



HAL
open science

STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET PROPRIÉTÉS SMECTIQUES

J. Malthete, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard, Julien Jacques

► **To cite this version:**

J. Malthete, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard, Julien Jacques. STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET PROPRIÉTÉS SMECTIQUES. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C3), pp.C3-1-C3-11. 10.1051/jphyscol:1976301 . jpa-00216484

HAL Id: jpa-00216484

<https://hal.science/jpa-00216484>

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.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW SMECTIC PHASES

STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET PROPRIÉTÉS SMECTIQUES

J. MALTHETE, J. BILLARD (*), J. CANCEILL, J. GABARD et J. JACQUES

Laboratoires de Chimie Organique des Hormones et de Physique de la Matière Condensée
Collège de France, 11, place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

Résumé. — Après avoir discuté sommairement le rôle des moments dipolaires dans l'apparition des phases nématiques et smectiques, les auteurs examinent les variations des propriétés mésomorphes dans diverses séries *isométriques* (d'isomères de longueurs égales). L'influence de la place du *centre aromatique* et des dimensions relatives des chaînes qui lui sont liées, est analysée. Les auteurs suggèrent un modèle d'organisation dans les strates smectiques où les chaînes identiques se trouvent au même niveau. L'existence de smectiques A *fourchus* est considérée comme un argument en faveur d'une *fusion* des chaînes grasses dans les strates.

Abstract. — After briefly discussing the contribution of the dipole moments on the appearance of nematic and smectic phases, the authors are examining the variations of mesomorphic properties in varied *isometric* series (isomers of equal lengths). The influence of the place of the aromatic centre and the comparative dimensions of the chains bounded to them are analysed.

The authors are suggesting a model for the organization in the smectic strata where the identical chains are on the same level. The existence of *forked* smectics A is considered as an argument in favour of a *melting* of fatty chains in the strata.

1. Introduction. — Bien que les travaux sur la préparation de nouvelles séries de cristaux liquides se soient considérablement multipliés depuis les premières études de Vorländer et de son école, les relations qui peuvent exister entre structure moléculaire et propriétés mésomorphes continuent à être peu claires : on reste incapable de prévoir à coup sûr la nature des mésophases — nématique et smectique — des corps que les chimistes synthétisent.

C'est qu'en fait le problème de l'arrangement des molécules dans une phase ordonnée, déjà posé avant Pasteur, est toujours ouvert. Des chimistes de la préhistoire de l'atomisme, comme Laurent, Gaudin, Baudrimont — ou plus tard Barlow et Pope — s'y sont attaqués [1], sans parler de ceux qui n'en sont pas morts. Et, sauf erreur, pour les éléments eux-mêmes, la prévision du mode d'empilement des atomes dans un cristal est encore, aujourd'hui, impossible.

On pourrait cependant penser que le cas de l'arrangement des molécules dans les phases nématiques ou smectiques est peut-être simplifié par rapport à celui des structures cristallines, puisqu'il s'agit d'objets allongés dont on admet que les grands axes doivent rester parallèles, ce qui restreint notablement les possibilités de l'organisation répétitive.

Les recherches sur les relations entre structure chimique et propriétés mésomorphes sont presque essentiellement axées sur le rôle des dipôles permanents ou induits, alors que dans le domaine de la cristallographie

organique la plupart des travaux portant sur l'empilement compact dans les cristaux moléculaires sont centrés sur une discussion des caractères géométriques ou de symétrie. Ce passage de la Préface du livre classique de Kitaigorodsky [2], résume nettement la différence des points de vue : *which packing results in minimum free energy ? At first glance it seems that no general answer can be given, as it might be thought that the natures of the atoms, the dipole moments of the bonds, the polarizability, etc..., must materially affect the interactions and determine the molecular packing. But it is not so ; only the molecular shape (form of the electron distribution) affects the molecular interaction appreciably.*

Sans vouloir réduire l'importance et l'utilité des renseignements déjà acquis, cet exposé présente quelques résultats qui visent à réhabiliter la géométrie, dans la mesure où elle a été négligée aux dépens des forces attractives ou répulsives. Ceci dans la perspective des préoccupations de ce colloque, c'est-à-dire avec l'idée d'arriver à prévoir les composés présentant l'une ou l'autre des mésophases smectiques. Un certain parti-pris méthodologique, à savoir la prise en considération de séries de composés isomères (et plus précisément *isométriques*) devrait donner une unité à notre travail.

2. Moments dipolaires et mésomorphie. — Le rôle des moments permanents dans l'apparition des phases

mésomorphes a donné lieu à de nombreuses discussions depuis le premier modèle de phase nématique proposé par Max Born en 1916. Mais il est nécessaire de distinguer le cas des phases nématiques et celui des phases smectiques : il semble qu'on soit d'accord aujourd'hui pour admettre que les dipôles permanents ne jouent pas un rôle décisif dans l'apparition ou l'étendue du domaine *nématique* [3]. Ceci est particulièrement net dans les séries où des isomères présentent, dans certaines parties de leur molécule, plusieurs moments soit de même signe, soit de signe opposé, comme, par exemple, les p-cyano bases de Schiff isomères du Tableau I, où, d'une façon sans doute trop schématique, on n'a fait figurer que les composantes des moments dipolaires orientées dans le sens du grand axe des molécules.

Il en est de même pour les bases de Schiff substituées par un groupe p-nitro (Tableau II), bien que là, les phases nématiques soient généralement métastables. Il est clair que la différence des moments dipolaires entre isomères correspondants n'affecte pas nettement les propriétés mésomorphes.

Des observations semblables ont déjà été faites par Klingbiel *et coll.* [6] dans leur étude comparée du comportement diélectrique de diverses bases de Schiff et benzoates du même type.

On peut d'ailleurs incidemment remarquer que les moments perpendiculaires au grand axe des molécules, réputés favoriser l'apparition des phases smectiques, restent fort heureusement compatibles avec le caractère nématique. S'il n'en était pas ainsi, les recherches portant sur la préparation de matériaux nématiques à

TABLEAU I

	R	N	I		N	I
	CH ₃	115	125		106	121 (*)
	C ₂ H ₅	115	132		105,5	129
	C ₃ H ₇	75	<i>109</i>		<i>(103)</i>	<i>112</i>
	C ₄ H ₉	86	116 (*)		64	112 (*)
	C ₅ H ₁₁	76	<i>108</i>		63	96 (*)
	C ₆ H ₁₃	79	107 (*)		55	102 (*)
	C ₈ H ₁₇	83 (**)	108 (*)		79	97 (*)

(*) Décrits par Billard *et coll.* [4].

(**) S_A 73.

Dans ce Tableau ainsi que dans les suivants, nous avons, sauf indication spéciale, rassemblé les données empruntées aux Tables de Demus [5], auxquelles nous renvoyons pour les références correspondantes. Nous utilisons la symbolique suivante : dans les colonnes marquées S, N, I, figurent les températures (en °C) d'équilibre entre la phase indiquée et celle stable à plus basse température. Lorsqu'il s'agit d'une phase métastable la température de transition entre la phase indiquée et la phase stable à plus haute température figure entre parenthèses. Les substances préparées pour la première fois par notre groupe sont signalées par des caractères italiques. Les méthodes utilisées seront développées dans la Thèse de Doctorat (en préparation) de l'un des auteurs (J. M.).

TABLEAU II

	R	N	I		N	I
	CH ₃	—	135		<i>(82)</i>	<i>124</i>
	C ₂ H ₅	<i>(85)</i>	<i>123,5</i>		—	<i>121</i>
	C ₃ H ₇	—	<i>105</i>		<i>(62)</i>	<i>97</i>
	C ₄ H ₉	<i>67 (*)</i>	<i>79</i>		—	<i>80</i>
	C ₅ H ₁₁	—	<i>87,5</i>		<i>58</i>	<i>68</i>
	C ₆ H ₁₃	—	<i>91,5</i>		<i>(78)</i>	<i>82</i>

63,5.

forte anisotropie diélectrique négative auraient été sans succès et resteraient sans espoir.

Par contre, il est évident que les observations de Gray et de ses collaborateurs sur le rôle des moments permanents ou induits dans l'apparition des phases *smectiques* restent très valables, même si leur interprétation n'est pas toujours évidente.

Examinons d'abord brièvement le rôle, relativement plus compréhensible, des moments *perpendiculaires* aux grands axes moléculaires, c'est-à-dire parallèles aux strates. On rappellera que, d'après Gray [7] : *les forces latérales attractives disposées perpendiculairement au grand axe des molécules allongées favorisent les smectiques, ceci à condition évidemment que les forces parallèles au grand axe ne soient pas trop importantes.*

Ces conclusions ont été étayées par l'examen de corps possédant un moment dipolaire sur les chaînes latérales (phénylbenzoates, etc...) ou sur les noyaux eux-mêmes (cas des acides alcoxy-6 naphthoïques substitués en 5).

Le rôle des moments *parallèles* aux grands axes dans l'apparition du caractère smectique est au contraire beaucoup moins explicable. Si l'on peut concevoir qu'ils jouent un rôle dans les associations entre molécules dans le sens longitudinal, leur importance ne peut être évidemment comprise que dans la mesure où l'on possède une image claire des arrangements moléculaires dans les strates smectiques (ce qui n'est

pas encore le cas). A ce stade de la discussion, on peut seulement noter que les dipôles parallèles aux grands axes jouent, eux aussi, un rôle dans l'apparition des phases smectiques.

C'est ainsi que pour les benzoates p-chlorés isomères du Tableau III, le caractère smectique est favorablement influencé par la présence d'un moment globalement plus important constitué par la somme de deux dipôles de même sens. Cette impression n'est toutefois pas très nettement confirmée par l'examen des bases de Schiff correspondantes, où le caractère smectique apparaît cependant pour des molécules plus courtes lorsque les dipôles sont de même sens (Tableau IV).

Quoi qu'il en soit ce rôle *associant* des groupements fortement polaires directement rattachés à des noyaux aromatiques mériterait d'être précisé car, sur ce point, on reste dans le vague des hypothèses et des généralisations, malgré l'existence de quelques données acquises dans d'autres domaines et qui rendent cette *dimérisation* plausible.

C'est ainsi qu'il a été montré que dans le cristal du chlorobenzène stable sous pression, les chlores sont disposés sur des lignes parallèles et peuvent être très rapprochés [8]. Dans la forme monoclinique du pentaméthyl-chloro-benzène pour lequel les rayons X mettent en évidence un désordre orientationnel, les atomes de chlore et les méthyles peuvent être distribués suivant six positions. Or l'arrangement réel n'est pas

TABLEAU III

R	I
C ₄ H ₉	95
C ₅ H ₁₁	85,5
C ₆ H ₁₃	82
C ₇ H ₁₅	91,5
C ₈ H ₁₇	87,5
C ₁₀ H ₂₁	91,5

S _A	I
—	105
—	94,5
(70)	86
(72)	79,5
76	77
73	80,5

TABLEAU IV

R	S _B	S _A	I
CH ₃	—	—	124
C ₂ H ₅	—	—	123
C ₃ H ₇	—	—	119
C ₄ H ₉	(100)	(102)	107
C ₅ H ₁₁	92,5	101	104
C ₆ H ₁₃	91	98	106

S _B	S _A	N	I
—	—	—	93
—	—	(86,5)	98,5
79	—	—	83
84,5	90	—	90,5 (*)
59	80	—	93,5 (*)
59	89	—	97 (*)

(*) Décrits par Billard *et coll.* [4].

complètement aléatoire : dans les trois positions préférées on assiste à un regroupement des atomes de chlore [9]. Tout se passe comme si, plus que la disposition antiparallèle qu'on attend pour des dipôles-jouait l'attraction entre halogènes, *attraction* faisant penser à celle qui paraît stabiliser certains dihalogéno, éthylènes *cis* par rapport à leurs isomères *trans* [10].

L'examen des séries dans lesquelles un dipôle orienté selon le grand axe moléculaire favorise le caractère smectique tout en n'étant pas incompatible (pour des raisons d'ailleurs peu évidentes) avec le caractère nématique suggère l'éventualité d'une organisation bimoléculaire, telle que celle qui figure dans le schéma 1 de la figure 1.

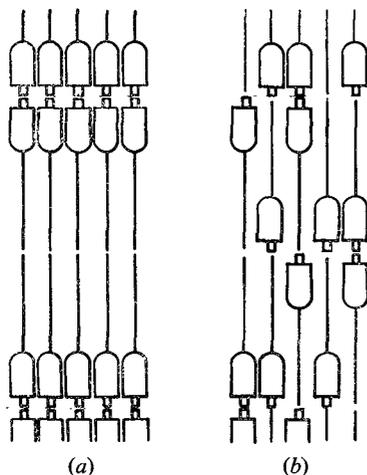


FIG. 1. — Dans cette figure comme dans les suivantes, une molécule se compose schématiquement de trois parties : un centre aromatique qui peut être dissymétrique, d'où partent deux chaînes, l'une épaisse, l'autre filiforme pour symboliser leurs natures différentes (par leurs fonctions chimiques, leur polarité, polarisabilité, etc...). Dans la figure 1 les chaînes courtes et polaires sont supposées s'attirer. La figure 1b représente une organisation déjà envisagée par Gray [11].

On peut toutefois imaginer, puisque le caractère smectique A apparaît également dans des corps moins dissymétriques et moins polaires, que ce type d'arrangement n'est pas le seul possible.

C'est ainsi, par exemple, qu'on a indiqué sur la même figure 1 une autre possibilité (1b) déjà envisagée par Gray [11]. Elle est constituée de strates au sein desquelles les molécules, contrairement au cas de figure précédente, sont disposées sans orientation particulière. Il n'est d'ailleurs pas exclu que ces deux types d'arrangement puissent coexister dans des rapports variables.

Mais il est clair que dans ce type d'organisation (Fig. 1b) où les molécules se disposent bout à bout sans préférence électives les chaînes se comportent comme si elles étaient *interchangeables*. Si l'on oublie l'existence des strates, on se trouve dans une situation très voisine de celle qu'on observe dans le cas des nématiques (Fig. 2) et dans laquelle de 2a à 2b les chaînes

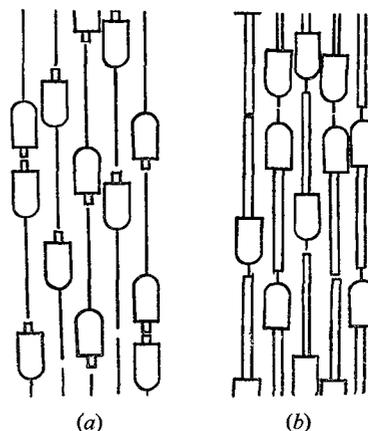


FIG. 2. — Schémas classiques d'organisation de nématique. Dans les deux cas (2a et 2b) les chaînes latérales différentes ont été interverties.

ont été interverties, tout en conservant à la molécule une même longueur et les mêmes caractéristiques fonctionnelles. C'est cette idée de l'interchangeabilité des chaînes qui nous conduit à étudier le comportement mésomorphe à l'intérieur de *séries isométriques* dont nous allons parler maintenant.

3. Séries isométriques. — La plupart des travaux portant sur les relations entre structure et propriétés mésomorphes reposent sur l'examen des séries de composés homologues, c'est-à-dire différant entre eux par l'addition d'un groupe CH_2 . Cette méthode apporte évidemment d'intéressants résultats concernant l'influence de la longueur moléculaire, l'effet de l'alternance « pair-impair » du nombre de carbones des chaînes aliphatiques, etc... Mais elle a l'inconvénient de ne pas laisser constantes les possibilités conformationnelles, et interdit les comparaisons concernant par exemple les effets de déplacement du centre de gravité des molécules et de la symétrisation. Ces considérations nous ont conduits à centrer notre attention sur les variations des propriétés mésomorphiques dans des séries *isométriques* (c'est-à-dire dont les dimensions sont égales) et où, en particulier, la valeur des moments dipolaires ne varie pas sensiblement d'un isomère à l'autre.

A notre connaissance, ce type de méthodologie a déjà été utilisé par Breusch [12] qui a étudié les modifications de point de fusion de cétones ou d'alcools lorsqu'on déplace sur une chaîne hydrocarbonée linéaire la position de la fonction oxygénée.

Comme on peut le voir dans la figure 3, l'allure de ces variations, par exemple dans le cas des cétones, est caractéristique : les points de fusion sont plus élevés pour les molécules les plus symétriques et les plus dissymétriques.

Dans le cas des alcools, lorsque le nombre des carbones est pair, c'est-à-dire lorsque tous les isomères sauf l'alcool primaire sont dédoublables, les variations des points de fusion sont surtout nettes

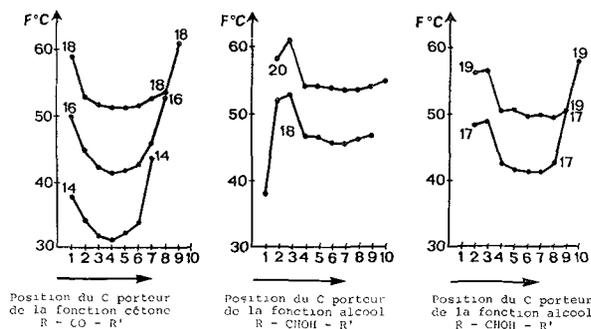


FIG. 3. — Températures de fusion dans des séries isométriques selon Breusch [12]. A gauche séries de dialkyl-cétones en C₁₄, C₁₆ et C₁₈. Les diagrammes centraux concernant des alcools à nombre de carbones pair (C₁₈ et C₂₀), ceux de droite des alcools à nombre de carbones impair (C₁₇ et C₁₉).

quand la dissymétrie est maximale. Dans le cas des alcools à nombre de carbones impairs on retrouve l'influence favorable de la symétrie sur l'élévation du point de fusion (avec un maximum pour les corps non dédoublables).

Nos premières observations dans les séries isométriques mésomorphes datent de notre intérêt pour les tolannes [13]. Nos résultats, rassemblés dans les Tableaux V et VI, paraissent indiquer clairement que

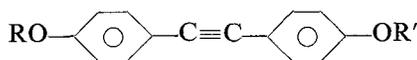
TABLEAU V



R + R' = 10 carbones

R	R'	N	I
CH ₃	C ₉ H ₁₉	(61)	72,5
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	(65)	76
C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₅	48	70,5
C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	44	67
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	48,5	68,5
C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	46,5	69,5
C ₇ H ₁₅	C ₃ H ₇	41	63
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	47,5	73,5
C ₉ H ₁₉	CH ₃	41	53,5

TABLEAU VI

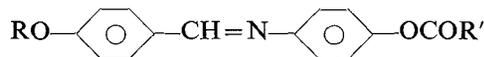


R + R' = 12 carbones

R	R'	N	I
CH ₃	C ₁₁ H ₂₃	(85)	91
C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	85,5	108,5
C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₉	80	96
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	89	106,5
C ₅ H ₁₁	C ₇ H ₁₅	94	99
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	96,5	105

dans les séries des composés nématiques, la symétrisation progressive ou, lorsque celle-ci n'est pas réalisable, le déplacement continu du centre de gravité de la molécule n'ont d'influence ni sur la nature de la phase, ni sur la température de son apparition. On peut faire les mêmes remarques, pour certaines séries de bases de Schiff (Tableau VII).

TABLEAU VII

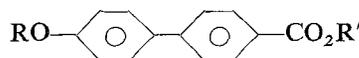


R + R' = 9 carbones

R	R'	N	I
CH ₃	C ₈ H ₁₇	72	97
C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅	67,5	117
C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	71	100
C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	80	114
C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	82	110,5
C ₈ H ₁₇	CH ₃	80	100

La situation est très différente dans les séries isométriques où apparaissent des caractères smectiques, par exemple dans les séries de p. alcoxy phényl benzoates rassemblés dans le tableau VIII. Il est clair que les deux chaînes R et R' ne jouent pas un rôle équivalent par l'influence qu'elles ont sur l'apparition et l'étendue de la phase smectique A : le caractère smectique n'apparaît que lorsque le centre aromatique de la molécule est nettement déplacé du côté de la fonction ester.

TABLEAU VIII



R + R' = 7 carbones

R	R'	S _A	I
CH ₃	C ₆ H ₁₃	—	61
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	—	84
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	—	97
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	97	113,5
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	114,5	123,5
C ₆ H ₁₃	CH ₃	134,5	139

R + R' = 8 carbones

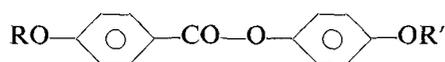
R	R'	S _A	I
CH ₃	C ₇ H ₁₅	—	64
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	—	80
C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	—	90
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	93 (*)	102
C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	80	106,5
C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	100,5	119,5
C ₇ H ₁₅	CH ₃	130,5	135,5

(*) S_E 92.

Dans les trois séries d' alcoxy-benzoates de p. alcoxy-phényle du Tableau IX, quelles que soient les longueurs relatives des deux chaînes, l'existence d'une phase nématique est la règle. Mais, là encore, en ce qui concerne l'apparition des mésophases smectiques, la

position du centre de gravité de la molécule semble déterminante : l'apparition du caractère smectique se situe toujours vers la partie inférieure des tableaux, c'est-à-dire là où les éthers benzoïques sont lourds et les éthers de phényle légers.

TABLEAU IX



R + R' = 12 carbones

R	R'	S _A	N	I
CH ₃	C ₁₁ H ₂₃	—	(75)	79
C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	—	89	90
C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₉	—	73	77
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	—	65	89
C ₅ H ₁₁	C ₇ H ₁₅	—	57	82,5
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	—	64,5	90
C ₇ H ₁₅	C ₅ H ₁₁	(50)	58	81,5
C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	58,5 (*)	60	89
C ₉ H ₁₉	C ₃ H ₇	67,5	68	81
C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	(68)	82	92
C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	—	(78)	87

(*) Sc 57,5.

R + R' = 13 carbones

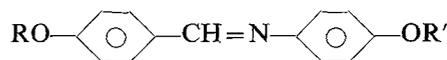
R	R'	S _A	N	I
CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	—	(78)	78,5
C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₃	—	(88)	89
C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁	—	71,5	78
C ₄ H ₉	C ₉ H ₁₉	—	67	86
C ₅ H ₁₁	C ₈ H ₁₇	—	52	85
C ₆ H ₁₃	C ₇ H ₁₅	—	55	87
C ₇ H ₁₅	C ₆ H ₁₃	(51)	67	87
C ₈ H ₁₇	C ₅ H ₁₁	64 (*)	66	85
C ₉ H ₁₉	C ₄ H ₉	62	73	88
C ₁₀ H ₂₁	C ₃ H ₇	60,5	73	82
C ₁₁ H ₂₃	C ₂ H ₅	73,5	74,5	90
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	—	(75)	91

(*) Sc 58.

R + R' = 14 carbones

R	R'	S _C	S _A	N	I
C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	—	—	(87)	93
C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₃	—	—	74,5	75
C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₁	—	—	78	87
C ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₉	—	—	58	88
C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	—	—	51	89
C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	(56)	—	70	86
C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	55	66	—	89,5
C ₉ H ₁₉	C ₅ H ₁₁	—	68,5	73,5	84
C ₁₀ H ₂₁	C ₄ H ₉	(60)	64,5	81	89
C ₁₁ H ₂₃	C ₃ H ₇	—	65	78	81
C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	—	(76)	76,5	91

TABLEAU X

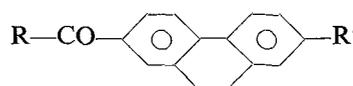


R + R' = 12 carbones

R	R'	S _A	N	I
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	—	101	116,5
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	—	106	115
C ₇ H ₁₅	C ₅ H ₁₁	94	98,5	110
C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	(98,5)	105	115
C ₉ H ₁₉	C ₃ H ₇	(96,5)	105	107
C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	(94)	103	117

Des observations du même type peuvent être étendues à des séries isométriques très diverses, bases de Schiff (Tableau X) ou monocétones dérivant du dihydro-9,10-phénanthrène pour lesquelles R + R' = 10 ou 11 carbones (Tableau XI).

TABLEAU XI



R + R' = 10 carbones

R	R'	S _A	N	I
CH ₃	C ₉ H ₁₉	—	(13)	31
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	—	31	39
C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₅	—	(19)	47
C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	(30)	(32)	40
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	29	—	39
C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	40	—	45
C ₇ H ₁₅	C ₃ H ₇	37	—	43,5
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	—	—	77

R + R' = 11 carbones

R	R'	S _A	N	I
C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₉	—	43	47
C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	—	19	36
C ₄ H ₉	C ₇ H ₁₅	30	36	39
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	36	—	40
C ₆ H ₁₃	C ₅ H ₁₁	30	—	49
C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	49	—	65
C ₈ H ₁₇	C ₃ H ₇	—	—	39,5
C ₉ H ₁₉	C ₂ H ₅	—	—	75

D'après ces résultats, de façon parfois irrégulière sans doute, mais répétée, on voit que l'apparition des smectiques C est fréquente dans les composés isomé-

triques éloignés des structures les plus dissymétriques, ceux où le noyau aromatique occupe une position relativement centrale. Cette observation méritait d'être étendue à d'autres molécules où une centro-symétrie rigoureuse est réalisable (contrairement aux exemples précédents où les chaînes liées au noyau aromatique ne sont pas de la même nature).

Dans le Tableau XII, nous avons confronté les dicétones symétriques dérivant du fluorène avec les

TABLEAU XII



R	R'	S _C	S _A	I
C ₄ H ₉ CO	C ₄ H ₉ CO	—	—	155
C ₄ H ₉ CO	C ₅ H ₁₁	—	—	123
C ₅ H ₁₁ CO	C ₅ H ₁₁ CO	141	149	152
C ₅ H ₁₁ CO	C ₆ H ₁₃	(*)	116	121
C ₆ H ₁₃ CO	C ₆ H ₁₃ CO	142	149	160
C ₆ H ₁₃ CO	C ₇ H ₁₅	—	114	121
C ₇ H ₁₅ CO	C ₇ H ₁₅ CO	137	150	157
C ₇ H ₁₅ CO	C ₈ H ₁₇	(**)	110	118
C ₈ H ₁₇ CO	C ₈ H ₁₇ CO	130	147	155
C ₈ H ₁₇ CO	C ₉ H ₁₉	—	109	116

(*) C₁ → C₂ 106.

(**) C₁ → C₂ 88.

composés ayant le même nombre de carbones mais où une des fonctions cétones a été réduite en carbure. Il est très évident que seules les dicétones symétriques présentent une mésophase S_C. Nous avons enfin préparé systématiquement des séries dont un des termes peut être rigoureusement symétrique. Tels sont les cas présentés dans les Tableaux XIII et XIV, où l'apparition du S_C semble nettement associée à la symétrisation. Dans la série des dicétones dérivées du terphényle on notera que seules les structures dissymétriques présentent des phases nématiques ou smectique A.

TABLEAU XIII



R + R' = 12 carbones

R	R'	S _C	S _A	I
CH ₃	C ₁₁ H ₂₃	—	—	125
C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	(*)	104	143
C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₉	—	118	141
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	—	101	154
C ₅ H ₁₁	C ₇ H ₁₅	117	129	143
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	142	150	160

(*) C₁ → C₂ 98.

TABLEAU XIV



R + R' = 8 carbones

R	R'	S _C	S _A	N	I
CH ₃	C ₇ H ₁₅	230	—	238,5	250,5
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	238,5	—	266	271
C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	221,5	244	—	261
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	257	—	—	271

Ces remarques empiriques vont dans le sens des idées théoriques de W. L. Mc Millan [14] pour qui les smectiques C doivent posséder un centre de symétrie et des dipôles antiparallèles, perpendiculaires aux grands axes des molécules. Bien qu'on connaisse d'assez nombreux cas de smectiques C qui ne correspondent pas exactement à ces exigences ⁽¹⁾, le Tableau XV qui rassemble un nombre important de smectiques C symétriques constitue un document à verser au débat.

Il apparaît donc, au terme de ce paragraphe que l'affirmation classique [15] selon laquelle le passage du caractère nématique au caractère smectique est lié à l'allongement moléculaire, ne représente qu'un aspect de la réalité, puisque des molécules isomères et isométriques peuvent, selon leur structure, être nématiques et/ou smectiques.

Mais revenons aux spéculations concernant les arrangements possibles des smectiques A dans les strates et voyons si, sur ce point, nos résultats apportent de nouveaux éléments de discussion.

Les schémas de la figure 4 rappellent les principales possibilités d'organisation en smectique A qui ont été envisagées pour des molécules très approximativement symétriques. On y retrouve les couches bimoléculaires déjà mentionnées (4a) ; les deux autres schémas (4b et 4c) ont été envisagés par Arora et ses collaborateurs

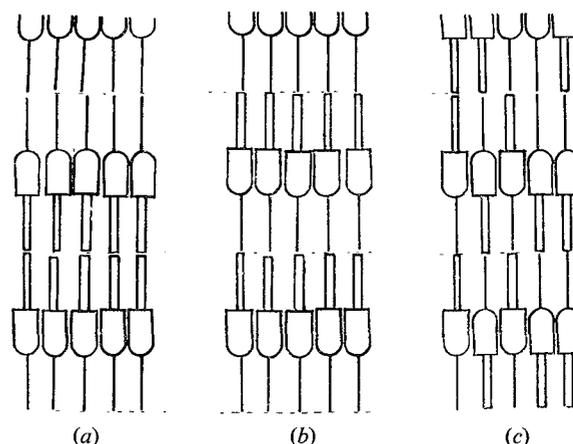


Fig. 4. — Différentes possibilités d'organisation moléculaire dans des strates de smectiques A.

⁽¹⁾ Au cours de ce colloque, De Jeu a discuté la théorie de McMillan en insistant sur ces exceptions.

TABLEAU XV

	Minimum de carbones pour R
	7
	6
	5?
	7
	6
	4
	4
	7
	9
	5
	9
	5
	4
	8
	4

[16]. Nous avons vu que la stabilité des phases smectiques A n'est pas indifférente à la position du centre de gravité et à l'échange des chaînes latérales sur les noyaux dissymétriques. Ces faits paraissent constituer un argument contre l'arrangement 4c où chaque strate est une combinaison des deux schémas précédents.

4. **Ramification des chaînes aliphatiques.** — Il est admis que la mésomorphie exige des molécules allongées et que si ces molécules sont trop ramifiées ou

insuffisamment rectilignes, les phases mésomorphes disparaissent.

On connaît cependant d'assez nombreux cas où, dans les chaînes latérales liées au noyau aromatique, on a remplacé un hydrogène par un méthyle. Gray et ses collaborateurs [17] ont montré sur quelques exemples de chaînes en général assez courtes (n'excédant pas quatre carbones) que la ramification a un effet plus grand sur la stabilité thermique des phases nématiques que sur celle des phases smectiques et que, d'autre part, la position d'une substitution trop

rapprochée du noyau aromatique déstabilise les phases mésomorphes.

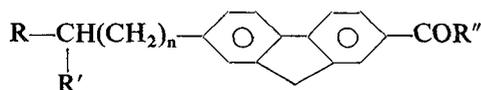
Nous avons pu faire des observations du même genre dans le cas d'alkyl-cétones dérivant du fluorène [18] ou du dihydro-9,10-phénanthrène [19]. Là encore on peut regrouper quelques-uns de nos résultats dans des séries isométriques où la somme des chaînes hydrocarbonées les plus longues reste constante (pour les trois premiers composés du Tableau XVI, seul un

substituant méthyle a été déplacé le long de la chaîne ne comportant pas de carbonyle). Cependant, les données exposées plus haut et qui, selon nous, rendent vraisemblable une structure des smectiques où les chaînes semblables se retrouvent voisines, nous ont suggéré la préparation de molécules possédant des chaînes très ramifiées. En effet dans notre hypothèse et si l'on en croit l'adage *similia similibus solvantur*, on peut imaginer qu'un mélange des chaînes hydrocarbonées au niveau des strates ne devrait pas être incompatible avec le caractère smectique.

De fait les mésomorphes *fourchus* dont on trouvera des exemples dans le Tableau XVI peuvent présenter des caractères smectiques A sur des domaines relativement étendus.

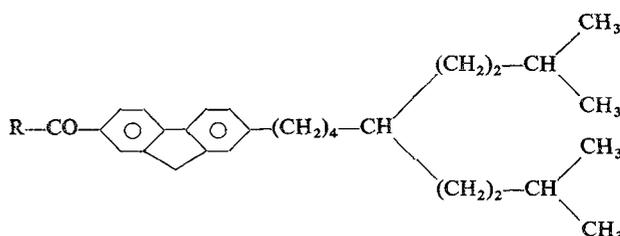
Il est également remarquable que des composés très ramifiés comme ceux ci-dessous puissent être encore smectiques A (métastables, il est vrai) :

TABLEAU XVI



R + n + R'' = 12 carbones					
R	R'	n	R''	S _A	I
C ₈ H ₁₇	CH ₃	0	C ₄ H ₉	—	42
C ₇ H ₁₅	CH ₃	1	C ₄ H ₉	(61)	71
C ₆ H ₁₃	CH ₃	2	C ₄ H ₉	50	84
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	2	C ₄ H ₉	(33)	45
CH ₃	CH ₃	3	C ₈ H ₁₇	80	101
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	3	C ₅ H ₁₁	—	78
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	4	C ₅ H ₁₁	80	81
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	4	C ₄ H ₉	64	78

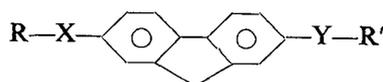
R + n + R'' = 14 carbones					
R	R'	n	R''	S _A	I
C ₉ H ₁₉	CH ₃	1	C ₄ H ₉	(57)	61
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	2	C ₈ H ₁₇	—	73
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	3	C ₇ H ₁₅	—	84
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	4	C ₆ H ₁₃	59	69
C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	4	C ₄ H ₉	31	62
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	4	C ₄ H ₉	32	53



R = C₄H₉, S_A (67); I 70
R = C₅H₁₁, S_A (62); I 70 .

Nous avons même noté quand on peut comparer deux corps isométriques, l'un fourchu, l'autre linéaire, que la ramification, si elle abaisse le point de clarification, a un effet encore plus important sur la stabilité cristalline, ce qui a pour résultat global d'étendre le domaine

TABLEAU XVII



R	R'	X=CH ₂ ; Y=CO		X=CO; Y=CH ₂	
		S _A	I	S _A	I
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇ —CH—CH ₂ CH ₃	(59)	69	51	97
C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃ —CH—CH ₂ CH ₃	—	61	50	84
C ₄ H ₉	(C ₄ H ₉) ₂ —CH(CH ₂) ₃	(53)	63	64	78
C ₈ H ₁₇	(CH ₃) ₂ CH—(CH ₂) ₂	(84)	95	80	101
C ₈ H ₁₇	C ₃ H ₇ —CH—CH ₂ CH ₃	(46)	50	64	89
C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃ —CH—CH ₂ CH ₃	—	63	62	78

de mésomorphie. Il faut enfin signaler que la ramification ne joue pas un rôle identique lorsqu'elle affecte la chaîne purement aliphatique ou la chaîne porteuse du groupe carbonyle polaire. Dans ce dernier cas les phases smectiques A sont nettement déstabilisées (Tableau XVII).

Quoi qu'il en soit, là encore, nos résultats nous paraissent rendre très plausible l'existence des couches bimoléculaires dont nous avons parlé précédemment.

Il resterait à vérifier, ce qui est dans nos projets que les ramifications sur les chaînes aliphatique devraient, dans le cadre de nos hypothèses, défavoriser le caractère nématique.

5. Conclusions. — Les résultats que nous avons rassemblés dans cet exposé ont été choisis dans un esprit de schématisation et de parti-pris qu'on pourra critiquer. Les schémas d'organisation retenus reposent sur des simplifications certainement abusives. Nous avons pris en considération exclusivement les structures smectiques A et accessoirement C, en négligeant les autres mésophases. Si dans une première partie nous avons sommairement discuté le rôle éventuel des moments dipolaires orientés suivant le grand axe des molécules, nous avons négligé celui des moments perpendiculaires qui jouent certainement, eux aussi, un rôle essentiel. Nous pensons cependant que l'examen de séries isométriques apporte des informations intéressantes puisqu'il suggère que, dans la plupart des cas, les molécules smectiques A sont associées deux par deux et tête à tête. Or il est surprenant que la confrontation de ces hypothèses de chimistes avec les données obtenues grâce aux rayons X — entre autres — reste encore très difficile.

Pour la plupart des smectiques A qui ont été examinés, l'épaisseur des couches correspond à la longueur de la molécule en extension, le plus souvent à moins de 5 % près [20]. Mais on ne sait pas choisir, pour les molécules dissymétriques, entre les différentes positions évoquées précédemment.

Lydon et Coakley [21] ont montré par ailleurs que dans le cas des octyl-cyanobiphényles et octyloxy-cyanobiphényles, tous deux S_A , l'épaisseur des strates apparaît comme intermédiaire entre une et deux longueurs moléculaires. On peut transposer, dans la schématisation que nous avons adoptée dans cet exposé, certains des modèles explicatifs proposés par ces auteurs et en ajoutant quelques-unes des variantes possibles (Fig. 5).

Si nos spéculations concernant les smectiques fourchus sont exactes et si les schémas de la figure 6 reflètent une certaine réalité on devrait observer, comme dans les exemples de Lydon et Coakley, une différence entre l'épaisseur des couches (ou des bicouches) et les longueurs moléculaires. Il semble aussi qu'en ce qui concerne l'interpénétration des chaînes que postulent quelques-uns des modèles envisagés, les

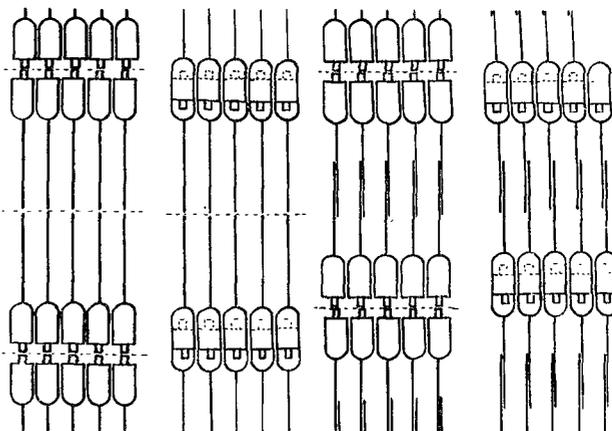


FIG. 5. — Possibilités d'organisation moléculaire dans des smectiques A. De gauche à droite l'épaisseur des couches correspondant à la longueur de deux molécules en extension diminue par recouvrement soit des noyaux aromatiques, soit des chaînes grasses, soit des deux.

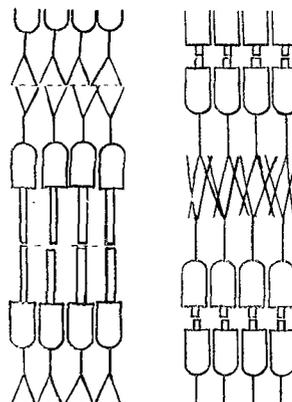


FIG. 6. — Possibilités schématiques d'organisation de smectiques fourchus. Dans le schéma 6b les chaînes ramifiées sont *fondues*.

méthodes physiques qui sont au programme de ce séminaire devraient permettre certains choix. Cet espoir servira de conclusion. Dans ce difficile problème de la détermination des structures des mésomorphes, où, malgré d'importants progrès récents, subsistent beaucoup d'inconnues, les solutions viendront certainement d'une étroite collaboration entre les physiciens et les chimistes : ceux-ci, pour leur part, sont prêts à essayer (dans les limites de leur savoir-faire) de fabriquer les objets moléculaires appropriés à la vérification de telle ou telle théorie. Des réunions comme celles-ci devraient à cet égard, être l'occasion d'un fructueux marchandage d'idées et de projets.

Remerciements. — Nous remercions M^{me} M. Lelercq et M. J. P. Berthault de leur participation à la préparation d'un certain nombre de composés décrits dans cette étude.

Bibliographie

- [1] Voir par ex. BARLOW, W. et POPE, W. J., *Rapport du Conseil de Physique Solvay* (Gauthier-Villars éd., Paris) 1921, p. 141.
- [2] KITAIGORODSKY, A. I., *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, 1961.
- [3] Voir MADHUSERDANA, N.V. et CHANDIASEKHAR, S., *Pramana*, suppl. n° 1, 1975, p. 57, 68.
- [4] BILLARD, J., DUBOIS, J. C. et ZANN, A., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) 355-63.
- [5] DEMUS, D., DEMUS, H. et ZASCHKE, H., *Flüssige Kristalle in Tabellen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig, 1974.
- [6] KLINGBIEL, R. T., GENOVA, D. J., CRISWALL, T. R. et VAN METER, I. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 7651.
- [7] GRAY, G. W., *Molecular Structure and the properties of liquid crystals* (Academic Press) 1962, p. 165 et suiv.
- [8] ANDRE, D., FOURME, E., RENAUD, M., *Acta Cryst.* **B 27** (1971) 2371.
- [9] CHARBONNEAU, G. P. et TROTTER, J., *J. Chem. Soc. (A)* 1968, p. 1267.
- [10] VIEHE, H. G., *Chem. Ber.* **93** (1960) 1697.
- [11] GRAY, G. W. et WINSOR, P. A., *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (Ellis Horwood Pub.) 1974, vol. 1, p. 6.
- [12] BREUSCH, F. L., *Ber.* **86** (1953) 669.
- [13] MALTHETE, J., LECLERCQ, M., DVOLAITZKY, M., GABARD, J., BILLARD, J., PONTIKIS, V. et JACQUES, J., *Mol. Cryst.* **23** (1973) 233.
- [14] McMILLAN, W. L., *Phys. Rev. A* **8** (1973) 1921.
- [15] Voir par exemple CASTELLANO, J. A., GOLDMACHER, J. E., BARTON, L. A. et KANE, J. S., *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2501.
- [16] ARORA, S. L., TAYLOR, T. R., FERGUSON, J. L., *Liquid Crystals and ordered fluids* (Plenum Press, N. Y.) 1970, p. 321.
- [17] COATES, D., GRAY, G. W. et HARRISON, K. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** (1973) 99.
- [18] CANCEILL, J., GABARD, J., JACQUES, J. et BILLARD, J., *Bull. Soc. Chim.* 1975, p. 2066.
- [19] CANCEILL, J., JACQUES, J. et BILLARD, J., *Chem. Ind.* 1974, p. 615.
- [20] Cf. le rapport de M^{me} LEVELUT, A. M., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C 3.
- [21] LYDON, J. E. et COAKLEY C. J., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C 1-45.