est formé par la jonction d'un noyau pentagonal à un noyau heptagonal, est très peu modifiée.

Comme précédemment, les susceptibilités des composés qui mettent en conjugaison un noyau et une chaîne ouverte ou plusieurs noyaux par l'intermédiaire d'une chaîne, sont faibles; la susceptibilité ΔK , très faible pour le fulvène (et même négative pour l'heptafulvène quand on tient compte de S), augmente avec l'adjonction de noyaux benzé-

niques mais reste toujours inférieure à celle des isomères benzéniques, comme le montre la comparaison du benzofulvène et du naphthalène, du dibenzofulvène et de l'anthracène ou du phénanthrène. Au contraire les susceptibilités ΔK des composés formés uniquement de noyaux accolés peuvent être importantes et dépassent même dans le cas de l'azulène les valeurs obtenues dans les hydrocarbures benzéniques condensés possédant le même nombre de noyaux, à condition de supposer que l'intégrale d'échange β servant d'unité reste sensiblement constante dans tous ces composés. En fait, la comparaison des prévisions théoriques avec les résultats expérimentaux montre que cette approximation, déjà insuffisante en ce qui concerne les molécules polybenzéniques, est particulièrement mauvaise dans le cas des hydrocarbures non benzénoïdes comme les fulvènes [16] ou l'azulène [17]; ainsi les données expérimentales relatives à l'énergie de résonance ou au spectre d'absorption conduisent à utiliser pour l'azulène un β bien inférieure à celui de son isomère benzénique, le naphthalène, et par conséquent à prévoir comme susceptibilité ΔK de l'azulène une valeur probablement inférieure à celle du naphthalène.

Au point de vue expérimental, on a mesuré récemment les susceptibilités diamagnétiques moyennes de quelques dérivés fulvéniques [18]; les valeurs obtenues correspondent pour le diphenylbenzofulvène et le diphenyldibenzofulvène à une anisotropie $\Delta K''$ égale respectivement à -107.10^{-6} et -176.10^{-6} ; l'augmentation expérimentale de l'anisotropie avec l'adjonction d'un noyau benzénique supplémentaire au noyau fulvénique est à peu près de l'ordre de grandeur de l'augmentation prévue théoriquement du benzo au dibenzofulvène eux-mêmes. Au contraire la susceptibilité moyenne expérimentale obtenue pour le dibiphenylène éthylène [19] fournit une anisotropie égale à quatre fois celle du benzène, alors que la susceptibilité théorique, calculée dans l'hypothèse d'une conjugaison libre entre les deux moitiés de la molécule supposée plane, est bien inférieure à ce chiffre. La valeur théorique étant vraisemblablement inférieure à la contribution de deux noyaux fluorényles indépendants, cet écart peut être considéré comme indiquant une destruction partielle de la liberté de conjugaison des électrons π par défaut de planéité de la molécule réelle [20].

Les résultats obtenus pour le pentalène, l'heptalène, le fulvalène et le biphenylène sont plus surprenants, puisqu'ils indiquent une diminution de la susceptibilité diamagnétique de la molécule selon l'axe Oz par effet de la conjugaison. Les trois premiers, qui n'ont pas encore été préparés, possèdent également d'autres particularités de structure électronique remarquables [15, 16]. Quant au biphenylène, la nature des liaisons unissant les deux noyaux benzéniques ne permet pas de considérer

la valeur théorique obtenue comme définitive : la faible valeur des indices de ces liaisons (0,263) à laquelle correspond une longueur notablement plus grande que dans le benzène (1,46 Å) [21], nécessite l'emploi d'intégrales d'échange appropriées dont

l'effet, en réduisant l'interaction entre les deux noyaux benzéniques, tendrait à rapprocher la susceptibilité calculée de celle de deux noyaux indépendants.

Manuscrit reçu le 5 décembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] PASCAL P. — *Ann Chim. Phys.*, 1912, **25**, 289.
 [2] a. RAMAN C. V. et KRISHNAN K. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A **113**, 511. — EHRENFEST P. — *Z. Physik*, 1929, **58**, 19. — UBBELOHDE A. R. — *Nature*, 1933, **132**, 1002.
 b. PAULING L. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
 c. LONSDALE K. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **159**, 149.
 d. LONDON F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **205**, 28.
 e. SELWOOD P. W. — *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, N. Y., 1943, Chap. III.
 [3] BROOKS H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 463.
 [4] WHELAND G. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2025.
 [5] PACAULT A. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 371.
 [6] SHIBA H. et HAZATO G. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1949, **22**, 92.
 [7] PASCAL P. et PACAULT A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 599.
 [8] LONSDALE K. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **171**, 341.
 [9] PACAULT A. — *Ann Chim.*, 1946, **1**, 527.
 [10] SQUIRE C. F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 665.
 [11] PULLMAN A. et PULLMAN B. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 212.
 [12] MC WEENY R. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1341.
 [13] BERTHIER G. et PULLMAN B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 397.
 [14] EVANS M. G., HEER J. DE et GERGELY J. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 505.
 [15] COULSON C. A. et RUSHBROOKE G. S. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193. — CRAIG D. P. et MACCOLL A. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 964.
 [16] Voir par exemple : BERTHIER G. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 457. — PULLMAN A., BERTHIER G. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**.
 [17] MANN D. E., PLALT J. R. et KLEVENIS H. B. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 481.
 [18] LUMBROSO H., PACAULT A. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 34.
 [19] PACAULT A. et CHAUVELIER J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 367.
 [20] Voir à ce sujet : BERGMANN E. D., BERTHIER G. et PULLMAN A. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1079.
 [21] WASER J. et SCHOMAKER V. — *J. Amer. Soc.*, 1943, **65**, 307.
-