



HAL
open science

Etude conformationnelle théorique de la molécule de para-azoxy-anisole

H. Perrin, J. Bergès

► **To cite this version:**

H. Perrin, J. Bergès. Etude conformationnelle théorique de la molécule de para-azoxy-anisole. Journal de Physique, 1984, 45 (12), pp.1947-1953. 10.1051/jphys:0198400450120194700 . jpa-00209937

HAL Id: jpa-00209937

<https://hal.science/jpa-00209937>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
61.30E — 31.20N

Etude conformationnelle théorique de la molécule de para-azoxy-anisole

H. Perrin et J. Bergès

Laboratoire de Physique Moléculaire, Tour 22, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05, France
et Laboratoire de Physique Moléculaire Biologique, Université René Descartes

(Reçu le 25 mai 1984, accepté le 21 août 1984)

Résumé. — En vue de préciser les possibilités de rotations internes de la molécule de para-azoxy-anisole, une analyse conformationnelle a été effectuée à l'aide de la méthode quantique semi-empirique PCILO. Les résultats suivants ont été obtenus : dans le cœur aromatique, les rotations autour des deux liaisons C—N sont pratiquement indépendantes l'une de l'autre, les barrières de rotation se situent entre 8 et 12 kJ/mole et les courbes d'énergie sont plates autour des minima. Dans le groupement méthoxy, la rotation autour de la liaison C_{ar}—O dépend beaucoup de la géométrie et la conformation perpendiculaire est nettement privilégiée.

Abstract. — In order to specify the possibilities of internal rotations in the para-azoxy-anisole molecule, a theoretical conformational study was performed using the quantic semi-empirical method PCILO. The following results were observed : in the aromatic core, the rotations around the C—N bonds are between 8 and 12 kJ/mole and the energy curves are flat around the minima. In the methoxy group, the rotation around the C_{ar}—O bond depends closely on the geometry and the perpendicular conformation is highly favoured.

1. Introduction.

Bien que la molécule de para-azoxy-anisole (PAA) ait fait l'objet de nombreuses études expérimentales [1-8], tant en phase solide qu'en phase cristal-liquide, en particulier diffraction des RX [7], RMN, DMR (résonance magnétique des molécules deutérées) [1-6], l'influence de la température sur les modifications de sa structure dans la phase nématique et sur les déformations internes de la molécule n'est pas encore bien connue. Le problème est complexe car les mouvements de rotation intramoléculaires ne sont pas indépendants des mouvements intermoléculaires.

Cependant, comme nous l'avons montré précédemment pour le téréphtal-butyl-bis-aniline (TBBA) [9], les forces intermoléculaires diminuent quand la température augmente et les énergies potentielles moyennes de rotation tendent à se rapprocher de celles de la molécule isolée. L'analyse conformationnelle théorique permet de spécifier, d'un point de vue énergétique, les possibilités de mouvements intramoléculaires dans la molécule isolée. C'est pourquoi, nous avons entrepris une telle étude sur la molécule de PAA ; les énergies moyennes de rotation ont été calculées afin de rendre compte de la contribution intramoléculaire des énergies dans la phase

nématique. L'influence de la géométrie sur les zones de minima et les hauteurs de barrières a également été discutée.

2. Résultats des calculs.

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode PCILO (Perturbational Configuration Interaction of Localized Orbitals), méthode quantique semi-empirique, que nous avons utilisée précédemment dans l'étude sur le TBBA [10]. C'est une méthode perturbative dont la fonction d'onde de base est construite à partir d'orbitales localisées sur les liaisons chimiques.

Dans une étude préalable [11], nous avons montré que cette méthode est bien adaptée à l'analyse conformationnelle de molécules conjuguées de structure proche de l'azoxybenzène, cœur aromatique du PAA.

Nous avons séparé l'étude conformationnelle du cœur aromatique de celle des groupements méthoxy car nous avons vérifié que, comme pour le TBBA, les changements conformationnels du cœur du PAA n'avaient pas d'effet sur ceux des chaînes terminales et réciproquement. Nous traiterons donc successivement l'azoxy-benzène et le méthoxy-benzène (ou anisole).

Dans tous les calculs, les cycles aromatiques seront toujours considérés comme des hexagones réguliers, les liaisons C—C étant fixées à 1,39 Å et les liaisons C—H à 1,08 Å.

2.1 MOLÉCULE D'AZOXY-BENZÈNE. — Dans un premier temps, nous avons effectué un calcul conformationnel en conservant la géométrie obtenue par rayons X [7] pour le groupement central azoxy (figure 1-tableau I); les angles ε et θ représentent les torsions autour des liaisons C₄—N₇ et N₈—C₉, leurs origines correspondant à la molécule plane. Nous avons fait varier ces angles par pas de 15°; compte tenu de la symétrie de la molécule, l'intervalle de variation se limite à (0°, 90°).

Nous avons représenté sur la figure 2 les courbes de l'énergie en fonction de ε et θ . Nous pouvons alors faire plusieurs remarques :

a) Toutes les courbes $E = f(\theta)$ sont parallèles entre elles, il en est de même pour les courbes $E = f(\varepsilon)$. On peut donc en conclure que les rotations autour des deux liaisons C—N sont indépendantes l'une de l'autre.

b) Les courbes présentent des minima très peu marqués, les zones de basse énergie sont centrées autour de $\varepsilon = 0-30^\circ$ et $\theta \simeq 45^\circ$. Les hauteurs de barrière sont très faibles : 5,85 kJ/mole pour ε et 5 kJ/mole pour θ .

Les résultats obtenus ne sont pas surprenants si l'on se réfère à l'étude que nous avons faite sur les molécules de benzylidène-aniline, stilbène et azobenzène [11]; en effet la courbe $E = f(\theta)$ est comparable à celle obtenue pour la rotation autour de la

Tableau I. — Longueurs de liaisons et angles de valence du PAA.

[Bond lengths and angles of PAA].

	Géométrie RX [10]	Géométrie optimisée
r_{4-7}	1,496 Å	1,43 Å
r_{7-8}	1,218 Å	1,26 Å
r_{7-15}	1,278 Å	1,22 Å
r_{8-9}	1,496 Å	1,43 Å
ω_{3-4-7}	123°	122°
ω_{4-7-8}	112°	113°
ω_{7-8-9}	115°	121°
ω_{8-9-10}	131°	128°
ω_{4-7-15}	118°	118°

liaison C_{ar}—N dans l'azobenzène; dans le PAA, le facteur dû à la conjugaison entre la paire libre de l'azote et le cycle benzénique qui favorise la conformation $\theta = 90^\circ$ semble équilibrer le facteur dû à la conjugaison entre le cycle benzénique et la liaison N—N, qui favorise la conformation $\theta = 0^\circ$. Si l'on considère maintenant la rotation autour de l'autre liaison C_{ar}—N (angle ε), la conjugaison entre le cycle benzénique et la paire libre de l'azote n'existe plus, seuls existent le facteur lié à la conjugaison entre le cycle benzénique et la liaison N—N d'une part et le facteur stérique entre l'atome d'hydrogène H₆ et l'atome d'oxygène O₁₅ d'autre part. Or nous avons montré, pour le stilbène et la rotation autour de la

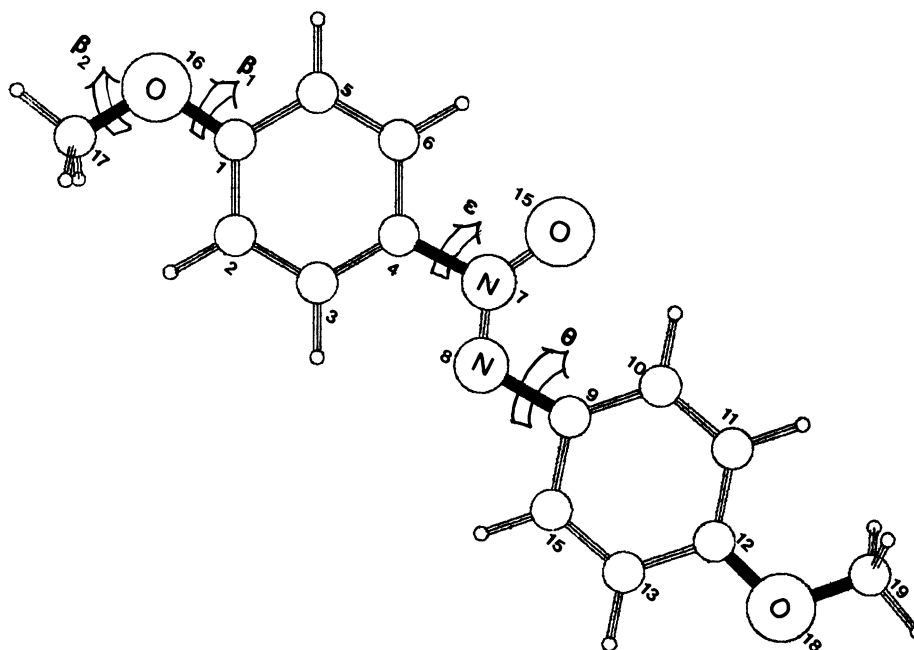


Fig. 1. — La molécule de para-azoxy-anisole dans la conformation plane (les angles de torsion valent 0°).

[The para-azoxy-anisole molecule in the planar conformation (the torsional angles values are 0°).]

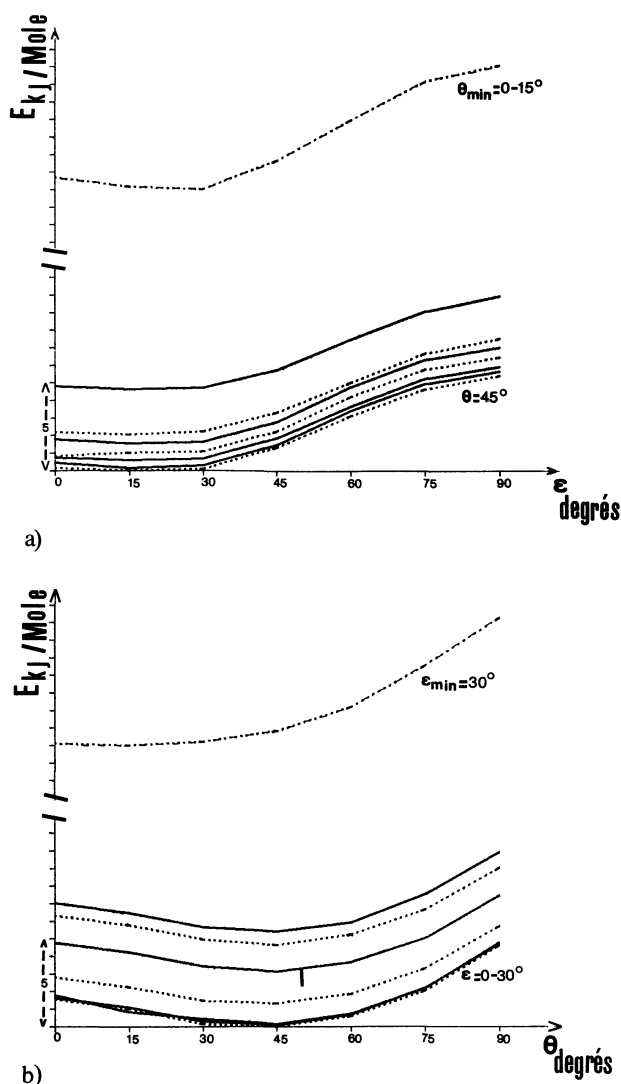


Fig. 2. — Courbes d'énergie pour l'azoxy-benzène ; a — $E(\varepsilon)$: avec la géométrie RX, toutes les valeurs de θ (—; ...); avec la géométrie optimisée, θ min (.—.—); b — $E(\theta)$: avec la géométrie RX, toutes les valeurs de ε (—; ...); avec la géométrie optimisée, ε min (.—.—).

[Energy curves for the azoxy-benzene; a — $E(\varepsilon)$: with the RX geometry, all the θ values (—; ...); with the optimized geometry, θ min (.—.—); b — $E(\theta)$: with the RX geometry, all the ε values (—; ...); with the optimized geometry, ε min (.—.—).]

liaison $C_{ar}-C$ du benzylidène-aniline que le facteur électronique dû à la conjugaison l'emportait sur le facteur stérique. Il semble qu'il en soit de même ici.

Nous avons ensuite fait varier la géométrie du groupement central, aussi bien les longueurs de liaison $C-N$ et $N-N$ que les angles de valence ω (Fig. 1, Tableau I). Nous avons constaté que l'indépendance des rotations autour des liaisons $C-N$ n'était pas remise en cause. Sur la figure 2, sont représentées les courbes $E = f(\theta)$ pour ε min et $E = f(\varepsilon)$ pour θ min, calculées en utilisant la géométrie conduisant au minimum énergétique (environ

100 kJ/mole en dessous de l'énergie obtenue avec la géométrie RX). On observe que l'influence de la géométrie est faible, dans la mesure où les courbes d'énergie restent très plates. Par la suite, seule la géométrie RX sera utilisée pour le cœur aromatique.

L'énergie de rotation $E(\theta, \varepsilon)$ qui vient d'être calculée, représente la contribution intramoléculaire à l'énergie totale. En phase nématique et solide, il existe également une contribution intermoléculaire significative et on suppose, comme nous l'avons fait pour la chaîne butyle du TBBA [9], que l'énergie totale se partage entre deux contributions :

$$E_{tot}(\theta, \varepsilon) = E_{intra}(\theta, \varepsilon) + E_{inter}(\theta, \varepsilon).$$

Cette énergie totale varie en fonction de la température. Il est possible de définir une énergie moyenne de rotation autour de chaque liaison $C-N$, qui permet de tenir compte de la température :

$$\bar{E}_{tot}(\theta) = -kT \text{Ln} \left(\int \exp\left(-\frac{E_{tot}(\theta, \varepsilon)}{kT}\right) d\varepsilon \right)$$

$$\bar{E}_{tot}(\varepsilon) = -kT \text{Ln} \left(\int \exp\left(-\frac{E_{tot}(\theta, \varepsilon)}{kT}\right) d\theta \right).$$

Cette énergie moyenne est également la somme des deux contributions intra et intermoléculaires. Nous avons calculé $\bar{E}_{intra}(\theta)$ et $\bar{E}_{intra}(\varepsilon)$ pour les valeurs extrêmes des températures de la phase nématique, soit $t = 90^\circ\text{C}$ et $t = 135^\circ\text{C}$, en procédant à une intégration numérique par pas de 15° .

L'angle entre les cycles benzéniques, $\alpha = \varepsilon - \theta$, est une donnée possible à évaluer à partir des résultats RMN. Nous avons donc calculé $\bar{E}_{intra}(\alpha)$ en comptabilisant toutes les contributions $E_{intra}(\theta)$ et $\bar{E}_{intra}(\varepsilon)$ telle que α soit constant.

Les courbes d'énergie $\bar{E}_{intra}(\theta)$, $\bar{E}_{intra}(\varepsilon)$ et $\bar{E}_{intra}(\alpha)$ sont représentées sur la figure 3. En examinant cette figure, on peut faire plusieurs remarques :

a) Toutes les courbes d'énergie \bar{E}_{intra} sont parallèles pour les deux températures, donc il apparaît que la contribution intramoléculaire est indépendante de la température dans la phase nématique.

b) Les courbes $\bar{E}_{intra}(\theta)$ et $\bar{E}_{intra}(\varepsilon)$ ont des minima peu marqués et on retrouve les valeurs obtenues précédemment : $\varepsilon = 0^\circ - 30^\circ$ et $\theta \simeq 45^\circ$. On constate que les valeurs expérimentales de ε et θ ($\varepsilon = 3^\circ$, $\theta = 19,7^\circ$) obtenues par diffraction des RX se trouvent dans les zones de minima d'énergie et que leurs énergies ne dépassent pas 0,8 kJ/mole au-dessus de l'énergie minimum (alors que l'énergie d'agitation thermique kT est de l'ordre de 2 kJ/mole).

c) Les deux courbes $\bar{E}_{intra}(\theta)$ et $\bar{E}_{intra}(\varepsilon)$ ont des allures voisines, avec des barrières ne dépassant pas 5 kJ/mole. Ce résultat confirme les hypothèses de Volino *et al.* [1c, 6] qui postulent que les potentiels de torsion autour des deux liaisons $C_{ar}-N$ sont peu différents.

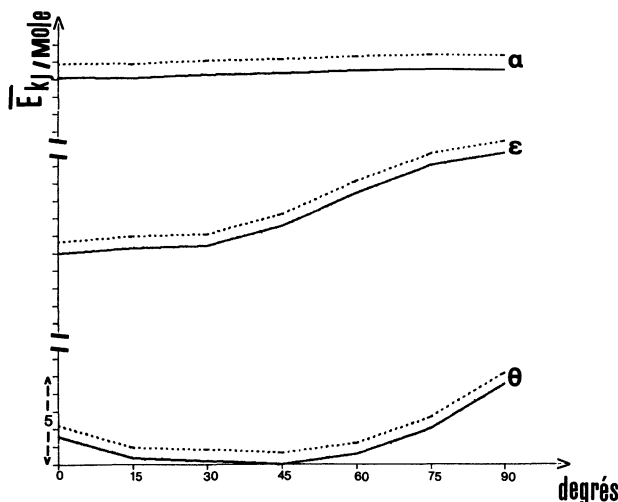


Fig. 3. — Courbes des énergies moyennes intramoléculaires de l'azoxy-benzène (—) $t = 135^\circ$, (...) $t = 90^\circ$, avec la géométrie RX.

[Intramolecular averaged energy curves of the azoxybenzene (—) $t = 135^\circ$, (...) $t = 90^\circ$, with the RX geometry.]

De plus, la hauteur de la barrière de rotation estimée, lorsqu'on s'approche de la température de la transition de phase nématique-liquide isotrope, est de l'ordre de 4 kJ/mole, ce qui semble indiquer que la contribution intermoléculaire devient très faible.

d) La courbe $\bar{E}_{\text{intra}}(\alpha)$ est très plate avec une barrière de potentiel du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique, ce qui signifie que toutes les valeurs de α sont possibles.

En phase condensée, α sera donc essentiellement déterminé par les forces intermoléculaires. Dans la phase solide, la valeur obtenue est $\alpha = 22,7^\circ$ [7]. Dans la phase nématique, deux modèles utilisés [1c, 3] pour interpréter les résultats de DMR suggèrent que la valeur la plus probable de α est environ 37° à la température de transition solide-nématique alors que cette valeur a été estimée à 60° [3] à la température de transition nématique-liquide.

2.2 MOLÉCULE DE MÉTHOXY-BENZÈNE (ANISOLE). — Dans une étude précédente [12] sur la molécule d'anisole, l'influence des angles de valence $C_2-C_1-O_{16}(\omega_1)$ et $C_1-O_{16}-C_{17}(\omega_2)$ (Fig. 1) sur les variations de l'énergie en fonction des angles dièdres β_1 et β_2 , angles de torsion autour des deux liaisons adjacentes C—O, avait été mise en évidence. Nous avons alors pris la géométrie déterminée par diffraction des RX [7] comme point de départ, à savoir $\omega_1 = 124^\circ$ et $\omega_2 = 117,5^\circ$, en nous limitant à une variation de 8° pour chaque angle. Nous avons conclu que, si la valeur de l'angle dièdre β_2 conduisant au minimum énergétique était sans conteste 180° (300° , 60°), il n'était pas possible de tirer une conclusion quant à la valeur de β_1 conduisant au minimum énergétique.

Nous avons repris cette étude en faisant une optimisation complète sur β_1 , β_2 , ω_1 et ω_2 par pas de 15° pour les angles dièdres (dont l'origine correspond à la conformation plane) et de 2° pour les angles de valence, jusqu'à trouver le minimum absolu.

Les valeurs des longueurs de liaison sont celles calculées précédemment [12] car, ainsi que nous l'avions précisé, la variation des distances ne joue que sur la valeur absolue de l'énergie et non pas sur les positions des minima et les hauteurs des barrières de rotation.

Les intervalles angulaires sont les suivants, compte tenu de la symétrie de la molécule :

- de 0° à 90° pour β_1
- de 180° à 300° pour β_2
- de 120° à 128° pour ω_1
- de 97° à 117° pour ω_2 .

On remarque que, pour l'angle ω_2 il a fallu augmenter l'intervalle de variation pour atteindre le minimum énergétique.

De manière à avoir un aperçu global des résultats, et compte tenu du fait que quatre paramètres varient, nous avons calculé des énergies potentielles intramoléculaires moyennes sur les angles dièdres comme nous l'avions fait pour le cœur. Nous avons donc calculé les énergies intramoléculaires moyennes :

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\omega_1, \omega_2}(\beta_1) &= \\ &= -kT \text{Ln} \left(\int \exp\left(-\frac{E(\beta_1, \beta_2, \omega_1, \omega_2)}{kT}\right) d\beta_2 \right) \\ \bar{E}_{\omega_1, \omega_2}(\beta_2) &= \\ &= -kT \text{Ln} \left(\int \exp\left(-\frac{E(\beta_1, \beta_2, \omega_1, \omega_2)}{kT}\right) d\beta_1 \right) \end{aligned}$$

pour toutes les valeurs de ω_1 , ω_2 et pour les températures extrêmes de la phase nématique (sur les figures, nous ne présenterons que les courbes pour une seule température, ayant vérifié que l'énergie moyenne intramoléculaire est indépendante de la température, comme pour le cœur).

Pour l'énergie $\bar{E}(\beta_2)$, nous trouvons de nouveau que les courbes ont la symétrie ternaire, quelles que soient les valeurs de ω_1 et ω_2 . Seules les hauteurs de barrières de rotation varient.

Nous présentons sur la figure 4 les variations de $\bar{E}(\beta_1)$ pour les deux valeurs extrêmes de ω_1 (120° et 128°) et trois valeurs de ω_2 (101° , 109° et 117°).

L'examen de ces courbes montre qu'il existe un minimum très marqué pour $\omega_1 = 120^\circ$, $\omega_2 = 101^\circ$, $\beta_1 = 90^\circ$, $\beta_2 = 180^\circ$. Cependant, alors qu'il n'y a pas d'ambiguïté sur la valeur de β_2 conduisant au minimum, l'ensemble de ces résultats montre de grandes variations pour l'angle dièdre β_1 selon les valeurs de ω_1 et ω_2 . Nous avons alors porté sur la figure 5 les valeurs de l'énergie moyennée sur β_2 , en fonction de β_1 , en indiquant les valeurs de ω_1 et ω_2 conduisant au minimum énergétique pour chaque valeur de β_1 .

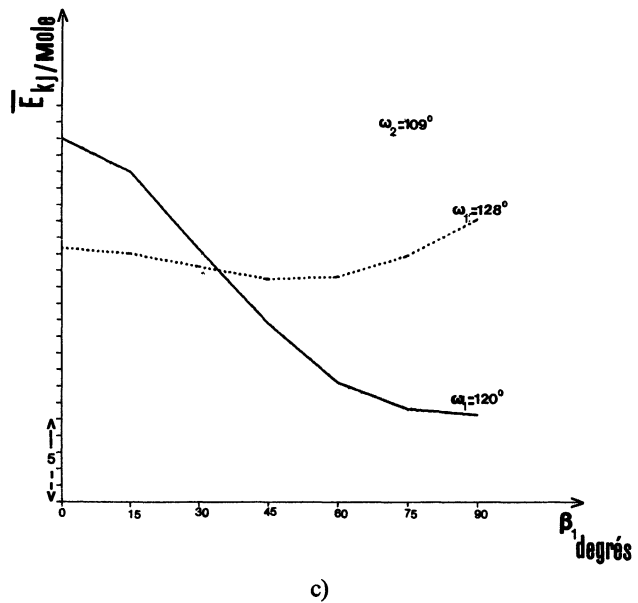
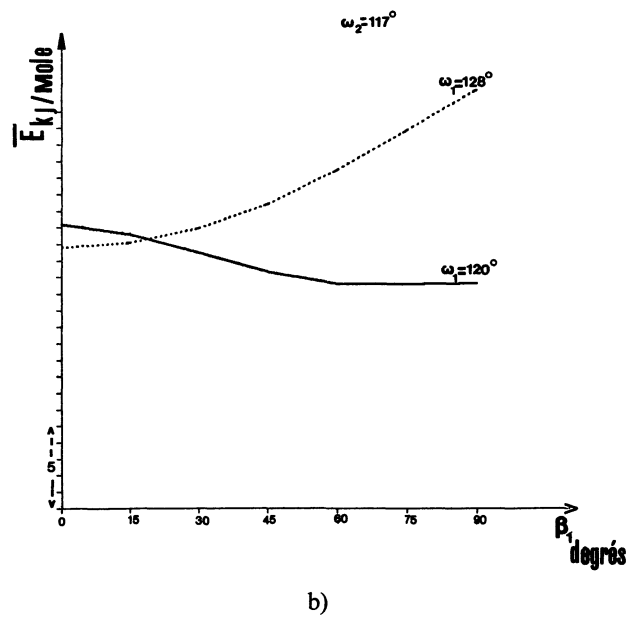
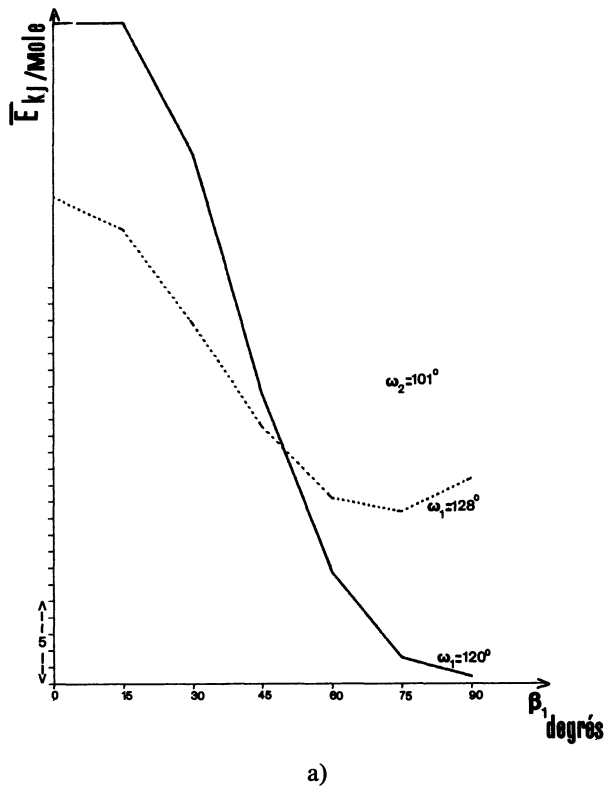


Fig. 4. — Courbes de $\bar{E}_{\beta_2}(\beta_1)$ du méthoxy-benzène pour différentes valeurs de ω_1, ω_2 : (—) $\omega_1 = 120^\circ$, (...) $\omega_1 = 128^\circ$. a) $\omega_2 = 101^\circ$; b) $\omega_2 = 109^\circ$; c) $\omega_2 = 117^\circ$.
 [Energy curves, $\bar{E}_{\beta_2}(\beta_1)$, of methoxy-benzene for different values of ω_1, ω_2 : (—) $\omega_1 = 120^\circ$, (...) $\omega_1 = 128^\circ$. a) $\omega_2 = 101^\circ$; b) $\omega_2 = 109^\circ$; c) $\omega_2 = 117^\circ$.]

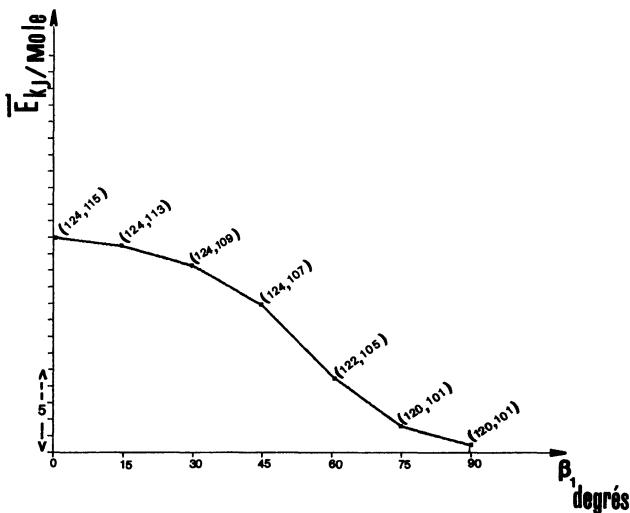


Fig. 5. — Courbe de $\bar{E}_{\beta_2}(\beta_1)$ du méthoxy-benzène pour les valeurs de ω_1 et ω_2 , conduisant au minimum énergétique pour chaque valeur de β_1 . Les couples (ω_1, ω_2) sont portés sur la courbe.

[Energy curves, $\bar{E}_{\beta_2}(\beta_1)$, of methoxy-benzene for the values of ω_1 and ω_2 , leading to the minimum of energy for each β_1 value. The (ω_1, ω_2) sets are pointed on the curve.]

On constate alors que le minimum est toujours très marqué pour la valeur de $\beta_1 = 90^\circ$, la barrière de potentiel étant de l'ordre de 12,5 kJ/mole.

Dans une étude précédente sur la molécule d'anisole [12], nous avons essayé de comparer l'effet des deux facteurs pouvant jouer sur l'angle β_1 , à savoir la conjugaison entre le cycle benzénique et les paires libres de l'oxygène qui favorise une conformation plane et le facteur stérique, qui favorise une conformation perpendiculaire. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'effet de la conjugaison tend à être plus sensible quand les angles ω_1 et ω_2 augmentent alors que les effets stériques diminuent. Nos résultats montrent que la conformation perpendiculaire ($\beta_1 = 90^\circ$) avec des angles ω_1 et ω_2 petits (101° , 120°) est favorisée. Il semble donc clair que le facteur stérique soit prépondérant dans le cas de la variation de l'angle β_1 .

Les résultats sont très proches de ceux obtenus récemment [11] à partir de la méthode INDO et en optimisant la géométrie, c'est-à-dire qu'il existe un minimum énergétique pour $\beta_1 = 90^\circ$ (ω_1 et ω_2 ne sont pas précisés) et une différence de potentiel entre les conformations plane et perpendiculaire de 15 kJ/mole (la barrière de rotation étant de 19 kJ/mole). Par ailleurs, les autres calculs théoriques conduisent à des résultats divergents selon la méthode choisie (semi-empirique ou *ab initio*) et la géométrie utilisée.

La plupart des résultats expérimentaux obtenus dans les différentes phases [1-8, 14] pour les molécules d'anisole ou de PAA sont en faveur de conformations planes ($\beta_1 = 0^\circ$). Cependant certaines études en phase liquide, gazeuse ou nématique font état de conformations non planes [5, 14]; en particulier des expériences récentes de DMR sur le PAA donnent des valeurs de β_1 allant jusqu'à 64° [5]. Par ailleurs, une tentative a été faite par certains auteurs [4] de considérer des énergies potentielles moyennées sur β_1 et β_2 pour calculer les constantes de couplage dipolaires, en vue de reproduire des spectres RMN ou DMR du méthoxy-benzène. Les résultats ne sont pas entièrement satisfaisants, leur modèle comportant des approximations trop importantes pour qu'il

soit possible d'en tirer des conclusions, en particulier sur les conformations.

3. Conclusion.

L'ensemble de ces résultats montre que, dans la molécule isolée de PAA, les rotations internes sont possibles aussi bien dans le cœur aromatique que dans les chaînes terminales, en raison de la hauteur relativement faible des barrières de potentiel.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence l'existence d'une grande mobilité interne de certaines molécules mésogènes, des résultats comparables ayant été obtenus pour les molécules de MBBA (méthoxy-butylbenzylidène-aniline) et de TBBA [10-11]. Il semble maintenant établi que ces molécules, dans les phases smectique et nématique, ne peuvent plus être considérées comme des bâtonnets rigides, comme le pensaient au début de nombreux expérimentateurs et théoriciens. Au contraire nos résultats viennent conforter les hypothèses de certains auteurs qui, pour expliquer leurs observations expérimentales [1, 3, 4, 6, 8, 15-18] (RMN, DMR, diffraction de neutrons, RX) ont, depuis plusieurs années émis l'hypothèse d'une mobilité interne pour ce type de molécules dans les mésophases. Il est donc probable que l'étude de l'évolution des mouvements intramoléculaires dans les différentes phases soit un élément important dans la connaissance des phases mésomorphes.

Les résultats des calculs sur les molécules isolées sont en général éloignés des valeurs expérimentales qui, elles, sont obtenues en phase solide. On peut donc penser que, dans la phase cristalline et au voisinage de la transition solide-nématique, les contributions intermoléculaires de l'énergie deviennent importantes et il est nécessaire de les estimer afin d'interpréter complètement les résultats expérimentaux. Pour cela, nous envisageons de faire des calculs sur deux ou plusieurs molécules en interaction.

Remerciements.

Nous remercions M. Volino pour les discussions fructueuses que nous avons eues au sujet de ce travail.

Bibliographie

- [1] a) THOMPSON, R. T., KYDON, D. W. and PINTAR, M. M., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 4646.
- b) EMSLEY, J. W., KHOO, S. K. and LUCKHURST, G. R., *Mol. Physics* **37** (1979) 959.
- c) VOLINO, F., MARTINS, A. F. and DIANOUX, A. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66** (1981) 37.
- [2] MAIER, W. and SAUPE, A., *Z. Naturforsch.* **15a** (1960) 287.
- [3] DONG, R. Y., TOMCHUK, E., WADE, C. G., VISINTAINER, J. J. and BOCK, E., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4121.
- [4] DIEHL, P., HUBER, H., KUNWAR, A. C. and REINHOLD, M., *Org. Magn. Res.* **9** (1977) 374.
- [5] HAYANIZU K. and YAMAMOTO, O., *J. Magn. Res.* **41** (1980) 94.
- [6] DIANOUX, A. J., FERREIRA, J. B., MARTINS, A. F., GIROUD, A. M. and VOLINO, F., 9th International Conference on Liquid Crystals, Bangalore, India (1982).
- [7] KRIGBAUM, W. R., CHATANI, Y. and BARBER, P. G., *Acta Cryst. B* **26** (1970) 97.

- [8] a) BATA, L., BROUDE, V. L., FEDOTOV, V. G., KROO, N., ROSTA, L., SZABON, J., UMAROV, L. M. and VIZI, I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44** (1978) 71.
b) JANIK, J. A., JANIK, J. M. and OTEŠ, K., Proceed. of an International Conference held at the Raman Research Institute, Bangalore (Heyden, London) 1979.
- [9] VOLINO, F., DIANOUX, A. J., BERGÈS, J. and PERRIN, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **90** (1983) 281.
- [10] PERRIN, H. and BERGÈS, J., *J. Physique Lett.* **43** (1982) L-531.
- [11] BERGÈS, J. and PERRIN, H., *J. Mol. Struct. Theochem.* **76** (1981) 375.
PERRIN, H. and BERGÈS, J., *J. Mol. Struct. Theochem.* **76** (1981) 299.
- [12] BERGÈS, J. and PERRIN, H., *J. Chim. Phys.* (1981) 573.
- [13] CATALAN, J. and YANEZ, M., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3490.
- [14] a) LISTER, D. G., *J. Mol. Struct.* **68** (1980) 33.
b) SEIP, H. M. and SEIP, K., *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 4024.
- [15] a) DELOCHE, B. and CHARVOLIN, J., *J. Physique Lett.* **41** (1980) L-39.
b) DIANOUX, A. J. and VOLINO, F., *J. Physique* **41** (1980) 1147.
- [16] HERVET, H., DIANOUX, A. J., LECHNER, R. E. and VOLINO, F., *J. Physique* **37** (1976) 587.
- [17] DOUCET, J., MORNON, J. P., CHEVALIER, R. and LIFCHITZ, A., *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 1701.
- [18] BENATTAR, J. J., Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1983).
- [19] COULON, G. and DESCAMPS, M., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C3-132.
-