

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Effets De La Pression Sur Des Tolanes Nematiques

L. Liebert ^a, W. B. Daniels ^b & J. Billard ^c

^a Laboratoire Associé au CNRS, Université de Paris XI, Physique des Solides, Bât. 510, ORSAY, 91 405, France

^b Department of Physics (National Science Foundation 6H32491 X2), University of Delaware, Newark, Delaware, 19711, U.S.A.

^c Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Equipe associée au CNRS, Collège de France, 75231, Paris, Cedex, 05

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: L. Liebert , W. B. Daniels & J. Billard (1977): Effets De La Pression Sur Des Tolanes Nematiques, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 41:3, 57-62

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01406567708071954>

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.

EFFETS DE LA PRESSION SUR DES TOLANES NEMATIQUES

L.LIEBERT*, W.B. DANIELS** et J. BILLARD***

* Laboratoire Associé au CNRS, Université de Paris XI, Physique des Solides, Bât. 510, 91 405 ORSAY (France).

** Department of Physics (National Science Foundation 6H32491 X2)
University of Delaware, Newark, Delaware 19711, U.S.A.

*** Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Equipe associée au CNRS, Collège de France 75231, Paris Cedex 05.

(Received for Publication 30 September 1977)

Résumé : Les effets d'une pression hydrostatique de l'ordre de quelques kilobars, sur les transitions de quatre tolanes nématisques ont été mesurés. Les changements de volume spécifique aux transitions à la pression ordinaire en ont été déduits. Ces composés ont des comportements sous pression normaux dans la gamme étudiée.

Summary : The effects of a hydrostatic pressure on the transitions of four nematic tolanes have been measured. The variations of specific volumes for these transitions at atmospheric pressure have been deduced from these measures. These compounds have a normal behaviour under pressure in the studied range.

On a beaucoup discuté des relations entre structure chimique et l'existence des mésophases en fonction de la température. Jusqu'ici peu d'auteurs (1 à 9) ont étudié cette stabilité en fonction de la température et de la pression. Si les mesures d'enthalpies sont abondantes, les mesures de changement de volume sont difficiles et rares; il n'est possible de prévoir les diagrammes de phase des corps purs que pour quelques substances disparates. Les informations sur les conséquences de la variation, à température constante, de la distance intermoléculaire moyenne, sont donc exceptionnelles.

L'intérêt des études sous pression réside donc dans le fait que ce facteur peut jouer un grand rôle en changeant la distance moyenne intermoléculaire dans les phases mésomorphes. Ceci permet par conséquent d'étudier l'effet des corrélations entre molécules sur les propriétés thermodynamiques des phases mésomorphes.

Dans ce travail nous avons étudié l'effet d'une pression hydrostatique - de l'ordre de quelques kilobars - sur les températures de changement d'état des p-n-alkyl-p'-n-alkoxytolanes⁽¹⁰⁾ mentionnés dans le tableau A.

Tableau A

Corps	R	R'	T _{C→N} (°C)	ΔH _{C + N} (kcal/mole)	T _{C→L} (°C)	ΔH _{C → L} (kcal/mole)	T _{N→L} (°C)	ΔH _{N + L} (kcal/mole)
I	C ₄ H ₉	OCH ₃	-	-	47.5	4,1	43*	0,16
II	C ₇ H ₁₅	OCH ₃	39	5,1	-	-	54	0,12
III	C ₉ H ₁₉	OCH ₃	41	7,45	-	-	53.5	0,21
IV	CH ₃	OC ₉ H ₁₉	-	-	72.5	11,2	60.2*	0,3

Températures et enthalpies de changements d'états des tolanes étudiés :



Ces produits présentent en général de bonnes qualités de stabilité et des températures de transition suffisamment basses pour qu'aux températures de transition sous pression, ils ne subissent pas de dégradations détectables.

A température constante, les changements d'état en fonction de la pression sont observés au microscope selon la technique déjà décrite⁽⁸⁾. Ceci permet de mesurer la pression à 10 bars près et la température à 0,1°C. L'absence de dégradation thermique du produit est contrôlée en fin d'expériences en renouvelant les observations à une pression faible.

Les diagrammes de phase obtenus (Fig. 1 à 4) montrent que sauf pour le p-n-nonyl-p'-methoxytolane (Fig. 3), les courbes d'équilibre sont pratiquement des droites; c'est-à-dire que les rapports des enthalpies et changement de volume varient peu dans le domaine étudié.

La formule de Clapeyron fournit les changements de volume molaires (Tableau B). Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles trouvées par d'autres auteurs (11 à 13).

EFFETS DE LA PRESSION SUR DES TOLANES NEMATIQUES

59

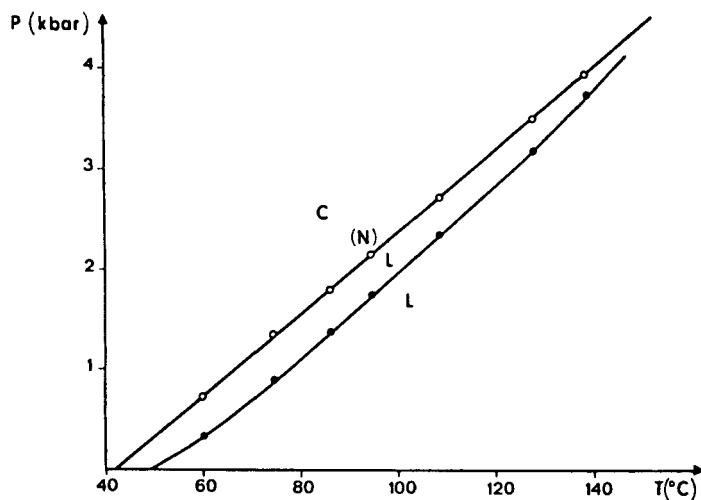


Figure 1 : Diagramme de phase du p-n-butyl-p'-methoxy tolane.
Ce composé est nématicque monotropique.

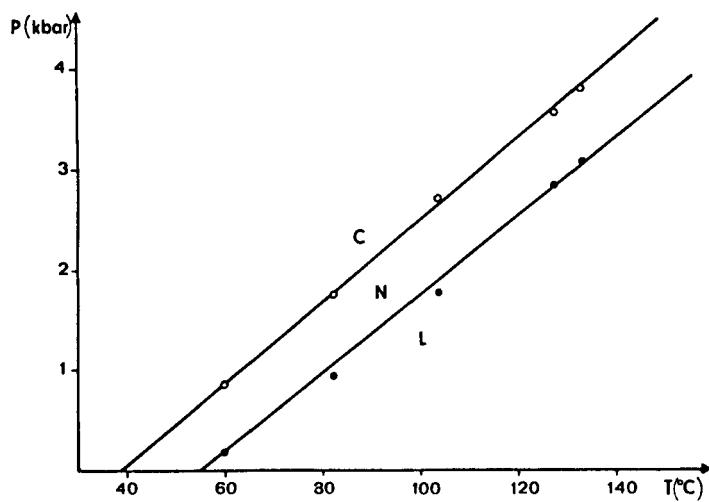


Figure 2 : Diagramme de phase du p-n-heptyl-p'-methoxy tolane.

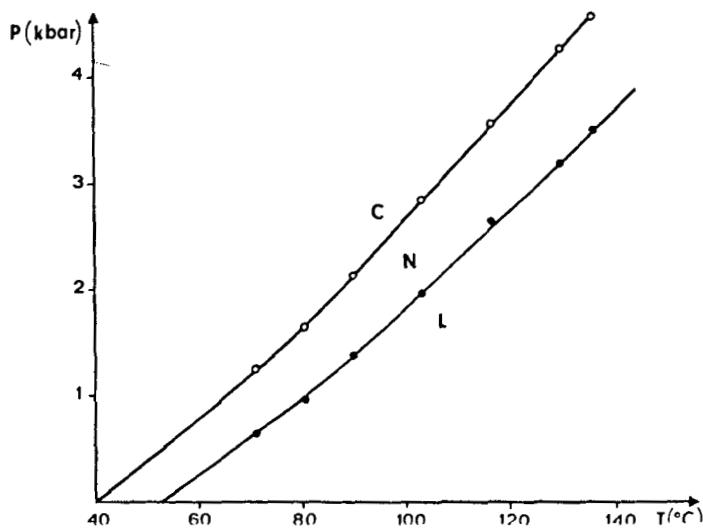


Figure 3 : Diagramme de phase du p-n-nonyl-p'-methoxy tolane.

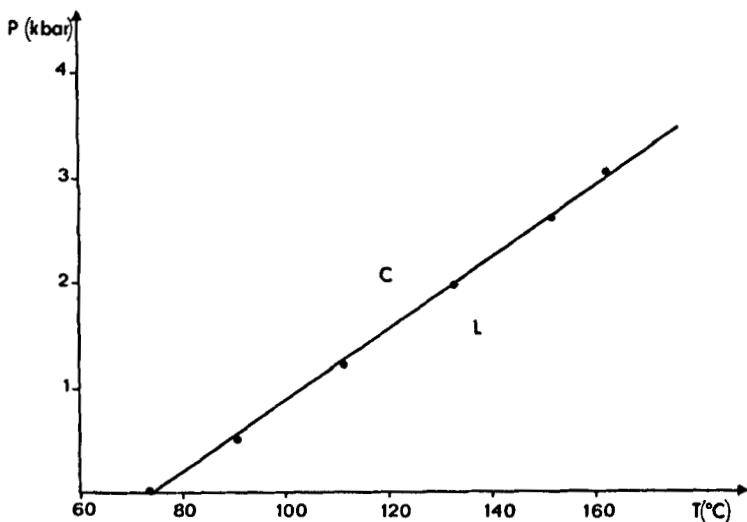


Figure 4 : Diagramme de phase du p-methyl-p'-n-nonyloxy tolane.

TABLEAU B

Corps	C ↔ L		C ⇌ N		N ⇌ L	
	$\frac{dT}{dP}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{Kbar}$)	ΔV (cm^3/mole)	$\frac{dT}{dP}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{Kbar}$)	ΔV (cm^3/mole)	$\frac{dT}{dP}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{Kbar}$)	ΔV (cm^3/mole)
I	25	13,1	-	-	25	0,53
II	-	-	24	16,7	25	0,39
III	-	-	23	22,8	24	0,65
IV	29,5	39,9	-	-	-	-

Le produit (IV) monotropique à la pression ordinaire ne présente pas de mésophase aux pressions élevées et le diagramme de phase obtenu traduit simplement la variation de la température de fusion en fonction de la pression.

Avec le p-n-butyl-p'-methoxytolane (I), nématicque monotropique, à une température donnée, la transition liquide-nématicque est observable par élévation de pression et la transition nématicque-liquide est déterminée en abaissant à nouveau la pression. La transition nématicque-crystal n'a pu être obtenue. La température de la transition virtuelle nématicque-liquide à pression atmosphérique déduite du diagramme de phase, est en accord avec celle trouvée par Domon et coll⁽¹⁴⁾. Nous avons donc ici une méthode supplémentaire de détermination des températures de transitions virtuelles.

Par ailleurs, les pentes des courbes d'équilibre cristal-fluide, et nématicque-liquide diffèrent peu, les enthalpies et les changements de volumes molaires de ces transitions sont donc sensiblement dans les mêmes rapports : environ 25 pour (I), 43 pour (II) et 35 pour (III). Ceci rejoint les conclusions de Deloche et coll⁽²⁾ sur le p-azoxyanisol.

En conclusion, cette méthode d'observation des textures des mésomorphes sous pression permet une évaluation commode des variations de volumes spécifiques aux transitions si l'on connaît les enthalpies.

Remerciements - Nous tenons à remercier très chaleureusement M. LECLERCQ, J. CABARD, M. DVOLAITSKY et J. MALTHETE du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France qui ont mis à notre disposition les produits que nous avons utilisés.

Ce travail a été supporté financièrement en partie par le contrat DMR 75.0 6519 accordé par la National Science Foundation.

Bibliographie

1. R. Shashidhar et S. Chandrasekhar, J. Phys. (Paris) Colloq.C1-36 CI-49, (1975).
2. B. Deloche, B. Cabane et D. Jérôme, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 15, 197-209 (1971).
3. J. Robberecht, Bull. Soc. Chim. Belg. 47, 597 (1938).
4. V. Ya. Baskakov et V.K. Semenchenko, J.E.T.P. Lett. 17, 414 (1974).
5. J.D. Boyd et C.H. Wang, J. Chem. Phys., 60, 1185 (1974).
6. T.J. Mc Kee et J.R. Coll, Phys. Rev. Lett., 34, 1076 (1975).
7. P.H. Keyes, H.T. Weston et W.B. Daniels, Phys. Rev. Lett. 31, 628 (1975).
8. P.H. Keyes, H.T. Weston, W.J. Lin et W.B. Daniels, J. Chem. Phys. 63, 5006 (1975).
9. M. Dvolaïtzky, R.K. Bogardus Jr., W.B. Daniels et J. Billard, C.R.A.S., 284 C, 5 (1977).
10. J. Malthete, M. Leclercq, M. Dvolaïtzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis et J. Jacques, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 23, 233 (1973).
11. E. Mc Laughlin, A. Shakespeare et R. Ubbelohde, Trans. Farad.Soc. 60, 25 (1964).
12. W. Maier et A. Saupe, Z. Naturforschg. 14 a, 882 (1959).
Z. Naturforschg. 15 a, 287 (1960).
13. D. Armitage et F.P. Price, Phys. Rev. A, 15, 2069 (1977).
14. M. Domon et J. Billard, Pramana, Suppl. 1, 131 (1975).