

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

On: 17 February 2013, At: 05:55

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

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Recherche d'une Phase Nématique à la Température Ambiante

J. Billard ^a & R. Cerne ^b

^a Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris

^b Etablissements Nyco, Paris

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: J. Billard & R. Cerne (1966): Recherche d'une Phase Nématique à la Température Ambiante, *Molecular Crystals*, 2:1-2, 27-44

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406608083057>

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.

Recherche d'une Phase Nématique à la Température Ambiante

J. BILLARD

Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris

R. CERNE

Etablissements Nyco, Paris

Received December 3, 1965

Abstract—A critical review of mesomorphic substances at room temperature is made.

Some mesomorphic phases not yet or insufficiently described have been studied in polarizing microscope with heating stage. Mesomorphic phases of tetrahydrate and eicosahydrate of dodecylammonium ethanoate are smectic with focal conic structure. Aqueous solutions of purified soya lecithin are smectic and never nematic. Mesomorphic phases of aqueous solutions of various industrial polyethylene glycol monooleates (molecular weights 200 to 4000) are studied. At room temperature pure materials have particular surface relief. A similar product 2,2' dihydroxyethyl ether monododecanoate also presents this relief and is mesomorphic at room temperature. Exsicated "teepol" exhibits parallel equidistant lines.

Introduction

Afin d'effectuer plus commodément un travail d'optique physique¹ nous recherchons une substance

- nématique à la température ambiante
- capable de s'orienter entre lames de verre frottées pour constituer des lames nématiques hélicoïdales
- aussi peu dichroïque que possible.

Les substances décrites comme nématiques à la température ambiante sont passées en revue. Quelques substances chimiquement voisines sont étudiées au microscope polarisant.

Nous ne sommes pas parvenus à trouver une substance satisfaisante. Mais certaines des substances examinées peuvent être utiles pour d'autres recherches.

Substances de la Série Aliphatique

L'acide 1-nonadiénoïque-2-4 de formule

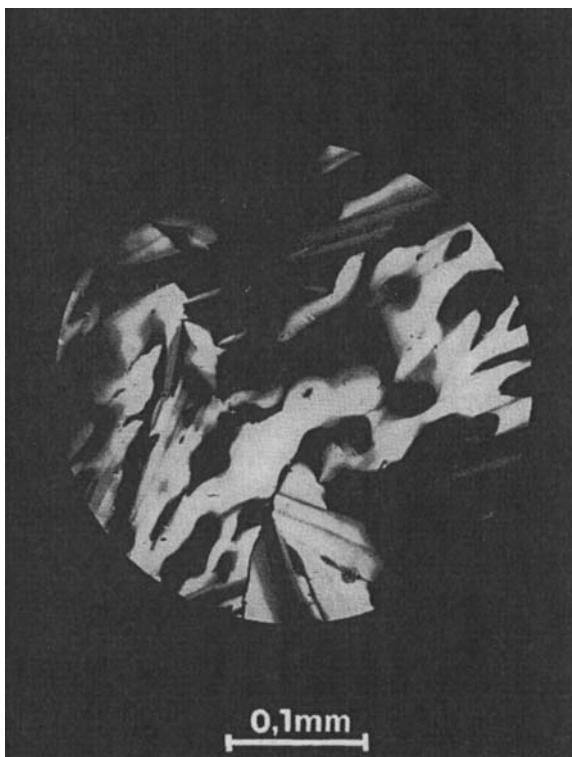
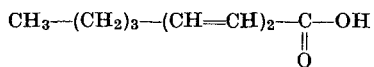
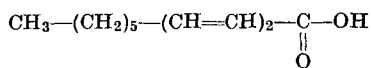


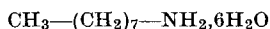
Figure 1. Photomicrographie de l'eicosahydrate d'éthanoate de dodécyl-ammonium à la température ambiante, entre polariseur et analyseur croisés ↗

est nématique de 23 à 53,5°C et incolore. L'acide 1-undéca-diénoïque-2-4 de formule

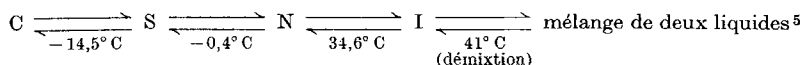


est nématique de 32 à 62,5° C et incolore.^{2, 3} Mais ces corps diéniques polymérisent spontanément.⁴

L'hexahydrate de 1-amino-octane



présente les transformations congruentes suivantes



Ce corps est incolore mais se carbonate très facilement à l'air⁶ ce qui complique son emploi.

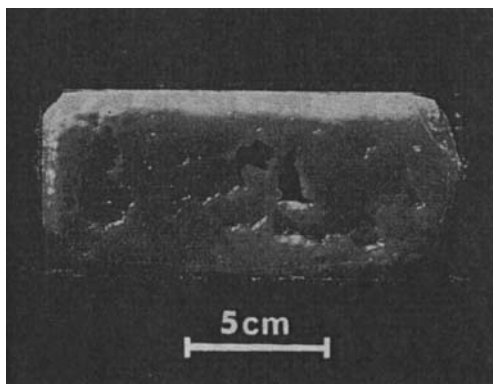
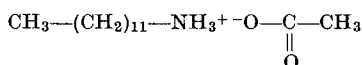


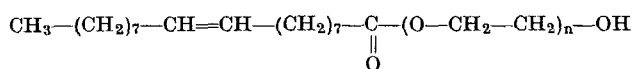
Figure 2. Relief d'une surface libre de monooléate de polyéthylène glycol ($\bar{n} = 34$).

Les solutions aqueuses d'éthanoate de dodécylammonium



sont mésomorphes à la température ambiante dans une grande étendue de concentrations. Le tétrahydrate et l'eicosahydrate ont des fusions congruentes.⁷ Le produit commercial peut être facilement purifié par recristallisation dans le benzène.⁸ Ces deux hydrates présentent des plages en éventail (Fig. 1), ils sont smectiques. Le tétrahydrate a plus tendance à l'homéotropie que l'eicosahydrate.

Des solutions aqueuses nématiques d'oléates de polyéthylène-glycol ont été signalées.⁹ Nous avons étudié les monooléates



plus solubles dans l'eau que les diesters.¹⁰ Les échantillons étudiés sont des produits industriels contenant un peu de diesters

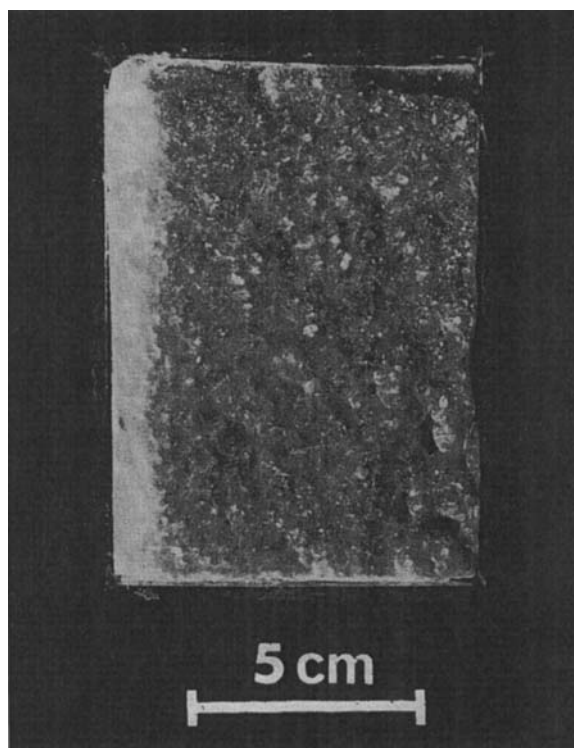


Figure 3. Relief d'une surface libre de monooléate de polyéthylène glycol ($\bar{n} = 90$).

différant entre eux par leur degré de polymérisation. Les valeurs moyennes de n des échantillons utilisés sont indiquées dans le Tableau 1. Les solutions aqueuses des produits les plus légers

TABLEAU 1

\bar{n}	Température de fusion (°C)
4,5	} liquide isotrope à la température ambiante
7	
9	
13,5	
34	20
90	40
	fusion pâteuse de 52 à 84° C

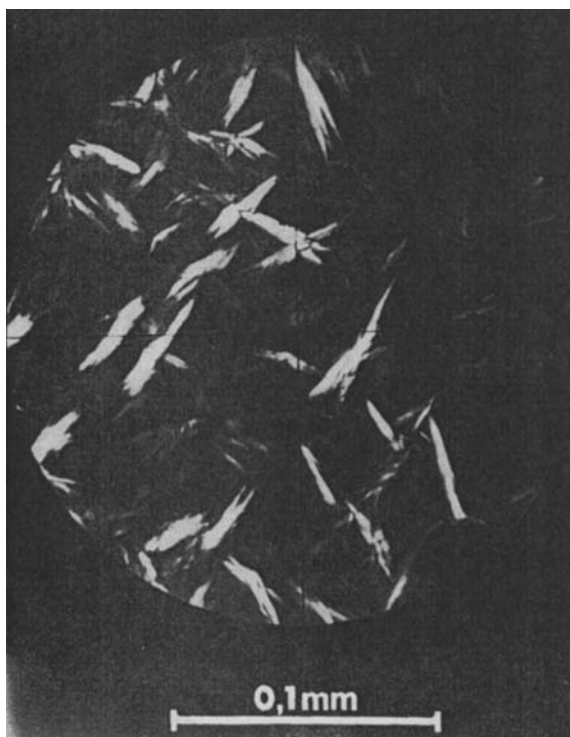


Figure 4. Photomicrographie d'une préparation, refroidie entre lame et lamelle jusqu'à la température ambiante, de monooléate de polyéthylène glycol ($\bar{n} = 34$) entre polariseur et analyseur croisés \uparrow .

subissent une démixtion quand la température s'élève comme l'ont observé Schönfeldt et Almroth.¹¹ L'addition de 10% d'eau en poids aux produits liquides à la température ambiante conduit à des solutions mésomorphes très visqueuses qui ne s'orientent pas entre lames de verre frottées sur papier. Fondus puis refroidis avec une

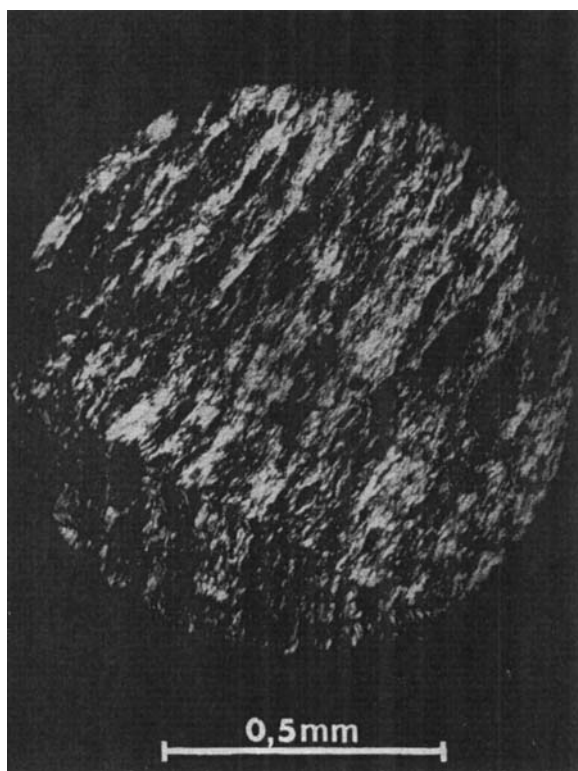


Figure 5. Photomicrographie d'une préparation, refroidie entre lame et lamelle jusqu'à la température ambiante, de monooléate de polyéthylène glycol ($n = 90$), entre polariseur et analyseur croisés \uparrow

surface libre, les produits les plus lourds présentent un relief particulier (Figs. 2 et 3). Ces produits sont mésomorphes à la température ambiante mais ne s'orientent pas entre lames et lamelles de verre frottées sur papier (Figs. 4 et 5).

Des solutions aqueuses de monododécanoate de 2,2'-dihydroxy-éthyl éther

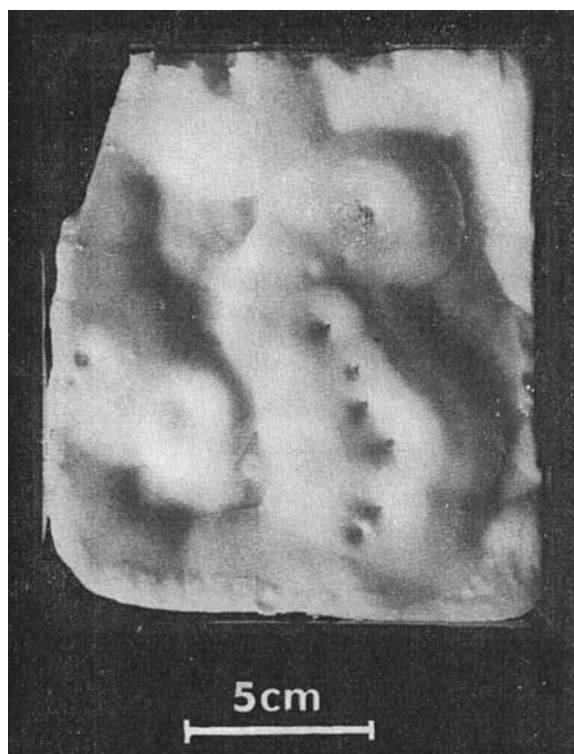
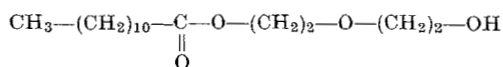


Figure 6. Relief d'une surface libre de monododécanoate de 2,2'-dihydroxy-éthyl éther.

sont mésomorphes.^{12, 13, 14} Ce produit est une cire blanche, molle, qui fond à 28°C pour donner un liquide incolore et très mobile; soluble dans l'eau à chaud, peu à froid; très soluble dans l'éthanol à chaud et à froid. Après refroidissement la surface libre présente un relief très marqué (Fig. 6). Nous ne sommes pas

parvenus à orienter ce corps mésomorphe à la température ambiante, entre lame et lamelle frottées sur papier.

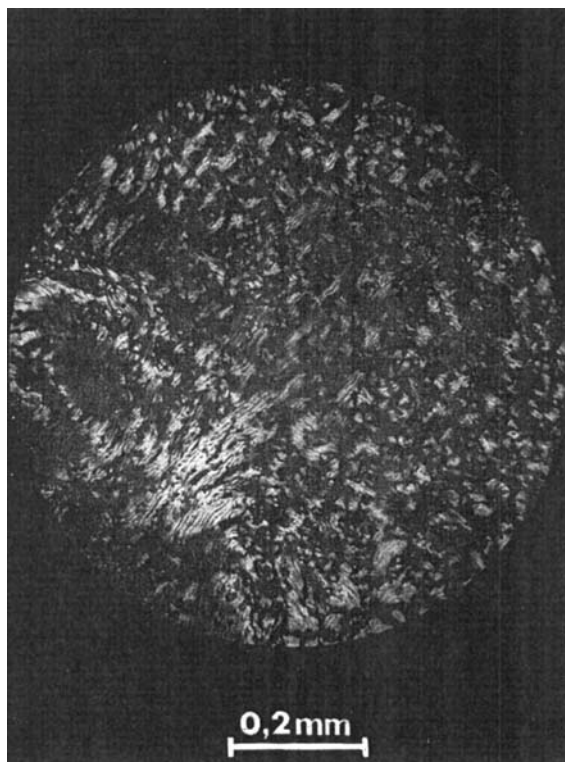
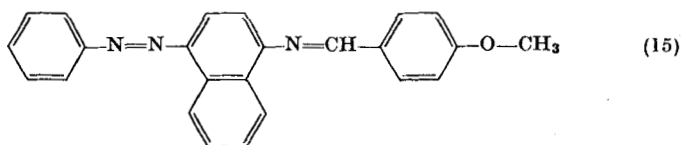


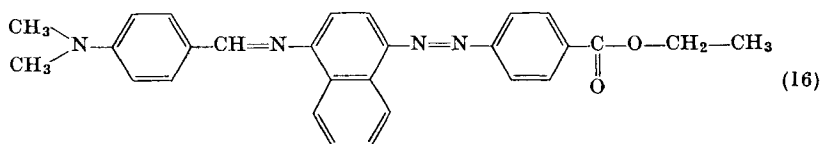
Figure 7. Photomicrographie, après deux semaines de repos, d'une préparation de "teepol" concentré entre polariseur et analyseur croisés ↗

Substances à Noyaux Aromatiques

L' α -benzèneamino-anisal- α' -naphtylamine

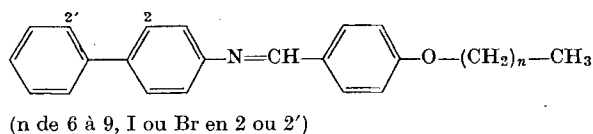


et le 1-(*n*-*N*-diméthylaminobenzal)aminonaphtalène-4-benzoate d'éthyle



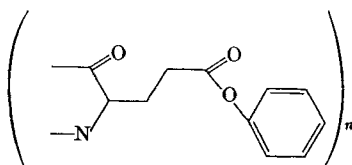
possèdent des phases nématiques métastables à la température ambiante mais ce sont des résines rigides.

Certains 4-*p*-*n*-alkoxybenzylidèneaminobiphényles substitués en 2 ou 2'



possèdent des phases nématiques à 30° C mais métastables.¹⁷

La solution concentrée dans le dioxane du mélange équimoléculaire de poly-L- γ -glutamate de benzyle et de poly-D- γ -glutamate de benzyle



se comporte comme une substance nématique.¹⁸ Nous ne sommes pas parvenus à nous procurer du poly-D- γ -glutamate de benzyle.

Le pas de l'enroulement d'une solution de poly-L- γ -glutamate de benzyle dans un mélange de dichlorométhane et de dioxane dépend des proportions de ces deux solvants. Pour une proportion convenable le pas est infini, la solution se comporte comme une substance nématique.¹⁹ Ces deux solvants ont des tensions de vapeur élevées et très différentes à la température ambiante. Au fur à mesure que le mélange s'enrichit en dioxane une striation de plus en plus serrée apparaît.

Produits Naturels

La lanoline a été décrite comme nématique à 30°C avec une faible biréfringence.^{20, 21, 22} C'est un mélange d'esters stéariques et palmitiques de cholestérol et d'isocholestérol.²³ Si la chaîne aliphatique est assez longue les esters du cholestérol peuvent être

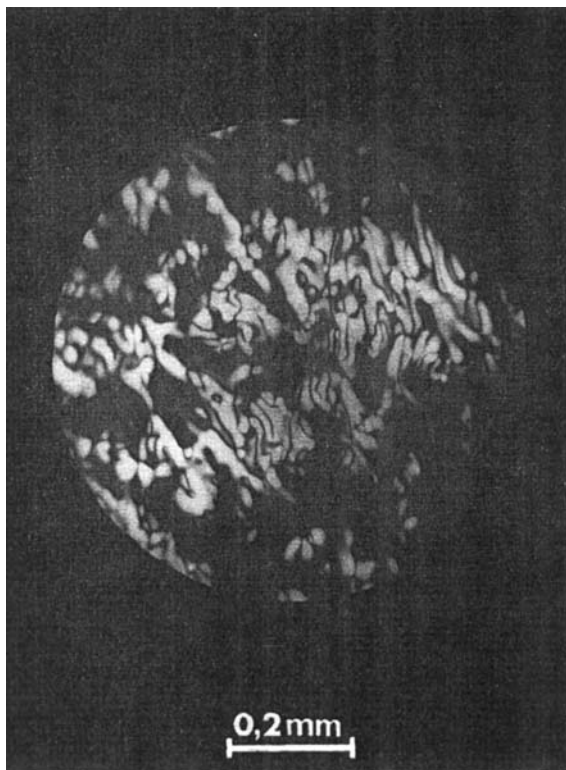
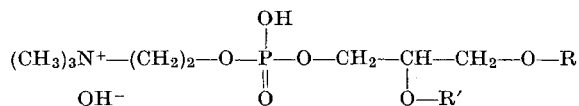


Figure 8. Photomicrographie d'une solution aqueuse d'hexadécyl 1 sulfonate de sodium en surfusion entre polariseur et analyseur croisés \uparrow .

nématiques et non pas cholestériques.²⁴ Des études plus récentes^{25, 26} montrent que la faible biréfringence de la lanoline est due à la présence de très petits cristaux orientés par écoulement.

Lehmann²⁷ a observé, en 1908, des domaines biréfringents dans des mélanges d'eau et de lécithine à la température ambiante. Les lécithines sont des phosphatides de formule générale



où R et R' représentent les radicaux stéaroyl, palmitoyl, oléoyl, linoléoyl, arachidonoyl, dicosanetetrayl; l'un d'entre eux au moins est insaturé.²⁸ La lécithine de l'oeuf est smectique à la température ambiante.²⁴ Zocher^{29, 30} considère nématiques les solutions aqueuses. Rinne³¹ y observe des formes myéliniques. La biréfringence de ces solutions est un moyen d'identification in situ de la lécithine dans les tissus adipeux.³² Une étude plus récente³³ montre qu'il n'existe, à la température ambiante, dans les solutions aqueuses de lécithine de l'oeuf bien purifiée qu'une phase smectique en dehors des solutions isotropes. La lécithine de soja purifiée par divers procédés ne nous a fourni que des solutions aqueuses smectiques et jamais de solution nématique.

Acides Sulfoniques et Sulfonates

Dans une goutte de "Teepol", un détergent synthétique, qui sèche à l'air des domaines biréfringents apparaissent. Après réduction du poids à 22,7% du poids du produit de départ, soit par chauffage au bain marie, soit par un séjour prolongé dans un dessiccateur, il reste un produit mésomorphe jaune et très visqueux. Le chauffage à 70°C ne semble modifier que sa viscosité. Une préparation entre lame et lamelle abandonnée au repos, à la température ambiante, pendant au moins deux semaines présente une texture à striation périodique de pas $p = 3,8 \mu\text{m}$ (Fig. 7). Le teepol est préparé par action de l'acide sulfurique sur des α oléfines;³⁴ c'est un mélange de sulfates d'alcools secondaires et d'acides sulfoniques.

Plusieurs acides sulfoniques qui donnent des solutions aqueuses

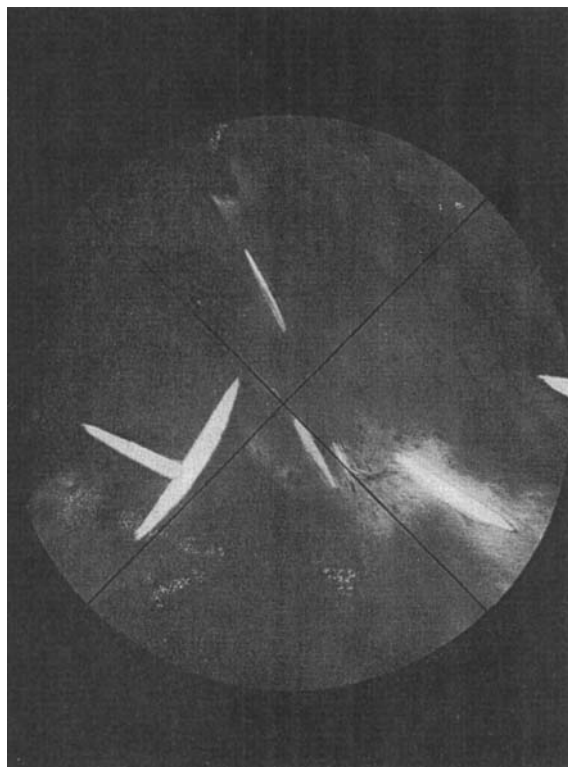
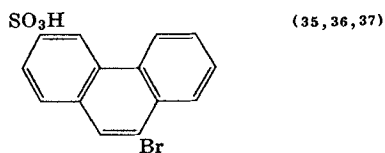


Figure 9. Photomicrographie de bâtonnets dans une solution aqueuse de rouge neutre entre polariseur et analyseur croisés $\uparrow \rightarrow$

mésomorphes ont été décrits en particulier des dérivés chlorés ou bromés de l'acide phénanthrène-3-sulfonique. Le plus étudié est l'acide 9-bromophénanthrène-3-sulfonique

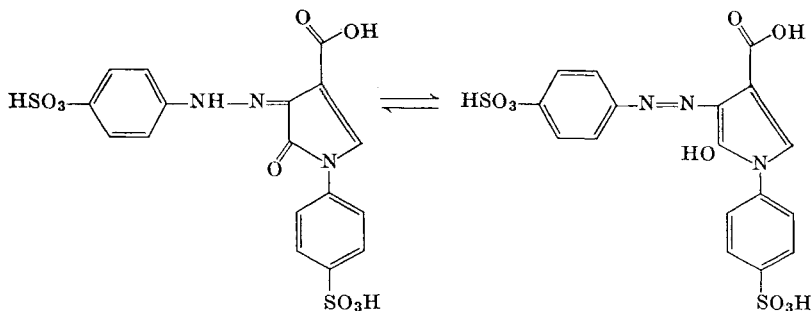


Il ne donne aucune phase mésomorphe quand il est pur.³⁸ Les solutions aqueuses concentrées sont smectiques et les solutions plus

diluées sont nématiques à la température ambiante.^{38, 39, 40, 24, 41} Nous ne sommes pas parvenus à nous procurer ce produit.

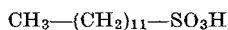
Les solutions aqueuses de certains dérivés des acides 2-naphtyl-amine disulfoniques sont mésomorphes.⁴²

Les solutions aqueuses de tartrazine

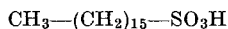


sont aussi smectiques, nématiques ou isotropes à la température ambiante selon leur concentration. La tartrazine est un colorant et ses solutions nématiques sont nettement polychroïques.^{43, 44}

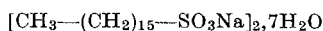
Les solutions aqueuses de l'acide dodécyl-1-sulfonique



présentent deux phases mésomorphes stables dans de grandes étendues de température et de concentration.⁴⁵ Le refroidissement lent d'une solution isotrope de concentration convenable permet d'obtenir une masse mésomorphe d'orientation uniforme.⁴⁶ Les solutions aqueuses de l'acide hexadécyl-1-sulfonique



sont des gels⁴⁷ smectiques.³⁰ Cet acide n'est notablement soluble dans l'eau qu'au dessus de 50° C d'après McBain⁴⁸ et de 36° C d'après Murray.⁴⁹ De même la solubilité dans l'eau de l'hexadécyl-1-sulfonate de sodium croît rapidement avec la température.^{49, 50} En dessous de 60° C les cristaux de l'hémiheptahydrate



sont en équilibre avec une solution aqueuse isotrope. Un mélange comprenant 2,545 moles pour cent de sel anhydre est homogène, incolore à l'état de liquide visqueux à 90° C. Observé à 60° C entre

lames de verre frottées ce mélange apparaît biréfringent avec une extinction roulante. Après abaissement de la température la solution reste en surfusion à l'état mésomorphe (Fig. 8) et, à 48° C, l'hydrate précipite.



Figure 10. Photomicrographie de plages en éventail dans une solution aqueuse de rouge neutre entre polariseur et analyseur croisés ↗

Colorants

Les substances à molécules très allongées déposées par évaporation de solutions forment souvent des phases mésomorphes métastables.⁵¹ Ce phénomène est fréquent avec les colorants.^{43, 44, 52, 53} D'après Zocher^{54, 30} les solutions aqueuses de rouge neutre

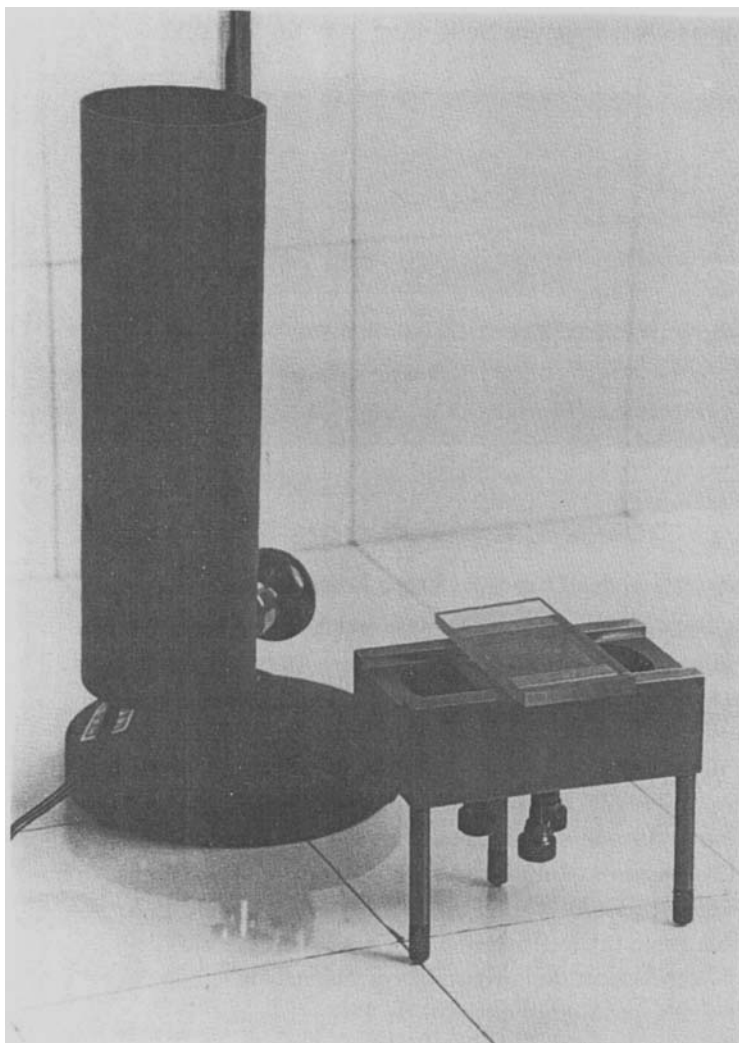
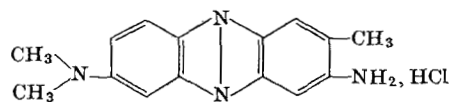


Figure 11. Position de réglage de l'appareil à frotter les lames de verre sans les rayer.

sont nématiques et dichroïques à la température ambiante. Nous avons obtenu des bâtonnets et des plages en éventail (Figs. 9 et 10). Le rouge neutre est un indicateur coloré dont la bande d'absorption située vers 5330 Å dépend du pH de la solution.⁵⁵ Le dichroïsme de la phase mésomorphe peut donc être modifié simplement.

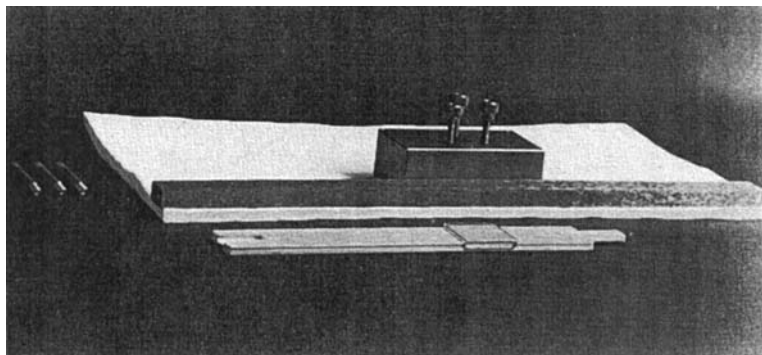


Figure 12. Position d'utilisation de l'appareil à frotter les lames de verre sans les rayer.

Préparation des Lames de Verre Frottées

L'orientation de corps nématiques sur les surfaces de verre préalablement frottées dans une direction unique a été étudiée par Zocher,⁵⁶ Chatelain,⁵⁷ Dreyer.⁵⁸ Des lames de verre frottées sur papier (100 aller-retour) selon la technique de Chatelain⁵⁹ orientent la phase nématique du *p*-azoxyphénétol. L'observation microscopique révèle des rayures du verre (c'est la méthode de Dreyer⁵⁸ d'étude du poli des surfaces).

Ces rayures sont évitées par l'emploi d'un papier exempt de charge minérale (papier filtre sans cendre) et d'une pression contrôlée pendant le frottement. Cette dernière condition est remplie par l'utilisation de l'appareil représenté sur la Fig. 11. Un plan de verre est posé sur l'embase de l'appareil retourné. La surface à frotter est amenée dans le plan de la base au moyen des trois vis de réglage. L'examen, à travers du plan de verre, des franges de lames minces en lumière monochromatique permet le contrôle de cette

opération. L'appareil est retourné et posé sur une main de papier filtre sans cendre, les pieds sont démontés et on le fait glisser le long de la règle métallique: Fig. 12. Dans ces conditions, après 200 aller-retour, aucune rayure du verre n'est décelée par la méthode de Dreyer.⁵⁸

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Jean Laval, membre de l'Institut de France, qui a bien voulu diriger ces recherches. Nous remercions le Collège de France et le Centre national de la Recherche scientifique qui ont subventionné nos travaux. Nos remerciements s'adressent aussi aux Etablissements Nyco qui ont mis à notre disposition un grand nombre des produits étudiés et qui ont autorisé l'un d'entre nous à se consacrer à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Billard, J., *Molecular Crystals* **1** (1966).
2. Weygand, C., Gabler, R., and Hoffmann, J., *Z. Phys. Chem. B* **50**, 124 (1941).
3. Markau, K. and Maier, W., *Berichte* **95**, 889 (1962).
4. Maier, W. and Markau, K., *Z. Phys. Chem. Frankfurt* **28**, 190 (1961).
5. Ralston, A. W., Hoerr, C. W., and Hoffmann, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1516 (1942).
6. Mugdan, M., *Ann. Phys. und Chem.* **298**, 931 (1897).
7. Hoerr, C. W. and Ralston, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2824 (1942).
8. Ralston, A. W., Hoerr, C. W., and Hoffmann, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2577 (1941).
9. Brown, G. H. and Shaw, W. G., *Chem. Rev.* **57**, 1136 (1957).
10. Kirk, R. E. and Othmer, D. F., *Encyclopedia of chemistry and technology* (Interscience, New York) 261 (1951).
11. Schönfeldt, N. and Almroth, U., *J. Soc. Dyers Colourists* **77**, 155 (1961).
12. McBain, J. W. and Marsden, S. S., jr., *J. Chem. Phys.* **15**, 211 (1947).
13. Marsden, S. S., jr. and McBain, J. W., *J. Phys. Colloid Sci.* **52**, 110 (1948).
14. Philippoff, W. and McBain, J. W., *Nature* **164**, 885 (1949).
15. Chistyakov, I. G. and Vanishtein, B. K., *Kristallografiya* **8**, 570 (1963). *Soviet Phys.-Crystallogr.* **8**, 458 (1963).
16. Chistyakov, I. G., *Zh. Strukturnoi Khim.* **5**, 550 (1964). *J. Structural Chem.* **5**, 507 (1964).
17. Byron, D. J., Gray, G. W., Ibboston, A., and Worall, B. M., *J. Chem. Soc.* 2246 (1963).
18. Robinson, C. and Ward, J. C., *Nature* **180**, 1183 (1957).
19. Robinson, C., *Tetrahedron (Internat.)* **13**, 219 (1961).

20. Rohmann, H., *Phys. Z.* **20**, 256 (1919).
21. Rohmann, H., *Phys. Z.* **23**, 39 (1922).
22. Vorländer, D. and Selke, W., *Z. Phys. Chem.* **129**, 435 (1927).
23. Lebeau, P. and Courtois, G., *Traité de pharmacie chimique*, Vol. 2 (Masson, Paris) 1018 (1946).
24. Friedel, G., *Ann. de Phys.* **18**, 273 (1922).
25. Procopiu, S., *Kolloid Z.* **109**, 90 (1944).
26. Rossouw, S. D., *Onderstepoort J. Veterinary animal industr.* **24**, 355 (1950).
27. Lehmann, O., *Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens* (Barth, Leipzig) 51 (1908).
28. Lebeau, P., *Traité de pharmacie chimique*, Vol. 3 (Masson, Paris) 1328 (1955).
29. Zocher, H. and Birstein, V., *Z. Phys. Chem. A*, **142**, 177 (1929).
30. Zocher, H. and Jacobovitz, M., *Kolloid Beih.* **37**, 427 (1933).
31. Rinne, F., *Kolloid Z.* **60**, 288 (1932).
32. Langeron, M., *Précis de microscopie* (Masson, Paris) 1057 (1934).
33. Bumberger De Jong, H. G., De Bakker, A., and Andriess, D., *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch. B* **58**, 238 (1955).
34. Inskeep, G. C. and Mussard, A., *Industr. Engng. Chem.* **47**, 2 (1955).
35. Sandqvist, H., *Ann. Chem.* **398**, 125 (1913).
36. Sandqvist, H., *Chem. Zentrbl.* **2**, 438 (1913).
37. Sandqvist, H., *Chem. Zentrbl.* **1**, 1096 (1917).
38. Sandqvist, H., *Ark. Mineral.* **6**, No. 9, 1 (1916).
39. Sandqvist, H., *Ann. Chem.* **417**, 17 (1918).
40. Lehmann, O., *Ann. der Phys.* **55**, 81 (1918).
41. Rinne, F., *Z. Kristallogr.* **82**, 379 (1932).
42. Balaban, I. E. and King, H., *J. Chem. Soc.* 3068 (1927).
43. Gaubert, P., *CR Acad. Sci.* **197**, 1436 (1933).
44. Gaubert, P., *CR Acad. Sci.* **198**, 951 (1934).
45. Vold, W. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1427 (1941).
46. Marsden, S. S., jr. and McBain, J. W., *J. Chem. Phys.* **16**, 633 (1948).
47. Norris, M. H., *Trans. Chem. Soc.* **121**, 2161 (1922).
48. McBain, J. W. and Williams, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2250 (1933).
49. Murray, R. C. and Hartley, G. S., *Trans. Faraday Soc.* **31**, 183 (1935).
50. Tartar, H. V. and Wright, K. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 539 (1939).
51. Gaubert, P., *CR Acad. Sci.* **163**, 392 (1916).
52. Dreyer, J. F., *J. Phys. Chem.* **52**, 808 (1948).
53. Melankholin, N. N., *Optika i Spektrosk.* **15**, 781 (1963). *Optics and Spectrosc.* **15**, 423 (1963).
54. Zocher, H. and Jacoby, F. C., *Kolloid Beih.* **24**, 365 (1927).
55. Brode, W. R., *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 581 (1924).
56. Zocher, H. and Coper, K., *Z. Phys. Chem.* **132**, 295 (1928).
57. Chatelain, P., *CR Acad. Sci.* **213**, 875 (1941).
58. Dreyer, J. F. and Ertel, Ch. W., *Ceram. Industr.* **51**, No. 3, 80 (1948).
59. Chatelain, P., *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **66**, 105 (1943).