

## CONTRIBUTION DES FORCES DE DISPERSION DANS LES INTÉRACTIONS SOLVANT NÉMATIQUE - SOLUTÉ AROMATIQUE étude d'une série d'iodobenzènes

Y. ARFAOUI, E. HALOUI

*Département de chimie, Faculté des Sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(soumis en juin 1996, accepté en février 1997)

**RESUME** . L'orientation de trois dérivés iodés du benzène ( $C_6H_5I$ ,  $o.C_6H_4I_2$ ,  $p.C_6H_4I_2$ ) dans trois solvants nématiques de structures plus ou moins aromatiques a été étudiée en mesurant les couplages dipolaires proton-proton et proton-carbone 13. Pour interpréter cette orientation, nous avons fait appel, en vue de le tester, à un potentiel d'interaction solvant-soluté basé uniquement sur des forces de dispersion. Un tel potentiel nous a permis d'interpréter relativement correctement l'orientation de ces dérivés dans le solvant non aromatique. Cependant, il a été trouvé que plus le solvant est aromatique, plus ledit potentiel s'avère insuffisant. Des interactions spécifiques, probablement de type de transfert de charges, s'établissent entre le cycle benzénique du soluté et celui du solvant.

**Mots clés** : RMN, solvant nématique, iodobenzènes, dispersion.

**Abstract** . The orientation of three iodobenzenes ( $C_6H_5I$ ,  $o.C_6H_4I_2$ ,  $p.C_6H_4I_2$ ) in three nematic liquid crystals with different aromaticities has been determined by measuring the proton-proton and the proton-carbon 13 dipolar couplings. Assuming a solvent-solute interaction potential based entirely on dispersion forces, it was found that the less aromatic the solvent the better the agreement between theory and experience. The discrepancies are probably due to the formation of charge-transfer molecular complexes.

**Key words** : NMR, nematic liquid crystal, iodobenzenes, dispersion.

### INTRODUCTION

Depuis les premières expériences utilisant des cristaux liquides comme milieu anisotrope pour orienter des molécules, plusieurs tentatives d'élucidation de la nature des interactions solvant-soluté ont été faites (1-6). Dans leurs premiers travaux, Saupe et col. ont proposé un potentiel basé sur des forces de dispersion (forces de London). Leur étude d'une série de polychlorobenzènes (1) et de polyfluorobenzènes (2) orientés dans différentes phases nématiques n'est pas entièrement concluante quant à la contribution des forces de dispersion seules. Récemment, Lounila et Diehl (6) ont développé une théorie où, d'une part, la corrélation des mouvements de réorientation et de vibration moléculaire est prise en compte, et, d'autre part, le potentiel d'interaction solvant-soluté est

décomposé en une somme d'incrémentes d'interaction des différentes liaisons de la molécule avec le cristal liquide. Du fait qu'aucune hypothèse sur la nature des forces d'interaction n'est faite, ce potentiel est moins restrictif que celui de Saupe. Par ailleurs, Burnell et col. (4) se sont également intéressés à ce problème et ont examiné le cas particulier de petites molécules ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) en tenant compte de la corrélation rotation-vibration. Les résultats publiés par Diehl et col. montrent que la théorie proposée permet de bien interpréter la géométrie et l'orientation de molécules simples telles que  $CH_4$ ,  $CH_3X$  ( $X = \text{halogène}$ ),  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $HCN$ ,  $C_2H_4$ , ... et que la décomposition du potentiel global en incrémentes de liaison, sans aucune hypothèse sur la nature de l'interaction, est justifiée. En réalité, les molécules étudiées dans le cadre de cette théorie interagissent relativement faiblement avec le cristal liquide et l'interaction est probablement de type de Van der Waals. Il serait donc intéressant d'examiner le cas de molécules aromatiques qui, elles, interagissent fortement avec le solvant, en particulier lorsque celui-ci est aromatique. Nous soupçonnons qu'il se forme dans ce cas des complexes de transfert de charges entre le soluté et le cristal liquide.

Dans un travail antérieur (3), nous avons étudié une série de benzènes monosubstitués et de leurs homologues paradisubstitués orientés dans la phase nématique Merck 4. Nous y avons confirmé la prépondérance des forces de dispersion dans le potentiel d'interaction solvant-soluté et mentionné que d'autres forces devraient être impliquées. Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier une série d'iodobenzènes dans trois solvants nématiques très différents. Nous mesurerons les couplages directs proton-proton et proton-carbone  $^{13}C$  et nous leur apporterons les corrections vibrationnelles nécessaires de façon à obtenir des paramètres d'orientation aussi précis que possible. Notre choix s'est porté sur des dérivés iodés du fait que l'iode est un atome très polarisable, ce qui aurait pour conséquence d'exalter au maximum les interactions de dispersion. Nous espérons ainsi pouvoir rendre compte de leur importance dans le potentiel intermoléculaire et de mettre en évidence, le cas échéant, la participation d'autres formes d'interaction.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les produits utilisés dans cette étude sont d'origine commerciale. Les échantillons ont été dégazés et préparés à une concentration relativement faible (6 % mol) de façon à pouvoir négliger les interactions soluté-soluté et à ne tenir compte que des interactions solvant-soluté.

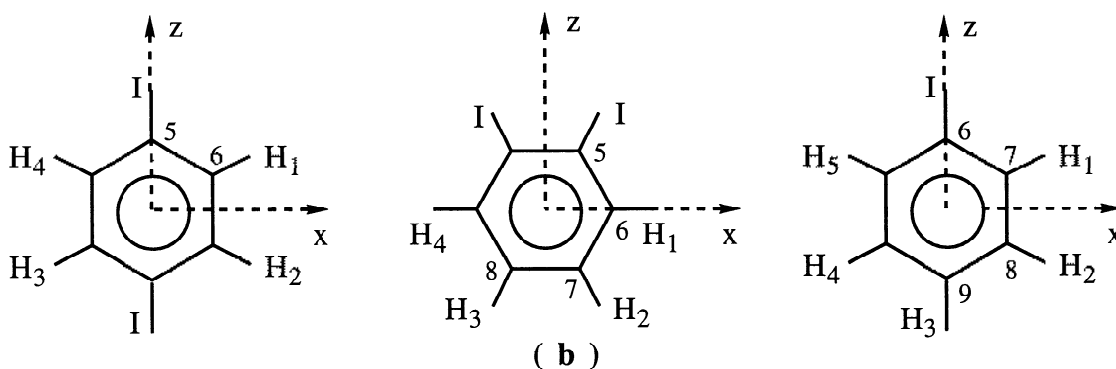
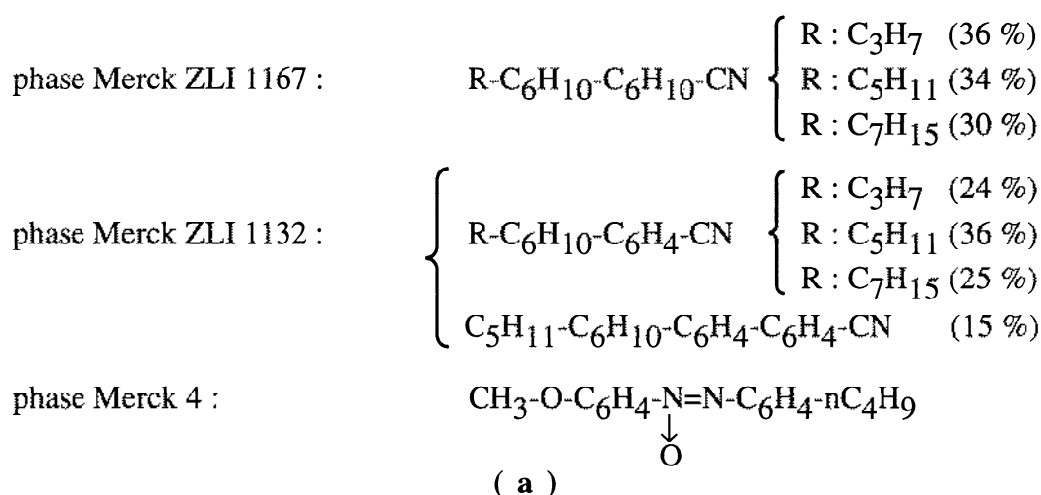
Les spectres ont été enregistrés à une température de 302 K et à l'aide de deux spectromètres Bruker (WH 90 et AC 250).

Nous avons choisi trois solvants nématiques de structures et d'anisotropies diamagnétiques  $\Delta\chi$  nettement différentes : phase Merck ZLI 1167 ( $\Delta\chi = -4,5$ ), phase Merck ZLI 1132 ( $\Delta\chi = 4,86$ ), phase Merck 4 ( $\Delta\chi = 15$ ). Nous avons indiqué sur la figure I-a leurs formules et leurs compositions chimiques.

Les spectres ont été analysés à l'aide d'une version modifiée du programme LAOCN (7). Les corrections vibrationnelles des couplages directs ont été calculées à l'aide du programme VIBR (8). Les champs de force des iodobenzènes n'étant pas disponibles, nous avons utilisé, en les modifiant,

ceux des chlorobenzènes correspondants (9). Les modifications apportées consistent à remplacer la masse de l'atome de chlore et la distance carbone-chlore par les grandeurs correspondantes. Cette procédure conduit à de bons résultats (10). Dans les expériences conduisant à des spectres où tous les couplages sont déterminables séparément, les paramètres de structure et d'orientation ont été obtenus à l'aide du programme SHAPE (11), alors que dans les autres cas, ils ont été déterminés en résolvant par la méthode de Newton le système d'équations des couplages directs observables ou de leurs combinaisons.

La numérotation des atomes et les systèmes d'axes liés aux molécules de soluté sont indiqués sur la figure I-b. Les couplages scalaires du benzène, de l'iodobenzène et de l'orthodiiiodobenzène sont extraits de la littérature. Par contre, pour le paradiiiodobenzène, nous les avons mesurés dans CDCl<sub>3</sub> en traçant le spectre protonique avec les satellites C-13 ainsi que le spectre du carbone-13 lui-même. Les valeurs obtenues, consignées dans le tableau I, sont en accord avec les résultats partiels de la littérature portant sur J<sub>16</sub>, J<sub>46</sub>-J<sub>26</sub> et J<sub>36</sub>-J<sub>26</sub> (12). Les couplages directs sont rassemblés dans les tableaux I, II, III.



**Figure I :** ( a ) formules et compositions chimiques des solvants nématiques utilisés.  
 ( b ) numérotation des atomes et systèmes d'axes liés aux molécules de soluté.

D <sub>ij</sub> / solvant	Merck ZLI 1167	Merck ZLI 1132	phase Merck 4
D <sub>12</sub>	2204,905 ± 0,010	- 3782,371 ± 0,072	- 2315,949 ± 0,042
D <sub>13</sub>	- 9,812 ± 0,010	7,408 ± 0,082	10,076 ± 0,047
D <sub>14</sub>	- 157,678 ± 0,010	250,940 ± 0,079	164,435 ± 0,046
D <sub>15</sub>	- 308,734 ± 0,388		
D <sub>25</sub>	95,095 ± 0,388		
D <sub>15</sub> + D <sub>25</sub>		323,405 ± 0,335	222,260 ± 0,195
D <sub>16</sub>	- 262,641 ± 0,190		
D <sub>26</sub>	611,916 ± 0,183		
D <sub>16</sub> + D <sub>26</sub>		- 831,668 ± 0,085	- 369,223 ± 0,180
D <sub>36</sub> + D <sub>46</sub>	- 77,996 ± 0,074	118,682 ± 0,085	81,478 ± 0,062

$$J_{12} = 8,304 \pm 0,011$$

$$J_{13} = 0,294 \pm 0,014$$

$$J_{14} = 2,281 \pm 0,019$$

$$J_{15} = - 2,782 \pm 0,023$$

$$J_{16} = 167,789 \pm 0,007$$

$$J_{25} = 10,431 \pm 0,023$$

$$J_{26} = 0,971 \pm 0,012$$

$$J_{36} = - 1,203 \pm 0,037$$

$$J_{46} = 6,621 \pm 0,038$$

**Tableau I :** couplages scalaires et couplages directs (en hz) du paradiodobenzène (6 % mol, 302 K)

D <sub>ij</sub> / solvant	Merck ZLI 1167	Merck ZLI 1132	phase Merck 4
D <sub>12</sub>	743,717 ± 0,042	- 1239,498 ± 0,066	- 645,755 ± 0,036
D <sub>13</sub>	93,196 ± 0,050	- 182,582 ± 0,078	- 94,045 ± 0,043
D <sub>14</sub>	44,728 ± 0,097	- 101,753 ± 0,131	- 52,316 ± 0,073
D <sub>15</sub>	194,554 ± 0,337	- 374,433 ± 0,506	- 193,974 ± 0,202
D <sub>16</sub>	1003,735 ± 0,111	- 2268,400 ± 0,296	- 1157,968 ± 0,160
D <sub>17</sub>	197,338 ± 0,129	- 375,691 ± 0,188	- 193,347 ± 132
D <sub>23</sub>	339,463 ± 0,098	- 772,645 ± 0,146	- 406,478 ± 0,075
D <sub>25</sub>	85,372 ± 0,364	- 133,668 ± 0,570	- 68,184 ± 0,236
D <sub>26</sub>	332,568 ± 0,116	- 529,112 ± 0,339	- 273,389 ± 0,103
D <sub>27</sub>	2096,142 ± 0,129	- 3994,474 ± 0,206	- 1768,865 ± 0,126
D <sub>35</sub>	48,051 ± 0,129	- 81,228 ± 0,626	- 42,420 ± 0,260
D <sub>36</sub>	55,018 ± 0,188	- 102,026 ± 0,416	- 51,342 ± 0,135
D <sub>37</sub>	170,493 ± 0,237	- 345,427 ± 0,314	- 178,019 ± 0,200
D <sub>45</sub>	40,528 ± 0,325	- 85,689 ± 0,535	- 43,959 ± 0,232
D <sub>46</sub>	23,543 ± 0,182	- 52,625 ± 0,459	- 27,540 ± 0,144
D <sub>47</sub>	41,708 ± 0,243	- 84,558 ± 0,309	- 44,025 ± 0,178

**Tableau II :** couplages directs (en hz) de l'orthodiodobenzène (6 % mol, 302 K)

D <sub>ij</sub> / solvant	Merck ZLI 1167	Merck ZLI 1132	phase Merck 4*
D <sub>12</sub>	1383,567 ± 0,066	- 2381,479 ± 0,036	- 1211,043 ± 0,079
D <sub>13</sub>		- 329,927 ± 0,031	
D <sub>13</sub> + D <sub>23</sub>	363,478 ± 0,053		- 344,957 ± 0,087
D <sub>14</sub>	22,262 ± 0,072	- 50,242 ± 0,040	- 22,143 ± 0,039
D <sub>15</sub>		49,238 ± 0,042	
D <sub>15</sub> + D <sub>24</sub>	- 85,127 ± 0,073		62,206 ± 0,080
D <sub>16</sub> + D <sub>26</sub>		- 34,592 ± 0,087	
D <sub>17</sub> - D <sub>27</sub>		- 419,687 ± 0,078	
D <sub>18</sub> + D <sub>28</sub>		396,767 ± 0,067	
D <sub>19</sub> + D <sub>29</sub>		103,801 ± 0,158	
D <sub>23</sub>		- 388,353 ± 0,031	
D <sub>24</sub>		49,551 ± 0,042	
D <sub>36</sub>		- 158,708 ± 0,076	
D <sub>37</sub>		- 199,030 ± 0,097	
D <sub>38</sub>		- 591,222 ± 0,074	
D <sub>39</sub>		- 6674,228 ± 0,151	
D <sub>47</sub> + D <sub>57</sub>		8,460 ± 0,092	
D <sub>48</sub> + D <sub>58</sub>		- 8,819 ± 0,092	

\* les satellites du carbone 13 n'ont pu être observés.

**Tableau III** : couplages directs (en Hz) de l'iodobenzène (6 % mol, 302 K)

## INTERPRETATION DES RESULTATS

### a)- géométrie du paradiiodobenzène :

Le but principal de ce travail est l'étude des interactions solvant nématique-soluté aromatique. Toutefois, nous avons porté notre attention également sur la géométrie du paradiiodobenzène qui n'a jamais été déterminée par d'autres techniques. L'examen du tableau IV montre que cette géométrie varie légèrement avec le solvant. Dans la phase Merck IV, le cycle aromatique subit une légère déformation par rapport à la structure hexagonale du benzène. Par contre, la phase ZLI 1167 est pratiquement inerte et lui correspond une structure très proche de celle du benzène.

Les structures de l'iodobenzène et de l'orthodiiiodobenzène dans les différents solvants peuvent être déduites sans difficulté aucune à partir des couplages directs correspondants (tableaux II et III) et à l'aide du programme SHAPE. Les résultats auxquels on a abouti sont en parfait accord avec les résultats partiels de la littérature, ces deux molécules ayant été étudiées uniquement dans la phase ZLI 1167 (10,13).

solvant	Merck ZLI 1167	Merck ZLI 1132	phase Merck 4
nombre des $D_{ij}$ observés	8	6	6
$r_{67}^*$ (Å)	1,397	1,397	1,397
$r_{16}$ (Å)	$1,089 \pm 0,001$	$1,102 \pm 0,005$	$1,111 \pm 0,002$
$r_{56}$ (Å)	$1,397 \pm 0,001$	$1,403 \pm 0,001$	$1,402 \pm 0,001$
angle 167 (degrés)	119,77	119,83	119,71
angle 567 (degrés)	119,59	119,56	119,85

\* Distance fixée à sa valeur dans la molécule de benzène.

**Tableau IV :** géométrie du paradiiodobenzène dans différents solvants nématiques.

**b)- contribution des forces de dispersion au potentiel d'interaction solvant-soluté:**

Les paramètres d'orientation des différents composés relativement à l'axe optique du cristal liquide sont rassemblés dans le tableau V.

Dans l'hypothèse où les forces de dispersion prédominent nettement l'interaction solvant-soluté, le potentiel  $V$  peut être approché par l'expression (1):

$$V = A_{XX}\cos^2\theta_X + A_{ZZ}\cos^2\theta_Z$$

où  $\theta_X$  et  $\theta_Z$  sont les angles que font les axes  $x$  et  $z$  du système lié à la molécule du soluté avec l'axe optique du solvant. Les paramètres qui rendent compte des interactions solvant-soluté sont les deux paramètres d'orientation  $S_{XX}$  et  $S_{ZZ}$  qui s'expriment en coordonnées sphériques par :

$$S_{XX} = \frac{3}{2Z} \int \sin^3\theta \cdot \cos^2\phi \cdot e^{-V/kT} d\theta d\phi - \frac{1}{2}$$

$$S_{ZZ} = \frac{3}{2Z} \int \sin\theta \cdot \cos^2\theta \cdot e^{-V/kT} d\theta d\phi - \frac{1}{2}$$

avec  $Z$  donné par :  $Z = \int \sin\theta \cdot e^{-V/kT} d\theta d\phi$

Le choix d'un tel potentiel implique que le rapport  $A_{XX}/A_{ZZ}$  demeure constant quel que soit le solvant et égal à  $(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})/(\alpha_{ZZ} - \alpha_{YY})$  où  $\alpha_{XX}$ ,  $\alpha_{YY}$ ,  $\alpha_{ZZ}$  désignent les polarisabilités principales de la molécule de soluté. Le tableau VI rassemble les coefficients  $A_{XX}/kT$  et  $A_{ZZ}/kT$  ainsi que leurs rapports. Par ailleurs, si on admet que les polarisabilités des liaisons dans les molécules sont additives, les coefficients  $A_{XX}$  et  $A_{ZZ}$  devraient posséder également cette propriété d'additivité. Les coefficients  $A_{XX}$  et  $A_{ZZ}$  des différents dérivés seraient alors calculables par des considérations géométriques simples (2) à partir de celui du cycle benzénique ( $a_B$ ) et de ceux des liaisons carbone-hydrogène ( $a_{C-H}$ ) et carbone-iode ( $a_{C-I}$ ) et plus précisément de leur différence  $b = a_{C-I} - a_{C-H}$ .

Le tableau VII regroupe les valeurs des coefficients  $A_{XX}/kT$  et  $A_{ZZ}/kT$  de l'orthodiiodobenzène et du paradiiodobenzène calculés à partir de ceux de l'iodobenzène et du benzène. Nous avons choisi cette combinaison du fait que dans l'iodobenzène, dérivé monosubstitué, le cycle subit l'influence d'une seule liaison carbone-iode, alors que dans les dérivés disubstitués, les deux liaisons l'influencent. Etant donné que nous allons étudier une propriété d'additivité, cette combinaison est donc la plus commode.

soluté	solvant	$S_{XX}^{**}$	$S_{ZZ}^{**}$
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167*	-0,2132 ± 0,0001	0,5664 ± 0,0002
	ZLI 1132	-0,1728 ± 0,0010	0,4947 ± 0,0030
	phase 4	-0,1143 ± 0,0003	0,3047 ± 0,0010
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167*	0,0954 ± 0,0008	0,2428 ± 0,0020
	ZLI 1132	0,1068 ± 0,0015	0,1905 ± 0,0027
	phase 4	0,0545 ± 0,0010	0,0892 ± 0,0017
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	ZLI 1167*	-0,0568 ± 0,0001	0,3558 ± 0,0001
	ZLI 1132	-0,0332 ± 0,0001	0,3067 ± 0,0001
	phase 4	-0,0222 ± 0,0001	0,1625 ± 0,0001
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ZLI 1167*	0,1218 ± 0,0001	0,1218 ± 0,0001
	ZLI 1132	0,1177 ± 0,0004	0,1177 ± 0,0001
	phase 4	0,0592 ± 0,0002	0,0592 ± 0,0004

\* les coefficients  $S_{XX}$  et  $S_{ZZ}$  donnés par le programme SHAPE ont été multipliés par le facteur (-2).

\*\* les valeurs numériques de  $S_{XX}$  et  $S_{ZZ}$  sont basées sur les hypothèses suivantes :  
 $r_{67}(\text{para}) = 1,397\text{Å}$  ;  $r_{16}(\text{ortho}) = 1,084\text{Å}$  ;  $r_{39}(\text{mono}) = 1,084\text{Å}$

**Tableau V** : paramètres d'orientation des benzènes iodés relativement à l'axe optique du cristal liquide.

Avant d'examiner ces différents points, il y a lieu de faire les deux remarques suivantes :

i)- dans l'hypothèse d'un potentiel de dispersion, le rapport  $A_{XX}/A_{ZZ}$  devrait être égal au rapport  $(\alpha_{XX}-\alpha_{YY})/(\alpha_{ZZ}-\alpha_{YY})$ . Or, très souvent, la valeur de ce dernier varie beaucoup d'une source à une autre. Quand elle est mesurée en phase liquide, elle est sujette à caution. Actuellement, seules les mesures à l'état vapeur seraient significatives. L'exemple de l'iodobenzène, pour lequel le rapport  $(\alpha_{XX}-\alpha_{YY})/(\alpha_{ZZ}-\alpha_{YY})$  mesuré en phase liquide varie du simple au double selon les références (14), confirme cette constatation. Il n'est donc pas commode d'éprouver la validité dudit potentiel en utilisant les données de la littérature concernant les tenseurs de polarisabilité électrique .

ii)- même si le potentiel est de dispersion pure, la propriété d'additivité des coefficients  $A_{XX}$  et  $A_{ZZ}$ , qui découle de celle d'additivité des polarisabilités électriques, pourrait ne pas être vérifiée. En effet, la question de la validité de la décomposition des polarisabilités électriques moléculaires en incréments de liaison doit être traitée avec suffisamment de précaution, tout comme celle des moments dipolaires électriques. Dans les hydrocarbures saturés, la propriété d'additivité est pleinement vérifiée; par contre elle cesse de l'être dans le cas des composés qui présentent un courant de cycle. La décomposition incrémentale de l'interaction suppose que la contribution de la liaison carbone-iodé et celle du cycle aromatique sont indépendantes et que cette dernière demeure la même dans les trois dérivés (monosubstitué, paradisubstitué et orthodisubstitué). Une telle hypothèse ne peut être pleinement satisfaisante du fait que la substitution du cycle modifie ses propriétés électroniques.

soluté	solvant	$\frac{A_{xx}}{kT}$	$\frac{A_{zz}}{kT}$	$\frac{A_{xx}}{A_{zz}}$	$\frac{(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})}{(\alpha_{zz}-\alpha_{yy})}$
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167	2,600 ± 0,090	5,720 ± 0,080	0,455 ± 0,022	
	ZLI 1132	2,200 ± 0,010	4,799 ± 0,010	0,458 ± 0,003	
	phase 4	0,653 ± 0,010	2,407 ± 0,020	0,271 ± 0,006	
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167	3,900 ± 0,020	4,310 ± 0,050	0,905 ± 0,015	
	ZLI 1132	3,404 ± 0,030	3,704 ± 0,040	0,919 ± 0,018	
	phase 4	1,180 ± 0,010	1,329 ± 0,004	0,880 ± 0,001	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	ZLI 1167	2,480 ± 0,080	3,960 ± 0,060	0,626 ± 0,030	0,319*
	ZLI 1132	2,340 ± 0,010	3,600 ± 0,010	0,650 ± 0,005	↓
	phase 4	0,780 ± 0,030	1,560 ± 0,060	0,500 ± 0,040	0,606*
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ZLI 1167	2,520 ± 0,040	2,520 ± 0,040	1,000 ± 0,032	1,000
	ZLI 1132	2,355 ± 0,010	2,355 ± 0,010	1,000 ± 0,010	
	phase 4	0,991 ± 0,010	0,991 ± 0,010	1,000 ± 0,020	

\* à l'état liquide, d'après deux références différentes (14).

**Tableau VI** : valeurs des coefficients de dispersion  $A_{xx}$  et  $A_{zz}$ .

soluté	solvant	$A_{xx}^{cal.}/kT$	$A_{zz}^{cal.}/kT$	$A_{xx}^{cal.}/A_{zz}^{cal.}$
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167	2,480 ± 0,080	5,440 ± 0,220	0,456 ± 0,033
	ZLI 1132	2,340 ± 0,010	4,860 ± 0,030	0,481 ± 0,005
	phase 4	0,780 ± 0,030	2,340 ± 0,120	0,333 ± 0,030
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	ZLI 1167	3,220 ± 0,220	4,700 ± 0,220	0,685 ± 0,080
	ZLI 1132	2,970 ± 0,030	4,230 ± 0,030	0,702 ± 0,003
	phase 4	1,170 ± 0,120	1,950 ± 0,120	0,600 ± 0,023

**Tableau VII** : valeurs des coefficients de dispersion  $A_{xx}^{cal.}$  et  $A_{zz}^{cal.}$  du paradiodobenzène et de l'orthodiodobenzène calculés à partir de ceux du benzène et de l'iodobenzène.

Il s'ensuit que le test le plus significatif qui pourrait nous renseigner sur l'importance de la contribution des forces de dispersion au potentiel intermoléculaire est la constance du rapport  $A_{xx}/A_{zz}$ . L'examen des tableaux VI et VII montre que :

i)- le rapport  $A_{xx}/A_{zz}$  varie notablement en passant d'un solvant à un autre et ne peut par conséquent être considéré rigoureusement constant compte tenu des erreurs expérimentales. Ce même résultat a été observé auparavant par Saupe et col. dans des séries de fluorobenzènes et de chlorobenzènes (1-2). Emsley et col. l'ont également observé lors de leur étude du paradinitrobenzène orienté dans différents solvants nématiques (5). Tous ces auteurs expliquent cette variation en invoquant la possibilité d'interactions spécifiques entre le solvant et le soluté, sans toutefois préciser sa nature ou le site d'interaction.

ii) la constance de ce rapport est d'autant mieux vérifiée que le solvant nématique est plus inerte (contient moins de cycles benzéniques dans sa formule). En particulier, dans le cas de la phase Merck 4, la valeur trouvée est nettement différente de celles relatives aux deux autres solvants. Ce résultat est

très significatif et prouve que des interactions spécifiques existent effectivement entre le solvant et le soluté et que celles-ci sont localisées au niveau des cycles aromatiques. Elles correspondent probablement à des transferts de charges.

iii) dans la série des trois dérivés iodés, c'est le paradiodobenzène qui semble présenter le plus grand écart. Pour ce composé, la valeur du rapport  $A_{XX}/A_{ZZ}$  dans la phase Merck 4 est pratiquement la moitié de celles correspondant aux deux autres solvants. L'influence des liaisons carbone-iode, liaisons très fortement polarisables ( $\alpha \approx 15 \text{ cm}^3$ ), sur le courant de cycle dans ces molécules ne semble pas additive et n'est pas la même selon que les atomes d'iode sont en position ortho ou en position para. Effectivement, il a été prouvé que la présence de deux groupements polaires identiques en position para dans un cycle benzénique rend la molécule particulièrement déformable (15).

## CONCLUSION

Toutes ces observations montrent l'insuffisance d'un potentiel de dispersion pure pour interpréter l'orientation d'un soluté aromatique dans un solvant nématique lui-même aromatique. L'interaction solvant-soluté à laquelle nous avons affaire dans ces dérivés est certes dominée par les forces de dispersion. Cependant, celles-ci ne doivent pas être les seules impliquées, et plus particulièrement dans le cas de la phase Merck 4. Des interactions spécifiques contribuent également au potentiel intermoléculaire. La nature de celles-ci est difficile à préciser. Néanmoins, nous pensons qu'il s'agit d'une interaction de transfert de charges entre les systèmes  $\pi$  du solvant et du soluté. En effet, nous avons remarqué qu'avec certains solutés aromatiques, autres que les halogénobenzènes, la solution prend une couleur différente de celle du solvant pur (déplacement bathochrome), ce qui serait en faveur de la formation de complexes de transfert de charges. Dans le but de mettre en évidence ces éventuelles interactions, nous avons entamé des études par d'autres techniques spectroscopiques (absorption UV, IR, . . .) sur des molécules convenables.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ 1 ] Saupe, A., 1966, *Molec. Cryst.*, **1**, 527.
- [ 2 ] Nehring, J., and Saupe, A., 1969, *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.*, **8**, 403.
- [ 3 ] Haloui, E., Canet, D., and Barriol, J., 1975, *J. Chim. Phys.*, **10**, 1097.
- [ 4 ] Burnell, E.E., and De Lange, C.A., 1980, *J. Magn. Res.*, **39**, 461.  
Snijders, J.G., De Lange, C.A., and Burnell, E.E., 1982, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5386.
- [ 5 ] Emsley, J.W., Hashim, R., Luckhurst, G.R., Rumbles, G.N., and Vilorio, F.R., 1983, *Molec. Phys.*, **49**, 1321.
- [ 6 ] Lounila, J., and Diehl, P., 1984, *J. Magn. Res.*, **56**, 254.
- [ 7 ] Castellano, S., and Bothner By, A.A., 1964, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3863.
- [ 8 ] Sykora, S., Vogt, J., Bosiger, H., and Diehl, P., 1979, *J. Magn. Res.*, **36**, 53.
- [ 9 ] Radcliffe, K., and Steele, D., 1969, *Spectrochim. Acta.*, **25A**, 597.  
Scherer, J.R., 1964, *Spectrochim. Acta.*, **20**, 345.
- [ 10 ] Diehl, P., and Bosiger, H., 1977, *J. Molec. Struct.*, **42**, 103.
- [ 11 ] Diehl, P., Henrichs, P.M., and Niederberger, W., 1980, *Molec. Phys.*, **20**, 139.
- [ 12 ] Read, J.M., Creacely, J.R., and Goldstein, J.H., 1968, *J. Molec. Spectr.*, **25**, 107.
- [ 13 ] Jokisaari, J., Vaananen, T., and Lounila, J., 1982, *Molec. Phys.*, **45**, 141.
- [ 14 ] Le Fevre, C.G., and Le Fevre, R.J.W., 1955, *Prog. Pure and Appl. Chem.*, **5**, 261.  
Le Fevre, R.J.W., 1965, *Prog. Org. and Phys. Chem.*, **3**, 1.
- [ 15 ] Boyer, M., 1974, *Thèse d'état (Nancy, France)*.