

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 05:43
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>

Application de la Diffusion Raman à la Détermination de l'Ordre de Cha[icaron]nes Alkyl dans Deux Séries Homologues de Composés Nématogénés

C. Destrade^a, F. Guillon^a & H. Gasparoux^a

^a Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405, Talence, France

Version of record first published: 29 Aug 2007.

To cite this article: C. Destrade , F. Guillon & H. Gasparoux (1976): Application de la Diffusion Raman à la Détermination de l'Ordre de Cha[icaron]nes Alkyl dans Deux Séries Homologues de Composés Nématogénés, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 36:1-2, 115-135

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947608084835>

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.

Application de la Diffusion Raman à la Détermination de l'Ordre de Chaînes Alkyl dans Deux Séries Homologues de Composés Nématogénés

C. DESTRADE, F. GUILLON et H. GASPAROUX

Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405—Talence, France

(Received March 1, 1976)

Les spectres Raman de deux séries homologues de *p*.méoxy-*p'*.alkyl tolanes et de *p*.méoxybenzildène-*p'*.alkyl anilines avec des chaînes alkyl de C₁ à C₅ sont analysés dans les différentes phases, solide, nématische ou isotrope. Les raies des séquences gauches et trans de ces chaînes sont localisées dans le spectre autour de 800 cm⁻¹; à partir de l'étude de la variation de l'intensité relative de ces raies en fonction de la température on définit un paramètre "f" qui permet de discuter commodément de l'évolution du degré d'organisation de la chaîne alkyl. On met en évidence l'existence d'effets prétransitionnels près de la transition I → N et on montre l'existence, en phase isotrope loin de cette transition, d'un préordre des chaînes des composés nématogénés étudiés; ce préordre n'existe pas dans bien des composés non nématogénés. On calcule enfin la valeur du paramètre d'ordre S₃ à partir de f.

The Raman spectra of the homologous series *p*.metoxy-*p'*.alkyl tolanes and *p*.metoxybenzildene-*p'*.alkyl anilines, with alkyl chains ranging from C₁ to C₅, are investigated in isotropic, nematic as well as solid phases. The resonance lines of cis and trans bonds are located around 800 cm⁻¹. From the measurement of the relative intensity of these lines versus temperature, one can define a parameter "f", useful in the understanding of the ordering within the alkyl chain. We observe pretransitional effects, at the I → N transition, and establish the existence of intramolecular chain ordering in the isotropic phase even far from the transition point. This ordering does not exist in the case of non nematogenic compounds. At last, from f, we calculate the value of the order parameter S₃.

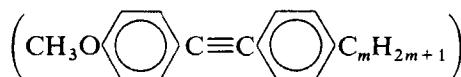
INTRODUCTION

Comment le caractère mésomorphogène d'un matériau est-il conditionné par la structure moléculaire: conformation, nature et encombrement des groupes substitués, interactions?^{1,2}

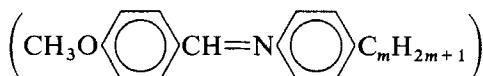
Nous avons déjà montré¹ que la spectrométrie Raman constitue une méthode simple et directe de mesure de l'ordre des chaînes alkyl d'un composé nématogène: le *p*.métoxybenzilidène-*p'*.butylaniline (MBBA).

Nous développons ici cette démarche dans le cas de deux séries homologues:

—celle des *p*.métoxy-*p'*.alkyl tolanes (par abréviation MTm)



—et celle des *p*.métoxybenzilidène-*p'*.alkylanilines



(10m en notation abrégée)

pour des longueurs de la chaîne alkyl variables (*m* variant de 1 à 5).

I CONDITIONS EXPERIMENTALES

Propriétés et préparation des composés étudiés

Les *p*.métoxy-*p'*.alkyl tolanes ont été synthétisés au laboratoire en suivant la méthode proposée par J. Malthete et Coll.³; dans tous les cas, nous avons utilisé la réaction du bromanisol sur le magnésium de la *p*.alkylacétophénone appropriée.

Les *p*.métoxybenzylidènes-*p'*.alkylanilines ont été préparés par la méthode classique qui consiste à condenser la *p*.métoxybenzaldéhyde avec la *p*.alkylaniline voulue.⁴

Le Tableau I donne les températures de transition de ces composés.

Enregistrement des spectres

Les spectres de ces composés ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Raman CODERG pH 1 à double monochromateur équipé d'un laser à argon ionisé SPECTRA PHYSICS (λ excitatrice = 4880 Å). Les variations thermiques ont été réalisées entre 295 et 393 K à l'aide d'une cellule chauffante fabriquée au laboratoire. De manière à réduire au maximum le gradient thermique de l'échantillon, nous avons limité la puissance du laser à 50 mW. Malgré ces précautions, la température du milieu n'est connue qu'à 0,2° environ.

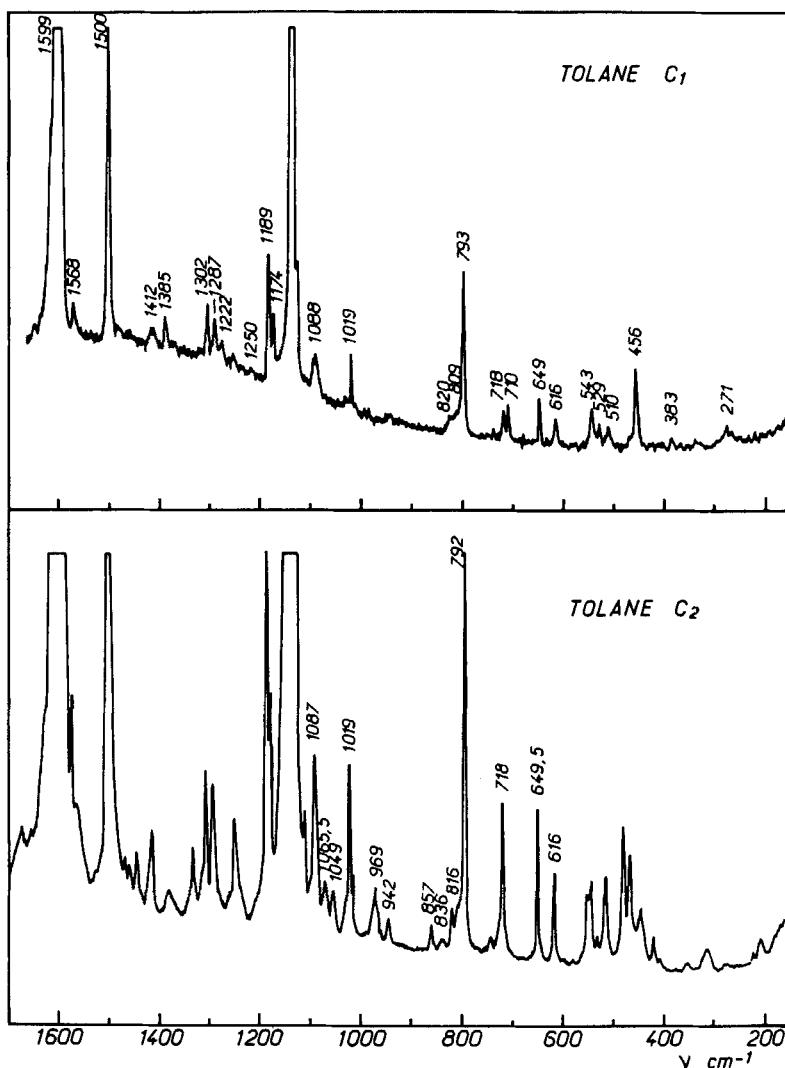
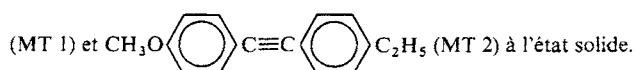
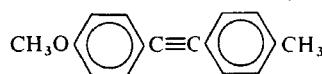
Nous avons représenté sur la Figure 1a les spectres Raman du *p*.métoxy-*p'*.méthyl tolane (MT 1) et du *p*.métoxy-*p'*.éthyl tolane (MT 2) à l'état solide

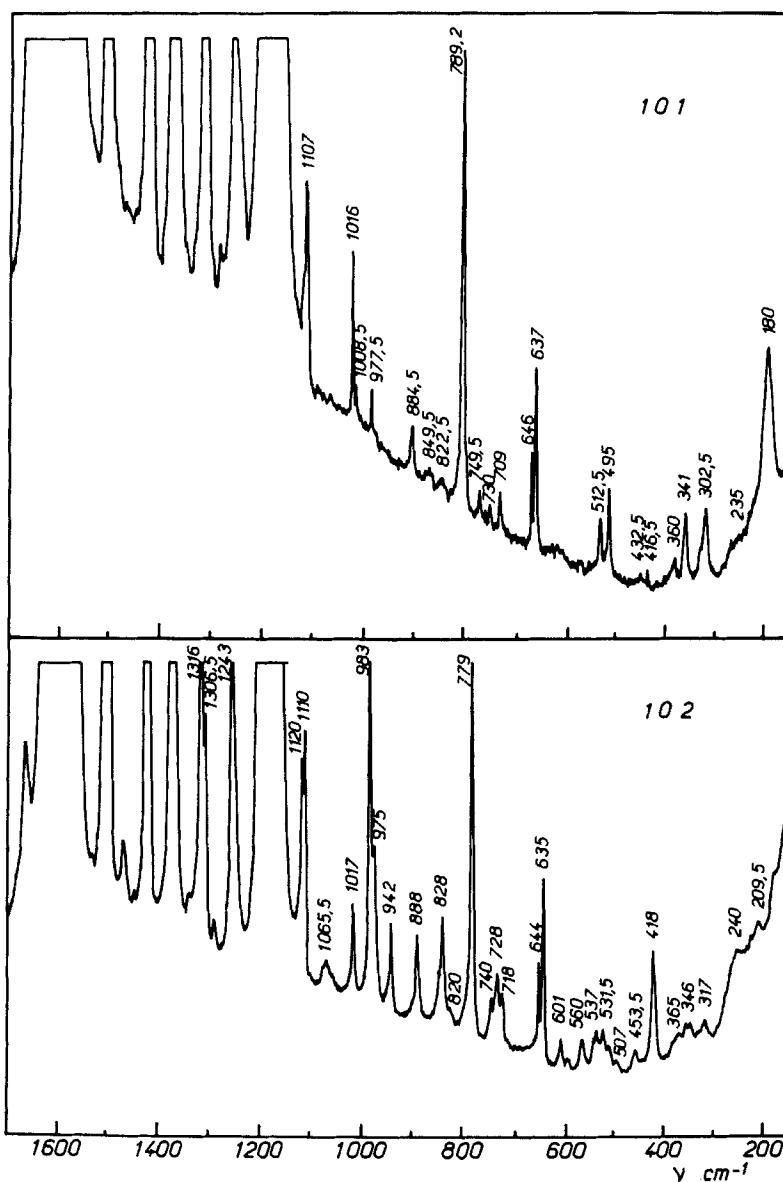
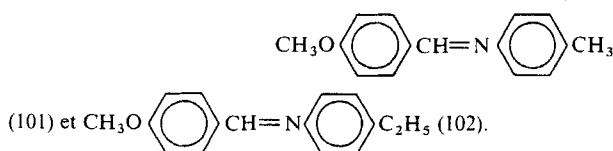
TABLEAU I

Température de transition des *p*-méthoxy-*p'*-alkyl tolanes (MTm) et *p*,*p'*-méthoxybenzildène-*p'*-alkylaniline étudiés (10m). Les [] indiquent une transition monotorpique.

<chem>Oc1ccc(C#Cc2ccccc2R)cc1</chem>	K	\longleftrightarrow	N	\longleftrightarrow	I	<chem>Oc1ccc(C=NN(c2ccccc2)R)cc1</chem>	K	\longleftrightarrow	N	\longleftrightarrow	I
R = CH ₃ (MT 1)	—		124.3			R = CH ₃ (101)			92.0		[33]
R = C ₂ H ₅ (MT 2)	—		72.8			R = C ₂ H ₅ (102)			54.3		[32.8]
R = C ₃ H ₇ (MT 3)	[61]		66.0			R = C ₃ H ₇ (103)			43.8		60.0
R = C ₄ H ₉ (MT 4)	— ^a		49.5			R = C ₄ H ₉ (104)(MBBA)			20.0		46.0
R = C ₅ H ₁₁ (MT 5)	45.3		57.0			R = C ₅ H ₁₁ (105)			39.5		61.4

^a Une phase nématische monotorpique de très courte durée de vie est en fait quelquefois observée pour ce composé à 42.2°C.

FIGURE 1a Spectre Raman de 1700 à 150 cm^{-1} des composés

FIGURE 1b Spectre Raman de 1700 à 150 cm^{-1} des composés

entre 1700 et 150 cm^{-1} , sur la Figure 1b, dans les mêmes conditions ceux du *p*.métoxybenzilidène-*p'*.méthylaniline (101) et du *p*.métoxybenzilidène-*p'*.éthylaniline (102). L'examen attentif du spectre de ces composés nous a permis, par comparaison avec leurs homologues à chaîne plus longue, de localiser sans ambiguïté les raies attribuables aux chaînes alkyl; en fait les seules raies intenses, utilisables pour une étude quantitative se situent autour de 800 cm^{-1} . Dans ces conditions, les spectres Raman des différentes phases: solide, nématische ou isotrope, des composés MT 3 et 103 (Figure 2a), MT 4 et 104 (Figure 2b), MT 5 et 105 (Figure 2c) ne sont donnés qu'entre 1150 et 600 cm^{-1} .

II INTERPRETATION DES SPECTRES

Nous ne nous intéresserons ici qu'à la localisation et à l'interprétation des raies attribuables à la partie alkyl, notons qu'une attribution complète du spectre de vibration a été proposée récemment par Vergoten et coll.⁵ dans le cas du MBBA.

Etat solide

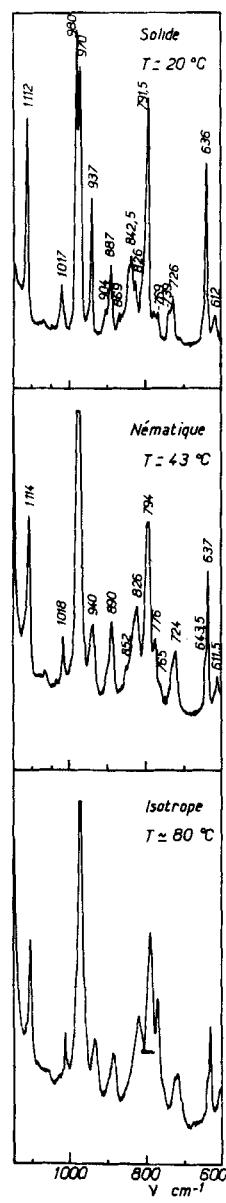
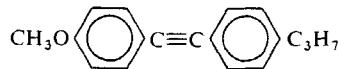
Il est bien connu que, dans cet état physique, la chaîne adopte une conformation entièrement trans.^{4,5} Parmi les différents modes de vibration du squelette carboné de la chaîne, la vibration attendue la plus active en Raman⁸ correspond à un mouvement en phase du toutes les élongations C—C. Elle correspond à la raie intense et entièrement polarisée en phase isotrope observée pour les différents composés étudiés aux fréquences rassemblées dans le Tableau II.

Phases nématisques ou isotropes

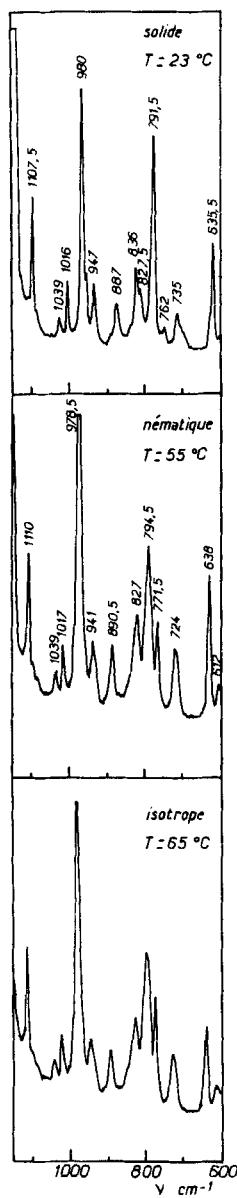
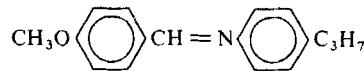
A la transition solide → nématische ou solide → isotrope des composés ayant une chaîne de longueur supérieure ou égale à celle du propyl (Figures 2a,b,c) apparaît vers 780 cm^{-1} une nouvelle raie intense et polarisée en phase isotrope (Tableau II).

Dans le cas de la chaîne propyl (composés et MT 3), il s'agit sans ambiguïté de la raie correspondant à la vibration de valence $\nu(\text{CC})$ de l'isomère gauche apparaissant à la fusion.⁶

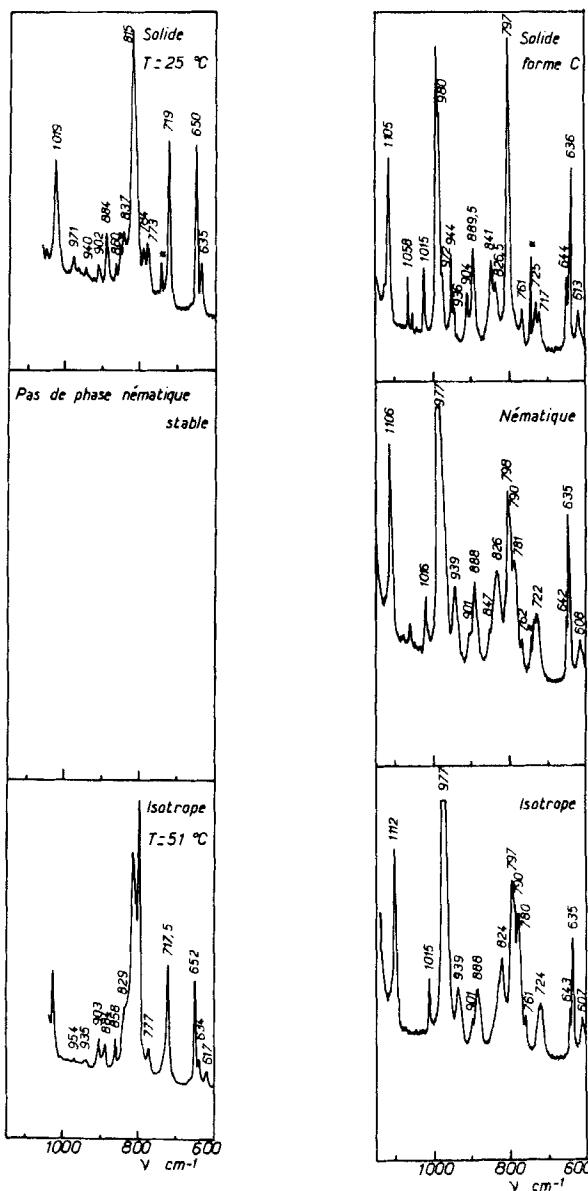
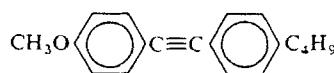
La chaîne butyl (composés 104 et MT 4) présente à la fusion plusieurs isomères de type *tt*, *tg*, *gt* et *gg*;⁶ la raie attribuée à l'isomère *tt* est observée à 798 cm^{-1} comme à l'état solide. Par ailleurs, un calcul simple montre que la probabilité d'existence des isomères *gg* est très inférieure à celle des

FIGURE 2a Spectres Raman entre 1150 et 600 cm⁻¹ du composé

(MT 3) à l'état solide, nématicque et isotrope.

FIGURE 2a' Spectres Raman entre 1150 et 600 cm^{-1} du composé

(103) à l'état solide, nématicque et isotrope.

FIGURE 2b et 2b' Spectres Raman entre 1150 et 600 cm^{-1} des composés

(MT 4) et $\text{CH}_3\text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{CH}=\text{N} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{C}_4\text{H}_9$ (104) à l'état solide, nématische et isotrope.

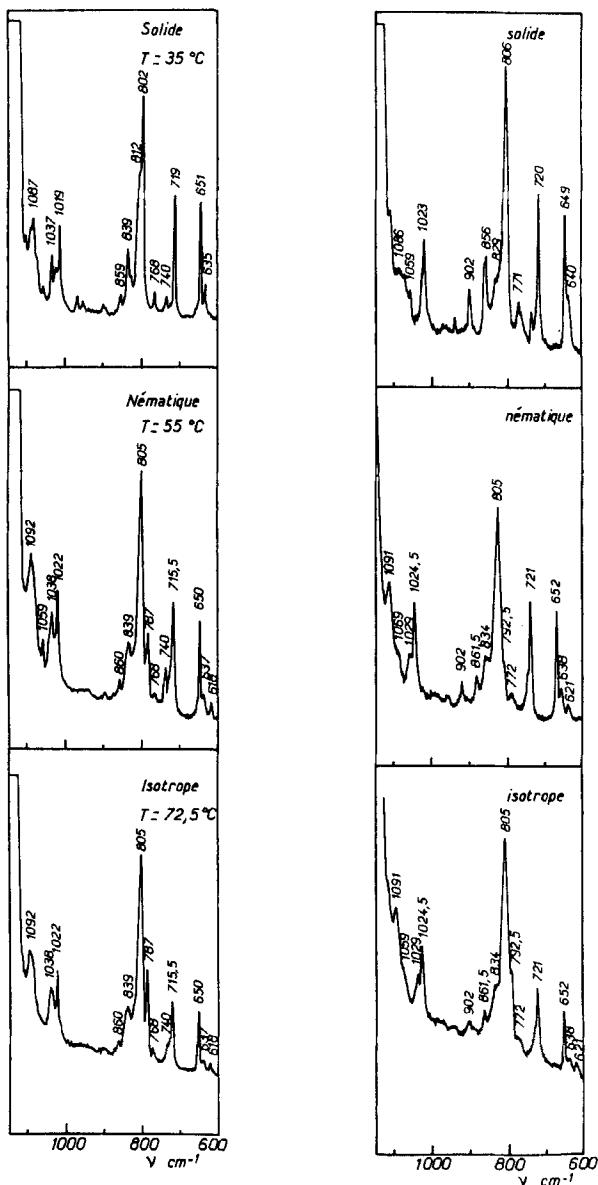
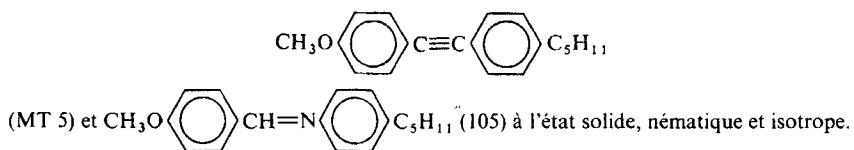
FIGURE 2c et 2c' Spectres Raman entre 1150 et 600 cm⁻¹ des composés

TABLEAU II

Fréquence (cm^{-1}) des raies des séquences gauches et trans des chaînes alkyl pour les différents composés étudiés.

	Fréquence (cm^{-1}) de la forme entièrement trans	Fréquence (cm^{-1}) de la ou des formes gauches
MT 3	805.0	787.0
103	794.5	771.5
MT 4	815.0	784.0
104	797.0	780.0
MT 5	805.0	792.0
105	794.0	776.0

isomères *gt* et *tg* qui correspondent, sans être différenciés, à la raie observée à 784 (MT 4) ou 780 cm^{-1} (104).

Dans le cas de la chaîne pentyl, le nombre d'isomères étant très grand, il n'est pas possible de faire une attribution précise des raies, nous admettons simplement la présence des séquences trans à 805 ou 794 cm^{-1} , celle des séquences gauches à 792 ou 776 cm^{-1} pour le MT 5 ou 105 respectivement.

III DETERMINATION DU PARAMETRE D'ORDRE DES CHAINES

Remarques préliminaires

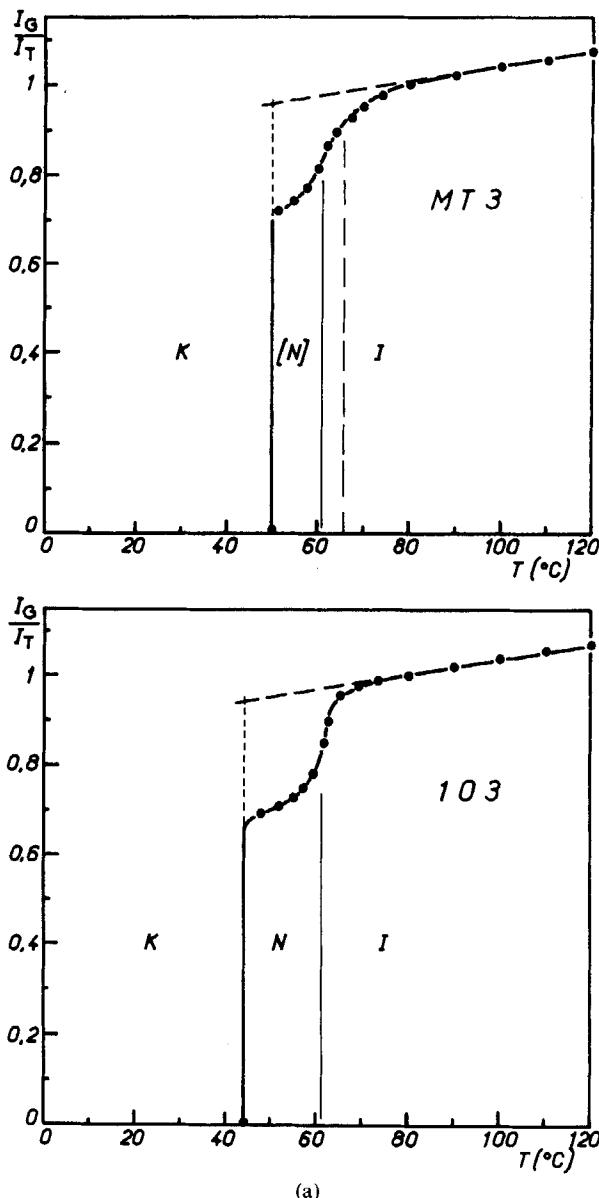
Les Figure 3a (MT 3 et 103), Figure 3b (MT 4 et 104) et Figure 3c (MT 5 et 105) représentent la variation du rapport des intensités des raies correspondant aux séquences gauches (autour de 780 cm^{-1}) et des raies correspondant aux séquences trans (région 800 cm^{-1}) (I_g/I_t) en fonction de la température.

Ces valeurs sont directement liées au rapport des populations des séquences gauches et des séquences trans, autrement dit au degré d'organisation de la chaîne. On met ainsi clairement en évidence le processus de fusion de la chaîne qui se déroule en deux étapes, la plus importante ayant lieu à la transition cristal → nématique, l'autre à la transition nématique → isotrope; au-delà, l'évolution est monotone et peut être paramétrée par une loi de Maxwell-Boltzmann du type:

$$Ke^{-(\Delta U/RT)}$$

Definition d'un paramètre "f" : degré d'organisation de la chaîne

A partir des valeurs des rapports I_g/I_t mesurés en phase liquide loin de la transition nématique → isotrope, on peut aisément calculer les valeurs qu'auraient ces rapports (que nous noterons I_g/I_t calculé) si, dans tout le

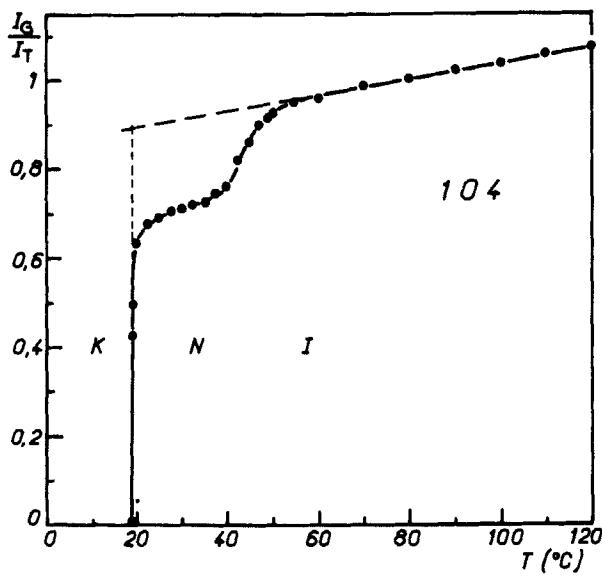
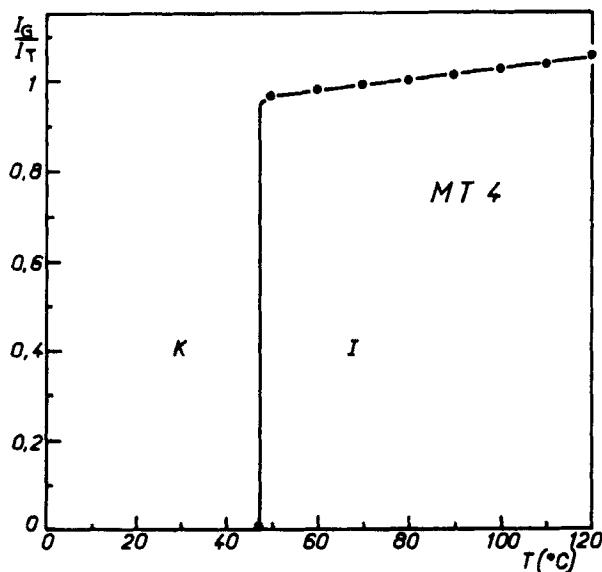


(a)

FIGURE 3 Variation du rapport des intensités des raies correspondant aux séquences gauches (I_g) et des raies correspondant aux séquences trans (I_t) en fonction de la température:

- pour les composés MT 3 et 103 (Figure 3a)
- pour les composés MT 4 et 104 (Figure 3b)
- pour les composés MT 5 et 105 (Figure 3c)

Nota: les valeurs de I_g/I_t ont été, dans tous les cas, normalisées à 1 pour $T = 80^\circ\text{C}$



(b)

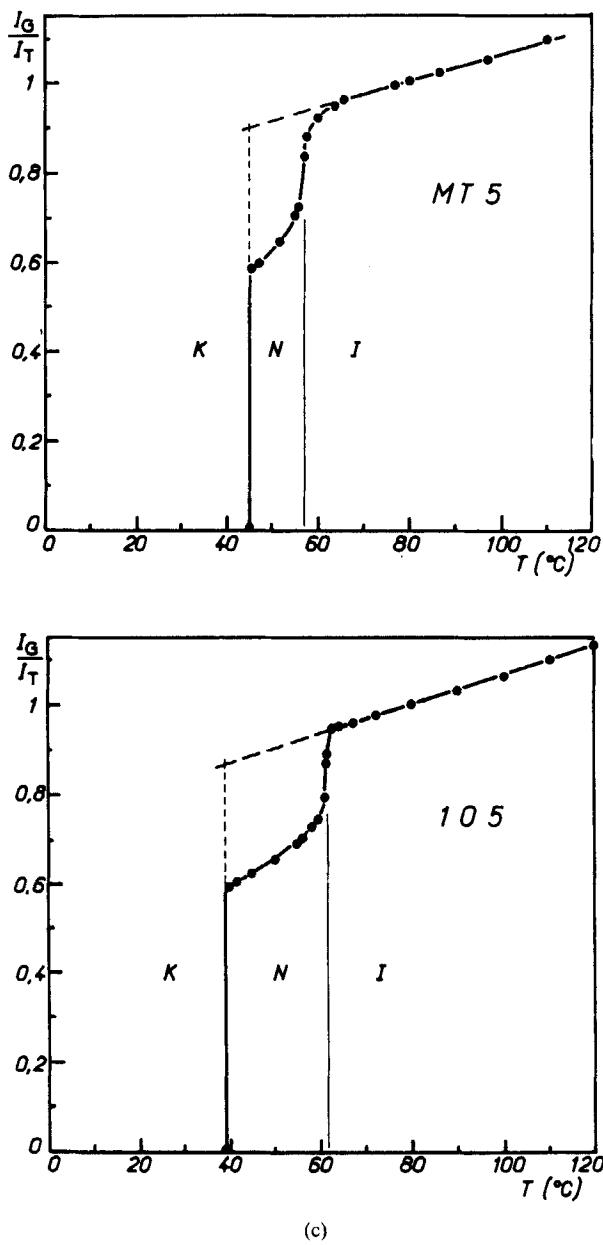


FIGURE 3 (continued)

domaine de température, le composé demeurait liquide, c'est ce que nous avons représenté sur les Figures 3a, 3b et 3c par des courbes en pointillés. Afin de caractériser le degré d'organisation de la chaîne entre les différentes phases, nous avons défini un paramètre " f " qui peut prendre des valeurs comprises entre 1 (chaîne entièrement trans à l'état solide) et 0, chaîne entièrement fondue (état liquide loin de la transition $N \rightarrow I$), dans ce dernier cas on a donc: I_g/I_t expérimental = I_g/I_t calculé. Le paramètre " f ", degré d'organisation de la chaîne, se définit donc par la relation:

$$f_T = \frac{(I_g/I_t)\text{calc} - (I_g/I_t)\text{exp}}{(I_g/I_t)\text{calc}}$$

Les variations de f en fonction de la température pour les différents composés étudiés sont représentées sur les Figures 4a (MT 3 et 103), 4b (104) et 4c (MT 5 et 105). Elles permettent de discuter commodément l'évolution de l'organisation de la chaîne:

- les $\frac{3}{4}$ du processus de fusion de la chaîne ont lieu à la transition cristal → nématische
- il existe un préordre important de la chaîne, en phase isotrope jusqu'à 20° de la transition $N \rightleftharpoons I$. Ce préordre de la chaîne est particulièrement important pour la chaîne propyl et tout spécialement dans le cas du tolane MT 3, peut être en relation avec le caractère monotropique de sa forme nématische.

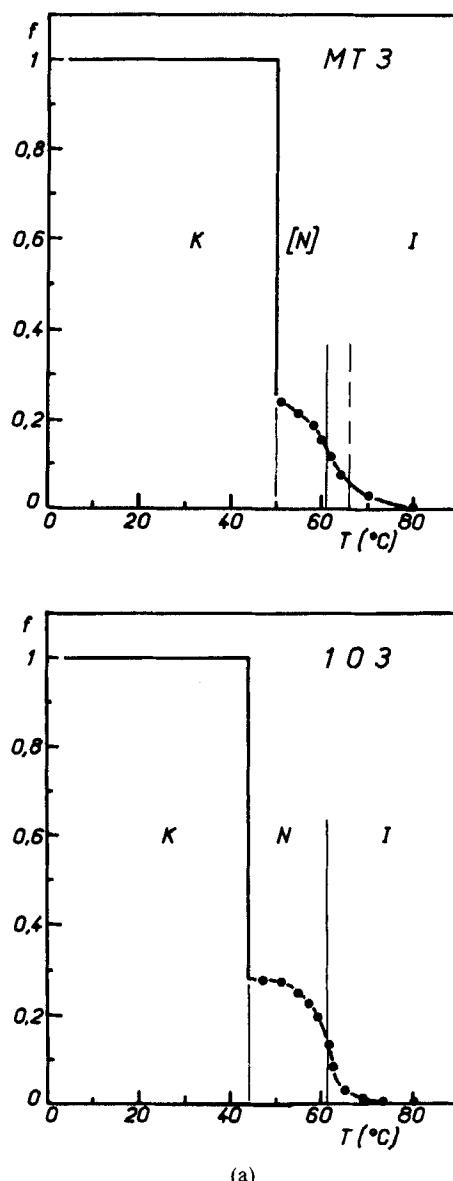
Détermination de la valeur de ΔU , différence d'énergie entre les formes gauches et trans

Pour déterminer la valeur de ΔU , nous avons utilisé la méthode classique⁶ utilisant la forme intégrée de la loi de Maxwell-Boltzmann à partir des valeurs numériques de I_g/I_t , qui est bien sûr proportionnel à n_g/n_t dans le cas de la chaîne propyl (n_g/n_t = rapport de la population des isomères gauche et trans) et à $n_{(gt, tg)}/n_{tt}$ pour la chaîne butyl ($n_{(gt, tg)}/n_{tt}$ = rapport de la population des séquences gt ou tg et tt) soit respectivement:

$$\frac{n_g}{n_t} = Ae^{-(\Delta U/RT)} \quad \text{et} \quad \frac{n_{gt, tg}}{n_{tt}} = Be^{-(\Delta U/RT)}$$

Calcul de S paramètre d'ordre des chaînes propyl et butyl

Connaissant f , degré d'ordre de la chaîne et ΔU en phase liquide, il est facile de calculer la population des différents isomères en fonction de la température, c'est-à-dire que nous pouvons relier nos résultats à l'expression



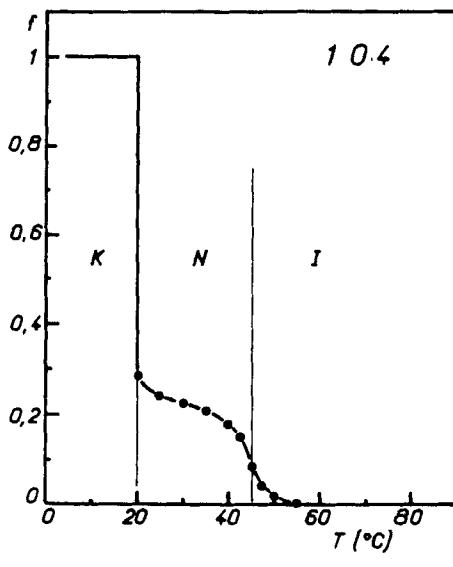
(a)

FIGURE 4 Variation de f , degré d'organisation de la chaîne, en fonction de la température

— pour les composés MT3 et 103 (Figure 4a)

— pour le composé 104 (Figure 4b)

— pour les composés MT 5 et 105 (Figure 4c).



(b)

générale, admise comme "paramètre d'ordre d'une chaîne" de la forme:

$$S_i = \frac{1}{2}[3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1] \quad i \text{ étant le nombre de carbones de la chaîne.}$$

—cas d'une chaîne propyl

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = P_t \times \cos^2 \beta_t + P_g \times \cos^2 \beta_g \quad (9)$$

avec P_t = prob. d'avoir la forme trans P_g = prob. d'avoir la forme gauche

$$= \frac{n_t}{n_g + n_t} \qquad \qquad \qquad = \frac{n_g}{n_g + n_t}$$

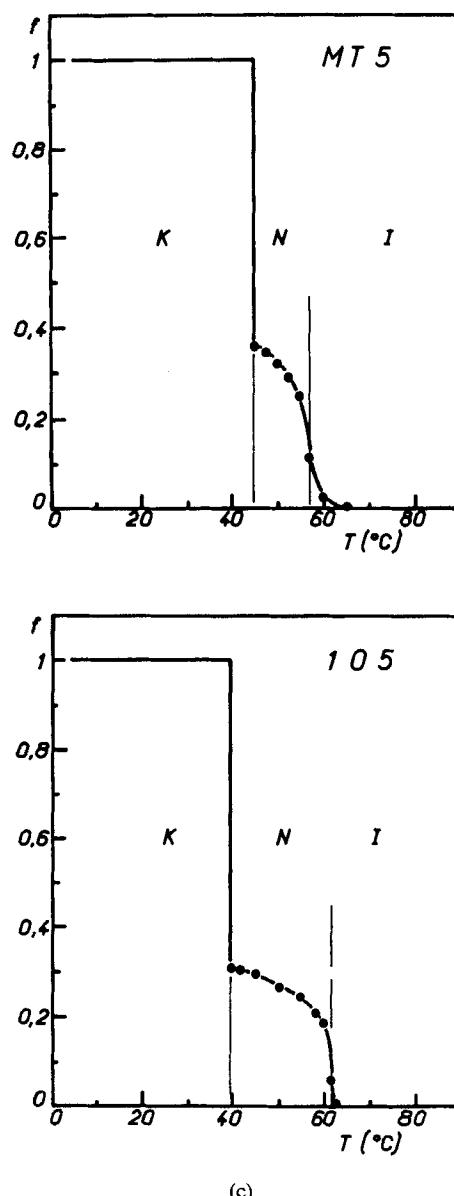
La valeur de l'angle dièdre β_t est 0 (forme trans), celle de β_g est 120° (forme gauche).

Ceci conduit à la valeur suivante du paramètre S_3 :

$$S_3 = \frac{1}{2}[3(P_t + P_g \times \frac{1}{4}) - 1],$$

$$S_3 = \frac{1}{2} \left[3 \frac{4n_t + n_g}{4(n_t + n_g)} - 1 \right],$$

$$S_3 = \frac{1}{8} \left(\frac{8 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \quad \text{ou } \alpha = \frac{n_g}{n_t};$$



(c)

FIGURE 4 (*continued*)

on montre facilement à partir de l'expression de f_T (voir plus haut) que $\alpha = \alpha_{\text{calc}}(1 - f)$.

—cas d'une chaîne butyl

Dans le cas d'une chaîne butyl, nous pouvons définir deux paramètres:

- S_3 défini précédemment dans le cas d'une chaîne propyl
- et S_4 que l'on calcule de manière analogue à partir de la valeur

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = P_{tt} \times \cos^2 \beta_{tt} + P_{tg} \times \cos^2 \beta_{tg} + P_{gg} \times \cos^2 \beta_{gg}$$

Sachant que $\beta_{tt} = 0^\circ$, $\beta_{tg} = 120^\circ$ et $\beta_{gg} = 180^\circ$, on trouve:

$$S_4 = \frac{1}{8} \left(\frac{8 - \alpha' - 4\alpha''}{(1 + \alpha' + \alpha'')} \right) \quad \text{avec } \alpha' = \frac{n_{tg}}{n_{tt}} + \frac{n_{gt}}{n_{tt}} = 2\alpha$$

$$\text{et } \alpha'' = \frac{n_{gg}}{n_{tt}}$$

Les valeurs obtenues pour le MT 3, $\Delta U = 480 \pm 30$ cal et le 103, $\Delta U = 490 \pm 30$ cal sont cohérentes entre elles (bien qu'un peu faibles par rapport aux valeurs couramment admises⁷ qui sont de l'ordre de 600 cal.mole⁻¹) et avec celles déterminées pour le 104 = 500 ± 30 cal.mole⁻¹.

Par contre, en ce qui concerne le MT 4, qui rappelons-le, ne possède pas de phase mésomorphe, la valeur de ΔU est très inférieure: 380 ± 30 cal.mole⁻¹; en outre, pour ce composé, l'intensité de la raie correspondant aux séquences gauches est très nettement supérieure à celle que présentent les autres substances mésomorphogènes étudiées. Ce résultat suggère donc, qu'en phase isotrope, loin de la transition $K \rightarrow I$ ou $N \rightarrow I$, l'organisation des chaînes est beaucoup plus grande pour une substance mésomorphogène que pour une substance qui ne l'est pas, il existe donc un préordre en phase isotrope, résultat confirmé par d'autres études faites sur une série de bases de Shift qui sera publié par ailleurs.

A côté de ce résultat, une remarque s'impose: les faibles valeurs de ΔU mesurées ici par rapport à celles trouvées par d'autres techniques; nous pensons donc qu'elles n'ont qu'une valeur comparative; cela peut s'expliquer par les hypothèses simplificatrices généralement utilisées dans ce genre d'étude⁶ et qui supposent en particulier l'indépendance des coefficients de diffusion α et de la température.

Les valeurs calculées de S_3 et S_4 sont reportées dans le Tableau III, pour les valeurs de ΔU expérimentales et pour $\Delta U = 600$ (valeurs couramment admises).

TABLEAU III

Variation de S_3 et S_4 , paramètre des chaînes propyl et butyl, en fonction de la température et de ΔU dans le cas du 103 (a) et 104 (b).

$T^{\circ}\text{C}$	$S_3(\Delta U = 480 \text{ cal})$	$S_3(\Delta U = 600 \text{ cal})$
45	0.549	0.602
50	0.540	0.592
55	0.528	0.580
60	0.502	0.554
65	0.450	0.503
70	0.443	0.495
75	0.438	0.488
80	0.433	0.480
90	0.428	0.474
100	0.423	0.462
120	0.414	0.459

$T^{\circ}\text{C}$	$\Delta U = 500 \text{ cal}$		$\Delta U = 600 \text{ cal}$	
	S_3	S_4	S_3	S_4
25	0.556	0.295	0.600	0.354
30	0.547	0.279	0.591	0.336
35	0.536	0.265	0.580	0.379
40	0.524	0.250	0.568	0.306
45	0.492	0.209	0.536	0.264
50	0.474	0.186	0.517	0.254
55	0.460	0.170	0.503	0.223
60	0.456	0.1645	0.494	0.212
70	0.449	0.157	0.487	0.203
80	0.443	0.150	0.474	0.186
100	0.435	0.140	0.462	0.172
120	0.423	0.131	0.459	0.169

CONCLUSION

Une étude par spectrométrie Raman de deux séries homologues de composés mésomorphes et non mésomorphes (métoxyalkyl tolanes et méthoxybenzildène alkylanilines) nous a permis de mesurer quantitativement l'ordre des chaînes courtes dans les différents états physiques. De cette étude systématique, plusieurs conclusions générales peuvent être dégagées :

—la fusion de la chaîne des composés nématogènes est aux $\frac{3}{4}$ effectuée à la transition $K \rightarrow N$

—il existe des effets prétransitionnels importants pour ces chaînes alkyl dans un domaine de température allant jusqu'à 20°C au delà de la transition $N \rightarrow I$

—enfin, la chaîne butyl du tolane C_4 en phase isotrope est nettement plus désorganisé (ΔU plus faible) que celle de composés nématogènes comme le 103, le 104 ou le tolane C_3 et ce, loin de leur transition: il existe donc un préordre de la chaîne des composés nématogènes.

Nota :

Nous remercions Mr Lemaire qui a effectué les calculs des paramètres S_3 et S_4 sur ordinateur PDP 11.

Bibliographie

1. C. Destrade et H. Gasparoux, *Journal de Physique, Lettres*, **36**, L.105 (1975).
2. M. Cotrait, C. Destrade, et H. Gasparoux, *Acta Cryst.*, **B31** (1975).
3. J. Malthete, J. Leclercq, M. Dvolaitzky, M. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, et J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 215 (1973).
4. S. L. Amora, J. L. Fergason, et A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10**, 243 (1970).
5. G. Vergoten et G. Fleury, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 213 (1975)..
6. S. I. Mizushima, "Structure of molecules and internal rotation", Acad. Press inc., Publishers, New York, p. 98 (1954).
7. P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, vol. 71, n° 7-8, p. 1133 (1974).
8. C. Destrade, E. Dupart, M. Joussot-Dubien, et C. Garrigou-Lagrange, *Can. J. Chem.* **52**, 2590 (1974).
9. B. Lemaire et G. Fourche, *J. Polymer Science, A2*, **9**, 961 (1971).