

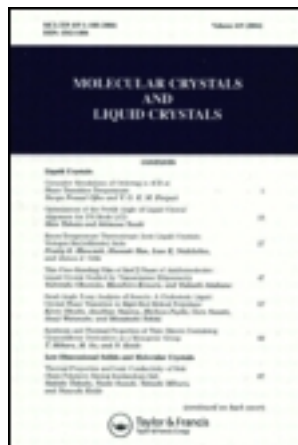
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 03:33

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 Des Cristaux Plastiques Par La Methode De Contact

P. Cuvelier<sup>a</sup> & J. Billard<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, Université des Sciences et Techniques de Lille, F. 59655, Villeneuve d'Ascq, Cedex

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: P. Cuvelier & J. Billard (1980): Etude Des Cristaux Plastiques Par La Methode De Contact, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 64:2, 33-40

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01406568008072507>

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 DES CRISTAUX PLASTIQUES PAR LA METHODE DE CONTACT

P. CUVELIER et J. BILLARD

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires\*

Université des Sciences et Techniques de Lille

F. 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

(Received for Publication July 30, 1980)

Abstract : The binary isobaric phase diagram, obtained by the contact method, is a simple way to study the plastic crystals. Total or limited solubilities in the plastic phase are observed with camphoroxime, bromocamphor and tetrabromomethane.

Les cristaux plastiques ont été reconnus par Timmermans<sup>(1)</sup> comme un nouvel état mésomorphe de la matière. Il est surprenant que certaines des techniques communes d'étude des mésophases calamitiques et disquotiques ne soient pas utilisées pour les cristaux plastiques. En particulier, les quelques diagrammes de phase isobares de mélanges binaires de cristaux plastiques qui ont été établis, l'ont été par étude de plusieurs mélanges homogènes, par observation microscopique<sup>(2)</sup>, visuelle<sup>(3)</sup>, par analyse thermique<sup>(4)(5)</sup>, par mesures de constantes diélectriques<sup>(6)</sup> ou de résonance magnétique nucléaire<sup>(7)</sup>, mais jamais par la méthode de contact.

### 1/ Méthode de contact

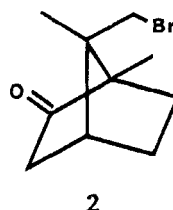
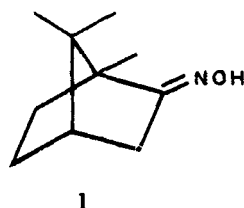
Pour établir un diagramme binaire isobare, la méthode de

\* Equipe de recherche associée au C.N.R.S. n°465.

contact de Kofler<sup>(8)</sup>, qui permet d'observer simultanément toutes les compositions, est rapide et ne nécessite que de faibles quantités de produits. La forte tension de vapeur des cristaux plastiques nécessite parfois l'utilisation d'une chambre étanche.

## 2/ Substances utilisées

Pour vérifier s'il est possible d'étendre l'emploi de la méthode de contact aux cristaux plastiques, les substances ci-après sont utilisées. Par analogie avec les autres mésophases, le passage de l'état plastique (P) à l'état liquide est appelé clarification, la transition de l'état solide (K) à l'état plastique est désignée par fusion. Comme pour les autres mésophases, les retards aux changements de phase sont petits pour le passage de l'état liquide à l'état plastique, ils sont beaucoup plus importants pour le passage de l'état plastique à l'état solide.



La camphoroxime (-) de formule (1) passe de la phase solide monoclinique<sup>(9)</sup> à la phase plastique cubique à 112°C et la clarification est à 118°C<sup>(2)</sup>.

Pour le mélange racémique de 1, la fusion se produit à 109°C<sup>(2)</sup> et la clarification est trouvée à 116°C plutôt qu'à 120°C<sup>(10)</sup>.

Le bromocamphre (+) de formule (2) subit la clarification à 92°C<sup>(11)</sup>. Cette étude conduit à fixer à 53,3°C la transition

à la phase plastique. Une autre transition est observée au refroidissement en dessous de  $50^{\circ}\text{C}$ . La phase plastique, optiquement isotrope, est cubique ; les structures des phases solides ne sont pas encore connues.

Pour le mélange racémique de 2, la biréfringence décroît notablement à partir de  $75^{\circ}\text{C}$  et s'annule à  $81^{\circ}\text{C}$ . La clarification est trouvée à  $92^{\circ}\text{C}$ .

Le tétrabromométhane (3), (fourni par Merck), passe de la phase solide monoclinique à la phase plastique cubique à  $47^{\circ}\text{C}$  et la clarification se fait à  $92^{\circ}\text{C}$  <sup>(12)</sup>.

### 3/ Résultats expérimentaux

L'observation des mélanges a été effectuée avec un microscope polarisant (Leitz, Pamphot) muni d'une platine chauffante (Mettler, F.P. 52).

#### A - Mélanges d'énantiomères

Les diagrammes de phase de deux énantiomères sont symétriques ; il suffit donc d'étudier les mélanges du racémique avec l'un des énantiomères.

Pour 1, il a été observé un abaissement continu du point de clarification allant de  $118^{\circ}\text{C}$  pour l'énantiomère jusqu'à  $116^{\circ}\text{C}$  pour le racémique. Ceci conduit, pour le diagramme de phase (Fig.1), à un fuseau légèrement incurvé vers le bas. La transition solide-mésophase présente un minimum à  $108^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs entre  $90^{\circ}$  et  $103^{\circ}\text{C}$  pour le racémique et notablement en dessous pour les compositions voisines, on observe au chauffage la disparition des petits domaines existants au profit de plages plus grandes aux contours arrondis. Depuis Adriani <sup>(2)</sup>, dont le diagramme de phase correspond sensiblement aux observations présentes, cette modification est interprétée comme le passage du racémate à la solution solide.

Pour le diagramme de 2, il faut également distinguer deux régions. Pour les mélanges riches en racémique, par chauffage d'une phase stable  $K_1$ , il y a une diminution lente de la biréfringence, conduisant à la phase plastique isotrope. Cette transition se fait entre  $75^{\circ}\text{C}$  et  $81^{\circ}\text{C}$  pour le racémique pur, à des températures plus basses pour les compositions voisines. Par retour à l'ambiante, on aboutit à une phase ( $K_2$ ) qui, immédiatement réchauffée, devient isotrope à  $54^{\circ}\text{C}$  pour le racémique pur, légèrement moins pour les mélanges chiraux. Cette phase ( $K_2$ ) redevient semblable à la phase d'origine  $K_1$  après quelques heures à  $20^{\circ}\text{C}$ . Pour les mélanges pauvres en racémique, la fusion se fait à  $53^{\circ}\text{C}$  pour l'énantiomère pur, un peu plus pour les compositions voisines. On observe au refroidissement une transition entre phases biréfringentes, alors qu'elle ne se manifeste pas pour les mélanges riches en racémique. Cette transition ne semble complète qu'après plusieurs heures. Ces observations conduisent au diagramme de la figure 2. Le fuseau rectiligne qui correspond à la clarification indique que les solutions dans les états plastique et liquide sont parfaites.

## B - Mélanges entre composés non isomères

L'étude des mélanges des corps 1 et 2 conduit au diagramme de la figure 3a. Il existe un composé solide intermédiaire qui devient isotrope à  $84^{\circ}\text{C}$  et liquide à  $89^{\circ}\text{C}$ . Les deux constituants sont totalement miscibles entre eux dans l'état plastique. Le fuseau représentatif de l'équilibre plastique-liquide présente un maximum à  $94^{\circ}\text{C}$  dans la zone des mélanges riches en 2.

Pour les mélanges de 2 et 3 (Fig.3b) et de 1 et 3 (Fig. 3c), les températures d'eutexie sont basses. Dans ces deux cas, les constituants ne présentent que des solubilités limitées dans les états plastiques. En l'absence de mesures, les fuseaux

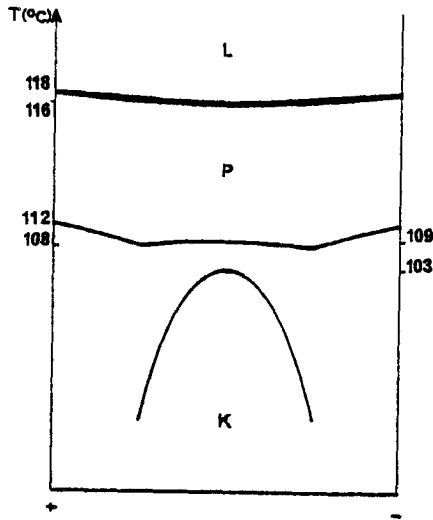


FIGURE 1 : Diagramme de phase des camphoroximes (1) énantiomères.

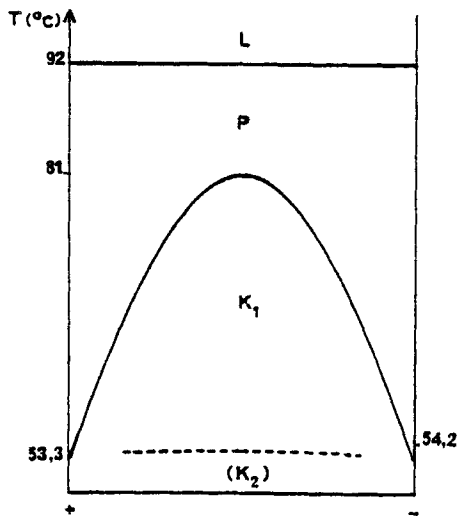


FIGURE 2 : Diagramme de phase des bromocamphres (2) énantiomères.

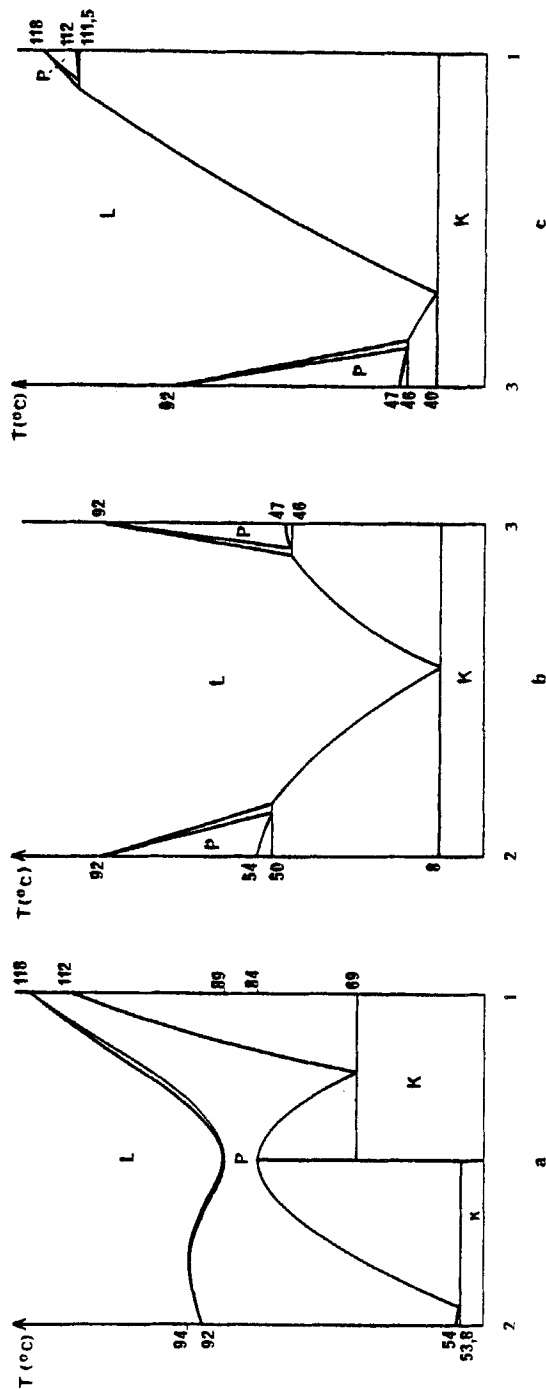


FIGURE 3 : Diagrammes de phase des mélanges binaires de :  
camphoroxime (-) (1), bromocamphre (+) (2) et tétrabromométhane (3)



représentatifs des équilibres entre les phases plastiques et liquides ont été supposés rectilignes.

### Conclusion

La méthode de contact peut être utilisée pour établir les diagrammes de phase binaires isobares des mélanges de composés globulaires. Elle a permis de mettre en évidence la miscibilité totale dans les états liquide et plastique des énantiomères de la camphoroxime (1) et du bromocamphre (2). Pour 2 ces solutions sont parfaites. Il y a également miscibilité totale dans les états liquide et plastique, de la camphoroxime (-) et du bromocamphre (+), avec formation d'un composé intermédiaire. Cette miscibilité totale n'est pas générale (Fig.3). Il n'en reste pas moins que cette miscibilité des composés globulaires dans les phases plastiques est en accord avec leur caractère mésomorphe. Elle constitue ainsi un critère rapide qui peut servir à établir une classification des phases plastiques. Si deux corps sont totalement miscibles dans un état, les mésophases correspondantes sont de même type. L'absence de miscibilité totale ne permet pas de conclure : deux corps qui présentent des phases isomorphes ne sont pas nécessairement solubles en toutes proportions dans cet état. S'il n'existe pas de phénomène de démixtion, deux phases qui peuvent former un système diphasé en équilibre sont de types différents. L'application de ces règles de miscibilité, établies pour les calamitiques et étendues aux disquotiques <sup>(13)</sup>, peut donner, après des examens rapides, des informations structurales sur les cristaux plastiques.

Nous remercions le Professeur J. Jacques, Laboratoire de Chimie Organique des Hormones au Collège de France, qui nous a confié les produits qu'il a préparés.

Références :

1. J. TIMMERMANS, J.Chim.Phys., 35, 331 (1938)
2. J.H. ADRIANI, Z.Phys.Chem., 33, 453 (1900)
3. A. VAN DE VLOED, Bull.Soc.Chim.Belg., 48, 229 (1939)
4. J. SMITTENBERG, H. HOOG et R.A. HENKES, J.Am.Chem.Soc., 60, 17 (1938)
5. J.C. MILTENBURG et A.J. OONK, Mol.Cryst.Liq.Crist., 28, 167 (1974)
6. W.P. CONNER et C.P. SMYTH, J.Am.Chem.Soc., 63, 3424 (1941)
7. J.G. ASTON, B. BOLGER, R. TRAMBARULO et H. SEGALL, J.Chem.Phys., 22, 460 (1954)
8. L. KOFLER et A. KOFLER, Thermomikromethoden ... (Verlag Chemie, Weinheim, 1954)
9. F. BAERT, Thèse, Lille (1976)
10. J. SWIATKIEWICZ et K. PIGON, Acta Phys.Pol., A53, 165 (1978)
11. A.M.T. FINCH et W.R. VAUGHAN, J.Am.Chem.Soc., 91, 1416 (1969)
12. M. MORE, F. BAERT et J. LEFEBVRE, Acta Cryst., B 33, 3681 (1977)
- M. MORE, J. LEFEBVRE et R. FOURET, Acta Cryst., B 33, 3862 (1977)
13. J. BILLARD, Proc.Liquid Crystals Conf. Garmisch, (Springer) à paraître.