

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>

Evolution Structurale d'un Derive Mesogene: le di[(n-butyl)-4 phenyl]-2,6 TTF

C. Polycarpe^a, N. B. Chanh^a, M. Cotrait^a, J. Gaultier^a & Y. Haget^a

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au C.N.R.S. LA. 144-351, Cours de la Liberation, 33405, Talence, Cedex
Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: C. Polycarpe, N. B. Chanh, M. Cotrait, J. Gaultier & Y. Haget (1983): Evolution Structurale d'un Derive Mesogene: le di[(n-butyl)-4 phenyl]-2,6 TTF, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 101:1-2, 143-154

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948308072487>

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.

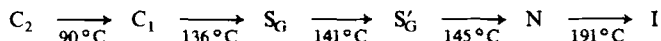
Evolution Structurale d'un Derive Mesogene: le di[(*n*-butyl)-4 phenyl]-2,6 TTF

C. POLYCARPE, N. B. CHANH, M. COTRAIT, J. GAULTIER et Y. HAGET

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

(Received May 27, 1983)

The structural evolution from the crystal to the mesophase has been studied for the di[(*n*-butyl)-4 phenyl]₂,6 TTF, taken as an example. The phase sequence is as follow:



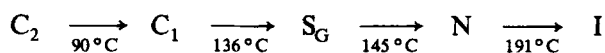
The C_2 phase crystal structure has been solved. Analysis of the other phases have been performed by a thorough investigation of Guinier-Lenné diagrams. It particularly allows to propose a structural arrangement for the crystalline C_1 phase. All phases, excepted N and I ones, show sheet arrangement. The transition from any phase to the following one takes place by a glide of molecules with regard to others, corresponding to a progressive decrease of tilt angle, which goes from $\sim 70^\circ$ for C_2 to $\sim 50^\circ$ for C_1 , then $\sim 30^\circ$ for S_G , and finally $\sim 10^\circ$ for S'_G .

I. INTRODUCTION

La plupart des composés moléculaires présentant une ou plusieurs mésophases, qualifiées de mésomorphogènes ou mésogènes, possèdent un noyau central comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques. Le noyau tétrathiofulvalène (TTF) est bien connu comme étant l'un des constituants essentiels des semi-conducteurs et conducteurs organiques du type TTF: TCNQ. L'idée de combiner le caractère donneur d'électrons du TTF au mésomorphisme a conduit à la synthèse d'une famille de molécules nouvelles: les di(*n*-alkyl ou *n*-alkyloxy *p*-phényl) tétrathiofulvalènes.

Dans l'article précédent,¹ nous avons montré que les dérivés de ces familles présentent un polymorphisme très riche, où plusieurs phases cristallines précèdent l'apparition de différentes mésophases. De nombreux travaux²⁻⁸ ont établi que l'arrangement des molécules dans les phases cristallines mésogènes préfigure le plus souvent celui des mésophases.

C'est pourquoi, nous nous proposons ici de suivre l'évolution structurale du cristal à la mésophase, dans le cas du dérivé di[(*n*-butyl)-4 phényl]2,6 TTF, pris à titre d'exemple, composé dont nous rappelons ici la succession des phases (Figure 1):



Nous avons déterminé la structure cristalline de la phase C_2 puis, n'ayant pu obtenir de monocristaux de qualité satisfaisante pour la phase C_1 , nous avons été contraints à exploiter au maximum les données des diagrammes de poudre relatifs aux autres phases.

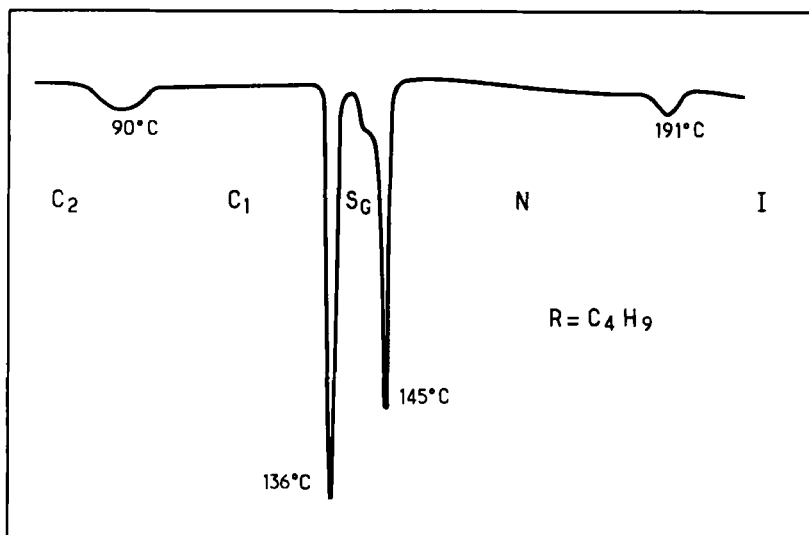


FIGURE 1 Analyse enthalpique différentielle du comportement polymorphique du di[(*n*-butyl)-4 phényl]-2,6 TTF.

II. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE C₂

II.1. Partie expérimentale

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente, à la température ambiante, d'une solution du composé étudié dans l'éther méthylique. Ils se présentent sous la forme d'aiguilles de couleur orangée. Le cristal utilisé pour la mesure des intensités diffractées avait les dimensions suivantes: $0.2 \times 0.3 \times 0.8$ mm. La détermination des paramètres cristallins et la collection des données ont été effectuées avec un diffractomètre Enraf-Nonius modèle CAD-4, avec la radiation K α du cuivre ($\bar{\lambda} = 1.54178$ Å), filtrée grâce à un monochromateur de graphite. Les paramètres cristallins sont les suivants: $a = 26.403(3)$, $b = 8.519(1)$, $c = 16.989(2)$ Å et $\beta = 161.15(5)^\circ$; $v = 1234.6$ Å³ avec $Z = 2$. Le groupe spatial est $P2_1/c$; la molécule est donc située sur un centre de symétrie. La densité mesurée par la méthode de flottation, $d_m = 1.27$ est en accord avec la densité calculée, $d_c = 1.261$. L'absorption a été négligée ($\mu R = 0.7$) en égard aux faibles dimensions du cristal utilisé; 2249 réflexions indépendantes ont été mesurées, dont 1884 avec $I > 3 \sigma(I)$.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes, grâce au programme Multan.⁹ Presque tous les atomes apparaissent nettement sur les sections de Fourier, correspondant à la meilleure solution. Elle a ensuite été affinée par moindres carrés (approximation des blocs diagonaux) avec des facteurs d'agitation thermique isotrope B_i , puis anisotrope β_{ij} , pour les atomes S, C, N et O, par minimisation de $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w = 1$ si $|F_o| < p$ et $\sqrt{w} = p/F_o$ si $|F_o| > p$ où $p = (F_{\max}^2/10)^{1/2}$. Les atomes d'hydrogène ont ensuite été placés en position théorique; la dispersion anormale des atomes S a été introduite et l'affinement repris pour les atomes S, C, N et O, les atomes H étant affectés d'un facteur B_i voisin de celui de l'atome porteur. Le facteur de reliabilité final était $R = 0.047$.

II.2. Résultats

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique B_{eq} ,[†] relativement à la demi-molécule indépendante, sont présentés dans le Tableau I. La projection de la structure parallèlement à l'axe Oy est représentée sur la Figure 2.

[†] $B_{eq} = \sum_i \sum_j a_i a_j \beta_{ij}$.

TABLEAU I

Coordonnées Atomiques et Coefficients D'agitation Thermique (Phase C₂)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
S(1)	.1125(1)	.1899(1)	.7693(2)	7.8(1)
S(2)	-.1617(1)	-.0060(1)	1.1378(1)	6.1(1)
C(3)	-.0102(3)	.0377(3)	.9809(5)	5.8(3)
C(4)	-.0990(3)	.1216(3)	.9705(4)	5.8(3)
C(5)	.0258(4)	.2084(4)	.8059(6)	7.3(3)
C(6)	-.1831(3)	.1207(3)	1.0195(4)	5.8(3)
C(7)	-.1527(5)	.2334(5)	.9176(7)	9.2(5)
C(8)	-.2279(5)	.2319(5)	.9574(7)	9.7(5)
C(9)	-.3387(3)	.1196(4)	1.1010(5)	7.0(3)
C(10)	-.3709(3)	.0086(4)	1.2054(5)	6.5(3)
C(11)	-.2954(3)	.0097(3)	1.1666(5)	6.0(3)
C(12)	-.4159(4)	.1203(5)	1.1354(6)	8.2(4)
C(13)	-.3227(4)	.0351(4)	.9369(7)	8.0(4)
C(14)	-.3937(5)	.0380(5)	.9605(7)	8.9(5)
C(15)	-.3097(7)	-.0664(6)	.7807(11)	12.6(8)
H(105)	.073	.287	.693	7
H(107)	-.061	.317	.794	9
H(108)	-.205	.324	.883	10
H(110)	-.456	-.080	1.319	7
H(111)	-.325	-.076	1.253	6
H(112)	-.532	.065	1.310	8
H(212)	-.437	.241	1.147	8
H(113)	-.208	.089	.765	8
H(213)	-.310	-.085	.935	8
H(114)	-.514	.002	1.140	9
H(214)	-.391	.159	.935	9
H(115)	-.355	-.024	.788	13
H(215)	-.179	-.048	.591	13
H(315)	-.327	-.188	.817	13

II.2.1 Géométrie moléculaire. Les longueurs de liaison et angles de valence de la demi-molécule sont représentés sur la Figure 3. L'écart-type moyen est de 0.007 Å et 0.6° pour les distances et les angles respectivement. Trois des quatre liaisons S—C sont proches de 1.75 Å comme dans le cas du TTF,¹⁰ la liaison S(1)—C(5) est légèrement plus courte: 1.72 Å. Les distances C(3)—C(3') et C(4)—C(5) sont voisines de 1.34 Å, contre 1.37 et 1.32 Å pour le TTF. Les angles C'—C—S et C—S—C, en moyenne 123 et 95°, prennent des valeurs similaires à celles du TTF. Par contre, les angles S(1)—C(5)—C(4) et S(2)—C(4)—C(6) diffèrent notablement l'un de l'autre, alors qu'ils voisins de 118° pour le TTF. Les angles C(5)—C(4)—C(6) et S(2)—C(4)—C(6) sont également très différents. En résumé, la molécule étudiée apparaît beaucoup moins symétrique

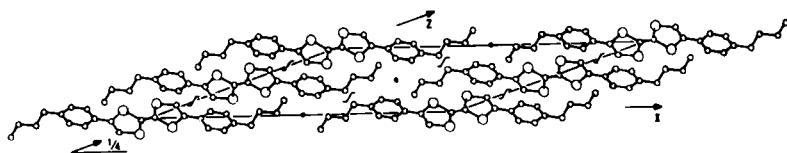


FIGURE 2 Projection de la structure de la phase C_2 parallèlement à $0y$.

que celle du TTF isolé. Nos résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus pour le diphenyl-TTF.¹¹

Le noyau TTF n'est pas plan: les atomes C(4), C(5) et leurs homologues s'écartent de 0.17 Å du plan moyen défini par S(1), S(2), C(3) et leurs homologues; cet écart atteint 0.23 Å dans le diphenyl-TTF, alors qu'il ne dépasse pas 0.07 Å dans le TTF. La substitution d'un atome d'hydrogène par un cycle phényle accuse donc la forme chaise du TTF.

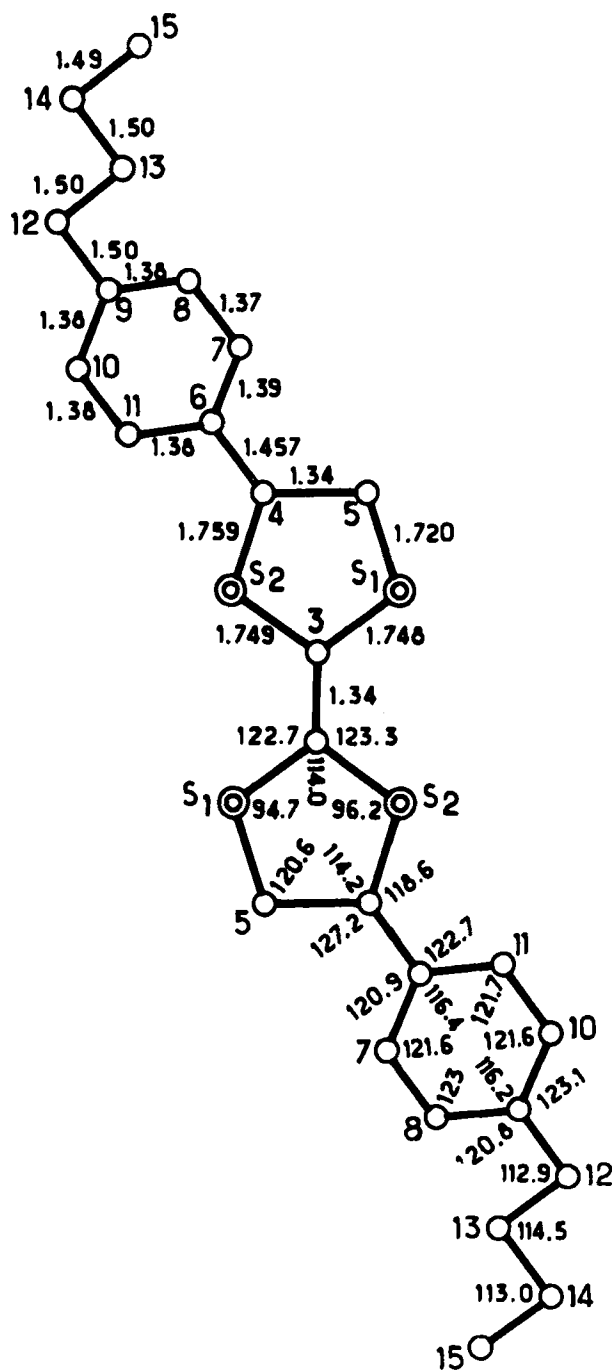
Soulignons, par ailleurs, que la géométrie du noyau TTF est sensiblement différente de celle du bis-[(*n*-octyl-4 phényl)-1 éthylène dithiolato-1,2] nickel où la délocalisation électronique est plus marquée.¹² Le cycle phényle fait, avec le noyau TTF, un angle de 10° contre 24° pour le diphenyl-TTF et 7.5° seulement avec le bis-dithiolate de nickel.

La chaîne butyle a une configuration *trans* et fait avec le cycle phényle un angle de 86° qui confère à la molécule entière une conformation en *zig-zag* (Figure 4), déjà observée pour le dimère de l'acide *n*-heptyl benzoïque¹³ pour le bis-[(*n*-octyl-4 phényl)-1 éthylène dithiolato]-1,2 nickel,¹² et pour le bis-(heptyloxy)azoxybenzène¹⁴ qui présentent tous trois une phase smectique C et/ou G.

II.2.2 Arrangement moléculaire. Les molécules ont leur axe longitudinal† situé dans des plans perpendiculaires au plan xOz et sensiblement parallèle à $0x$; en effet l'angle formé par cet axe et le plan xOz est de 7.5°. Le plan moyen du noyau TTF fait avec l'axe $0y$ un angle voisin de 45°.

Les molécules se déduisant les unes des autres par l'intermédiaire des axes 2_1 et leurs homologues par la période b forment des couches parallèles au plan yOz , dont l'épaisseur est égale à $a \sin \beta$ soit 8.53 Å. L'organisation des molécules dans une telle couche est telle que deux molécules contigües font entre elles un angle de 15° environ. Les

†Cet axe peut être défini par l'atome C(12) et son homologue C(12').



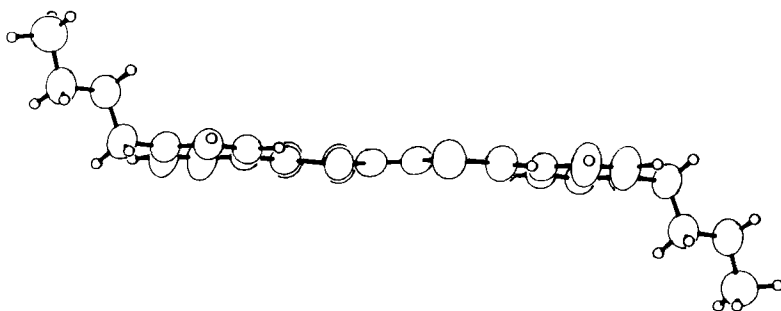


FIGURE 4 Conformation de la molécule dans la phase C_2 —Tracé ORTEP.

molécules s'ordonnent suivant un arrangement rectangulaire centré; l'angle d'inclinaison moyen des axes moléculaires par rapport à la normale à la couche, ou angle de *tilt*, est proche de 70° . La cohésion, dans une couche, est assurée par des interactions de type Van der Waals entre cycles phényles et chaînes aliphatiques d'une part, noyaux TTF et cycles phényles d'autre part. La cohésion entre couches voisines résulte presque uniquement d'interactions entre chaînes aliphatiques en contact.

III. CARACTERISATION DE LA PHASE CRISTALLINE C_1

Cette phase a été caractérisée cristallographiquement au travers des données obtenues par analyse à la chambre de Guinier-Lenné (Figure 5). On trouvera le protocole expérimental dans l'article précédent.¹ Au Tableau II sont consignées les distances réticulaires caractéristiques des diverses phases. On constate que les deux formes cristallines C_2 et C_1 présentent des spectres nettement différents avec, en particulier pour C_1 , l'apparition de raies de diffraction intenses correspondant à des distances réticulaires élevées. Ce résultat, associé au fait que le monocristal est détruit lors du passage $C_2 \rightarrow C_1$, suggère que la transition est reconstructive. Quant au passage inverse $C_1 \rightarrow C_2$, il est affecté d'un phénomène d'hystérèse très marqué. Tout ceci concourt à classer la transition comme étant du premier ordre.

Cette transition qui ne fait intervenir que $0.6 \text{ kcal mole}^{-1}$ laisse à penser que les énergies du réseau cristallin de chaque phase sont

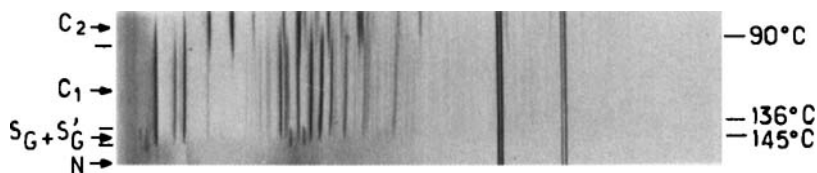


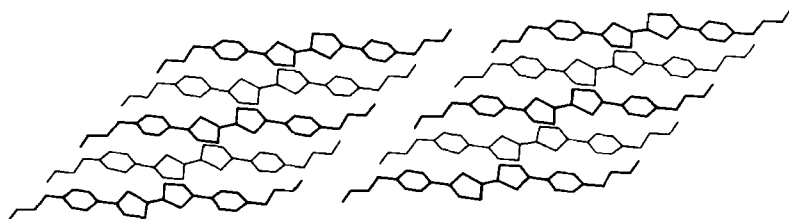
FIGURE 5 Cliché de Guinier-Lenné. *Remarques:* L'apparente coexistence des phases sur quelques degrés tient essentiellement au fait que nous avons dû opérer avec une fente d'analyse de largeur importante. Quant aux raies continues, ce sont celles du porte échantillon.

voisines. Ceci nous a incité à faire l'hypothèse que l'arrangement dans la phase C_1 est également un arrangement en couches où les molécules restent sensiblement alignées selon $0x$ mais ont subi un glissement les unes par rapport aux autres selon cette direction, glissement qui a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche (ce qui explique l'apparition de raies aux petits angles); l'hypothèse de la quasi conservation de l'arrangement rectangulaire centré dans la couche a également été faite. En d'autres termes, nous avons supposé la quasi constance des valeurs a , b et $c \sin \beta$ et l'ouverture de l'angle β . De plus, nous avons admis que la distance intercouche—laquelle correspond à $a \sin \beta$ —est, dans l'un et l'autre cas, la plus grande distance réticulaire observée (hypothèse confortée par le fait que, dans les 2 cas, il s'agit d'une raie de très forte intensité). Ces différentes hypothèses nous ont conduit à une maille de départ, monoclinique qui, moyennant un doublement des paramètres b et c , conduit à une solution correspondant à $Z = 8$ molécules par maille permettant l'indexation de l'ensemble des raies observées (voir Tableau II). Cette maille, dont les paramètres ont été affinés par moindres carrés, est la suivante: $a = 25.71(4) \text{ \AA}$, $b = 17.13(5) \text{ \AA}$, $c = 16.69(7) \text{ \AA}$, $\beta = 43.1(1)^\circ$. Il convient de noter que la maille ainsi proposée doit l'être avec les réserves d'usage attachées à toute détermination effectuée à partir des seules données d'un diagramme de poudre et ce d'autant plus que la précision d'un cliché de Guinier-Lenné ne doit pas être surestimée. Nous donnons à la Figure 6 le schéma de la structure proposée pour la phase C_1 . On trouve ainsi une épaisseur de couche de 17.56 \AA . L'angle de tilt qui était d'environ 70° dans la phase C_2 passe ici à environ 50° . Rappelons que ce passage sous entend non pas un basculement des molécules à l'intérieur de la couche mais bien plutôt un glissement des molécules les unes par rapport aux autres ce qui est énergétiquement peu coûteux.

TABLEAU II

Diagrammes de Poudre (Clichés de Guinier-Lenné)

Phase C_2 à $T = 20^\circ \text{C}$			Phase C_1 à $T = 100^\circ \text{C}$			Phases S_G	
h k l	$d (\text{\AA})$	I	h k l	$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I
1 0 0 } 3 0 2 }	8.50	47	1 0 0 2 0 1	17.55 12.85	100 30	26 22	80 100
1 1 1 1 1 0	7.02 6.03	69 18	1 1 0 0 0 1	12.25 11.40	5 40	4.9 4.6	70 90
2 1 2	5.02	32	2 0 0	8.79	20	3.8	20
4 1 2 } 0 1 1 }	4.70	100	1 2 0	7.70	2		
3 1 1 } 5 1 3 }	4.50	12	4 0 2 2 2 0	6.40 6.15	10 10		
2 0 0 } 0 2 0 }	4.26	16	4 1 2	6.02	25		
6 0 4 } 1 2 1	4.03	33	3 0 0 $\bar{1}$ 2 1	5.85 5.60	20 7		
2 1 0 } 1 2 0 }	3.83	20	1 2 2 4 1 3	5.50 5.19	25 70		
3 2 2 } 6 1 4 }			5 0 2	5.05	45		
5 0 2 } 3 1 3 }	3.72	10	5 0 3 2 3 2	4.95 4.70	15 70		
7 0 4 } 1 1 2 }			4 0 0	4.40	80		
6 1 3 } $\bar{5}$ 1 4 }	3.54	36	5 2 2	4.36	5		
4 2 2 } 5 1 2 }	3.47	27	4 1 0 } 5 1 1 }	4.24	50		
7 1 4 } $\bar{1}$ 1 1 }	3.11	15	4 3 1 4 3 3 }	4.05 3.95	25 10		
7 1 5 } 4 0 4 }	3.08	12	1 2 3 } $\bar{2}$ 3 1 }	3.87	7		
4 1 1 } 8 1 5 }	3.03	9	6 1 4 } 3 1 4 }	3.83	10		
2 2 0 } 6 2 4 }	2.93	25	6 2 3 } 2 4 2 }				
3 2 3 } 8 0 4 }	2.87	10	2 3 3 } 0 0 3 }	3.80	30		
4 1 4 } 1 2 2 }			3 4 1 } 5 3 2 }				
6 2 3 } 5 2 4 }			7 0 3 $\bar{2}$ 1 2	3.65 3.61	10 10		
			5 0 0 } 7 1 4 }	3.50	20		
			2 1 4 } 1 3 3 }				

FIGURE 6 Schéma de la structure proposée pour la phase C_1 .

IV. ANALYSE DES MESOPHASES

Au dessus de 136°C , la phase cristalline C_1 disparaît et l'on assiste à une modification spectaculaire du spectre de diffraction (Figure 5): on voit nettement coexister des raies de diffraction, peu nombreuses il est vrai, mais fines (Tableau II), témoins d'un certain ordre et de la diffusion diffuse, très importante, caractéristique d'un profond désordre; le tout contribue à dire que nous sommes en phase smectique de type G.

En fait, à une phase smectique unique ne peut correspondre qu'une seule raie aux petits angles traduisant la distance intercouche du smectique.¹⁵ Or, notre cliché de Guinier-Lenné présente 2 raies fines respectivement à 26 et 22 Å. Cette observation va dans le sens de l'existence de 2 phases smectiques distinctes; elle nous a conduit à reprendre, en les affinant, les expérimentations par analyse thermique différentielle. Le diagramme correspondant (Figure 1) montre nettement que le pic à 145°C (passage à la phase nématique N) est précédé d'un signal faible mais net et systématiquement reproductible à $T \approx 141^\circ\text{C}$. Ce résultat nous permet de dire que le passage de la phase C_1 à la phase N se fait en trois étapes successives: $C_1 \rightarrow S_G$, $S_G \rightarrow S'_G$, $S'_G \rightarrow N$. A la phase S_G correspond la distance intercouche de 22 Å et à la phase S'_G celle à 26 Å. Les raies à petite distance témoignent de l'ordre dans les couches, c'est-à-dire correspondent aux distances moyennes entre une molécule et ses voisines. Ces 2 phases successives ayant des domaines d'existence très étroits, on comprend aisément que le moindre gradient de température sur la surface diffractante provoque la coexistence des 2 spectres sur le cliché de Guinier-Lenné; effet renforcé par le fait que nous avons été contraints d'adopter une fente d'analyse de largeur importante. De l'épaisseur de la couche, on peut déduire l'angle de tilt: il est d'environ 30° dans S_G et d'environ 10° dans S'_G .†

†En toute rigueur, la précision de nos mesures ne peut exclure l'annulation de l'angle de tilt dans S'_G lequel pourrait donc être une phase S_B .

Le passage de C_1 à S_G s'effectuerait par un glissement des molécules les unes par rapport aux autres et, bien sûr, par la perte de l'ordre tridimensionnel ce qui explique la variation d'enthalpie de 2.3 kcal mole⁻¹ observée pour cette transition.¹

Quant au passage $S_G \rightarrow S'_G$, il suppose un simple glissement des molécules peu énergétique et tout à fait en accord avec le faible signal thermique correspondant.

A 145°C, on assiste à la disparition de toutes les raies de diffraction; on passe dans une phase nématique N. Ce passage $S'_G \rightarrow N$ met en jeu environ 2.0 kcal mole⁻¹: on assiste à la disparition des couches et le désordre est quasi total. Quant à la clarification qui correspond au passage $N \rightarrow$ phase isotrope I (désordre total), elle intervient à 191°C et n'engage que 0.36 kcal mole⁻¹.

V. CONCLUSION

L'étude cristallographique que nous avons menée sur le di[(*n*-butyl)-4 phényl]-2,6 TTF, tant par détermination de structure que par exploitation approfondie des données des diagrammes de Guinier-Lenné, nous met en mesure de proposer le processus de l'évolution structurale de ce composé tout au long des différentes étapes le faisant passer de l'ordre tridimensionnel au désordre total.

Dans la phase basse température C_2 (monoclinique), les molécules qui ont une conformation en zig-zag, sont sensiblement alignées suivant 0x, elles sont disposées en couches d'épaisseur ≈ 8.5 Å, l'angle de tilt étant d'environ 70°; à l'intérieur d'une couche, l'arrangement est rectangulaire centré.

A chaque étape rencontrée lors de l'élévation de température, les molécules subissent un léger glissement les unes par rapport aux autres; l'arrangement en couches est conservé, toutefois l'angle de tilt va en diminuant: dans la phase cristalline C_1 (monoclinique), il passe à $\approx 50^\circ$ avec une épaisseur de couche de ≈ 17.5 Å; dans la première phase smectique S_G , il ne vaut plus que $\approx 30^\circ$ tandis que l'épaisseur de couche est d'environ 22 Å; dans la seconde phase smectique S'_G , il est de l'ordre de 10° (peut être moins) et l'épaisseur de couche est proche de 26 Å. La température continuant à s'élever, les couches disparaissent et se forme alors une phase nématique N laquelle conduit à la phase liquide isotrope I.

Les ordres de grandeur des énergies de transition observées pour chacune des différentes étapes sont en accord avec celles requises par l'interprétation proposée pour cette évolution structurale.

Bibliographie

1. N. B. Chanh, M. Cotrait, J. Gaultier, Y. Haget, Nguyen Huu Tinh, C. Polycarpe et E. Torrelles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, article précédent (1983).
2. M. Cotrait, C. Destrade et H. Gasparoux, *Acta Cryst.*, **B31**, 2704 (1975).
3. M. Cotrait, C. Destrade et H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 159 (1976).
4. M. Cotrait, *C.R. Acad. Sci. Paris (Série C)*, **285**, 547 (1977).
5. J. Doucet, J. P. Mornon, R. Chevalier et A. Lifchitz, *Acta Cryst.*, **B33**, 1701 (1977).
6. J. Doucet, A. M. Levelut et M. Lambert, *Acta Cryst.*, **B33**, 1710 (1977).
7. R. F. Bryan, VIII^e Congrès International sur les Cristaux Liquides—Bordeaux (1978).
8. A. J. Leadbetter et M. A. Mazid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **61**, 39 (1980).
9. P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain et J. P. Declercq, Multan, University of York, England (1978).
10. W. F. Cooper, J. W. Edmonds, F. Wudl et P. Coppens, *Cryst. Struct. Comm.*, **3**, 23 (1974).
11. A. Escande et J. Lapasset, *Cryst. Struct. Comm.*, **8**, 1009 (1979).
12. M. Cotrait, J. Gaultier, C. Polycarpe, A. M. Giroud et U. T. Mueller-Westerhoff, *Acta Cryst.*, sous presse.
13. R. F. Bryan, P. Hartley, R.W. Miller et M. S. Shen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 281 (1980).
14. A. Sanson et M. Ptak, *J. Physique*, **42**, 331 (1980).
15. L. V. Azaroff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 73 (1980).