

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 23 February 2013, At: 08:11  
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>

### Polymorphisme d'un Composé Nématique Dérivé de l'Acide Cinnamique

A. Hochapfel <sup>a</sup>, D. Berchet <sup>a</sup>, R. Perron <sup>b</sup> & J. Petit  
<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Pigments végétaux et substances modèles, Ecole Normale Supérieure, 92-Saint-Cloud, France

<sup>b</sup> C.N.R.S. Laboratoire de Vitry-Thiais, 94-Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: A. Hochapfel , D. Berchet , R. Perron & J. Petit (1971): Polymorphisme d'un Composé Nématique Dérivé de l'Acide Cinnamique, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 13:2, 165-172

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407108084961>

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.

# Polymorphisme d'un Composé Nématique Dérivé de l'Acide Cinnamique

A. HOCHAPFEL et D. BERCHET

Laboratoire de Physico-Chimie des Pigments végétaux et substances modèles†  
Ecole Normale Supérieure,  
92-Saint-Cloud (France)

R. PERRON et J. PETIT

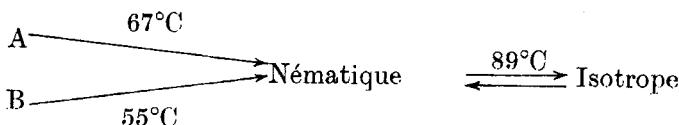
C.N.R.S. Laboratoire de Vitry-Thiais,  
94-Thiais (France)

Received December 14, 1970

**Abstract**—The propylester of *p*-methoxybenzylidene-*p*'-amino- $\alpha$ -methyl-cinnamic acid was obtained in two crystalline forms, one melting into a nematic phase at 55°C and the other at 67°C. Viscosities are the same in the nematic-isotropic domain in the two cases. X-ray patterns of the two forms in the solid state are different. Conditions for the transformation have been studied by differential thermal analysis.

## Introduction

Nous avons préparé le *p*-méthoxybenzylidène-*p*'-amino- $\alpha$ -méthyl-cinnamate de propyle. Connue depuis longtemps<sup>(1,2)</sup> il présente une phase nématique avec une surfusion importante. Demus a observé une température de transition solide-nématique à 54,3 °C. Leclerc et Coll<sup>(3)</sup> ont trouvé 67,6 °C pour la même transition. Nous avons repris ces travaux pour éclaircir ce problème et nous avons, en fait, obtenu deux formes différentes A et B conduisant à l'état nématique, selon le schéma de fusion suivant:

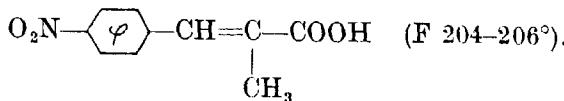


† Équipe associée au C.N.R.S. N° 148.

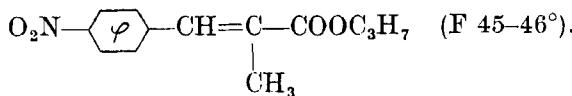
## Méthodes Experimentales

### (A) PRÉPARATION DU COMPOSÉ

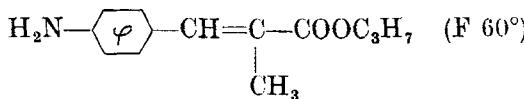
Nous avons utilisé la méthode suivante: la réaction de Perkin du *p*-nitrobenzaldéhyde avec l'anhydride propionique en présence de propionate de potassium a donné:



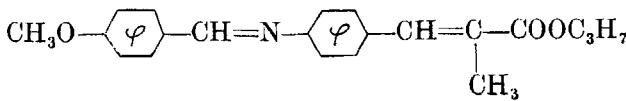
Par ébullition à reflux de cet acide dans le *n*-propanol en présence d'acide *p*-toluènesulfonique nous avons obtenu l'ester:



La réduction de ce composé par le chlorure stanneux dans le *n*-propanol a donné:



La condensation de l'amine avec le *p*-anisaldéhyde dans le *n*-propanol a conduit au produit final:



	C	H	N
calculé:	74,74%	6,88%	4,15%
trouvé:	74,74%	6,81%	4,18%

Par chromatographie en phase gazeuse, nous avons déterminé une pureté de 99,4% (Appareil: Girdel 75 F D 2).

### (B) MESURES PHYSIQUES

#### 1. Analyse des phases

Les observations des températures de transition ont été faites au microscope polarisant. Nous avons obtenu la forme A ( $67^\circ$ ) par recristallisation du composé dans le cyclohexane, et l'autre forme B ( $55^\circ$ ) après fusion et refroidissement. Des phénomènes de poly-

morphisme et de polymésomorphisme ont été observés chez des composés similaires par Vorländer avec une tendance très marquée à l'orientation par les parois et à la formation homéotrope de la phase nématique.<sup>(1,4)</sup>

## 2. *RMN*

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Varian A60 sur les formes A et B. Nous avons dans les deux cas, obtenu des spectres identiques avec un déplacement chimique du proton vinylique en  $\beta$  de 7,8 p.p.m. (solvant  $CDCl_3$ ). Ceci nous a permis d'écartier la possibilité d'une isométrie cis-trans.

## 3. *Mesures de viscosité*

Nous avons effectué des mesures sur des échantillons provenant de plusieurs préparations. Pour cela, nous avons utilisé un viscosimètre capillaire déjà décrit<sup>(5)</sup> et nous avons tracé les courbes  $\eta = f(t)$  correspondantes. Contrairement aux résultats de Vorländer<sup>(4)</sup> pour l'ester éthylique, nous avons obtenu une courbe ne présentant qu'une discontinuité correspondant à un point de transition nématique-isotrope. En partant des formes A et B, nous obtenons des courbes identiques. La figure 1 montre que pour un échantillon donné, les courbes relatives aux températures croissantes et décroissantes sont pratiquement superposées. Nous avons cependant constaté que le produit se dégradait assez facilement pendant un chauffage prolongé. L'augmentation pourtant faible des impuretés conduit à des courbes non superposables dans la zone de prétransition avec une diminution du point de transition de plusieurs degrés. La tendance de ces molécules à s'orienter perpendiculairement à la surface, laisse supposer des effets de paroi plus importants que pour d'autres types de cristaux liquides. Ces effets augmentent l'influence des impuretés et perturbent ainsi vraisemblablement les mesures de viscosité.

## 4. *Spectres aux rayons X*

La figure 2 montre les diagrammes de rayons X différents pour les formes A et B. Ces spectres sont obtenus par transmission sur une chambre de Seeman-Bohlin et par des diagrammes de diffractométrie sur un appareil Philips. D'après la rigidité des échantillons, nous

avons conclu qu'il s'agit de deux formes cristallines. Les observations n'excluent pas que l'on obtienne B par la cristallisation d'une phase smectique monotrope. Pour certains échantillons de forme B, nous avons observé des raies supplémentaires qui coïncident avec celles de A. L'analyse thermique nous a confirmé qu'il y avait alors un mélange de A et B.

### 5. Analyse thermique différentielle

La figure 3 montre les thermogrammes de deux échantillons initiaux différents que nous avons ensuite soumis à divers traitements thermiques désignés par ① à ⑤. Les numéros I à V indiquent l'ordre des opérations. Les mesures ont été effectuées, de manière générale, sur l'appareil construit par Perron et Coll<sup>(6)</sup>; quelques expériences ont été également réalisées sur un nouvel appareil élaboré par les mêmes auteurs et permettant d'atteindre de très basses températures.

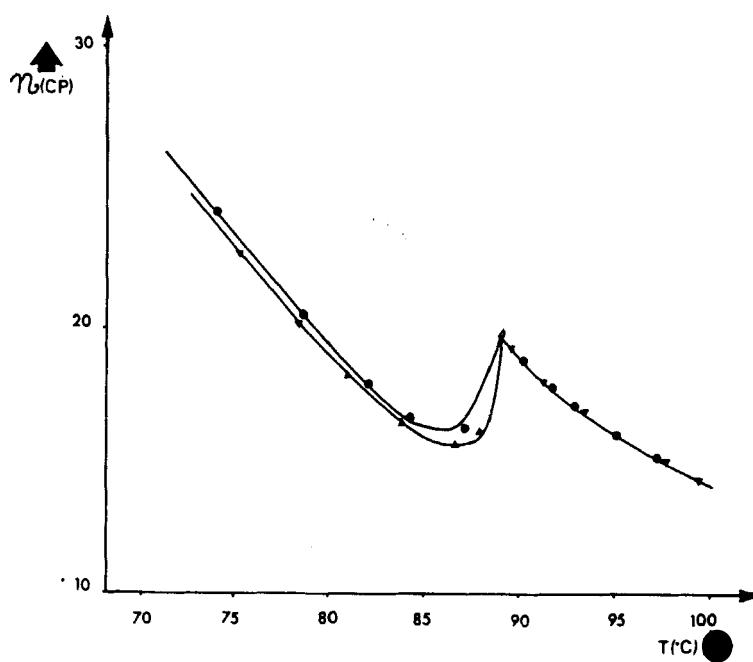


Figure 1. Viscosité en centipoises en fonction de la température du *p*-méthoxy-*p'*-amino- $\alpha$ -méthylcinnamate de propyle.

En chauffage -●-●-●-●-; en refroidissement -▲-▲-▲-▲-



Figure 2. Diagrammes de rayons X de la forme A: cliché supérieur; et de la forme B: cliché inférieur.

Les enregistrements ont été faits à une vitesse de  $1,2^\circ/\text{min}$  et l'échantillon a été maintenu après chaque fusion pendant 15 min à  $10^\circ$  au-dessus de la température de transition nématische-isotrope. Les opérations ont été effectuées sous azote. Nous avons calculé les températures de transition sur les thermogrammes selon.<sup>(7)</sup>

Nous observons deux principaux pics de fusion, l'un se situant de  $65$  à  $68^\circ$  et l'autre de  $51$  à  $55^\circ$  selon les expériences. Nous avons attribué le premier à la forme A et le deuxième à la forme B. ① représente la fusion de deux échantillons initiaux différents. L'un possède un pic à  $65^\circ$ . L'autre donne deux pics dont un principal à  $51^\circ$  et un non négligeable à  $65^\circ$  indiquant un mélange de A et B. ② correspond à une fusion succédant à un refroidissement à la vitesse de  $1,2^\circ/\text{min}$  jusqu'à  $-100^\circ$ . Ceci provoque la transformation des échantillons en forme B. Celle-ci est partielle pour le composé pur et totale pour le mélange. On note dans le deux cas des pics de cristallisation vers  $+1$  et  $+4^\circ$ . ③ est le thermogramme obtenu après 1 H 30 de trempe dans l'azote liquide suivie d'une nuit de conservation à  $-50^\circ$ . Ceci conduit dans les deux cas à la forme B. Une trace de A est réapparue dans un des échantillons. ④ représente la fusion après 1 H 30 de trempe dans l'azote liquide suivie d'une conservation à  $+50,2^\circ$  pendant 20 H. Nous constatons que les deux échantillons sont transformés uniquement en forme A. Le thermogramme ⑤ est obtenu après un refroidissement à la vitesse de  $5^\circ/\text{min}$  et une conservation à  $-50^\circ$  pendant 1 H. Nous constatons que l'on obtient la forme B avec une trace de A dans un des cas. Nous avons effectué quelques modifications dans l'ordre des traitements; ③ appliqué en N°II conduit pour les deux échantillons à la forme B. Si l'on effectue un nouveau cycle (N°III) il n'y a aucune modification du thermogramme. Le traitement ③ utilisé en N°V conduit au même résultat que ⑤.

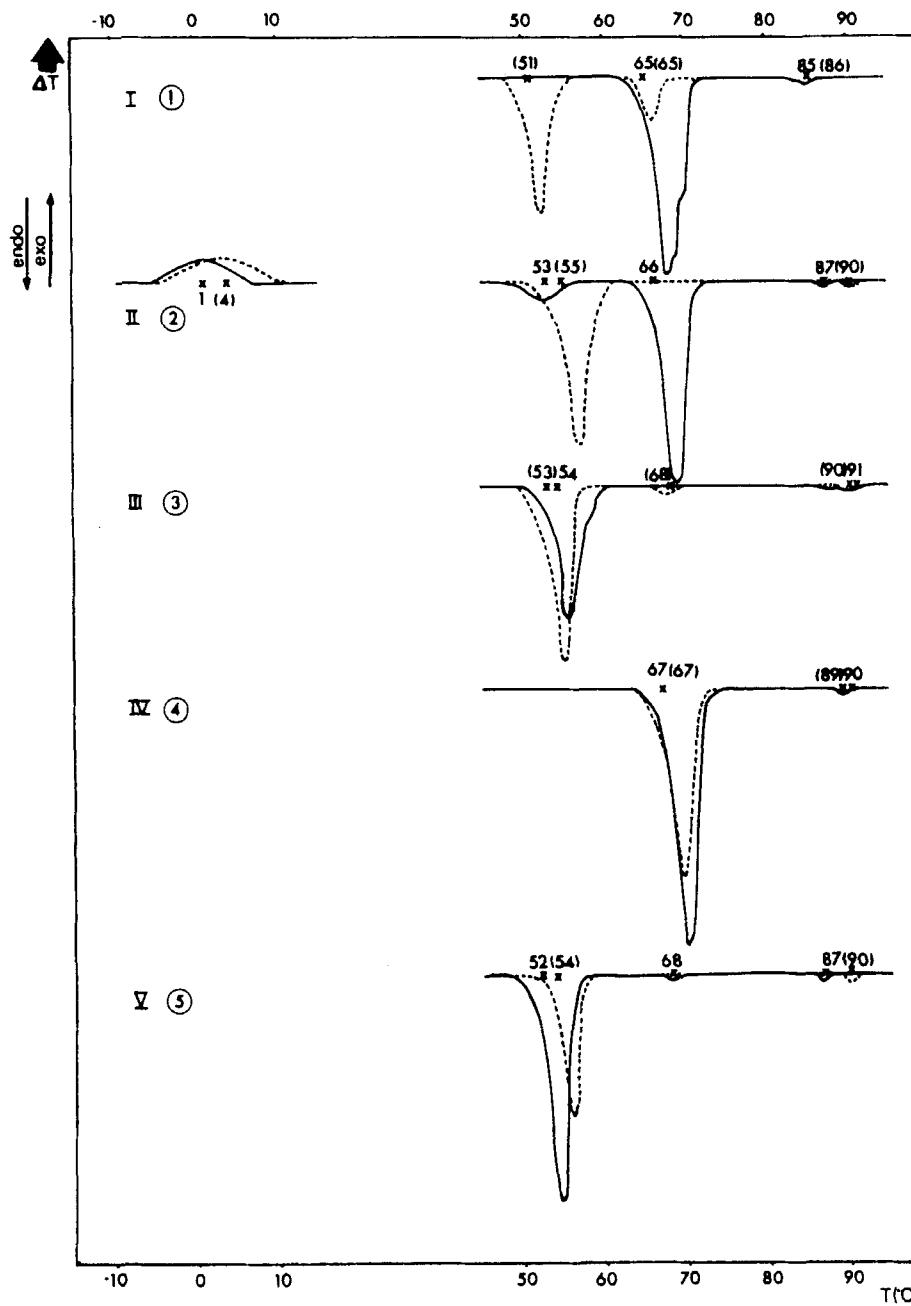


Figure 3. Thermogrammes de deux échantillons différents: — et —— du *p*-méthoxy-*p'*-amino- $\alpha$ -méthylcinnamate de propyle. Les courbes sont enregistrées dans l'ordre I à V après divers traitements thermiques ① à ⑤ indiqués dans le texte. Les températures de transition sont indiquées par des chiffres sur la ligne de base de chaque courbe, entre parenthèses pour celle en pointillés.

Nos expériences montrent une faible modification thermique au niveau de la transition nématique-isotrope variant de 85 à 91°. Nous avons lors de l'enregistrement de quelques cryogrammes, observé l'absence de tout phénomène de cristallisation, mais par contre, des exothermes dans les thermogrammes subséquents.

Les pics des échantillons initiaux présentent des épaulements et dans certaines expériences, même des doublets. Les phénomènes disparaissent au cours des traitements thermiques. Les échantillons utilisés dans la figure 3 étaient dégradés d'environ 2% après 6 cycles de fusion.

Les résultats confirment qu'une fusion suivie d'un refroidissement conduit à la transformation de A en B. Elle est favorisée par une descente rapide de température, car l'expérience montre une transformation totale dans ce cas et partielle lorsque l'on refroidit lentement.

Un recuit de B produit la transformation inverse: lorsque l'on thermorégularise l'échantillon au-dessous de la température de fusion solide-nématique, on a conversion totale en A. De tels phénomènes conduisant à des formes polymorphes, ont été constatés pour des triglycérides.<sup>(8)</sup> La transformation partielle de A en B par refroidissement lent et l'apparition parfois de traces de A, s'expliquent peut-être de cette manière.

On constate que ces traitements variés ne font apparaître aucune forme nouvelle.

### Conclusion

Nous avons déterminé les conditions qui permettent d'isoler les deux formes A et B du *p*-méthoxybenzylidène-*p'*-amino- $\alpha$ -méthyl-cinnamate de propyle. Ces deux formes probablement cristallines polymorphes, ont conduit aux mêmes états nématique et isotrope.

L'analyse thermique différentielle a permis d'éclaircir certaines conditions du polymorphisme. La phase nématique existe dans un état important de surfusion. Après un refroidissement, la cristallisation se produit lors du réchauffement. La forme B s'organise à partir de la surfusion et un apport de chaleur est alors nécessaire pour obtenir A. C'est cette dernière forme que l'on isole par recristallisation de molécules libres en solution.

La tendance à l'homéotropie déterminée par l'effet des parois, est une autre caractéristique de la phase nématische. Il n'est pas exclu que le polymorphisme soit lié à cette orientation et que B soit la forme cristalline conditionnée par elle. Un apport calorifique ou un solvant provoquerait une désorganisation de cette forme.

Il est possible que la substitution d'un méthyle en  $\alpha$  joue un rôle dans l'inertie que la molécule oppose à l'organisation.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Vorländer, D., *Chem. Ber.* **41**, 2033 (1908).
2. Demus, D., *Z. Naturforsch.* **22a**, 285 (1967).
3. Leclercq, M., Billard, J. et Jacques, J., *Mol. Cryst.* **10**, 429 (1970).
4. Vorländer, D., *Physik. Zeitschr.* **31**, 428 (1930).
5. Berchet, D., Hochapfel, A. et Viovy, R., *C.R. Acad. Sci., Sér. C* **270**, 1065 (1970).
6. Perron, R., Mathieu, A. et Paquot, C., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **68**, 530 (1966).
7. Perron, R., Mathieu, A. et Paquot, C., *Bull. Soc. Chim. France*, 2085 (1962).
8. Perron, R., Petit, J. et Mathieu, A., *Chem. Phys. Lipids* **3**, 11 (1969).