

## Etude Expérimentale des Susceptibilités Diamagnétiques Moléculaires. II. Contribution du Courant de Cycle aux Susceptibilités Moléculaires dans les Composés Benzéniques

PAR R. SOBRY ET G. VAN DEN BOSSCHE

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique de l'Etat solide,  
Université de Liège au Sart Tilman, B4000, Liège, Belgique*

(Reçu le 4 juin 1974, accepté le 28 juin 1974)

The molecular diamagnetic susceptibilities of various benzenic compounds with C-Cl, C-Br and C-NO<sub>2</sub> groups have been determined using a method previously described. In order to interpret the molecular anisotropies in terms of chemical groups, it is assumed that each molecule consists of a benzenic skeleton on which different substitutions are made, and the set of equations is solved by a least-squares method. The contribution of the variation of the  $\pi$ -electron ring current has to be taken into account for a complete interpretation of the molecular susceptibilities. This contribution and the elementary tensors are then determined. Several possible applications of the method of molecular susceptibilities are illustrated and discussed.

### Introduction

Dans un article antérieur (Van den Bossche & Sobry, 1974) nous avons montré comment il était possible d'interpréter les susceptibilités cristallines des composés organiques en termes de susceptibilités associées à des groupements ou à des substitutions. Le principe de la méthode repose sur l'examen simultané des équations relatives à plusieurs composés de manière à obtenir un système d'équations qui compte plus d'équations que d'inconnues. La détermination des solutions par la méthode des moindres carrés fournit les divers tenseurs individuels à partir desquels on peut calculer les différents tenseurs moléculaires et interpréter ceux-ci en fonction des groupements que contient la molécule. Cette méthode ne postule en aucun cas le choix *a priori* des axes principaux moléculaires.

Dans cet article, nous nous proposons d'appliquer cette méthode à un certain nombre de composés benzéniques où apparaissent des groupements C-Cl, C-Br et C-NO<sub>2</sub> pour lesquels aucune interprétation de l'anisotropie diamagnétique n'a été proposée à ce jour. Par ailleurs, les systématiques magnétochimiques ne rendent pas compte des susceptibilités moyennes expérimentales de ces composés.

### Composés chlorés

La structure du *p*-dichlorobenzène a été déterminée par Panattoni, Frasson & Bezzi (1963). Nous définissons les axes moléculaires de la manière suivante:

- $N$  est la normale au plan moyen des six atomes de carbone
- $L$  est la projection sur ce plan de la parallèle à la direction moyenne C(1)-C(1'); C(2)-C(3) et C(2')-C(3'). Les liaisons C-Cl sont donc pratiquement parallèles à  $L$ .

-  $M$  est la perpendiculaire à  $N$  et  $L$ , le trièdre  $L, M, N$  étant dextrorsum.

Plusieurs valeurs ont été proposées pour la susceptibilité moyenne\*:

- 81,73 (Luférova & Syrkin, 1954)
- 82,93 (French, 1945; Sriraman & Shanmugasundaram, 1963)
- 84,24 (Khatavkar & Kanolkar, 1959)
- 85,4 (Pacault, 1949).

Les mesures d'anisotropie dues à Krishnan & Banerjee (1935) et à Lasheen (1964) sont reproduites au Tableau 1. La détermination des susceptibilités principales moléculaires fournit les résultats donnés au Tableau 2. Ceux-ci correspondent à  $\bar{\chi} = -82,93$ . Les susceptibilités moléculaires associées aux autres valeurs de la susceptibilité moyenne se déduisent aisément puisque l'anisotropie moléculaire ne dépend que de l'anisotropie cristalline.

Tableau 1. *Anisotropies du p-dichlorobenzène et de l'hexachlorobenzène*

	Référence	$\varphi$	$\chi_1 - \chi_2$	$\chi_1 - \chi_3$	$\chi_3 - \chi_2$
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Krishnan & Banerjee (1935)	26,1°	36,2	9,9	26,3
	Lasheen (1964)	25,6°	36,4	10,3	26,1
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	Krishnan & Banerjee (1935)	64,4°	6,8	41,7	-35,1
	Lasheen (1964)	68,9°	5,7	40,3	-34,6

Les paramètres  $\bar{\chi}$  et SSE représentent l'écart moyen entre les susceptibilités observées et calculées d'une part et la somme des carrés d'erreurs d'autre part. Ces grandeurs ne dépendent pas de la valeur choisie pour  $\bar{\chi}$ .  $\theta$  représente l'angle fait par l'axe  $L$  avec la

\* Toutes les susceptibilités sont données en unités 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/mole.

susceptibilité principale  $K_1$ . Il est compté positivement dans l'angle droit défini par les axes  $L$  et  $M$ . Lorsque  $\theta=0$ , nous avons supposé que le tenseur moléculaire était diagonal dans les axes  $L$ ,  $M$  et  $N$ . Dans les autres cas, nous avons seulement admis que la normale  $N$  au plan moyen de la molécule était un axe principal du tenseur. Nous constatons que cette seconde hypothèse, moins restrictive, n'implique qu'une rotation très faible des axes principaux de la molécule de sorte que l'on peut considérer que le choix des axes  $L, M, N$  comme axes principaux est satisfaisant. Les susceptibilités principales moléculaires obtenues sont sensiblement différentes de celles proposées par Lasheen (1964):  $K_1 = -78,3$ ,  $K_2 = -50,3$  et  $K_3 = -120,2$ . Ces dernières valeurs ne vérifient d'ailleurs pas les équations de Lonsdale & Krishnan (1936).

Dans le Tableau 2, nous avons également repris les valeurs trouvées précédemment pour la molécule de benzène. Dans les composés chlorés, on observe une diminution des susceptibilités suivant les trois axes et l'apparition d'une anisotropie dans le plan de la molécule. Les susceptibilités associées à la substitution C-Cl moins C-H (Van den Bossche & Sobry, 1974) respectivement égales à  $-18,8$  suivant l'axe de la liaison C-Cl et à  $-13,8$  perpendiculairement à celui-ci, permettent de rendre compte des variations observées dans le plan de la molécule lorsque l'on passe du benzène au *p*-dichlorobenzène. Il n'en est pas de même pour ce qui concerne la susceptibilité principale suivant l'axe  $N$  qui, en tenant compte de la double substitution, devrait être égale à  $-123$ , valeur sensiblement plus faible que celle qui est effectivement obtenue (Tableau 2). Deux interprétations sont plausibles. D'une part, on peut imaginer que le tenseur associé à la substitution C-Cl moins C-H cesse d'être de révolution par suite du caractère partiellement double de la liaison C-Cl. D'autre part, il est absolument certain que le remplacement des hydrogènes par des chlores modifie le courant cyclique associé aux électrons  $\pi$  et qu'il faudra tenir compte de la variation résultante de la susceptibilité principale normale au plan du benzène. Nous désignerons par  $k$  cette variation. La symétrie de la molécule exclut d'ailleurs toute possibilité d'envisager indépendamment ces deux hypothèses. En effet, les liaisons C-Cl sont situées dans le plan de la molécule de sorte que le déterminant du système d'équations aura deux colonnes pratiquement identiques. Il en résulte que  $k$  comprendra non seulement les variations du courant de cycle mais aussi une éven-

tuelle modification de la composante normale au plan associée à la substitution C-Cl moins C-H. On peut néanmoins prévoir que ce second effet sera très faible car des expériences de résonance quadripolaire nucléaire (Rehn, 1963) ont montré que le caractère partiel de liaison double dû à la conjugaison des paires d'électrons libres du chlore avec le noyau aromatique était de 3,14%.

Le problème d'une modification de courant de cycle aurait déjà pu être posé pour l'hexachlorobenzène de sorte que les valeurs des susceptibilités associées à la substitution C-Cl moins C-H pourraient être mises en doute. Nous examinerons donc l'interprétation du système hexachlorobenzène-*p*-dichlorobenzène en termes d'un cycle benzénique dont les susceptibilités sont connues, de substitutions C-Cl moins C-H auxquelles on associe les susceptibilités  $k_L$  et  $k_N$  respectivement suivant l'axe de la liaison et perpendiculairement à celui-ci et de composantes  $k(p\text{-dichloro})$  et  $k'(\text{hexachloro})$  pour rendre compte des variations de susceptibilités normales au plan. Nous avons donc à résoudre un système de huit équations à quatre inconnues.

Nous avons effectué les calculs pour les différentes valeurs de la susceptibilité moyenne  $\bar{\chi}$  et pour les différentes mesures d'anisotropie du *p*-dichlorobenzène. La susceptibilité moyenne de l'hexachlorobenzène est prise égale à  $-147,5$  et nous avons aussi examiné le cas des mesures d'anisotropie de Krishnan d'une part ( $\varphi = 64,4^\circ$ ) et de Lasheen d'autre part ( $\varphi = 68,9^\circ$ ) pour ce composé (Van den Bossche & Sobry, 1974). Ces valeurs sont reprises au Tableau 1. Les conclusions qui se déduisent des résultats obtenus sont les suivantes (voir Tableau 3):

1. Les valeurs  $k_L$  et  $k_N$  dépendent de l'origine des mesures d'anisotropie pour le *p*-dichlorobenzène. Pour une même anisotropie,  $k_L$  et  $k_N$  varient peu en fonction de  $\bar{\chi}$  et des mesures d'anisotropie pour l'hexachlorobenzène.

Les ordres de grandeur sont:

Anisotropie de Krishnan & Banerjee	$k_L \simeq -18,5$	$k_N \simeq -14,1$
Anisotropie de Lasheen	$k_L \simeq -18,2$	$k_N \simeq -14,4$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées antérieurement (Van den Bossche & Sobry, 1974). Les variations de  $\bar{\chi}$  se répercutent presque exclusivement sur  $k$  qui varie de 6,15 à 10,8 lorsque  $\bar{\chi}$  passe de  $-85,04$  à  $-81,73$  (anisotropie de Krishnan & Banerjee). Par ailleurs, les susceptibilités principales moléculaires ne

Tableau 2. Susceptibilités moléculaires du *p*-dichlorobenzène ( $\bar{\chi} = -82,93$ ) et du benzène (Van den Bossche & Sobry, 1974)

Anisotropie	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$\theta$	$\bar{\epsilon}$	SSE
<i>p</i> -Dichlorobenzène						
(Krishnan & Banerjee, 1935)	-71,64	-62,81	-114,34	0	0,27	0,46
	-71,42	-62,56	-114,80	-3,9°	0	0
(Lasheen, 1964)	-70,92	-63,38	-114,48	0	0,17	0,17
	-70,78	-63,24	-114,76	-2,8°	0	0
Benzène	-34,53	-34,53	-95,35	-	0,09	0,06

varient pratiquement pas et sont en parfait accord avec celles déduites lors de l'étude du composé considéré isolément. Comme les valeurs de  $\bar{\epsilon}$  et SSE sont sensiblement plus faibles dans le cas de l'anisotropie de Lasheen pour l'hexachlorobenzène, nous ne reproduirons les résultats que dans ce seul cas.

2. On remarque que l'accord entre les susceptibilités observées et calculées est sensiblement meilleur pour  $\bar{\chi} = -82,93$ . On note en effet que  $\bar{\epsilon}$  est au moins réduit d'un facteur deux et SSE d'un facteur cinq pour cette valeur de  $\bar{\chi}$ . Ce résultat corrobore le fait que cette valeur expérimentale serait la plus fiable (*Landolt-Börnstein*, 1967). Cette meilleure coïncidence résulte de ce que la susceptibilité cristalline  $\chi_1$  est indépendante de la modification du courant cyclique. En effet, dans une molécule benzénique cristallisant dans le système monoclinique,  $\chi_1$  est la plus grande susceptibilité (en valeur relative) dans le plan  $ac$  et se situera approximativement à l'intersection du plan de la molécule et du plan  $ac$ . C'est d'ailleurs de l'angle  $\varphi$  entre  $\chi_1$  et l'axe cristallin  $a$  que dépendent les variations des susceptibilités  $k_L$  et  $k_N$  et non des valeurs de  $\chi$  (Tableau 3).

3. Les valeurs obtenues pour  $k'$  sont toujours petites et présentent par ailleurs des erreurs ( $\sigma$ ) très grandes. Aussi avons-nous jugé opportun de tester l'hypothèse selon laquelle  $k'$  serait égal à zéro (Test  $F$  de Snedecor, voir par exemple Anderson & Bancroft, 1952). Les résultats sont repris au Tableau 3. La valeur théorique de  $F$  à 1 et 3 degrés de liberté qui a une probabilité 0,05 d'être dépassée est 10,13. Les valeurs obtenues sont toutes sensiblement plus faibles de sorte que l'on ne peut pas affirmer que l'adjonction d'une modification du courant cyclique dans l'hexachlorobenzène par rapport au benzène améliore sensiblement les résultats. Par ailleurs, on remarquera que sous l'hypothèse  $k' = 0$ , les valeurs de  $k_N$  et  $k_L$  sont absolument identiques quelle que soit la valeur de  $\varphi$  et elles correspondent parfaitement aux valeurs déterminées antérieurement ( $k_L = -18,8$ ;  $k_N = -13,8$ ).

Nous reproduisons au Tableau 4, les valeurs des susceptibilités principales moléculaires du  $p$ -dichlorobenzène et de l'hexachlorobenzène. Toutes ces valeurs sont en excellent accord avec celles déterminées précédemment (Van den Bossche & Sobry, 1974).

Tableau 4. *Susceptibilités principales moléculaires*

	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Hexachlorobenzène	-132,25	-132,50	-177,85
$p$ -Dichlorobenzène	-72,25	-62,02	-114,52

## Composés bromés

Une étude similaire peut être entreprise pour le  $p$ -dibromobenzène et pour le 1,3,5-tribromobenzène. Les structures de ces composés ont été respectivement déterminées par Croatto & Bezzi (1949) et par Milledge & Pant (1960). La susceptibilité moyenne de  $C_6H_4Br_2$  a été mesurée par Lumbroso-Bader (1956) et vaut  $-100,2$ . L'anisotropie déterminée par Krishnan & Banerjee (1935) d'une part et par Lumbroso-Bader (1956) d'autre part conduit aux susceptibilités cristallines suivantes:

$$\chi_1 = -86,33 \quad \chi_2 = -118,53 \quad \chi_3 = -95,43 \quad \varphi(\chi_1, a) = 25,63^\circ.$$

Les mesures d'anisotropie de Lasheen (1964) donnent:

$$\chi_1 = -85,73 \quad \chi_2 = -119,43 \quad \chi_3 = -95,13 \quad \varphi(\chi_1, a) = 25,53^\circ.$$

Seule l'anisotropie du 1,3,5-tribromobenzène a été mesurée (Lonsdale & Toor, 1959). La susceptibilité moyenne calculée par la systématique de Pascal serait égale à  $-138$ . Les susceptibilités cristallines seraient alors:

$$\chi_a = -132,5 \quad \chi_b = -122,9 \quad \chi_c = -158,6.$$

Les axes moléculaires de  $C_6H_4Br_2$  sont définis comme pour  $C_6H_4Cl_2$ . Dans  $C_6H_3Br_3$ , l'axe  $N$  est la normale au plan moyen des six atomes de carbone. Ainsi que nous le verrons plus loin, le tenseur moléculaire étant de révolution autour de  $N$ , le choix des autres axes peut être quelconque. Nous définirons les susceptibilités  $k_L$  et  $k_N$  associées à la substitution C-Br moins C-H comme pour la substitution C-Cl moins C-H. Nous désignerons par  $k_1$  et  $k_2$  les modifications du courant de cycle dans  $C_6H_2Br_2$  et dans  $C_6H_3Br_3$  et par  $\bar{k}$ , la correction isotrope inconnue aux susceptibilités du 1,3,5-tribromobenzène afin de déterminer la susceptibilité moyenne.

Les résultats sont reproduits au Tableau 5 pour les deux mesures d'anisotropie de  $C_6H_4Br_2$ . Il apparaît

Tableau 3. *Résultats relatifs au traitement simultané du  $p$ -dichlorobenzène\* et de l'hexachlorobenzène*

Anisotropie	$\varphi$	$k_L$	$k_N$	$k$	$k'$	$\bar{\epsilon}$	SSE	$F$
Krishnan		(CCI-CH)	(CCI-CH)					
& Banerjee (1935)	26,1°	-18,52	-14,11	9,11	2,29	0,21	0,51	-
	26,1	-18,88	-13,74	8,37	0	0,26	0,64	0,78
	25,6	-18,21	-14,43	9,73	4,20	0,21	0,53	-
	25,6	-18,86	-13,75	8,36	0	0,30	0,97	2,52
	26,1	-18,50	-14,13	9,09	2,43	0,16	0,35	-
Lasheen (1964)	26,1	-18,88	-13,74	8,30	0	0,20	0,50	1,28
	25,6	-18,18	-14,45	9,71	4,37	0,16	0,35	-
	25,6	-18,85	-13,76	8,29	0	0,24	0,83	4,09

\* Dichlorobenzène:  $\bar{\chi} = -82,93$ .

que la susceptibilité moyenne du 1,3,5-tribromobenzène doit être corrigée de 11,6 de sorte que les susceptibilités cristallines seraient:

$$\chi_a = -119,9 \quad \chi_b = -111,3 \quad \chi_c = -147,0 \quad \bar{\chi} = -126,4.$$

On remarquera en outre que la modification du courant de cycle est moins importante dans le 1,3,5-tribromobenzène. Les tenseurs moléculaires sont reproduits au Tableau 6.

Tableau 5. Résultats relatifs au traitement simultané du *p*-dibromobenzène et du 1,3,5-tribromobenzène

	Lumbroso-Bader (1956)	Lasheen (1964)
$k_L(\text{CBr-CH})$	-27,32	-27,02
$k_N(\text{CBr-CH})$	-23,90	-23,52
$k_1$	14,35	12,22
$k_2$	8,97	8,84
$k$	-11,07	-12,09
$\bar{\epsilon}$	0,28	0,31
SSE	0,72	0,94

Tableau 6. Tenseurs moléculaires des composés bromés

	$K_1$	$K_2$	$K_3$
<i>p</i> -Dibromobenzène			
seul (L)*	-88,14	-81,23	-130,92
(L-B)†	-88,97	-82,32	-129,30
avec C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> (L)*	-88,56	-81,56	-130,17
(L-B)†	-89,16	-82,33	-128,80
1,3,5-Tribromobenzène			
seul (L)*	-110,33	-110,33	-157,07
(L-B)†	-111,35	-111,35	-158,09
avec C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (L)*	-110,33	-110,34	-157,06
(L-B)†	-111,35	-111,36	-159,08

\* Lasheen (1964). † Lumbroso-Bader (1956).

Le tenseur associé à la molécule de C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> est de révolution autour de *N* ainsi que le laissait d'ailleurs supposer la symétrie de la molécule. Ces tenseurs peuvent être comparés aux valeurs obtenues lorsque l'on traite les composés isolément. Le tenseur moléculaire du *p*-dibromobenzène est diagonal dans les axes *L*, *M*, et *N* à 0,5° près.

On aurait pu penser traiter simultanément les équations du *p*-bromochlorobenzène dont la structure a été déterminée par Klug (1947) et dont l'anisotropie déter-

minée par Lasheen (1964) correspond aux valeurs suivantes:

$$\varphi = 26^\circ \quad \chi_1 - \chi_2 = 35,0 \quad \chi_1 - \chi_3 = 9,7 \quad \chi_3 - \chi_2 = 25,3.$$

La susceptibilité moyenne n'a pas été mesurée. Si l'on résout le système des quatre équations du *p*-bromochlorobenzène, on constate que l'anisotropie mesurée implique une rotation des axes principaux moléculaires de 18,6° autour de la normale *N* par rapport au trièdre *L*, *M* et *N* défini comme précédemment. Ceci ne peut s'expliquer et traduit probablement une erreur dans les mesures de Lasheen (1964). Par ailleurs, les équations relatives au *p*-bromochlorobenzène ne sont pas compatibles avec celles du C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> si l'on tient compte des susceptibilités associées à la substitution C-Cl moins C-H déterminées antérieurement et d'une correction isotrope inconnue aux susceptibilités cristallines.

### Composés nitrés

Nous avons rassemblé au Tableau 7, les données magnétiques et structurales relatives au 1,3-dinitrobenzène, au 1,4-dinitrobenzène et au 1,3,5-trinitrobenzène.

Tableau 7. Données magnétiques et structurales relatives aux composés nitrés

#### 1,3-Dinitrobenzène

$\bar{\chi} = -66,5$  (Bhatnagar, Verma & Kapur, 1934)  
 $\bar{\chi} = -67$  (Peierls, 1933)  
 $\chi_a - \chi_b = 13,7 \quad \chi_a - \chi_c = 62,2$  (Banerjee, 1938)  
 Structure: (Choi Chang Sun & Abel, 1972)

#### 1,4-Dinitrobenzène

$\bar{\chi} = -68,3$  (French, 1945)  
 $\chi_1 - \chi_2 = 53,6 \quad \chi_1 - \chi_3 = 41,0 \quad \varphi = 128,65^\circ$  (Krishnan & Banerjee, 1935)  
 Structure: (Trotter, 1961a)

#### 1,3,5-Trinitrobenzène

$\bar{\chi} = -74,55$  (Sahney, Aggarwal & Singh, 1946)  
 $\bar{\chi} = -74,76$  (Singh, Manhas, Singh & Puri, 1949)  
 $\bar{\chi} = -75,1$  (Pascal, 1912)  
 $\chi_a - \chi_b = 6,9 \quad \chi_a - \chi_c = 13,4$  (Banerjee, 1938)  
 Structure: (Trotter, 1961b, 1966)

La susceptibilité moyenne du 1,4-dinitrobenzène est prise égale à -68,3 selon les indications de Landolt-Börnstein (1967). Pour le 1,3-dinitrobenzène, nous

Tableau 8. Cosinus directeurs des axes *L*, *M*, *N*

1,3-Dinitrobenzène			1,4 Dinitrobenzène				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> *	
<i>L</i>	0,5780	-0,7286	0,3676	<i>L</i>	-0,5471	-0,7473	-0,3772
<i>M</i>	0,8116	0,5600	-0,1661	<i>M</i>	-0,6492	0,0943	0,7548
<i>N</i>	-0,0849	0,3943	0,9151	<i>N</i>	-0,5284	0,6578	-0,5367
1,3,5-Trinitrobenzène							
	Molécule 1		<i>c</i>	Molécule 2			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>L</i>	0,5028	0,7857	-0,3605	<i>L</i>	-0,5699	-0,5102	0,6441
<i>M</i>	-0,5324	0,6100	0,5869	<i>M</i>	0,5085	0,3967	0,7642
<i>N</i>	0,6810	-0,1032	0,7250	<i>N</i>	-0,6455	0,7630	0,0334

avons adopté  $\bar{\chi} = -66,75$ . Le 1,3,5-trinitrobenzène cristallise avec deux molécules par maille et nous supposons que les modifications du courant de cycle sont identiques pour ces deux molécules. Les axes  $L, M, N$  sont choisis comme précédemment. Afin de lever toute ambiguïté, nous donnons les différents cosinus directeurs au Tableau 8. Le tenseur associé à la substitution  $\text{CNO}_2$  moins  $\text{C-H}$  est rapporté à des axes  $L', M', N'$  définis comme suit:

$L'$  est la projection de  $\text{C-N}$  dans le plan  $\text{NO}_2$ . L'angle entre  $\text{CN}$  et la normale  $N'$  au plan  $\text{NO}_2$  est toujours voisin de  $90^\circ$  à  $2,5^\circ$  près sauf pour une substitution dans la seconde molécule de 1,3,5-trinitrobenzène où cet angle vaut  $4,8^\circ$ .  $M'$  est choisi de telle manière que le trièdre soit dextrorsum.

Le Tableau 9 regroupe les différents résultats étant entendu que nous avons supposé que la substitution  $\text{CNO}_2$  moins  $\text{CH}$  était caractérisée par un tenseur général,  $X$ , à six composantes. Le Tableau 10 fournit les valeurs principales de ce dernier tenseur et les angles faits par les directions principales avec les axes  $L', M', N'$ . Nous voyons que les axes principaux sont relativement peu différents des axes  $L', M', N'$  quoiqu'il apparaisse très distinctement que  $N'$  n'est pas un axe principal bien que la configuration soit plane. Ceci doit normalement être attribué aux contributions des paires d'électrons libres des oxygènes et de l'azote.

Tableau 9. Tenseur associé à  $\text{NO}_2$  et modification des courants de cycle

$X_{11} = -3,44$	Modifications du courant de cycle par rapport au benzène
$X_{22} = 0,66$	- dans 1,4 dinitrobenzène: 5,32
$X_{33} = -18,87$	- dans 1,3 dinitrobenzène: 9,94
$X_{12} = X_{21} = 0,34$	- dans 1,3,5-trinitrobenzène: 9,23
$X_{13} = X_{31} = 1,68$	$\bar{\epsilon} = 0,06$ SSE = 0,06
$X_{23} = X_{32} = -3,52$	

Tableau 10. Valeurs principales et directions principales du tenseur associé à  $\text{NO}_2$

Valeur principale	Angle entre le vecteur propre et l'axe		
	$L'$	$M'$	$N'$
0,002	89,5	10,5	100,5
-3,26	174,0	90,6	96,0
-19,71	96,0	79,5	12,1

Tableau 11. Susceptibilités moléculaires et directions principales

Valeur propre	1,3-Dinitrobenzène			1,4-Dinitrobenzène		
	Angle avec $L$	-38,02	-39,65	-122,73	-36,57	-41,59
Angle avec $M$	11,4	80,0	95,5	80,0	10,1	89,2
Angle avec $N$	100,2	10,3	91,7	169,1	80,1	85,5
	84,9	87,3	5,8	85,7	91,6	4,6
Valeur propre	1,3,5-Trinitrobenzène			Molécule 2		
	Angle avec $L$	-40,44	-41,59	-142,04	-40,24	-42,32
Angle avec $M$	4,2	89,2	85,9	73,5	16,8	92,8
Angle avec $N$	91,0	2,2	88,1	16,6	106,4	87,6
	94,1	92,0	4,6	88,5	86,7	176,3

Le Tableau 11 donne les valeurs principales relatives au 1,3-dinitrobenzène, au 1,4-dinitrobenzène et aux deux molécules de 1,3,5-trinitrobenzène et fournit les angles entre les directions principales et les axes  $L, M$  et  $N$ . On observera que les axes principaux diffèrent sensiblement des axes  $L, M$  et  $N$  de sorte que la méthode de Lonsdale & Krishnan (1935) ou de Poquet (1963) pour déterminer les susceptibilités moléculaires conduit inévitablement à des résultats erronés. La déviation par rapport à  $N$  doit être attribuée à la non coplanéité des groupements  $\text{NO}_2$  et du cycle benzénique. Comme on pouvait s'y attendre, les deux molécules de 1,3,5-trinitrobenzène sont pratiquement de révolution autour d'un axe voisin de la normale au plan moyen des six atomes de carbone.

### Conclusion

Alors que les systématiques magnétochimiques ne permettent pas de rendre compte des susceptibilités moyennes de la plupart des composés à cycle benzénique, nous avons montré comment le modèle proposé antérieurement (Van den Bossche & Sobry, 1974) permettait d'expliquer l'anisotropie de quelques unes de ces molécules en faisant intervenir une composante normale au plan du benzène due essentiellement à la modification du courant cyclique des électrons  $\pi$  lors d'une ou plusieurs substitutions. Nous obtenons ainsi une mesure de ce type d'interaction moléculaire. Alors que la contribution du courant cyclique à la susceptibilité normale au plan du benzène a été évaluée théoriquement à  $-30 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (Amos & Roberts, 1969; Caralp & Hoarau, 1968, 1969, 1972; Dailey, 1964), il apparaît que la variation du courant cyclique due à une substitution est le plus souvent de l'ordre de 30% avec une variation maximale de 50% dans le  $p$ -dibromobenzène. Dans le cas de l'hexachlorobenzène, cette modification peut être supposée nulle. Ceci tient probablement à la symétrie très élevée de la molécule.

Ces résultats devraient pouvoir servir de base à l'élaboration d'un modèle théorique acceptable pour rendre compte du courant de cycle dans ces divers composés.

Par ailleurs, les anisotropies associées aux diverses substitutions permettent d'expliquer les variations d'anisotropie moléculaire dans le plan de la molécule.

La détermination du tenseur associé à la substitution  $\text{CNO}_2\text{-CH}$  n'a été possible que par le traitement simultané de plusieurs composés.

Les axes principaux moléculaires trouvés diffèrent parfois sensiblement des axes principaux que l'on pourrait choisir *a priori*. C'est notamment le cas dans les composés nitrés. Il est en outre à remarquer que l'examen simultané de plusieurs composés permet de résoudre le problème même lorsque la susceptibilité moyenne d'un composé est inconnue ou lorsque le composé cristallise avec deux molécules indépendantes par maille. Enfin, nous signalerons une application possible de cette méthode. On peut, en effet, prévoir la valeur de la modification du courant de cycle par rapport au benzène dans les composés où  $\bar{\chi}$  et les susceptibilités associées aux différentes substitutions sont connues. Dès lors, connaissant la structure, on peut prévoir l'anisotropie de la molécule et du cristal.

Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour les encouragements et les conseils judicieux qu'ils nous ont prodigués au cours de ce travail.

#### References

- AMOS, A. T. & ROBERTS, H. G. F. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 2375-2381.
- ANDERSON, R. L. & BANCROFT, T. A. (1952). *Statistical Theory in Research*. New York: McGraw-Hill.
- BANERJEE, S. (1938). *Z. Kristallogr.* **100**, 316-355.
- BHATNAGAR, S. S., VERMA, M. R. & KAPUR, P. L. (1934). *Indian J. Phys.* **9**, 131-139.
- CARALP, L. & HOARAU, J. (1968). *J. Chim. Phys.* **65**, 2104-2107.
- CARALP, L. & HOARAU, J. (1969). *J. Chim. Phys.* **66**, 642-644.
- CARALP, L. & HOARAU, J. (1972). *J. Chim. Phys.* **69**, 774-782.
- CHOI CHANG SUN & ABEL, J. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 193-201.
- CROATTO, U. & BEZZI, S. (1949). *Gazz. Chim. Ital.* **79**, 240-261.
- DAILEY, B. P. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 2304-2310.
- FRENCH, C. M. (1945). *Trans. Faraday Soc.* **41**, 676-685.
- KHATAVKAR, S. B. & KHANOLKAR, D. D. (1959). *J. Sci. Ind. Res.* **18B**, 259-260.
- KLUG, A. (1947). *Nature, Lond.* **160**, 570.
- KRISHNAN, K. S. & BANERJEE, S. (1935). *Phil. Trans.* **A234**, 265-298.
- Ladolt-Börnstein* (1967). Band II, Teil 10, *Magnetische Eigenschaften II*. Berlin: Springer.
- LASHEEN, M. A. (1964). *Phil. Trans.* **A256**, 357-387.
- LONSDALE, K. & KRISHNAN, K. S. (1936). *Proc. Roy. Soc.* **A156**, 597-613.
- LONSDALE, K. & TOOR, E. W. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1048.
- LUFEROVA, M. A. & SYRKIN, Y. K. (1954). *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otd. Khim. Nauk*, pp. 380-381.
- LUMBROSO-BADER, N. (1956). *Ann. Chim. Paris, Sér.* **13**, 1, 687-744.
- MILLEDGE, H. J. & PANT, L. M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 285-290.
- PACAULT, A. (1949). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **16D**, 371-376.
- PANATTONI, C., FRASSON, E. & BEZZI, S. (1963). *Gazz. Chim. Ital.* **93**, 813-822.
- PASCAL, P. (1912). *Ann. Chim. Phys.* **25**, 289-377.
- PEIERLS, R. (1933). *Z. Phys.* **80**, 763-791.
- POQUET, E. (1963). Thèse Bordeaux n° 123.
- REHN, V. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 749-759.
- SAHNEY, R. C., AGGARWAL, S. L. & SINGH, M. (1946). *J. Indian Chem. Soc.* **23**, 335-340.
- SINGH, B. K. MANHAS, K. M. S., SINGH, M. & PURI, V. (1949). *Proc. Indian Acad. Sci.* **A30**, 103-106.
- SRIRAMAN, S. & SHANMUGASUNDARAM, V. (1963). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 547-549.
- TROTTER, J. (1961a). *Canad. J. Chem.* **39**, 1638-1644.
- TROTTER, J. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 244-250.
- TROTTER, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 285-288.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 616-625.