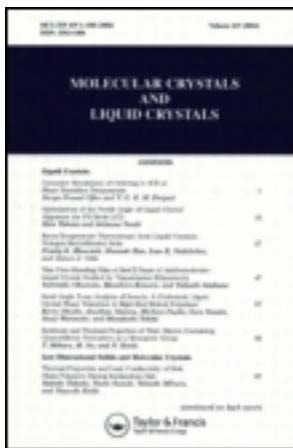


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 04:51
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude du Polymorphisme Cristallin de Cristaux Liquides Nouveaux par Calorimétrie Différentielle

D. Lecoin ^a, A. Hochapfel ^a, R. Perron ^b & J. Petit ^b

^a Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et, substances modèles Ecole Normale Supérieure, 92211, Saint-Cloud, France

^b C.N.R.S. Laboratoire de Vitry-Thiais, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 19 Oct 2010.

To cite this article: D. Lecoin , A. Hochapfel , R. Perron & J. Petit (1978): Etude du Polymorphisme Cristallin de Cristaux Liquides Nouveaux par Calorimétrie Différentielle, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 44:3-4, 163-177

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808084977>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude du Polymorphisme Cristallin de Cristaux Liquides Nouveaux par Calorimétrie Différentielle

D. LECOIN et A. HOCHAPFEL

*Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et substances modèles
Ecole Normale Supérieure 92211 SAINT-CLOUD (FRANCE)*

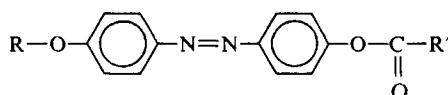
et

R. PERRON et J. PETIT

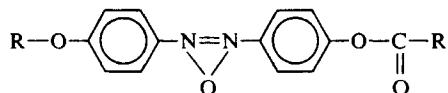
C.N.R.S. Laboratoire de Vitry-Thiais 94320 THIAIS (FRANCE)

(Received January 24, 1977; in final form March 29, 1977)

The Thermal properties of two series of new liquid crystals



and



were investigated by D.S.C. The results were compared with microscopic observations. We have found phenomena of cristallin polymorphism for most of the studied compounds. We have tried to isolate metastable crystalline forms. We have shown that they depend largely on the applied thermic treatment.

La calorimétrie différentielle est une technique complémentaire privilégiée de la microscopie pour la détermination des transitions de phase des cristaux liquides.¹⁻⁶ Nous avons donc étudié par enthalpimétrie différentielle, un certain nombre de composés mésomorphes nouveaux synthétisés dans notre laboratoire, appartenant à la série des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylesters⁷ et à celle des *p*-alkoxyphénylazoxy-*p'*-phénylesters.⁸ Nous avons pu ainsi expliquer la nature ambiguë de certaines phases observées par microscopie.

En particulier, dans la série des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylestes nous avions annoncé l'existence d'une phase smectique de nature non encore élucidée. Certaines observations microscopiques pouvaient en effet faire penser à une phase smectique d'ordre élevé. Cette phase présentait un aspect très peu visqueux, des transitions nettes et une texture rappelant la texture en éventail des smectiques classiques. Il semble d'après les résultats de calorimétrie différentielle, et des essais de recherche d'isomorphie par la technique des mélanges⁹ qu'il faille conclure à l'existence d'un polymorphisme cristallin complexe et d'une phase nématique.

Les composés mésomorphes de la série des *p*-alkoxyphénylazoxy-*p'*-phénylestes sont—dans leur ensemble—d'étude plus simple. Deux remarques s'imposent :

Cette série donne des phases nématiques étendues qui présentent souvent, à l'observation microscopique des phénomènes de paramorphose de la phase cristalline.

Chacun des dérivés testés est constitué par le mélange des deux isomères de constitution α et β . La variété trans est la configuration privilégiée des formes α et β .

Dans cet exposé nous allons d'une part donner les résultats de calorimétrie différentielle, d'autre part les comparer à nos observations microscopiques.

I ETUDE EXPERIMENTALE

1 Microscopie

Les observations ont été faites à l'aide d'un microscope Reichert à platine chauffante. Les températures de transition peuvent varier de 1°C environ par rapport à celles déterminées en enthalpimétrie différentielle.

2 Enthalpimétrie différentielle

Les échantillons étudiés, dont on trouvera la liste ainsi que leur numéro d'identification dans les tableaux 1 et 2, ont été recristallisés trois à quatre fois dans le méthanol. Leur pureté testée par chromatographie en phase gazeuse n'est jamais inférieure à 99.5%. Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec un enthalpimètre différentiel Perkin-Elmer-D.S.C.-1 B. Les deux composés de référence employés pour la détermination des valeurs de l'enthalpie sont le naphtalène dans le cas des transitions inférieures à 100°C et l'acide benzoïque dans le cas des transitions supérieures à cette température.

La vitesse de chauffage est choisie constante et égale à 4°/mn pour toutes les courbes de thermoanalyse données. Des essais ont été réalisés avec des

vitesses de chauffage supérieures et inférieures à 4°/mn. Ils n'ont pas permis de mettre en évidence—dans la majorité des cas—de nouvelles formes cristallines métastables.

II RESULTATS

Dans un but de simplification nous sommes amenés à faire un certain nombre de remarques qui resteront valables tout au long de l'exposé.

Nous avons choisi d'étudier en détail certains composés qui nous ont paru les plus caractéristiques parmi les dérivés présentant des phénomènes de polymorphisme.

Certains composés ne donnent pas de polymorphisme cristallin : ce sont les n° ③, ⑪, ⑯, et ⑰, pour d'autres, plusieurs formes cristallines sont mises en évidence par microscopie sans pouvoir être retrouvées par D.S.C., c'est le cas des composés ⑤ et ⑨. Les composés ① et ⑯ présentent quant à eux une phase cristalline métastable par enthalpimétrie que l'on n'observe pas par microscopie.

Dans le cas des cristaux liquides à fonction centrale azoxy d'après les résultats de thermoanalyse nous constatons que nous sommes au voisinage des proportions de l'eutectique pour les mélanges des isomères α et β (10). Les formes cristallines mises en évidence sont probablement représentatives d'après leur mode d'évolution, de la solution solide $\alpha + \beta$ et non de la structure cristalline d'un des isomères α ou β .

Dans le cas où existe un polymorphisme cristallin, il est bien évident que le traitement thermique subi par l'échantillon peut être déterminant. Chaque fois que nous avons obtenu plusieurs formes cristallines, une stable (K_1) et une métastable (K_2), nous avons cherché à les isoler pour être certain que tout l'échantillon avait cristallisé dans l'espèce K_1 ou dans l'espèce K_2 . Sur des transitions du type $K_2 \xrightarrow{T_2}$ Nématique et $K_1 \xrightarrow{T_1}$ Nématique, nous avons pu calculer la variation d'enthalpie ΔH kcal/mole et d'entropie ΔS cal/mole °K. Lorsque les formes cristallines K_2 et K_1 n'ont pu être isolées, ces valeurs calorimétriques ne nous semblent pas accessibles en toute rigueur car K_1 et K_2 peuvent coexister en mélange avant la fusion de la forme K_2 , ce qui signifie que le traitement thermique est insuffisant pour révéler la phase métastable K_2 dans la totalité de l'échantillon.

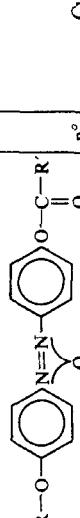
Pour un composé donné, la courbe d'analyse thermique supérieure ① est représentative de la 1^{re} fusion du corps cristallisé. Les autres courbes représentent la fusion de l'échantillon ayant subi divers traitements thermiques: ② fusion après un refroidissement lent; ③ fusion après un refroidissement rapide. Pour les composés où le traitement ③ n'a pas

TABLEAU I

Transitions de phases et grandeurs calorimétriques relatives aux *p*-alkoxyphénolazo-*p'*-phénylestères
 ΔH est exprimée en kcal/mole, et mesurée à 10% près; ΔS est exprimé en cal/mole °K; () signifie qu'il y a monotropie; I: phase isotrope

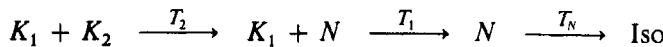
<chem>R-Oc1ccc(cc1)N=C2C(=O)R'OC(=O)c3ccccc32</chem>	n°	Cycle de fusion déterminé par microscopie	$K_2 \rightarrow K_1$	$K_2 \rightarrow N$	$K_1 \rightarrow I$	$K_1 \rightarrow N$	$N \rightarrow I$		
			$T^\circ C$	ΔH	ΔS	$T^\circ C$	ΔH	ΔS	
$R': -CH_2 - CH_2 Cl$ R: $CH_3 -$	①	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_1 39^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 97^\circ} N \xrightarrow{T_N 99^\circ} I$	89°	—	—	—	—	—	99° 6.8 18.4
$R': -CH_2 - CH_2 Cl$ R: $C_2H_5 -$	②	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_1 39^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 94^\circ} N \xrightarrow{T_N 128^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	94° 7.7 21.0 128° 0.11 0.28
$R': -CH_2 - CH_2 Cl$ R: $C_4H_9 -$	③	$K_1 \xrightarrow{T_1 118^\circ} I$	—	—	—	118° 8.2 21.0	—	—	(110°) — —
		$\swarrow T_N 110^\circ$							
$R': -CH_2 - CH_2 Br$ R: $CH_3 -$	④	$K_2 \xrightarrow{T_1 88^\circ} K_1 \xrightarrow{T_1 105^\circ} I$	88°	—	—	105° 7.3 19.3	—	—	(88°) — —
		$\swarrow T_2 82^\circ$	$\downarrow T_1$	$\searrow T_N 92^\circ$					ou (82°)
$R': -CH_2 - CH_2 Br$ R: $C_2H_5 -$	⑤	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_2 95^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 107^\circ} N \xrightarrow{T_N 122^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	107° 9 23.7 122° 0.1 0.26
$R': -CH_2 - CH_2 Br$ R: $C_4H_9 -$	⑥	$K_1 \xrightarrow{T_1 118^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	—
		$\swarrow T_1 118^\circ$	$\swarrow T_2 114^\circ$	$\downarrow K_2$					
$R': -CH=CH_2$ R: $CH_3 -$	⑦	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_2 T_1 74^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 97^\circ} N \xrightarrow{T_N 117^\circ} I$	—	—	—	74° 4.45 12.8	—	—	97° — —
$R': -CH=CH_2$ R: $C_2H_5 -$	⑧	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_2 84^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 99^\circ} N \xrightarrow{T_N 138^\circ} I$	—	—	—	82° 4.40 12.4	—	—	99° 4.5 12.1 138° 0.16 0.39
$R': -CH=CH_2$ R: $C_4H_9 -$	⑨	$K_2 \xrightarrow{T_2 60^\circ} K_1 \xrightarrow{T_1 88^\circ} N \xrightarrow{T_N 123^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	88° 7.2 19.9 123° 0.2 0.51

TABLEAU 2
Transitions de phases et grandeurs calorimétriques relatives aux *p*-alkoxyphénylazoxy-*p*-phénylestomers
 ΔH est exprimée en kcal/mole, et mesurée à 10 % près; ΔS est exprimé en cal/mole °K; () signifie qu'il y a monotropie; I: phase isotrope

	n°	Cycle de fusion déterminé par microscopie	$K_2 \rightarrow K_1$			$K_1 \rightarrow N$			$N \rightarrow I$		
			$T^\circ C$	ΔH	ΔS	$T^\circ C$	ΔH	ΔS	$T^\circ C$	ΔH	ΔS
R: -CH ₂ -CH ₂ Cl R: CH ₃ -	(10)	$K_1 \xrightarrow{T_1 81^\circ} K_2 \xrightarrow{T_2 75^\circ} N \xrightarrow{T_n 126^\circ} I$	75°	—	—	—	—	—	81°	6.1	17.2
R': -CH ₂ -CH ₂ Cl R: C ₂ H ₅ -	(11)	$K_1 \xrightarrow{T_1 88^\circ} N \xrightarrow{T_n 143^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	88°	8.1	22.4
R': -CH ₂ -CH ₂ Cl R: C ₄ H ₉ -	(12)	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_1 68^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 72^\circ} N \xrightarrow{T_n 131^\circ} I$	68°	—	—	—	—	—	72°	—	143°
R: -CH ₂ -CH ₂ Br R: CH ₃ -	(13)	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_1 75^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 82^\circ} N \xrightarrow{T_n 117^\circ} I$	75°	—	—	—	—	—	82°	—	—
R': -CH ₂ -CH ₂ Br R: C ₂ H ₅ -	(14)	$K_2 + K_1 \xrightarrow{T_1 91^\circ} K_1 + N \xrightarrow{T_1 112^\circ} N \xrightarrow{T_n 136^\circ} I$	—	—	—	91°	5.5	15.1	112°	—	—
R': -CH ₂ -CH ₂ Br R: C ₄ H ₉ -	(15)	$K_1 \xrightarrow{T_1 78^\circ} N \xrightarrow{T_n 126^\circ} I$	60°	—	—	—	—	—	78°	5	14.3
R: -CH=CH ₂	(16)	$K_1 \xrightarrow{T_1 87^\circ} N \xrightarrow{T_n 147^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	87°	6.1	16.9
R: C ₂ H ₅ -	(17)	$K_1 \xrightarrow{T_1 110-114^\circ} N \xrightarrow{T_n 160^\circ} I$	—	—	—	—	—	—	110°	7	114°
R: C ₄ H ₉ -	(18)	$K_2 \xrightarrow{T_1 65^\circ} N \xrightarrow{T_n 145^\circ} I$	65°	—	—	—	—	—	65°	—	—

amené de modification dans l'existence des phases nous ne donnerons que les courbes **I** et **II**.

Pour rendre compte des observations microscopiques nous avons adopté la notation suivante:

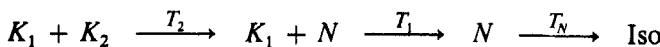


Cette notation peut se lire de plusieurs manières.

1) La forme cristallisée dans un solvant est de type K_1 donc la première fusion donne $K_1 \xrightarrow{T_1} N \xrightarrow{T_N} \text{Iso}$ sauf pour le composé **I** où existe déjà une forme métastable K_2 .

2) Par traitement thermique approprié (refroidissement lent) on peut isoler parfois la forme instable K_2 , les observations microscopiques donnent alors $K_2 \xrightarrow{T_2} N \xrightarrow{T_N} \text{Iso}$.

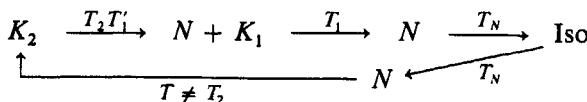
3) Enfin les deux formes cristallines n'ont pas toujours pu être isolées d'où l'écriture



qui conduit à mettre en évidence une phase $K_1 + N$ que nous expliciterons avec des exemples. Elle provient de cristaux de K_1 orientés par des traces de nématique provenant de la fusion de K_2 . Cette phase n'est pas fugitive dans le temps.

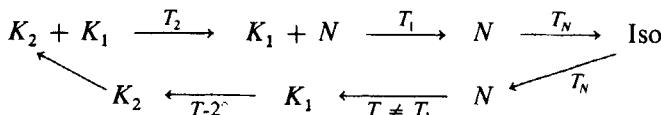
Pour alléger les Tableaux 1 et 2, nous donnons ici les cycles de températures types obtenus pour les divers composés énantiomorphes étudiés. En descente de température la surfusion de la phase nématique étant souvent longue, les températures de cristallisation perdent leur signification absolue. Pour les cycles observés, nous donnons le numéro des dérivés qui lui correspondent.

1^{er} exemple **(2)** **(7)**



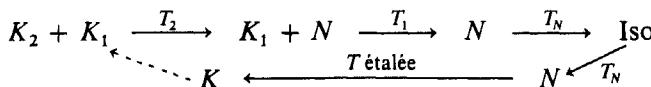
Nous obtenons par refroidissement la forme K_2 probablement souillée de germes de K_1 puisque cette forme cristallise immédiatement après la fusion nématique de K_2 .

2^{ème} exemple **(1)** **(2)** **(8)** **(5)**



Nous observons dans ce cas deux fronts de cristallisation distants de 2° environ. En montée de température nous retrouvons parfois la phase $K_1 + N$, nous sommes probablement en présence du mélange $K_1 + K_2$ pouvant provenir soit d'une transition incomplète $K_1 \rightarrow K_2$ soit de l'existence d'une phase $K_2 \leftarrow K_1 + N$ difficile à mettre en évidence.

.3^{ème} exemple ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯



La cristallisation de la forme nématique surfondue se fait sur 5 à 10° suivant les cas. Elle conduit généralement par fusion à la phase $K_1 + N$, donc K est représentative du mélange des formes K_1 et K_2 .

Notons que les cycles monotropiques des composés ③ ④ ⑥ sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Ces cycles de retour montrent que généralement par refroidissement lent nous avons apparition de la forme cristalline K_2 en accord avec les résultats d'enthalpie différentielle (courbe ①). Cette forme K_2 lorsqu'elle a pu être isolée conduit après un repos de plusieurs jours à l'apparition de la forme K_1 et de la phase ($K_1 + N$). Nous n'avons pas à température ambiante obtenu de transformation totale de K_2 en K_1 .

Enfin nos résultats sont consignés dans les Tableaux 1 et 2. On y trouve comparés les observations microscopiques et les résultats obtenus par D.S.C. Pour six composés sur 18 il y a désaccord entre les deux techniques: ① ② ⑨ ⑩ ⑮ ⑯. Nous avons choisi d'analyser avec plus de précision les courbes de thermoanalyse d'un représentant de chacune des séries nouvelles synthétisées.

1 Etude du *p*-méthoxyphénylazo-*p'*-phényl β chloropropionate ① Figure 1

- ① La première fusion donne des transitions équivalentes à celles observées par microscopie à une transition très faible près.
- ② Après un refroidissement lent, la transition à 89° disparaît, il ne subsiste que la transition $K_1 \xrightarrow{T_1 97^\circ} N$. Cette situation est observable au microscope.
- ③ Après un refroidissement rapide, il apparaît une nouvelle forme cristalline métastable K_3 à 77° que nous n'avons pas retrouvée par microscopie.

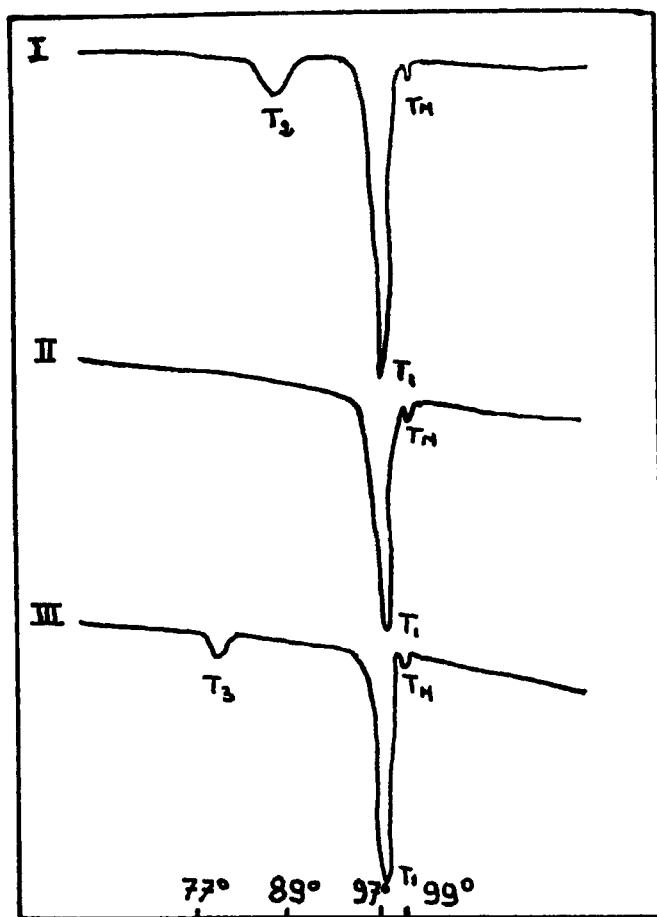


FIGURE 1 *p*-methoxyphenylazo-*p'*-phenyl β chloropropionate (1)

L'aspect de la phase 89° – 97° qui nous a fait penser à une phase smectique d'ordre élevé comme il en existe un exemple dans la littérature¹⁰ est en fait dû à la coexistence de la phase cristalline K_1 stable et de traces de nématiche provenant de la fusion partielle de la forme cristalline métastable K_2 . C'est pour rendre compte de ce phénomène observable par microscopie que nous avons adopté la notation suivante:



Cette notation implique deux faits:

1° la cinétique de transformation de $K_2 \rightarrow K_1$ est lente devant celle

de la transformation $K_2 \rightarrow N$ d'où l'explication des observations microscopiques.

2° la totalité de l'échantillon n'existe pas nécessairement sous la forme cristalline métastable K_2 .

2 Etude du *p*-methoxyphenylazo-*p'*phenyl β bromopropionate (4)

Figure 2

En (I) ce composé présente un exotherme à 88°, bien visible par microscopie quelque soit le nombre de fusions subies par l'échantillon. Ce phénomène met en évidence une transition K_2 métastable $\rightarrow K_1$ stable. Par un traitement

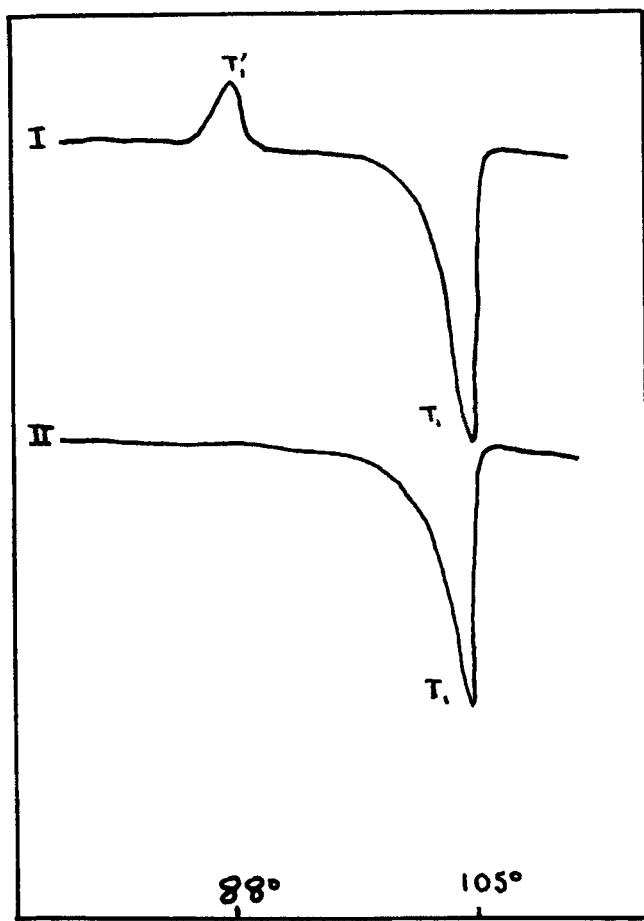


FIGURE 2 *p*-méthoxyphenylazo-*p'*-phenyl β bromopropionate (4)

thermique approprié (II) on peut faire disparaître totalement cet exotherme en enthalpimétrie et obtenir uniquement la forme stable K_1 . Cette situation n'a pu être obtenue par microscopie dans nos conditions d'observation. Notons que le composé étudié a été très difficile à purifier. Dans le but de confirmer ou d'infirmer ces résultats nous avons synthétisé de nouveau ce composé (4). Le produit obtenu après purification présentait un degré de pureté satisfaisant. Le cycle de fusion observé est alors légèrement différent du précédent $K_1 \xrightarrow{109^\circ} N$ en montée de température, en descente, apparaît une phase nématique monotrope entre 94° et 85° . Cet échantillon conduit à un exotherme à 90° au lieu de 88° . Donc, il semble que la transition $K_2 \rightarrow K_1$ ne soit pas due à l'existence d'une impureté mais plutôt au mode de cristallisation du dérivé dans le méthanol.

3 Etude du *p*-méthoxyphénylazo-*p'*-phényl acrylate (7) Figure 3

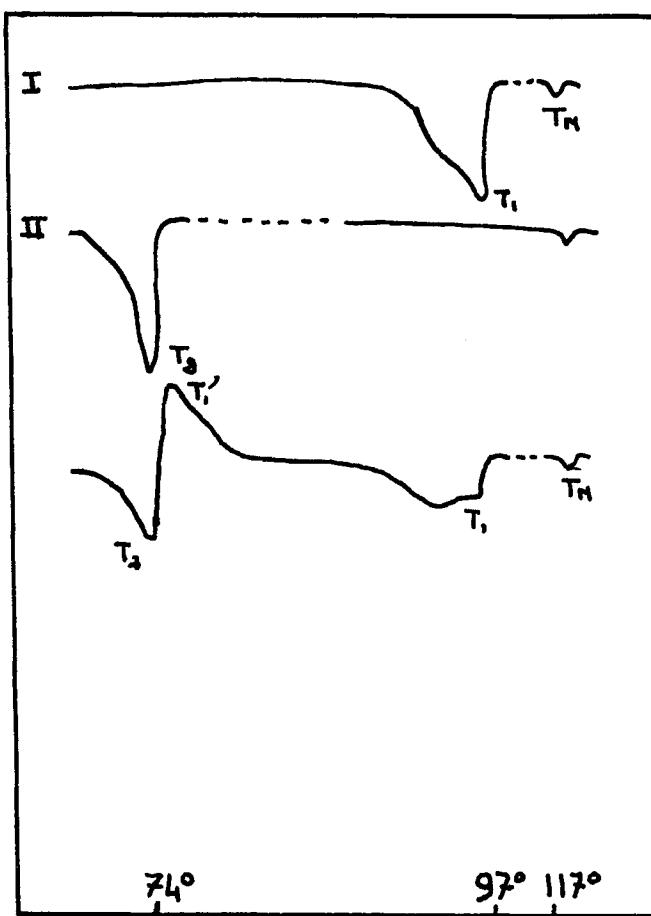
Ce composé présente des phénomènes complexes lors de la 1^{ère} fusion (I) : on observe une transition étalée $K \xrightarrow{97^\circ} N$. K est probablement constituée de 2 formes cristallines très voisines. Après un refroidissement lent, la 2^e fusion (II) conduit à une autre transition $K_2 \xrightarrow{T_2} N$ à 74° . Quant à (IV) obtenu sans traitement particulier de l'échantillon elle représente la situation le plus souvent donné par microscopie. Nous avons fusion (T_2) de la forme K_2 métastable, puis immédiatement un exotherme conduisant à la cristallisation T'_1 de la forme K_1 stable dont la fusion donne la mésophase nématique. Donc dans la phase comprise entre 74° et 97° , nous sommes probablement en présence de cristaux K_1 et de traces de nématique provenant de la fusion de K_2 .

4 Etude du *p*-méthoxyphénylazoxy-*p'*phényl β chloropropionate (10) Figure 4

Les observations microscopiques ne coïncident pas pleinement avec les résultats calorimétriques :

la 1^{ère} fusion (I) donne, par les deux méthodes une transition identique $K_1 \xrightarrow{T_1} N$ à 81° .

la 2^e fusion après refroidissement lent conduit par microscopie à une transition unique $K_2 \xrightarrow{T_2} N$ à 75° , tandis que par enthalpimétrie (II), nous mettons en évidence la forme métastable K_2 sans jamais pouvoir l'isoler. Les divers traitements thermiques (III) et autres, subis par l'échantillon n'ont pour but que d'enrichir l'échantillon en forme K_1 .

FIGURE 3 *p*-methoxyphenylazo-*p*'-phenylacrylate (7)

5 Etude du *p*-éthoxyphénylazoxy-*p*'-phényle β bromopropionate (14) Figure 5

Dans ce cas, nous observons par microscopie une fusion étalée correspondant à la fusion de deux phases cristallines distinctes, cette situation est comparable à celle décrite par la courbe (I). On observe parfois l'exotherme trace en (II) conduisant à la forme K_1 . Toutefois nous n'avons jamais mis en évidence par microscopie la disparition presque totale de K_1 comme en (III). Là encore, nous sommes en présence d'une phase K_1 coexistante avec des traces de nématique.

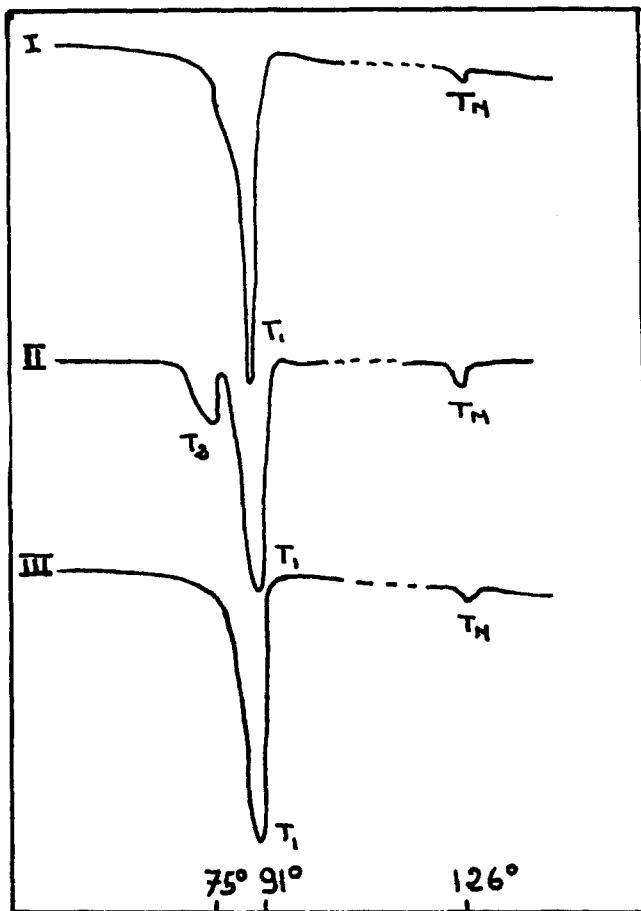


FIGURE 4 *p*-methoxyphenylazoxy-*p'*-phenyl β chloropropionate (10)

Courbes d'analyse thermique

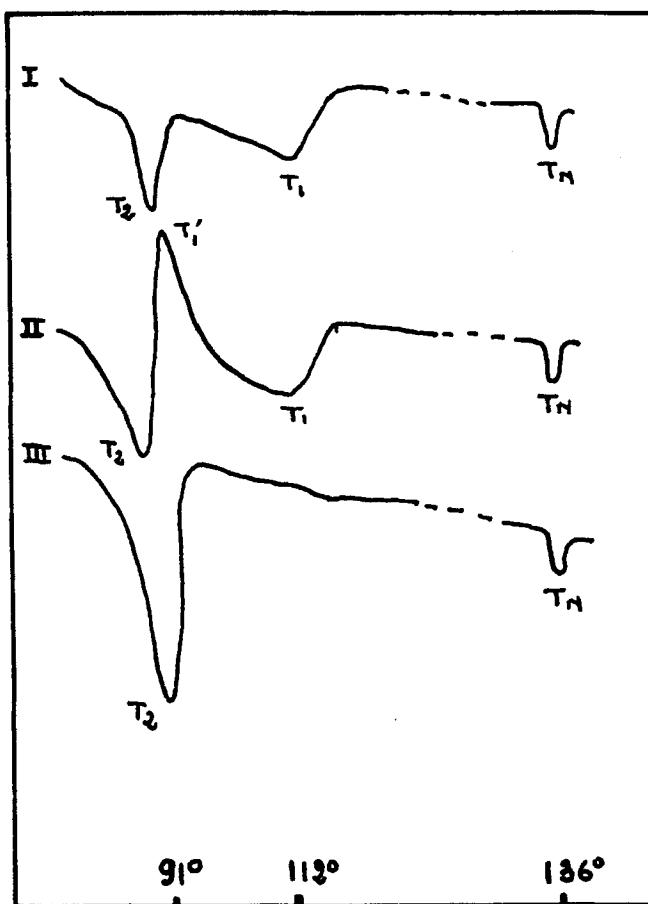
T_1, T_2, T_3 : fusion des formes cristallines K_1, K_2, K_3

T'_1 : cristallisation de la forme stable K_1

T_N : fusion de la phase nématische N

6 Etude du *p*-butoxyphénylazoxy-*p'*-phényl acrylate (18) Figure 6

Ce composé par calorimétrie différentielle montre l'existence de deux phases cristallines voisines (I). Par divers traitements thermiques (II) par exemple, on ne les modifie pas profondément mais l'on met en évidence un exotherme entre les deux. Il n'a pas été possible d'isoler une de ces formes. Notons que par microscopie la seule forme que nous voyons est la forme K_2 .

FIGURE 5 *p*-ethoxyphenylazoxy-*p'*-phenyl β bromopropionate (14)

Dans les trois cas précédemment étudiés, les composés analysés sont un mélange de 2 isomères de position α et β . Cette remarque explique les fusions souvent étaillées que nous avons obtenues et empêche toute interprétation simple du polymorphisme comme nous l'avons déjà écrit.

CONCLUSION

Il est difficile de donner une explication générale de ces phénomènes de polymorphisme. Pour les dérivés halogénés, il semble que l'on puisse les attribuer à d'éventuelles associations moléculaires entre dipôles terminaux.

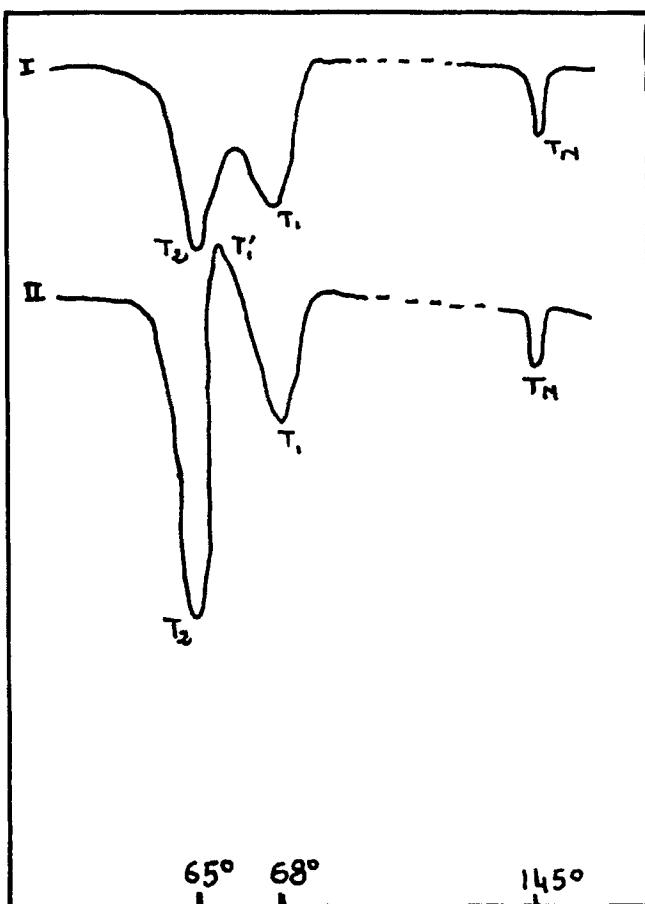


FIGURE 6 *p*-butoxyphenylazoxy-*p'*-phenylacrylate (18)

Courbes d'analyse thermique

T_1, T_2, T_3 : fusion des formes cristallines K_1, K_2, K_3
 T'_1 : cristallisation de la forme stable K_1
 T_N : fusion de la phase nématische N

Ce polymorphisme dépend largement de l'histoire thermique de l'échantillon testé, c'est pourquoi nous avons réalisé des traitements répétitifs de même type sur chacun des composés préparés. Dans ces conditions des différences notables ont déjà été obtenues entre les deux techniques mises en oeuvre.

Nous ne prétendons pas avoir mis en évidence toutes les formes cristallines mais vraisemblablement les plus stables. Nous avons montré que la cinétique de la transformation $K_2 \rightarrow K_1$ est très lente devant celle de la transformation $K_2 N$ d'où la coexistence de traces de nématique et de cristaux K_1 .

D'une part, faut-il croire comme certains chercheurs le laissent entendre que le polymorphisme cristallin serait une condition nécessaire à l'apparition de la mésophase nématische.¹² D'autre part, la détermination des formes cristallines métastables les plus faciles à obtenir pour un composé donné reste nécessaire pour les applications comme le montre G. Smith.¹³ En effet, lors d'un mélange de deux corps donnés—technique qui est largement utilisée pour obtenir des mésophases à température ambiante—l'existence du polymorphisme peut conduire à des eutectiques métastables non reproductibles puisqu'ils dépendent du traitement thermique de l'échantillon.

Bibliographie

1. E. M. Barral and J. F. Johnson, "Liquid Crystals and Plastic Crystals" Vol. II, Ellis Horwood limited, Chichester, 1974, p. 254.
2. R. Perron et A. Mathieu, *Chim. anal.*, **46**, 293 (1964).
3. M. Leclercq, J. Billard et J. Jacques, *C. R. Acad. Sc. Paris* **264**, 1789 (1967).
4. A. Hochapfel, D. Lecoin; J. Petit et R. Perron, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 165 (1971).
5. M. Ikeda and T. Hatakeyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 201 (1976).
6. A. Roviello and A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 19 (1976), **35**, 155 (1976).
7. D. Lecoin, A. Hochapfel et R. Viovy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **31**, 233 (1975).
8. A. Hochapfel, D. Lecoin et R. Viovy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 109 (1976).
9. J. Billard, *Bull. Soc. Fr. miné. et crist.* **95**, 206 (1972).
10. E. C. Hsu and J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **20**, 177 (1973).
11. A. De Vries and D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 311 (1971).
12. K. Z. Ogorodnic Abstract VIth Liquid Crystal Conference Kent, August (1976).
13. G. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**, 101 (1975).