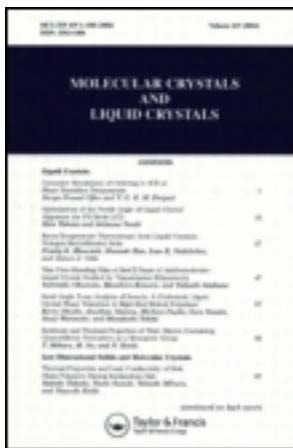


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 03:28
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Smectogènes Dissymétriques III. Synthèse et Propriétés Mésomorphes des p,n-Alkoxybenzydèneanilines Parasubstituées

P. Seurin^a, D. Guillon^a & A. Skoulios^a

^a CNRS, Centre de Recherches sur les Macromolécules 6, rue Boussingault, 67083, Strasbourg, Cedex, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: P. Seurin , D. Guillon & A. Skoulios (1981): Smectogènes Dissymétriques III. Synthèse et Propriétés Mésomorphes des p,n-Alkoxybenzydèneanilines Parasubstituées, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 65:1-2, 85-110

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108076133>

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.

Smectogènes Dissymétriques

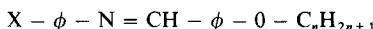
III. Synthèse et Propriétés Mésomorphes des *p,n*-Alkoxybenzydèneanilines Parasubstituées

P. SEURIN, D. GUILLON et A. SKOULIOS

CNRS, Centre de Recherches sur les Macromolécules 6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex, France.

(Received May 28, 1980)

Dans cet article, nous décrivons la synthèse, la caractérisation des phases et la détermination des températures de transition pour l'ensemble des produits smectogènes des séries homologues suivantes:



X = F, Cl, Br, I et C ≡ N

6 ≤ n ≤ 18 avec n = 2p

Pour l'identification des phases, nous avons utilisé la méthode d'isomorphie, l'examen des textures au microscope polarisant et l'aspect des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg. Nous avons ainsi montré que ces produits présentent au plus deux phases smectiques de type B et A. Les températures de transition entre les différentes phases ont été mesurées par microscopie en lumière polarisée, calorimétrie différentielle et dilatométrie.

Les expériences dilatométriques réalisées systématiquement sur chacun des termes de ces séries nous ont permis de déterminer le volume molaire des produits en fonction de la température et les coefficients d'expansion thermique des différentes phases mésomorphes. L'analyse de ces données a conduit à la détermination des paramètres volumiques partiels (volume molaire et coefficient d'expansion thermique des parties aromatiques et des parties paraffiniques).

Nous avons enfin montré que les sauts de volume et les enthalpies de transition de la phase cristalline à la première phase mésomorphe sont une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique pour une même série homologue. Pour les autres transitions entre mésophases, les sauts de volumes et les enthalpies de transition correspondantes sont constants au sein d'une même série homologue.

In this paper, we describe the synthesis, the identification of the mesomorphic phases, and the determination of the transition temperatures in the case of the following homologous series:



$$6 \leq n \leq 18 \quad \text{with } n = 2p$$

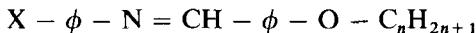
For the identification of the phases, we have used the miscibility method, the observation of the textures with a polarizing microscope and the observation of the X-ray diffraction patterns in the wide Bragg angle region. We have found that the only smectic phases which occur are smectic B and A. The transition temperatures have been measured by microscopy, differential scanning calorimetry, and dilatometry.

Dilatometric experiments have been performed systematically on each member of these series. The molar volume as a function of temperature and the thermal expansion coefficients of the different mesomorphic phases have been determined. With these experimental data we have calculated the partial volumetric parameters (molar volumes and thermal expansion coefficients of the aromatic and paraffinic parts).

Finally, we have shown that the volume jumps and the transition enthalpy associated to the transition crystal \rightarrow mesomorphic phase are a linear function of the number of carbon atoms in the aliphatic chain for a given homologous series. For the other transitions between mesophases, the volume jumps and the transition enthalpies are constant.

I INTRODUCTION

Dans les deux articles précédents,^{1,2} nous avons décrit la structure des phases cristallines et smectiques de molécules smectogènes dissymétriques, à savoir des molécules constituées d'un tronçon aromatique rigide prolongé à une seule de ses extrémités par une chaîne aliphatique de longueur variable. Rappelons ici que les produits considérés sont les éléments pairs des séries *p,n*-alkoxybenzylidèneanilines parasubstituées, de formule développée:



Nous avons montré que les lamelles des phases smectiques A des éléments cyanés sont constituées par une double couche de tronçons aromatiques inclinés par rapport à la normale aux feuillets, tandis que les lamelles des phases smectiques des éléments halogénés sont caractérisées par une simple couche de tronçons aromatiques orientés normalement par rapport aux feuillets.

Dans le présent article, nous allons décrire la synthèse, la caractérisation des phases et la détermination des températures de transition pour l'ensemble des produits considérés. Nous terminerons par une étude volumique, qui, outre les renseignements intrinsèques qu'elle fournit quant à la fusion interne des molécules au cours du développement du polymorphisme liquide cristallin, permet également la détermination des paramètres indispensables à l'analyse structurale menée précédemment.^{1,2}

II SYNTHÈSE CHIMIQUE

La synthèse résulte de la condensation directe de l'aniline parasubstituée avec le para-*n*-alkyloxybenzaldéhyde correspondant; la réaction de condensation a été réalisée selon la méthode décrite dans la littérature.³ Chaque produit a été recristallisé 4 fois en moyenne dans l'éthanol. Pour les produits à longue chaîne paraffinique ($n \geq 12$), les recristallisations ont été effectuées dans l'hexane.

En ce qui concerne les produits de départ, nous avons acheté les anilines halogénées auprès de la compagnie MERCK et l'amino-benzonitrile auprès de la compagnie EASTMAN KODAK. Ces produits ont été purifiés avant utilisation, soit par distillation, soit par recristallisation dans l'alcool. Les aldéhydes dont la chaîne aliphatique comprend au plus 8 atomes de carbone ont été achetés chez EASTMAN KODAK et utilisés tels quels. Nous en avons synthétisés seulement les termes supérieurs ($n \geq 10$) selon la méthode décrite par Gray *et coll.*⁴ Un premier contrôle de la pureté des substances obtenues a été effectué par analyse élémentaire. L'analyse des différentes compositions de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène et d'halogène a montré un excellent accord entre les valeurs expérimentales trouvées et les valeurs théoriques. Un deuxième contrôle de pureté a été fourni par l'observation au microscope des températures de transition entre phases mésomorphes, car celles-ci sont très sensibles à présence de la moindre impureté. Cet examen microscopique permet de vérifier que les températures de transition polymorphe ne varient plus après un nombre suffisant de recristallisations.

III IDENTIFICATION DES PHASES

En ce qui concerne l'identification des phases, nous avons utilisé la méthode classique d'isomorphie,⁵ l'examen des textures au microscope polarisant et l'aspect des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg.

Pour réaliser les expériences de miscibilité, nous nous sommes principalement servis du 6Cl dont les phases avaient déjà été répertoriées dans la littérature.³

Nous avons également utilisé cette méthode pour montrer que dans une série homologue donnée, par exemple dans la série chlorée, les phases mésomorphes qui apparaissent en fonction de la température sont de même nature pour tous les termes.

Ces expériences de miscibilité ont montré que dans l'ensemble des séries, seules des phases smectiques A et B pouvaient être rencontrées. Nous avons ainsi représenté sur les photos 1 et 2 de la Figure 1 la texture à coniques focales

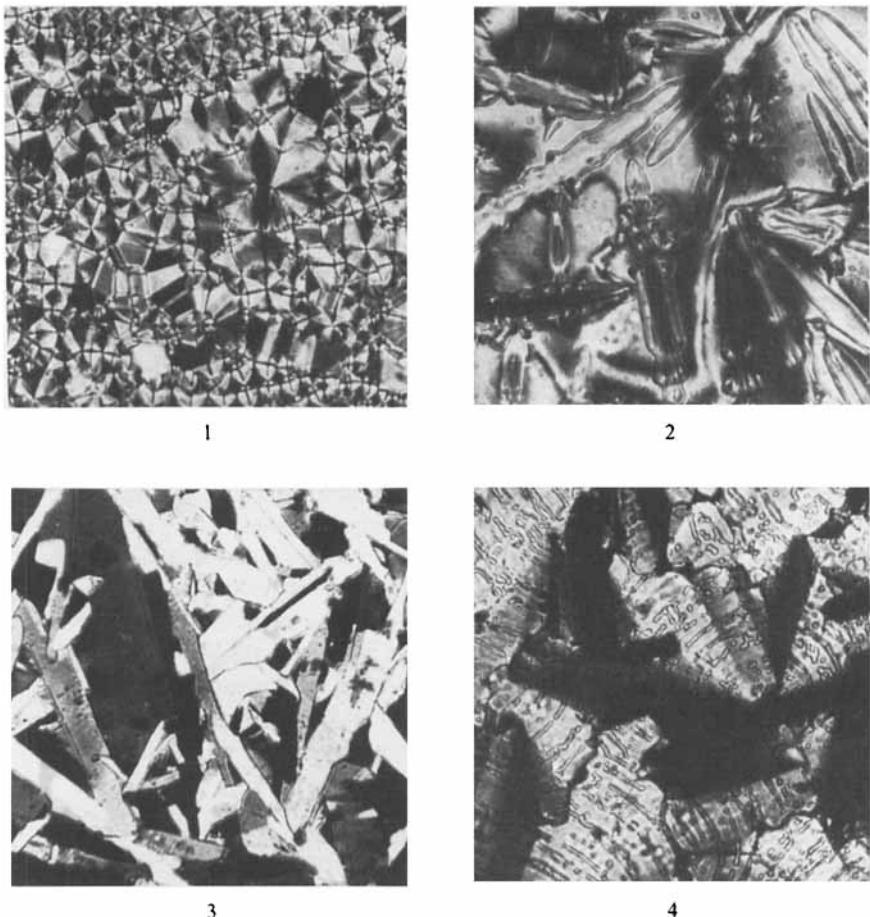


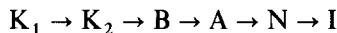
FIGURE 1 Textures observées: (1) coniques focales de la phase smectique A du 8 Cl; (2) bâtonnets de la phase smectique A du 6F; (3) mosaïques de la phase smectique B du 6I; (4) coniques focales striées de la phase smectique B du 6F.

pour la phase smectique A du 8 Cl et celle à bâtonnets pour la phase smectique A du 6 F. Nous montrons aussi dans les photos 3 et 4 de la Figure 1 une texture à mosaïques pour la phase smectique B du 6 I et une texture à coniques focales striées pour la phase smectique B du 6 F.

Les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg montrent pour la phase smectique B, une raie fine et unique et pour les phases désordonnées (type smectique A ou nématische) un halo diffus.

Nous avons mis en évidence sur l'ensemble des substances des différentes séries, un polymorphisme cristallin et mésomorphe dont la forme la plus

générale est la suivante:



où K_1 et K_2 représentant deux phases polymorphiques cristallines, B une phase smectique B, A une phase smectique A, N une phase nématische et I une phase liquide isotrope. Pour suivre plus facilement la description que nous allons faire de ce polymorphisme, nous pourrons nous référer aux Figures 2 à 6 que nous présenterons plus loin et qui traduisent l'évolution des températures de transition, et donc du domaine d'existence des phases, en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique pour chacune des séries homologues.

La série homologue des produits fluorés présente un polymorphisme assez riche. Le 6F par exemple, montre la succession des phases suivantes: $K \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow N \rightarrow I$. Ce polymorphisme s'estompe très rapidement quand la longueur de la chaîne paraffinique augmente; 7F ne présente déjà plus de phase nématische et la phase smectique B n'existe qu'à l'état monotrope. Le 10F ne présente plus, lui, qu'une phase smectique A monotrope.

Parmi les corps que nous avons considérés, certains avaient déjà été synthétisés et classés dans la littérature; en les réexaminant, nous avons trouvé les phases rapportées, et pour certains d'entre eux une phase supplémentaire. C'est notamment le cas du 8F pour lequel nous avons trouvé une phase monotrope de type smectique B.

Pour la série homologue des produits chlorés, nous avons systématiquement mis en évidence, pour les termes à chaînes courtes, des phases smectiques B et A. Pour certains termes supérieurs, il ne subsiste plus que du smectique A. Dans le cas du 6Cl, Kazuhiro Tsuji,⁶ se basant sur des mesures de capacité calorifique, revendique l'existence d'une nouvelle phase. L'auteur suggère que celle-ci est une phase smectique très organisée de type E ou G. Son domaine d'existence va de 55 à 60°C. Nous avons essayé de la repérer aussi bien avec le 6Cl qu'avec les autres termes de la série chlorée au moyen de mesures de calorimétrie différentielle (0,3°C/minute), de dilatométrie et de diffraction des rayons X. Les mesures de dilatométrie effectuées avec une vitesse de variation de la température très faible (6°C/heure) n'ont révélé aucun phénomène particulier. Les mêmes mesures effectuées en régime statique font apparaître l'existence possible d'une phase, dont le volume molaire serait intermédiaire entre celui du cristal et celui de la phase smectique B. Les clichés de rayons X ont également fait apparaître un phénomène susceptible d'être interprété comme indice d'une nouvelle phase. Lors du refroidissement, les clichés de diffraction montrent une zone de surfusion assez large allant de 60°C à 45°C. A 45°C, apparaît une phase nouvelle, monotrope, dont le domaine d'existence en température est très réduit (3°C). Mais cette phase est cristalline, et à notre avis sans rapport avec la

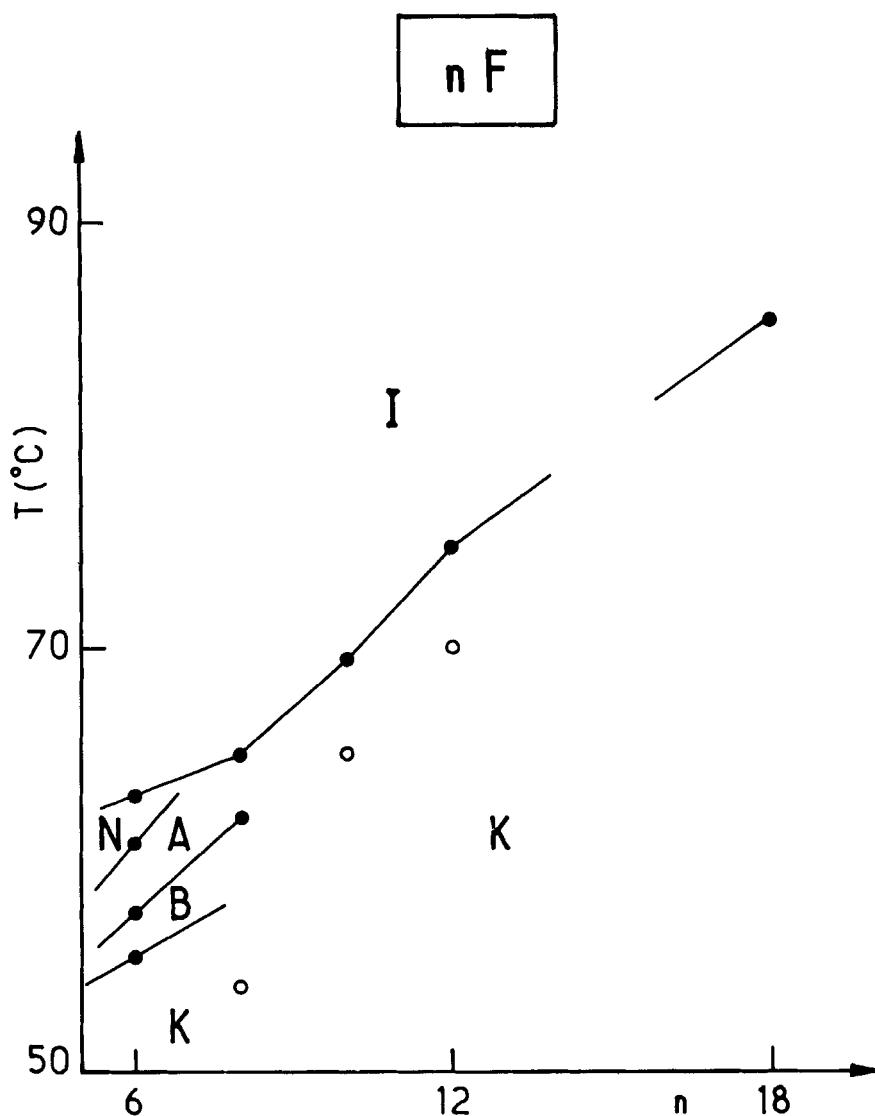


FIGURE 2 Evolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série homologue des produits fluorés (● : transition énantiotope, ○ : transition monotrope).

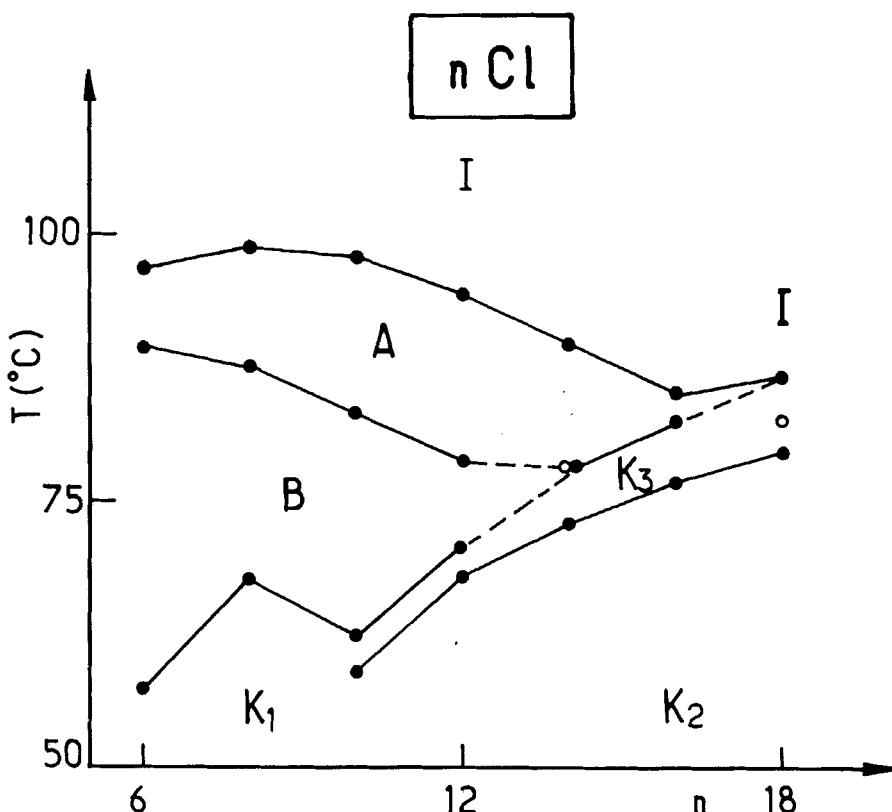


FIGURE 3 Evolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série homologue des produits chlorés (●: transition énantiotope, ○: transition monotrope).

précédente. Présentant un espacement lamellaire rigoureusement identique à celui de la phase smectique B, son cliché de rayons X montre aux grands angles de Bragg une grande richesse de raies indiquant un ordre cristallin développé.

Dans le cas de la série bromée, nous avons systématiquement mis en évidence deux phases smectiques (A et B), en contradiction avec Vora⁷ qui n'avait mis en évidence qu'une seule phase smectique, dont d'ailleurs, il n'avait pas précisé la nature. Notons également qu'Arora *et al.*⁸ avait distingué les deux phases smectiques dans le cas du 6Br.

La série iodée présente, elle, un polymorphisme smectique moins riche. En effet les termes de cette série ne donnent que du smectique B.

Enfin, la série des produits cyanés ne produit, elle, que des phases nématiques et des phases smectiques A.

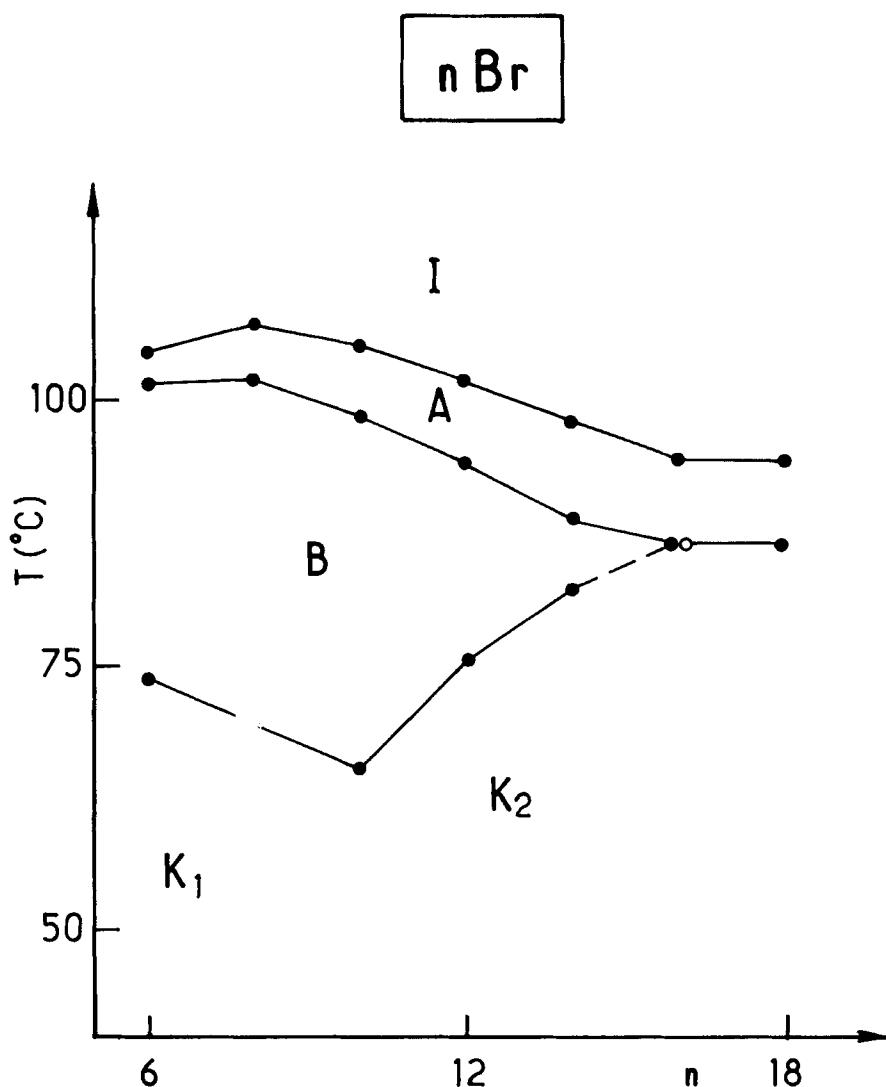


FIGURE 4 Evolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série homologue des produits bromés (●: transition énantiotrope, ○: transition monotrope).

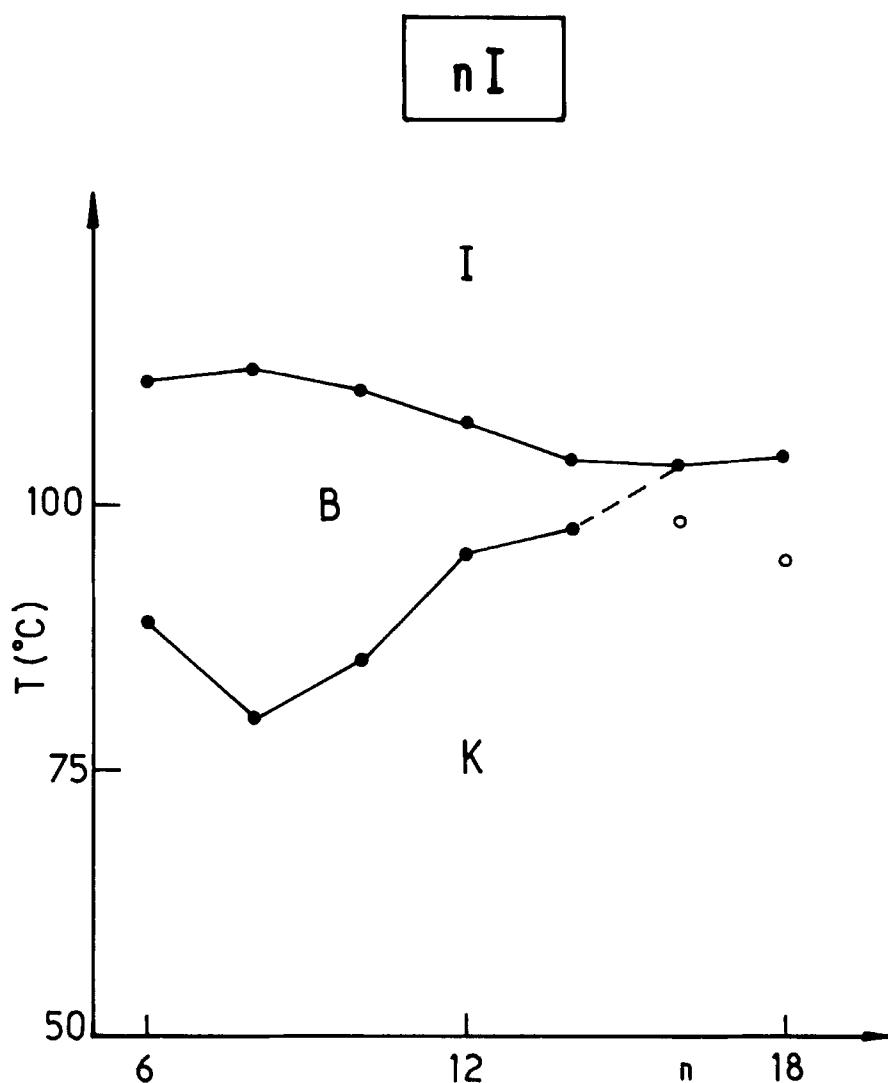


FIGURE 5 Evolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série homologue des produits iodés (●: transition énantiotrope, ○: transition monotrope).

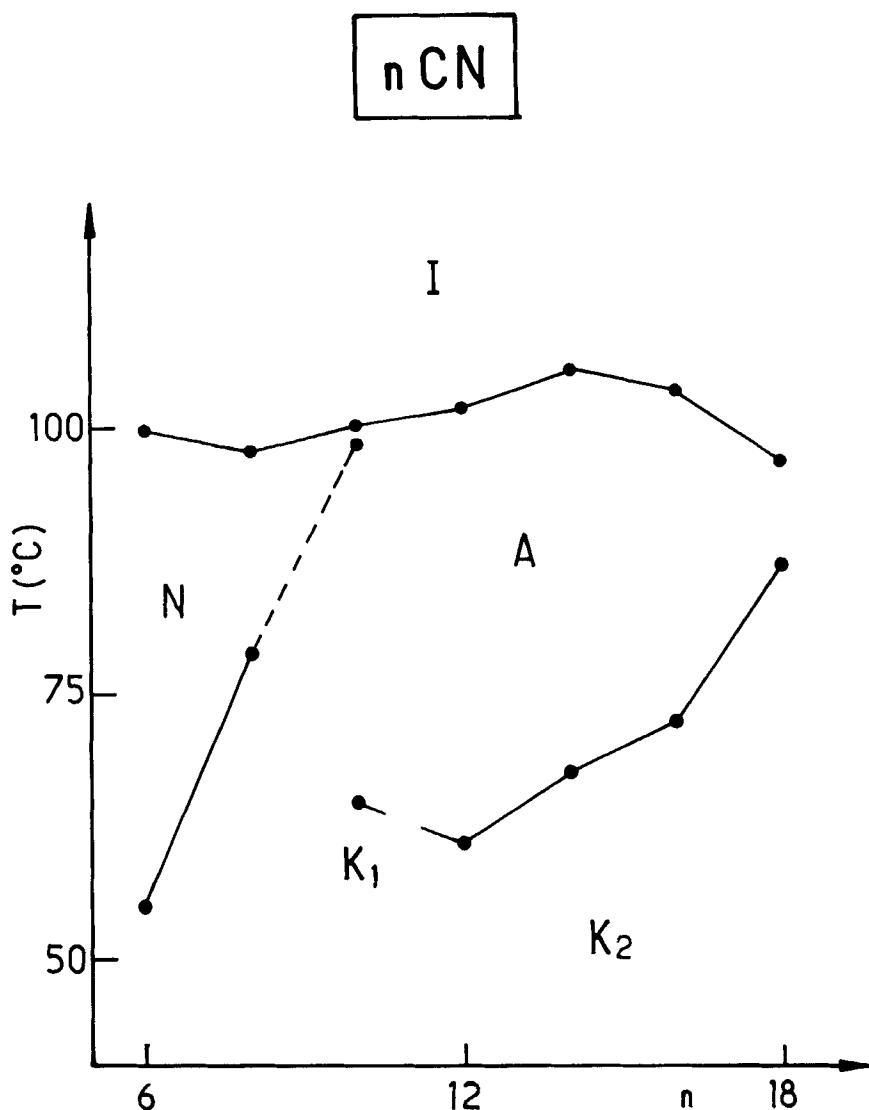


FIGURE 6 Evolution des températures de transition énanctiotrope en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série homologue des produits cyanés.

IV DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES DE TRANSITION

Les températures de transition entre les différentes phases ont été mesurées par trois méthodes distinctes, à savoir la microscopie en lumière polarisée, la calorimétrie différentielle et la dilatométrie. L'accord entre les valeurs déterminées par les trois méthodes est satisfaisant. Nous avons porté dans les Figures 2 à 6 ces températures de transition entre phases en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique. Notons que les lignes délimitant dans ces figures les domaines d'existence des phases n'ont pas de réalité physique mais servent simplement à rendre les diagrammes plus faciles à comprendre.

L'examen des Figures 2 à 6 conduit à quelques commentaires. Le premier concerne la stabilité thermique des phases mésomorphes. L'étendue du domaine d'existence des phases en fonction de la température semble diminuer quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente. Cela se comprend aisément si l'on admet que le comportement smectogène est directement lié au caractère amphipathique des molécules. A partir d'une certaine longueur de la chaîne paraffinique, le caractère n'est plus très prononcé, car l'équilibre entre la partie aromatique et aliphatique des molécules s'estompe.

Le deuxième commentaire a trait à la stabilité relative des phases smectiques B et A en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique. Il apparaît clairement que, par opposition à la phase smectique A, la phase smectique B est plus stable pour les courtes chaînes aliphatiques. Ainsi, la phase smectique B énantiotope existe jusqu'à $n = 6$ pour la série fluorée, $n = 12$ pour la série chlorée et $n = 14$ pour la série bromée, alors que la phase smectique A subsiste bien au-delà.

Considérons maintenant le rôle du substituant halogéné dans la stabilité relative des phases smectiques B et A. D'une manière générale, les températures de transition augmentent sensiblement avec la masse atomique du substituant. Dans la Figure 7, nous avons porté la variation des températures de transition en fonction du rayon de Van der Waals de l'atome d'halogène, pour $n = 6$. Nous voyons que le domaine de stabilité de la phase smectique A s'éteint dès que le rayon dépasse celui du brome. D'autre part, sur les Figures 2 à 6, nous voyons que dans la série fluorée, seul le produit 6F donne du smectique B; pour la série chlorée, on trouve du smectique B pour $6 \leq n \leq 12$ et pour la série bromée pour $6 \leq n \leq 14$. On trouve, enfin, systématiquement du smectique B pour tous les produits iodés. Apparemment, le fait de substituer un atome de plus en plus lourd sur l'aniline tend à atténuer l'effet de l'agitation thermique de la partie polaire, donc à favoriser l'apparition de phases smectiques ordonnées.

Enfin, en ce qui concerne plus particulièrement la stabilité de la phase smectique A, il ne semble pas se dégager de règle bien précise. On remarque

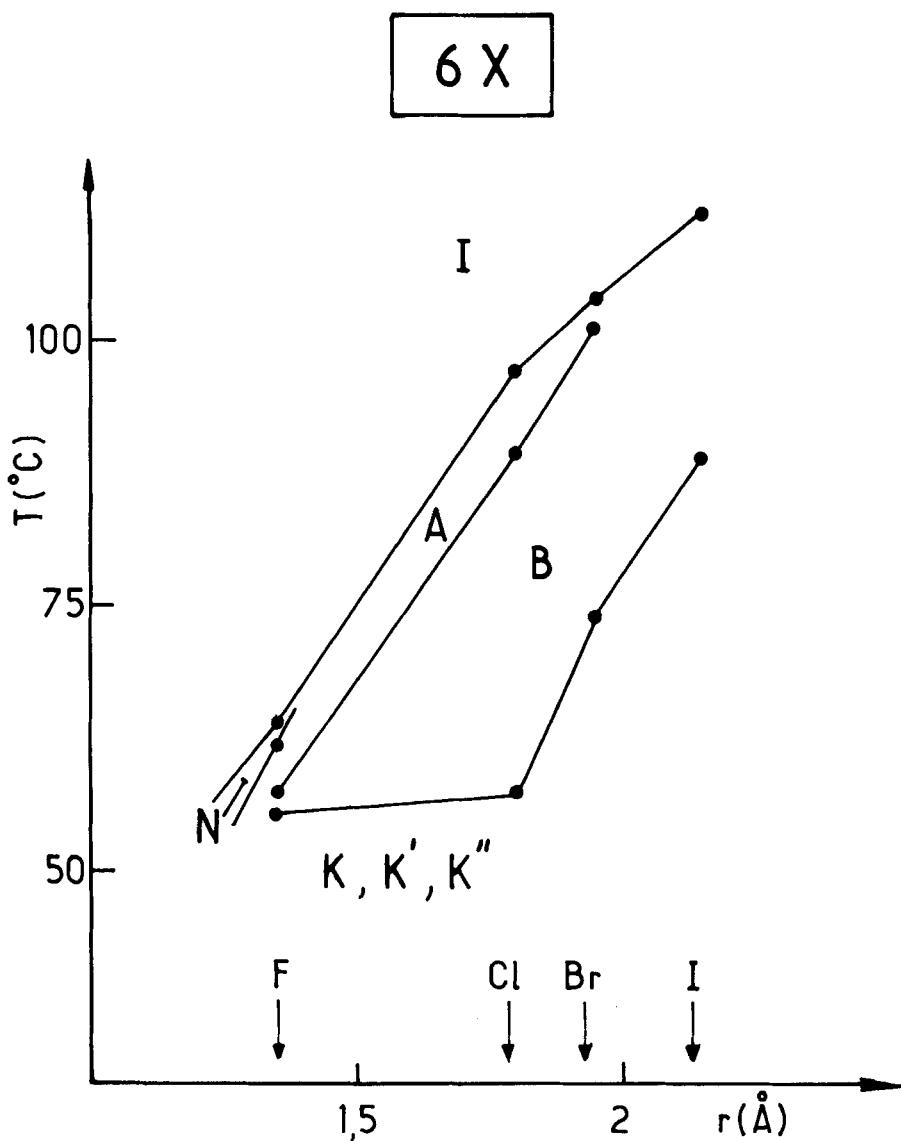


FIGURE 7 Evolution des températures de transition, pour $n = 6$, en fonction du rayon de Van der Waals du substituant X de l'aniline.

cependant que, dans la série cyanée, il n'existe qu'une phase smectique de type A, alors que le groupement terminal n'est guère plus encombrant qu'un atome de chlore ou de brome. On est donc amené à considérer le rôle joué par le moment dipolaire. Il existe en effet, une grande différence entre les moments dipolaires de la série des benzènes halogénés et celui du benzonitrile déterminés en solution dans le benzène à 20°C.⁹ (Voir également référence (1)).

V MESURE DES PARAMÈTRES VOLUMIQUES MOLAIRES

Ces paramètres ont pu être obtenus grâce à la technique dilatométrique. Celle-ci a été décrite en détail par ailleurs.¹⁰ Rappelons seulement très brièvement qu'on utilise un dilatomètre de type Bekkedahl, et que cette technique permet de connaître le volume molaire de l'échantillon avec une précision relative de 10^{-3} pour toute température, et aussi de déterminer les transitions entre phases mésomorphes.

Nous ne reproduisons pas ici l'ensemble des courbes expérimentales que nous avons collectées pour chaque élément de chaque série. Nous citons seulement en exemple le cas du 6Cl (Figure 8), où l'on voit bien que la reproductibilité et la réversibilité des transitions entre mésophases sont

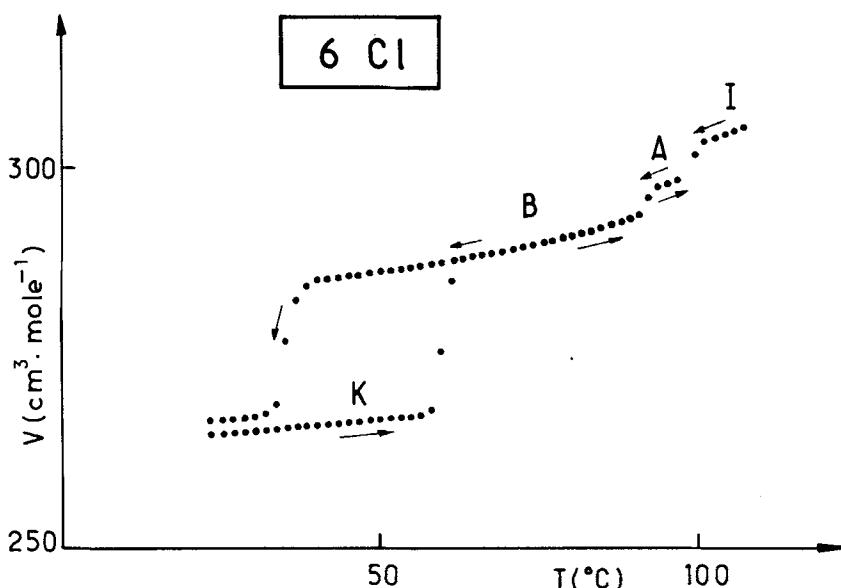


FIGURE 8 Evolution thermique du volume molaire pour le terme 6Cl.

très bonnes, que les températures de transition sont très bien définies et que les domaines d'existence des phases sont suffisamment larges pour une détermination facile et précise des coefficients de dilatation. On voit cependant également qu'à basse température, dans la phase cristalline, une petite différence peut subsister, comme c'est souvent le cas.

L'examen de l'ensemble des données dilatométriques que nous avons recueillies montre que, dans tous les cas où le domaine de stabilité thermique d'une phase donnée est suffisamment large (voir par exemple la Figure 8), le volume molaire varie bien linéairement avec la température.

Cela permet de rendre plus aisée l'exploitation des données expérimentales en caractérisant chaque phase, non pas par tout un tableau de chiffres, mais par l'équation d'une droite de type:

$$V_n(T) = P_n \cdot T + Q_n$$

Dans cette équation, $V_n(T)$ est le volume molaire à $T^\circ\text{C}$ du produit comportant une chaîne paraffinique de n atomes de carbone; Q_n et P_n sont l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite correspondante.

La valeur des coefficients P_n et Q_n peut être calculée selon la méthode de régression linéaire par les moindres carrés. Pour juger de la qualité de ces régressions, nous avons utilisé les deux critères habituels, qui sont le coefficient de corrélation, R , et l'écart moyen, ε , entre la valeur du volume molaire calculé par la droite et celle réellement mesurée. Nous avons mené ces régressions pour toutes les phases présentant un domaine de stabilité en température assez large. Arbitrairement, nous n'avons tenu compte que des phases pour lesquelles nous avions pu relever le volume dans un intervalle de température d'au moins 4 ou 5°C . Le coefficient de corrélation R que nous avons obtenu était alors égal à 1,00; quant à ε , sa valeur relative ne dépassait guère 0,1 %. Nous avons rassemblé dans le Tableau I l'ensemble des valeurs que nous avons calculées, et que nous avons estimées significatives du point de vue statistique. Nous y avons joint, d'une part, les erreurs standard correspondantes et, d'autre part, les valeurs du coefficient de dilatation relatif:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

Au vu de l'équation $V_n(T) = Q_n + P_n \cdot T$, on aurait tendance à identifier P_n au coefficient de dilatation molaire de la phase. En fait, il faut bien se garder d'une telle interprétation hâtive, car, du point de vue physique, le coefficient P_n n'a bien la signification d'une constante de dilatation que dans les cas où l'équilibre thermodynamique est facile à atteindre. Tel est notamment le cas de toutes les phases smectiques. Dans certains cas, par contre, notamment dans ceux des phases cristallines, il en est tout autrement:

TABLEAU I

Données dilatométriques $V_n(T) = P_n \cdot T + Q_n$ où P_n (cm³ · mole⁻¹) est le volume molaire à 0°C, Q_n (cm³ · mole⁻¹ · K⁻¹) le coefficient molaire de dilatation et $\alpha(K^{-1})$ le coefficient relatif de dilatation

	K			B			A			I		
	$Q_n \pm 2$	$P_n \pm 0,01$	$\alpha \times 10^4$	$Q_n \pm 1$	$P_n \pm 0,01$	$\alpha \times 10^4$	$Q_n \pm 2$	$P_n \pm 0,02$	$\alpha \times 10^4$	$Q_n \pm 2$	$P_n \pm 0,02$	$\alpha \times 10^4$
6 Cl	263	0,081	3	276,2	0,191	7	—	—	—	275	0,28	10
8 Cl	296	0,119	4	310,3	0,230	7	303	0,34	11	—	—	—
10 Cl	317	0,20	6	339,9	0,228	7	335,8	0,30	9	441	0,29	7
12 Cl	355	0,09	3	377,1	0,272	7	370	0,36	10	377	0,33	9
14 Cl	383	0,15	4	—	—	—	407,1	0,38	9	—	—	—
16 Cl	403	0,18	4	—	—	—	433	0,40	9	437	0,40	9
18 Cl	441	0,104	2	—	—	—	—	—	—	471	0,44	9
6 I	—	—	—	283,9	0,206	7	—	—	—	293,7	0,228	8
10 I	—	—	—	349	0,26	7	—	—	—	356	0,30	8
12 I	—	—	—	374	0,33	9	—	—	—	384	0,33	9
6 Br	270	0,11	4	277	0,21	8	—	—	—	—	—	—
10 Br	331	0,13	4	348,8	0,227	7	—	—	—	—	—	—
12 Br	355	0,14	4	375	0,28	7	367	0,40	11	—	—	—
14 Br	386	0,140	4	407,5	0,30	7	401	0,41	10	409	0,38	9
16 Br	421	0,09	2	437	0,35	8	437,6	0,375	9	441	0,39	9
18 Br	448	0,188	4	—	—	—	476	0,46	10	483,2	0,425	9
8 F	—	—	—	300,6	0,214	7	295	0,34	12	302,6	0,28	9
10 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	335,6	0,30	9
10 CN	—	—	—	—	—	—	342,6	0,278	8	—	—	—
12 CN	—	—	—	—	—	—	374,8	0,303	8	—	—	—
14 CN	—	—	—	—	—	—	405	0,343	8	—	—	—

la formation de crevasses, vides de mercure, gêne en premier lieu la mesure exacte du volume par blocage du niveau de mercure dans le dilatomètre;¹⁰ il arrive ensuite que les systèmes soient composés, non pas d'une phase pure, mais d'un mélange polymorphique hors équilibre. C'est ainsi que nous avons été amenés, pour les phases cristallines, à ne donner que les valeurs relatives aux séries bromée et chlorée.

L'analyse succincte des valeurs des coefficients relatifs de dilatation que nous avons pu calculer—à savoir des valeurs de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour les phases cristallines, de $7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour les phases smectiques B, et de $9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ enfin pour les phases smectiques A et le liquide isotrope—montre que le comportement des systèmes considérés est parfaitement cohérent en soi, et en accord total avec les données de la littérature.^{11,12} Les valeurs concernant les phases smectiques B sont intermédiaires entre celles relatives aux phases cristallines et smectiques A; or, les tronçons aromatiques sont ordonnés dans les phases smectiques B comme dans un cristal, et les chaînes aliphatiques désordonnées. Les valeurs concernant les phases smectiques A, enfin, sont très voisines des valeurs trouvées pour les phases liquides isotropes; or, les molécules y sont organisées comme dans un liquide à deux dimensions.

VI CALCUL DES VOLUMES MOLAIRES ET DES COEFFICIENTS DE DILATATION PARTIELS

1 Volumes molaires partiels

L'exploitation des données volumiques précédentes permet d'atteindre des paramètres volumiques supplémentaires, à savoir les volumes molaires partiels des tronçons aromatiques et des chaînes aliphatiques.

Ce type d'exploitation a déjà été conduit et décrit de manière précise.¹³ Il est fondé sur l'hypothèse de l'additivité des volumes molaires partiels. Le volume molaire total du terme comportant n atomes de carbone dans sa chaîne paraffinique peut s'écrire:

$$V_n(T) = V_a(T) + n \cdot V_{\text{CH}_2}(T)$$

où $V_a(T)$ et $V_{\text{CH}_2}(T)$ sont respectivement les volumes molaires mesurés à la température T de la partie aromatique et d'un groupe méthylénique.

Pour effectuer ce calcul, nous nous sommes placés, pour chaque type de phase mésomorphe ou cristalline, à une température située pour tous les termes de la série homologue à l'intérieur du domaine de stabilité de la phase considérée. Nous avons alors porté le volume molaire en fonction de n (voir par exemple le cas de la série bromée représentée sur la Figure 9).

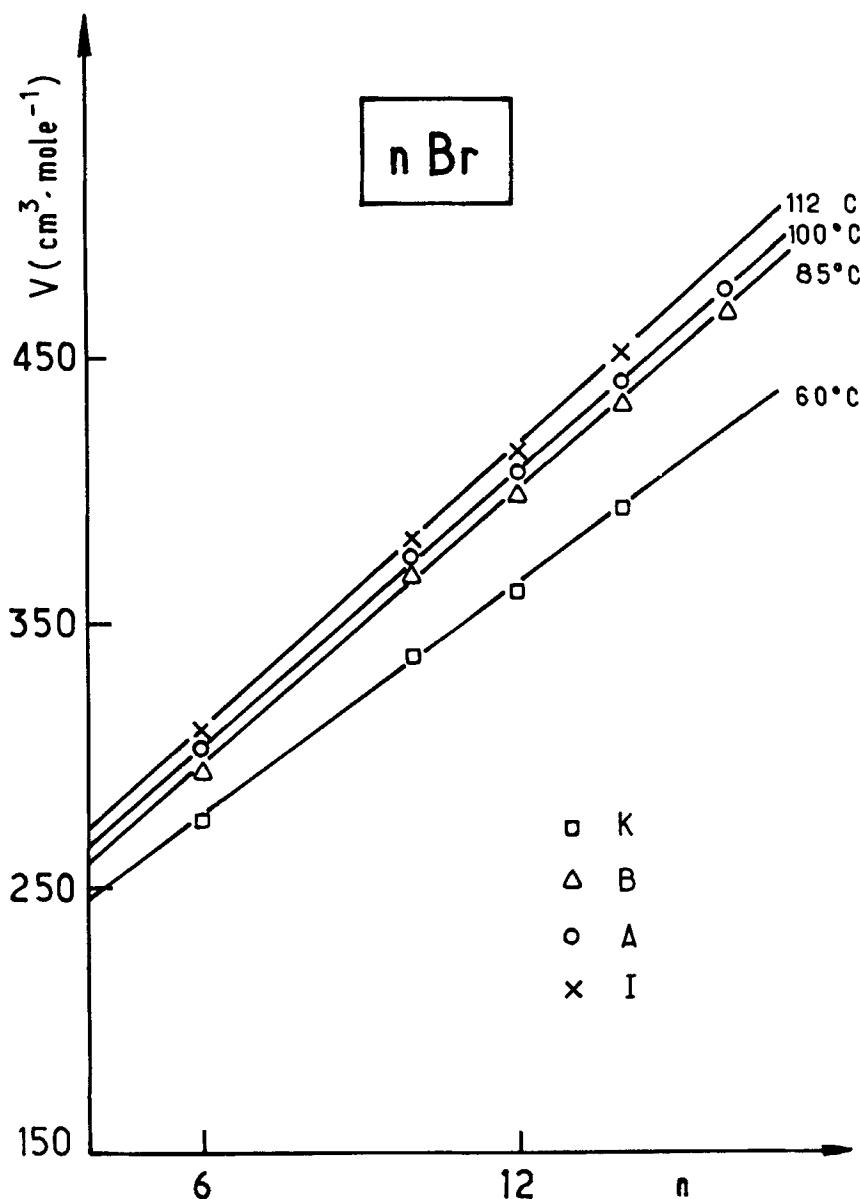


FIGURE 9 Evolution du volume molaire en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série bromée.

TABLEAU II
Volume molaire partiel des tronçons aromatiques et des chaînes paraffiniques $V_n(T) = V_a(T) + n \cdot V_{\text{CH}_2}(T)$
 V en $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$

Série	K	B	A	I
<i>n</i> F	173 + 14,4 <i>n</i>	48°C	—	188 + 16,2 <i>n</i>
<i>n</i> Cl	182 + 14,7 <i>n</i>	55°C	74°C	192 + 16,4 <i>n</i>
<i>n</i> Br	190 + 14,6 <i>n</i>	58°C	194 + 17,1 <i>n</i>	199 + 17,7 <i>n</i>
<i>n</i> I	206 + 13,7 <i>n</i>	80°C	206 + 17 <i>n</i>	200 + 17,2 <i>n</i>
<i>n</i> CN	208 + 12,9 <i>n</i>	51°C	—	101°C
			197 + 17 <i>n</i>	210 + 17,1 <i>n</i>
			—	218 + 17,2 <i>n</i>
			92°C	201 + 17,5 <i>n</i>
				107°C

Dans les cas où les domaines de stabilité ne se superposaient pas suffisamment pour l'ensemble des valeurs de n (tel est le cas notamment de la phase smectique A de la série homologue bromée); nous avons opéré à une température choisie pour appartenir au domaine de stabilité thermique commun au plus grand nombre de termes. Les valeurs des volumes molaires que nous avons portées étaient alors, pour une part, des valeurs mesurées expérimentalement et, pour le reste, des valeurs extrapolées (voir Tableau I). Nous avons ainsi pu vérifier que la variation du volume molaire est effectivement bien linéaire en fonction de n . Dès lors, en appliquant la méthode classique de régression linéaire par les moindres carrés, nous avons pu déterminer sans aucune difficulté les valeurs de V_a et de V_{CH_2} . L'erreur standard relative qui affecte la valeur trouvée de ces deux paramètres ne dépasse pas 3%. Nous avons rassemblé dans le Tableau II les résultats obtenus.

Les valeurs obtenues pour le volume molaire d'un groupe méthylénique sont en parfait accord, aussi bien pour l'état cristallin ($14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$) que pour les phases smectiques ($17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$), avec les valeurs citées dans la littérature.¹³ Nous pouvons remarquer que le volume molaire des groupes méthyléniques est approximativement le même dans toutes les phases smectiques, aux incertitudes de détermination près. Les volumes molaires des parties polaires semblent également cohérents. Ils varient en effet régulièrement avec la nature de l'atome en substitution sur l'aniline, et leurs variations sont du même ordre de grandeur que celles observées généralement avec les composés organiques, par exemple les parahalogéno-anilines. (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 1976).

2 Coefficients de dilatation

En plus des valeurs des volumes molaires partiels pour la partie aromatique et la partie aliphatique des molécules, nous avons voulu calculer les coefficients de dilatation correspondants. Comme nous l'avons déjà indiqué, quand on se limite à un intervalle de température restreint, les volumes molaires varient linéairement avec la température. Cette approximation peut être facilement transposée au cas des volumes molaires partiels. On peut alors écrire:

$$V_a(T) = V_a(0) + T \cdot \frac{\partial V_a}{\partial T}$$

$$V_{\text{CH}_2}(T) = V_{\text{CH}_2}(0) + T \cdot \frac{\partial V_{\text{CH}_2}}{\partial T}$$

Pour la détermination expérimentale, on peut définir V_a et V_{CH_2} à différentes températures, et en déduire les valeurs des coefficients de dilatation par simple régression linéaire en fonction de la température. C'est la méthode qui a été employée précédemment¹³ avec de bons résultats.

Dans le présent travail, nous avons suivi un autre chemin, qui aboutit cependant au même résultat. L'examen de l'équation ($V_n(T) = V_a(T) + nV_{\text{CH}_2}(T)$) qui ne fait appel qu'à l'hypothèse d'additivité des volumes molaires partiels, montre qu'en utilisant les dérivées partielles des volumes par rapport à la température, on peut écrire:

$$\frac{\partial V_n(T)}{\partial T} = \frac{\partial V_a(T)}{\partial T} + n \frac{\partial V_{\text{CH}_2}(T)}{\partial T}$$

Ainsi, le coefficient de dilatation molaire d'une phase donnée, $\partial V_n(T)/\partial T$ est directement relié aux coefficients de dilatation molaire des parties aromatique et paraffinique selon une relation linéaire en n .

Nous avons porté les coefficients de dilatation molaire (voir P_n , Tableau I) que nous avions calculés, pour chaque phase, en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique (voir par ex. la Figure 10 où est illustré le cas de la série bromée); en cela, nous n'avons considéré que les séries et les phases pour lesquelles nous possédions au moins trois valeurs des coefficients

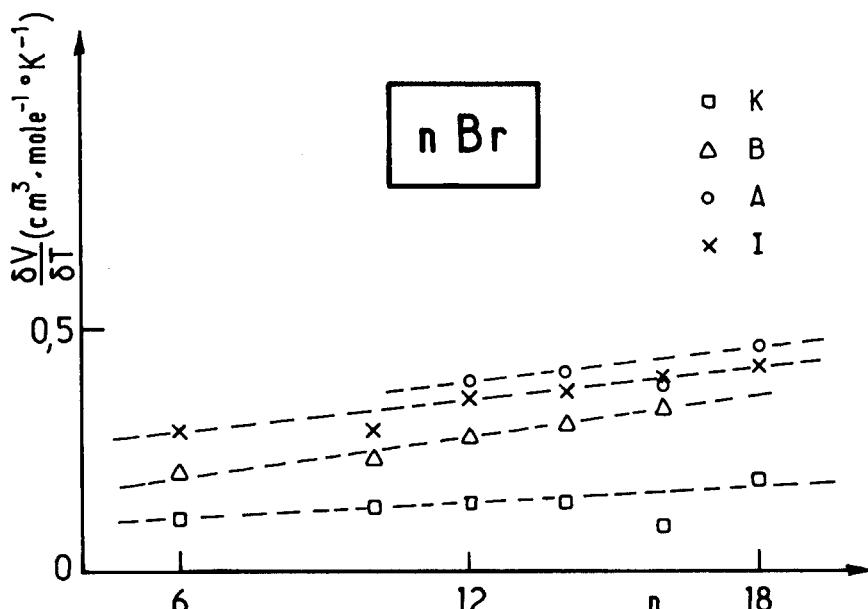


FIGURE 10 Evolution des coefficients molaires de dilatation en fonction de n pour la série bromée.

de dilatation en fonction de n . Les droites représentatives permettent de calculer directement les coefficients de dilatation molaire partiels, relatifs aux parties aromatique et paraffinique des molécules. Nous avons également calculé les valeurs des coefficients de dilatation relatifs $\alpha_T = 1/V_T \cdot \partial V/\partial T$ (V_T est le volume molaire partiel, Tableau III).

Ces valeurs permettent de faire quelques commentaires. Tout d'abord le coefficient de dilatation thermique relatif des groupes méthyléniques est approximativement le même ($\approx 10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) dans toutes les phases mésomorphes, ainsi que dans la phase liquide isotrope. Celui des tronçons aromatiques varie très nettement suivant que l'on est dans une phase smectique ordonnée ou dans une phase smectique désordonnée. Dans la phase smectique ordonnée de type B, le coefficient de dilatation des tronçons aromatiques est faible, à peine supérieur à ceux généralement mesurés dans les phases cristallines ($6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$); dans la phase smectique désordonnée de type A, il est au contraire de l'ordre de grandeur de ceux mesurés dans les phases liquides ($10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

TABLEAU III

a) Coefficients de dilatation relatifs $\alpha_T \times 10^4 (\text{ }^\circ\text{K}^{-1})$ des tronçons aromatiques

série	phase	K	B	A	I
	N Cl	6	7	13	9
	<i>n</i> Br	4	6	14	10
	<i>n</i> I		4		6
	<i>n</i> CN			8	

b) Coefficients de dilatation relatifs $\alpha_T \times 10^4 (\text{ }^\circ\text{K}^{-1})$ des groupes méthéniques

série	phase	K	B	A	I
	n Cl	2	9	5	8
	<i>n</i> Br	3	8	5	7
	<i>n</i> I		11		10
	<i>n</i> CN			9	

Remarque

Nous avons vu qu'à l'intérieur du domaine de stabilité thermique d'une phase, le volume molaire pouvait être décrit comme une fonction linéaire soit de la variable n à T constant, soit de la variable T à n constant. Globalement donc, le volume molaire peut se mettre sous la forme:

$$V_n(T) = V_a(0) + T \frac{\partial V_a}{\partial T} + n V_{\text{CH}_2}(0) + n \cdot T \frac{\partial V_{\text{CH}_2}}{\partial T}$$

En toute rigueur, le traitement statistique de l'ensemble des données peut être effectué simultanément par rapport aux deux variables n et T . Cette méthode est décrite en détail dans le Chapitre I du livre de Draper et Smith.¹⁴ Toutefois dans notre cas, dans l'intervalle de stabilité de chaque phase, la variation du volume en fonction de la température est très petite devant la variation du volume en fonction de n ; cette disproportion entraîne une erreur standard importante sur les valeurs des paramètres déterminés par cette méthode. De ce fait nous n'avons pas pu l'appliquer efficacement.

VII FUSION INTERNE DES MOLECULES

Considérons maintenant de manière plus précise les sauts de volume qui accompagnent les différentes transitions.

Pour déterminer ces sauts de volume, nous avons utilisé les droites représentant l'évolution du volume molaire en fonction de la température (voir P_n , Q_n Tableau I). Pour cela, il suffit de calculer à la température de transition, la variation des volumes molaires des deux phases entre lesquelles a lieu la transition. Les sauts de volume obtenus pour la série chlorée sont portés dans la Figure 11 en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique. Les points représentatifs correspondant aux sauts de volume entre phases énantiotropes ne sont affectés d'aucun signe particulier, tandis que ceux qui font intervenir une phase monotrope, sont indiqués par des parenthèses.

Nous avons également fait figurer des valeurs fictives de sauts de volume (signalées par des crochets). Par exemple, dans la série chlorée, le terme $n = 16$ ne présente pas de phase smectique B, et la seule phase smectique observée est de type A. Nous avons cependant calculé un saut de volume entre la phase cristalline et la phase smectique B virtuelle. A cette fin, nous avons retranché la valeur moyenne du saut de volume smectique B → smectique A (relevé avec les produits chlorés présentant cette transition) de la valeur du saut réellement mesuré lors de l'apparition de la phase smectique A. Sché-

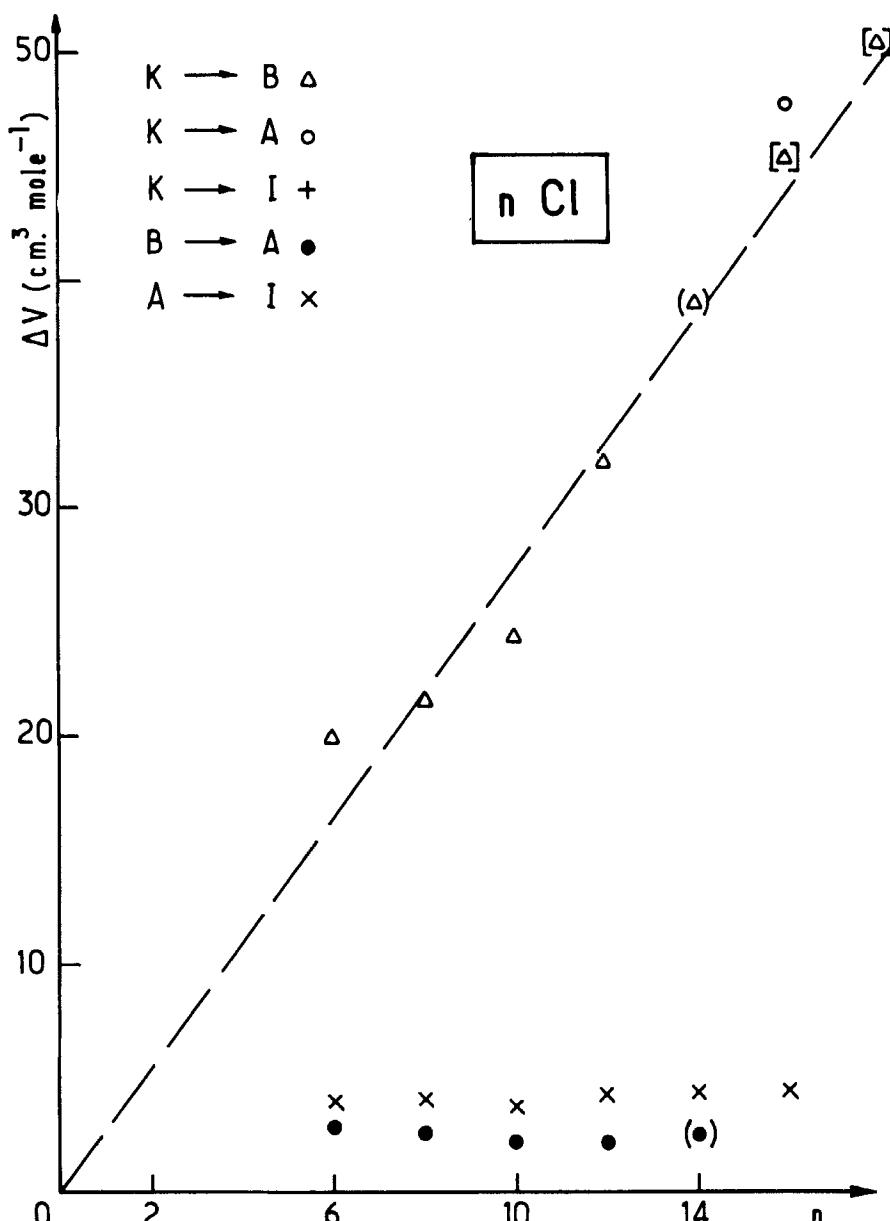


FIGURE 11 Evolution des sauts de volume relevés lors des transitions entre phases polymorphiques, en fonction de n pour la série chlorée.

matiquement ceci revient à écrire que:

$$\Delta V_{K \rightarrow A} = \Delta V_{K \rightarrow B} + \Delta V_{B \rightarrow A}$$

même lorsque la phase B n'existe pas.

Quelque soit la série considérée, nous observons une variation régulière du saut de volume relatif à la transition cristal → smectique en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne paraffinique. Pour les autres transitions, soit entre deux phases mésomorphes, soit entre une phase mésomorphe et le liquide isotrope, le saut de volume semble à peu près constant.

Parallèlement à cette étude, nous avons examiné les variations des enthalpies mesurées lors des changements de phase à l'aide d'un analyseur thermique différentiel Perkin-Elmer de type DSC II. Nous avons effectué systématiquement les analyses avec une vitesse de variation de la température de $2,5^{\circ}\text{C}$ par minute. Les produits étaient enfermés dans des capsules en aluminium. Les températures étaient relevées au sommet des pics après étalonnage de l'appareil à l'aide de l'indium. J. Cognard¹⁵ prétend que l'utilisation de capsules d'aluminium provoque une dégradation des bases de Schiff. Nous avons vérifié qu'un second passage de la même capsule n'entraîne pas de changement très sensible des températures de transition ($0,1^{\circ}\text{C}$ pour la transition smectique-liquide isotrope).

Dans la Figure 12 qui représente les variations des enthalpies mesurées lors des changements de phase pour la série chlorée, nous avons utilisé également les mêmes signes distinctifs que dans la Figure 11 relative aux sauts de volume: respectivement parenthèses et crochets pour les phases monotropes et virtuelles. Comme pour les volumes, les chaleurs latentes de changement de phase augmentent régulièrement avec la longueur de la chaîne pour la transition cristal-smectique. En ce qui concerne les autres transitions, les chaleurs latentes sont généralement beaucoup plus faibles, et restent à peu près constantes, quel que soit n .

L'analyse globale de l'ensemble de ces résultats appelle deux commentaires. Le premier concerne la transition cristal-smectique. Les valeurs de ΔV et ΔH enregistrées sont importantes, d'autant plus importantes d'ailleurs que la longueur de la chaîne aliphatique est grande. En les portant en fonction du nombre n d'atomes de carbone de la chaîne, on obtient dans la plupart des cas des droites passant par l'origine. Les chaînes aliphatiques interviennent donc d'une manière directe dans le processus d'apparition de la phase smectique à partir de l'état cristallin. Les incrément de volume et d'enthalpie rapportés à un groupe méthylénique, respectivement de $2,5$ à $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ et de $65 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ sont typiquement ceux que l'on peut escompter pour un processus de fusion. Cette conclusion confirms les

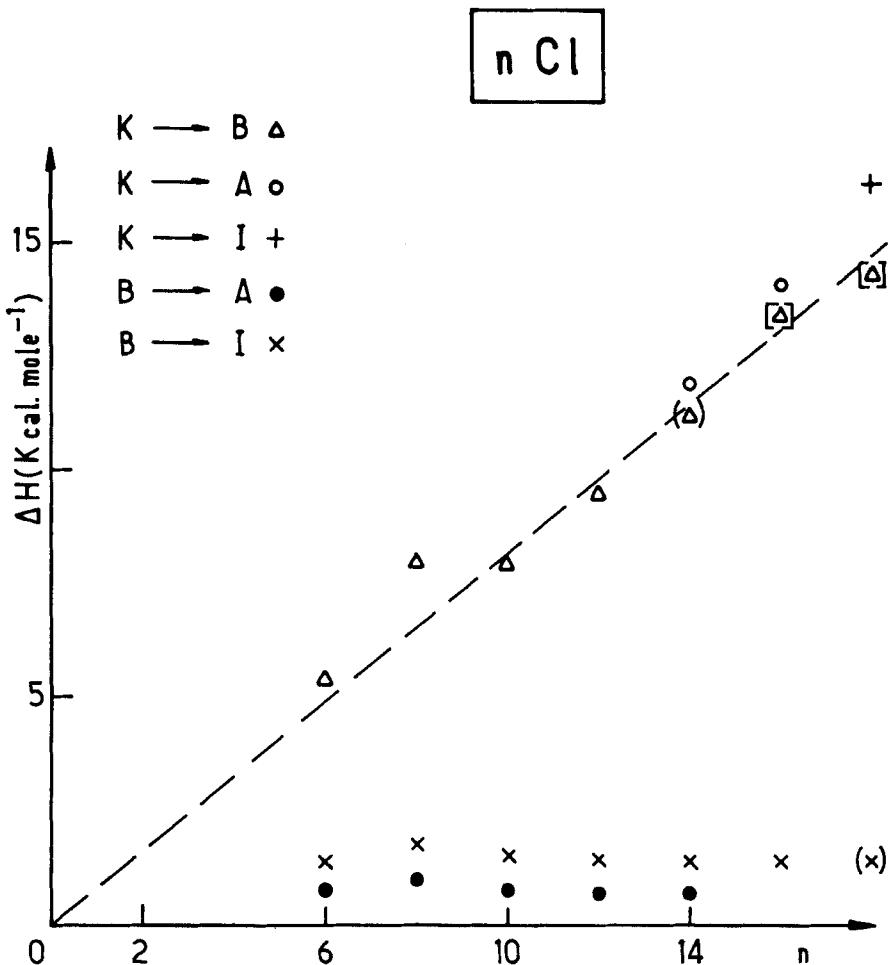


FIGURE 12 Evolution des chaleurs latentes relevées lors des transitions en fonction de n pour la série chlorée.

résultats déjà trouvés précédemment¹¹ par des mesures de volume ou de résonance paramagnétique électronique.¹⁶

Le second commentaire concerne les valeurs des sauts de volume et des variations d'enthalpie lors des transitions entre mésophases. Ces valeurs sont totalement indépendantes de la longueur de la chaîne aliphatique et doivent donc être attribuées à la seule désorganisation des tronçons aromatiques.

Remerciements

Nous tenons à remercier Madame Maryse SIMON pour son assistance technique au cours de ce travail.

Bibliographie

1. P. Seurin, D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
2. P. Seurin, D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
3. J. Billard, J. C. Dubois et A. Zann, *J. Phys. Coll.*, **36**, C1, 355 (1975).
4. G. W. Gray et B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1954).
5. H. Sackmann et D. Demus, *Mol. Cryst.*, **2**, 81, (1966).
6. Kazuhiro Tsuji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 81 (1978).
7. R. A. Vora, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **44**, 83 (1978).
8. S. A. Arora, J. L. Fergason, *Symposium of the Faraday Society*, 97 (1971).
9. A. L. McClellan, *Table of Experimental Dipole Moments*, Rahara Enterprises (1974).
10. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **39**, 139 (1977).
11. D. Guillon et A. Skoulios, *C.R. Acad. Sci.*, **C278**, 289 (1974).
12. B. Bahadur, *Z. Naturforsch.*, **30a**, 1094, (1975).
13. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **37**, 797 (1976).
14. N. Draper et H. Smith, *Applied Regression Analysis*. (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966).
15. J. Cognard et C. Canguillet, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 33 (1978).
16. M. Dvolaitzky, F. Poldy et C. Taupin, *Phys. Lett.*, **45A**, 454 (1973).