

RAPPORTS DE RAYLEIGH, CONSTANTES DE RAYLEIGH  
ISOTROPES ET ANISOTROPES, FACTEURS DE DIFFUSION  
MOLÉCULAIRE ANISOTROPES ( $F_{an}$ ) ET ANISOTROPIES  
OPTIQUES MOLÉCULAIRES DU PHYTOL ET DE QUEL-  
QUES SOLVANTS ORGANIQUES MESURÉS A 632,8 nm  
AVEC UN LASER He-Ne

M. SREĆKOVIĆ<sup>(1)</sup>, S. BLANCHARD<sup>(2)</sup>, A. M. TISTCHENKO<sup>(2)</sup>  
et J. P. LEICKNAM<sup>(2)</sup>

(Received 19 June 1985; present form in 10 April 1987)

**ABSTRACT**—The paper reports and discusses measurements on the Rayleigh scattering of He-Ne radiation (632.8 nm), at room temperature, by phytol and phytyl acetate, as well as by several organic solvents. Infrared spectra seem to confirm the result concerning the formation of dimers in  $C_{20}H_{39}OH$ , but not in  $C_{20}H_{39}C_2H_3O_2$ .

### 1 — RESUMÉ

L'importance biologique du radical phytyle justifie cette étude; on rappelle tout d'abord succinctement son rôle biologique.

L'absence dans la littérature de renseignements concernant la conformation et le comportement de ce radical ou du phytol

---

<sup>(1)</sup> Faculty of Electrical Engineering of Belgrade P.O. Box 816, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

<sup>(2)</sup> I.R.D.I., D.E.S.I.C.P., Département de Physico-Chimie, Laboratoire d'Optique Moléculaire, Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

lui même nous a conduit à sélectionner les techniques et méthodes permettant d'obtenir des renseignements structuraux sur le phytol et sur les interactions moléculaires dans lesquelles cette molécule peut être engagée.

Nous avons choisi de travailler par diffusion Rayleigh dépolarisée, cette technique s'étant révélée particulièrement efficace pour déterminer la conformation des alcanes normaux et pour mettre en évidence les corrélations de translation et d'orientation de ces composés à l'état liquide.

Dans un premier temps, pour disposer d'une méthode fiable et commode, on a mesuré les rapports Rayleigh isotropes et anisotropes, les facteurs de diffusion moléculaire anisotrope et les divers paramètres d'anisotropie optique moléculaire de quelques liquides organiques, ce qui nous a permis d'une part de choisir parmi les méthodes proposées celle qui paraissait la mieux adaptée au cas du phytol et d'autre part de vérifier la précision de nos mesures.

Le paramètre d'anisotropie optique moléculaire apparent  $\gamma_{ap}^2$  est plus spécialement intéressant car la littérature fournit de nombreuses valeurs de cet observable pour des séries de composés homogènes (par exemple: molécules hétérocycliques, hydrocarbures normaux ou ramifiés etc...).

Nous avons déterminé les  $\gamma_{ap}^2$  du phytol et de l'un de ces dérivés, l'acétate de phytyle, qui a été préparé pour la première fois à cette occasion. Ces deux valeurs sont confrontées à celles obtenus avec les alcanes normaux.

Pour compléter les informations obtenues par cette comparaison, on a enregistré les spectres infrarouges du phytol et de l'acétate de phytyle à l'état liquide.

L'anisotropie optique moléculaire apparente de ce dernier correspond pratiquement exactement à celle d'un alcane normal ayant une chaîne hydrocarbonée de même longueur; ce qui permet de conclure que les interactions moléculaires dans l'acétate de phytyle sont orientées de telle façon que les molécules tendent à se placer parallèlement les unes aux autres (disposition caractérisant le paratropisme), comme elles le font dans l'alcane liquide correspondant.

Pour le phytol, le paramètre  $\gamma_{ap}^2$  est l'un des plus élevés de ceux qui ont été mesurés avec les liquides organiques. D'autre part, la spectrométrie infrarouge montre que le phytol est entièrement autoassocié par liaison hydrogène. La valeur exceptionnellement élevée du paramètre d'anisotropie optique moléculaire apparente du phytol nous conduit à supposer que dans ce liquide les corrélations d'orientation moléculaire conduisent les dimères formés par liaison hydrogène à s'ordonner également de façon paratropique.

Les techniques permettant d'obtenir des renseignements sur la structure des liquides sont peu nombreuses et difficiles à mettre en oeuvre. Ce travail montre que l'emploi conjoint de la spectrométrie vibrationnelle et de la diffusion de la lumière (plus spécialement la détermination de l'intensité diffusée dépolarisée) permet d'avoir aisément et rapidement des indications sur les interactions moléculaires dirigées responsables de l'ordre à courte distance qui existe dans certains liquides et plus spécialement dans les divers milieux denses d'intérêt biologique.

## 2 — INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude générale des propriétés physico-chimiques de la chlorophylle, il nous a semblé indispensable de compléter nos études antérieures [25] concernant les interactions moléculaires dans lesquelles cette molécule peut être engagée, par l'examen du comportement structural de la plus longue chaîne latérale de cette molécule, le radical phytyle (de formule brute  $C_{20}H_{39}OH$ ).

Cette chaîne hydrophobe est fixée sur le propionyle situé en position 7 de la chlorophylle. Elle joue en effet certainement un rôle dans l'insertion de cette molécule dans la membrane thylacoïde et peut-être permet-elle aussi aux molécules de phéophytine et de chlorophylle, qui se trouvent au voisinage l'une de l'autre dans les centres réactionnels des bactériochloroplastes, de se positionner de façon à permettre un bon transfert électronique et une séparation de charge suffisamment efficace au cours du premier stade de l'acte primaire photosynthétique.

En outre le radical phytyle fait partie de la structure de deux vitamines liposolubles dont l'importance biologique est extrêmement grande:

1.<sup>o</sup>) — la vitamine K<sub>1</sub> ( $\alpha$ -phyloquinone ou 2 méthyle-3 phytyle-1,4 naphthoquinone), vitamine de la coagulation du sang, vitamine antihémorragique.

2.<sup>o</sup>) — l' $\alpha$ -tocophérol ou vitamine E, vitamine de la fertilité, qui résulte de la condensation d'une triméthyl-hydroquinone avec le phytol, suivie d'une cyclisation permettant d'obtenir le noyau chromane triméthylé.

Rappelons aussi qu'il existe un effet de synergie entre l'axérophtol, la vitamine A (ou rétinol) et la vitamine E, ce qui fait que le radical phytyle joue sans doute un rôle dans l'insertion du rétinol dans la membrane rétinienne.

Le phytol, isolé pour la première fois par Willstätter par hydrolise de la chlorophylle, joue donc *in vivo* un rôle de première importance. Or aucune donnée structurale de base concernant cet alcool polyterpénique n'existe dans la littérature.

Dans une première approche de l'étude du comportement du radical phytyle, nous nous sommes fixés comme objectif d'avoir des informations sur la structure du phytol liquide lui-même. Le choix de la technique à utiliser a été simplifié par la remarque suivante: bien que les propriétés des liquides dépendent essentiellement de leur organisation (qui peut s'étendre jusqu'à 100 Å, comme dans le cas des cristaux liquides), les techniques permettant de mettre en évidence l'existence de corrélation d'orientation et/ou de translation dans les liquides ne sont à notre connaissance qu'au nombre de trois <sup>(1)</sup>: diffraction des rayons X et des neutrons, diffusion de la lumière.

Nous avons choisi cette dernière technique car de nombreux résultats antérieurs ont montré que la diffusion Rayleigh dépolarisée était effectivement très sensible aux modifications structurales subies par les molécules à l'état liquide ou en solution [3, 16, 23, 24].

---

<sup>(1)</sup> Contrairement aux nombreuses méthodes permettant de mettre en évidence les délocalisations électroniques des molécules à l'état liquide: mesure du courant de cycle décelable par R.M.N., exaltation de la susceptibilité diamagnétique, rotation magnéto-optique (effet Faraday), calcul de l'énergie de résonance.

permet de conclure que la formation de liaisons hydrogène phytol-phytol loin de réduire la tendance paratropique de cette dernière molécule semble au contraire la renforcer par un effet coopératif entre interactions par liaison de Van der Waals et par liaison hydrogène, effet coopératif qui a certainement une très grande importance dans tous les milieux denses d'intérêt biologique; effet qui peut donc être mis en évidence par une étude simultanée par D.R.D. et par spectrométrie vibrationnelle.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] FARINATO R. S., ROWELL R. L., *J. Chem. Phys.* **65**, 593 (1976).
- [2] BOKOV O. G., *Optika i spektroskopija* **39**, 43 (1975).
- [3] CLEMENT C. et BOTOREL P., *J. Chim. Phys.* **61**, 878 (1964).
- [4] SREČKOVIĆ M., *Thèse*, Belgrade 1979.
- [5] KIELICH S., *J. Chem. Phys.* **46**, 4090 (1967).
- [6] DEŽELIĆ D., *Pure Appl. Chem.* **23**, 327 (1970).
- [7] a) UTIYAMA H., in *Light Scattering from Polymer Solutions*, London 1972, b) UTIYAMA H., KURATA M., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univers.* **42**, 128 (1964).
- [8] VUKS M. F., *Rassejanie sveta v gazah, zidkostjah i rastvorah*, Izd. Leningr. univers., Leningrad 1977.
- [9] PORTO S. P. S., LEITE R. C. C., MOORE R. S., *J. Chem. Phys.* **40**, 2741 (1964).
- [10] FABELINSKI I. L., *Molekuljarnoe rassejanie sveta*, Moskva 1965.
- [11] CHU B., *Laser Scattering*, New York 1974.
- [12] COUMOU D. J., HIJMANS J. E. L. MACKOR, *Trans. Farad. Soc.* **60**, 2244 (1964).
- [13] FLEURY P. A., BOON J. P., *Laser Scattering in Fluid Systems*, in *Advances in Chem. Phys.* Ed. Prigogine, I., Rice A. S., Vol. **24**, Intersc. Public. Wiley Sons, New York 1973.
- [14] CABANNES J., *La diffusion moléculaire de la lumière*, Les Presses Univers. de France, Paris 1929.
- [15] MOREL A., *Journ. de chim. Phys.* **10**, 1359 (1966).
- [16] BOTOREL P., SUCH C., CLEMENT C., *J. Chim. Phys.* **69**, 1453 (1972).
- [17] TONNELAT J., *Biophysiques T. II.*, Paris 1973.
- [18] ROCCARD J., *Thermodynamique*, Masson Cie, Paris 1952.

- [19] PRINCE J. A. W., *Physica* **22**, 576 (1956).
- [20] LALLANE J. R., MARTIN F. B., BOTHOREL P., *Journ. of Colloid and Interf. Science*, **39**, 601 (1972).
- [21] ŠAHPARONOV M. I., *Metodi issledovanija teplovogo dviženija molekul i stroenija židkosti*, Moskva 1963.
- [22] COHEN C., EISENBERG H., *J. Chem. Phys.* **43**, 3881 (1965).
- [23] CLÉMENT C. et BOTHOREL P., *Compt. Rend Acad. Sci. Paris* **255**, 494 (1962) et *J. Chim. Phys.*, **61**, 878 (1964).
- [24] CANSÉLIER J. P. et CLÉMENT C., *J. Chim. Phys.*, **75**, 880 (1978).
- [25] LEICKNAM J. P., ANITOFF O. E., GALLICE M. J., HENRY M. et TAYEB A. E. K., *J. Chim. Phys.* **78**, 587 (1981); **79**, 171 (1982).
- [26] PLA F., FROMENT P., CAPITINI, R., TISTCHENKO A. M. et ROBERT A., *Cellulose Chem. Technol.*, **11**, 711 (1977).
- [27] LALANNE J. R. et BOHTOREL P., *J. Chim. Phys.* **63**, 1538 (1966).

En outre, l'emploi d'un laser comme source de lumière permet d'accroître la précision tout en réduisant le volume diffusant.

L'objectif principal de ce travail étant de voir s'il est possible d'obtenir des informations d'ordre structural sur le groupement phytyle par diffusion quasi élastique de la lumière, nous avons mesuré les grandeurs suivantes concernant le phytol à l'état liquide: Constante absolue de Lord Rayleigh (ou rapport Rayleigh), facteurs de dépolarisation en lumière naturelle et en lumière polarisée, ce qui a permis de calculer la constante dépolarisée de Lord Rayleigh d'où on a déduit les constantes anisotropes et isotropes correspondantes, ainsi que son facteur de diffusion moléculaire anisotrope et divers paramètres d'anisotropie optique moléculaire. Pour comparaison les mêmes grandeurs ont été déterminées dans les mêmes conditions avec divers solvants organiques, ainsi qu'avec l'acétate de phytyle, qui a été spécialement préparé pour ce travail.

En outre, pour complément d'information on a enregistré le spectre infrarouge du phytol.

Avant de présenter et de discuter ces résultats, on indique le formalisme retenu pour cette étude.

#### *Symboles, définitions et choix d'une Systématique.*

- $\lambda$ , est la longueur d'onde du faisceau lumineux incident;
- $N$ , le nombre d'Avogadro;
- $T$ , la température absolue;
- $k$ , la constante de Boltzmann, rapportée à une molécule réelle;
- $M$ , la masse moléculaire du liquide pur;
- $d$ , sa masse volumique en  $\text{gcm}^{-3}$ ;
- $d'$ , sa densité en nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ ;
- $n$ , son indice de réfraction;
- $\bar{\alpha}$ , sa polarisabilité moyenne définie comme  $\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$   
où les  $\alpha_{ij}$  sont les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire  $|\alpha|$  attachées à un référentiel cartésien  $xyz$ ;
- $R_M$  sa réfraction moléculaire, qui est une fonction simple des polarisabilités principales,  $R_M = (4/3) \pi N \bar{\alpha}$ ;
- $V$ , est le volume diffusant;
- $E$ , l'amplitude maximale du champ électrique incident dans le vide;
- $r$ , distance d'observation: distance séparant le volume diffusant du détecteur.

D'autre part on désigne les trois facteurs de dépolariation de la molécule considérée par:

$\rho_n$  le facteur de dépolariation en lumière naturelle;

$\rho_v$  le facteur de dépolariation en lumière polarisée verticalement;

$\rho_h$  le facteur de dépolariation en lumière polarisée horizontalement;

les trois facteurs étant liés par la relation (Krishnan [17])

$$\rho_n = (1 + \rho_h^{-1}) / (1 + \rho_v^{-1})$$

qui pour une observation à 90°, devient

$$(\rho_n)_{90} = 2 \rho_v / (1 + \rho_v) \quad ([1] \text{ et } [17]);$$

et l'on désigne par:

R, son rapport de Rayleigh (ou constante absolue de lord Rayleigh relative à l'intensité diffusée totale:

$$R = (I_{90} / I_0) \cdot r^2 / V \quad (I)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident et  $I_{90}$  l'intensité diffusée à 90° de celui-ci);

$R_i$ , sa constante dépolariée de Rayleigh donnée par:

$$R_i = R \rho_n / (1 + \rho_n);$$

$R_{is}$ , sa constante de Rayleigh 'isotrope' relative aux fluctuations de densité, que correspond à son rapport de Rayleigh corrigé du facteur de Cabannes:

$$R_{is} = R (6 - 7 \rho_n) / (6 + 6 \rho_n) \quad (II)$$

$R_{an}$ , sa constante de Rayleigh 'anisotrope' relative aux fluctuations d'orientation des molécules anisotropes qui est directement liée à  $R_i$ :

$$R_{an} = (13/6) R_i = (13/6) R \rho_n / (1 + \rho_n) \quad (III)$$

Naturellement  $R = R_{is} + R_{an}$ .

A ces constantes correspondent les facteurs de diffusion introduits par Kielich [5]:

$F_{is}$ , facteur de diffusion moléculaire isotrope,

$F_{an}$ , facteur de diffusion moléculaire anisotrope,

qui sont liés aux moments dipolaires induits par l'onde lumineuse, et donc liés, en dernière analyse, au tenseur de polarisabilité  $|\alpha|$  de la molécule. Ces facteurs caractérisent le mécanisme de diffusion de la lumière isotrope et anisotrope. Ils sont définis [1] par:

$$F_{is} = d'^2 \bar{\alpha}^2 kT K_T = (R/C) (6 - 7 \rho_n) / (6 + 6 \rho_n) \quad (IV)$$

avec  $K_T$  = coefficient de compressibilité isotherme et

$$C = 1/2 (2\pi/\lambda)^4 [(n^2 + 2)/3]^2$$

et par:

$$F_{an} = 5 d'^2 \bar{\alpha}^2 kT K_T / (6 - 7 \rho_n) = R_{an} / (2,6 C) \quad (V)$$

Divers auteurs comme Coumou et al. [12] et Kielich [5] ont tenté de déterminer le rôle des interactions moléculaires dans la partie anisotrope diffusée par les liquides de façon à mettre en évidence l'existence éventuelle d'un ordre à courte distance. Pour cela, ils ont comparé les constantes  $R_{an}$  et les facteurs  $F_{an}$  mesurés à l'état liquide et en phase vapeur. Mais à notre connaissance, il n'a pas été possible de dégager une systématique de ces travaux permettant d'exploiter facilement les mesures d'intensité diffusées par les liquides. C'est pourquoi par la suite, d'autres auteurs ont proposé de définir d'autres paramètres caractérisant l'anisotropie optique du milieu en utilisant toujours les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire  $|\alpha|$  (polarisabilités optiques principales,  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$ , suivant les trois directions d'un système d'axes trirectangle lié à chaque centre diffusant anisotrope).

Des auteurs [3] définissent l'anisotropie optique moléculaire par le rapport:

$$\delta^2 \text{ ou } \Delta^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] / (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 \quad (1)$$

quelle que soit la cause de l'anisotropie de la molécule.

(1) Quand l'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution,  $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$  alors l'expression se simplifie et devient:

$$\delta \text{ ou } \Delta = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{xx} + 2\alpha_{yy}).$$

Mais à notre connaissance cette formulation n'a pas permis non plus d'aboutir à une systématique permettant la mise en évidence d'une organisation dans les liquides qui en présentent une. On a alors [3] défini l'anisotropie optique moléculaire intrinsèque d'un composé comme:

$$\gamma_0^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3 [\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2]$$

Cette formulation n'étant pas d'un emploi très commode on préfère souvent utiliser un autre paramètre lié à  $\gamma_0^2$ : en effet, loin des bandes d'absorption, ce qui est généralement le cas en diffusion de la lumière, le tenseur de polarisabilité est symétrique; et dans le cas où  $|\alpha|$  est diagonal l'anisotropie optique moléculaire prend la forme:

$$\gamma_{ap}^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \quad (1)$$

que nous désignerons par anisotropie optique moléculaire apparente car elle dépend non seulement de la structure électronique de la molécule et de sa conformation, mais aussi des interactions moléculaires dans lesquelles elle est engagée.  $\gamma_{ap}^2$  (2) peut être facilement déterminée par des mesures physicochimiques simples; ce qui explique qu'on a pu établir une systématique à partir de la détermination des  $\gamma_{ap}^2$  de nombreux composés. Dès 1962 Clément et Bothorel [23] montraient que  $\gamma_{ap}^2$  pouvait être déduit de la mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée et remarquaient que pour une série de paraffines normales,  $\gamma_{ap}^2$  augmente régulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone de celles-ci.

(1) Avec les réfractivités moléculaires principales A, B, C,

$$\gamma_{ap}^2 = 1/2 [(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2]$$

(2) Ne pas confondre avec le facteur d'anisotropie moléculaire de Coumou [12] défini par

$$\gamma^2 = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2$$

Cette conclusion était explicitée en 1972 par Bothorel et al. [16]: l'intensité dépolarisée ( $i$ ) diffusée par un liquide est directement proportionnelle à  $\gamma_{ap}^2$  :

$$i = (16 \pi N / 15 \lambda^4) d'V [(n^2 + 2)/3]^2 \gamma_{ap}^2 E^2 \quad (VI)$$

où  $d'$  est le nombre de molécules par unité de volume. Pour augmenter la précision, les mesures sont effectuées en général par rapport à l'intensité dépolarisée ( $i_0$ ) diffusée par un liquide de référence [24]:

$$\lambda_{ap}^2 = \frac{135 \lambda^4}{16 \pi^4} \cdot \frac{M}{Nd} \cdot \frac{1}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{i}{i_0} \cdot \left(\frac{n}{n_0}\right)^2 i_0 \quad (VII) \quad (1)$$

(l'indice  $o$  se rapportant à la substance étalon).

Les paramètres  $\gamma^2$  et  $\Delta^2$  (ou  $\delta^2$ ) sont liés de façon simple par l'intermédiaire de la réfraction moléculaire:

$$\Delta^2 R_M^2 = (16/81) \pi^2 N^2 \gamma^2$$

D'autre part:

$$R_{an} = (13/10) (2\pi/\lambda)^4 [(n^2 + 2)/3]^2 d' \bar{\alpha}^2 \Delta^2 \quad (VIII)$$

pour une observation à  $90^\circ$  et  $F_{an} = d' \bar{\alpha}^2 \Delta^2$  [5];  
enfin Farinato et al. [1] montrent que pour de petites particules anisotropes, on a:

$$\rho_n(\theta) = [6 \Delta^2 + (5 + \Delta^2) \cos \theta] / (5 + 7 \Delta^2) \quad (IX)$$

où  $\theta$  est l'angle entre faisceau incident et axe d'observation,  $\Delta$  et  $\delta$  étant désignés par respectivement anisotropie relative et anisotropie proprement dite, ces deux paramètres étant liés par [1]

$$\Delta^2 = \delta^2 / (9 \bar{\alpha}^2) \quad (X)$$

(1) Notons que:

$$i / i_0 \approx (\rho_n / \rho_{n_0}) (2 - \rho_{n_0}) / (2 - \rho_n) \approx \rho_v / \rho_{v_0}.$$

Divers paramètres d'anisotropie optique peuvent aussi être définis [1] à partir du coefficient de compressibilité isotherme  $K_T$

$$\Delta_1^2 = 5 d' kT K_T \rho_n / (6 - 7 \rho_n) ; \quad (\text{XI})$$

Farinato et ses collaborateurs [1] posent également:

$$\Delta_2^2 = F_{an} / (d' \bar{\alpha}^2) ; \quad (\text{XII})^{(1)}$$

on peut aussi définir

$$\Delta_3^2 = \left[ \frac{5 K_T kT \rho_n}{(6 - 7 \rho_n) \bar{\alpha}^2} \cdot F^{an} \right]^{1/2} \quad (\text{XIII})$$

### 3 — MÉTHODE

On mesure tout d'abord la constante absolue de Lord Rayleigh (R) de chaque échantillon, puis les facteurs de dépolarisation  $\rho_n$ ,  $\rho_v$  et  $\rho_h$ . On calcule alors les constantes de Lord Rayleigh 'isotrope' et 'anisotrope' à l'aide des relations (II) et (III) puis les facteurs de diffusion moléculaire 'anisotrope' à partir de  $R_{an}$  à l'aide de la relation (V). Enfin on calcule les divers paramètres d'anisotropie optique moléculaire à l'aide des relations (VII) et (XI) à (XIII).

#### *Conditions expérimentales et résultats.*

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante et avec la raie 632,8 nm de lasers He / Ne.

Le diffusiomètre utilisé a été décrit précédemment [26].

Pour les composés diffusant peu, on a employé un laser O.I.P. modèle 181B<sup>(2)</sup> pouvant délivrer une puissance maximale

(<sup>1</sup>) Pour une observation à 90°, Kielich [5] établit la relation suivante:  
 $\rho_n = 6 \Delta^2 / (5 d' kT K_T + 7 \Delta^2)$  :

(<sup>2</sup>) Aimablement prêté par le département de Biologie du C. E. N. Saclay, que nous remercions très sincèrement.

de 150 mw à 632,8 nm (au cours des mesures sa puissance était comprise entre 75 et 100 mw).

Le phytol (phytol pour biochimie) provenait de l'entreprise Merck et a été utilisé sans purification complémentaire.

L'acétate de phytyle a été préparé de la façon suivante: dans un premier temps on prépare le phytolate de potassium par réaction du phytol en solution dans de l'hexane normal sur du potassium métallique en quantité stoechiométrique; lorsque la réaction est complètement terminée, on ajoute par petite portion une solution de chlorure d'acétyle dans de l'éther de pétrole, le ballon où s'effectue la réaction étant maintenu vers 0°C, en le plongeant dans un récipient contenant de l'eau et des glaçons. La solution est ensuite filtrée, puis les solvants sont évaporés par distillation sous vide.

Nous avons tout d'abord mesuré sur notre appareil et à 632,8 nm la valeur absolue ( $i_0$ ) de l'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane, que nous avons choisi comme liquide de référence. Tous les liquides ont soigneusement été dépoussiérés comme au cours du travail précédent [26].

Le Tableau 1 rassemble les grandeurs moléculaires (masse moléculaire, densité, indice de réfraction et polarisabilité moyenne) utilisées au cours de ce travail.

Dans le Tableau 2 se trouvent les facteurs de dépolarisation de différents solvants organiques, du phytol et de l'acétate de phytyle.

Le Tableau 3 rassemble les rapports de Rayleigh, les constantes de Rayleigh 'isotropes' et 'anisotropes' ainsi que les facteurs de diffusion moléculaire 'anisotropes' mesurés et calculés au cours de ce travail; dans la dernière colonne, nous avons porté les valeurs de  $F_{an}$  selon la définition de Deželič [6], qui diffèrent de celles de Kielich [5] du facteur  $16 \pi^2 [(n^2 + 2)/3]^2$  [1].

Les différents paramètres d'anisotropie optique relative calculés suivant les relations (XI) à (XIII) ont été rassemblés dans le Tableau 4, sur lequel on a aussi porté les coefficients de compressibilité isotherme de la référence [4].

Enfin le Tableau 5 présente les paramètres d'anisotropie optique moléculaire apparents obtenus en utilisant la relation (VII). La précision expérimentale sur l'anisotropie optique est d'environ 6 à 7 %.

TABLEAU 1 — Grands molécules utilisées

| Composés   | Massa moléculaire<br>M | Densité<br>d (gcm <sup>-3</sup> ) | 'Densité'<br>d' (10 <sup>21</sup> cm <sup>-3</sup> ) | Polarisabilité<br>moyenne<br>$\bar{\alpha}$ (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ) | Indice de<br>refraction, n |
|--|------------------------|-----------------------------------|--|--|----------------------------|
| cyclohexane  | 84,162                 | 0,77389                           | 5,5378   | 10,95  | 1,42194                    |
| dodécane   | 170,33                 | 0,75112                           | 2,6347   | 22,843   | 1,41836                    |
| benzène  | 78,11                  | 0,87901                           | 6,7774   | 10,329   | 1,49493                    |
| toluène  | 92,142                 | 0,86696                           | 5,6665   | 12,271   | 1,49141                    |
| tétra-chlorure<br>de carbone   | 153,823                | 1,58439                           | 6,3032   | 10,455   | 1,4559                     |
| quinoléine   | 129,22                 | 1,09                              | 5,081  | 16,474   | 1,61875                    |
| phytol   | 296,54                 | 0,8497                            | 1,7256   | 38,530   | 1,46928                    |
| acetate de phytyle<br>C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 338,54                 | 0,8577                            | 1,5283   | —  | 1,4347                     |

TABLEAU 2 — Facteurs de dépolarisation

| Composés                    | $\rho_v$ | $\rho_h$ | $\rho_n^*$ | $\rho_{nK}^{**}$ | Écart en % <sup>***</sup> |
|-----------------------------|----------|----------|------------|------------------|---------------------------|
| cyclohexane                 | 0,0476   | 1        | 0,080      | 0,0909           | + 12                      |
| dodécane                    | 0,0947   | 1,0076   | 0,172      | 0,173            | + 0,37                    |
| benzène                     | 0,2774   | 1,0395   | 0,426      | 0,4433           | + 4,1                     |
| toluène                     | 0,3897   | 1,0694   | 0,543      | 0,561            | + 3,35                    |
| tétrachlorure<br>de carbone | 0,0135   | 0,9055   | 0,028      | 0,0266           | - 5,3                     |
| quinoléine                  | 0,3398   | 0,983    | 0,500      | 0,507            | + 1,38                    |
| phytol                      | 0,2987   | 1,028    | 0,454      | 0,46             | + 1,38                    |
| acétate de phytyle          | 0,149    | 1,011    | 0,249      | 0,257            | + 4,8                     |

\*  $\rho_n$ , facteurs de dépolarisation obtenus par mesure directe à 632,8 nm.\*\*  $\rho_{nK}$ , facteurs de dépolarisation calculés par la relation de Krishnan [17]:  $\rho_{nK} = (1 + \rho_n^{-1}) / (1 + \rho_v^{-1})$ \*\*\* Écart en %:  $100 \cdot (\rho_{nK} - \rho_n) / \rho_{nK}$

TABLEAU 3 — Rapports de Rayleigh, constantes de Rayleigh isotropes et anisotropes et facteurs de diffusion moléculaire anisotropes

| Composés                     | $R$ ( $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) | $R_{\text{an}}$ $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ | $R_{\text{is}}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) | $C$ ( $10^{19} \text{ cm}^{-4}$ ) | $F_{\text{an}}$ ( $10^{-25} \text{ cm}^3$ ) | $F'_{\text{an}}$ ( $10^{-25} \text{ cm}^3$ ) |
|------------------------------|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|---|--|
| cyclohexane                  | 2,69                              | 0,48                                      | 2,21  | 8,830 <sub>1</sub>                | 0,020 <sub>8</sub>                          | 5,895  |
| dodécane                     | 1,65                              | 0,240 <sub>4</sub>                        | 1,409 <sub>6</sub>                            | 8,690 <sub>6</sub>                | 0,010 <sub>4</sub>                          | 3,117  |
| benzène                      | 9,04                              | 6,017                                     | 3,02 <sub>3</sub>                             | 9,683 <sub>9</sub>                | 0,238 <sub>5</sub>                          | 75,04  |
| toluène                      | 11,02                             | 6,03                                      | 4,99  | 9,63 <sub>6</sub>                 | 0,240 <sub>7</sub><br>à 0,342 <sub>4</sub>  | 75,35 <sub>9</sub><br>à 107,20 <sub>6</sub>  |
| tétra-chlorure<br>de carbone | 3,073                             | 0,810                                     | 2,263   | 9,164 <sub>3</sub>                | 0,034                                       | 1,013  |
| quinoléine                   | 45,54                             | 33,206 <sub>5</sub>                       | 12,33 <sub>3</sub>                            | 11,5275                           | 1,108                                       | 415,00 <sub>3</sub>                          |
| phytol                       | 8,35 <sub>1</sub>                 | 5,701                                     | 2,65  | 9,339 <sub>3</sub>                | 0,234 <sub>8</sub>                          | 71,25 <sub>4</sub>                           |
| acétate de phytyle           | 3,72                              | 1,555                                     | 2,16 <sub>5</sub>                             | 8,89 <sub>4</sub>                 | 0,067                                       | 19,42  |

(a)  $R_{\text{an}} = 13R_i / 6$  [16]. (b)  $R_{\text{is}} = R - R_{\text{an}}$  [1, 5]. (c)  $C = 1/2 (2\pi/\lambda)^4 [(n^2 + 2) / 3]^2$  [1]. (d)  $F_{\text{an}} = R_{\text{an}} / (2,6 C)$  d'après [1] et [5]. (e)  $F'_{\text{an}} = F_{\text{an}} \cdot 16 \pi^2 [(n^2 + 2) / 3]^2$  [1].

TABLEAU 4 — Paramètres d'anisotropie optique relative  $\Delta^2$ .

| Composés                     | $K_T (10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1})$ | $\Delta_3^2 \times 10^3$<br>(1) | $\Delta_3^2 \times 10^3$<br>(2) | $\Delta_2^2 \times 10^3$<br>(3) | $\Delta_1^2 \times 10^3$<br>(4) | $\Delta_1^2 \times 10^3$<br>(5) |
|------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| cyclohexane                  | 8,197   | 5,143                           | 5,93                            | 3,16                            | 1,591                           | 6,012                           |
| dodécane                     | 3,680   | 13,788<br>(7,134)               | —                               | 0,772                           | 0,720                           | —                               |
| benzène                      | 8,719   | 27,449                          | 20,977                          | 33,05                           | 19,597                          | 29,8                            |
| toluène                      | 5,834   | 30,284                          | 31,237<br>(36,7)                | 28,21<br>(40,13)                | 18,375                          | 32,365<br>(38)                  |
| tétra-chlorure<br>de carbone | 8,131   | 9,851                           | 10,456                          | 4,93                            | 2,491                           | 11,247                          |
| quimoléine                   | 16,480  | 58,713                          | —                               | 80,36                           | 35,552                          | —                               |
| phytol                       | 10,900  | 7,801                           | —                               | 9,16<br>(9,5)                   | 6,399                           | —                               |

(1)  $\Delta_3^2 = \left[ \frac{5K_T kT \rho_n}{(6.7\rho_n)^2 \bar{\alpha}^2} \cdot F_{an} \right]^{1/2}$  avec les valeurs de  $K_T$  de la première colonne de ce tableau, tirées de [4].

(2)  $\Delta_3^2$  calculées avec les valeurs de  $K_T$  de la référence [2].

(3)  $\Delta_2^2 = F_{an} / (d' \bar{\alpha}^2)$ .

(4)  $\Delta_1^2 = 5d' kT K_T \rho_n / (6.7\rho_n)$  avec les valeurs de  $K_T$  de la référence [4].

(5)  $\Delta_1^2$  avec les valeurs de  $K_T$  de la référence [22].

TABLEAU 5 — Paramètres d'anisotropie optique moléculaire apparents

| Composés                     | $i/i_0$<br>(*)    | $\tau_{ap}^2$ ( $\text{Å}^6$ ) |
|------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| cyclohexane                  | 1                 | 3,22                           |
| dodécane                     | 2,258             | 15,15                          |
| benzène                      | 6,49 <sub>6</sub> | 17,02                          |
| toluène                      | 8,94 <sub>4</sub> | 28,04                          |
| tétra-chlorure<br>de carbone | 0,34 <sub>1</sub> | 0,98                           |
| quinoléine                   | 8,0               | 27,55                          |
| phytol                       | 7,048             | 72,66                          |
| acétate de phytyle           | 3,382             | 39,48                          |

(\*) Avec  $(i_0)_{\text{cyclohexane}} = 20,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  à 632,8 nm.

Pour compléter cette étude, nous avons enregistré le spectre infrarouge du phytol entre faces de bromure de potassium. Comme prévu, on observe deux absorptions dues aux vibreurs OH à  $3340 \text{ cm}^{-1}$  et à  $3615 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est d'une intensité relative très faible, le rapport des intensités intégrées de ces bandes étant de 260.

#### 4 – DISCUSSION

Il n'existe que très peu de mesures de diffusion de la lumière à 632,8 nm. Néanmoins on peut faire les remarques suivantes:

— Nous avons obtenu  $R = 9,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  pour le rapport de Rayleigh du benzène alors qu'il est égal à  $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , lorsqu'on

le mesure à 546,1 nm [16]; le rapport de ces deux valeurs est pratiquement égal au rapport des longueurs d'onde servant à effectuer les mesures élevé à la puissance 4.

— Toujours avec le benzène, nous mesurons  $\rho_n = 0,426$ , en bon accord avec la mesure de Bothorel, Such et Clement [16],  $\rho_n = 0,42$  à 541,6 nm, et avec celle que l'on peut déduire du travail de Lalanne et Bothorel,  $\rho_n = 0,42$  à 632,8 nm [27], mesure également effectuée avec un laser He/Ne (<sup>1</sup>).

— En ce qui concerne les  $\gamma_{ap}^2$  : pour le dodécane, la valeur 15,15 Å<sup>6</sup>, obtenue au cours de ce travail, est très voisine de celle rapportée dans la référence [23] (15,29 Å<sup>6</sup>).

Avec le benzène  $\gamma_{ap}^2 = 17,02$  Å<sup>6</sup>, valeur qui est en accord raisonnable avec la valeur calculée (19,6 Å<sup>6</sup>) [24]; tandis que cette anisotropie optique est nettement plus élevée en solution: 36 Å<sup>6</sup> dans le tétrachlorure de carbone [23], alors qu'en extrapolant à dilution infinie elle serait égale à 38,7 Å<sup>6</sup> [24].

Cet accord avec les résultats antérieurs nous a incité à voir de quelle façon les résultats obtenus avec le phytol et l'acétate de phythyle s'insèrent dans la systématique développée à propos des hydrocarbures par les auteurs qui viennent d'être cités. D'autant plus que cette systématique permet effectivement d'avoir des renseignements sur la structure de ces corps à l'état liquide.

Auparavant rappelons qu'un liquide, loin d'être un état parfait, présente généralement un certain ordre à courte distance, qui se manifeste soit par le diatropisme (les molécules ont tendance à se placer perpendiculairement les unes aux autres), soit par le paratropisme (qui caractérise la tendance des molécules à se placer parallèlement les unes aux autres); dans le premier cas l'ordre obtenu a tendance à diminuer la valeur de l'anisotropie optique moléculaire; dans le second, qui se produit le plus souvent avec des molécules de forme allongée, l'anisotropie optique moléculaire a tendance à augmenter.

---

(<sup>1</sup>) De la valeur de  $\rho_v$  donnée par Farinato et Rowell [1], on déduit:  $\rho_n = 0,425$  à 546 nm par la relation de Krishnan [17].

On a d'ailleurs montré qu'il existe une relation quasi linéaire entre les  $\gamma^2$  des hydrocarbures linéaires purs et le nombre d'atomes de carbone de ces molécules [23]. Cette linéarité a été attribuée à des corrélations d'orientation moléculaire: les molécules d'alcane normaux tendent à se placer parallèlement les unes aux autres [16 et 24].

L'anisotropie optique moléculaire apparente  $\gamma_{ap}^2$  du phytol est, à notre connaissance, la valeur la plus élevée obtenue pour cette 'observable' avec les liquides organiques. Cependant la comparaison de cette valeur avec la série de valeurs obtenues par Clement et Bothorel [23] avec des alcanes normaux et ramifiés nous semble intéressante: le point représentatif du phytol se trouve sur la droite  $\gamma^2 = f(\text{nombre d'atomes de carbone})$  obtenue par ces auteurs, à condition de considérer que la chaîne étendue du phytol comprend 32 carbones au moins, au lieu des 16 prévus. Or la spectrométrie infrarouge montre qu'à l'état liquide le phytol est autoassocié et que dans cet état il n'existe pratiquement pas de molécules non liées par liaison hydrogène. A l'état liquide, le phytol existe donc probablement sous forme de dimères, ceux-ci étant sans doute liés par des forces de Van der Waals.

Cette interprétation est confirmée par le fait que l'anisotropie optique moléculaire apparente de l'acétate de phytyle (dont la chaîne étendue est plus longue que celle du phytol) n'est que de 39,48 Å<sup>6</sup> (donc 1,84 fois plus petite que celle du phytol); ce qui peut s'expliquer par le fait que l'acétate de phytyle peut interagir avec lui-même par des liaisons de Van der Waals, mais qu'il ne peut s'autoassocier par liaison hydrogène. En reportant la valeur de  $\gamma_{ap}^2$  obtenue avec cet ester sur la courbe de Clement et Bothorel, on constate d'ailleurs que la chaîne étirée de cette molécule serait équivalente à une chaîne d'alcane à 23 chaînons environ.

La comparaison des  $\gamma_{ap}^2$  du phytol et de l'acétate de phytyle avec les anisotropies moléculaires apparentes des alcanes non ramifiés n'est donnée qu'à titre indicatif. En effet sur le diagramme  $\gamma^2 = f(\text{nombre d'atomes de carbone})$  [23] le point représentatif d'un composé comme l'hexaméthyl-tétracosane n'est pas aligné avec ceux des alcanes normaux. Par contre, ceux des triméthylpentanes, du méthyl-2-butane et du méthyl-3-heptane le sont.

De toute façon, le  $\gamma_{ap}^2$  du phytol est presque le double de celui de l'acétate de phytyle.

Des autres grandeurs déterminées au cours de ce travail ne se dégage aucune conclusion nette permettant d'avoir une idée de la structure du phytol à l'état liquide:

— Le facteur de diffusion moléculaire anisotrope ( $F_{an}$ ) du phytol est plus élevé que ceux du dodécane, du tétrachlorure de carbone et du cyclohexane et est voisin de celui du benzène. Le manque de données dans la littérature ne permet pas de dépasser cette simple constatation.

De même aucune systématique ne se dégage de la comparaison des divers paramètres d'anisotropie optique ( $\delta^2$  ou  $\Delta^2$ ) relevés dans la littérature [5 à 7]. Mais ceci est peut-être en grande partie dû au fait que l'imprécision est très grande. Nous avons (par exemple) noté des écarts de 390 % entre les valeurs  $\delta^2$  du cyclohexane mesuré par [5] et [6], il est vrai que le cyclohexane est peu anisotrope et que les mesures sont donc peu précises. Mais dans le cas du benzène, l'écart entre les valeurs de ces auteurs atteint 382,5 %.

Dans ces conditions, il aurait été surprenant que nous puissions tirer des renseignements sur la conformation du phytol à partir des valeurs des paramètres  $\Delta_1^2$ ,  $\Delta_2^2$  et  $\Delta_3^2$  rassemblés sur le tableau 4.

Par contre, les constantes de Rayleigh 'isotropes' et 'anisotropes' mesurées par Kielich [5] et par Coumou et coll. [12] avec une série de solvants organiques sont suffisamment voisins pour nous avoir incité à calculer les rapports  $R_{an}/R_{is}$  à partir de leurs valeurs<sup>(1)</sup>. Ce rapport augmente bien suivant la séquence n-hexane, n-octane, n-décane, n-hexadécane et il est particulièrement faible dans le cas du cyclohexane.

Cependant, apparemment, il n'y a pas de relation simple entre ce rapport et la longueur ou la conformation de ces molécules hydrocarbonées.

Avec les valeurs portées sur le tableau 3 on trouve  $R_{an}/R_{is} = 2,15$  pour le phytol, 0,217 pour le cyclohexane, 0,17 pour le dodécane et 0,75 pour l'acétate de phytyle.

---

(1) Ces auteurs ont aussi mesuré  $R_{an}$  et  $R_{is}$  à l'état vapeur et donnent les rapports  $R_{an}(\text{liquide})/R_{an}(\text{vapeur})$  et  $R_{is}(\text{liquide})/R_{is}(\text{vapeur})$ . Mais la comparaison de grandeurs caractérisant l'anisotropie mesurées dans des états différents a été critiqué [23] et ne permet de toute façon pas d'en tirer les éléments d'une systématique des polarisabilités principales.

En accord avec les conclusions tirées des valeurs de  $\gamma_{ap}^2$ , ce rapport est donc spécialement élevé pour le phytol, la partie relative aux fluctuations d'orientation étant relativement importante dans le rapport de Rayleigh. Cependant il est surprenant que ce rapport soit plus élevé dans le cas du cyclohexane que dans le cas du dodécane.

## 5 — CONCLUSIONS

La détermination des anisotropies optiques moléculaires apparentes par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) d'un certain nombre de solvants organiques, du phytol et de l'acétate de phytyle à l'état liquide permet de confirmer que l'étude de l'intensité dépolarisée diffusée par ces liquides donne non seulement des renseignements sur l'anisotropie intrinsèque des molécules (due à leur conformation ou à leur structure électronique) mais aussi sur leurs corrélations de translation ou d'orientation, autrement dit sur les interactions dirigées entre molécules liquides (c'est à dire finalement sur tout ce qui modifie le 'champ interne' autour de la particule diffusante considérée).

L'étude par D.R.D. du phytol et de son ester acétique montre que ces molécules à l'état liquide tendent à se placer parallèlement les unes aux autres, comme les alcanes ayant une chaîne hydrocarbonée suffisamment longue.

Mais, alors que l'anisotropie optique moléculaire apparente de l'acétate de phytyle correspond à peu près à celle attendue pour un alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone, celle du phytol correspondrait à un alcane ayant environ deux fois plus d'atomes de carbone.

Ce résultat inattendu résulte sans doute du fait que toutes les molécules de phytol sont auto-associées par liaison hydrogène comme l'a montré le spectre infrarouge.

Les polymères du phytol (sans doute en majorité des dimères) sont évidemment des entités plus longues que les molécules monomères. Il peut donc en résulter une augmentation de la tendance au paratropisme, puisque celui-ci apparaît pour les hydrocarbures saturés non cycliques dès que la chaîne dépasse 7 à 8 atomes de carbone.

De toute façon, la comparaison des anisotropies optiques moléculaires apparentes du phytol et de l'acétate de phytyle