HAL
open science

SYNTHÈSE DE CRISTAUX LIQUIDES FERROÉLECTRIQUES

P. Keller, L. Liebert, L. Strzelecki

To cite this version:

P. Keller, L. Liebert, L. Strzelecki. SYNTHÈSE DE CRISTAUX LIQUIDES FERROÉLECTRIQUES. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C3), pp.C3-27-C3-33. 10.1051/jphyscol:1976304 . jpa-00216487

HAL Id: jpa-00216487

https://hal.science/jpa-00216487

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

JOURNAL DE PHYSIQUE *Colloque* C3, *supplément au n*° 6, *Tome* 37, Juin 1976, *page* C3-27

SYNTHÈSE DE CRISTAUX LIQUIDES FERROÉLECTRIQUES (*)

P. KELLER (**), L. LIEBERT et L. STRZELECKI

Laboratoire de Physique des Solides (***)
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

Résumé. — Des séries homologues de p-alcoxybenzylidène p'-aminocinnamates de méthyl-2 butyle α substitués et de térephtal *bis* (p-aminocinnamates de méthyl-2 butyle α substitués) ont été préparées. Les substituants utilisés sont H, CH_3, Cl et CN. Leur mésomorphisme a été étudié. La plupart des composés possèdent des phases smectique A et smectique C chirale. Lorsque le substituant en α est Cl ou CN les phases smectiques C chirales sont seulement monotropiques.

Abstract. — Homologous series of 2-methyl butyl α substituted p-alcoxybenzylidene p'-aminocinnamates and terephtal *bis* (2-methyl butyl α substituted p-aminocinnamates) have been synthesized, and the mesomorphism has been studied. Most of the compounds exhibite smectic A and chiral smectic C phases. When the substitutes are CL or CN, the chiral smectic C phase is only monotropic.

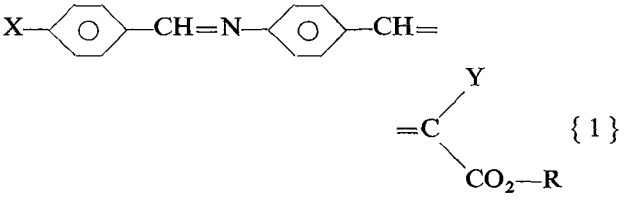
1. **Introduction.** — Les études physiques et physicochimiques entreprises sur les composés mésomorphes étaient centrées jusqu'à ces dernières années sur la phase nématique [1], mais depuis peu est apparu clairement l'intérêt croissant provoqué par le polymorphisme extraordinaire des smectiques [2].

L'étude d'une phase smectique particulière, la phase smectique C à torsion spontanée ou phase smectique C chirale (que nous noterons phase smectique C*), a permis de mettre en évidence expérimentalement pour la première fois dans une phase mésomorphe des propriétés ferroélectriques [3, 4, 5] prévues théoriquement par McMillan [6]. 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 mésomorphes possédant la phase smectique C*.

2. **Résultats.** — L'obtention d'une phase smectique C* est réalisable en utilisant deux voies différentes, ces deux possibilités étant liées à la structure même de la phase smectique C* [7, 8]. (Cette phase smectique C* a une structure identique à celle d'une phase smectique C normale à laquelle s'ajoute une torsion spontanée autour d'un axe perpendiculaire au plan des strates.)

Cette torsion spontanée peut être induite de deux façons [9] : soit en chiralisant une phase smectique C normale par addition d'une petite quantité d'un composé optiquement actif mésomorphe ou non, soit en préparant un composé mésomorphe montrant la phase smectique C et possédant dans sa structure un (ou des) carbone(s) asymétrique(s).

De l'étude de la littérature, il ressort que très peu de composés mésomorphes exhibant une phase smectique C* sont décrits [9, 14], mais par contre de nombreux composés, comme les arylidènes aminocinnamates { 1 } sont bien connus pour leur polymorphisme smectique [10, 15, 16] et pour présenter assez souvent la phase smectique C [17].

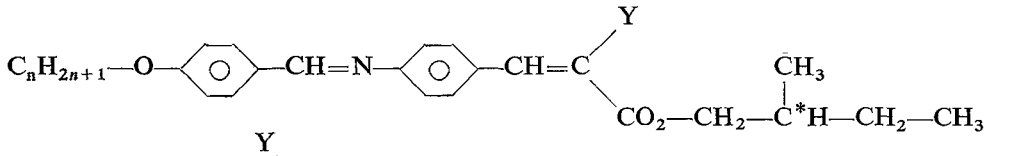


{ 1 }

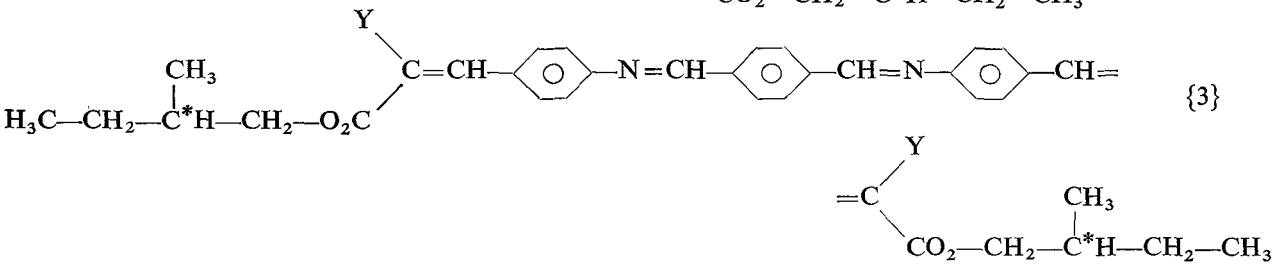
Nos premiers travaux sur ce type de composés ayant confirmé la possibilité d'obtenir la phase smectique C* (3), et les grandes possibilités de variations structurales (portant sur X, Y ou R) offertes par ce genre de composés, nous ont conduits à préparer des séries homologues de p-alcoxybenzylidène p'-aminocinnamates α substitués { 2 } et de térephtal bis(p-aminocinnamates α substitués) { 3 }, tous estérifiés par un alcool optiquement actif, le S(-)méthyl-2 butanol :

(*) Travail soutenu par un contrat D. R. M. E. (74/556).
(**) Partie d'une thèse de P. K. en préparation pour l'obtention du grade de docteur de spécialité.
(***) Laboratoire associé au C. N. R. S.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1976304

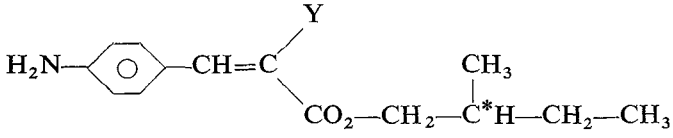


{2}



{3}

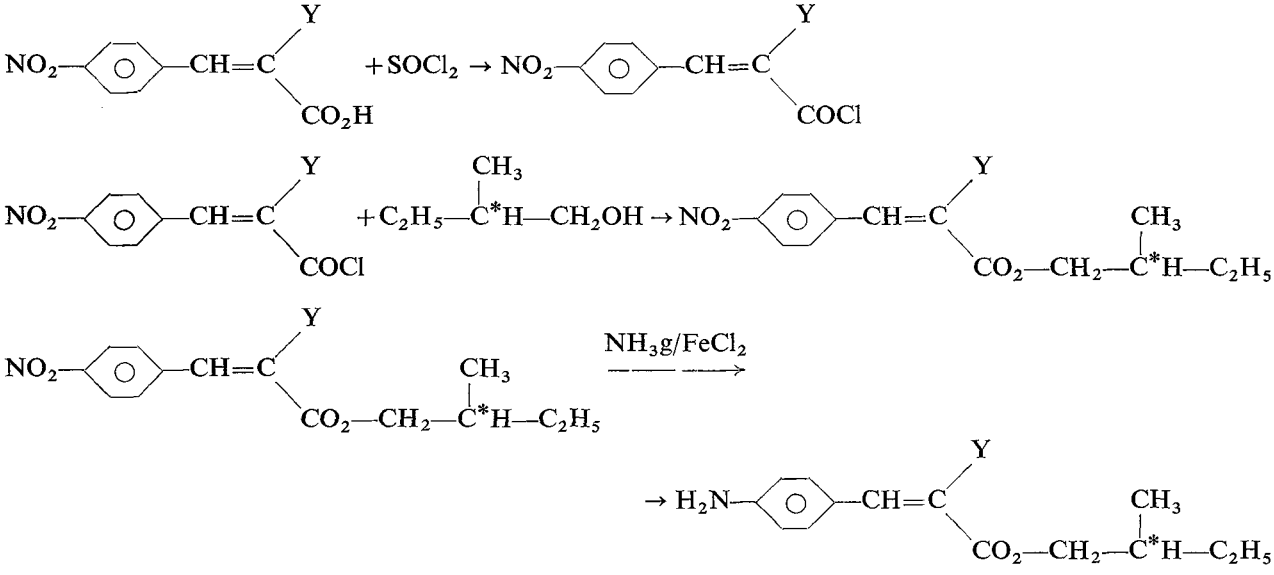
Notre but étant d'augmenter le moment dipolaire transverse de la molécule, facteur qui semble important [3, 4] pour l'intensité du phénomène ferroélectrique dans la phase smectique C*, nous avons utilisé des substituants Y de moments dipolaires croissants (H, CH_3, Cl, CN). Les composés préparés, de type { 2 } ou { 3 }, sont tous des bases de Schiff obtenues par condensation des amines { 4 } avec deux types d'aldehydes : des p-alcoxybenzaldéhydes et le térephtaldéhyde.



{4}

Y=H { 4a } Cl { 4c }
CH_3 { 4b } CN { 4d }

La synthèse des amines { 4 } a été conduite, pour tous les Y, selon [10] en utilisant le schéma réactionnel suivant :



Les acides p-nitrocinnamiques α substitués utilisés ont été préparés par une réaction de Perkin entre le p-nitrobenzaldéhyde et l'anhydride propionique, l'acide chloroacétique et l'acide cyanoacétique respectivement pour Y = CH_3, Cl et CN. Les conditions expérimentales utilisées sont différentes pour chacuns des acides préparés et seront exposées en détail dans la partie expérimentale.

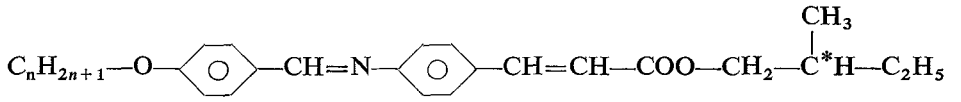
Les amines ({ 4*a* } à { 4*d* }) obtenues sont utilisées dans des réactions de condensation avec d'une part des p-alcoxybenzaldehydes préparés selon [18], et d'autre part le térephtaldehyde qui est commercial. Les différents composés préparés pour chaque amine ({ 4*a* } à { 4*d* }) sont donnés dans les cinq tableaux suivants numérotés de I à V avec les différentes phases mésomorphes présentes et les températures de fusion et de transition.

Dans tous les tableaux, les abréviations utilisées sont :

C = cristal, SB = smectique B, SH* = smec

TABLEAU I

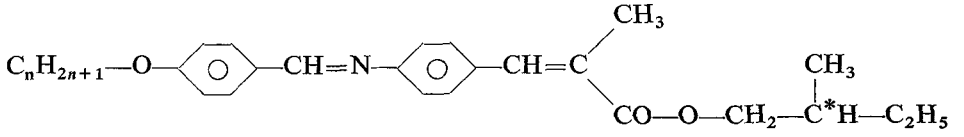
Températures de transition des p-alcoxybenzylidène p'-aminocinnamates de S(-) méthyl-2 butyle
(Les composés de $n = 1$ à $n = 8$ ont été décrits par Gray (16a), mais les phases smectiques présentes n'étaient pas identifiées)



n	C	SB	SH*	SC*	SA	N	I
1	47	● —	—	—	66	● 80	● 100
2	45	● —	—	—	78	● —	128
3	83	● —	—	—	88	● —	122,5
4	74	● —	—	—	88,5	● —	130
5	—	55,5	●	79 ●	81	● —	123
6	—	62,5	●	76 ●	86	● —	123
7	—	(71)	●	75 ●	94	● —	120
8	—	(68)	●	74,5 ●	93	● —	119
9	—	(65)	●	75 ●	95,5	● —	118
10	—	(63)	●	76 ●	92	● —	117
14	—	—		72,5 ●	86	● —	112

TABLEAU II

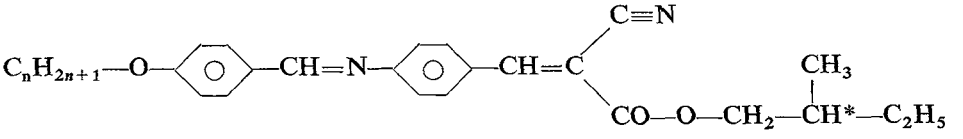
Températures de transition des p-alcoxybenzylidène p'-amino α méthyl cinnamates de méthyl-2 butyle



n	C	SC*	SA	N*	I
4	—	45	●	96,4	● 99,6
5	—	38	●	90,5	● 91,8
6	(30)	● 38	●	—	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 III

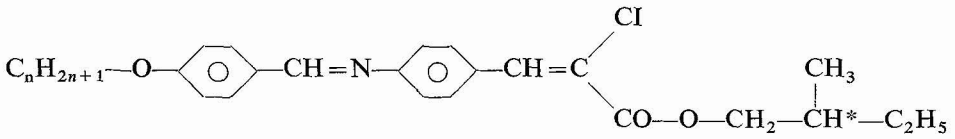
Températures de transition des p-alcoxybenzylidène p'-amino α cyano cinnamates de méthyl-2 butyle



n	C	SC*	SA	N*	I
4	—	(90,5)	●	(93)	● 94
5	—	(80,5)	●	83	● 88,5
6	—	(90)	●	92,5	● 96
7	(65)	● 87	●	94	● 95
8	(71)	● 88	●	—	98,5
9	(75,5)	● 90	●	—	100,5
10	(70)	● 92	●	—	104
14	(71)	● 78	●	—	105

TABLEAU IV

Températures de transition des p-alcoxybenzylidène p'-amino α chloro cinnamates de méthyl-2 butyle



n	C		SC*		SA		N*		I
6		(32)	●	47	●	—		62	
8		(38)	●	41	●	—		64	
10		(45)	●	51	●	—		71	
14		(41)	●	50,5	●	—		79	

TABLEAU V

Températures de transition des térephtal bis(p-aminocinnamates de méthyl-2 butyle α substitués).

(Le composé où X = H a été décrit par Urbach et Billard [9]).

X	C		SC*		SA		N*		I
H		149	●	180	●	242	●	288	
CH_3		150	●	166	●	226	●	262	
CI			●	146	●	186	●	208	
CN		(124)	●	173	●	213	●	290	

tique 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 à l'aide d'un microscope équipé d'une platine chauffante.

L'identification des diverses mésophases présentes pour chaque produit a été réalisée par l'étude des textures exhibées par des échantillons de faible épaisseur préparés entre lame et lamelle, en se référant :

— pour les phases cholestérique, smectique A, et smectique B, aux descriptions de textures effectuées par Sackmann et Demus [19, 20]

— pour la phase smectique C*, aux descriptions de textures de Helfrich et Oh [11], et de Hsu et Dolphin [12].

Pour les phases smectique C chirale (1) et smectique H chirale (2), l'identification des mésophases a été vérifiée par des diagrammes de diffraction de rayons X.

Quelques textures caractéristiques obtenues dans des échantillons de faible épaisseur sont présentées, pour la phase smectique C*, dans les photographies 1, 2 et 3, et pour la phase smectique H*, dans les photographies 4 et 5.

(1) Par Duke, R., résultats à paraître.
(2) Par Levelut, A. M., communication privée.

Les séries homologues de composés préparées permettent en outre de dégager et de discuter quelques effets liés directement aux variations de structures des composés étudiés et portant sur le mésomorphisme smectique.

Nous pouvons, en particulier, comme l'ont déjà fait plusieurs auteurs (16*c*, 21, 22] mettre en évidence l'influence d'un substituant latéral sur la stabilité et la nature des phases smectiques présentes, ainsi que sur les

PHOTO 1. — Phase smectique C chirale du p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (Temp. : 84 °C ; Nicols croisés ; Agrandissement 500 fois).

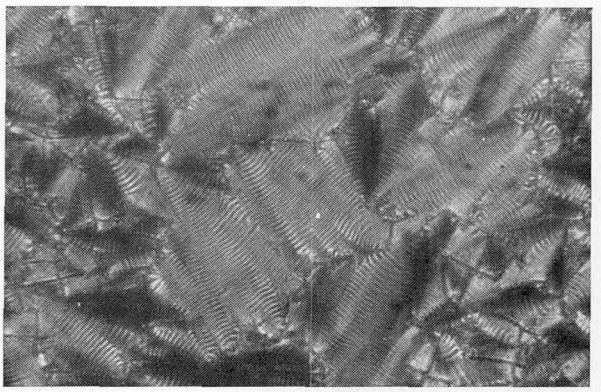


PHOTO 2. — Phase smectique C chirale du p-décyloxybenzylidène p'-amino cyano cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle (Temp. : 67 °C ; Nicols croisés ; Agrandissement 320 fois).

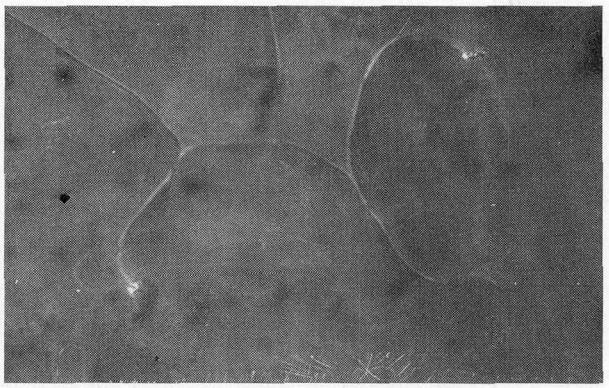


PHOTO 3. — Phase smectique C chirale du terephtal *bis*(p-amino méthyl cinnamate de S(-) méthyl-2 butyle). (Temp. : 160 °C ; Nicols croisés ; Agrandisseme nt 200 fois).

PHOTO 4. — Phase smectique H chirale du p-hexyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de S(-) méthyl-2 butyle. (Temp. : 67 °C ; Nicols croisés ; Agrandissement 320 fois.)

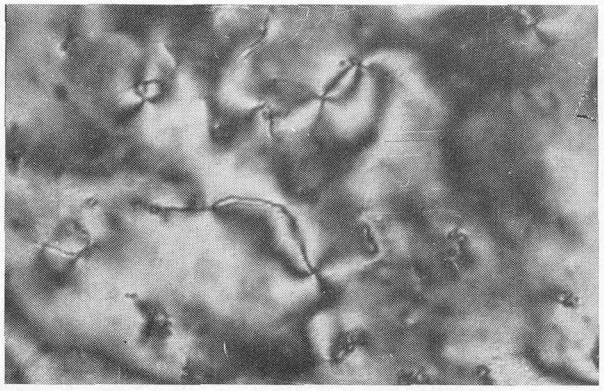


PHOTO 5. — Phase smectique H chirale dans le même produit. (Temp. : 69 °C ; Nicols croisés ; Agrandissement 500 fois).

températures de fusion et de transition des divers composés préparés.

La comparaison de la série sans substituant latéral (Fig. 1) avec les séries possédant un substituant (Fig. 2 et 3, Tableau IV) permet de dégager plusieurs faits importants qui sont :

— Une chute très importante (supérieure à 30 °C) des températures de transition isotrope pour les séries avec substituant par rapport à la série sans substituant s'accompagnant d'une diminution des températures de fusion pour les composés avec substituants peu polaires (CH_3, Cl) par rapport aux composés sans substituant. (Dans le cas où le substituant est très

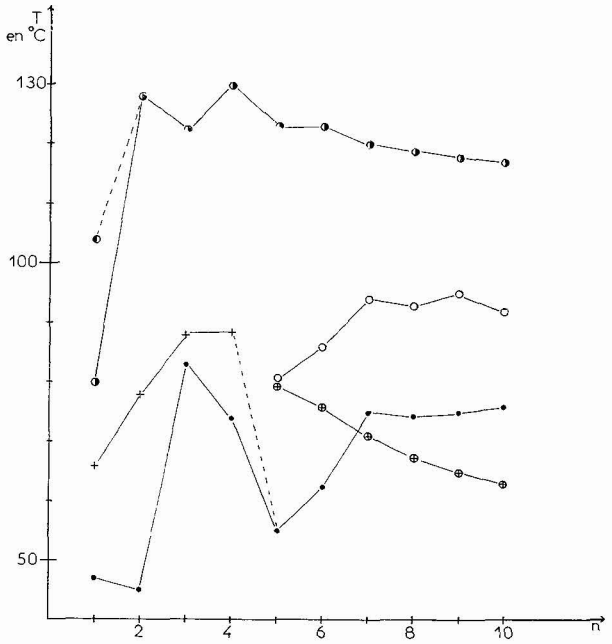


FIG. 1. — Courbe des températures de transition pour les p-alcoxybenzylidène p'-aminocinnamates de (S-) méthyl-2 butyle en fonction du nombre *n* de carbones dans la chaîne alcoxy : ● C → SB ou SH ou SC ; ○ SC* → SA ; + SB → SA ; ◑ SA → N* ou I ; ⊕ SH* → SC* ; ◐ N* → I.

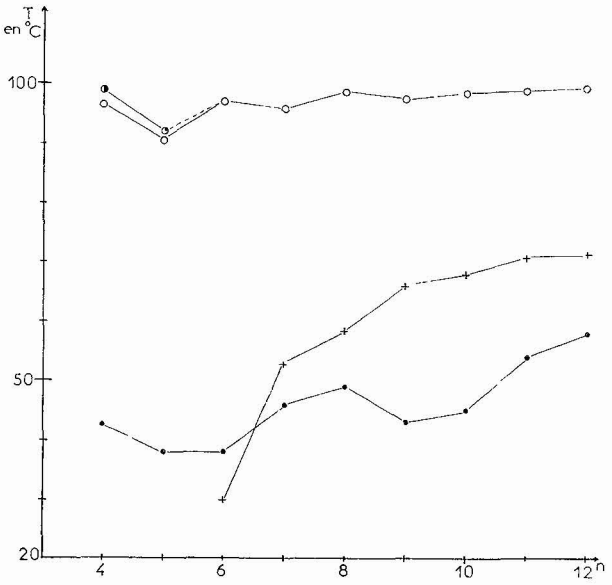


FIG. 2. — Courbe des températures de transition pour les p-alcoxybenzylidène p'-amino méthyl cinnamates de méthyl-2 butyle en fonction du nombre *n* de carbones dans la chaîne alcoxy : ● C → SA ou SC* ; + SC* → SA ; ○ SA → N* ou I ; ◑ N* → I.

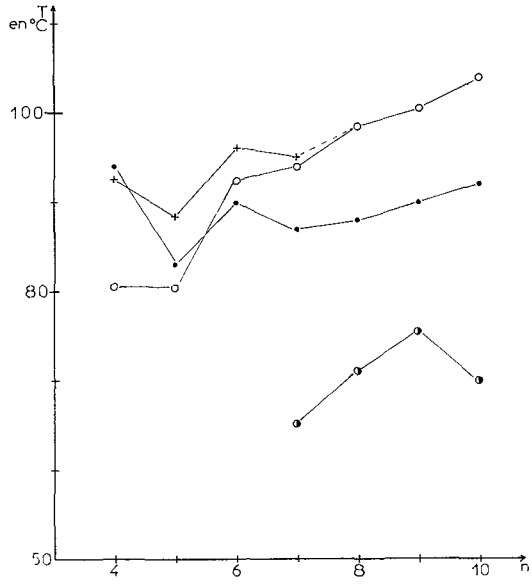


FIG. 3. — Courbe des températures de transition pour les p-alcoxybenzylidène p'-amino cyano cinnamates de S(-) méthyl 2 butyle en fonction du nombre *n* de carbones dans la chaîne alcoxy : ● C → I ou N ou SA ; ○ SA → N* ou I ; ◑ SC* → SA ; + N* → I.

polaire (Fig. 3, groupement nitrile) nous constatons une augmentation des températures de fusion que l'on peut expliquer par des forces attractives de type dipôle-dipôle entre les molécules, ce qui provoque une augmentation de cohésion du cristal et donc une augmentation des températures de fusion.)

— La disparition des phases smectiques très ordonnées (de type B [23] ou H [24]) qui sont présentes dans la série sans substituant latéral (Fig. 1) mais absentes dans les séries avec substituants latéraux (Fig. 2 et 3, Tableau IV).

Ces quelques faits peuvent s'expliquer simplement par l'augmentation de la largeur des molécules provoquée par la présence du substituant latéral, ce qui entraîne une augmentation des distances intermoléculaires aussi bien dans l'état solide que dans les différentes phases mésomorphes. Ces distances intermoléculaires plus grandes provoquent la diminution de la cohésion aussi bien dans le cristal que dans les phases smectiques ordonnées, entraînant même leur disparition, et la déstabilisation des autres phases mésomorphes.

Il nous semble par contre difficile de déterminer l'importance des facteurs structuraux sur l'existence et la stabilité de la phase smectique C chirale, par la seule étude des séries préparées ici. La seule remarque que nous puissions faire 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.

3. **Conclusion.** — Tous les composés des séries préparées présentant la phase smectique C chirale sont actuellement l'objet d'études physicochimiques portant sur leurs propriétés ferroélectriques ([3]). Il faut néanmoins remarquer que tous ces composés étant des bases de Schiff, leur utilisation demeure assez délicate du fait de leur instabilité très grande. Il semble donc indispensable d'obtenir des composés plus stables aussi bien pour faciliter les études physicochimiques fondamentales sur la ferroélectricité que pour envisager d'éventuelles applications pratiques.

Partie expérimentale. — Les points de fusion et de transition ont été observés à l'aide d'un microscope Orthoplan-Pol de Leitz, en utilisant la platine chauffante FP 52 de Mettler et mesurés par l'appareil de commande électronique FP 5 de Mettler.

— Préparation des acides p-nitrocinnamiques α substitués :

a) Acide p-nitro α méthyl cinnamique : l'acide est préparé par une réaction de Perkin entre le p-nitrobenzaldéhyde et l'anhydride propionique catalysée par le carbonate de potassium [25]. L'acide est recristallisé dans un mélange eau-éthanol. Pt de fusion : 208 °C (Litt [26] : 204/206 °C).

b) Acide p-nitro α chlorocinnamique : cet acide est préparé par une réaction de Perkin entre le p-nitrobenzaldéhyde et le sel de potassium de l'acide chloroacétique dans l'eau [27]. Le catalyseur utilisé est l'hydroxyde de sodium. L'acide est recristallisé dans un mélange eau-éthanol. Pt de fusion : 236 °C.

c) Acide p-nitro α cyanocinnamique : cet acide est préparé par une réaction de Perkin entre le p-nitrobenzaldehyde et l'acide cyanoacétique dans le dioxanne [28]. Le catalyseur utilisé est la pipéridine. (La préparation du dérivé chloré par cette méthode n'a pas donné de résultat satisfaisant). Point de fusion : 210 C° (Litt [28] : 210 °C).

— Préparation des p-aminocinnamates de méthyl-2 butyle α substitués. Les acides p-nitrocinnamiques α substitués sont transformés en p-aminocinnamates de méthyl-2 butyle α substitués par la suite de réactions utilisée par Leclercq *et coll.* [10], et présentée dans la première partie de cet article.

Toutes les amines obtenues sont recristallisées dans un mélange éthanol-eau :

Amines	{4*a*}	{4*b*}	{4*c*}	{4*d*}
Pt. Fusion	83	60	43	112
Litt.	83/84			

— Préparation des p-alcoxybenzaldéhydes : ils sont préparés de façon classique par la méthode décrite par Gray et Jones [18].

— Préparation des bases de Schiff : les réactions de condensation entre les amines préparées et les divers aldéhydes se font dans l'éthanol absolu avec une goutte d'acide acétique comme catalyseur. Toutes les bases de Schiff formées ont été recristallisées dans l'éthanol absolu.

([3]) Communication de Martinot Lagarde, Ph., Conférence des Arcs (déc. 1975), *J. Physique Colloq.* 37 (1976) (B).

Bibliographie

[1] DE GENNES, P. G., The Physics of Liquid Crystals (Clarendon Press Oxford) 1974.

[2] *J. Physique Colloq.* 36 (1975) CI Proc. of Fifth Inth. Conf. on Liquid Cryst. (1974).

[3] MEYER, R. B., LIEBERT, L., STRZELECKI, L., KELLER, P., *J. Physique Lett.* **36** (1975) L-69.

[4] PIERANSKI, P., GUYON, E., KELLER, P., *J. Physique* **36** (1975) 1005.

[5] BLINC, R., *Phys. Stat. Solids* (5b) **70** (1975) K-29.

[6] MCMILLAN, W. L., *Phys. Rev.* **A-8** (1973) 1921.

[7] SAUPE, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7** (1969) 59.

[8] BERREMAN, D. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** (1973) 175.

[9] URBACH, W. Z., BILLARD, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **274B** (1972) 1287.
BILLARD, J., *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95** (1972) 206.

[10] LECLERCQ, M., BILLARD, J., JACQUES, J., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **8** (1969) 367.

[11] HELFRICH, W., OH, C. S., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **14** (1971) 289.

[12] HSU, Y. Y., DOLPHIN, D., *Liq. Cryst. & Ord. Fluids* by J. F. Johnson & R. S. Porter (Plenum Press, New York) 1973, vol. 2, p. 461.

[13] CASTELLANO, J., OH, C. S., MCCAFFREY, M., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **27** (1974) 417.

[14] ARORA, S. L., FERGASON, J. L., SAUPE, A., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **10** (1970) 243.

[15] DEMUS, D., DEMUS, H., ZASCHKE, H., *Flussige Kristalle in Tabellen* (Deutschev Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig) 1972.

[16] (*a*) GRAY, G. W., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **7** (1969) 127.
(*b*) LECLERCQ, M., BILLARD, J., JACQUES, J., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **10** (1970) 429.
(*c*) GRAY, G. W., HARRISSON, K. J., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **13** (1971) 37.
(*d*) COATES, D., HARRISSON, K. J., GRAY, G. W., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **22** (1973) 99.
(*e*) COATES, D., GRAY, G. W., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C-1-365.
(*f*) GRAY, G. W., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C-I-337.

[17] DEMUS, D., SACKMANN, H., KUNICKE, G., *Z. Naturforsch.* **23a** (1968) 76.

[18] GRAY, G. W., JONES, B., *J. Chem. Soc.* (1954) 1467.

[19] SACKMANN, H., DEMUS, D., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **2** (1966) 81.

[20] SACKMANN, H., DEMUS, D., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **21** (1973) 239.

[21] GRAY, G. W., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **1** (1966) 333.

[22] GRAY, G. W., HARRISSON, K. J., Symposium of The Chemical Society Faraday Division n° 5 (1971) 54.

[23] LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1971) 1018.

[24] DE VRIES, A., FISCHEL, D. L., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **16** (1972) 311.

[25] VOGEL, A. I., *Elementary practical organic chemistry* (Second Edition, Longmans editeur) 1966, part 1, p. 322.

[26] HOCHAPFEL, A., BERCHET, D., PERRON, R., PETIT, J., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **13** (1971) 165.

[27] *Organic Syntheses Collective* (Second Edition, J. Wiley & Sons Inc.) Vol. I, p. 181.

[28] LE MOAL, H., CARRE, R., FOUCAUD, A., DANION POUGOT, R., GADREAU, C., *Bull. Soc. Chim. France* **5** (1968) 2156.