Classification

Physics Abstracts

61.30E — 64.70E

Une nouvelle mésophase en colonnes

L. Mamlok, J. Malthete

Laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires, Collège de France,
75231 Paris Cedex, France

Nguyen Huu Tinh, C. Destrade

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex, France

et A. M. Levelut

Laboratoire de Physique des Solides (*), Bâtiment 510, 91405 Orsay, France

(Reçu le 24 mai 1982, accepté le 6 juillet 1982)

Résumé. — Nous décrivons un composé (2c) appartenant à une nouvelle famille de mésogènes discoïdes : les hexaalkanoyloxy-2,3,7,8,12,13-benzo [1,2-*b* : 3,4-*b'* : 5,6-*b''*] trisbenzofurannes. On observe la séquence de phases suivante :

$$K \quad N_D \quad D_{ob.d} \quad D_{rd} \quad D_{hd} \quad I.$$

La phase $D_{ob.d}$ constitue le premier exemple d'une mésophase thermotrope en colonnes à réseau bidimensionnel *oblique*.

Abstract. — A compound (2c) of a new family of disc-like mesogens : 2,3,7,8,12,13-hexaalkanoyloxybenzo [1,2-*b* : 3,4-*b'* : 5,6-*b''*] trisbenzofurans is described with the phase sequence :

$$K \quad N_D \quad D_{ob.d} \quad D_{rd} \quad D_{hd} \quad I.$$

The $D_{ob.d}$ phase is the first example of a thermotropic columnar mesophase with an *oblique* bidimensional lattice.

1. Introduction. — On a montré depuis peu que des composés discoïdes, dérivés hexasubstitués du benzène [1], du triphénylène [2-4] ou du truxène [5, 6] pouvaient présenter deux types de phases mésomorphes : une phase *nématique* (N_D) [5-8] — et sa variante chirale *cholestérique* (N_D^*) [9, 10] et plusieurs phases en *colonnes* notées D [11].

Ces dernières présentent un polymorphisme très diversifié [4, 12, 13] : réseau bidimensionnel hexagonal de colonnes constituées d'un empilement ordonné (D_{ho}) [14] ou désordonné des molécules (D_{hd}) [15], réseau bidimensionnel rectangle avec empilement désordonné des molécules (D_{rd}) [15] ; enfin, il existe une phase en colonnes où les molécules sont fortement inclinées ($\sim 55^\circ$) par rapport à l'axe de la colonne [16].

(*) Associé au C.N.R.S.

Jusqu'à présent, pour un même composé discoïde, on ne rencontre, au plus, que deux phases en colonnes différentes [4-6, 8, 11-13, 17, 18].

Nous décrivons ici un représentant d'une nouvelle série de molécules discoïdes : l'hexa-*n*-tétradécanoyloxy-2,3,7,8,12,13-benzo [1,2-*b* : 3,4-*b'* : 5,6-*b''*] trisbenzofuranne ⁽¹⁾ 2c. Il présente un polymorphisme plus complexe : une phase nématique N_D et trois phases en colonnes, dont une inconnue jusque-là.

2. Préparation.

Le composé 2a est obtenu par réaction dans le polyphosphate d'éthyle de la diméthoxy-5,6 2H-benzofurannone-3 1 préparée elle-même par action du PPA sur l'acide diméthoxy-3,4 phénoxyacétique correspondant.

Par déméthylation de 2a dans le chlorhydrate de pyridine, on accède à 2b qui, condensé *immédiatement* après son obtention avec le chlorure d'acide approprié, par exemple le chlorure de *n*-tétradécanoyle, dans la pyridine anhydre, donne l'hexaester 2c que l'on isole sur couche mince de silice (R.M.N. ¹H (CDCl₃) δ 0,85(*t*, 18H), 1,3(*m*, 120H), 1,84(*m*, 12H), 2,65(*t*, 12H), 7,61(*s*, 3H), 8,08(*s*, 3H); I.R.(nujol) 1 765-1 615-1 150-1 105 cm⁻¹).

3. **Résultats.** — Le composé 2c présente les phases et les transitions suivantes :

(ΔH (kcal.mol) ⁻¹)	K 74	[N _D 58	D _x 71]	D _{rd} 158	D _{hd} 166	I
	22,3	0,3	0,1	0,03	0,6	

Les phases N_D et D_{rd} ont été identifiées par examen de leurs textures au microscope polarisant et par isomorphie avec des substances de référence. Les chaleurs de transition ont été déterminées au calorimètre (DUPONT 990). En l'absence d'une substance présentant une phase D_{hd} dans un domaine de température compatible avec le dérivé décrit ici, la méthode de l'isomorphie n'a pu être utilisée pour confirmer la nature de la phase D_{hd} du composé 2c. Et c'est seulement l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X qui a permis d'élucider la structure de la nouvelle phase en colonnes D_x.

4. **Textures.** — Par refroidissement du liquide isotrope, la phase D_{hd} germe à partir d'un petit nombre de points de la préparation, puis se propage rapidement dans tout l'échantillon pour donner des figures en tous points semblables à celles obtenues dans le cas de la phase D_{hd} des hexaalcanyloxytriphenylènes à longues chaînes (Fig. 1a). En poursuivant le refroidisse-

⁽¹⁾ Le benzo [1,2-*b* : 3,4-*b'* : 5,6-*b''*] trisbenzofuranne est l'analogue du truxène dont les trois méthylènes C-5, C-10 et C-15 sont remplacés par trois atomes d'oxygène. Par commodité, nous avons adopté la nomenclature des *Chemical Abstracts*.

a) *b)*

c)

d)

e)

Fig. 1. — Textures optiques du dérivé 2c. a : Phase en colonnes D_{hd} à 163 °C. b : Phase en colonnes D_{rd} à 144 °C. c : Phase en colonnes D_{rd} à 75 °C. d : Phase en colonnes $D_{ob,d}$ à 63 °C. e : Phase nématique N_D à 55 °C.

[Optical textures of the compound 2c. a : D_{hd} columnar phase at 163 °C. b : D_{rd} columnar phase at 144 °C. c : D_{rd} columnar phase at 75 °C. d : $D_{ob,d}$ columnar phase at 63 °C. e : N_D nematic phase at 55 °C.]

ment, le passage de la phase D_{hd} à la phase D_{rd} se traduit par l'apparition de stries concentriques caractéristiques de ce type de phases (Fig. 1b). Dans d'autres domaines, on peut observer des textures différentes (Fig. 1c). A température plus basse apparaît la phase D_x avec une texture semblable à celle de la phase D_{rd} (Fig. 1c), mais avec une striation très nette des domaines développables et une biréfringence plus marquée (Fig. 1d). Enfin, à partir de 59 °C une phase très fluide à textures à fils est observée : c'est une phase nématique N_D (Fig. 1e) qui, comme dans le cas des truxènes [5, 6], apparaît à plus basse température que les phases en colonnes. Il s'agit donc, ici, d'une nouvelle famille de mésogènes discoïdes où l'on peut observer une séquence inverse.

5. Diffraction des rayons X. — Comme à l'accoutumée [15], nous avons réalisé deux types de diagramme :

— On observe, à l'aide d'un faisceau monochromatique ponctuel, les caractéristiques communes à toutes les phases en colonnes (précisons que les échantillons restent non orientés) : quelques anneaux fins apparaissent aux petits angles et caractérisent le réseau bidimensionnel des colonnes. En outre, un anneau large est observé pour une distance moyenne de 4,5 Å : il peut être relié à la structure « liquide » des chaînes paraffiniques. Enfin, il faut noter, dans les trois phases, l'absence d'un anneau fin qui traduirait un empilement régulier des molécules dans les colonnes [14].

— Pour déterminer avec certitude le réseau bidimensionnel formé par les colonnes, nous avons utilisé des diagrammes de poudre en chambre de Guinier : on retrouve respectivement les réseaux hexagonal et rectangle des phases D_{hd} ($a = 30,0$ Å) et D_{rd} ($a = 49,2$ Å et $b = 29,3$ Å).

Fig. 2. — Représentation schématique des réseaux des phases en colonnes : A hexagonal ; B rectangulaire ; C oblique.

[Schematic picture of the three columnar lattices : A hexagonal ; B rectangular ; C oblique.]

Le cliché obtenu dans la phase D_x s'indexe dans un réseau *oblique* ($a = 49,7 \text{ \AA}$, $b = 28,0 \text{ \AA}$, $\gamma = 97,5^\circ$).

Le tableau I donne une liste des distances réticulaires observées pour les deux mésophases en colonnes apparaissant à basses températures. Remarquons que, dans la phase oblique, nous n'observons pas de raies *ho* d'ordre impair, ce qui semblerait indiquer la présence d'un miroir situé dans le plan du réseau avec glissement parallèle à a . Cependant, il est plus vraisemblable de supposer que la maille oblique qui contient deux colonnes s'obtient par déformation de la maille rectangle dont la surface est sensiblement identique : les colonnes que nous pouvons considérer de section elliptique seraient situées au sommet et au centre de la maille, les axes des ellipses faisant le même angle en valeur absolue avec la direction b (Fig. 2).

Tableau I. — Distances réticulaires observées et calculées pour les deux mésophases en colonnes apparaissant à basse température.

[Observed and calculated reticular distances in the two low-temperature columnar mesophases.]

Rectangle $T = 76^\circ\text{C}$			Oblique $T = 68^\circ\text{C}$		
Indices	Distances mesurées	Distances calculées	Indices	Distances mesurées	Distances calculées
20	24,6	24,6	$0\bar{1}$	27,97	27,97
11	25,15	25,15	$1\bar{1}$	25,87	25,87
21	18,65	18,13	20	24,86	24,86
02	14,92	14,73	$1\bar{1}$	23,83	23,11
31	14,26	14,31	$2\bar{1}$	19,90	19,93
40	12,44	12,57	$2\bar{1}$	17,69	17,47
22	12,04	12,30	$3\bar{1}$	15,76	15,16
			$0\bar{2}$	14,08	13,98
			$1\bar{2}$	—	13,95

Remarques. — La raie 10 de la phase hexagonale est observée à $25,95 \text{ \AA}$ pour $T = 160^\circ\text{C}$. Dans la phase oblique, on observe en outre quelques raies de faible intensité pour des dis-

tances réticulaires inférieures à 14 Å ; par exemple 41, 03 et 42. Mais beaucoup d'autres ne sont pas visibles dans le même domaine angulaire.

6. Conclusion. — Nous avons mis en évidence le premier exemple de réseau bidimensionnel *oblique* dans une phase en colonnes sur un nouveau motif mésogène discoïde. Compte tenu du désordre des molécules dans les colonnes et du réseau bidimensionnel *oblique*, nous proposons de noter cette nouvelle phase $D_{ob,d}$.

Remerciements. — Nous remercions M. P. Foucher qui a déterminé pour nous les enthalpies de transition.

Bibliographie

- [1] CHANDRASEKHAR, S., SADASHIVA, B. K. et SURESH, K. A., *Pramāna* **9** (1977) 471.
 - [2] NGUYEN HUU TINH, DUBOIS, J. C., MALTHETE, J. et DESTRADE, C., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **C286** (1978) 463.
 - [3] BILLARD, J. DUBOIS, J. C., NGUYEN HUU TINH et ZANN, A., *Nouv. J. Chim.* **2** (1978) 535.
 - [4] DESTRADE, C., MONDON, M. C. et MALTHETE, J., *J. Phys.* **C3** (1979) 17.
 - [5] DESTRADE, C., MALTHETE, J., NGUYEN HUU TINH et GASPAROUX, H., *Phys. Lett.* **78A** (1980) 82.
 - [6] DESTRADE, C., MALTHETE, J., GASPAROUX, H., BABEAU, A. et NGUYEN HUU TINH, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67** (1981) 37.
 - [7] NGUYEN HUU TINH, DESTRADE, C. et GASPAROUX, H., *Phys. Lett.* **72A** (1979) 251.
 - [8] NGUYEN HUU TINH, GASPAROUX, H. et DESTRADE, C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **68** (1981) 101.
 - [9] DESTRADE, C., NGUYEN HUU TINH, MALTHETE, J. et JACQUES, J., *Phys. Lett.* **79A** (1980) 189.
 - [10] MALTHETE, J., DESTRADE, C., NGUYEN HUU TINH et JACQUES, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **64** (1981) 233.
 - [11] DESTRADE, C., BERNAUD, M. C., GASPAROUX, H., LEVELUT, A. M. et NGUYEN HUU TINH, *Proceeding Int. Liq. Cryst. Conf. Bangalore* (Heydon and Son, London) 1980, p. 29.
 - [12] DESTRADE, C., MONDON-BERNAUD, M. C. et NGUYEN HUU TINH, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49** (1979) 169.
 - [13] DESTRADE, C., NGUYEN HUU TINH, GASPAROUX, H., MALTHETE, J. et LEVELUT, A. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71** (1981) 111.
 - [14] LEVELUT, A. M., *J. Physique-Lett.* **40** (1979) L-81.
 - [15] LEVELUT, A. M., *Proc. Int. Liq. Cryst. Conf. Bangalore* (Heydon and Son, London) 1980, p. 21.
 - [16] LEVELUT, A. M., HARDOUIN, F., GASPAROUX, H., DESTRADE, C. et NGUYEN HUU TINH, *J. Physique* **42** (1981) 147.
 - [17] QUEGUINER, A., ZANN, A., DUBOIS, J. C. et BILLARD, J., *Proc. Int. Liq. Cryst. Conf. Bangalore* (Heydon and Son, London) 1980, p. 35.
 - [18] BILLARD, J., DUBOIS, J. C., VAUCHER, C. et LEVELUT, A. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66** (1981) 115.
-