

Die Regel gilt ausnahmslos. Die fehlenden: $N=19$ liegen zwischen Doppelisotop ^{35}Cl ($N=18$) und ^{37}Cl ($N=20$); $N=21$ zwischen ^{39}K ($N=20$) und ^{41}K ($N=22$); $N=35$ zwischen ^{63}Cu ($N=34$) und ^{65}Cu ($N=36$); $N=39$ zwischen ^{69}Ga ($N=38$) und ^{71}Ga ($N=40$); $N=45$ zwischen ^{79}Br ($N=44$) und ^{81}Br ($N=46$); $N=61$ zwischen ^{107}Ag ($N=60$) und ^{109}Ag ($N=62$); $N=89$ zwischen ^{151}Eu ($N=88$) und ^{153}Eu ($N=90$); $N=115$ zwischen ^{191}Ir ($N=114$) und ^{193}Ir ($N=116$); $N=123$ zwischen ^{203}Tl ($N=122$) und ^{205}Tl ($N=124$).

Die Regel ist nicht ausnahmslos umkehrbar. Bei neun von den zwölf Doppelisotopen ungerader Ordnungszahl, deren Massenzahlen um zwei Neutronen verschieden sind, ist die mittelständige Neutronenzahl bei keinem Nachbarlement vertreten. Bei drei existieren stabile Isotone dieser Neutronenzahl.

So existieren zu dem Paar ^{113}In ($N=64$) und ^{115}In ($N=66$) das ^{113}Cd ($N=65$) und ^{115}Sn ($N=65$); zu ^{121}Sb ($N=70$) und ^{123}Sb ($N=72$) das ^{123}Te ($N=71$); und zu ^{185}Re ($N=110$) und ^{187}Re ($N=112$) das ^{187}Os ($N=111$).

Möglicherweise sind jedoch ^{113}In , ^{115}Sn , ^{123}Te und ^{187}Os gegen K-Elektroneneinfang instabil, wie das von MATTAUCH und FLÜGGE (Kernphysikalische Tabellen, Springer, Berlin 1942, S. 94 unten) diskutiert wird.

Dann wäre auch die Umkehrung der Regel richtig: Alle zwischen den um zwei verschiedene Neutronenzahlen eines Doppelisotops ungerader Ordnungszahl liegenden Neutronenzahlen sind verboten.

Die gezeigte Regelmäßigkeit steht im Zusammenhang mit der MATTAUCHSchen Isobarenregel. Wenn die hier verbotenen Neutronenzahlen beim ersten Nachbarlement vor und nach dem Doppelisotop ungerader Ordnungszahl vertreten wären, so müßten diese Isotope gerader Ordnungszahl Isobare der ungeraden Isotope sein, was nach der MATTAUCHSchen Regel verboten ist. Bei den ferneren Nachbarlementen der (wieder ungeraden) Ordnungszahl + oder - 2 ist in keinem Fall ein Isoton zu finden. Bei den darauffolgenden geradzahlgigen Elementen der Ordnungszahl + oder - 3 fallen Isotope der verbotenen Neutronenzahl bereits außerhalb des schmalen Stabilitätsstreifens stabiler Isotope. Tatsächlich sind die Isotope ^{113}In , ^{115}Sn , ^{123}Te und ^{187}Os , die gegen die restlose Gültigkeit der umgekehrten Isotonenregel als stabile Isotope gefunden wurden, auch genau die, welche nach der MATTAUCHSchen Isobarenregel nicht erlaubt wären.

Es scheint deshalb interessant, die vier genannten Isotope auf ihre Stabilität gegen K-Einfang zu untersuchen.

F. L. BREUSCH

Zweites chemisches Institut der Universität Istanbul, den 15. Juli 1946.

Summary

Of the neutronic numbers 1 to 126 nine are not represented by a stable isotope. The non existent neutronic numbers are those between the neutronic numbers of the two isotopes of an element with an odd atomic number.

Répartition

du nuage électronique et réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques condensés

Les récents progrès faits dans l'application de la Mécanique ondulatoire à l'étude des molécules permettent, en ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques con-

densés, d'obtenir un «diagramme moléculaire» qui donne une image précise et quantitative de la répartition des électrons responsables de la réactivité chimique de ces molécules.

Le principe de la méthode

Dans une molécule aromatique, l'armature étant fixée par les simples liaisons C—C, il reste pour chaque atome de carbone un électron π de valence. Pour satisfaire à la tétravalence du carbone, on peut écrire des liaisons supplémentaires de différentes façons, d'où différentes formules possibles pour représenter la molécule (ce sont par exemple les formules de KÉKULÉ et de DEWAR pour le benzène). Une liaison π entre 2 carbones adjacents est dite «effective», «ineffective» entre 2 carbones non adjacents. On appelle respectivement formules inexcitées, mono-, di-, triexcitées, etc., les formules possédant 0, 1, 2, 3, ... liaisons ineffectives. Les électrons π de ces liaisons sont plus lâchement liés, et ce sont donc eux qui sont responsables de la réactivité du corps considéré.

En fait aucune de ces formules ne représente vraiment la répartition des électrons π dans la molécule; dans la méthode dont nous donnons un aperçu, on représente cette répartition par une fonction d'onde ψ . A chacune des n formules possibles, on fait correspondre une fonction d'onde $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, et on cherche pour ψ une combinaison linéaire des φ_i . Le carré du coefficient a_i de φ_i dans l'expression de la fonction d'onde totale, représente le poids de la i^{me} formule dans la représentation exacte. Or, chaque formule correspond à une certaine répartition des électrons π . Pour avoir la véritable répartition, on superpose les répartitions correspondant à chaque formule, chacune étant d'abord multipliée par son poids qu'il s'agit de déterminer¹.

Variation des poids avec l'annellation

Nous donnons ci-après les poids obtenus par la méthode de la mésomérie pour les hydrocarbures à 1, 2, 3, 4 noyaux benzéniques accolés. Le benzène et la naphthalène ont été calculés rigoureusement par PAULING et SHERMAN respectivement². L'anthracène avait déjà été calculé par JOHNSON³ en ne tenant compte que des formules inexcitées et monoexcitées.

Nous avons repris entièrement le calcul de l'anthracène en introduisant les 150 formules diexcitées dont l'importance n'est pas négligeable comme le montre le résultat obtenu. De même nous avons effectué le calcul du naphtacène en tenant compte des 649 formules diexcitées. Les résultats ainsi obtenus constituent des valeurs approchées des poids.

	F. inexcitées		F. monoexc.		F. diexcitées	
	nombre	poids	nombre	poids	nombre	poids
Benzène . . .	2	78 %	3	22 %	0	0 %
Naphtalène .	3	54 %	16	41 %	19	5 %
Anthracène .	4	10 %	48	60 %	150	30 %
Naphtacène..	5	0 %	110	40 %	649	60 %

¹ Pour le détail de la méthode de calcul des fonctions d'onde et des poids voir: R. DAUDEL et A. PULLMAN, L'étude des molécules par la méthode de la mésomérie, J. Physique (sous presse); Comptes Rendus 222, 663 (1946).

² J. chem. Physics. 1, 362 (1933); 2, 488 (1934).

³ Arkiv for Chemie, Min., Geol. 15.4, No. 14 (1941).

On constate d'après ce tableau que les formules inexcitées perdent de l'importance à mesure qu'on ajoute des noyaux, tandis que les monoexcitées les supplantent d'abord, remplacées ensuite par les diexcitées qui atteignent déjà 60% dans le naphtacène.

En ce qui concerne les corps de forme différente mais possédant le même nombre de noyaux, nous admettrons que les poids sont sensiblement égaux. Ceci est justifié du fait que les nombres de formules de chaque degré d'excitation varient très peu dans les corps à même nombre de noyaux; de plus le calcul de JONNISON sans formules diexcitées donnait sensiblement les mêmes poids pour l'anthracène et le phénanthrène; enfin les énergies de résonance de ces différents corps sont à peu près les mêmes.

Diagramme moléculaire et réactivité

Les poids ainsi connus nous permettent de construire alors pour chaque hydrocarbure un «diagramme moléculaire», indiquant la répartition des électrons π dans la molécule. Ce sont ces électrons π qui interviennent le plus dans les réactions chimiques. Il est normal d'admettre que la réactivité chimique d'un point d'un hydrocarbure aromatique dépend de la concentration en ce point des électrons π . Elle croît en même temps que cette concentration. Par conséquent le diagramme moléculaire sera une véritable image de la réactivité d'un corps; son examen doit permettre de prévoir au moins dans ses grandes lignes le comportement chimique de la molécule de manière plus précise et plus complète qu'aucune formule ne peut le faire.

Etant donné la très grande dimension des zones de liaison par rapport à celles de sommets, il est évident que même une faible charge en un sommet correspond à une concentration relativement grande en électrons, c'est-à-dire déjà à une certaine aptitude à réagir; alors qu'une charge même assez grande, répartie sur toute une liaison ne représentera pas, en chaque point, une concentration suffisante pour déclencher une réaction; mais on comprend, que si une telle liaison se termine par un ou deux sommets chargés, il y ait alors possibilité de réaction.

Il est de même facile à concevoir qu'une réaction de substitution, où n'entre en jeu que les charges concentrées en un sommet, soit possible même avec des sommets faiblement chargés, ceux-ci présentant toujours un excès de charge par rapport à la région environnante. Tandis qu'une addition, s'effectuant sur 2 sommets à la fois, ne pourra se faire que lorsque une charge suffisamment grande sera concentrée en ces 2 sommets.

Une liaison même sensiblement chargée, terminée par de faibles sommets, ne sera que peu réactive. Ce n'est qu'en chimie aliphatique que l'on rencontrera des liaisons presque purement éthyléniques: c'est-à-dire de charge peu inférieure à 2e, aptes à des additions faciles.

Nous résumerons ces considérations de la manière suivante afin d'interpréter facilement les diagrammes qui suivront:

1 sommet chargé = possibilité de substitution; possibilité d'addition d'atome¹;

2 sommets chargés = possibilité + addition de molécules;

¹ Il est bien évident qu'il n'y a jamais addition d'un seul atome en un seul sommet, puisque cela laisserait non saturée une valence d'un des autres carbones.

1 liaison chargée, terminée par sommets faibles = additions difficiles;

1 liaison chargée, terminée par 1 ou 2 sommets forts = addition faciles.

Nous donnons ci-après des diagrammes moléculaires pour lesquels nous avons adopté les notations suivantes:

Liaisons

- charge inférieure à 0,6 e¹
- charge comprise entre 0,6 et 0,8 e
- charge comprise entre 0,8 et 1,0 e
- ===== charge supérieure à 1 e

Sommets

- charge inférieure à 0,10 e
- charge comprise entre 0,10 et 0,15 e
- charge comprise entre 0,15 et 0,20 e
- ⊙ charge comprise entre 0,20 et 0,25 e
- ⊙ charge supérieure à 0,25 e

Le benzène et le naphthalène

Les diagrammes du benzène et du naphthalène ont déjà été calculés antérieurement² avec des valeurs approchées des poids. Nous les redonnons ici, calculés avec les valeurs exactes des poids. On retrouve sur ces

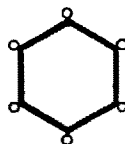


Fig. 1.

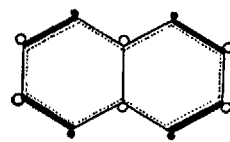


Fig. 2.

diagrammes le caractère aromatique du benzène: tendance à la substitution grâce aux sommets un peu chargés; additions moins faciles, les liaisons ne se terminant que par des sommets assez faibles, ne présentant en quelque sorte pas de pointe de réactivité suffisante pour déclencher une addition facile.

L'examen du diagramme du naphthalène fait prévoir des substitutions faciles sur les sommets des additions en 1-2 (liaison activée en un sommet) ou en 1-4, grâce à la force des sommets. Ce sont bien en effet les points de la molécule qui manifestent la plus grande activité chimique.

¹ e = charge élémentaire.

² Pour le détail de la méthode de calcul des fonctions d'onde et des poids, voir: R. DAUDEL et A. PULLMAN, L'étude des molécules par la méthode de la mésométrie, J. Physique (sous presse); Comptes Rendus 222, 663 (1946).

Des réactions complexes telles que l'hydrogénation peuvent être interprétées avec précision¹.

Anthracène et phénanthrène

L'introduction des formules diexcitées dans l'anthracène et le phénanthrène modifie de façon sensible les valeurs des charges dans les différentes zones.

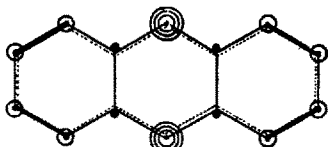


Fig. 3.

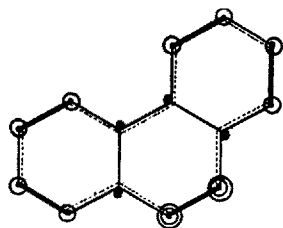


Fig. 4.

Un simple regard jeté sur le diagramme de l'anthracène fait apparaître l'importance énorme des sommets méso où se font en effet quasi toutes les réactions caractéristiques de ce corps: addition de Na, H naissant, Cl, Br, NO₂H, anhydride maléique, etc., oxydation, formation d'un photoxyde.

On comprend de même que l'on puisse obtenir directement un tétrahydrure par un mécanisme analogue à celui antérieurement proposé pour l'hydrogénation du naphthalène².

Le phénanthrène présente également 2 sommets très chargés, bien que moins fortement que les méso de l'anthracène: ce sont les sommets 9 et 10 qui sont eux aussi les points les plus nettement réactifs de ce corps. Cette région méso du phénanthrène s'est avérée importante en ce qui concerne les propriétés cancérogènes des hydrocarbures aromatiques³.

Les hydrocarbures à 4 noyaux *Le naphtacène*

Les sommets 5, 6, 11, 12 apparaissent comme les points les plus actifs de la molécule. C'est en 5-12 en effet que se font beaucoup de réactions directes: addi-

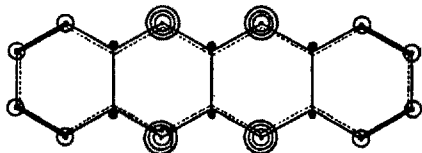


Fig. 5.

tion d'anhydride maléique, formation du photoxyde, du dihydrure, de la quinone. Il est intéressant de noter que l'addition d'anhydride maléique est plus facile ici

¹ Voir A. PULLMAN et R. DAUDEL, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences, Paris 221, 298 (1945).

² Voir A. PULLMAN et R. DAUDEL, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences, Paris 221, 298 (1945).

³ Mme ALB. PULLMAN, Bulletin du Cancer (sous presse).

que dans l'anthracène, ce qui est compréhensible du fait qu'il y a 4 sommets très réactifs au lieu de 2, donc une probabilité d'attaque plus grande que dans l'anthracène, probabilité accrue encore par la proximité des points d'attaque possibles. On comprend de même la formation des quinones: 5-12, 5-11 et 5-12, 6-11, alors que la 1-5 n'a pu être isolée¹.

Benzanthracène

Il existe ici 2 sommets très chargés en 9-10, le sommet 10 l'étant d'ailleurs davantage, ce qui explique sa réactivité supérieure à celle du sommet 9. C'est en 9-10 que se font le mieux les additions d'atomes comme Na, Li, H naissant, etc. C'est aussi en 9-10 que se fait la

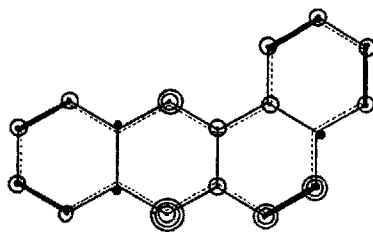


Fig. 6.

quinone ainsi que l'addition d'anhydride maléique; ici étant donné que l'un des sommets n'atteint que la charge 0,241 e il est à prévoir que l'addition d'anhydride maléique sera moins facile que dans l'anthracène, d'autant plus qu'elle sera encore gênée par la dissymétrie de la molécule: c'est en effet ce que l'expérience nous apprend.

Chrysène

Le diagramme indique 2 sommets particuliers en 2 et 8 où l'on doit s'attendre à des substitutions faciles

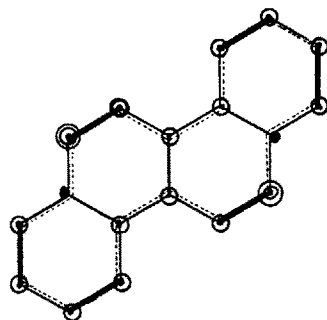


Fig. 7.

(les additions du genre méso anthracéniques sont improbables étant donné la distance et la disposition de ces sommets l'un par rapport à l'autre).

Les liaisons les plus actives doivent être 1-2 ou 7-8. En effet l'expérience nous apprend que l'on peut chlorer, bromer, sulfoner en 2, et même dihalogéner en 2-8. C'est aussi surtout en 2 que se fait la réaction de FRIEDEL et CRAFT et c'est la 1-2-quinone que l'on obtient le plus facilement.

¹ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe (1941).

3-4-Benzophénanthrène

Le diagramme indique la plus forte réactivité sur les régions 1-2 et 9-10. Les réactions directes de ce corps

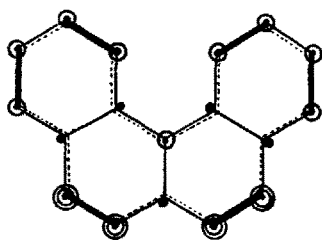


Fig. 8.

sont assez peu étudiées, mais l'on sait par exemple que c'est bien la 9-10-quinone qui se forme lors de l'oxydation.

Triphénylène

Le diagramme est très uniforme et ne présente aucun point de réactivité plus marquée que les autres. Il semble en effet que ce corps n'ait pas de réactivité particulière. L'inexistence de sommets très chargés en position para indique qu'il n'y aura pas d'addition de l'anhydride maléique.

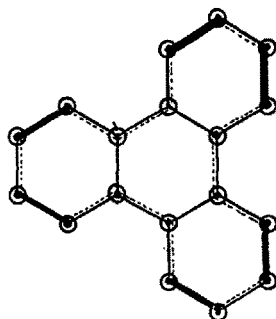


Fig. 9.

Etude comparée

Le tableau résume les résultats obtenus:

	L_m	L_a	S_m	S_a
Benzène	0,927	0,927	0,073	0,073
Naphtalène	1,054	0,953	0,122	0,113
Anthracène	0,904	0,861	0,250	0,192
Naphtacène	0,904	0,859	0,251	0,202
Phénanthrène	0,906	0,859	0,199	0,183
Benzanthrène	0,917	0,860	0,255	0,195
Benzophénanthrène	0,901	0,842	0,208	0,189
Chrysène	0,900	0,854	0,215	0,189
Triphénylène	0,892	0,845	0,190	0,184

L_m désigne la charge sur la liaison la plus chargée

L_a désigne la charge moyenne des liaisons actives

S_m désigne la charge sur le sommet le plus chargé

S_a désigne la charge moyenne des sommets actifs

Nous avons figuré (fig. 10a et 10b) la variation de la charge des sommets et des liaisons avec l'accroissement du nombre de noyaux benzéniques linéairement accolés.

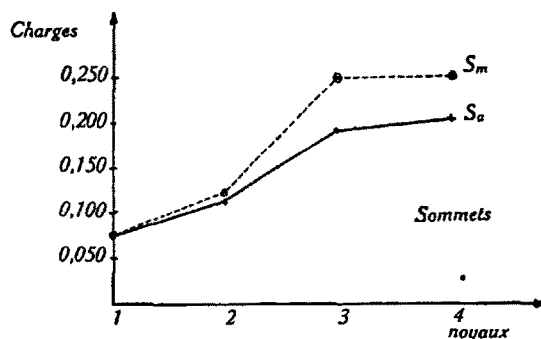


Fig. 10 a.

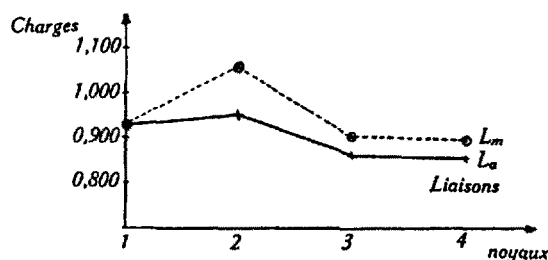


Fig. 10 b.

Conclusions

Alors que dans une formule chimique la place d'une double liaison par exemple ne pouvait être déterminée qu'après l'examen des propriétés de la molécule, il en va autrement du diagramme moléculaire que l'on peut établir *a priori* à partir du squelette carboné et du nombre d'électrons π par des procédés de Mécanique quantique sans préjuger aucunement des propriétés de molécule. Il est intéressant de constater que les diagrammes ainsi établis rendent un excellent compte des propriétés chimiques. La valeur particulière de ces diagrammes et des précisions qu'ils apportent se fait sentir surtout quand on aborde des problèmes où l'emploi des formules habituelles de la chimie organique s'avère insuffisant. C'est ainsi qu'une relation entre la structure électronique et le pouvoir cancérigène des hydrocarbures a pu être mise en évidence¹.

A. et B. PULLMAN

Institut du Radium, Paris, le 3 avril 1946.

Summary

The authors describe the results of a quantum mechanical treatment of aromatic hydrocarbons enabling the determination of the electronic charge at each point of the molecule. They give the interpretation of the chemical reactivity of these substances by means of "molecular diagrams".

¹ Mme ALB. PULLMAN, Bulletin du Cancer (sous presse).

The Effect of Sodium Fluoride on the Auto-oxidation of Cysteine

It is known that fluorides exert an inhibitory effect on certain enzymes, such as on the enzyme urease¹ and that reactions catalysed by heavy metals are

¹ M. JACOBY, Biochem. Z. 74, 107 (1916).