

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 21 February 2013, At: 11:29

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>

Transitions de Phase en Series Mesogenes:

N. B. Chanh^a, M. Cotrait^a, J. Gautlier^a, Y. Haget^a, Nguyen Huu Tinh^b, C. Polycarpeet^a & E. Torreilles^c

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au C.N.R.S. LA. 144-351, Cours de la Libération, 33405, Talence, Cedex, France

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

^c Laboratoire de Chimie Organique Structurale, U.S.T.L., 34060, Montpellier, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: N. B. Chanh, M. Cotrait, J. Gautlier, Y. Haget, Nguyen Huu Tinh, C. Polycarpeet & E. Torreilles (1983): Transitions de Phase en Series Mesogenes:, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 101:1-2, 129-141

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948308072486>

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.

Transitions de Phase en Series Mesogenes:

Les di[(*n*-alkyl)-4 phényl] TTF et les di[(*n*-alkyloxy)-4 phényl]TTF

N. B. CHANH,[†] M. COTRAIT,[†] J. GAUTLIER,[†] Y. HAGET,[†]
NGUYEN HUU TINH,[‡] C. POLYCARPE[‡] et E. TORREILLES[§]

(Received May 27, 1983)

The polymorphism of the di(4-alkylphenyl) and di(4-alkoxyphenyl) tetrathiafulvalene (TTF) is investigated by optical, crystallographic and calorimetric methods. All the studied derivatives are mesomorphic. The first mesophase is always a smectic G phase; the second one is a nematic N phase for short chains and a smectic C phase for long chains.

The entropies corresponding to the passage high-temperature crystalline phase $C_1 \rightarrow S_G$ and to the "melting" ($C_1 \rightarrow$ mesophases \rightarrow isotropic phase I) increase with the length of the chain and with the presence of the oxygen atom in the radical.

I. INTRODUCTION

Le tétrathiofulvalène et certains de ses dérivés attirent depuis plusieurs années l'attention des physiciens et des chimistes. Ils donnent assez facilement, avec des accepteurs d'électrons, des complexes de transfert de charge ou des sels d'ions radicaux qui sont des matériaux à propriétés de transfert exceptionnelles; certains, par exemple, sont de véritables métaux synthétiques, d'autres des semi-conducteurs de bonne qualité. Les études qui leur ont été consacrées, en particulier physico-

[†]Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au C.N.R.S. LA. 144-351, Cours de la Libération 33405 Talence Cedex, France.

[‡]Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex, France.

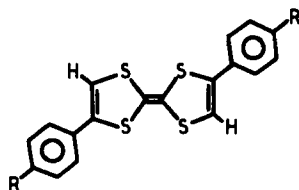
[§]Laboratoire de Chimie Organique Structurale, U.S.T.L., 34060 Montpellier, France.

chimiques et structurales, ont mis en évidence des caractères spécifiques directement liés à ces propriétés comme transfert de charge partiel et arrangement structural en colonnes compactes des ions moléculaires.

Par la suite, la possibilité d'obtenir des mésophases a été envisagée avec l'espoir que certaines d'entre elles pourraient être conductrices. Dans cette optique ont été synthétisées des molécules "encombrées" dont la conformation moléculaire reste compatible avec un arrangement en colonnes et dont les potentiels d'oxydo-réduction sont semblables à ceux des molécules évoquées ci-dessus: les substituants choisis sont les groupements alkyl-phényles ou alkyloxy phényles.

Les dérivés tétrasubstitués ne donnent pas de mésophase car, ainsi que le montre leur structure cristallographique,¹ la non-coplanarité des cycles phényles interdit la superposition à faible distance de noyaux hétérocycliques. En revanche les molécules disubstituées en position trans ont une forme allongée. Celle-ci est favorable à un arrangement des molécules en couches, éventuellement à l'empilement en colonnes des noyaux TTF. Ces dérivés sont donc de bons candidats à l'obtention de mésophases.

Faisant suite aux récents travaux de Mueller-Westerhoff *et al.*² et de Babeau *et al.*,³ le travail présenté ici concerne cinq dérivés disubstitués de formule générale.



Il s'agit des composés suivants:

—le di[(*n*-butyl)-4 phényl]TTF $R = C_4H_9$

—le di[(*n*-octyl)-4 phényl]TTF $R = C_8H_{17}$

ainsi que:

—le di[(*n*-butyloxy)-4 phényl]TTF $R = O-C_4H_9$

—le di[(*n*-octyloxy)-4 phényl]TTF $R = O-C_8H_{17}$

—le di[(*n*-dicyloxy)-4 phényl]TTF $R = O-C_{10}H_{21}$

Tous se sont révélés mésogènes avec un polymorphisme très riche où plusieurs transitions cristal-cristal précèdent parfois l'apparition des mésophases.

Dans un premier temps, et ce sera l'objet de cet article, nous nous attacherons à caractériser le polymorphisme des différents composés synthétisés. Nous montrerons qu'à longueur de chaîne égale, la présence d'un oxygène dans le groupement R ne modifie pas la séquence des mésophases mais que, par contre, elle entraîne une augmentation notable des entropies de transition entre phases identiques.

Dans l'article suivant⁴ nous particulariserons notre étude au cas du dérivé avec $R = C_4H_9$, pris comme exemple et nous nous efforcerons, au travers d'une étude cristallographique, de comprendre l'évolution structurale faisant passer de l'ordre tridimensionnel cristallin au désordre partiel des mésophases pour aboutir au désordre total de la phase isotrope.

II. OBTENTION DES COMPOSES

II.1. Préparation chimique

Les di[(*n*-alkyl)-4 phényl]tétrathiofulvalènes ont été préparés selon le processus suivant: on part des méthyl alkyl-4 phényl cétones que l'on soumet à une bromation par le brome moléculaire en milieu acide acétique. On obtient ainsi les α -bromométhyl p(alkyl)phényl cétones correspondantes. Celles-ci sont alors soumises à l'action du S-pipéridinocarbodithiolate de pipéridinium. Ceci conduit à l'obtention des carbamates qui sont cyclisés en fluoroborates de dithiole-1,3 ylidène-2 pipéridinium. Dans plusieurs cas, ce dernier sel est plus facile à isoler sous forme de perchlorate; on procède alors à un échange d'anion par simple addition d'acide perchlorique dans la solution étherée de fluoroborate. Dans l'un ou l'autre cas, on réduit le sel obtenu par le borohydrure de sodium. On isole ainsi les pipéridino-2 dithiole-1,3 dérivés qui par actions successives de l'acide perchlorique et de la triéthyl-amine conduisent aux composés recherchés.

La synthèse des di[(*n*-alkyloxy)-4 phényl]tétrathiafulvalènes a été conduite selon le même processus opératoire en partant de dérivés alkyloxy.

On trouvera par ailleurs^{1,5} les détails relatifs à ces différentes préparations.

II.2. Puretés chimique et isomérique

La plupart des matériaux synthétisés étant originaux ainsi que les produits intermédiaires qui ont été utilisés, nous les avons identifiés

par microanalyse,† par analyses spectroscopiques (RMN, IR) et nous avons apprécié leur pureté par différentes méthodes chromatographiques (CCM, HPLC).

Le mode de synthèse adopté pour les tétrathiafulvalènes disubstitués rend possible la formation à la fois des isomères trans et cis donc il peut conduire à un mélange des deux. Toutefois, nos observations tendent à montrer que c'est l'isomère trans qui se forme préférentiellement et en très large excès. La purification isomérique a été conduite par recristallisations successives.

Dans le cas dérivé avec $R = C_4H_9$, il a été possible de séparer physiquement les deux sortes d'isomères. En effet, nous avons constaté que lors de la première recristallisation dans l'éther se développaient deux types de cristaux: les uns obtenus en faible quantité, ont la forme d'aiguilles très fines et rouges; les autres sont des parallélépipèdes jaune-orangé. Ces deux espèces ont des caractéristiques identiques: même microanalyse, même masse moléculaire (déterminée par spectrométrie de masse), même temps de rétention CCM (sur couche mince de silice $F_{254\text{ nm}}$ $R_f = 0.75$) et HPLC (en phase inversée, éluant méthanol). Quant à leurs spectres de RMN, ils diffèrent au niveau du signal vinylique qui apparaît sous forme d'un singulet à 6.43 ppm dans le cas des cristaux jaunes et d'un multiplet (6.00–6.62 ppm) dans le cas des cristaux rouges. De plus, leur comportement thermodynamique est très différent: les cristaux rouges fondent normalement (à 138°C) alors que les cristaux jaunes présentent des mésophases. Cette dernière propriété suffit à elle seule pour dire que ce sont les cristaux jaunes qui sont de forme trans⁶ ce qu'est venu confirmer l'analyse structurale.¹

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1. Méthodes optiques

III.1.1 Observation des textures. Le matériel utilisé est un microscope polarisant binoculaire équipé d'une platine chauffante dont les variations de température sont asservies par un module de contrôle (METTLER FP5) permettant des vitesses de programmation de 0,2 à 10 degrés par minute.

†Les microanalyses des produits finaux ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. de Vernaison. Nous ne reportons pas les résultats car ceux-ci étaient, pour chaque produit, en accord avec sa formule brute.

Les préparations s'effectuent essentiellement entre lame et lamelle dont les surfaces subissent parfois des traitements favorables à l'apparition des textures les plus utiles (planaire ou homéotrope).

Les observations classiques s'entendent entre polariseur et analyseur croisés; un grossissement de l'ordre 120 X est couramment utilisé.

III.1.2 Isomorphie. La méthode consiste à tester la nature des différentes mésophases à analyser par le biais de leur miscibilité éventuelle avec les mésophases bien connues d'un composé pris comme référence, ici il s'agit du pentyl-4 benzoxyloxy-4' pentyl stilbène dont la séquence† est la suivante: $C_1 \xrightarrow{100^\circ C} S_G \xrightarrow{118^\circ C} S_F \xrightarrow{120^\circ C} S_C \xrightarrow{136^\circ C} N \xrightarrow{228^\circ C} I$. En toute rigueur, cela reviendrait à établir des diagrammes thermiques d'équilibre isobares pour déterminer les plages de miscibilité totale, signes révélateurs de l'identité de nature entre les phases impliquées. On détermine l'allure des diagrammes en suivant visuellement la mise en contact des deux espèces au microscope polarisant à platine chauffante (méthode de contact).

III.2. Caractérisation cristallographique

En tant que technique de caractérisation cristallographique c'est essentiellement aux analyses à la chambre de Guinier-Lenné que nous avons eu recours. Cet appareil (commercialisé par ENRAF NONIUS) permet l'enregistrement photographique en continu du spectre de diffraction d'un échantillon en fonction de la température, celle-ci pouvant être programmée de façon quasi linéaire. Le montage fonctionne par transmission. Un film est assujéti à un déplacement à vitesse constante perpendiculairement au plan de trajet des rayons X. Le cliché obtenu est donc un enregistrement bidimensionnel (Θ, T) de la diffraction des rayons X. Il visualise donc directement et en continu le comportement cristallographique du composé en fonction de la température.

L'échantillon pulvérulent est placé entre deux feuilles d'aluminium calibrée (12 μ m) assurant une bonne uniformisation de la température, laquelle est appréciée grâce à un thermocouple placé au contact de l'échantillon. Nous avons utilisé la longueur d'onde $K\alpha_1$ du Cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) monochromatisée grâce à une lame de quartz.

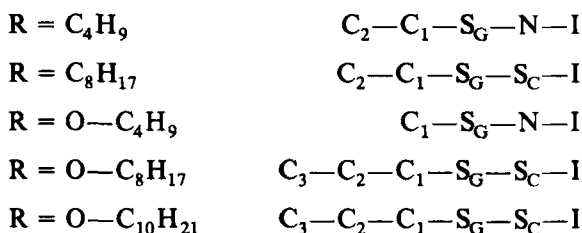
† Les différentes phases cristallines seront notées C, les phases smectiques S, nématiques N et le liquide isotrope I.

III.3 Caractérisation énergétique

L'appareil d'analyse enthalpique différentielle utilisé est un DSC Dupont 910/990. Nos mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes: montée en température de $2^{\circ}\text{C mn}^{-1}$, enregistrement simultané de la température et des variations du signal différentiel ΔT en fonction du temps, enregistrement en mode "DSC calibré"; l'appareil est étalonné à partir de la fusion de l'indium dans les mêmes conditions standard, ce qui permet de connaître le coefficient de réponse de l'appareil ($E = 0.169 \text{ mW/mV}$).

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous soulignerons, tout d'abord, que les composés sont tous mésogènes et qu'ils présentent un polymorphisme très riche où plusieurs transitions cristal-cristal précèdent parfois l'apparition des mésophases, la première étant toujours un smectique G. La complémentarité des différentes techniques de caractérisation utilisées nous a permis d'établir les séquences suivantes, valables au dessus de l'ambiante:



On rencontre donc deux types de séquences: les séquences $\text{C}_1 - \text{S}_\text{G} - \text{N} - \text{I}$ (1er type) lorsque $R = \text{C}_4\text{H}_9$ ou $\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$ (c'est-à-dire lorsque la chaîne est courte) et les séquences $\text{C}_1 - \text{S}_\text{G} - \text{S}_\text{C} - \text{I}$ (2ème type) pour tous les autres cas. A cet égard, l'examen des textures (Figure 1) est très révélateur. En effet, dans le premier cas, lorsqu'on refroidit la phase isotrope I, on voit successivement apparaître des textures marbrées ou à fils avec scintillements caractéristiques d'une phase nématique, des textures mosaïques liées à la formation d'une phase smectique puis des textures typiques de l'état cristallin. Dans le second cas, se sont deux phases smectiques qui succèdent à la phase isotrope, la première de type S_C avec des textures à fils (sans scintillements) ou à coniques focales brisées, la seconde à plus basse température avec des textures mosaïques, ensuite apparaissent des textures relatives à

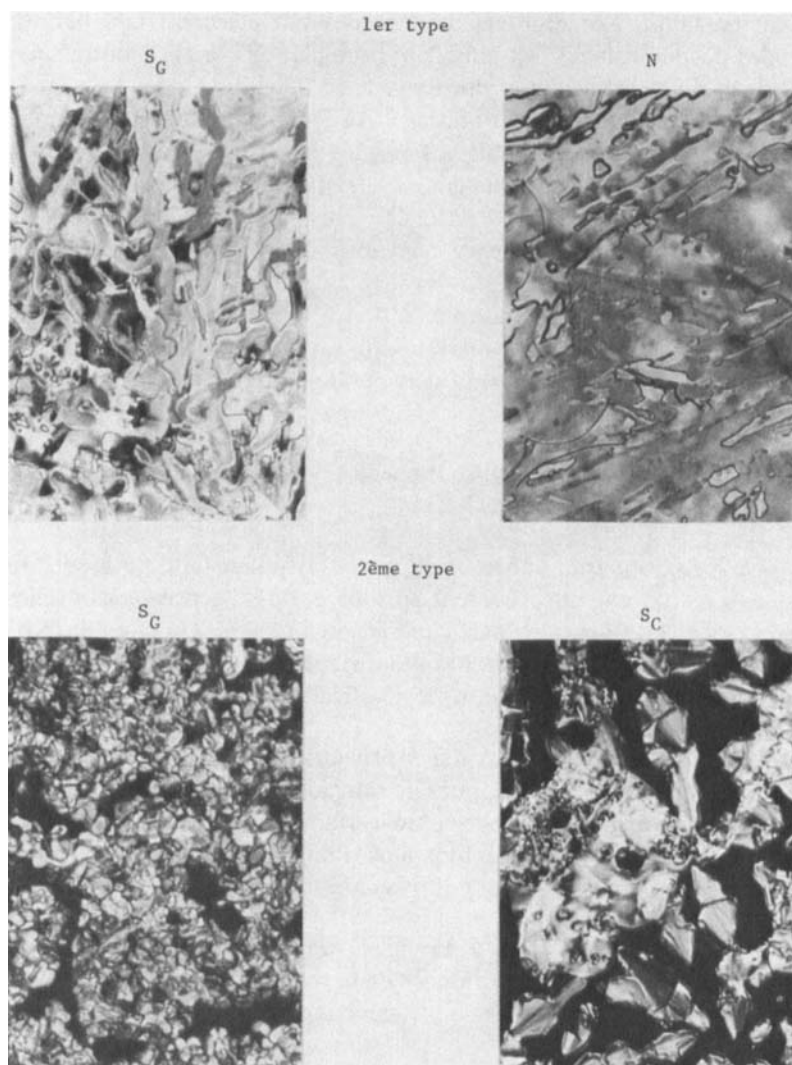


FIGURE 1 Quelques exemples de textures des mésophases. 1er type: exemple du di[(*n*-butyl)-4 phényl]TTF; 2ème type: exemple du di[(*n*-octyl)-4 phényl]TTF

l'état cristallin. Les résultats des textures ont été confirmés par les études d'isomorphie. C'est ainsi, par exemple, qu'il a été montré³ que les deux phases smectiques du dérivé avec $R = O-C_8H_{17}$ sont complètement miscibles avec les phases S_G et S_C du composé de référence. Certaines difficultés apparaissent néanmoins: c'est ainsi entre autre que nous n'excluons pas totalement la possibilité que la phase S_G du dérivé $R = O-C_{10}H_{21}$ soit en réalité plus ordonnée (S_E ou S_H) car son faible domaine d'existence rend difficile les observations de textures et d'isomorphie.

L'identification des phases a reçu le support des analyses par diffraction de rayons X. A titre d'exemple, nous donnons sur la Figure 2 le cliché de Guinier-Lenné effectué entre l'ambiante et 160 °C pour le di[(*n*-butyl)-4 phényl]TTF:

—entre l'ambiante et 90 °C, le spectre de diffraction est caractéristique de la phase cristalline C_2 .

—à 90 °C, apparaît une nouvelle phase cristalline C_1 dont le spectre est assez différent du précédent surtout par l'existence de nouvelles raies dont certaines sont particulièrement intenses. On note en particulier que la phase C_1 présente des distances réticulaires plus élevées que la phase C_2 . Ceci traduit une modification structurale importante.

—à 136 °C, nouveau changement spectaculaire dans le spectre: on voit nettement coexister des raies de diffraction, peu nombreuses il est vrai, mais cependant témoins d'un certain ordre et de la diffusion diffuse très importante caractéristique d'un profond désordre, le tout contribuant à classer la phase correspondante en smectique G.

—à 145 °C, on assiste à la disparition de toutes les raies de diffraction; on est alors en présence de la phase nématique laquelle, du point de vue diffraction, ne se différencie pas ici du liquide isotrope.

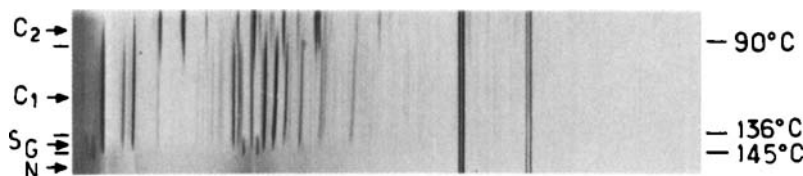


FIGURE 2 Polymorphisme du di[(*n*-butyl)-4 phényl]TTF. Cliché de Guinier-Lenné. (Les raies continues sont celles du porte-échantillon).

Nous aurons l'occasion, dans l'article suivant,⁴ d'interpréter plus profondément les données d'une telle analyse.

Les analyses enthalpiques différentielles, dont quelques exemples sont présentés à la Figure 3, ont permis de préciser les domaines d'existence des différentes phases et, qui plus est, d'apprécier les énergies mises en jeu lors des différentes transitions. Nous avons réuni dans le Tableau I les valeurs des températures, enthalpies et entropies de transition (Les températures que nous donnons dans ce tableau sont celles déterminées par AED en montée de température. Les mesures optiques ont tendance à donner des valeurs décalées vers les hautes températures).

Certaines transitions apparaissent "énergétiquement plus coûteuses" que d'autres. Pour tous les dérivés, on observe que:

$$\text{1er type:} \quad \Delta S_{C_1-S_G} \geq \Delta S_{S_G-N} \gg \Delta S_{N-I}$$

$$\text{2ème type:} \quad \Delta S_{C_1-S_G} \gg \Delta S_{S_G-S_C} < \Delta S_{S_C-I}$$

On retrouve là, dans ce classement des entropies des différentes transitions, un ordre tout à fait cohérent avec l'évolution structurale des différentes phases, certaines étapes dans l'instauration du désordre étant plus destructives que d'autres. On peut en effet rappeler que lorsqu'on passe d'une phase cristalline C à une phase smectique G, on perd l'ordre tridimensionnel et l'on passe à une structure stratifiée avec ordre dans la couche; cet ordre lui-même disparaît à la transition S_G-S_C alors que les couches persistent jusqu'à la formation de la phase nématique où seul se conserve l'alignement des molécules; le désordre total intervient à la clarification, c'est-à-dire lors de l'obtention de la phase isotrope I.

On peut dégager les faits suivants:

A l'intérieur d'une série

—Il n'apparaît pas de loi de variation pour les températures de transition.

—En ce qui concerne les entropies, si l'on considère la série des dérivés $R = O-C_nH_{2n+1}$, on constate que l'entropie liée au passage cristal-mésophase (C_1-S_G) croît avec l'allongement de la chaîne aliphatique. Cette proposition est peut être vraie, également, pour la série $R = C_nH_{2n+1}$ car il est possible que toutes les valeurs énergétiques (ΔH , ΔS) relatives à $R = C_8H_{17}$ soient sous estimées de quelques pour cent. En effet, dans ce cas, la séparation isomérique, difficile, n'a peut être pas été totale (et l'on se souvient que les isomères cis ne sont pas mésogènes).

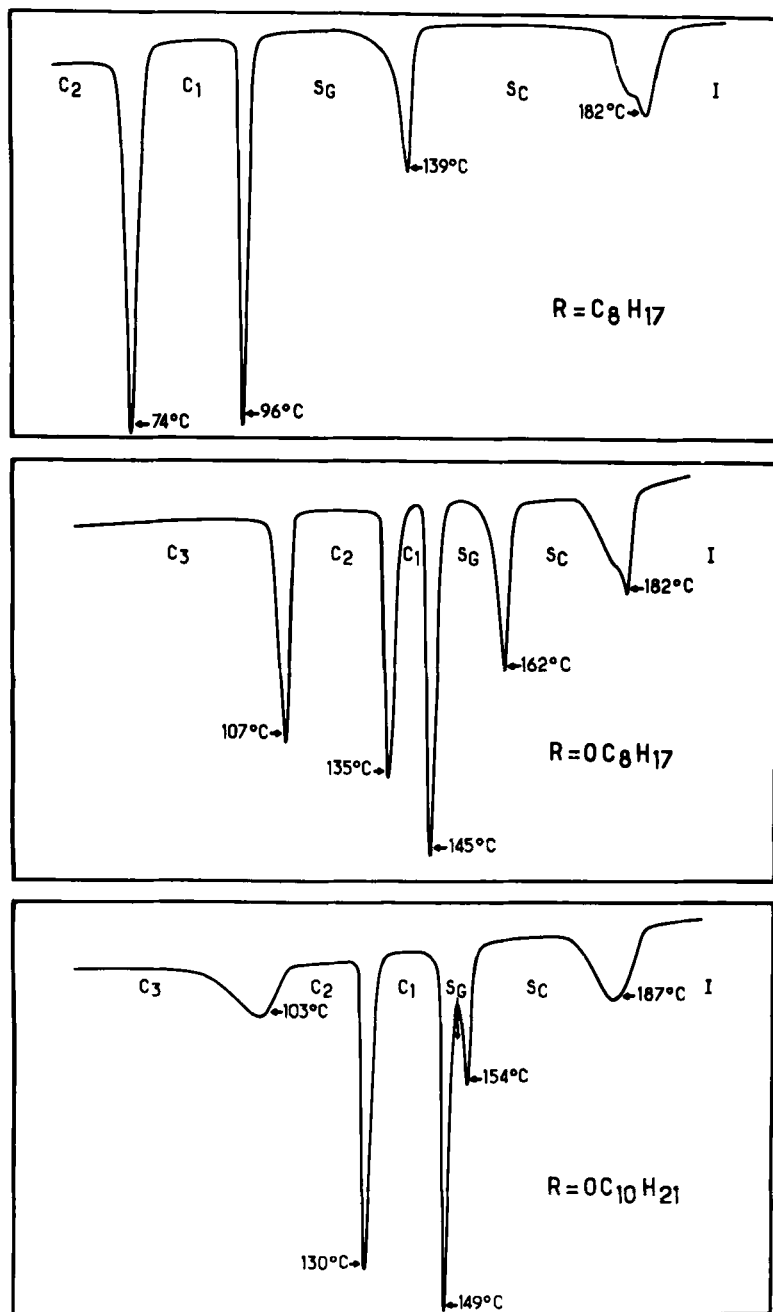


FIGURE 3 Quelques exemples d'analyse enthalpique différentielle.

TABLEAU I

Temperatures ($^{\circ}\text{C}$), enthalpies (cal. mole $^{-1}$) et entropies (cal. mole $^{-1}$ K $^{-1}$) de Transition

$n = 4$				$n = 8$				$n = 10$			
$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$				$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$							
Transitions	T	ΔH	ΔS	Transitions	T	ΔH	ΔS				
C_2-C_1	90	590	1.6	C_2-C_1	74	3310	9.5				
C_1-S_G	136	2310	5.6	C_1-S_G	96	1970	5.3				
S_G-N	145	2160	5.1	S_G-S_C	139	1030	2.5				
$\text{N}-\text{I}$	191	360	0.8	S_C-I	182	1680	3.7				
$\text{R} = \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$				$\text{R} = \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$				$\text{R} = \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$			
Transitions	T	ΔH	ΔS	Transitions	T	ΔH	ΔS	Transitions	T	ΔH	ΔS
C_1-S_G	164	3200	7.3	C_3-C_2	107	1730	4.5	C_3-C_2	103	1690	4.5
S_G-N	184	2900	6.3	C_2-C_1	135	3220	7.9	C_2-C_1	130	4410	10.9
$\text{N}-\text{I}$	189	580	1.3	C_1-S_G	145	3940	9.4	C_1-S_G	149	4420	10.5
				S_G-S_C	162	2380	5.5	S_G-S_C	154	1920	4.5
				S_C-I	182	3100	6.8	S_C-I	187	3160	6.8

—On peut s'intéresser également à la "fusion" des composés c'est-à-dire au passage de la dernière forme cristalline (C_1) à la forme liquide isotrope. On obtient une valeur approchée de l'entropie totale de fusion en effectuant la somme des entropies des transitions de la phase cristalline C_1 à la clarification (Tableau II). Pour la série $\text{R} = \text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, cette grandeur augmente avec l'allongement de la chaîne aliphatique, l'accroissement étant surtout marqué entre les dérivés $\text{R} = \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ et $\text{R} = \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$. Pour la série $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, ceci est peut être également vrai, compte tenu de la remarque ci-dessus.

A longueur égale de chaîne aliphatique "l'insertion d'un oxygène entre le cycle phényle et la chaîne aliphatique.

—ne modifie ni la nature ni le nombre des mésophases observées. On peut cependant remarquer que cette "insertion" augmente de manière notable la température de transition pour obtenir la même mésophase† alors que la clarification, par contre, s'effectue sensiblement à la même température.

—entraîne une augmentation notable des entropies de transition entre phases identiques.

† Dans une autre série de composés mésogènes les di[(*n*-alkanoyloxy)-4 phényl]TTF, cet effet de l'augmentation de température est encore plus accentué.³

TABLEAU II

Variation de l'entropie de la transition
 C_1-S_G et de l'entropie totale de fusion
 (en cal. mole⁻¹ K⁻¹)

	$\Delta S (C_1 \rightarrow S_G)$	ΔS totale fusion ($C_1 \rightarrow I$)
$R = C_4H_9$	5.6	11.5
$R = C_8H_{17}$	5.3	11.5
$R = O-C_4H_9$	7.3	14.9
$R = O-C_8H_{17}$	9.4	21.6
$R = O-C_{10}H_{21}$	10.5	21.8

On peut penser que les différences observées entre les deux séries peuvent être dues à la présence d'interactions plus importantes dans le cas des dérivés $R = O-C_nH_{2n+1}$; ceci est peut-être imputable à la présence de nouvelles liaisons de type Van der Waals telles que oxygène-soufre, ou oxygène-hydrogène. Au stade actuel de nos recherches, ce ne sont là que des tentatives d'explication; il va de soi que, pour étayer ces hypothèses, la connaissance des structures cristallines serait nécessaire.

Avant de conclure, il nous paraît important de souligner à quel point la complémentarité des diverses techniques de caractérisation s'avère nécessaire dans un tel type d'étude et ce d'autant plus que les domaines de stabilité de certaines phases sont faibles. C'est ainsi que l'existence de la phase smectique G pour le dérivé $R = C_4H_9$ qui avait d'abord échappé lors d'une analyse optique exploratoire a été détectée par analyse radiocristallographique et ensuite confirmée par un examen optique approfondie (texture, isomorphie). C'est ainsi également que l'existence sur quelques degrés de la phase smectique G du dérivé $R = O-C_{10}H_{21}$ a été révélée par les analyses enthalpiques différentielles.

V. CONCLUSION

Nous avons montré que les différents dérivés disubstitués du TTF étudiés sont tous mésogènes. La première mésophase est toujours une phase smectique G (précédée d'une ou plusieurs phases cristallines); elle est suivie d'une phase nématique pour les dérivés à chaînes courtes, d'une phase smectique C pour les autres.

Le passage C_1-S_G engage une variation d'entropie d'autant plus forte que la chaîne est plus longue. Il en va de même pour la "fusion"

des composés c'est-à-dire pour le passage de la dernière phase cristalline C_1 à la phase isotrope I. A longueur de chaîne aliphatique égale, l'insertion d'un oxygène entre le cycle phényle et la chaîne aliphatique entraîne une augmentation notable des variations d'entropie de transition entre phases identiques.

Les auteurs tiennent à remercier Mme J. R. Housty pour sa collaboration aux analyses thermodynamiques.

Bibliographie

1. C. Polycare, Thèse 3^e Cycle Bordeaux (1982).
2. U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, R. J. Cox and A. M. Giroud *J.C.S. Chem. Comm.*, **497** (1980).
3. A. Babeau, Nguyen Huu Tinh, H. Gasparoux, C. Polycarpe, E. Torreilles et L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **72**, 171, 1982.
4. C. Polycarpe, N. B. Chanh, M. Cotrait, J. Gaultier et Y. Haget, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, article suivant (1983).
5. C. Polycarpe, E. Torreilles, L. Giral, A. Babeau, Nguyen Huu Tinh et H. Gasparoux, *J. of Heterocyclic Chem.* (sous presse).
6. G. W. Gray and K. J. Harrison, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 37 (1971).