

POLYMORPHISME DES NEMATOGÈNES A L'ÉTAT SOLIDE.
 SYSTÈMES *n*-HEXYLOXY-4' BENZOATE DE
n-BUTYL-4 PHENYLE – SOLVANTS ORGANIQUES

Z. A. TCHORNAÏA, V. A. MOLOTCHKO, E. I. SMARINA et R. A. LIDINE

Chaire de Chimie Minérale, Institut Lomonossov de la Technologie Fine Chimique de Moscou;
 Moscou 119831, U.R.S.S.

(Reçu le 25 Novembre, 1980)

The systems HBBP – cyclohexane, HBBP – heptane, HBBP – acetone and HBBP – ethanol, HBBP – *n*-butyl-4-phenyl-*n*-hexyloxy-4'-benzoate have been studied by DTA. All the systems form a eutectic and comprise a limit range of nematic solution (after the metatectic reaction). Two new, solid an monotropic modifications have been discovered for HBBP at the transition temperatures of +4.5° and 19°. In the system HBBP – ethanol a region of demixture has been detected (according to the monotectic reaction), which is limited by a binodal curve with a maximum at approximately 54° and 23.5 mole % of HBBP.

L'extention actuelle des applications des cristaux liquides valorise les recherches systématiques sur les mélanges de mésogènes, et cela permet de mieux connaître la nature des phases composantes et leurs proportions. Plusieurs centaines de diagrammes de phase indispensables pour créer un grand nombre des matériaux aux propriétés mésogènes ont été décrites à ce jour. Mais on prête moins d'attention à l'études des systèmes cristaux liquides – solvants organiques [1].

Partie expérimentale

Les systèmes binaires comportant une substance mésogène (cristal liquide), le *n*-hexyloxy-4' benzoate de *n*-butyl-4 phénile (HBBP), et des solvants organiques tels que cyclohexane, *n*-heptane, acétone et éthanol, ont été étudiés par l'analyse thermique différentielle (ATD). Le HBBP est de qualité « pour analyses »; et ses températures de transition sont les suivantes: transition polymorphe à 9.5°, cristal solide *K* – mésophase nématique *N* à 50.0°, *N* – liquide isotrope *I* à 52.0°. Les données sur la qualité et les températures de fusion de tous les autres constituants sont regroupées dans le Tableau:

Corps	Qualité	Température de fusion, °C
C ₆ H ₁₂	spécialement pur	+ 6.5
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	idem	– 90.0
CH ₃ COCH ₃	idem	– 94.5
C ₂ H ₅ OH	idem	– 120.0

Des échantillons de 0.5 g sont dosés par la méthode gravimétrique dans les récipients Stepanov scellés après remplissage. Les mélanges sont homogénéisés par chauffage à 55–60° sous agitation.

L'étude des mélanges ainsi préparés est réalisée par l'enregistrement des courbes d'échauffement puis de celles de refroidissement. Comme substance de référence on a choisi l'hydroquinone de qualité « pour analyses ». Le chauffage et le refroidissement des échantillons s'effectuent dans un bloc d'aluminium cylindrique (\varnothing 70 mm; hauteur 100 mm). Le haut du bloc présente deux forures (\varnothing 12 mm;

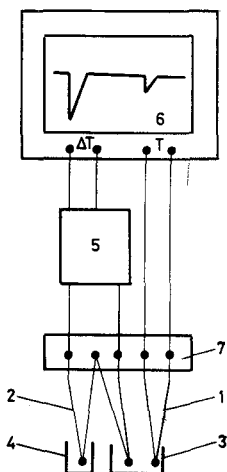


Fig. 1. Organigramme de l'installation pour ATD. 1. thermocouple de température; 2. thermocouple différentiel; 3. récipient à étudier; 4. récipient à étalon; 5. amplificateur photo-électronique; 6. potentiomètre multilimite à deux coordonnées

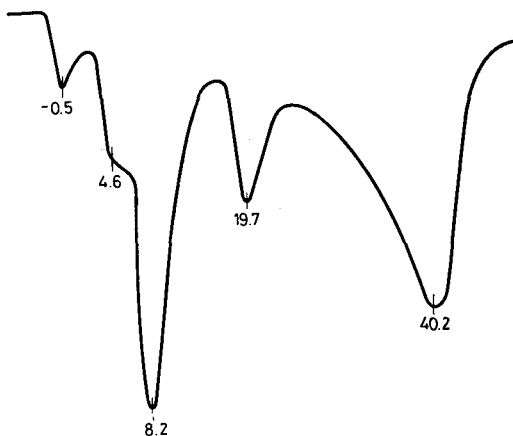


Fig. 2. Courbe d'échauffement du mélange: 77.6% mol. de HBBP + 22.4% mol. de C_6H_{12}

de phase de l'acétone, du tétrachlorure de carbone et de l'eau désionisée. Les deux premiers corps sont préalablement purifiés par double cristallisation orientée; la vitesse de cristallisation est de 2 cm/h, la fraction des échantillons purifiés

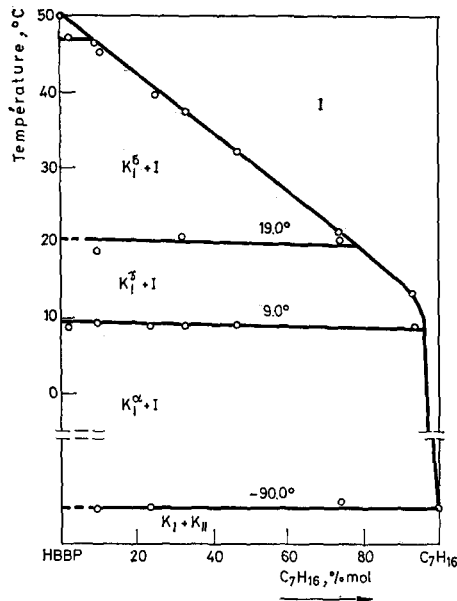


Fig. 4. Diagramme de phase du système HBBP — n-heptane

est de 0.5. Après purification, leurs indices de réfraction n_D s'identifiaient avec ceux rapportés par les travaux bibliographiques [2]. Au-dessus de 0° l'étalonnage est fait par l'enregistrement des isothermes à l'aide du thermostat U-10 (VEB Laborbau, Dresde), en changeant chaque fois de température à 10°. Les températures sont prises avec le thermomètre de laboratoire TL-4 (valeur de division 0.1°, correction obligatoire du mercure qui déborde).

La Fig. 2 représente les courbes d'échauffement typiques. Tout d'abord, nous avons constaté que la fin d'une transition de phase correspondait toujours parfaitement à celle de la partie linéaire du côté gauche du pic tandis que le sommet du même pic venait toujours après. Nous avons pris ce fait en considération au cours de l'interprétation des courbes [3].

Les résultats sont illustrés dans les Fig. 3–5 qui comprennent les diagrammes de phase des mélanges HBBP-cyclohexane, HBBP-heptane et HBBP-acétone. On constate que dans tous les systèmes étudiés les constituants forment un eutectique ($K_I + K_{II} \rightleftharpoons I$) qui tend à dégénérer de plus en plus avec la baisse progressive de la température de fusion des non-mésogènes. Dans ces systèmes il existe également la solution nématique limite qui naît de la réaction de phase métatectique $K_I + I \rightleftharpoons N$.

Pour le HBBP on a confirmé l'existence de la transition polymorphe à basse température (+9.5°). De plus on a repéré deux modifications solides monotropiques dont les températures de transition sont égales à +4.5° et +19°.

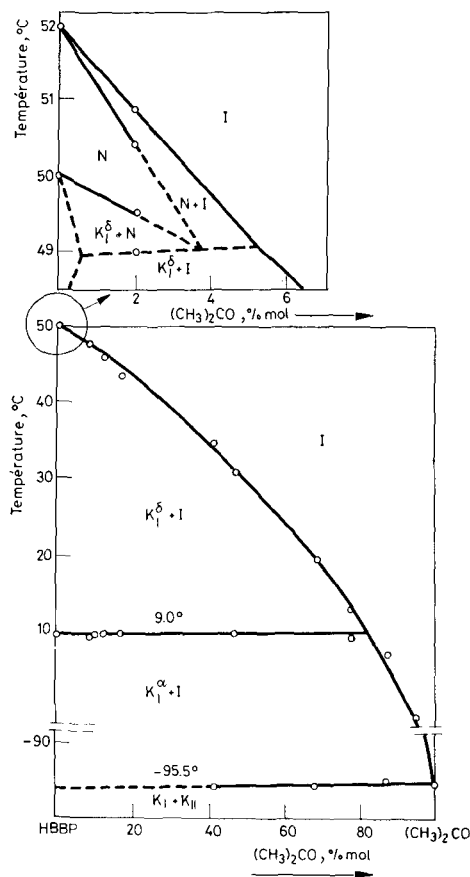


Fig. 5. Diagramme de phase du système HBBP — acétone

Dans le système HBBP-ethanol on a détecté, outre les transitions invariantes ci-dessus citées pour les systèmes aux autres solvants organiques, un large domaine de la démixtion selon la réaction monotectique $K_I + I_I \rightleftharpoons I_{II}$ (voir Fig. 6) qui est limitée par la courbe binodale dont les coordonnées du maximum ont été données. (Les points de la courbe binodale sont établis par la méthode polythermique visuelle; la vitesse de montée de température est 0.6°/h, la reproductibilité est de $\pm 0.1^\circ$ à certitude de 0.95.) Pour les systèmes cristal liquide — non-mésogène aucun exemple d'un tel type de diagrammes d'état n'est connu jusqu'ici.

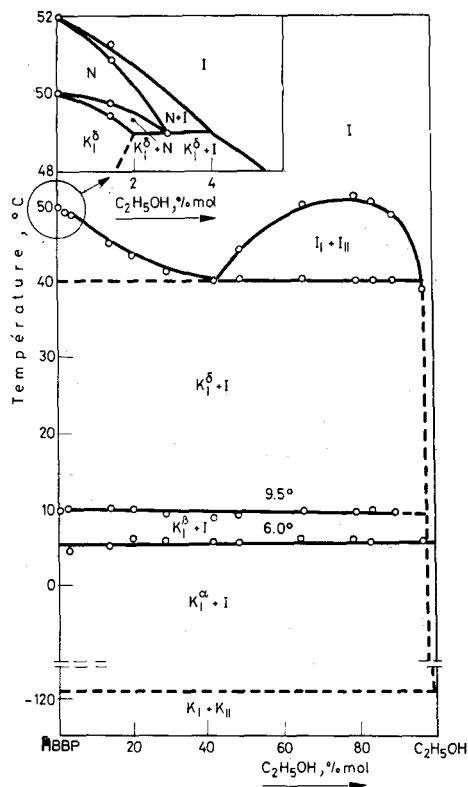


Fig. 6. Diagramme de phase du système HBBP — éthanol

Discussion

Les connaissances dans le domaine du polymorphisme à phase solide pour les mésogènes jouent un rôle prépondérant dans la création des matériaux aux propriétés cristalloliquides dont la base est en règle générale, l'un des mélanges eutectiques à basse température de fusion. L'absence de données précises sur les variétés cristallines (surtout monotropiques) des constituants peut entraîner des erreurs graves dans la détermination, d'une part, des compositions des eutectiques et, d'autre part, de la limite de température inférieure du fonctionnement des appareils comportant le matériau mésogène quelconque.

Avant notre étude on savait que le HBBP solide ne possédait que deux variétés polymorphes et que la transition polymorphe ne se manifestait jamais sur les courbes de refroidissement. En effet, les courbes de refroidissement des mélanges à cyclohexane révèlent seulement les pics dûs à la cristallisation. D'autre part, lors de l'échauffement des corps mésogènes purs les transitions polymorphes à

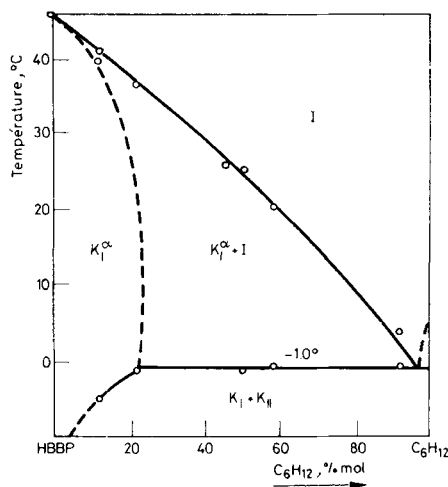


Fig. 7. Diagramme de phase du système HBBP — cyclohexane (par refroidissement)

phase solide ne se manifestent pas, dans la plupart des cas, sur les courbes et par suite, les variétés monotropiques possibles deviennent non identifiables. Il nous semble naturel de supposer qu'à la température proche de celle d'une certaine transition de phase l'énergie d'activation due à l'autodiffusion des molécules dans le réseau cristallin dépasse toujours celle de Gibbs correspondant à cette transition.

Par contre, notre étude des systèmes cristal liquide — non-mésogène à basse température de fusion est plus informatrice. Notons que dans ce cas apparaissent un eutectique dégénéré et un métatectique. En accord avec la règle d'Ostwald pour les réactions successives, c'est la variété à température de fusion la plus basse que cristallise la première du côté de cristal liquide (Fig. 7). En chauffant ensuite cet échantillon solide en équilibre, on détecte toutes ses transitions polymorphes qui se produisent selon peut-être le mécanisme eutectoïde ou bien péritectoïde (Fig. 3). Il est intéressant de noter dans ce contexte que tout cela est probablement encore favorisé par le fait qu'aux environs de la température d'une transition polymorphe immédiate a lieu l'équilibre $K_1 + I \rightleftharpoons K_2$ et que la transformation se produit non pas grâce au réarrangement du réseau cristallin par l'autodiffusion des molécules, mais grâce à la recristallisation par la solution saturée.

En conclusion, il faut remarquer que les résultats de cette recherche pourront être utiles dans le choix des paramètres technologiques pour la purification du *n*-hexyloxy-4' benzoate de *n*-butyl-4 phényle.

Références

1. Cristaux liquides. Moscou, Chimie, 1979.
2. A. WEISSBERGER, E. PROSKAUER, J. RIDDIK et E. TUPS, Solvants organiques. Moscou, Izdatinlit, 1958.
3. P. I. FEDOROV, V. A. MOLOTCHKO, G. M. KOURDUMOV et M. B. BRAGUINSKAÏA, J. Inorgan. Chem. U.R.S.S., 15 (1970) 1398.

RÉSUMÉ — Les systèmes *n*-hexyloxy-4' benzoate de *n*-butyl-4 phényle (HBBP) — cyclohexane, HBBP — heptane, HBBP — acétone et HBBP — éthanol sont étudiés par ATD. Un eutectique est observé pour chaque système et le diagramme de phase correspondant comporte un domaine d'existence de la solution nématique (d'après la réaction métatectique). Deux modifications nouvelles, monotropiques à l'état solide sont repérées pour le HBBP aux températures de transition de +4.5° et +19°. Pour le système HBBP — éthanol on a détecté un domaine de la démixtion (selon la réaction monotectique) limité par la courbe binodale dont le maximum est situé à un pourcentage molaire de HBBP de 23.5 et à 54° environ.

ZUSAMMENFASSUNG — Die *n*-Butyl-4-phenyl-*n*-hexyloxy-4'-benzoat (HBBP)-Systeme HBBP-Cyclohexan, HBBP-Heptan, HBBP-Aceton und HBBP-Äthanol wurden durch DTA untersucht. Alle Systeme bilden ein Eutektikum und enthalten ein Grenzgebiet der nematischen Lösung (nach der metatektischen Reaktion). Zwei neue, feste, monotrope Modifikationen wurden für HBBP bei den Übergangstemperaturen von +4.5 °C und +19 °C nachgewiesen. In dem System HBBP-Äthanol wurde ein durch die binodale Kurve mit einem Maximum von etwa 54 °C und 23.5 Mol% HBBP begrenzter Bereich der Entmischung (nach der monotektischen Reaktion) nachgewiesen.

Резюме — Методом ДТА исследованы системы 4-н-бутилфенил-4'-гексилоксибензоат (БГБ) — циклогексан, БГБ — гептан, БГБ — ацетон и БГБ — этанол. Установлено, что все системы — эвтектического типа с ограниченной областью существования нематического раствора, образующегося по метатектической реакции. Для БГБ обнаружены новые монотропные твердокристаллические модификации с температурами фазовых переходов +4.5°С и +19°С. Впервые для систем жидкий кристалл — немезоген в системе БГБ — этанол обнаружена область расщепления по монотектической реакции, ограниченная бинодальной кривой с максимумом около +54°С и 23.5 мол.% БГБ.