

Primal

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle

par

Patrick KELLER

Sujet de la thèse : Synthèse et propriétés ferroélectriques de quelques composés
mésomorphes chiraux

Soutenue le 16. 2. 1977 devant la Commission d'examen.

MM. H. KAGAN Président
J. JACQUES
L. STRZELECKI } Examinateurs
E. GUYON

T H E S E
présentée
à l'Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay
pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle
par
Patrick KELLER

Sujet de la thèse : Synthèse et propriétés ferroélectriques de quelques composés
mésomorphes chiraux

ST4/3908.

Soutenue le 14 février 1977 devant la Commission d'examen.

MM. H. KAGAN Président
J. JACQUES
L. STRZELECKI } Examinateurs
E. GUYON

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail présenté ici et en particulier ceux sans qui ce travail n'aurait pu prendre forme: Mme LANOUZIERE pour la frappe, Mmes THAISSEN et DUFOUR pour le tirage et la mise en page.

Je tiens à remercier vivement Mr L. STRZELECKI de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir suivi avec attention et bienveillance la progression de ce travail. Ces conseils m'ont toujours été précieux.

Je ne saurais oublier Lionel LIEBERT qui m'a fait bénéficier avec une grande disponibilité de son expérience des cristaux liquides et a su me guider avec compétence tout au long de cette étude.

Par sa bonne humeur permanente et un enthousiasme à toute épreuve, Lionel a su créer une ambiance de travail agréable et stimulante. Il m'a grandement facilité aussi les contacts avec les autres membres du laboratoire, rendant ainsi possible ce travail interdisciplinaire. Je lui doit beaucoup et je lui exprime ma profonde gratitude.

Ce travail, fruit d'une collaboration étroite entre chimistes et physiciens, m'a permis de lier connaissance avec de nombreuses personnes auxquelles je voudrais exprimer ici toute mon amitié et ma reconnaissance: R.B. MEYER qui a ouvert la voie dans ce domaine nouveau qu'est la ferrélectricité dans les cristaux liquides et qui a eu la gentillesse de m'accepter pour quelques mois dans son laboratoire, Pawel PIERANSKI qui, par de nombreuses discussions, m'a familiarisé avec la physique

des C.L. ferroélectriques,Philippe MARTINOT LAGARDE qui est pour beaucoup dans l'aboutissement de ce travail puisque la plupart des données physiques utilisées ici ont été obtenues par lui même ou avec sa collaboration.

Plus généralement ,au cours des quelques années passées dans le laboratoire de Physique des Solides et durant mon court séjour à Gordon Mc Kay Laboratory j'ai pu,àcause de la position privilégiée occupée par le groupe des chimistes dans ces laboratoires, rencontrer de nombreuses personnes: à leur contact, j'ai beaucoup appris tant sur le plan humain que scientifique.

Parmi toutes ces personnes j'aimerais remercier plus particulièrement Bernard MELY et Bertrand DELOCHE (pour leur éternelle bonne humeur et des discussions intéressantes sur les mouvements moléculaires dans les C.L. auxquelles ils ont bien voulu m'associer), Mireille DELAYE(pour sa gentillesse attentive), Yu-Fen CHIANG TENG(pour son aide efficace et constante aussi bien au niveau technique que linguistique lors de mon séjour à Harvard), sans oublier Hélène GUYOT,Liliane LEGER,Jacky et Ron PINDAK,Yves GALERNE, Dominique CHANDESRIS....

Enfin je ne saurais trop remercier Mr le Professeur H.KAGAN qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et Messieurs J.JACQUES et E.GUYON qui ont accepté de juger ce travail.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la D.R.M.E. que nous remercions.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u>	1
I.1 - Structure des principales phases mésomorphes	2
I.2 - Chimie des "Cristaux Liquides"	3
<u>CHAPITRE II - SYNTHESE et MESOMORPHISME de QUELQUES ARYLIDENE AMINO-CINNAMATES CHIRaux α SUBSTITUES</u>	7
II.1 - Introduction	7
II.1.1 - Structure de la phase smectique C chiral	7
II.1.2 - Choix d'un type de composé pouvant présenter la phase smectique C chirale	8
II.2 - Préparation des composés mésomorphes chiraux	11
II.2.1 - Préparation des p-aminocinnamates α substitués ..	12
II.2.2 - Préparation des p-alkyloxybenzaldehydes	14
II.2.3 - Préparation des bases de Schiff	14
II.3 - Identification des mésophases	16
II.4 - Relation structure moléculaire-mésomorphisme	17
II.4.1 - Evolution du mésomorphisme avec l'allongement des molécules	18
II.4.2 - Effet d'un substituant latéral sur le mésomorphisme smectique	19
II.5 - Essai de préparation de composés plus stables	21
II.5.1 - Préparation et mésomorphisme des p-p'azoxy di(cinnamates de S(-)méthyl-2 butyle α substitués) ..	22
II.5.2 - Préparation et mésomorphisme des p-alkylbenzoates de p'oxy α cyanocinnamate d'alkyle (82)	22
II.6 - Conclusion	24
<u>CHAPITRE III - ETUDE DES PROPRIETES FERROELECTRIQUES DES COMPOSES PREPARES</u>	25
III.1 - Ferroélectricité dans la phase smectique C chirale	26
III.2 - Action d'un champ électrique continu	27
III.3 - Mesure du champ seuil $E_c^{(67)}$	28
III.4 - Discussion	31
III.5 - Conclusion	33

	Pages
<u>CHAPITRE IV - PARTIE EXPERIMENTALE</u>	35
IV.1 - Préparation des acides p-nitrocinnamiques α substitués	35
IV.2 - Préparation du R(-) chloro-2 propanol ⁽⁷⁹⁾	39
IV.3 - Préparation des p-aminocinnamates α substitués	39
IV.4 - Préparation des p-alkyloxybenzaldehydes	41
IV.5 - Préparation des bases de Schiff	41
IV.6 - Préparation des p, p'-azoxydi(cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle α substitués)	42
IV.7 - Préparation des p-alkylbenzoates de p'oxy α cyano- cinnamates d'alkyle	42
<u>CHAPITRE V - CONCLUSION</u>	47
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	49

C H A P I T R E I

INTRODUCTION

Certains composés organiques solides ne montrent pas, lors d'une élévation de température, la transition habituelle solide-liquide (ou vapeur) mais laissent apparaître des phases intermédiaires appelées états mésomorphes ou "cristaux liquides". Pour des températures croissantes, la succession des phases sera donc cristal état(s) mésomorphe(s) liquide isotrope⁽¹⁾, ces phases mésomorphes étant plus ou moins fluides et généralement biréfringentes.

La première observation reportée d'une phase optiquement anisotrope mais ayant une fluidité comparable à un liquide ordinaire est due à Reinitzer en 1888⁽²⁾ qui avait noté "deux points de fusion" dans le benzoate de cholestérol, la fusion des cristaux à 145,5°C conduisant à un fluide opaque. Celui-ci, chauffé jusqu'à 178,5°C, se transformait soudain en un liquide isotrope classique.

De nombreux travaux⁽³⁾ firent suite à cette première observation de Reinitzer, les plus importants étant ceux de Lehmann, Vörlander, Schenk et Bose, mais il faudra attendre jusqu'en 1922 pour que ces nouveaux modes d'organisation des molécules soient clairement expliqués par G. Friedel⁽⁴⁾.

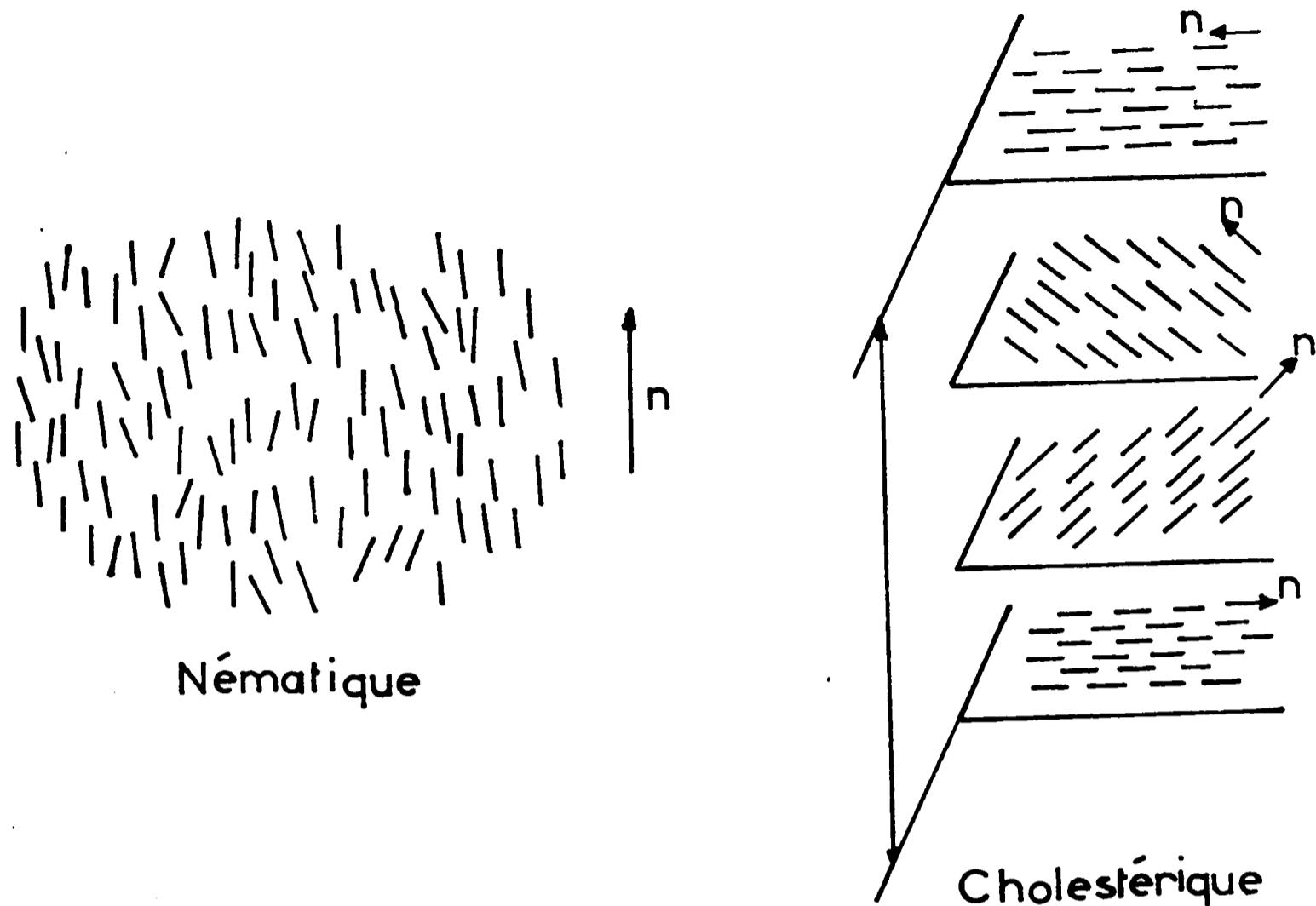
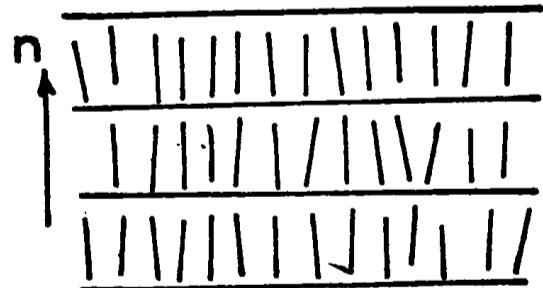
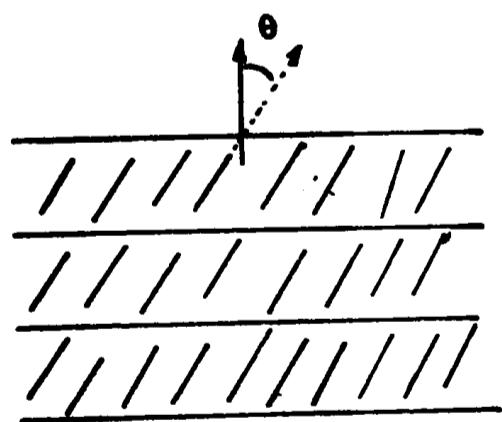


Figure 1



Smectique A



Smectique C

Figure 2

I.1 - Structure des principales phases mésomorphes

En se basant sur l'étude de leurs propriétés optiques, G. Friedel établit la première classification de ces états intermédiaires de la matière entre l'état cristallin et l'état liquide ordinaire qu'il appelle "états mésomorphes".

Il distingue entre l'état liquide et l'état cristallin, et pour des températures décroissantes :

- un état nématique (ou cholestérique) dans lequel existe un ordre d'orientation à grande distance. Les molécules sont, en moyenne, alignées parallèlement les unes aux autres et suivent une direction commune, mais les centres de gravité des différentes molécules sont répartis statistiquement comme dans un liquide isotrope (Figure 1(a)). Les phases nématiques et cholestériques sont, à l'échelle moléculaire, assez analogues mais, dans le cas du cholestérique, les molécules constituantes distinguent la droite de la gauche (elles possèdent un ou plusieurs carbones asymétriques). Dans ces conditions, la direction moyenne d'orientation des molécules qui, dans le cas du nématique, était uniforme dans l'espace adopte dans le cholestérique une configuration en spirale (figure 1 (b)).

- un état smectique dans lequel on retrouve l'alignement moyen des molécules selon une direction donnée, caractéristique des nématiques, auquel s'ajoute un ordre partiel de position des molécules, les centres de gravité des molécules étant répartis dans des plans équidistants. Il existe une grande variété de phases smectiques qui se différencient par le degré d'ordre dans les couches et l'orientation de la direction d'alignement des molécules par rapport à la normale aux couches. Le polymorphisme smectique, observé pour la première fois par Vörlander⁽⁵⁾, a fait l'objet de nombreux travaux qui aboutirent à une classification claire et précise des principales phases smectiques^(5 à 9), dont nous

pouvons décrire succinctement les structures.

Les deux phases smectiques structuralement les plus simples sont les phases smectiques A et C. Dans ces deux phases les molécules sont alignées parallèlement les unes aux autres selon une direction particulière, perpendiculaire au plan des strates dans le smectique A (Figure 2(a)), en oblique par rapport à la normale au plan des strates dans le smectique C⁽¹¹⁾ (figure 2(b)), mais dans chaque couche smectique les centres de gravité des molécules sont répartis au hasard.

Ce n'est plus le cas pour les phases smectiques B⁽¹²⁾ et H (ou B incliné)⁽¹³⁾ dans lesquelles il existe, en plus d'une direction d'orientation privilégiée des molécules, un ordre dans les couches. Dans chaque couche smectique, les molécules sont disposées suivant un réseau quasi-hexagonal compact, mais l'ordre à grande distance, caractéristique de l'état cristallin, est détruit en quelques couches par les fluctuations d'orientation des molécules d'une couche à l'autre⁽¹²⁾.

Quelques autres phases smectiques sont connues : la phase smectique E dont la structure a été élucidée récemment⁽¹⁴⁾, les phases smectiques F et G^(15, 16) et la phase smectique D⁽¹⁷⁾.

Il faut ajouter à ces phases smectiques que nous pouvons appeler achirales, deux phases smectiques chirales, la phase smectique C chirale⁽¹⁸⁾ et la phase smectique H chirale^(8, 19), ces deux phases pouvant apparaître à partir de composés mésomorphes chiraux eux-mêmes.

I.2 - Chimie des "Cristaux Liquides"

Les composés organiques qui présentent des phases mésomorphes sont structuralement très variés mais, malgré cette diversité apparente, nous pouvons dégager à partie des données de la littérature^(20, 21) certaines caractéristiques générales communes aux composés mésomorphes qui sont :

- molécules de forme allongée
- cœur de la molécule assez rigide (liaisons multiples fréquentes)
- présence simultanée de dipôles assez forts et de groupements aisément polarisables dans la molécule (la présence de noyaux aromatiques semble favorable).

La formule-type (1) est en accord avec ces données générales.



Dans cette formule, le groupement X peut être :

$-\text{CH}=\text{N}-$ Base de Schiff

$-\text{N}=\text{N}-$ Azo

$\begin{matrix} \text{N}=\text{N}- \\ \downarrow \\ \text{O} \end{matrix}$ Azoxy

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ Tolane

$-\text{CO-O-}$ Ester

$-\text{CH}=\text{CR}-$ Stilbène

$\begin{matrix} \text{O} & \dots & \text{H}-\text{O} \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \\ \diagdown & & \diagup \\ \text{O}-\text{H} & \dots & \text{O} \end{matrix}$ Acide (dimère)

néant Biphényl

(Cette liste est très loin d'être exhaustive; pour une présentation complète des groupements utilisés voir ⁽²¹⁾).

Les substituants R et R' (1) peuvent être des chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, des halogènes ou des pseudohalogènes, etc...

Selon le groupement X utilisé et la nature de R et R', le matériau sera plutôt smectogène ou plutôt nématogène. Toutefois des modifications de struc-

ture simples pourront bouleverser fondamentalement le mésomorphisme ce qui pose le problème des relations entre structure moléculaire et mésomorphisme.

Ce problème, ébauché dès 1962 par Gray⁽²⁰⁾, n'est pas résolu complètement à l'heure actuelle. Toutefois, l'influence sur le mésomorphisme de facteurs structuraux comme les moments dipolaires, la polarisabilité de la molécule, sa rigidité et sa linéarité semble mieux comprise dans le cas de la phase nématique^(20, 22, à 25) que dans celui des phases smectiques, les résultats concernant ces phases smectiques étant très fragmentaires^(20, 26 à 34).

Plus généralement, si la phase nématique a été largement explorée aussi bien du point de vue chimique⁽²¹⁾ que physique⁽⁹⁾, il n'en est pas de même des phases smectiques dont l'étude a débuté assez récemment.

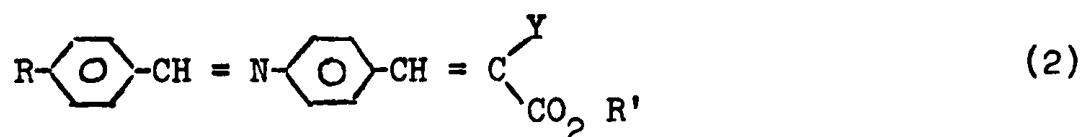
L'étude d'une phase smectique particulière, la phase smectique C à torsion spontanée (phase smectique C chirale), a permis de mettre en évidence expérimentalement⁽¹⁹⁾ pour la première fois dans une phase mésomorphe des propriétés ferroélectriques prévues théoriquement par McMillan⁽³⁵⁾.

Cette découverte, fruit d'une coopération étroite entre physiciens et chimistes, est à la base du présent travail.

En effet, après avoir préparé le premier composé pour lequel des propriétés ferroélectriques aient été mises en évidence⁽¹⁸⁾, nous avons ressenti la nécessité de poursuivre notre travail de synthèse de composés mésomorphes chiraux possédant la phase smectique C chirale, une étude plus complète des propriétés ferroélectriques de cette phase exigeant des composés nouveaux.

Nous avons donc synthétisé quelques séries homologues de composés dont nous espérions qu'ils montreraient la phase smectique C chirale^(36, 37). L'étude du mésomorphisme de ces produits, des arylidène aminocinnamates α substitués (2), a permis de trouver dans chaque série préparée des composés présentant effectivement la phase mésomorphe ferroélectrique recherchée.

Cette première partie de notre travail est exposée dans le chapitre II.



Une étude comparative des propriétés ferroélectriques de composés appartenant à chacune des séries préparées a été ensuite réalisée ⁽³⁸⁾ (chapitre III), et les résultats obtenus nous ont permis de progresser dans la connaissance des relations entre structure moléculaire et ferroélectricité dans la phase smectique C chirale.

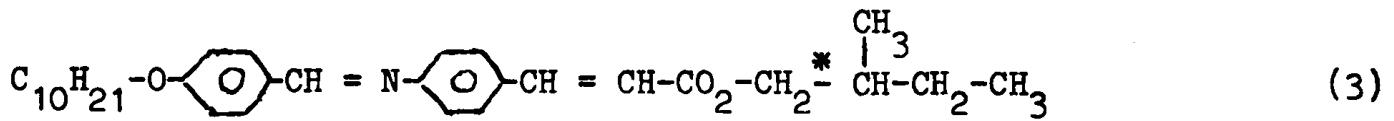
CHAPITRE II

SYNTHESE ET MESOMORPHISME DE QUELQUES ARYLIDENE - AMINOCINNAMATES CHIRaux α SUBSTITUES

II.1 - Introduction

Comme nous l'avons dit précédemment, la démonstration expérimentale⁽¹⁸⁾ de l'existence de propriétés ferroélectriques dans la phase smectique C chirale est à la base des recherches qui sont présentées dans ce travail.

D'autres études physiques^(39 à 42) sont venues compléter ce premier travail⁽¹⁸⁾, mais dans tous les cas le composé utilisé était le même, à savoir le p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S (-) methyl-2butyle (3), qui présente les transitions de phase⁽¹⁸⁾: K 76 SC* 95 SA 117 i (63 5 H*)
(Une explication de la notation utilisée est donnée en⁽⁴³⁾).



Une étude plus complète des propriétés de cette phase particulière nécessitant des matériaux mésomorphes nouveaux, nous nous sommes donc intéressés à l'élaboration de composés présentant la phase smectique C chirale.

II.2 - Structure de la phase smectique C chirale

Dans la phase smectique C chirale, les molécules constituantes sont comme dans une phase smectique C normale, réparties dans des plans équidistants et, dans chaque plan smectique, sont alignées parallèlement les unes aux autres selon

une direction oblique par rapport à la normale au plan des strates.

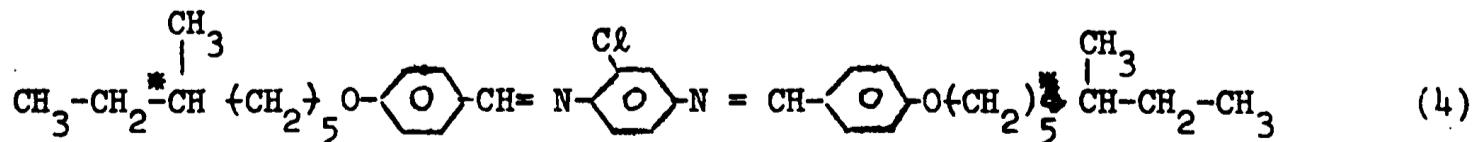
A cette structure de type smectique C normal s'ajoute une torsion spontanée autour d'un axe perpendiculaire au plan des strates (la projection des axes d'allongement des molécules sur les plans des strates tourne d'un angle constant d'un plan à un plan adjacent) (figure 3). Cette torsion spontanée, caractéristique de la phase smectique C chirale, peut être induite de deux façons⁽⁴⁴⁾ :

- en rendant chirale une phase smectique C achirale par addition d'une petite quantité d'un composé optiquement actif mésomorphe ou non.
- en préparant un composé mésomorphe susceptible de présenter la phase smectique C et comportant dans sa structure un ou plusieurs carbones asymétriques.

II.1.2 - Choix d'un type de composé pouvant présenter la phase smectique C chirale

Parmi tous les composés mésomorphes décrits dans la littérature, quelques uns possèdent dans leur structure un ou plusieurs carbones asymétriques et peuvent donc présenter une phase smectique C chirale. Les exemples décrits de composés chiraux à phase smectique C chirale sont cependant peu nombreux.

Les premiers, Helfrich et Oh⁽⁴⁵⁾ ont décrit une phase smectique optiquement active obtenue à partir du di(p-méthyl-6-octyloxybenzylidène)chloro-2-amino-1,4 benzène (4) optiquement pur; celui-ci présente les transitions : K 29 SC* 94 N* 146 I. Ces auteurs ont étudié la variation du pouvoir rotatoire dans les phases smectique C chirale et cholestérique.



(Quelques années après, Castellano, Oh et Mc Caffrey⁽⁴⁶⁾ ont préparé d'autres composés, analogues de (4)).

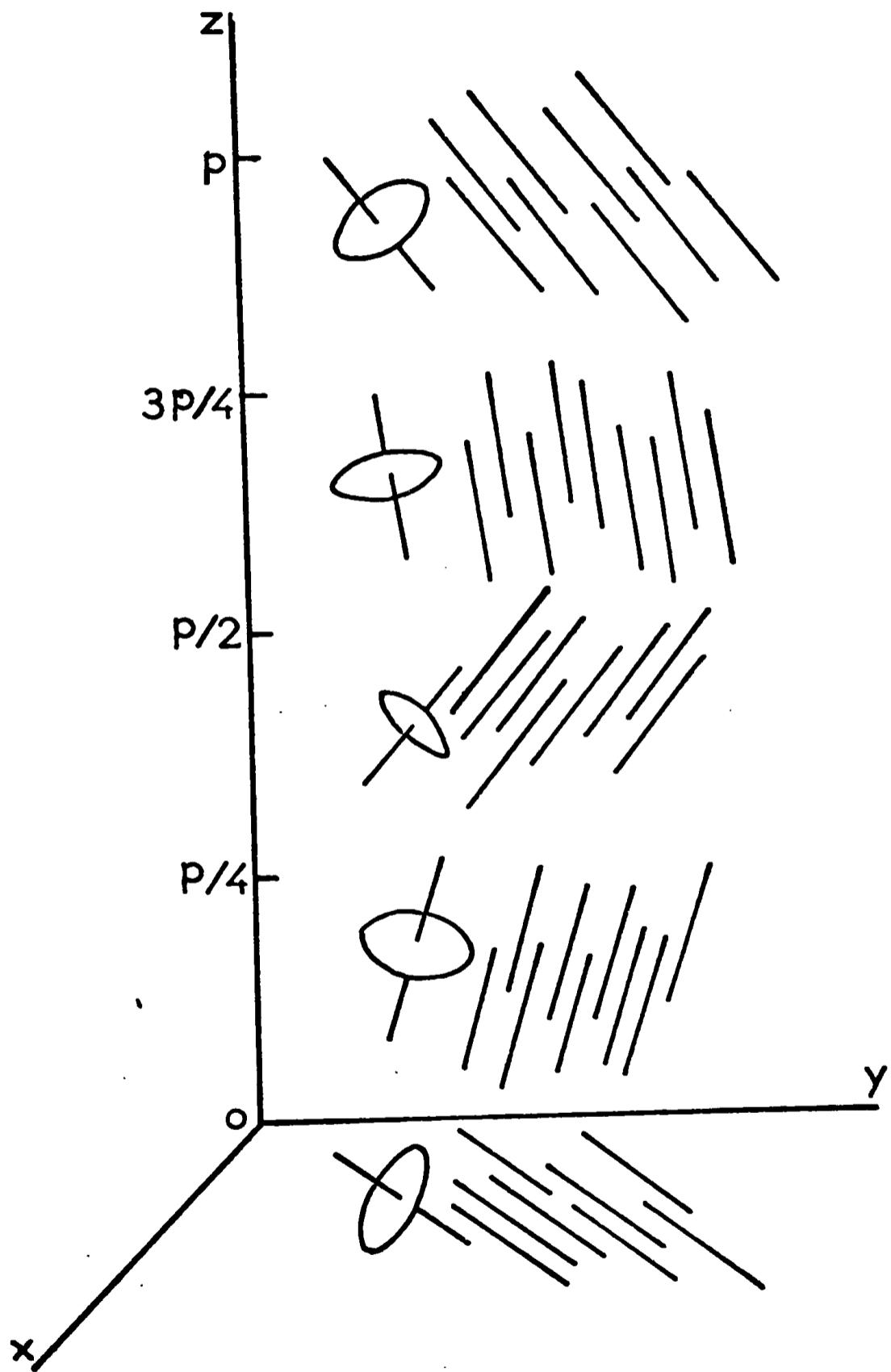
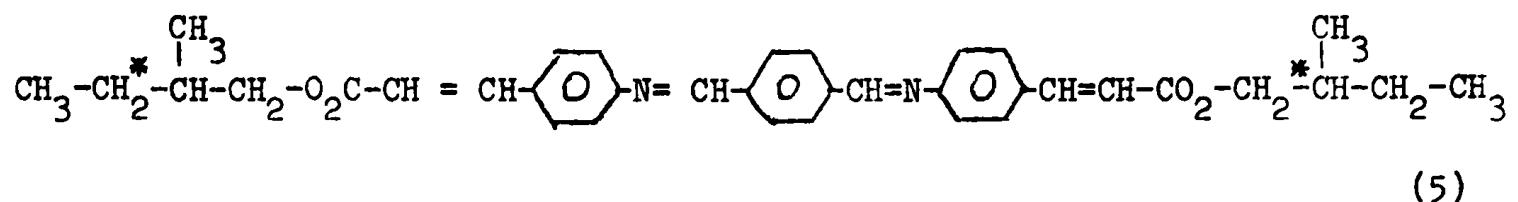
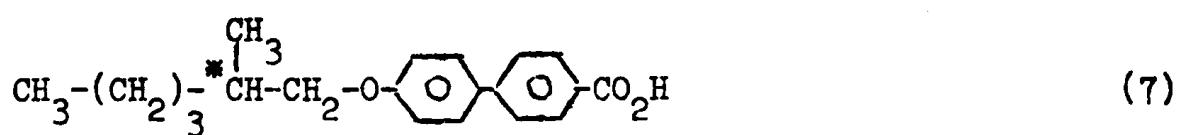
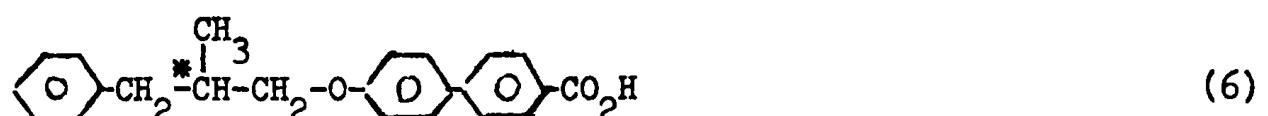


Figure 3

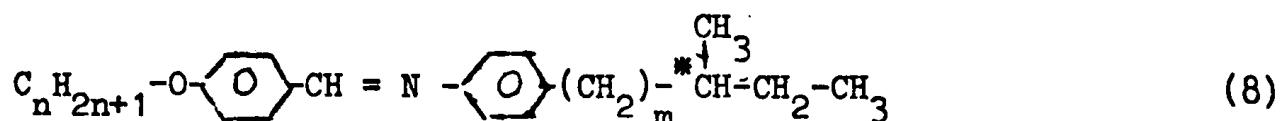
Urbach et Billard ⁽⁴⁴⁾, après avoir étudié les phases smectiques C chirales obtenues dans des mélanges de smectiques C avec des corps chiraux mésomorphes ou non, décrivent à leur tour un composé pur optiquement actif possédant une phase smectique C chirale, le terephthalidène di(*p*-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle) (5) qui présente les transitions : K 149 SC* 180 SA 242 N* 288 I.



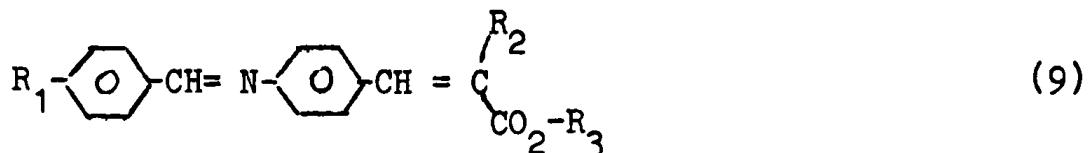
Le réexamen, par les mêmes auteurs, du mésomorphisme de composés décrits quelques années auparavant comme possédant deux phases cholestériques ⁽⁴⁷⁾, a permis la mise en évidence de nouveaux composés possédant la phase smectique C chirale ⁽⁴⁴⁾, l'acide (méthyl-2 phényl-3 propyloxy)-4 biphenyl carboxylique-4' (6) qui présente les transitions : K 205 SC* 213N* 241I et l'acide (methyl-2 hexyloxy)-4 biphenyl carboxylique-4' (7).



D'autres composés mésomorphes chiraux décrits par Hsu et Dolphin ⁽⁴⁸⁾ possèdent des phases smectiques C chirales qui n'ont pas été identifiées par les auteurs. Ces composés ont pour formule générale (8), et quand $m = 2$ et $n = 8$ dans (8) le composé présente les transitions : K 32 S₄ 47 S₃ 53 SC* 66 SA 71I.



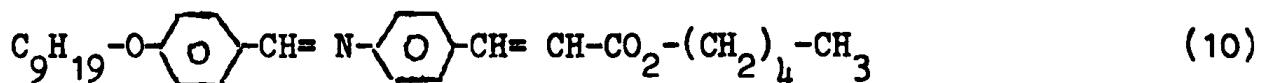
Les quelques composés mésomorphes décrits précédemment se prêtant mal à l'étude que nous projetions, ceci pour des raisons diverses qui tiennent principalement aux faibles possibilités de variation structurale offertes par ces composés, nous avons choisi de travailler dans la série déjà bien explorée des arylidène aminocinnamates (9).



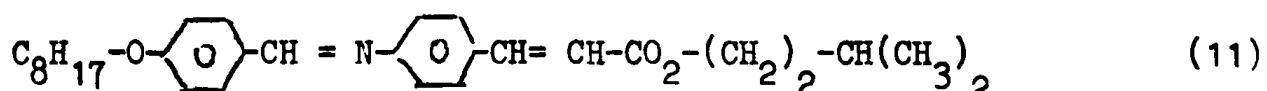
Comme le montre la formule (9), les possibilités de variations structurales offertes par ces composés sont très importantes puisque pouvant porter sur R_1 , R_2 et R_3 .

Ces composés, étudiés par de nombreux auteurs (21, 26, 28, 47, 49 à 55), présentent souvent un polymorphisme smectique important. La phase smectique C peut apparaître pour des substituants R_1 , R_2 et R_3 bien particuliers. C'est le cas quand R_1 est une chaîne alkyloxy assez longue (8 à 12 carbones), R_2 est un hydrogène et R_3 une chaîne assez longue linéaire ou ramifiée (56).

Par exemple, le p-nonyloxybenzylidène p'aminocinnamate de pentyle (10)⁽⁵⁶⁾ et le p-octyloxybenzylidène p'aminocinnamate de méthyl-3 butyle (11) ⁽⁵⁶⁾ présentent les transitions indiquées ci-dessous :



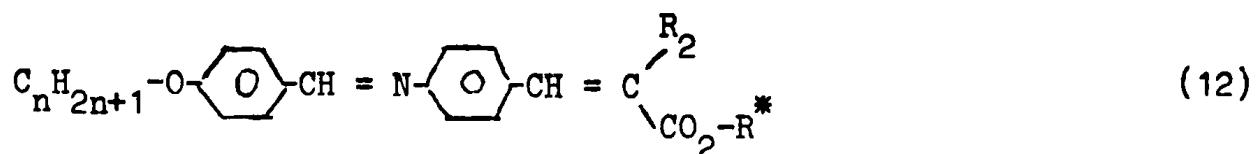
K 77 SB 94 SC 102 SA 137 i



K 80 SB 84 SC 102 SA 127 i

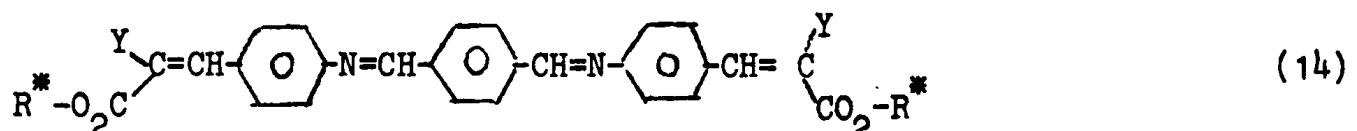
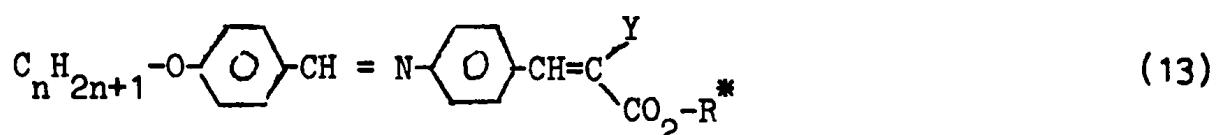
L'obtention d'une phase smectique C chirale nécessitant la présence dans la structure moléculaire d'au moins un carbone asymétrique, nous avons remplacé le radical R_3 dans 9, qui pouvait être linéaire ou ramifié, par un radical possédant

un carbone asymétrique tout en conservant pour R_1 une chaîne alkyloxy de longueur variable. Ceci nous donne la formule type (12)



II.2 - Préparation des composés mésomorphes chiraux

Nous avons donc préparé des séries homologues de p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates à substitués (13) et de terephthalidène di(p-amicinnamates à substitués)(14). Ces composés ont été obtenus par estérification des acides correspondants par des alcools optiquement actifs.



Deux alcools différents ont été utilisés dans ces réactions d'estérification, le S(-) méthyl-2 butanol (15) qui est commercial et le R(-) chloro-2 propanol(16). Ce dernier a été lui-même préparé à partir du S(-) lactate d'éthyle; sa synthèse est décrite dans la partie expérimentale (chapitre IV)



Notre but étant d'accroître l'intensité du phénomène ferroélectrique dans la phase smectique C chirale, nous avons tout d'abord tenté d'augmenter le moment dipolaire transverse porté par les molécules, ce moment dipolaire transverse et l'intensité de la ferroélectricité semblent étroitement liés (19).

Pour ce faire nous avons utilisé des substituants de moments dipolaires croissants (H , CH_3 , Cl , CN) placés en Y dans (13) et (14), cette position semblant géométriquement favorable.

Nous avons ensuite déplacé ce groupement porteur du fort moment dipolaire du cœur de la molécule vers le carbone asymétrique pour étudier l'influence sur la ferroélectricité de la position du groupement porteur du moment dipolaire dans la molécule. Nous avons utilisé dans ce but le R(-) chloro-2 propanol (16).

Les composés préparés, qu'ils soient de type (13) ou (14), sont tous des bases de Schiff obtenues par condensation de p-aminocinnamates à substitués (17) avec divers aldehydes, des p-alkyloxybenzaldehydes (18) et le terephthaldehyde (19).

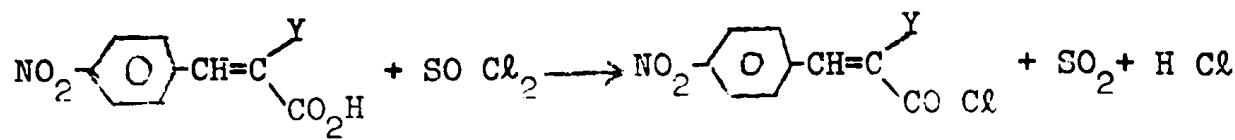


Nous verrons donc successivement la synthèse des amines (17), des p-alkyloxybenzaldehydes (18) puis, enfin, la préparation des bases de Schiff (13) et (14).

III.2.1- Préparation des p-aminocinnamates à substitués (17)

La synthèse des amines (17) a été conduite selon Leclercq, Billard et Jacques (47) en utilisant le schéma réactionnel suivant :

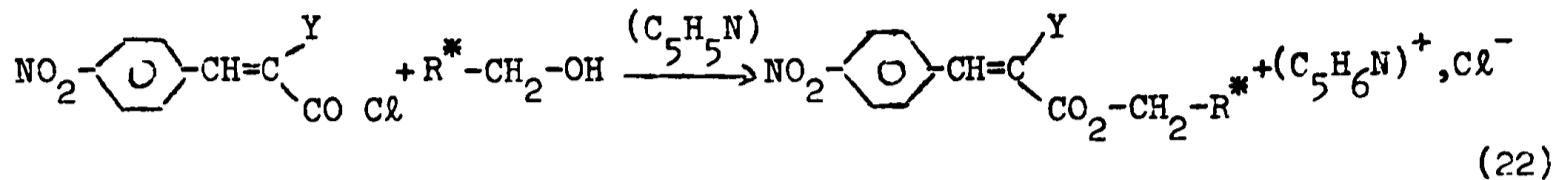
a) Préparation des chlorures d'acide (21) correspondant aux acides p-nitrocinnamiques à substitués (20) par traitement de ces acides par le chlorure de thionyle.



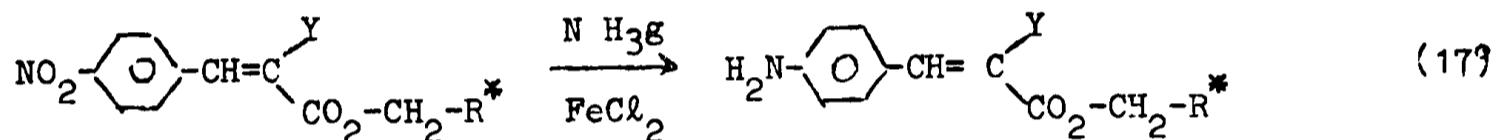
(20)

(21)

b) Estérification des chlorures d'acide (21) par un alcool optiquement actif (*S*(-) méthyl-2 butanol (15) ou *R*(-)chloro-2 propanol (16)) dans la pyridine

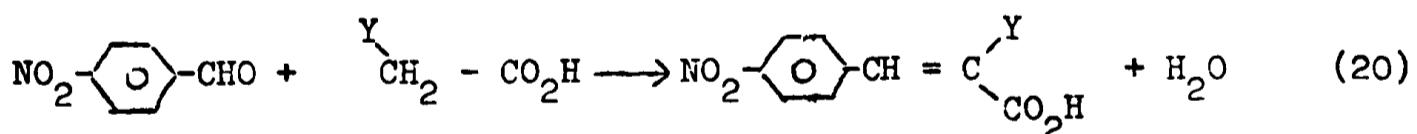


c) Réduction du groupement nitro des p-nitrocinnamates α substitués (22) par le chlorure ferreux (Fe Cl_2) en présence d'ammoniac conduisant aux p-aminocinnamates α substitués désirés (17).



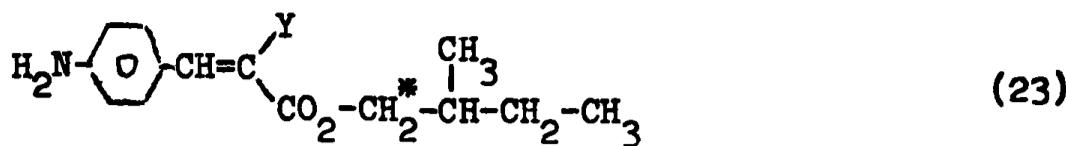
Les acides p-nitrocinnamiques α substitués (20) utilisés dans cette synthèse ont été préparés par des réactions de condensation entre le p-nitrobenzaldehyde et l'anhydride propionique, l'acide chloroacétique et l'acide cyanoacétique respectivement pour $Y = \text{CH}_3$, Cl et CN (dans le cas où $Y = \text{H}$, l'acide est commercial).

La réaction générale de préparation de ces acides peut s'écrire :



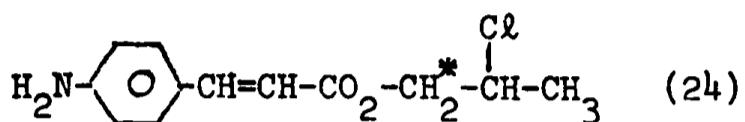
Les conditions expérimentales utilisées sont différentes pour chacun des acides préparés et seront exposées en détail dans la partie expérimentale (voir chapitre IV).

Les p-aminocinnamates α substitués préparés (17) sont de deux types suivant l'alcool optiquement actif utilisé, des p-aminocinnamates de *S*(-) méthyl-2 butyle α substitués (23) et le p-aminocinnamate de *R*(-) chloro-2 propyle (24).



$Y = H \quad (23-1) \qquad Y = Cl \quad (23-3)$

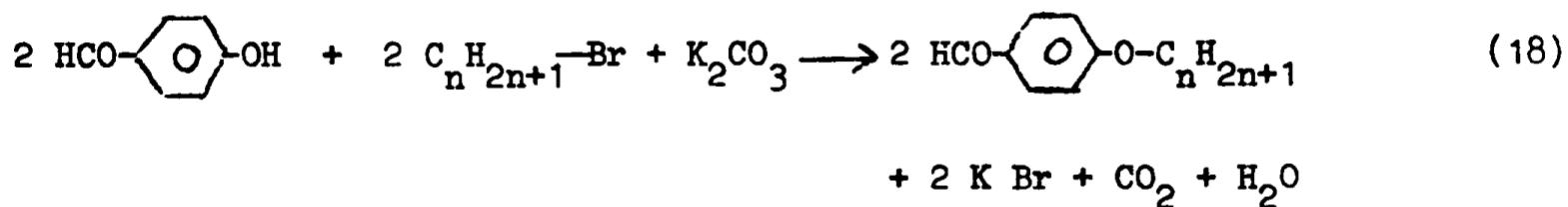
$Y = CH_3 \quad (23-2) \qquad Y = CN \quad (23-4)$



II.2.2 - Préparation des p-alkyloxybenzaldehydes (18)

Les p-alkyloxybenzaldehydes ont été préparés classiquement selon Gray et Jones (57) par O-alkylation, à partir des bromures d'alkyle, du p-hydroxybenzaldehyde en milieu basique.

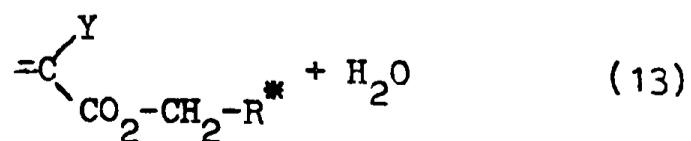
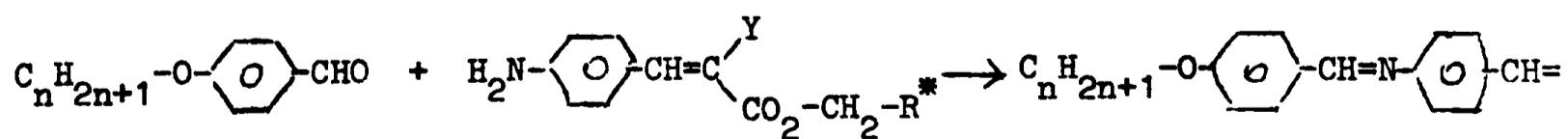
La réaction de préparation de ces aldehydes peut s'écrire :

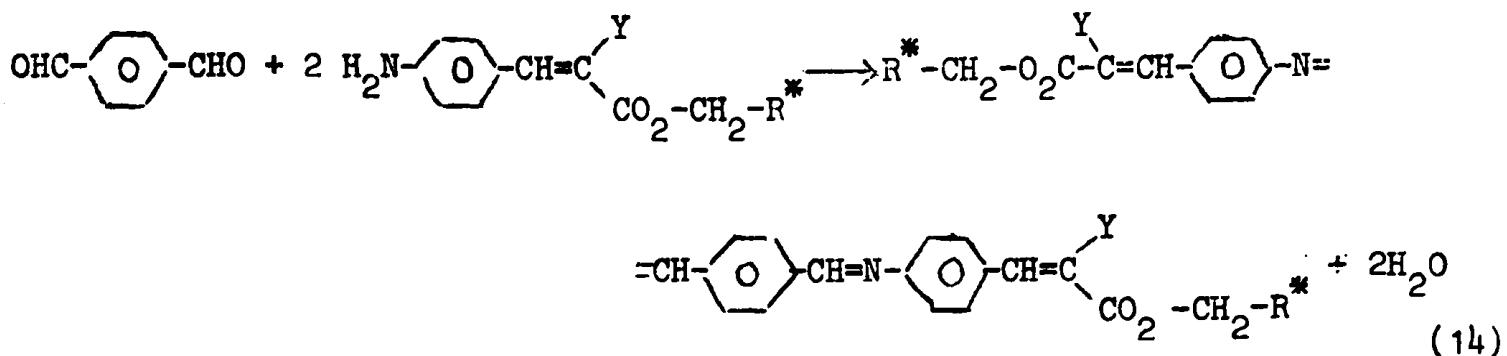


Les aldehydes avec $3 \leq n \leq 14$ ont été préparés (quand $n = 1$ et 2, les aldehydes sont commerciaux).

II.2.3 - Préparation des bases de Schiff (13, 14)

Les bases de Schiff sont obtenues par condensation des amines (23-1, -2, -3, -4) et (24) avec le terephthaldehyde (19) ou les p-alkyloxybenzaldehydes (18). Les réactions de condensation s'écrivent :





Les différents composés préparés pour chaque amine (23-1,-2,-3,-4, et 24) sont donnés dans les six tableaux suivants, avec les phases mésomorphes présentes et les températures de fusion et de transition.

Tableau 1 : Températures de transition des p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (25). (Les composés où $1 < n < 8$ ont été décrits par Gray⁽²⁶⁾ mais les phases smectiques présentes n'avaient pas été identifiées).

Tableau 2 : Températures de transition des p-alkyloxybenzylidène p'-amino α méthyl cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (26).

Tableau 3 : Températures de transition des p-alkyloxybenzylidène p'-amino α cyano cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (27).

Tableau 4 : Températures de transition des p-alkyloxybenzylidène p'-amino α chlоро cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (28).

Tableau 5 : Températures de transition des terephthalidène di(p-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle α substitués) (29) (Le composé où X = H a été décrit par Urbach et Billard (44)).

Tableau 6 : Températures de transition des p-alkyloxybenzylidène p'-amino-cinnamates de R(-) chloro-2 propyle (30).

Dans tous les tableaux, les abréviations utilisées sont :

C = cristal; SB = smectique B; SH* = smectique H chiral; SC* = smectique C chiral; SA = smectique A; N* = cholestérique ; I = liquide isotrope.

Température entre parenthèses : transition de phase monotropique.

Les températures de fusion et de transition pour les divers composés, données dans les tableaux, ont été établies par observation optique à l'aide d'un microscope équipé d'une platine chauffante et, pour certains composés, vérifiés par analyse thermique différentielle.

Tableau 1

<chem>CnH2n+1-O-C6H4-CH=N-C6H4-CH=CH-COO-CH2+-CH-C2H5</chem>		<chem>CH3</chem>				
n	c	SH^+	SC^+	SA	N^+	I
1	•	47	•	-	66	•
2	•	45	•	-	78	•
3	•	83	•	-	88	•
4	•	74	•	-	88.5	•
5	•	555	-	79	•	130
6	•	62.5	-	76	•	-
7	•	75	-	(71)	•	123
8	•	74.5	-	(68)	•	-
9	•	75	-	(65)	•	119
10	•	76	-	(63)	•	-
14	•	72.5	-	-	86	•
						- 112

Tableau 2

<chem>CnH2n+1-O-C6H4-C(=N)-C6H4-C(=O)C(C)(CH3)CH2-CH(C2H5)C2H5</chem>	n	C	SC ⁺	SA	N ⁺	I
	4	• 45	-	• 96.4	• 99.6	•
	5	• 38	-	• 90.5	• 918	•
	6	• 38	(• 30)	•	-	97
	7	• 46	• 53	•	-	96
	8	• 49	• 58.5	•	-	99
	9	• 43	• 66	•	-	97.5
	10	• 45	• 68	•	-	98.5
	11	• 54	• 71	•	-	98
	12	• 58	• 71.5	•	-	98.5
	14	• 56	• 69	•	-	97

Tableau 3

<chem>CnH2n+1Oc1ccc(cc1)C#NCC(C(=O)SC2=CC=C(C#N)C=C2)C(C)C</chem>		CH_3^*	CH_3^*	$\frac{27}{\text{C}_2\text{H}_5}$
n	c	SC ⁺	SA	N ⁺
4	•	94	-	(• 90.5) (• 93)
5	•	83	-	(• 80.5) • 88.5
6	•	90	-	• 92.5 • 96
7	•	87	(• 65)	• 94 • 95
8	•	88	(• 71)	- 98.5
9	•	90	(• 75.5)	- 100.5
10	•	92	(• 70)	- 104
14	•	78	(• 71)	- 105

n	C	SC ⁺	SA	N ⁺	I	
6	• 47	(• 32)	•	-	62	•
8	• 41	(• 38)	•	-	64	•
10	• 51	(• 45)	•	-	71	•
14	• 505	(• 41)	•	-	79	•

Tableau 4

X	C	SC ⁺	SA	N ⁺	I	
H	• 149	• 180	• 242	• 288	•	
CH ₃	• 150	• 166	• 226	• 262	•	
Cl	• 146	-	• 186	• 208	•	
CN	• 173	(• 124)	• 213	• 290	•	

Tableau 5 (29)

Tableau 6

<chem>CnH2n+1-O-C6H4-C(=N)-C6H4-CH=CH-COO-CH2-CH(Cl)-CH3</chem>		<u>30</u>			
n	C	SH ⁺	SC ⁺	SA	N ⁺
1	•	-	-	73	•
2	•	-	-	91	•
3	•	-	-	119.5	•
4	•	-	-	97.5	•
5	•	-	(79.5)	•	83
6	•	65	•	74	•
7	•	(69)	•	(80)	•
8	•	(64)	•	(73)	•
9	•	(65.5)	•	(72)	•
10	•	(64)	•	(67)	•

II.3 - Identification des mésophases

L'identification des diverses mésophases présentes pour chaque composé a été réalisée optiquement en examinant les textures obtenues pour des échantillons de faible épaisseur préparés entre lame et lamelle, en se référant :

- pour les phases cholestériques, smectique A et smectique B, aux descriptions de textures effectuées par Sackmann et Demus⁽⁷⁾.
- pour la phase smectique C chirale, aux descriptions de textures de Helfrich et Oh⁽⁴⁵⁾, Urback et Billard^(44,48) et Hsu et Dolphin⁽⁴⁸⁾.

Les phases mésomorphes présentes dans les composés préparés montrent quelques unes des textures caractéristiques de chaque phase.

Selon les composés considérés et la manière de préparer les échantillons, les textures obtenues varient et l'on peut voir :

- pour la phase cholestérique :
 - a) texture en coniques focales
 - b) plages à pouvoir rotatoire
- pour la phase smectique A :
 - a) texture en coniques focales
 - b) texture homéotrope
- pour la phase smectique B :
 - a) texture en coniques focales
 - b) texture homéotrope
- pour la phase smectique C chirale :
 - a) texture en coniques focales striées
 - b) plages à pouvoir rotatoire
 - c) texture pseudohoméotrope avec lignes de disclinaisons.
 - d) texture à noyaux et extinction roulante

- pour la phase smectique H chirale :

- a) texture en éventails brisés et striés
- b) plages à pouvoir rotatoire
- c) texture à noyaux et extinction roulante

L'identification des phases smectiques C chirale et H chirale a été confirmée par des clichés de diffraction de rayons X^(41,59) effectués sur des composés caractéristiques appartenant à chacune des séries préparées.

II.4 - Relation structure moléculaire - mésomorphisme

L'étude des séries homologues de composés préparées permet de dégager et de discuter quelques faits expérimentaux liés au problème très vaste des relations entre structure moléculaire et mésomorphisme.

Ce problème a déjà fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de mieux comprendre l'influence des facteurs structuraux (forme des molécules (linéarité, rigidité), polarisabilité, moments dipolaires) sur l'existence du mésomorphisme.

Ces relations entre structure moléculaire et mésomorphisme sont à l'heure actuelle mieux comprises dans le cas des nématiques^(20, 22 à 26, 28, 60,61) que dans celui des smectiques^(27, 28, 30 à 34), et l'étude de l'influence des facteurs structuraux sur le type de phase smectique présent n'est encore qu'ébauchée^(32, 33).

Les séries de composés que nous avons préparées nous permettent deux types d'études.

Dans un premier temps nous étudierons l'évolution du mésomorphisme avec l'accroissement de longueur de la molécule dans une série donnée, chaque série étant constituée de composés se déduisant l'un de l'autre par l'adjonction d'un carbone supplémentaire dans la chaîne alkyloxy. Nous verrons ensuite l'influence d'un substituant latéral de polarité variable sur la stabilité et la nature des phases smectiques présentes en comparant les différentes séries préparées qui se

différencient les unes des autres par la nature du substituant latéral.

Pour faciliter ces études, nous avons rassemblé les données concernant chacune des séries préparées dans des graphiques présentant l'évolution des températures de fusion et de transition des composés avec le nombre n de carbones présents dans la chaîne latérale alkyloxy.

Figure 4 : courbe des températures de transition pour les p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (25) en fonction du nombre n de carbones dans la chaîne alkyloxy.

Figure 5 : courbe des températures de transition pour les p-alkyloxybenzylidène p'-amino à methyl cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (26) en fonction du nombre n de carbones dans la chaîne alkyloxy.

Figure 6 : courbe des températures de transition pour les p-alkyloxybenzylidène p'-amino à cyano cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle (27) en fonction du nombre n de carbones dans la chaîne alkyloxy.

Figure 7 : courbe des températures de transition pour les p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates de R(-) chloro-2propyle (30) en fonction du nombre n de carbones dans la chaîne alkyloxy.

II.4.1 - Evolution du mésomorphisme avec l'allongement des molécules

Si nous considérons l'évolution du type de phase mésomorphe rencontré avec la longueur de la chaîne alkyloxy dans les séries de composés préparés ((25) à (27),(30)) (Figures 4 à 7), nous constatons que la phase cholestérique n'existe que pour les molécules les plus courtes dans chaque série (25-1; 26-1 à 26-4 (pour 26-1 : K 62 N^{*}69 I, pour 26-2 : K 86 N^{*} 100 I⁽²¹⁾); de 30-1 à 30-4) et qu'elle est généralement précédée d'une phase smectique A qui est présente quelle que soit la longueur de la molécule. Nous remarquons également que les phases smectiques tiltées (de type C ou H) n'apparaissent qu'au delà d'une certaine "longueur critique" qui varie avec chaque série préparée.

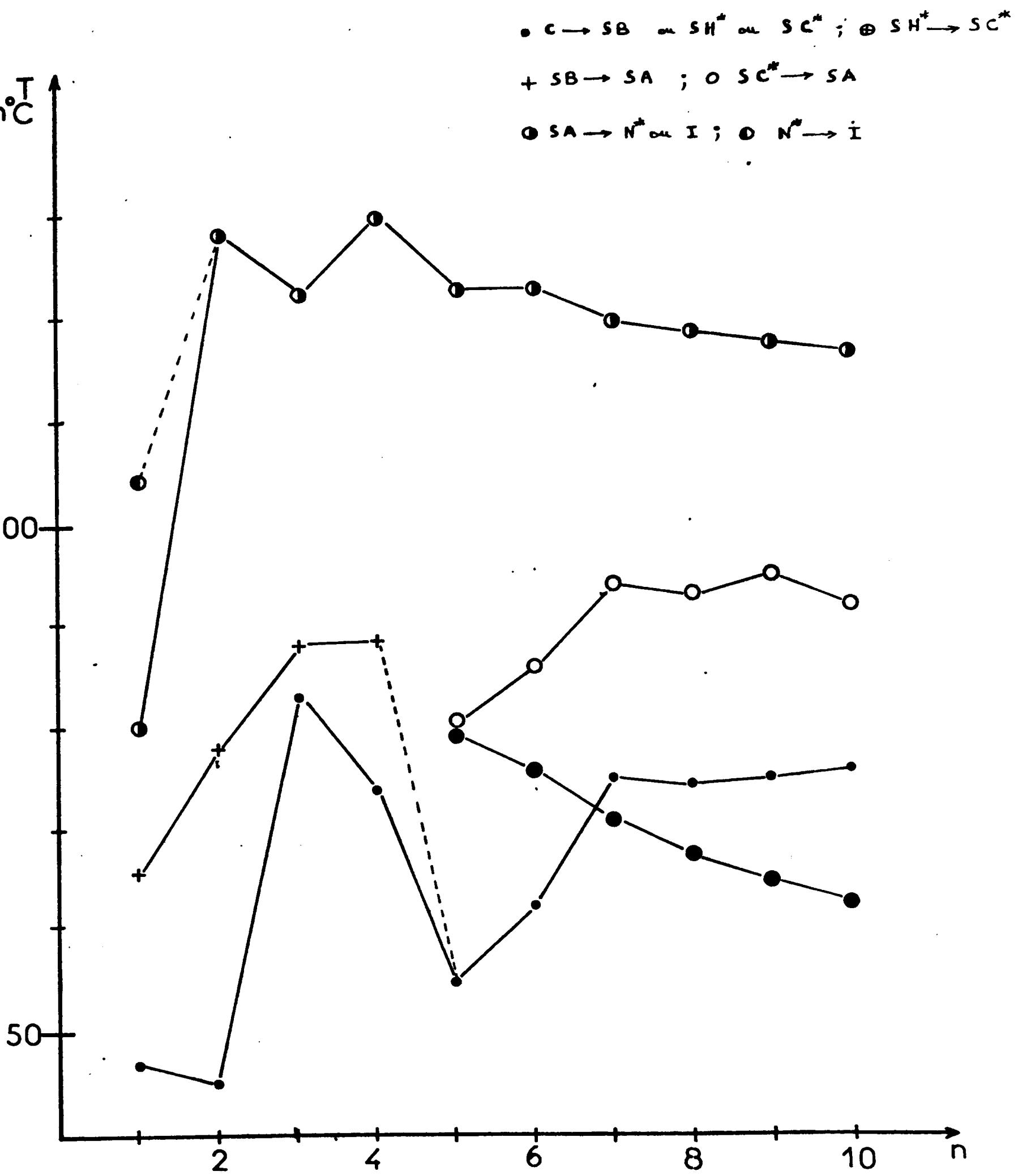


Figure 4

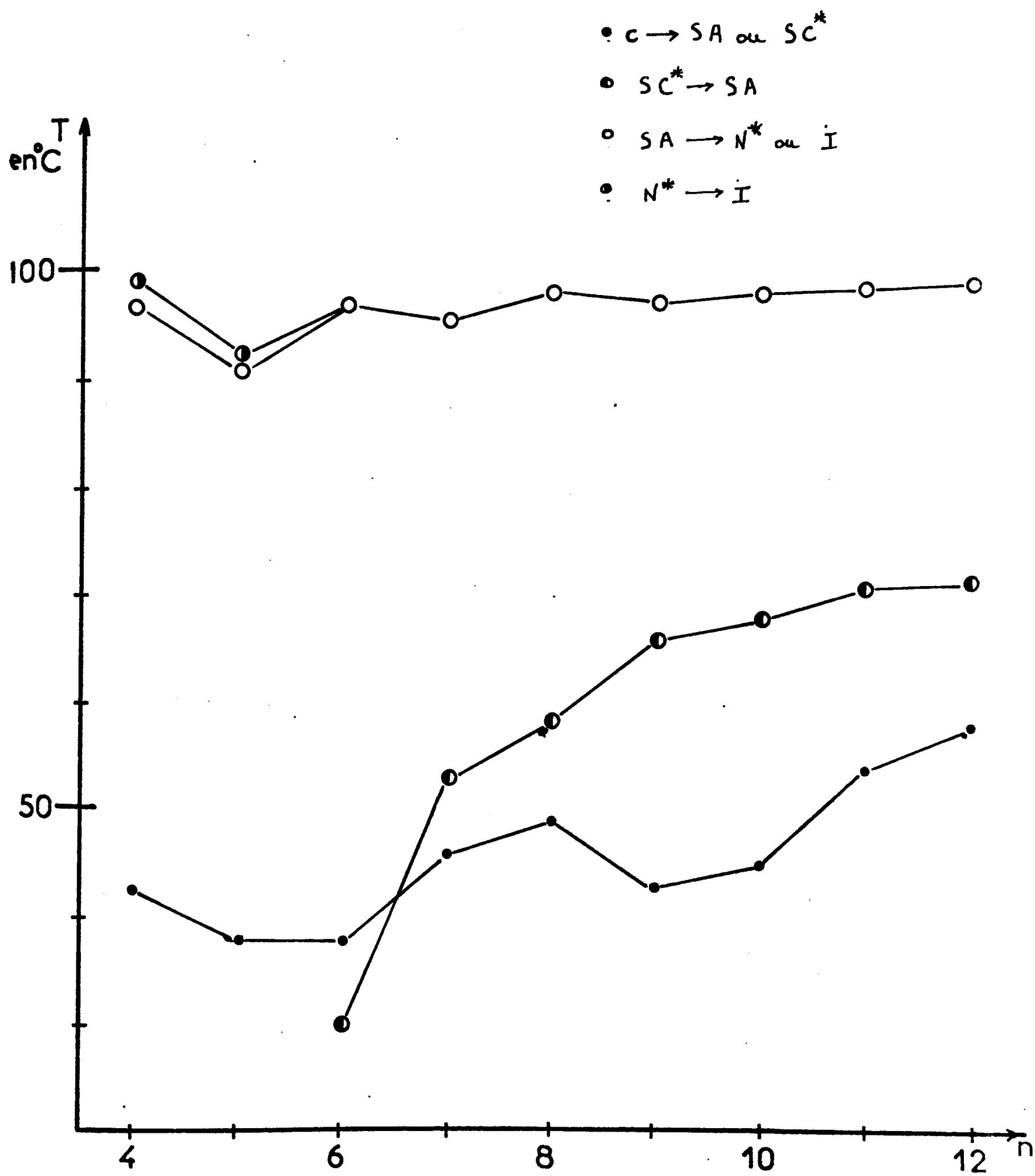


Figure 5

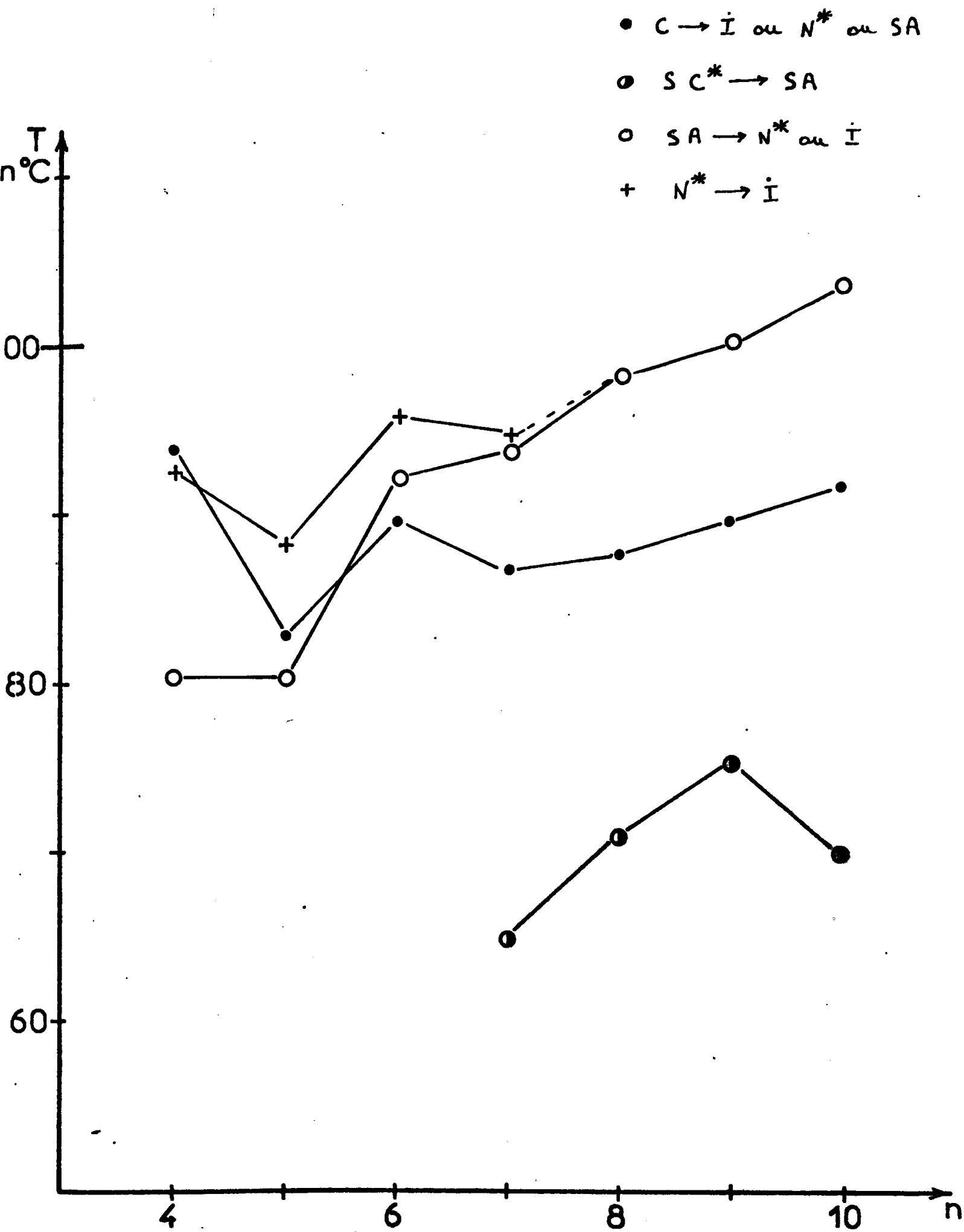


Figure 6

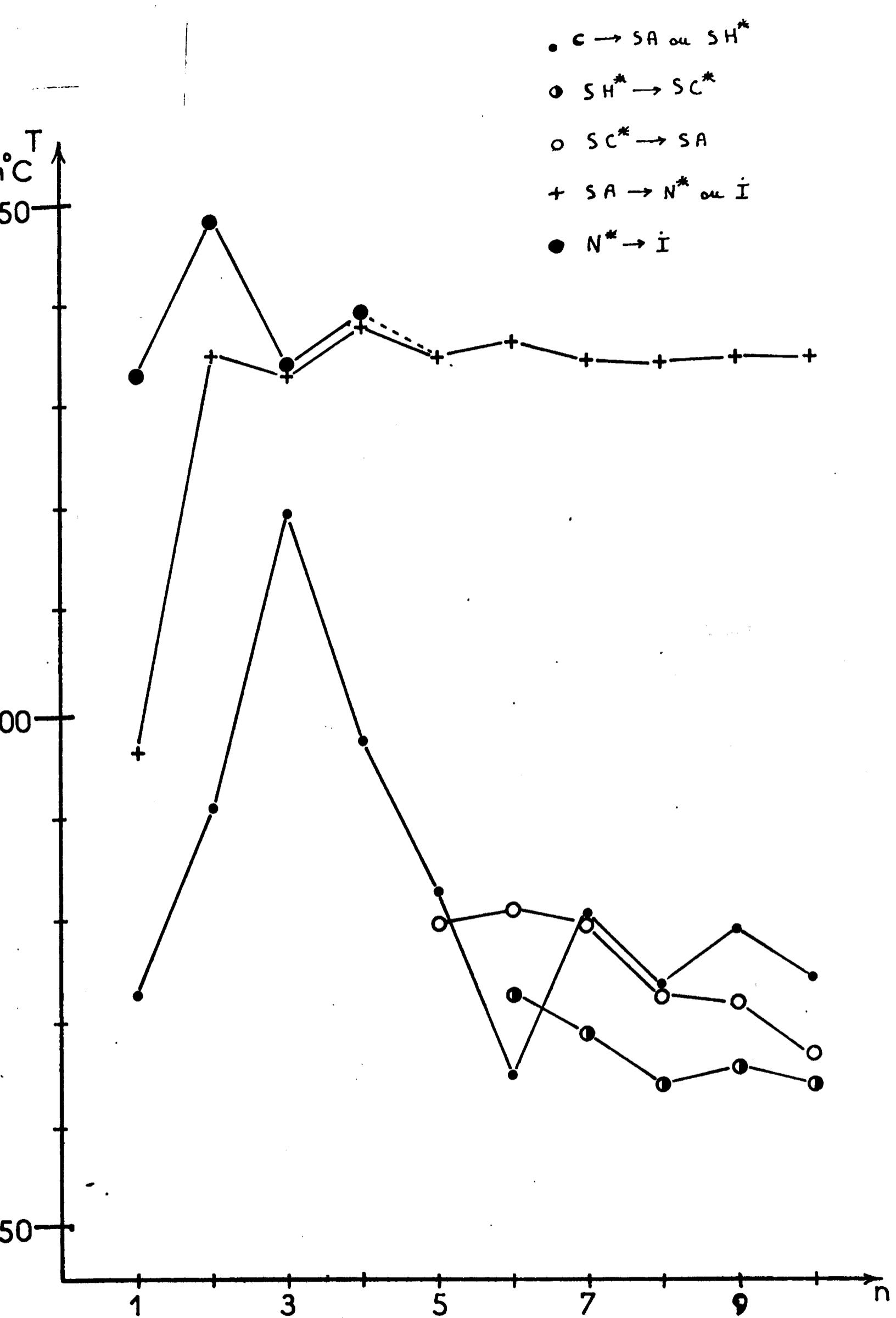


Figure 7

Ce type d'évolution du mésomorphisme avec la longueur de la molécule n'est pas propre aux séries préparées dans cette étude et est rencontrée dans de nombreuses autres séries. Par exemple, les 4, 4' dialkyloxyazox/benzènes sont nématiques pour $1 \leq n \leq 6$, smectique C et nématique pour $7 \leq n \leq 10$ et purement smectique C pour $n = 11$ et 12 (62).

Gray⁽²⁰⁾ a expliqué cette évolution du mésomorphisme du nématique (ou du cholestérique) vers le smectique lorsque la longueur des chaînes aliphatiques augmente, à partir de considérations sur les forces intermoléculaires responsables de l'établissement du mésomorphisme. Il divise ces forces intermoléculaires en deux types :

- des "forces attractives latérales", qui prennent place au niveau du cœur des molécules et le long de l'axe moléculaire et qui favorisent un empilement côte à côte des molécules et donc l'état smectique.

- des "forces attractives terminales" entre les extrémités des molécules qui favorisent un alignement en files des molécules et donc l'état nématique.

Il considère alors l'évolution du rapport entre ces deux types de forces lorsqu'on ajoute des groupements méthylènes supplémentaires dans la chaîne aliphatique. L'adjonction de groupements méthylènes dans les chaînes aliphatiques renforcera "les forces latérales" par augmentation de la polarisabilité le long de l'axe moléculaire mais diminuera "les forces attractives terminales" en provoquant l'éloignement des coeurs moléculaires les uns des autres, ce qui favorisera un empilement côte à côte des molécules et donc les phases smectiques.

II.4.2 - Effet d'un substituant latéral sur le mésomorphisme smectique.

La comparaison de la série sans substituant latéral ((25), figure 4) avec les séries en possédant un ((26) et (27); figures 5 et 6) permet de dégager plusieurs faits importants qui sont :

- une diminution de la stabilité thermique des phases smectiques pour les séries avec substituant latéral ((26), (27)) par rapport à la série sans substituant (25), les températures de transition isotrope étant d'au moins 30°C inférieures pour les séries avec substituant par rapport à la série sans substituant.

- une diminution des températures de fusion pour les composés avec substituants peu polaires (CH_3 , Cl) ((26, (28)) par rapport aux composés sans substituant (25).

Par contre, quand le substituant est très polaire, un groupement nitrile ((27), figure 6), les températures de fusion sont plus élevées que dans la série sans substituant (25). Dans ce cas, des forces attractives à courte distance (de type dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit) entre les molécules provoquent une augmentation de cohésion du cristal et donc l'élévation des températures de fusion.

- la disparition des phases smectiques très ordonnées, de type B ou H, qui sont présentes dans les séries sans substituant latéral ((25), (30), figures 4 et 7), mais absentes dans les séries avec substituant latéral ((26), (27) figures 5 et 6).

Ces quelques faits expérimentaux peuvent s'expliquer simplement par l'augmentation de largeur des molécules due au substituant latéral, ce qui provoque l'accroissement des distances intermoléculaires aussi bien dans l'état solide que dans les différentes phases mésomorphes. Ceci entraîne l'affaiblissement des forces intermoléculaires qui sont à la base de l'existence des phases mésomorphes (d'où la baisse de stabilité thermique des phases smectiques), la diminution de la cohésion du cristal (d'où une baisse des températures de fusion) et la disparition des phases smectiques ordonnées dont la formation est empêchée pour des raisons de gène stérique.

Il semble par contre difficile de déterminer l'influence des facteurs structuraux sur l'existence et la stabilité de la phase smectique C chirale par la seule étude des séries préparées ici.

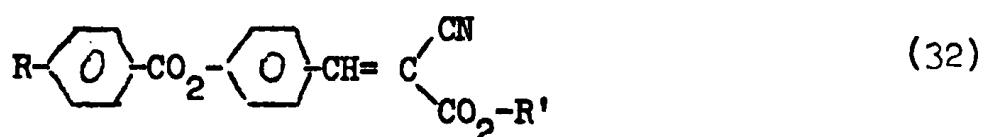
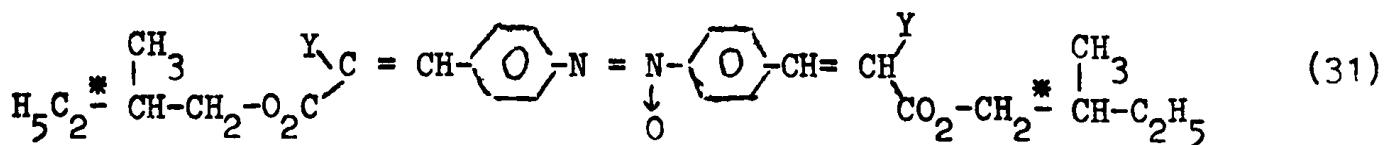
Quelques tentatives d'explication de l'apparition de la phase smectique C en rapport avec la structure moléculaire ont été proposées récemment par plusieurs auteurs mais ne semblent pas pouvoir s'appliquer à toutes les familles de cristaux liquides (32,33).

La seule remarque que nous puissions faire pour les séries que nous avons préparées porte sur l'existence d'une "longueur critique" de la molécule au delà de laquelle apparaissent les phases smectiques tiltées, cette longueur critique variant pour chaque série préparée.

III.5 - Essai de préparation de composés plus stables

Parallèlement à la préparation des p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates α substitués (13) et des terephthalidène di(p-aminocinnamates α substitués) (14), nous avons réalisé la synthèse d'autres composés chimiquement plus stables que les bases de Schiff et pouvant présenter la phase smectique C chirale.

Nous avons préparé deux types de composés, des p,p'-azoxy di(cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle α substitués) (31) et des p-alkylbenzoates de p'-oxy α cyano cinnamate d'alkyle (32) et nous avons étudié leur mésomorphisme.



II.5.1 - Préparation et mésomorphisme des p,p'-azoxy di (cinnamates de S(-) méthyl-2 butyle α substitués) (31).

Ces composés sont préparés à partir des p-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle α substitués (17) par oxydation duplicative à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu basique.

Cette méthode de préparation des composés azoxy a été utilisée par Van der Veen, De Jeu, Grobben et Boven⁽⁶³⁾ pour préparer des p, p'azoxy di (alkylbenzène) à partir des p-alkylanilines correspondantes et a donné de très bons résultats dans notre cas.

Nous avons préparé deux composés azoxy avec Y = H (33) et Y = CH₃ (34) dans (31).

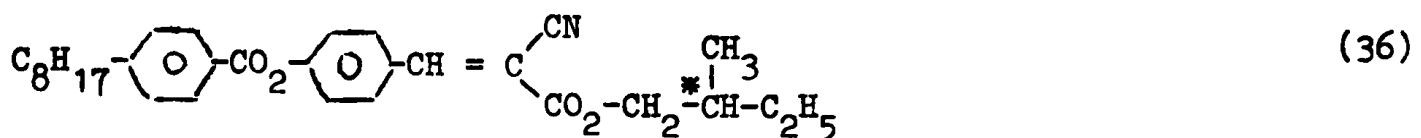
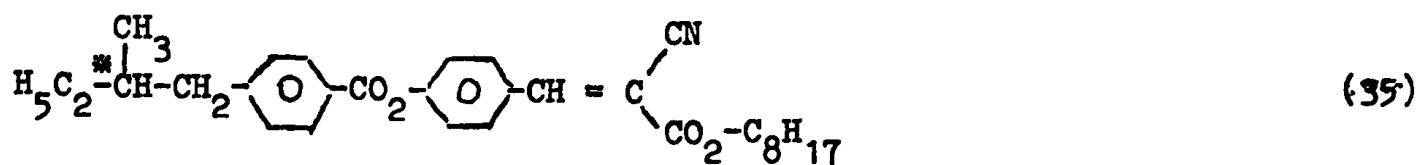
La détermination des températures de transition et l'identification des phases mésomorphes présentes ont été réalisées comme pour les autres composés par examen à l'aide d'un microscope équipé d'une platine chauffante d'échantillons préparés entre lame et lamelle.

Le p,p' azoxy di(cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle) (33) présente les transitions : K 127 SC* 134 SA 168 I. Ce composé possédant la phase smectique C chirale a fait l'objet de quelques études physiques⁽⁴¹⁾ mais sa polarisation permanente n'a pas été déterminée à l'heure actuelle.

Le p,p' azoxy di (α méthylcinnamate de S(-) méthyl-2 butyle) (34) n'est pas mésomorphe et les cristaux fondent à 92°C pour donner un liquide isotrope classique.

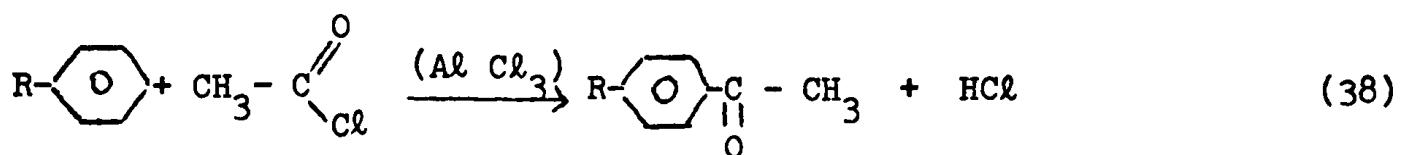
II.5.2 - Préparation et mésomorphisme des p-alkylbenzoates de p'-oxy α cyano cinnamate d'alkyl (32)⁽⁸²⁾.

Nous avons préparé deux composés de ce type, le p-(S) méthyl-2 butylbenzoate de p'-oxy α cyano cinnamate d'octyle (35) et le p-octylbenzoate de p'-oxo α cyanocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (36).

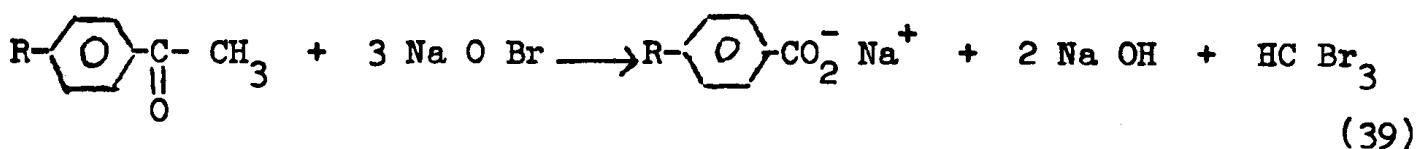


La préparation de ces composés a été conduite en utilisant le schéma réactionnel suivant :

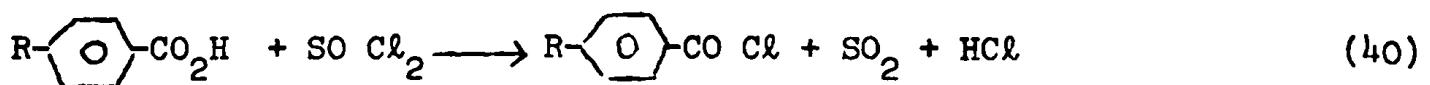
a) Réaction de Friedel-Crafts entre les alkylbenzènes (37) (l'octylbenzène (37-1) est commercial; le (S) méthyl-2 butylbenzène (37-2) a été préparé selon (64)) et le chlorure d'acétyle catalysé par Al Cl_3 selon (63), conduisant aux p-alkylacétophénones (38)



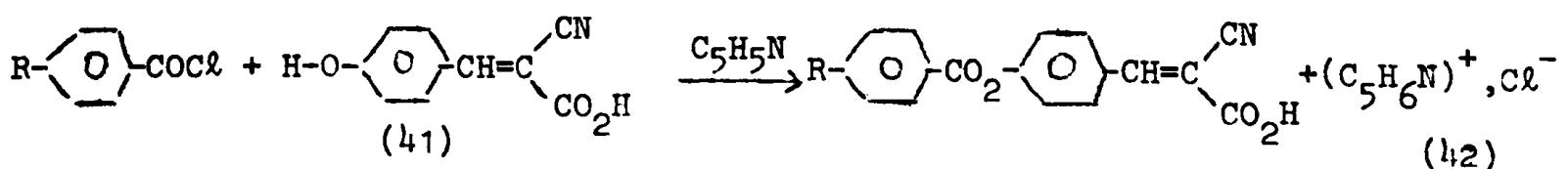
b) Oxydation des p-alkylacétophénones (38) en acides p-alkylbenzoïques (39) par l' hypobromite de sodium selon (65).

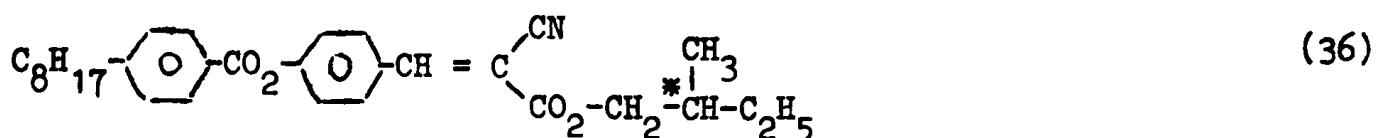
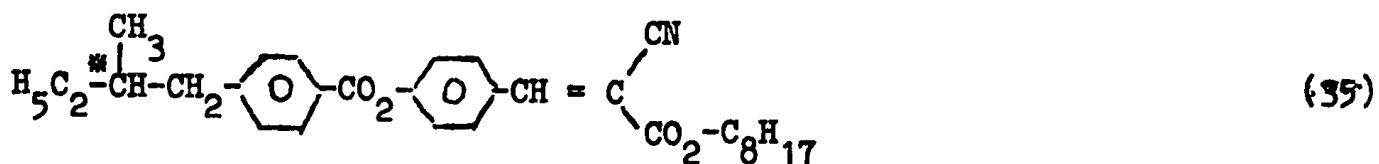


c) Préparation des chlorures d'acide (40) correspondant aux acides p-alkylbenzoïques (39) par traitement de ces acides par le chlorure de thionyle.



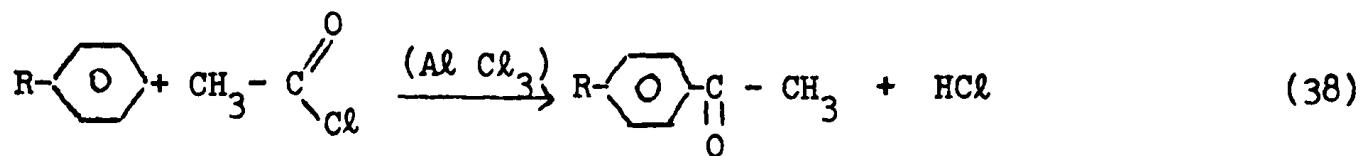
d) Estérification des chlorures d'acide (40) par l'acide p-hydroxy à cyano cinnamique (41) (préparé selon (78)) dans la pyridine



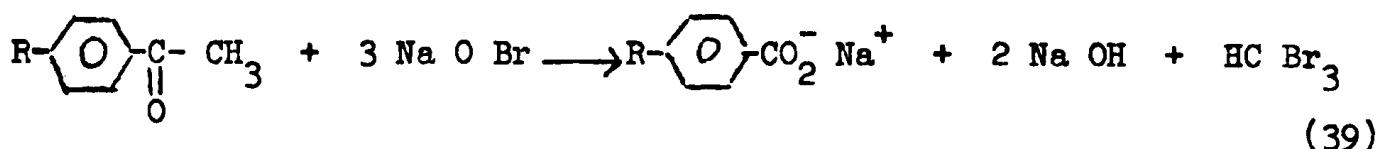


La préparation de ces composés a été conduite en utilisant le schéma réactionnel suivant :

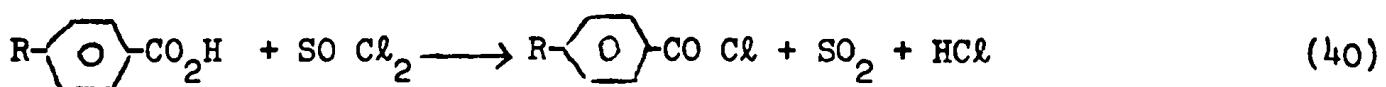
a) Réaction de Friedel-Crafts entre les alkylbenzènes (37) (l'octylbenzène (37-1) est commercial; le (S) méthyl-2 butylbenzène (37-2) a été préparé selon (64)) et le chlorure d'acétyle catalysé par Al Cl_3 selon (63), conduisant aux p-alkylacétophénones (38)



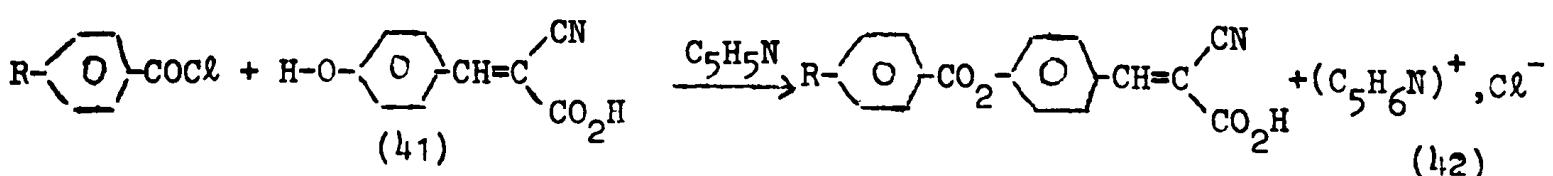
b) Oxydation des p-alkylacétophénones (38) en acides p-alkylbenzoïques (39) par l'hypobromite de sodium selon (65).



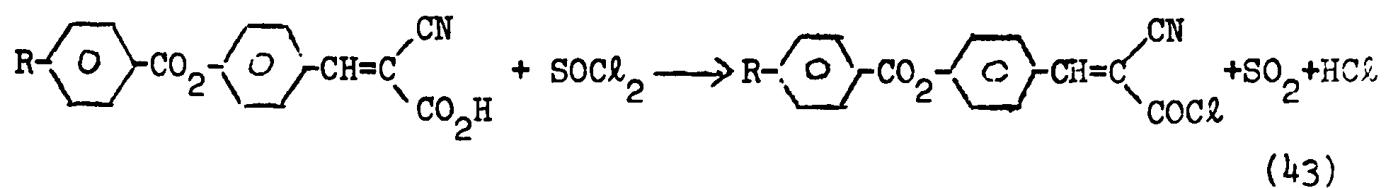
c) Préparation des chlorures d'acide (40) correspondant aux acides p-alkylbenzoïques (39) par traitement de ces acides par le chlorure de thionyle.



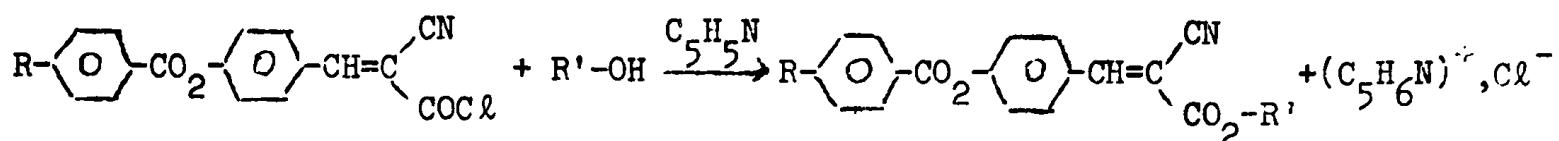
d) Estérification des chlorures d'acide (40) par l'acide p-hydroxy à cyano cinnamique (41) (préparé selon (78)) dans la pyridine



e) Préparation des chlorures d'acide (43) correspondant aux acides (42) par traitement de ces acides avec le chlorure de thionyle.



f) Estérification des chlorures d'acide (43) par un alcool dans la pyridine conduisant aux composés désirés (35, 36).



l'examen à l'aide d'un microscope équipé d'une platine chauffante des deux composés préparés (35, 36) montre qu'ils ne sont pas mésomorphes, la fusion des cristaux conduisant directement au liquide isotrope classique.

II.6 - Conclusion

L'examen du mésomorphisme des séries préparées (tableaux 1 à 6) montre que dans chaque série il est possible de trouver des composés présentant la phase smectique C chirale même si, dans certains cas, elle n'est que monotropique.

Nous avons donc pu sélectionner des composés appartenant à chaque série que nous avons utilisés dans une étude comparative de leurs propriétés ferroélectriques (voir chapitre III).

Nous avons aussi tenté de relier structure moléculaire et mésomorphisme smectique. Nous avons expliqué la disparition des phases smectiques ordonnées (de type B ou H) dans les composés porteurs d'un substituant latéral ((26), (27) (28)) par l'effet conjugué de la gène stérique et de la diminution des forces attractives intermoléculaires due à l'éloignement plus grand des molécules.

Nous n'avons pas pu, par le seul examen des séries préparées dans cette étude, définir les critères structuraux favorables à l'apparition de la phase smectique C chirale, le seul point important mis en évidence étant une longueur critique de la molécule à partir de laquelle apparaissent des phases smec-

C H A P I T R E III

ETUDE DES PROPRIETES FERROELECTRIQUES DES COMPOSES PREPARES

La possibilité d'existence de la ferroélectricité dans les phases smectiques C et H chirales a été exposée par nous⁽¹⁹⁾ en se basant sur des considérations de symétrie. La préparation d'un composé mésomorphe donnant la phase smectique C chirale, le p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (3), avait permis de vérifier expérimentalement la présence d'une polarisation permanente, caractéristique d'un composé ferroélectrique.

Les premières tentatives d'estimation de la polarisation spontanée de ce matériau aboutissant à des valeurs de polarisation très faibles, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} debye, nous avons synthétisé d'autres composés porteurs de groupements à forts moments dipolaires placés à différents endroits de la molécule en espérant ainsi augmenter cette polarisation permanente de manière significative (chapitre II).

Des mesures de polarisation ont donc été réalisées sur trois composés caractéristiques porteurs de moments dipolaires différents, le p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (25-10), le p-tétradécyloxybenzylidène p'-amino α cyanocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (27-14) et le p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de R(-) chloro-2 propyle (30-6) dont les structures moléculaires sont rappelées dans la figure 9(a,b,c).

Avant de décrire les expériences simples qui nous ont permis de tester et de comparer les propriétés ferroélectriques de ces quelques composés nous rappelerons brièvement pourquoi la phase smectique C chirale peut être ferroélectrique.

III.1 - Ferroélectricité dans la phase smectique C chirale

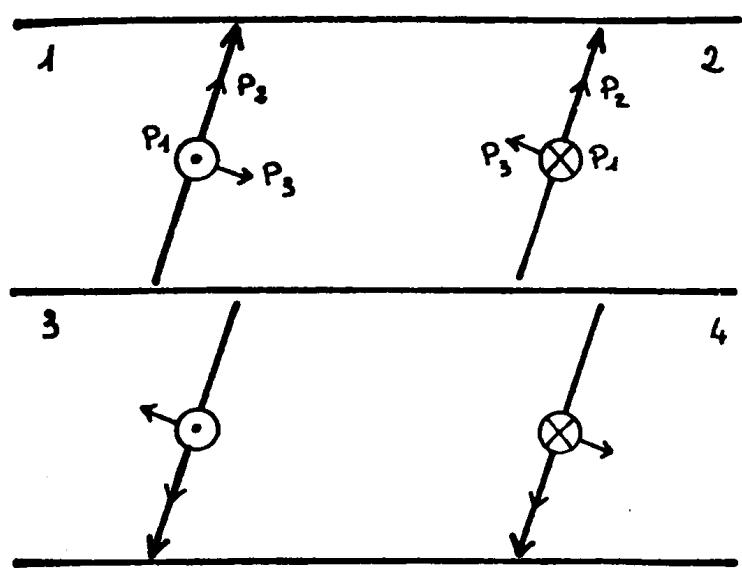
Pour comprendre cette possibilité d'existence de la ferroélectricité dans la phase smectique C chirale, nous examinerons, en les comparant, le cas d'une phase smectique C normale qui ne peut pas être ferroélectrique et celui de la phase smectique C chirale qui peut l'être. Nous nous intéresserons aux éléments de symétrie de chacune de ces phases en étudiant ensuite leur influence sur le moment dipolaire résultant des molécules constituantes.

Si nous considérons une phase smectique C normale (figure 8 a), donc constituée de molécules achirales, nous trouvons les éléments de symétrie suivants:

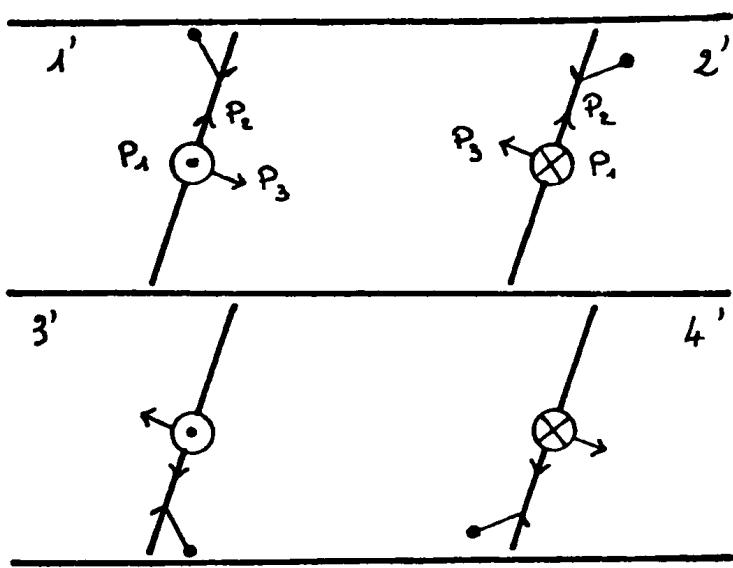
- un plan de symétrie (c'est le plan de la figure)
- un axe de symétrie d'ordre 2, parallèle au plan des couches smectiques et perpendiculaire à l'axe moléculaire.
- un centre d'inversion.

Si nous considérons le moment dipolaire résultant de chaque molécule, nous pouvons le décomposer en ses trois composantes orthogonales P_1 , P_2 et P_3 (voir figure 8 a). Les molécules étant achirales, le moment dipolaire résultant de chaque molécule ne peut être contenu que dans le plan de symétrie, ce qui impose que la composante P_1 soit nulle. L'axe de symétrie d'ordre 2 impliquant l'équivalence des positions 1 et 3, 2 et 4 (voir figure 8 a), les composantes P_2 et P_3 se trouvent annulées deux à deux.

Le matériau n'aura donc pas de polarisation permanente et ne sera donc pas ferroélectrique.



(a) Phase smectique C



(b) Phase smectique C*

Figure 8

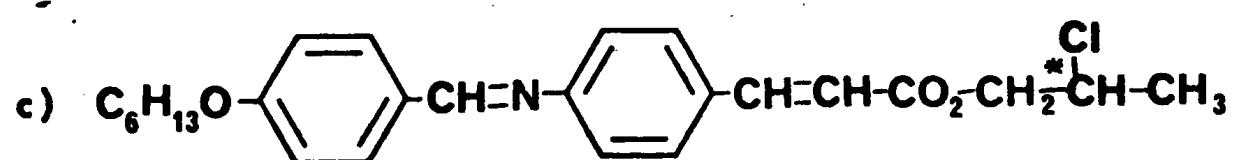
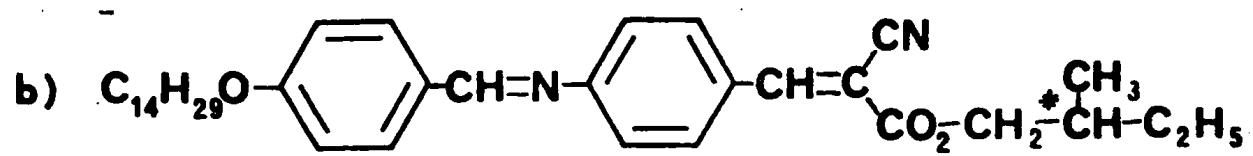
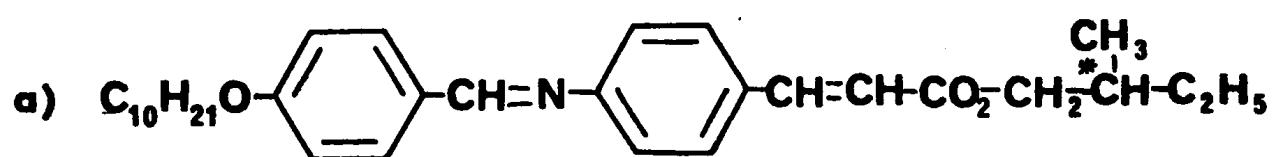


Figure 9

Dans une phase smectique C chirale (figure 8 b), constituée de molécules possédant un ou plusieurs carbones asymétriques, le seul élément de symétrie restant est l'axe de symétrie d'ordre 2, ce qui implique comme précédemment que les positions 1' et 3', 2' et 4' (voir figure 8 b) sont équivalentes.

L'environnement moléculaire étant chiral, on peut imaginer que la rotation de la partie asymétrique de la molécule sur elle-même ne sera pas isotrope et qu'elle présentera des positions privilégiées d'énergie minimum. Par exemple les molécules, à un instant donné, seront statistiquement plus nombreuses dans les positions 1' et 3' que dans les positions 2' et 4', ce qui implique que les composantes P_1 des moments dipolaires résultants portés par les molécules, si elles existent, ne s'annuleront pas toutes deux à deux. Il pourra donc exister dans chaque plan smectique une polarisation permanente non nulle parallèle à l'axe de symétrie. Chaque plan smectique sera donc un domaine ferroélectrique.

Néanmoins, à cause de la structure hélicoïdale de la phase smectique C chirale, le matériau n'aura pas macroscopiquement de polarisation spontanée détectable. Pour mettre en évidence la polarisation permanente, si elle existe, il faudra donc imposer à l'hélice une distorsion qui pourra être obtenue par application d'un champ électrique (19, 41, 66) ou d'un cisaillement mécanique (39).

III.2 - Action d'un champ électrique continu

Comme dans un matériau ferroélectrique normal, l'action d'un champ électrique orienté parallèlement aux plans smectiques va provoquer l'alignement des dipôles dans le sens du champ, cet alignement étant partiellement réalisé pour des champs faibles et total pour des champs électriques supérieurs à un champ électrique E_c appelé champ seuil.

Ce champ seuil E_c représente le champ nécessaire pour aligner tous les dipôles ou, ce qui est équivalent, pour dérouler complètement l'hélice du smectique C chiral.

Dans une phase smectique C chirale (figure 8 b), constituée de molécules possédant un ou plusieurs carbones asymétriques, le seul élément de symétrie restant est l'axe de symétrie d'ordre 2, ce qui implique comme précédemment que les positions 1' et 3', 2' et 4' (voir figure 8 b) sont équivalentes.

L'environnement moléculaire étant chiral, on peut imaginer que la rotation de la partie asymétrique de la molécule sur elle-même ne sera pas isotrope et qu'elle présentera des positions privilégiées d'énergie minimum. Par exemple les molécules, à un instant donné, seront statistiquement plus nombreuses dans les positions 1' et 3' que dans les positions 2' et 4', ce qui implique que les composantes P_1 des moments dipolaires résultants portés par les molécules, si elles existent, ne s'annuleront pas toutes deux à deux. Il pourra donc exister dans chaque plan smectique une polarisation permanente non nulle parallèle à l'axe de symétrie. Chaque plan smectique sera donc un domaine ferroélectrique.

Néanmoins, à cause de la structure hélicoïdale de la phase smectique C chirale, le matériau n'aura pas macroscopiquement de polarisation spontanée détectable. Pour mettre en évidence la polarisation permanente, si elle existe, il faudra donc imposer à l'hélice une distorsion qui pourra être obtenue par application d'un champ électrique ^(19, 41, 66) ou d'un cisaillement mécanique ⁽³⁹⁾.

III.2 - Action d'un champ électrique continu

Comme dans un matériau ferroélectrique normal, l'action d'un champ électrique orienté parallèlement aux plans smectiques va provoquer l'alignement des dipôles dans le sens du champ, cet alignement étant partiellement réalisé pour des champs faibles et total pour des champs électriques supérieurs à un champ électrique E_c appelé champ seuil.

Ce champ seuil E_c représente le champ nécessaire pour aligner tous les dipôles ou, ce qui est équivalent, pour dérouler complètement l'hélice du smectique C chirale.

Ce champ seuil E_c est relié à la polarisation permanente P du matériau par (41) :

$$\frac{P}{K} = \frac{\pi^4}{4} \cdot \frac{\theta}{E_c \cdot Z^2}$$

où : θ est l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale ou plan des couches

Z est le pas de l'hélice

K est une constante élastique de torsion (cette constante n'a pas été mesurée pour les smectiques chiraux et est donc supposée semblable à celle des cholestériques; $K = 5 \cdot 10^{-7}$ c.g.s).

Des mesures du champ seuil E_c , de l'angle d'inclinaison θ et du pas de l'hélice Z pour quelques températures permettront donc d'évaluer P pour un composé donné.

R. Duke (41) et Ph. Martinot-Lagarde (66) ayant déjà mesuré l'angle d'inclinaison et le pas de l'hélice Z en fonction de la température pour quelques uns des composés que nous avons préparé, il restait donc à mesurer le champ seuil E_c correspondant au déroulement complet de l'hélice en fonction de la température.

Ces mesures de E_c ont été réalisées en utilisant la technique expérimentale décrite par nous (19).

III.3 - Mesure du champ seuil E_c (67).

La détermination du champ seuil E_c correspondant au déroulement de l'hélice du smectique C chiral est réalisée par observation des propriétés électrooptiques d'échantillons soumis à un champ électrique continu de voltage variable orienté parallèlement aux plans smectiques.

III.3.1 - Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont préparés entre deux lamelles de verre traitées avec du bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium, ce traitement de surface induisant une orientation homéotrope des molécules dans la phase smectique A (les plans smectiques sont donc parallèles aux lames de verre). Cette orientation est généralement conservée quand, par refroidissement lent, l'échantillon transite de la phase smectique A vers la phase smectique C chirale.

Le champ électrique est appliqué parallèlement aux plans smectiques par l'intermédiaire de deux électrodes d'inox de 100 à 200 microns d'épaisseur séparées par quelques millimètres (ces électrodes servent en même temps de cale d'épaisseur pour l'échantillon).

L'échantillon , placé dans un four équipé d'une régulation de température, est éclairé de manière appropriée par un faisceau laser et l'image conoscopique obtenue est examinée entre polariseurs croisés.

Le champ électrique est appliqué à l'échantillon par deux fils soudés aux électrodes d'inox.

III.3.2 - Mesure du champ seuil

Lorsque l'échantillon est dans la phase smectique A homéotrope, la figure conosconique obtenue entre polariseurs croisés est celle d'un milieu uniaxe, cercles concentriques et croix noire, l'application d'un champ électrique ne produisant aucun changement dans la figure conoscopique.

Quand par refroidissement, l'échantillon transite de smectique A en smectique C chiral, la figure conoscopique obtenue ne change pratiquement pas et l'on conserve la figure caractéristique d'un milieu uniaxe, ceci étant lié à la présence de l'hélice dans la structure de la phase smectique C chirale.

L'application d'un champ électrique de faible intensité provoque un déplacement de la figure conoscopique dans une direction normale au champ appliqué, le déplacement du centre de la figure conoscopique s'accentuant parallèlement à l'augmentation du champ électrique jusqu'à une valeur critique du champ électrique E_c . A ce moment, la figure conoscopique se transforme rapidement et l'on obtient une figure constituée par deux branches d'hyperbole et d'arcs de cercle caractéristique d'un milieu biaxe de type smectique C monodomaine.

A ce moment l'hélice est donc totalement déroulée, les polarisations étant uniformément alignés dans le sens du champ et donc la direction de l'angle d'inclinaison des molécules orientée perpendiculairement au champ.

Nous avons donc mesuré ce champ seuil E_c en fonction de la température pour trois composés :

- le p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle K 76 SC* 95 SA 117 I (63 SH*) (25-10, tableau 7).

- le p-tétradécyloxybenzylidène p'-amino α cyano cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle K 78 SA 105 I (71 SC*) (17-14, tableau 7).

- le p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de R(-) chloro-2 propyle K 65 SH* 74 SC* 81 SA 136,5 i(30-6, Tableau 7)

(Les structures moléculaires de ces composés sont rappelées dans la figure 9(a,b,c). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7 où, pour chaque composé étudié, sont données les valeurs des champs seuils E_c (en volts par centimètre), des angles d'inclinaison θ (mesurés par Ph. Martinot-Lagarde⁽⁶⁶⁾) (en degrés), du pas des hélices Z (mesuré par R. Duke⁽⁴¹⁾ pour 25-10 et par Ph. Martinot-Lagarde pour 27-14⁽⁶⁶⁾ et 30-6⁽⁶⁸⁾) (en microns).

En supposant la constante élastique K égale à $5 \cdot 10^{-7}$ c.g.s⁽⁴¹⁾ et après conversion en unités c.g.s. de E_c , θ et Z , nous pouvons estimer P , la polarisation par unité de volume, en utilisant la formule⁽⁴¹⁾ :

$$\frac{P}{K} = \frac{\pi^4}{4} \cdot \frac{\theta}{E_c \cdot Z^2}$$

COMPOSÉS	T-Tc	Ec en V/cm	θ en ° d'après (64)	Z en μ d'après (37) (64)	$P_o \cdot 10^{-3}$ en debyc/mol./rad.
DOBAMBC (25-10)	0,5	980	7	6,3	0,89
	0,9	1140	8	6,2	0,91
	1,5	1180	9,5	6,1	1,08
	1,9	1700	10,3	6	0,84
	2,5	1890	11,2	5,9	0,85
	2,9	1920	12	5,7	0,96
	3,5	2000	12,8	5,5	1,05
	4	2270	13,5	5,4	1,02
	4,9	2640	14,5	5,2	1,02
	5,9	2730	15,5	5	1,13
	6,9	3000	16,2	4,8	1,17
TDOBMBCC (27-14)	0,6	290	4	8	1,08
	1,1	330	5	10	0,75
	1,6	380	6	10	0,80
	2,1	450	6,5	9	0,90
	2,7	500	7,5	8	1,2
	3,1	540	8	7,5	1,35
	3,7	560	8,5	7	1,6
HOBACPC (30-6)	0,6	80	7	{ } 5,5	14,5
	1	100	8		13,2
	1,5	140	9		10,6
	2,2	150	10		13,3
	2,8	230	10,8	{ } 4,2	11
	3,2	290	11,2	10	
	3,6	310	11,5	{ } 3,6	14
	4	425	12	11	

Tableau 7

Pour obtenir la polarisation P_o pour une molécule, il faut diviser P par le nombre n de molécules contenues dans un cm^3 de matière. Une valeur approchée de n peut être obtenue en prenant une masse moléculaire $M = 500$, la densité de la phase mésomorphe $d = 1$ et le nombre d'Avogadro $N = 6 \cdot 10^{23}$.

$$\text{Dans ce cas } n = \frac{6 \cdot 10^{23}}{500} = 1,2 \cdot 10^{21} \text{ molécules par cm}^3 \text{ de matière.}$$

La dernière colonne dans le tableau 7 donne P_o en debye par molécule et par radian.

Pour chaque composé, les résultats obtenus sont assez homogène; nous pouvons donc calculer une valeur moyenne de la polarisation P_o pour chacun des trois composés.

Nous trouvons :

- pour le p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (25-10; figure 9 a).

$$P_o = 1 \cdot 10^{-3} \text{ debye/molécule/radian}$$

- pour le p-tétradécyloxybenzylidène p'-amino à cyano cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (27-14; figure 9 b).

$$P_o = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ debye/mol./rad.}$$

- pour le p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de R(-) chloro-2 propyle. (30-6; figure 9 c).

$$P_o = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ debye/mol./rad.}$$

III.4 - Discussion

Les valeurs des polarisations obtenues pour les trois composés étudiés montrent que les composés smectiques C chiraux préparés ici sont très faiblement ferroélectriques si on les compare aux composés minéraux ferroélectriques classiques.

Nous pouvons néanmoins remarquer une évolution de l'intensité de la polarisation P_o que nous pouvons tenter de relier aux variations de la structure

moléculaire des composés étudiés. Si nous considérons les deux premiers composés (25-10 et 27-14), dont les structures moléculaires sont rappelées dans les figures 9a et 9b, nous constatons que les polarisations P_o sont restées sensiblement égales malgré l'introduction d'un groupement nitrile à fort moment dipolaire placé perpendiculairement à l'axe moléculaire.

La comparaison du troisième composé (30-6 dont la structure moléculaire est rappelée dans la figure 9 c) avec les deux premiers montre, par contre, que la polarisation a été considérablement augmentée (d'un facteur 10) par l'introduction au niveau du carbone asymétrique d'un groupement chlore.

Ces faits expérimentaux montrent clairement l'importance de la position dans la molécule du groupement porteur du moment dipolaire, cette position déterminant l'intensité de la polarisation permanente du matériau. L'importance de la position du groupement porteur du moment dipolaire dans la molécule peut être intuitivement reliée aux mouvements moléculaires dans les phases mésomorphes et en particulier aux mouvements de rotation de la molécule autour de l'axe moléculaire.

Ces mouvements de rotation, mis en évidence dans les phases mésomorphes par des techniques fines d'investigation au niveau moléculaire (RMN du deutérium⁽⁶⁹⁾, résonance paramagnétique électronique⁽⁷⁰⁾, rayons X⁽⁷¹⁾, diffraction de neutrons⁽⁷²⁾), peuvent, dans la phase smectique C chirale, provoquer un moyennage du moment dipolaire transversale à la molécule dans le cas d'une rotation isotrope de certaines parties de la molécule autour de l'axe moléculaire.

Ce moyennage par rotation explique vraisemblablement les mauvais résultats obtenus pour le p-tétradécyloxybenzylidène p'-amino α cyanocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle.

Par contre l'hypothèse que nous avions formulée pour expliquer la possibilité d'existence d'une polarisation non nulle dans les plans smectiques d'une phase smectique C chirale et portant sur une rotation non isotrope de la partie asymétrique de la molécule, semble confirmée par les résultats obtenus pour le composé porteur d'un groupement chlore sur le carbone asymétrique. Le rem-

placement du groupement asymétrique méthyl-2 butyle ($\vec{\mu}_R = 0,13 \text{ D}^{(73)}$) par le groupement chloro-2 propyle ($\vec{\mu}_R = 2,17 \text{ D}^{(73)}$) provoque, les autres moments dipolaires étant les mêmes dans les deux molécules, une augmentation très considérable de l'intensité du phénomène ferroélectrique, la polarisation permanente passant de $1.10^{-3} \text{ D/molécule/radian}$ à $12,5.10^{-3} \text{ D/molécule/radian}$.

III.5 - Conclusion

L'étude des propriétés électrooptiques des phases smectiques C chirales de trois composé préparés précédemment, nous a permis de mesurer le champ seuil E_c nécessaire au déroulement complet de l'hélice du smectique C chiral, et donc d'évaluer la polarisation permanente P_0 , caractéristique de chaque composé préparé.

Nous avons ensuite tenté de relier l'intensité de cette polarisation permanente avec la structure moléculaire des composés observés et plus particulièrement avec l'emplacement du groupement porteur du moment dipolaire dans la molécule et la valeur de ce moment dipolaire.

Nous avons ainsi constaté que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsque le groupement porteur du moment dipolaire était porté par le carbone asymétrique, ce que nous avons expliqué par des "mouvements de rotation générés" de la partie asymétrique de la molécule.

Le bien-fondé de cette hypothèse pourrait être vérifié assez simplement en utilisant comme groupement chiral soit un radical plus "dissymétrique" du type chloro-2 phényl-3 propyle ou chloro-2 phényl-2 éthyle, soit un radical porteur d'un groupe à fort moment dipolaire (par exemple nitrile) ce qui, dans tous les cas, devrait conduire au renforcement de la polarisation permanente, la principale inconnue portant, dans ces conditions, sur la possibilité d'existence de la phase smectique C chirale.

Remarque :

Les composés utilisés dans ces expériences sont tous des bases de Schiff dont la sensibilité à l'eau et aux acides en particulier est bien connue. La destruction progressive des composés en cours de manipulation provoque la dérive des températures de transition avec le temps et interdit toute mesure précise, l'accumulation de charges dans l'échantillon produisant un écrantage du champ électrique appliqué.

Les estimations des polarisations permanentes restent néanmoins très valables, notre intérêt portant essentiellement sur des valeurs relatives de polarisation permettant de déterminer le composé possédant les meilleures propriétés ferroélectriques.

Il est malgré tout indispensable d'obtenir d'autres composés plus stables aussi bien pour faciliter les études physicochimiques fondamentales sur la ferroélectricité que pour envisager d'éventuelles applications pratiques.

CHAPITRE IV

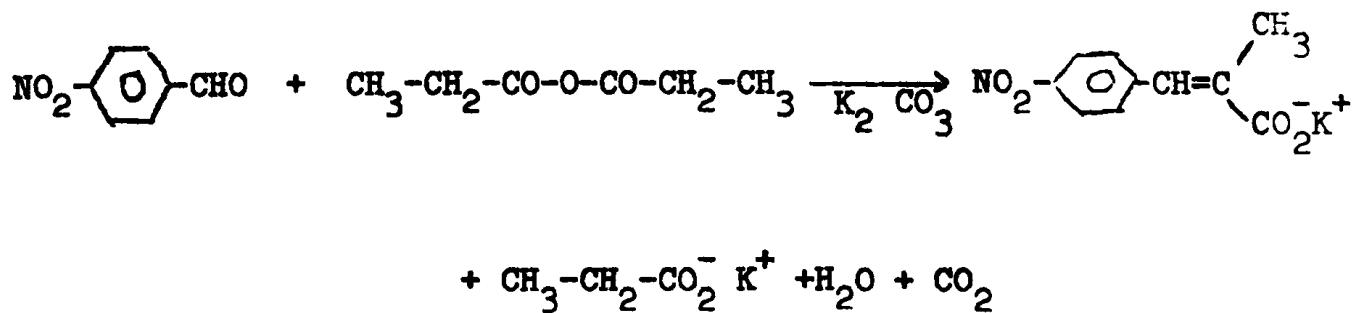
PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 - Préparation des acides p-nitrocinnamiques à substitués (20).

Les acides p-nitrocinnamiques à substitués ont été préparés par des réactions de condensation entre le p-nitrobenzaldehyde et l'anhydride propionique, l'acide chloroacétique et l'acide cyanoacétique pour donner respectivement l'acide p-nitro à méthyl cinnamique (20-1), l'acide p-nitro à chlorocinnamique (20-2) et l'acide p-nitro à cyanocinnamique (20-3). Dans chaque cas les conditions opératoires sont différentes et nous les verrons donc en détail.

IV.1.1 - Préparation de l'acide p-nitro à méthyl cinnamique (20-1)

Cet acide est obtenu par une réaction de Perkin⁽⁷⁴⁾ entre le p-nitrobenzaldehyde et l'anhydride propionique catalysé par le carbonate de potassium selon⁽⁷⁵⁾.



A 7,5 g (0,05 mole) de p-nitrobenzaldehyde sont ajoutés 13 g d'anhydride propionique et 7 g de carbonate de potassium anhydre. Le mélange est chauffé doucement jusqu'à 100°C. Quand le dégagement de gaz carbonique cesse, le mélange est porté à 170-180° pendant 90 mn.

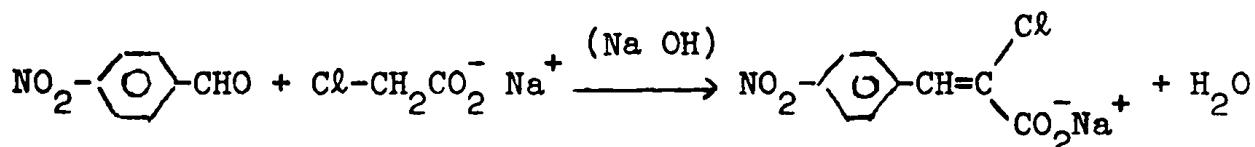
Le résidu solide obtenu après refroidissement est repris par 40 ml d'eau puis par une solution de soude à 10% jusqu'à basicité. La solution obtenue est filtrée pour éliminer les résidus insolubles; le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide qui précipite est filtré, lavé à l'eau, puis recristallisé dans un mélange éthanol-eau. Rendement : 6,8 g (70%)

Température de fusion 208°C (litt.⁽⁷⁶⁾ 204-206°C)

IV.1.2 - Préparation de l'acide p-nitro α chlorocinnamique (20-2).

Cet acide est préparé par une réaction de type Claisen⁽⁷⁴⁾ entre le p-nitrobenzaldehyde et le sel de sodium de l'acide chloroacétique catalysée par l'hydroxyde de sodium dans l'eau selon⁽⁷⁷⁾.



4,8 g (0,05 mole) d'acide chloroacétique dissous dans quelques ml d'eau sont neutralisés par addition de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , 10H₂O) (environ 4 g).

On ajoute à cette solution 2g d'hydroxyde de sodium dissous dans le minimum d'eau. Le mélange est chauffé à 60°C et le p-nitrobenzaldehyde (7,2 g, 0,048 mole) est ajouté sous agitation vigoureuse.

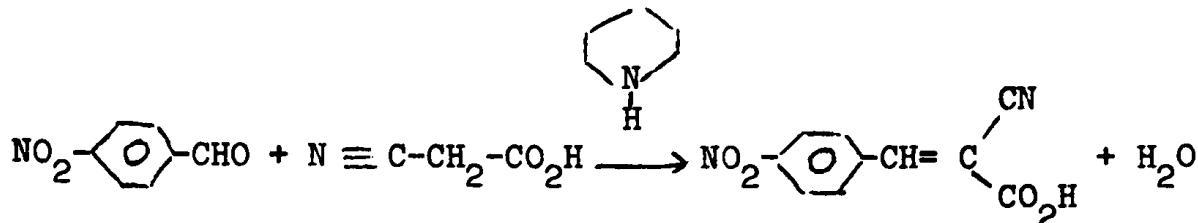
Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C pendant une heure puis est refroidi et filtré pour éliminer les particules solides en suspension. Le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide qui précipite est filtré, lavé à l'eau puis recristallisé dans un mélange éthanol-eau. Rendement : 6 g (65 %)

Température de fusion : 236 °C.

IV.1.3 - Préparation de l'acide p-nitro à cyano cinnamique (20-3).

Cet acide est préparé par une réaction de condensation de type Knoevenagel⁽⁷⁴⁾ entre le p-nitrobenzaldehyde et l'acide cyanoacétique catalysée par la pipéridine dans le dioxane selon⁽⁷⁸⁾



7,5 g (0,05 mole) de p-nitrobenzaldehyde et 5,1 g (0,06 mole) d'acide cyano acétique sont dissous dans 20 ml de dioxane. La solution est refroidie dans un bain d'eau glacée et 0,5 g de pipéridine est ajouté sous forte agitation; un léger échauffement se produit.

Le mélange réactionnel est alors abandonné pendant six jours à la température ambiante puis est versé dans 150 ml d'eau. L'acide pratiquement pur cristallise. Rendement 9,4 g (85%)

Température de fusion 210°C (litt.⁽⁷⁸⁾: 210°C)

Remarque :

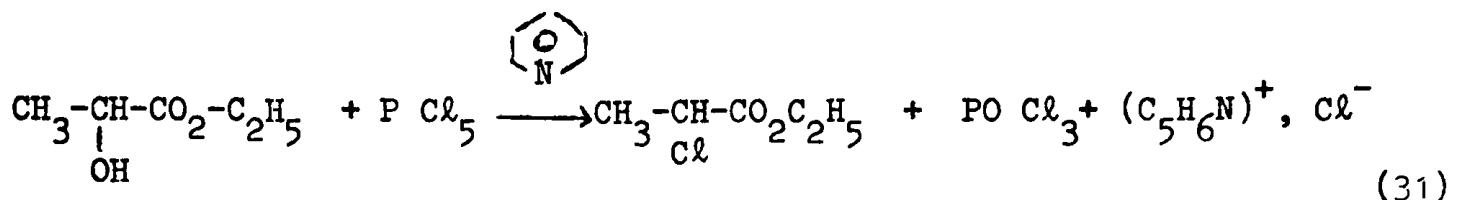
Un essai de préparation de l'acide p-nitro à chlorocinnamique dans les mêmes conditions n'a pas donné de résultat positif.

IV.2 - Préparation du R(-) chloro-2 propanol (16) ⁽⁷⁹⁾.

Le R(-) chloro-2 propanol est obtenu en deux étapes à partir du S(-) lactate d'éthyle. Le S(-) lactate d'éthyle est transformé en R(+) chloro-2 propanoate d'éthyle par action du pentachlorure de phosphate en présence de pyridine. Ce R(+) chloro-2 propanoate d'éthyle est à son tour réduit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en R(-) chloro-2 propanol.

IV.2.1 - Préparation du R(+) chloro-2 propanoate d'éthyle (31).

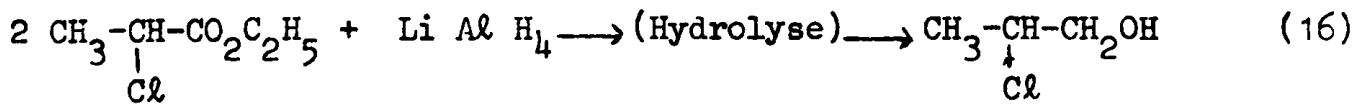
Le chloro-2 propanoate d'éthyle (31) est obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur le S(-) lactate d'éthyle en présence de pyridine selon (80).



11,8 g (0,1 mole) de S(-) lactate d'éthyle ($[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$ (homogène, $\lambda = 1 \text{ dm}$)) dissous dans 7,9 g de pyridine sont ajoutés goutte à goutte à 41,6 g (0,2 mole) de pentachlorure de phosphore. Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu à 60°C pendant une heure. Une hydrolyse menagée à la glace pilée suivie d'une extraction à l'éther, permet d'isoler les produits de réaction.

Après lavage à l'eau, la solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium, le solvant est éliminé et le résidu distillé à plusieurs reprises à pression ordinaire. Température d'ébullition : 138°-140°C; $n^{20} = 1,4180$ (litt. (80) Eb.: 144°C; $n_D^{16} = 1,4169$). Rendement : 6 g (44%) ($[\alpha]_D^{20} + 20$ (homogène, $\lambda = 1 \text{ dm}$)).

IV.2.2 - Préparation du R(-) chloro-2 propanol (16).



A 8 g (0,21 mole) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 210 ml d'éther sont ajoutés lentement 49 g (0,4 mole) de chloro-2 propanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est agité encore pendant 30 mn après la fin de l'addition.

Après hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10%, la phase éthérée est séparée et la phase aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther.

Les phases éthérées sont réunies et séchées sur sulfate de magnésium. L'éther est éliminé et le résidu distillé sous pression réduite.

Température d'ébullition : 53°C (29 mm) $\eta^{20} = 1,4380$ (litt⁽⁸¹⁾).

Eb. : 60°C (53 mm) $\eta_D^{20} = 1,4382$.

Rendement : 29 g (77%) ($[\alpha]_D^{20} - 17,8^\circ$ (homogène, $l = 1$ dm)).

IV.3 - Préparation des p-aminocinnamates α substitués (17).

Les p-aminocinnamates α substitués sont obtenus à partir des acides p-nitrocinnamiques α substitués (20) préparés précédemment en utilisant la suite de réactions proposée par Leclercq, Billard et Jacques⁽⁴⁷⁾ pour préparer des p-aminocinnamates de méthyl-2 alkylique et qui a été présentée dans (II.2.1).

IV.3.1 - Préparation des chlorures d'acide (21).

Ils sont obtenus par chauffage à reflux pendant 5 heures d'un mélange de chlorure de thionyle (5 ml) et de benzène (4 ml) avec 0,013 mole de l'acide correspondant.

Après élimination du benzène et du chlorure de thionyle en excès, le résidu est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone (Rendement 75 à 85%).

IV.3.2 - Préparation des p-nitrocinnamates α substitués (22).

Les esters sont obtenus par réaction entre les chlorures d'acide (21) et un alcool qui est soit le S(-) méthyl-2 butanol (15) qui est commercial ($[\alpha]_D^{20} - 4,72^\circ$ (homogène, $l = 1$ dm)), soit le R(-) chloro-2 propanol (16) dont la préparation a été décrite dans le paragraphe précédent.

(0,0118 mole) de chlorure d'acide, (0,0115 mole) d'alcool et 50 ml de pyridine sont abandonnés 12 heures à température ambiante.

Le mélange réactionnel est repris par l'eau (100 ml), la solution obtenue est extraite à l'éther (2 fois 50 ml). Les phases éthérées réunies sont lavées successivement avec une solution d'acide sulfurique à 10%, à l'eau, avec

une solution de bicarbonate de sodium et finalement à l'eau jusqu'à neutralité.

Après séchage sur sulfate de magnésium, l'éther est chassé sous vide. L'ester qui reste peut être liquide ou solide selon le cas mais a toujours été utilisé sans autre purification dans l'étape suivante. (Rendement : 60 à 80%).

IV.3.3 - Préparation des p-aminocinnamates α substitués (17).

Les amines sont obtenues en réduisant les p-nitrocinnamates α substitués par le chlorure ferreux en présence d'ammoniac sec dans l'éthanol absolu. dans l'éthanol absolu.

Un courant d'ammoniac sec est passé à travers un mélange hétérogène composé de (0,0065 mole) de (22) et de 10 g de chlorure ferreux dans 70 ml d'éthanol absolu.

Dans un premier temps le mélange devient pâteux et se colore en vert foncé. La réaction devient exothermique (reflux d'éthanol), la solution vire au brun rougeâtre. Lorsque l'absorption d'ammoniac cesse (quand les débits de gaz à l'entrée et à la sortie sont les mêmes), le courant gazeux est stoppé et la solution est agitée pendant une heure pour permettre le dégazage de la solution.

Après addition d'eau (200 ml), la solution est extraite à l'éther (2 fois 100 ml) (Leclercq, Billard et Jacques⁽⁴⁷⁾ séparent le produit brut par filtration; l'extraction à l'éther que nous avons appliquée ici diminue les difficultés opératoires et améliore le rendement).

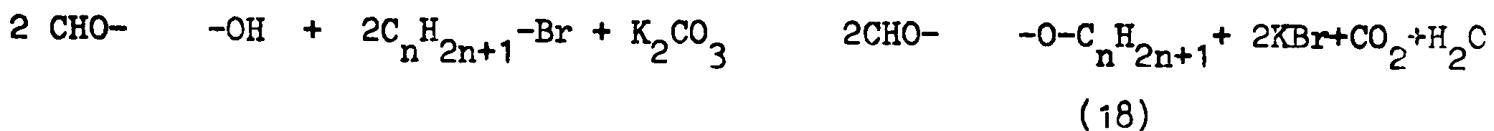
Les phases éthérées sont combinées et lavées à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium, l'éther est évaporé et l'amine cristallise.

Toutes les amines préparées ont été recristallisées dans un mélange éthanol-eau (Rendement : 75 à 85%).

Amine	Température de fusion
23-1	83°C
23-2	60°C
23-3	43°C
23-4	112°C
24	83,5°C

IV.4 - Préparation des p-alkyloxybenzaldehydes (18).

Ces aldehydes sont obtenus par O-alkylation du p-hydroxybenzaldehyde par des bromures d'alkyle dans la cyclohexanone en présence de carbonate de potassium anhydre selon (57).



12,2 g (0,1 mole) de p-hydroxybenzaldehyde, 60 g (0,4 mole) de carbonate de potassium, 0,16 mole de bromure d'alkyle et 80 ml de cyclohexanone sont chauffés à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, le précipité lavé à l'éther. Les solvants sont éliminés et le résidu est distillé sous pression réduite. Rendement: 80%.

IV.5 - Préparation des bases de Schiff (13,14).

Les bases de Schiff sont obtenues par condensation des amines (23-1 à 23-4 et 24) avec les aldehydes (18, 19) dans l'éthanol absolu.

0,001 mole d'amine (23-1 à 23-4, 24) et 0,0012 mole d'aldehyde (18) (0,0006 mole pour (19)) sont dissous dans 10 ml d'éthanol absolu; une goutte d'acide acétique est ajoutée comme catalyseur.

Le mélange obtenu est agité pendant trois heures à la température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis recristallisé dans l'éthanol absolu ou l'acétate d'éthyle selon les cas.

IV.6 - Préparation des p, p'-azoxy di (cinnamates de S(-) méthyl -2 butyle à substitués) (31).

Ces composés sont obtenus par oxydation duplicative des p-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle à substitués (23) par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique selon (63).

2,05 g d'acétonitrile, 20 ml de méthanol et 0,009 mole de l'amine (23-1 au 23-2) sont mélangés et chauffés à 35-40°C. A cette solution quelques gouttes de soude 2N sont ajoutées. 6,8 ml d'eau oxygénée à 30% sont introduits par portion en maintenant le pH à 9,5 (le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pHmètre) par addition de soude 2N. La solution obtenue est agitée vigoureusement pendant 5 h. à 35-40°C en maintenant toujours le pH à 9,5. La solution est refroidie, le précipité est filtré et recristallisé dans l'éthanol absolu (Rendement : 60%).

IV.7 - Préparation des p-alkylbenzoates de p'-oxy à cyanocinnamates d'alkyl (32).

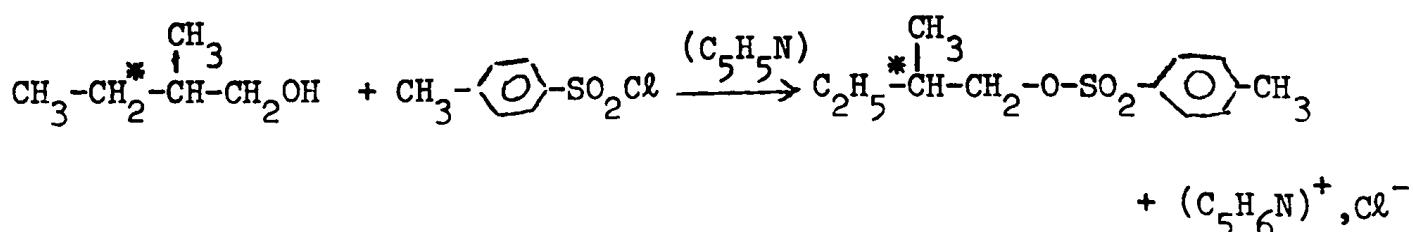
IV.7.1 - Préparation du p-(S) méthyl-2 butylbenzoate de p'-oxy à cyanocinnamate d'octyl (35).

IV.7.1.1 - Préparation du p-(S)méthyl-2 butylbenzène (44).

Ce composé est obtenu par réaction entre le magnésien du bromobenzène et le tosylate de S(-)méthyl-2 butyle (45) dans l'éther.

a) Préparation du tosylate de S(-) méthyl-2 butyle (45).

(45) est obtenu en estérifiant le chlorure de p-toluenesulfonyle par le S(-) méthyl-2 butanol dans la pyridine selon (64).



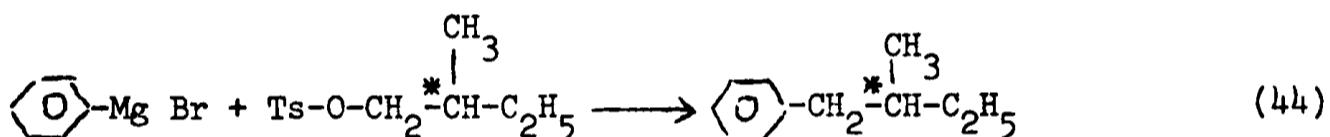
88,5 g (1 mole) de S(-) methyl-2 butanol sont dissous dans 900 ml de pyridine et la solution résultante est refroidie par un bain de glace.

381 g (2 moles) de chlorure de p-toluenesulfonyle sont ajoutés. Le mélange réactionnel est encore agité pendant une heure puis est abandonné pour la nuit au réfrigérateur.

Après dilution avec de l'eau, la solution est extraite à l'éther (4×200 ml). Les phases éthérées réunies sont lavées avec une solution d'acide sulfurique à 10% puis à l'eau jusqu'à neutralité puis séchées sur sulfate de magnésium. L'éther est évaporé. 225 g (93%) du tosylate (45) sont obtenus.

b) Préparation du (S) methyl-2 butylbenzène (44).

Ce composé est préparé par réaction entre le magnésien correspondant au bromobenzène et le tosylate (45) dans l'éther selon⁽⁶⁴⁾.



Le magnésien du bromobenzène est préparé en faisant réagir 64,5 g (0,41 mole) de bromobenzène avec 9,85 g (0,41 mole) de magnésium dans 500 ml d'éther. 200 g (0,82 mole) du tosylate (45) dissous dans 600 ml d'éther sont ajoutés goutte à goutte au bromure de phénylmagnésium. Le mélange est agité 2 heures après la fin de l'addition puis chauffé 2 heures à reflux et est abandonné pour la nuit.

Après addition d'une solution d'acide sulfurique dilué jusqu'à dissolution complète des sels formés, la phase éthérée est séparée.

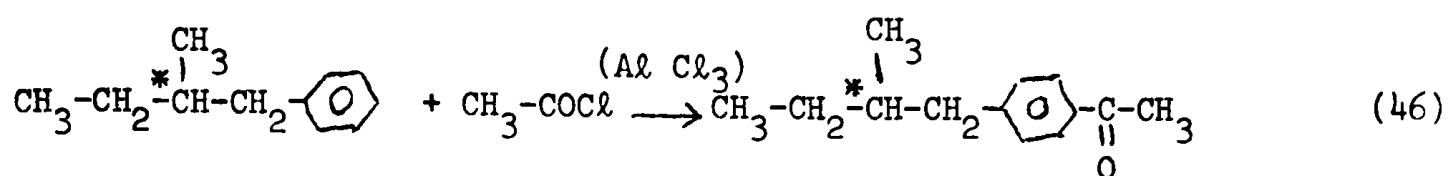
La phase aqueuse est extraite à l'éther; les phases éthérées sont réunies, lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, à l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium.

L'éther est éliminé et le résidu distillé par entraînement à la vapeur d'eau. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite.

Température d'ébullition 90-95°C (20 mm). Rendement 22 g (36%).

IV.7.1.2 - Préparation de la p-méthyl-2butyl acétophénone (46).

(46) est obtenu par une réaction de Friedel-Crafts entre le méthyl-2 butyl benzène (45) et le chlorure d'acétyle selon (63).



12 g (0,081 mole) de méthyl-2 butylbenzène (45) sont ajoutés à une suspension de 9,7 g de trichlorure d'aluminium dans 60 ml de tétrachlorure de carbone et 7 ml de chlorure d'acétyle à 0-5°C. La solution est agitée encore pendant une heure après la fin de l'addition et est alors versée sur 40 ml d'acide chlorhydrique concentré et 80 g de glace.

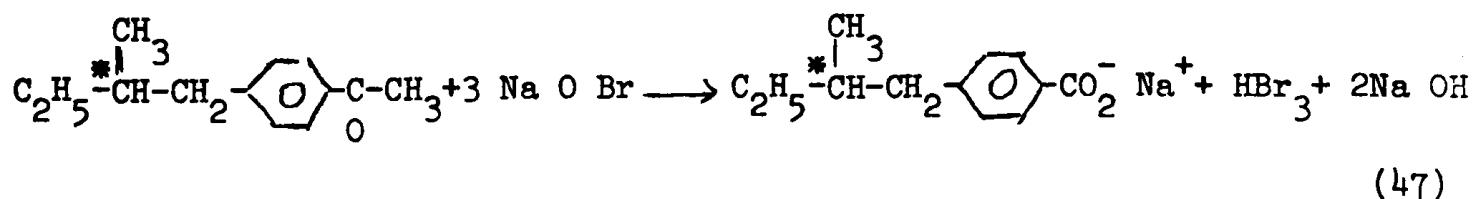
La phase organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique (2N), à l'eau puis est séchée sur tamis moléculaire (4 Å).

Après élimination du tétrachlorure de carbone, le résidu est distillé sous pression réduite. Température d'ébullition : 123°C (2 mm).

Rendement : 11,5 g (75%).

IV.7.1.3 - Préparation de l'acide p-méthyl-2butylbenzoïque (47).

L'oxydation de (46) par une solution d'hypobromite de sodium selon (65) conduit à l'aide benzoïque p-substitué (47).



Une solution d'hypobromite de sodium (préparée en ajoutant 11 ml de brome à une solution de 31,5 g de soude dans 150 ml à 5-8°C) est ajoutée goutte à goutte dans 8,9 g (0,06 mole) de (46) dissous dans 100 ml de dioxane. Après la fin de l'addition, la solution est agitée une heure. L'excès d'hypobromite est détruit par addition de bisulfite de sodium.

Le mélange réactionnel est versé dans 750 ml d'eau et environ 250 ml de solution sont éliminés par distillation au rotavapor.

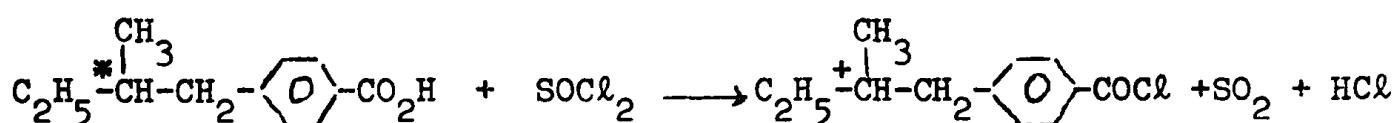
La solution restante est acidifiée par l'acide sulfurique concentré .

L'acide qui précipite est filtré , lavé à l'eau et séché dans un dessicateur.

Rendement : 7,8 g (86%).

IV.7.1.4 - Préparation du chlorure d'acide (48) correspondant à l'acide (47).

Le chlorure d'acide (48) est obtenu en traitant l'acide benzoïque p-substitué (47) par le chlorure de thionyle.



7,8 g d'acide (47), 20 ml de chlorure de thionyle et 18 ml de benzène sont chauffés à reflux pendant 5 heures.

Après élimination du benzène et du chlorure de thionyle, le résidu est distillé sous pression réduite. Température d'ébullition : 135-140°C(0,7mm)

Rendement : 7 g (65%).

IV.7.1.5 - Préparation de l'acide p-hydroxy α cyanocinnamique (49).

Ce composé est obtenu par une réaction de condensation entre le p-hydroxybenzaldehyde et l'acide cyanoacétique catalysée par la pipéridine selon (78)
(Le mode opératoire est identique à IV.1.3).

IV.7.1.6 - Préparation de l'acide (p-méthyl-2 butyl benzoate de p'oxy α cyanocinnamique (50).

(50) est obtenu par estérification du chlorure d'acide (48) par l'acide p-hydroxy α cyanocinnamique (49) dans la pyridine.

(Le mode opératoire est identique à IV.3.2)

L'acide ester est recristallisé dans un mélange éthanol-eau.

IV.7.1.7 - Préparation du chlorure d'acide (51) correspondant à l'acide-ester (50).

Ce composé est obtenu en traitant l'acide (50) par le chlorure de thionyle (le mode opératoire est identique à IV.3.1).

IV.7.1.8 - Préparation du p-méthyl-2butylbenzoate de p'-oxy α cyano-cinnamate d'octyl (35).

Ce composé est obtenu par estérification du chlorure d'acide (51) par l'octanol dans la pyridine (le mode opératoire est identique à IV.3.2).

Température de fusion : 68-70°C.

IV.7.2 - Préparation du p-octylbenzoate de p'-oxy α cyanocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (36).

Ce composé est obtenu par la suite de réaction utilisée pour le composé (35) (voir IV.7.1). Température de fusion : 78-80°C.

C H A P I T R E V

C O N C L U S I O N

Tout au long de cette étude, nous avons eu la chance de pouvoir travailler dans un domaine nouveau, la ferroélectricité dans les cristaux liquides.

La découverte de propriétés ferroélectriques dans une phase mésomorphe est le résultat d'une coopération étroite entre physiciens et chimistes puisqu'à un raisonnement théorique permettant d'envisager l'existence de propriétés ferroélectriques dans la phase smectique C chirale a succédé, après discussion, la synthèse d'un composé possédant cette phase smectique C chirale dans lequel a été mise en évidence expérimentalement la ferroélectricité. Une étude plus approfondie de ces propriétés ferroélectriques nécessitant de nouveaux composés, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse de composés mésomorphes possédant la phase smectique C chirale.

Nous avons donc préparé des p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates substitués et des terephthalidène di(p-aminocinnamates α substitués) tous formés par estérification à l'aide d'alcools optiquement actifs, le S(-) méthyl-2 butanol et le R(-) chloro-2 propanol, les substituants en α utilisés étant H, CH_3 , Cl et CN.

L'examen du mésomorphisme des composés préparés a montré que dans chaque série il était possible de trouver des composés présentant la phase smectique C chirale même si, dans certains cas, elle n'était pas monotropique.

Nous avons ensuite utilisé quelques uns de ces composés dans une étude comparative de leurs propriétés ferroélectriques.

A partir d'une expérience simple utilisant les propriétés électrooptiques de la phase smectique C chirale, nous avons obtenu une estimation de la polarisation permanente pour trois composés, le p-décyloxybenzylidène p'-amino-cinnamate de S(-) méthyl-2butyle ($P_o = 1.10^{-3}$ D/mole/rad.), le p-tétradécyloxybenzylidène p'-amino à cyano cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle ($P_o = 1,1.10^{-3}$ D/mol./rad.) et le p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de R(-)chloro-2propyle ($P_o = 12,5.10^{-3}$ D/Mol./rad.). Les valeurs de polarisation montrent que les meilleurs résultats sont obtenus pour le composé dans lequel la carbone asymétrique est porteur du groupement à fort moment dipolaire.

Nous avons proposé pour expliquer ce phénomène la possibilité d'une "rotation générée" de la partie asymétrique de la molécule sur elle-même, aboutissant à la réduction du moyennage par rotation des moments transverses à la molécule.

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ayant permis de progresser dans la connaissance des relations entre structure moléculaire et ferroélectricité, nous pouvons plus aisément qu'auparavant imaginer quelques moyens permettant d'accroître encore la polarisation permanente des matériaux.

Nous pouvons envisager le remplacement dans les p-alkyloxybenzylidène p'-aminocinnamates de R(-) chloro-2 propyle, du R(-)chloro-2 propanol par des alcools optiquement actifs du type cyano-2 propanol, chloro-2 phenyl-3 propanol au cyano-2 phenyl-3 propanol^(80,83,84), l'inconnue demeurant la possibilité d'obtention d'une phase smectique C chirale dans ces conditions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Dans ce cas les phases mésomorphes seront dites énantiotropes. Il arrive parfois que des phases mésomorphes n'apparaissent qu'au refroidissement à partir du liquide isotrope ou d'une autre phase mésomorphe; elles seront dites monotropes.
- 2) F. REINITZER, Monatsh, 9, 421 (1888).
- 3) Voir, History of Liquid Crystal par Kelker H., Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 21, 1 (1973).
- 4) G. FRIEDEL, Annales de Physique, 18, 273 (1922).
- 5) D. WÖRLANDER, Berichte 4, 1415 (1907).
- 6) H. ARNOLD , H. SACKMANN, Z. Physic. Chem. (Leipzig) 213, 137 (1960).
- 7) a) H. SACKMANN, D. DEMUS, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2, 81 (1966).
b) H. SACKMANN, D. DEMUS, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 21, 239 (1973).
- 8) J. BILLARD, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 95, 206 (1972).
- 9) P.G. DE GENNES, The Physics of Liquid Crystals, p.13. (Clarendon Press; Oxford, 1974).
- 10) I.G. CHISTYAKOV, Sov. Phys. Cryst. 8, 691 (1963).
- 11) T.R. TAYLOR, S.L. ARORA, J.L. FERGASON, Phys. Rev. Lett., 25, 722 (1970).
- 12) A.M. LEVELUT, M. LAMBERT, C. R. Acad. Sc. Paris, 272 B, 1018 (1971).
- 13) A. DE VRIES, D.L. FICHEL, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 16, 311 (1972).
- 14) J. DOUCET, A.M. LEVELUT, M. LAMBERT, L. LIEBERT, L. STRZELECKI, J. Physique, Colloq. 36, C 1-21, (1975).
- 15) D. DEMUS, S. DIELE, M. KLAPPERSTUK, V. LINK, H.ZASCHKE, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 15, 161 (1971).
- 16) J. BILLARD, C.R. Acad. Sc. Paris, 280 B, 573 (1975).
- 17) S. DUDE, P. BRAND, H. SACKMANN, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 17, 163 (1972).
- 18) L. ARORA, J.L. FERGASON, A. SAUPE, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 243 (1970).
- 19) R.B. MEYER, L. LIEBERT, L. STRZELECKI, P. KELLER, J. Physique Lett. 36, L-69 (1975).
- 20) G.W. GRAY, Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals, (Academic Press; New York, 1962).

- 21) D. DEMUS, H. DEMUS, H. ZASCHKE, Flüssige Kristalle in tabellen (Deutschev Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, 1972).
- 22) G.W. GRAY, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1, 333 (1966).
- 23) M.J.S. DERWAR, R.S. GOLDBERG, J. Am. Chem. Soc. 92, 1582 (1970).
- 24) M.J.S. DERWAR, R.M. RIDDLE, J. Am. Chem. Soc. , 97, 6658 (1975).
- 25) M.J.S. DERWAR, R.M. RIDDLE, J. Am. Chem. Soc., 97, 6662 (1975).
- 26) G.W. GRAY, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 7, 127 (1969).
- 27) S.L. ARORA, J.L. FERGASON, T.R. TAYLOR, J. Org. Chem., 35, 4055 (1970).
- 28) G.W. GRAY, K.J. HARRISSON, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 13, 37 (1971).
- 29) G.W. GRAY, K.J. HARRISSON, Symp. Faraday Soc., 5, 54 (1971).
- 30) S.L. ARORA, J.L. FERGASON, Symp. Faraday Soc., 5, 97 (1971).
- 31) G.W. GRAY, J. Physique Colloq. 36, C1-337 (1975).
- 32) J. JACQUES, J. Physique Colloq., 37, sous presse (1976).
- 33) W.H. DE JEU, Communication présentée à la Conférence Européenne sur les smectiques thermotropes (Les Arcs, 1975).
- 34) J. GOODBY, G.W. GRAY, J. Physique Colloq., 37 (1976) sous presse.
- 35) W.L. MC MILLAN, Phys. Rev. A, 8, 1921 (1973).
- 36) P. KELLER, L. LIEBERT, L. STRZELECKI, J. Physique Colloq., 37 (1976) sous presse.
- 37) a) P. KELLER, S. JUGE, L. LIEBERT, L. STRZELECKI, C. R. Acad. Sc. Paris, 282 C, 639 (1976).
b) J.P. BERTHAULT, P. KELLER, Bull. Soc. Chim. France 135 (1976).
- 38) P. KELLER, L. LIEBERT, Ph. MARTINOT-LAGARDE, (résultats à paraître).
- 39) P. PIERANSKI, E. GUYON, P. KELLER, J. Physique, 36, 1005 (1975).
- 40) R. BLINC, Phys. Stat. Sol., 70B, K. 29 (1975).
- 41) R. DUKE, G. DURAND, P. KELLER, L. LIEBERT, R.B. MEYER, (à paraître).
- 42) L.J. YU, H. LEE, C.S. BACK, M.M. LABES, Phys. Rev. Lett., 36, 388 (1976).
- 43) La notation utilisée est celle proposée par Verbit L. (Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 15, 89 (1971). que nous pouvons expliquer par un exemple. La notation classique $\text{C} \xrightarrow[T_1]{\quad} \text{S}_1 \xrightarrow[T_2]{\quad} \text{N} \xrightarrow[T_3]{\quad} \text{I}$ donnera selon Verbit : $\text{K T}_1 \text{ S}_1 \text{ T}_2 \text{ N}$
- $\text{T}_3 \text{ I } (\text{T}_4 \text{ S}_2)$.
- 44) W.Z. URBACH, J. BILLARD, C.R. Acad. Sc. Paris, 274B, 1287 (1972).
- 45) W. HELFRICH, C.S. OH, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 14, 289 (1971).
- 46) J. CASTELLANO, C.S. OH, M. MC CAFFREY, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 27, 417 (1974).
- 47) M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 8, 367 (1969).

- 48) Y.Y. HSU, D. DOLPHIN, Liquid Crystals and Ordered Fluids, V.2, p. 461
(Johnson and Porter; Plenum Press (New York), 1973).
- 49) M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 10, 429 (1970).
- 50) J.A. CASTELLANO, J.E. GOLDMACHER, L.A. BORTON, J.S. KONE, J. Org. Chem. 33,
3501 (1968).
- 51) G. PELZL, H. SACKMANN, Symp. Faraday Soc., 5, 68 (1971).
- 52) D. COATES, K.J. HARRISON, G.W. GRAY, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 22, 99 (1973).
- 53) G.W. GRAY, J. Physique Colloq., 36, C1-337 (1975).
- 54) D. COATES, G.W. GRAY, J. Physique Colloq., 36, C1-365 (1975).
- 55) L. STRZELECKI, L. LIEBERT, P. KELLER, Bull. Soc. Chim. France, 2750 (1975).
- 56) D. DEMUS, H. SACKMANN, G. KUNICKE, Z. Naturforsch., 23a, 76 (1968).
- 57) G.W. GRAY, B. JONES, J. Chem. Soc. 1467 (1954).
- 58) W.Z. URBACH, Thèse, Université Paris VI (1973).
- 59) A. M. LEVELUT, J. DOUCET, Communication privée.
- 60) W.H. DE JEU, J. VAN DER VEEN, Philips Res. Repts. 27, 172 (1972).
- 61) L. STRZELECKI, L. LIEBERT, D. VACOGNE, Bull. Soc. Chim. France, 2849 (1974).
- 62) J.S. DAVE, P.R. PATEL, K.L. VASONTI, Indian J. Chem. 4, 505 (1966).
- 63) J. VAN DER VEEN, W.H. DE JEU, A.H. GROBBEN, J. BOVEN, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 17, 291 (1972).
- 64) D. DOLPHIN, Z. MULJIANI, J. CHENG, R.B. MEYER, J. Chem. Phys. 58, 413 (1973).
- 65) W.S. JOHNSON, C.D. GUTSCHE, Z.D. OFFENHAUER, J. Am. Chem. Soc. 68, 1648 (1946).
- 66) Ph. MARTINOT-LAGARDE, J. Physique Colloq. 37 (1976) sous presse.
- 67) Ce travail a été réalisé en collaboration avec Ph. Martinot-Lagarde (38).
- 68) Ph. Martinot Lagarde, résultats non publiés.
- 69) a) B. DELOCHE, J. CHARVOLIN, L. LIEBERT, L. STRZELECKI, J. Physique Colloq. 36, C1-21 (1975).
b) J. CHARVOLIN, B. DELOCHE, J. Physique Colloq. 37 (1976) sous presse.
- 70) M. DVOLAITSKY, F. POLDY, C. TAUPIN, Phys. Lett. 45 A, 454 (1973).
- 71) J. DOUCET, A.M. LEVELUT, M. LAMBERT, Phys. Rev. Lett. 32, 301 (1974).
- 72) H. HERVET, F. VOLINO, A.J. DIANOUX, R.E. LECHNER, J. Physique Lett. 35,
151 (1974).
- 73) Handbook of Chemistry in Physics, Page E-71.
(The chemical Rubber Company (50th edition, 1969-1970)).
- 74) D.J. GRAM, G.S. HAMMOND, Chimie Organique, page 426-427 (Les presses de l'Université de Laval (Québec); 2ème ed. (1968)).
- 75) A.I. VOGEL, Elementary practical organic Chemistry Part. 1, page 322,
(Longmans ed., 1966).

- 76) A. HOCHAPFEL, D. BERCHET, R. PERRON, J. PETIT, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 13, 165 (1971).
- 77) Organic Syntheses. Collective V.1, p. 181 (1962).
- 78) H. LE MOAL, R. CORRE, A. FOUCAUD, R. DANION POUGET, C. GODREAU, Bull. Soc. Chem. France , 2156 (1968).
- 79) Ce travail a été réalisé en collaboration avec S. JUGE (37 a).
- 80) W. GERRARD, J. KENYAN, H. PHILLIPS, J. Chem. Soc. 153 (1937).
- 81) E.L. ELIEL, C. HERRMANN, J.T. TRAXLER, J. Am. Chem. Soc. 78, 1193 (1956).
- 82) Ce travail a été effectué dans l'équipe du professeur R.B. MEYER (Gordon Mc Kay Laboratories of Applied Physics , Harvard University, Cambridge, Mass.)
- 83) E.L. ELIEL, J.P. FREEMAN, J. Am. Chem. Soc., 74 923 (1952).
- 84) R.A. SMILEY, C. ARNOLD, J. Org. Chem., 25, 257 (1960).