

EFFET FARADAY EN SOLUTION ET STROBILISME: LA TECHNIQUE DES SOLVANTS EQUI-POLARISABLES

J.-F. KERUZORE et J.-F. LABARRE*

Laboratoire de Chimie de Coordination Associé au CNRS n° 160, Université Paul Sabatier, 38, rue des 36-Points, 31078-Toulouse Cédex, France

(Received in France 2 April 1973; Received in the UK for publication 8 May 1973)

Abstract—The magneto-optical behaviour of some strobilic compounds in solution in different solvents is described. The strobilic character vanishes when the electric polarisabilities of solute and solvent are equal, and in such cases the magnetic properties of the strobilic compounds are independent of concentration. An "equi-polarisable solvents" technique is proposed.

L'étude systématique—entreprise depuis près de dix années au laboratoire—du comportement magnétooptique (effet Faraday en région de transparence) des cycles minéraux ou organiques, plans ou non, susceptibles d'être le siège d'une délocalisation électronique¹ nous a permis de contribuer à une fondamentale remise en question de la notion—si "classique" qu'elle n'en était même plus discutée—d'aromaticité.²

Il nous était apparu en effet peu à peu que cette notion, utilisée sans aucun discernement, avait perdu toute signification précise et qu'elle devait donc être, sur un plan conceptuel, bannie de la littérature si l'on voulait qu'une réflexion nouvelle et profonde amène l'ensemble des scientifiques à modifier des habitudes et des modes de raisonnement manifestement nuisibles au développement d'un domaine très important de la chimie.

Il s'est d'ailleurs trouvé que cette démarche intellectuelle fût également adoptée par d'autres spécialistes de "l'aromaticité" et le Colloque International tenu à Jerusalem en 1969,³ dont le titre était volontairement tout un programme, concrétisa l'état de faits que nous avons décrit ci-dessus.

A cette occasion, chacun proposa de remplacer la notion vague d'aromaticité par un concept qui soit aussi défini que possible et qui puisse être adopté pour décrire l'ensemble des réponses des molécules cycliques délocalisées à des perturbations internes ou externes d'un même type. C'est dans cet esprit que, pour notre part, nous avons proposé² le substantif strobilisme et le qualificatif strobilique pour décrire le comportement des

cycles électroniquement délocalisés dans le cas où ceux-ci sont soumis à un champ magnétique ou électrique. Il est clair, dans ces conditions, qu'un tel concept recouvre—en le généralisant—celui de courant de cycle antérieurement proposé par Pauling⁴ et Pople.⁵

Le concept de strobilisme est donc valable aussi bien en effet Faraday, en diamagnétisme et en RMN qu'en diffusion Rayleigh dépolarisée ou dans toute propriété liée à la polarisabilité électrique.

Ceci étant, nos travaux ont essentiellement porté depuis 1969 sur la recherche des critères magnétooptiques auxquels doit satisfaire une molécule cyclique pour mériter le qualificatif de strobilique.^{2,6}

Parmi ces critères, le quatrième⁷ est relatif au comportement en solution des molécules cycliques étudiées et il ne nous paraît pas inutile de rappeler ici l'essentiel des résultats expérimentaux qui ont permis de l'établir: (a) à la différence de toute molécule linéaire ou cyclique, saturée ou non, dans laquelle ne peut exister un courant de cycle, toute molécule strobilique voit sa rotation magnétique moléculaire $(\rho)_M$ varier—d'une manière d'ailleurs linéaire—avec la concentration de la solution étudiée. Ce phénomène est général même si, comme nous le verrons plus loin, il existe des cas où apparemment il n'en serait pas ainsi; (b) la pente a des droites ainsi obtenues varie en outre linéairement avec la polarisabilité électrique P du solvant choisi,‡ tout au moins dans l'intervalle $0.182 < P < 0.284$; ^{6,8} (c) il a enfin été montré⁹ que ce même type de relation linéaire est également observé lors de l'étude non plus comme précédemment d'une molécule strobilique dans N solvants mais de N' molécules strobiliques dans un solvant donné, la polarisabilité P' étant alors dans ce cas celle du strobilique.

Les travaux qui avaient permis d'établir ce critère présentaient l'inconvénient de ne porter que

† Aromaticité, Pseudo-Aromaticité, Anti-Aromaticité.
‡ Calculée selon la formule de Lorentz-Lorenz:

$$P = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2}$$

sur des études en solution effectuées dans des solvants que l'on peut qualifier de classiques sur la base de la valeur relativement faible de leur indice de réfraction (n_D^{20}) et donc de leur polarisabilité.

Il était donc intéressant d'étendre cette étude au cas, de solvants—peut-être moins usuels—qui soient dotés d'une polarisabilité très élevée. Cette idée simple—dont a priori on ne devait guère attendre de bouleversements fondamentaux par rapport aux résultats antérieurement obtenus—a été en fait à l'origine de la mise en évidence—contre toute attente—d'un phénomène très nouveau que nous allons exposer maintenant.

Le Tableau 1 rassemble en effet les résultats de l'étude magnétooptique du benzène en solution dans 28 solvants dont la polarisabilité P varie maintenant de 0.182 à 0.409. La Fig 1 montre comment varie la pente a en fonction de P dans l'intervalle ainsi exploré pour cette dernière grandeur. On voit alors que la prétendue relation linéaire entre a et P que nous avons pensé pouvoir mettre en évidence au préalable^{6,8} n'était en fait qu'une représentation graphique approchée de la branche de gauche de la courbe de la Fig 1; en d'autres termes, la pente a relative au benzène

décroit lorsque la polarisabilité P du solvant augmente, passe par un minimum—ou peut-être même par une discontinuité—lorsque P est voisin de la valeur $P^* = 0.295$ qui est précisément la polarisabilité propre du benzène lui-même, et croît enfin d'une manière très importante pour des valeurs de P supérieures à P^* .

Avant de chercher à analyser cet ensemble d'observations, indiquons les résultats de l'étude effectuée d'une manière en tous points identique à la précédente sur d'autres dérivés mono-substitués du benzène.

Le Tableau 2 rassemble ces résultats et les Figs 2 à 5 montrent dans chaque cas la manière dont a varie en fonction de P .

L'observation la plus originale que l'on puisse faire à propos de ces figures est que, pour chacune des molécules strobiliques étudiées, le minimum (ou la discontinuité) se situe au voisinage immédiat du point correspondant à la polarisabilité P^* de cette même molécule. Si l'on remarque de plus que la valeur minimale de a est dans chaque cas voisine de 0 (Fig 6), on est alors conduit à un résultat tout à fait fondamental qui est le suivant: comme nous l'avons dit à plusieurs reprises,^{2,3} l'existence de a

Tableau 1. Variations linéaires de la rotation magnétique moléculaire y du benzène en fonction de la concentration x

Solvant	N°	P	Equation de la droite
Trifluoroéthanol	1	0.182	$y = 0.856x + 730.3$
Méthanol	2	0.203	$y = 0.498x + 762.8$
Ether éthylique	3	0.217	$y = 0.346x + 773.8$
Ethanol	4	0.221	$y = 0.399x + 771.5$
n-Hexane	5	0.229	$y = 0.338x + 773.0$
i-Propanol	6	0.230	$y = 0.294x + 779.2$
Propanol-1	7	0.234	$y = 0.287x + 781.0$
Iso-octane	8	0.238	$y = 0.358x + 775.4$
T.H.F.	9	0.246	$y = 0.140x + 794.0$
Dioxanne	10	0.254	$y = 0.072x + 801.9$
Cyclohexane	11	0.256	$y = 0.229x + 787.2$
D.M.F.	12	0.257	$y = 0.231x + 788.9$
Chloroforme	13	0.265	$y = 0.130x + 798.3$
CCl ₄	14	0.274	$y = -0.103x + 818.5$
D.M.S.O.	15	0.283	$y = -0.111x + 819.6$
1,1,2,2 Tetrachloroéthane	16	0.291	$y = 0.172x + 794.6$
1-Iodopentane	17	0.292	$y = 0.089x + 803.1$
1-Iodobutane	18	0.293	$y = 0.049x + 803.9$
<i>Benzene</i>		0.295	
1-3 Dibromobutane	19	0.299	$y = 0x + 809.7$
Iodoéthane	20	0.301	$y = 0.153x + 795.4$
1-4 Dibromobutane	21	0.303	$y = 0x + 809.7$
1-3 Dibromopropane	22	0.306	$y = 0x + 809.7$
2-3 Dibromo-1-Propanol	23	0.324	$y = 0.053x + 804.2$
1-6 Diiodohexane	24	0.335	$y = 0.143x + 795.4$
1-4 Diiodobutane	25	0.352	$y = 0.351x + 777.3$
Disulfure de Carbone	26	0.354	$y = 0.529x + 761.0$
1,1,2,2 Tetrabromoéthane	27	0.359	$y = 0.208x + 791.0$
Diiodométhane	28	0.409	$y = 1.169x + 698.7$

Tableau 2

Solvant	P	C ₆ H ₅ I	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ F
1	0.182	non soluble	non soluble	non soluble	$y = 0.549x + 660.4$
2	0.203	$y = 1.358x + 1214.2$	$y = 0.635x + 967.7$	$y = 0.437x + 851.0$	$y = 0.195x + 693.9$
5	0.229	$y = 1.492x + 1206.9$	$y = 0.409x + 1004.9$	$y = 0.212x + 878.4$	$y = 0x + 710.9$
7	0.234	$y = 1.072x + 1244.6$	$y = 0.458x + 989.1$	$y = 0.264x + 870.7$	$y = 0.068x + 705.9$
10	0.254	$y = 0.809x + 1278.2$	$y = 0.224x + 1014.1$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
13	0.265	$y = 0.750x + 1294.9$	$y = 0.144x + 1024.5$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
14	0.274	$y = 0.306x + 1342.4$	$y = -0.121x + 1050.7$	$y = -0.179x + 912.2$	$y = -0.133x + 724.3$
C ₆ H ₅ F	0.278				
16	0.291	$y = 0.605x + 1311.5$	$y = 0.101x + 1028.0$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
17	0.292	$y = 0.208x + 1351.0$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
18	0.293	$y = 0.136x + 1356.5$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
20	0.301	$y = 0x + 1370.8$	$y = 0.075x + 1031.4$	$y = 0.133x + 883.6$	$y = 0.210x + 690.1$
22	0.306	$y = 0.209x + 1351.4$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
C ₆ H ₅ Cl	0.306				
C ₆ H ₅ Br	0.323				
23	0.324	$y = 0x + 1370.8$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0x + 896.6$	$y = 0x + 710.9$
24	0.335	$y = -0.110x + 1381.7$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0.129x + 884.4$	$y = 0.266x + 685.1$
C ₆ H ₅ I	0.351				
25	0.352	$y = 0x + 1370.3$	$y = 0.237x + 1015.0$	$y = 0.384x + 860.4$	$y = 0.523x + 660.8$
27	0.356	$y = -0.190x + 1391.1$	$y = 0x + 1039.1$	$y = 0.256x + 874.2$	$y = 0.294x + 682.3$
28	0.409	$y = 1.281x + 1247.0$	$y = 2.047x + 847.4$	$y = 2.065x + 706.4$	$y = 2.079x + 519.3$

est due à une modification du champ électrique interne du solvant sous l'influence du courant de cycle qui caractérise la molécule strobilique. Il est assez logique que cette modification soit d'autant plus grande que les caractéristiques du solvant et du soluté sont plus différentes. Mais alors, dans ces conditions, l'existence du minimum observé dans chaque cas, jointe au fait que la pente a est

alors voisine de 0, signifie qu'une molécule strobilique en solution dans un solvant dont la polarisabilité est égale à la sienne, se comporte comme si

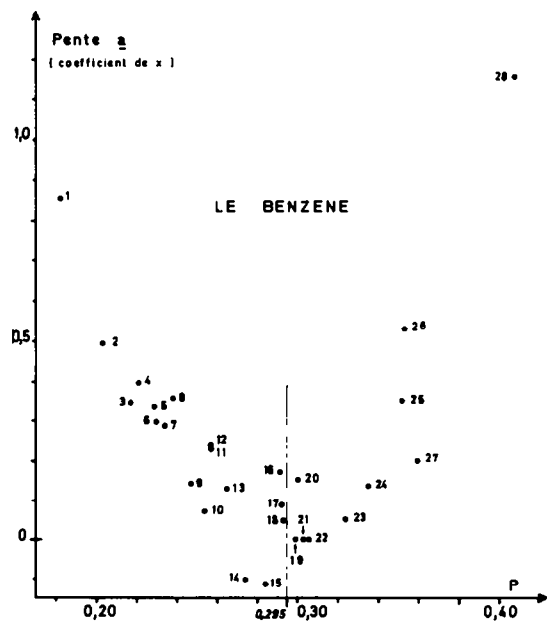


Fig. 1.

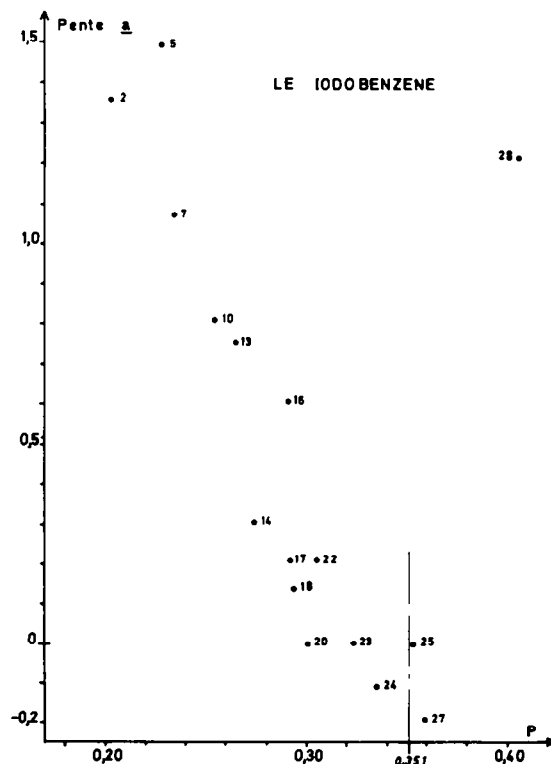


Fig. 2.

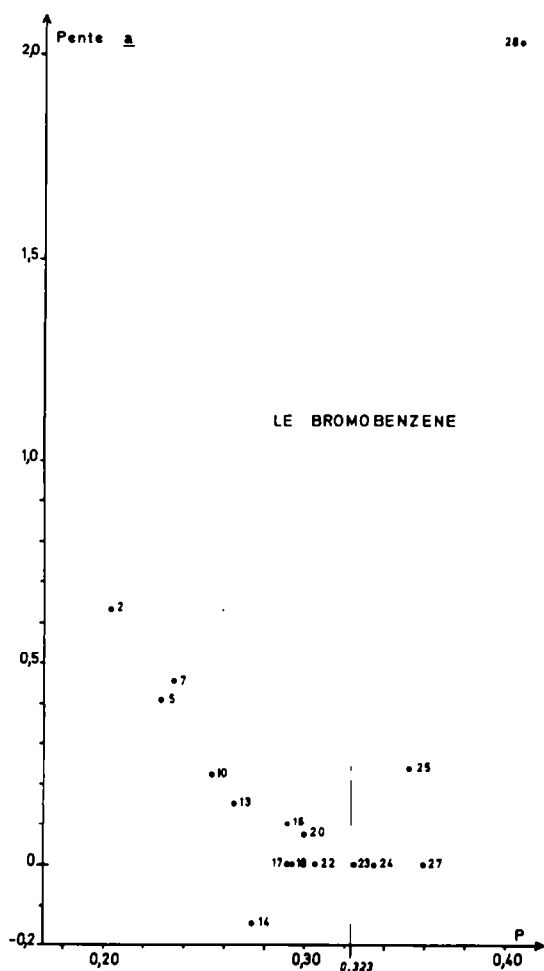


Fig 3.

elle n'était pas strobilique, la présence de ce solvant équi-polarisable leurrant la molécule en question et empêchant celle-ci de manifester son caractère propre lors de l'application du champ magnétique externe.

Il résulte donc de tout ce qui précède que l'étude en solution du comportement magnétooptique de molécules cycliques renfermant un système d'électrons π délocalisable permet de révéler le strobilisme dont ces molécules sont douées, à la condition expresse que le solvant considéré ait une polarisabilité électrique propre aussi différente que possible de celle du soluté étudié. Si, par contre, le soluté et le solvant ont la même polarisabilité, la molécule strobilique étudiée se comportera comme une molécule non strobilique et c'est en ce sens que l'on peut dire que, lors d'études magnétooptiques au sens large du terme, pourra être considéré comme inerte vis-à-vis d'un composé strobilique tout solvant qui aura même polarisabilité électrique que lui.

Il ne semble pas que cette méthode d'étude puisse être étendue au domaine de la RMN¹⁰ bien que cette technique soit indiscutablement une propriété magnétique de la matière au même titre que l'effet Faraday. Ceci montre que le phénomène magnétooptique que nous avons pu mettre en évidence est certainement plus en relation avec la composante *électromagnétique* (lumière monochromatique polarisée) de l'effet Faraday qu'avec l'existence même du champ magnétique externe appliqué, la première n'existant pas en RMN. De plus, la caractère électrique des corrélations observées dans ce mémoire incite à penser que, d'une manière plus précise, c'est à l'interaction de la composante électrique de l'onde électromagnétique avec le système strobilique étudié que l'on doit le phénomène observé, phénomène qui est révélé par le champ magnétique externe. Cette interprétation va d'ailleurs tout-à-fait dans le sens des résultats obtenus par voie théorique par Smet:¹¹ cet auteur a



Fig 4.

pu montrer que la constante de Verdet, V , d'une substance donnée peut être exprimée en fonction du coefficient η du terme en $\vec{E}_0 \wedge \vec{B}'$ (\vec{B}' = induction magnétique externe; \vec{E}_0 et \vec{B}_0 étant les composantes électrique et magnétique de l'onde électromagnétique) du moment dipolaire électrique macroscopique $\langle \vec{P} \rangle$ et du coefficient ζ du terme en $\vec{B}_0 \wedge \vec{B}'$ du moment dipolaire magnétique macroscopique $\langle \vec{M} \rangle$, ζ étant toujours négligeable devant η .

Ce résultat présente à nos yeux une importance certaine car il lève en partie une hypothèque liée à la détermination de la rotation magnétique moléculaire $(\rho)_M$ d'un strobilique par une étude en solution: en effet, sur la base des travaux antérieurs, la connaissance de $(\rho)_M$ exige une extrapolation de la droite obtenue à partir de plusieurs mesures en solution dans le solvant considéré. Compte tenu

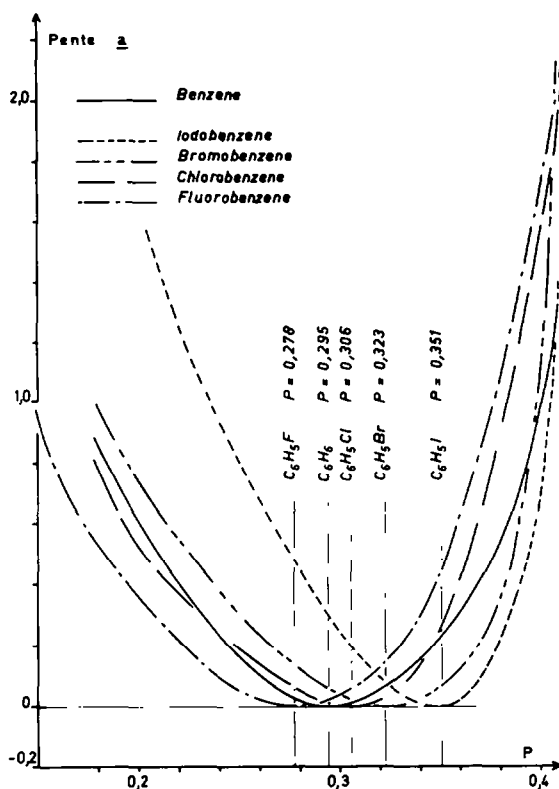


Fig 6.

des travaux exposés ici, il suffira maintenant de choisir un solvant ayant même polarisabilité électrique que le strobilique étudié et d'effectuer une seule détermination d'effet Faraday à partir d'une solution de concentration quelconque.

Par ailleurs, tout ce qui précède montre qu'il faudra être très prudent avant de conclure au non strobilisme d'une molécule donnée à partir d'une étude en solution: cette conclusion ne sera en effet valable que si la constance (en fonction de la concentration) observée pour la rotation magnétique moléculaire l'a été dans un solvant de polarisabilité électrique franchement différente de celle de la molécule étudiée.

En conclusion, nous proposons une méthode, dite des solvants équi-polarisables, qui permet d'obtenir en solution de la part d'une molécule strobilique la même réponse à une perturbation (en l'occurrence ici le champ magnétique externe) que si elle était étudiée à l'état pur. Ces solvants particuliers leurrent en quelque sorte la molécule strobilique qui, étant en apparence essentiellement sensible à la polarisabilité de son environnement, réagit de la même façon, que ce dernier soit constitué de molécules identiques à elle-même ou de molécules d'un solvant de même polarisabilité électrique.

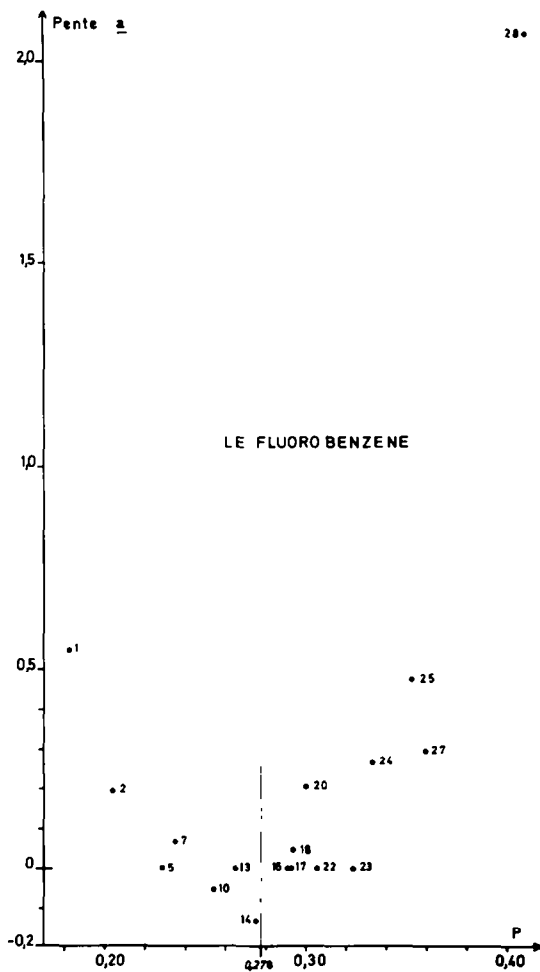


Fig 5.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Graffeuil, P. de Loth, J.-F. Labarre, *J. Chim. phys.* **63**, 460 (1966); J.-F. Labarre, F. Crasnier et J.-P. Faucher, *J. Chim. phys.* **63**, 1088 (1966); F. Crasnier et J.-F. Labarre, *J. Chim. phys.* **64**, 1664 (1967); J.-F. Labarre, M. Graffeuil et F. Gallais, *J. Chim. phys.* **65**, 638 (1968); J.-F. Labarre, M. Graffeuil, J.-P. Faucher, M. Padeloup et J.-P. Laurent, *Theoret. Chim. Acta* **11**, 423 (1968); J.-F. Labarre, M. Bonnafous, B. Graziana et F. Crasnier, *J. Chim. phys.* **66**, 462 (1969); J.-F. Labarre et F. Gallais, *XXII^e IUPAC, Sydney (1969)*, *Proceedings*, p. 15; J.-F. Labarre et M. Graffeuil, *J. Chim. phys.* **68**, 1379 (1971); J.-F. Labarre, J.-P. Faucher, J. Devanneaux et C. Leibovici, *J. mol. Struct.* **10**, 439 (1971)
- ²J.-F. Labarre et F. Crasnier, *Topics in Current Chemistry* **24**, 33 (1971)
- ³J.-F. Labarre et F. Gallais, *III^e Colloque International de Jérusalem (1970)*, *Proceedings*, p. 48
- ⁴L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936)
- ⁵Cf. J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, p. 180 (1959)
- ⁶J.-F. Labarre, *Bull. Soc. chim. France*, 2463 (1970)
- ⁷J.-F. Labarre, R. Moezi et J.-F. Keruzore, *J. Chim. phys.* **66**, 2018 (1969)
- ⁸F. Crasnier, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Toulouse*, 1972
- ⁹G. Robinet, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Toulouse*, 1973
- ¹⁰J.-P. Laurent, *communication personnelle*
- ¹¹P. Smet, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Lille*, 1968