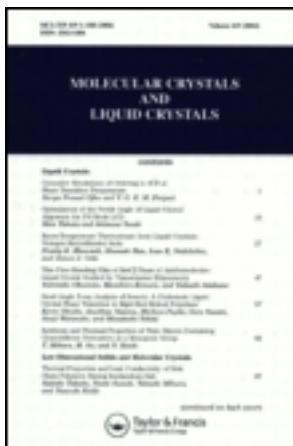


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 23 February 2013, At: 03:36  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,  
UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

### Etude Dilatométrique et Diffractométrique du Polymorphisme Liquide-Cristallin de l'Octyl-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ -Cholestane

P. Seurin <sup>a</sup>, D. Guillon <sup>a</sup> & A. Skoulios <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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 (1980): Etude Dilatométrique et Diffractométrique du Polymorphisme Liquide-Cristallin de l'Octyl-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ -Cholestane, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 61:3-4, 185-190

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948008081340>

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.

# Etude Dilatométrique et Diffractométrique du Polymorphisme Liquide-Cristallin de l'Octyl- $3\beta$ , $5\alpha$ -Cholestane

P. SEURIN, D. GUILLON, et A. SKOULIOS

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

(Received February 14, 1980; in final form March 20, 1980)

Octylcholestane has been studied as a function of temperature with dilatometry and X-ray diffraction. The molar volume and the thermal expansion coefficients have been measured for the crystal, the smectic A, the cholesteric and the isotropic phases. The comparison of the thickness of the layers and of the molecular areas with the corresponding values found using atomic models, made it possible to describe the structure of the crystal and of the smectic phases. In the crystal the molecules are arranged in double layers, while in the smectic phase they are arranged in single layers.

Nous avons étudié l'octylcholestane en fonction de la température à l'aide de la dilatométrie et de la diffraction des rayons X. Nous avons mesuré le volume molaire et les coefficients thermiques de dilatation successivement dans les phases cristalline, smectique A, cholestérique et isotrope. En comparant l'épaisseur des lamelles et l'aire moléculaire déterminées par rayons X avec les grandeurs correspondantes mesurées sur modèle, nous avons décrit l'organisation cristalline et smectique. Nous avons montré que les molécules se disposent en doubles couches dans la phase cristalline, alors qu'elles se disposent en simples couches dans la mésophase smectique.

## 1 INTRODUCTION

Dans l'étude des mésophases smectiques, on invoque fréquemment les interactions d'origine dipolaire.<sup>1</sup> Outre une partie aliphatique, les molécules smectogènes comportent, en effet, un tronçon aromatique relativement rigide, formé de cycles benzéniques et de groupements d'atomes fortement polaires. Ces interactions amènent les segments aromatiques, qui ont une forme allongée, à se ranger côte-à-côte dans des couches bien définies,

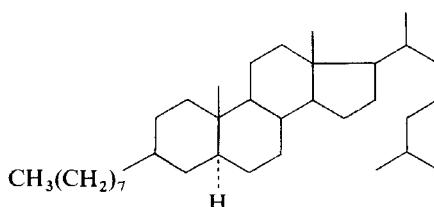
distinctes de celles où se placent les chaînes paraffiniques. Une telle ségrégation révèle évidemment le caractère amphipathique des molécules, dont les deux parties constitutives sont mutuellement insolubles.<sup>2</sup>

La même incompatibilité pourrait être obtenue, cependant, non plus pour des raisons énergétiques par une différence de polarité, mais pour des raisons entropiques par une différence de rigidité. En ségrégant et en se séparant des tronçons rigides, les parties souples des molécules ne peuvent qu'accroître leur liberté interne et le nombre de conformations qu'elles peuvent adopter.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi de considérer les alkylcholestanes, dont les molécules sont formées d'une partie alicyclique rigide et d'une chaîne aliphatique souple, toutes deux entièrement hydrogénées et non polaires. Dans une Note récente,<sup>3</sup> Malthète, Billard et Jacques ont décrit la synthèse de ce type de substances et présenté certaines observations au microscope qui démontrent effectivement leur caractère smectogène. Dans le présent article, nous complétons ces résultats en rapportant les nôtres qui ont été obtenus au moyen de la dilatométrie et de la diffraction des rayons X.

## 2 PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce travail, nous avons considéré un seul représentant de la famille des alkylcholestanes, à savoir l'octyl- $3\beta$ ,  $5\alpha$ -cholestane :



Cristallin à température ordinaire, ce corps présente une mésophase smectique A entre 43 et 62°C, une mésophase cholestérique entre 62 et 91°C, et une phase liquide isotrope aux températures plus élevées.<sup>3</sup>

Pour la mesure du volume molaire de ce produit en fonction de la température, nous avons fait appel à la technique dilatométrique, déjà utilisée avec profit pour d'autres cristaux liquides et décrite par ailleurs.<sup>4</sup> En ce qui concerne les expériences de diffraction des rayons X, nous les avons réalisées en nous servant de la même technique que nous avons employée précédemment,<sup>5</sup> à savoir une chambre à focalisation, dotée d'un monochromateur à lame de quartz courbée, opérant sous vide avec le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  du cuivre. Equipée d'un four électrique, thermorégulé, cette chambre permettait l'étude de la structure en fonction de la température.

### 3 OBSERVATIONS ET MESURES

Dans une première série de mesures nous avons enregistré l'évolution thermique du volume molaire de l'échantillon entre la température ordinaire et environ 100°C (Figure 1). La transition cristal → smectique A se manifeste par une dilatation brusque de quelques 3,8 %. Un saut de volume si important est habituel dans de nombreux cristaux-liquides pour cette transition; il traduit la désorganisation des chaînes aliphatiques qui accompagne l'apparition de l'état mésomorphe.<sup>5</sup> Par refroidissement, la transition inverse s'effectue avec un retard considérable, lié au processus de cristallisation des chaînes.

Le passage de la phase smectique A à la phase cholestérique s'accompagne d'un simple changement de pente dans l'évolution thermique du volume. Les coefficients relatifs d'expansion thermique sont respectivement de  $6,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et de  $7,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . À la précision de nos mesures ( $\sim 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), cette transition est donc du second ordre. Enfin, l'apparition de la phase liquide isotrope se révèle par un saut de volume faible (0,3 %) mais décelable. Quant au coefficient d'expansion thermique, il prend la valeur de  $7,4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour mesurer l'épaisseur des lamelles dans la phase cristalline

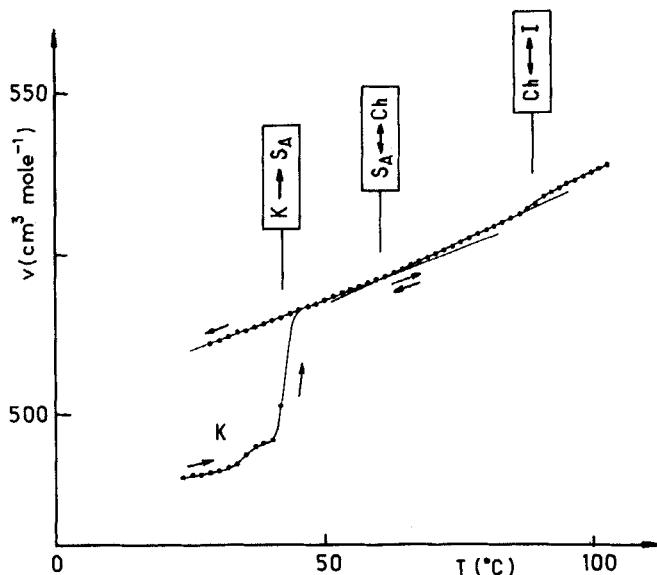


FIGURE 1 Volume molaire de l'octyl-3β, 5α-cholestane en fonction de la température.

( $d = 46,9 \text{ \AA}$ ) et dans la phase smectique ( $d = 25,5 \text{ \AA}$ ); cette épaisseur s'est avérée ne pas dépendre appréciablement de la température. Dans la région des grands angles de Bragg, les clichés de diffraction des phases non cristallines comprennent bien un halo relativement diffus, indice de l'assemblage latéral désordonné des molécules; mais celui-ci correspond à un espacement de Bragg ( $\sim 5,4 \text{ \AA}$ ) sensiblement plus fort que pour les substances smectogènes habituelles ( $\sim 4,3 \text{ \AA}$ ). Ce décalage se comprend cependant aisément: il traduit l'encombrement latéral plus fort du tronçon cholestanique.

A ces données de l'expérience, nous avons ajouté l'évaluation que nous avons faite sur modèle (C.P.K. Atomic Models) des dimensions moléculaires. Pour la partie cholestane proprement dite, nous avons trouvé une longueur  $l_{ch} \simeq 18 \text{ \AA}$  et un encombrement latéral au niveau du corps central  $S_{ch} \simeq 34 \text{ \AA}^2$ . Pour la molécule entière dans sa conformation la plus allongée, nous avons enfin trouvé une longueur approximative  $l \simeq 29 \text{ \AA}$ .

#### 4 DISCUSSION

Avant d'analyser nos observations en termes de structure et d'organisation moléculaire, nous avons calculé à partir de nos mesures expérimentales, la valeur de trois paramètres géométriques supplémentaires. Le premier,  $V_{ch}$ , correspond au volume molaire du seul tronçon cholestanique, à l'exclusion de la chaîne octylique portée en  $3\beta$  par la molécule; il est obtenu en soustrayant du volume molaire global  $V$  (Figure 1), le volume de 8 chaînons méthyléniques ( $8 \times 14,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $8 \times 16,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$ ) évalué d'après les renseignements fournis par une étude récente de cristaux-liquides.<sup>4</sup> Les valeurs trouvées pour la phase cristalline à  $25^\circ\text{C}$  et la mésophase smectique à  $50^\circ\text{C}$  sont respectivement de  $372 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $385 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ . Le deuxième paramètre,  $d_{ch}$ , correspond à l'épaisseur de la sous-couche occupée dans chaque feuillet élémentaire par les tronçons cholestaniques:  $d_{ch} = d(V_{ch}/V)$ ; il est égal à  $35,6 \text{ \AA}$  pour la phase cristalline à  $25^\circ\text{C}$  et à  $18,9 \text{ \AA}$  pour la phase smectique à  $50^\circ\text{C}$ . Enfin, le troisième paramètre,  $S = 2V/nd$ , est la surface de la section d'un prisme ayant pour hauteur l'épaisseur  $d$  des lamelles et pour volume celui de deux molécules; dans l'hypothèse d'une structure lamellaire en double couche moléculaire, il représente évidemment l'aire moléculaire proprement dite, et dans l'hypothèse d'une structure en simple couche, elle représente le double de celle-ci:  $S = 34,8 \text{ \AA}^2$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $S = 67,4 \text{ \AA}^2$  à  $50^\circ\text{C}$ .

Considérons maintenant le mode d'organisation des molécules dans la phase cristalline à  $25^\circ\text{C}$ . L'épaisseur ( $d = 46,9 \text{ \AA}$ ) des lamelles dépasse largement la longueur ( $l = 29,3 \text{ \AA}$ ) des molécules. Nous voyons immédiatement que nous avons affaire à un système de couches bimoléculaires; il s'agit

de savoir si les doubles couches sont franches ou si, au contraire, certaines parties des molécules sont imbriquées les unes dans les autres. La valeur du paramètre  $S = 34,8 \text{ \AA}^2$ , qui est égale à celle de l'encombrement latéral des tronçons cholestaniques, mesurée sur modèle ( $S_{ch} \sim 34 \text{ \AA}^2$ ) et la valeur de l'épaisseur de la sous couche  $d_{ch} = 35,6 \text{ \AA}$ , qui est égale au double de la longueur  $l_{ch} = 18 \text{ \AA}$ , indiquent à l'évidence que les tronçons cholestaniques sont rangés en double couche moléculaire et qu'ils sont même orientés pratiquement perpendiculairement au plan des lamelles. Quant aux chaînes octyléniques, elles sont très vraisemblablement rangées également en doubles couches et inclinées par rapport à la normale de quelques  $55^\circ$ . L'aire moléculaire trouvée  $S = 34,8 \text{ \AA}^2$  est, en effet, trop faible pour être compatible avec un modèle de chaînes disposées en simples couches, car elle ne dépasse pas le double de celle ( $18,6 \text{ \AA}^2$ ) qui caractérise les chaînes paraffiniques cristallisées (dans le réseau orthorhombique).

Analysons pour finir la structure de la phase smectique à  $50^\circ\text{C}$ . En suivant le même raisonnement que pour la phase cristalline, nous arrivons à la conclusion que les molécules sont disposées en simple couche. De plus, les tronçons cholestaniques sont orientés normalement aux feuillets. En effet, l'épaisseur totale des couches smectiques ( $d = 25,5 \text{ \AA}$ ) est à peine inférieure à la longueur des molécules ( $l \approx 29,3 \text{ \AA}$ ), et l'épaisseur des sous-couches cholestaniques ( $d_{ch} = 18,9 \text{ \AA}$ ) pratiquement égale à la longueur des tronçons rigides ( $l_{ch} \approx 18 \text{ \AA}$ ); quant à la valeur du paramètre  $S = 67,4 \text{ \AA}^2$ , elle correspond bien au double de l'encombrement des tronçons cholestane ( $S_{ch} \approx 34 \text{ \AA}^2$ ).

Il convient toutefois de noter que nous ne pouvons pas distinguer la partie aliphatique ramifiée (diméthylhexyle) de la chaîne aliphatique linéaire. Il s'ensuit que nous ne pouvons pas savoir si la structure en simple couche que nous proposons est une structure de type ferro-, antiferro-, voire même para-électrique.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Messieurs J. Jacques, J. Malthète et J. Billard pour avoir bien voulu nous synthétiser l'octylcholestane qui a fait l'objet du présent travail.

## Bibliographie

1. W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A4**, 1238 (1971).
2. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **37**, 797 (1976).
3. J. Malthète, J. Billard et J. Jacques, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Letters*, **41**, 15 (1977).
4. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **39**, 139 (1977).
5. D. Guillon et A. Skoulios, *C.R. Acad. Sci., C*, **278**, 389 (1974).
6. J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1953).

