

50376
1981
90
N° d'ordre : 107

50376
1981
90

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ (option sciences physiques)

par

BERNARD SOULESTIN

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MESOPHASES TORSSES



Soutenue le 12 Mai 1981 devant la Commission d'Examen

M. R. FOURET, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE LILLE I	PRÉSIDENT
M. J. BILLARD, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE LILLE I	RAPPORTEUR
M. J. JACQUES, DIRECTEUR DE RECHERCHES AU C.N.R.S.] EXAMINATEURS
M. N. ISAERT, MAÎTRE ASSISTANT À L'UNIVERSITÉ DE LILLE I	
M. J. MALTHETE, INGÉNIEUR AU C.N.R.S.	

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

a mon père
a ma mère

à Marianne

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans l'Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires du Centre National de la Recherche Scientifique que dirige Monsieur le Professeur R. FOURET.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BILLARD. Je le remercie de m'avoir fait découvrir et apprécier le travail de recherche. Il m'a fait connaître les "Cristaux Liquides" et le spectacle d'une rare beauté qu'ils offrent à travers un microscope.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur R. FOURET qui a accepté la présidence du jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J. JACQUES pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. De plus dans le groupe de recherche qu'il dirige au Collège de France, nous avons toujours trouvé une collaboration fructueuse. Je tiens particulièrement à remercier Madame M. LECLERCQ et surtout Jacques MALTHETE à qui nous devons la synthèse chimique de très nombreux composés.

Je dois beaucoup à Noël ISAERT qui a toujours bien voulu m'expliquer l'interprétation "physique" des nombreuses observations microscopiques que nous avons faites ensemble. Je l'en remercie sincèrement.

Ma sympathie va également à tous mes amis du Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes qui, chacun dans son domaine m'a apporté une aide précieuse.

Merci aussi à Brigitte DUPONT qui a réussi à déchiffrer mon manuscrit et à en assurer la frappe, et à Serge, Roger, Raymond, Max et Christian qui ont réalisé l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : LES PHASES MESOMORPHES.

I.1. EXISTENCE D'ETATS INTERMEDIAIRES DE LA MATIERE.....	7
I.2. LES DIFFERENTS TYPES DE PHASES MESOMORPHES	9
I.2.1. Classification.....	9
I.2.2. Asymétrie moléculaire énantiomorphe.....	10
I.2.3. Structure de la mésophase nématique.....	11
I.2.4. Structures des différentes mésophases smectiques.....	13
I.2.5. Structures des mésophases torsées.....	15
I.2.5.1. Structure des mésophases cholestériques.....	15
I.2.5.2. Structure des mésophases smectiques C torsées.....	17
I.2.5.3. Structures des mésophases smectiques G et F torsées..	17
I.3. TEXTURES DES PRINCIPALES PHASES MESOMORPHES.....	18
I.3.1. Textures de la mésophase nématique.....	18
I.3.2. Textures des mésophases smectiques.....	19
I.3.2.1. Texture à coniques focales.....	21
I.3.2.2. Texture en éventail.....	23
I.3.2.3. Texture à coniques focales striées.....	23
I.3.2.4. Texture à coniques focales avec dallage.....	23
I.3.2.5. Texture à noyaux de la mésophase smectique C.....	23
I.3.2.6. Texture homéotrope.....	24
I.3.2.7. Texture mosaïque.....	24

I.3.3. Textures des mésophases torsées.....	24
I.3.3.1. Texture planaire.....	24
I.3.3.2. Texture à coniques focales.....	25
I.3.3.3. Autres textures.....	25
I.3.4. Conclusions.....	26
I.4. QUELQUES PROPRIETES DES PHASES MESOMORPHES.....	26
I.5. FORME GENERALE DES MOLECULES NEMATOGENES ET SMECTOGENES.....	29

CHAPITRE II : DIAGRAMMES DE PHASES DES MÉLANGES

II.1. FORME GENERALE ET POINTS REMARQUABLES D'UN DIAGRAMME BINAIRE DE MESOGENES.....	39
II.2. DIAGRAMME DE PHASE DES MELANGES DE DEUX CORPS QUI POSSEDENT PLUSIEURS MESOPHASES DONT L'UNE EST COMMUNE.....	42
II.3. DIAGRAMME DE PHASE DE DEUX CORPS QUI N'ONT PAS LES MEMES MESOPHASES.....	43
II.4. DIAGRAMME DE PHASE DES MELANGES D'UN CORPS POSSEDANT UNE MESOPHASE STABLE ET D'UN CORPS QUI N'EN POSSEDE PAS.....	43
II.5. CALCULS DES DIAGRAMMES BINAIRES DES MELANGES DE CORPS POSSEDANT DES MESOPHASES.....	47
II.6. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DIAGRAMMES DE PHASE.....	47
II.6.1. Elaboration d'une préparation.....	49
II.6.2. Observation d'une préparation, matériel utilisé.....	51
II.6.3. Tracé du diagramme.....	52

CHAPITRE III : DÉTERMINATION RELATIVE DES SENS DE TORSION DES MÉSOPHASES TORSÉES

III.1. RAPPEL DU PRINCIPE.....	91
III.2. DIFFERENTS TYPES DE CORPS ETUDIÉS.....	98
III.3. DIFFERENTS TYPES DE DIAGRAMME DE MELANGES OBSERVÉS.....	99

III.3.1. Le corps étudié possède une mésophase cholestérique stable.....	101
III.3.2. Le corps étudié possède des mésophases smectique et cholestérique stables.....	102
III.3.3. Le corps étudié possède une mésophase cholestérique monotrope.....	107
III.3.4. Le corps étudié ne possède pas de mésophase torse.	109
III.4. RESULTATS CONCERNANT LES CHOLESTERIQUES.....	113
III.5. EXTENSION AU CAS DES SMECTIQUES C CHIRAUX.....	120
III.6. CAS PARTICULIER DES MELANGES BINAIRES QUI N'ONT PAS UNE VARIATION MONOTONE DE LA TORSION.....	121
CHAPITRE IV : DÉTERMINATION ABSOLUE DES SENS DE TORSION DES MESOPHASES TORSES	
IV.1. PRINCIPE.....	131
IV.2. CONTROLE DE LA METHODE.....	136
IV.2.1. Substances à faible biréfringence ($\Delta n \simeq 0,01$).....	137
IV.2.2. Substances à biréfringence élevée ($\Delta n \simeq 0,1$).....	139
IV.3. ETUDE DES MESOPHASES SMECTIQUES C TORSES.....	141
IV.4. ETUDE DES MELANGES BINAIRES QUI NE PRESENTENT PAS UNE VARIATION MONOTONE DE LA TORSION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION.....	141
IV.5. ETUDE DU POUVOIR TORSADANT DANS LES CAS OU LA TORSION NE VARIE PAS DE FACON MONOTONE.....	145
IV.6. VERIFICATION DES RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE DE DETERMINATION RELATIVE DES SENS DE TORSION.....	147
CONCLUSION.....	155
BIBLIOGRAPHIE	159

INTRODUCTION

Longtemps considérées comme des curiosités de laboratoire, les phases mésomorphes, plus connues sous le nom de "cristaux liquides" connaissent, surtout depuis une dizaine d'années un regain d'intérêt, essentiellement dû aux possibilités d'applications technologiques qu'elles offrent.

Certaines de ces mésophases possèdent des propriétés optiques particulières dues à une torsion spontanée très importante. Il est établi que le sens de cette torsion dépend de la nature chimique de la molécule. On ne sait pas actuellement prévoir le sens de l'enroulement. Le faible nombre de cas étudiés expérimentalement est peut être la cause de cette lacune. C'est la motivation de cette étude systématique.

De nombreuses méthodes ont été proposées. La plupart sont longues à mettre en oeuvre et nécessitent des quantités importantes de produit. Nous avons d'abord appliqué la méthode proposée en 1972 par Billard [1] qui nous a semblé la plus simple pour comparer les sens de torsion de deux corps. Nous avons étudié une trentaine de corps disponibles choisis dans des séries chimiquement homogènes.

Une observation plus détaillée des préparations et une nouvelle analyse des phénomènes ont rendu possible une détermination rapide des sens de torsion sans avoir recours à une référence. Cette méthode a été appliquée notamment à l'étude des mésophases smectiques torsées de type C.

I - LES PHASES MESOMORPHES

CHAPITRE I LES PHASES MÉSOMORPHES

I.1. EXISTENCE D'ETATS INTERMEDIAIRES DE LA MATIERE.

Quand on chauffe certains produits, tel le para-azoxyanisole, ceux-ci ne passent pas directement de l'état cristallin à l'état liquide isotrope. Ils présentent après la fusion, à une température T_1 , un état dont les propriétés structurales sont intermédiaires entre celles de la phase cristalline et celles de la phase liquide.

Dans cet état ces substances sont, en général, fluides et biréfringentes. A une température T_2 déterminée et supérieure à la température de fusion il se produit une nouvelle transformation au cours de laquelle la substance passe à l'état liquide isotrope, cette température T_2 est appelée température de clarification. Toutes ces transformations sont réversibles avec parfois des cas de surfusion.

Ces phénomènes sont découverts en 1888 par un botaniste autrichien Reinitzer [2]. Les cristaux de benzoate de cholestéryle qu'il synthétise ne fondent pas de manière ordinaire. Le physicien Lehmann [3] reprenant le produit de Reinitzer est le premier à décrire les propriétés de la phase obtenue par fusion des cristaux. C'est à lui que l'on doit l'appellation de "cristal-liquide". Cette dénomination, bien que peu adaptée, est répandue de nos jours, sans doute parce qu'elle fait image. Cette appellation portant à confusion, G. Friedel [4] propose celle de "phase mésoporphe", le préfixe méso signifiant que ce sont des phases intermédiaires, séparées des phases cristalline et liquide par des discontinuités.

Rapidement d'autres produits organiques présentant les mêmes caractères sont préparés. En 1908 deux cent cinquante corps sont connus. Leur nombre est de 2000 en 1924, 5000 en 1974 [5].



LES ETATS DE LA MATIERE

T →

∞

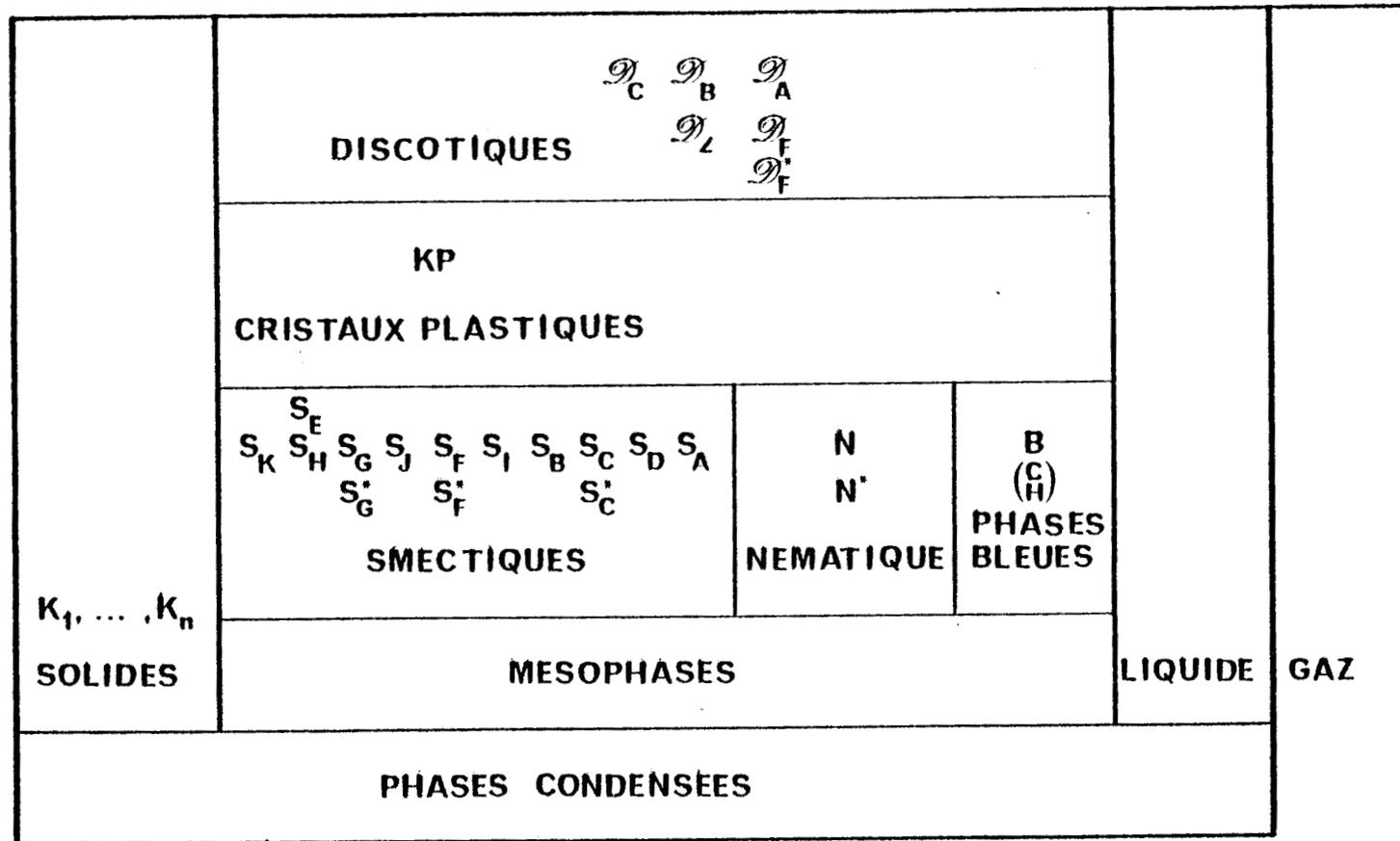


TABLEAU I : Ordre de succession, en fonction de la température T, des différentes phases de la matière.

I.2. LES DIFFERENTS TYPES DE PHASES MESOMORPHES.

I.2.1. Classification.

Les observations de Reinitzer [2], de Lehmann [3] et de Vorländer en 1906 [6], permettent de décrire les premiers types de phases mésomorphes. Un spectacle très varié est offert à l'observateur. Au microscope polarisant s'observe ce que l'on nomme une texture. Elle est due au caractère biréfringent de la mésophase, et aussi à des défauts d'arrangement.

La présence de ces défauts est liée à l'existence de contraintes topologiques, telles que les conditions aux limites qui déforment un arrangement parfait. Ces défauts sont surtout des défauts linéaires et leurs noms, (disclinaisons, dislocations), proviennent d'une analogie avec la théorie des défauts des cristaux. En présence de ces défauts, la direction moyenne de l'axe optique varie d'un point à l'autre de la préparation, ce qui crée entre polariseurs croisés, une modulation de l'intensité et de la couleur de la lumière transmise.

L'examen des différentes textures permet à G. Friedel [4], en 1922, de distinguer deux types principaux de phases mésomorphes. D'une part, les mésophases du type nématique, du grec $\nu\eta\mu\alpha$ (néma, fil) "à cause des discontinuités linéaires, contournées comme des fils", que l'on rencontre souvent dans les textures de ces mésophases. D'autre part, les mésophases smectiques, du grec $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ (smecma, savon), simplement parce que de nombreuses solutions aqueuses de savons possèdent une telle mésophase.

Cette classification des différentes phases mésomorphes au vu des textures s'est avérée rapidement insuffisante notamment dans le cas des mésophases smectiques. Comme il n'y a pas de correspondance biunivoque entre les textures et les natures des mésophases, l'observation des textures ne suffit pas pour établir une classification, en particulier dans le cas des mésophases smectiques. Une classification des différentes mésophases smectiques d'après des critères de miscibilité a été proposée par l'école de Halle [7]. Actuellement onze types de mésophases smectiques sont identifiées, repérés par des indices A, B, ..., K, (Tableau I).

Il existe également d'autres types de mésophases. Les cristaux plastiques (K P) [7 a] composés de molécules globulaires sont des mésophases de type différent. Les discotiques (D) [7 b] composés de molécules en forme de disque sont également des mésophases de type différent.

I.2.2. Asymétrie moléculaire énantiomorphe.

Quand, dans une molécule, il existe un atome de carbone relié à quatre groupements différents, cette molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir. Cet atome de carbone est appelé carbone asymétrique, et l'on inscrit souvent un astérisque près de celui-ci pour souligner ce fait.

Un objet qui n'est pas superposable à son image spéculaire est un objet chiral, ainsi une molécule qui possède au moins un carbone asymétrique est une molécule chirale.

A un corps chiral donné, correspond son symétrique par rapport à un plan. Il est ainsi possible d'obtenir deux substances pures différentes composées de molécules formées par les mêmes atomes et les mêmes liaisons. Ces deux corps sont appelés énantiomères ou antipodes. On dit de ces substances qu'elles possèdent l'asymétrie moléculaire énantiomorphe.

Les antipodes sont différents, ils possèdent les mêmes propriétés physiques achirales, ils ne possèdent les mêmes propriétés chimiques que vis à vis de corps achiraux. Ils se différencient par toutes les propriétés chirales. Une des caractéristiques principales des corps chiraux est leur activité optique. On fait usage de la lumière polarisée dans un plan pour déterminer cette propriété physique.

Le mélange équimolaire de deux antipodes ne possède aucune activité optique, les deux antipodes se neutralisant totalement. Un tel mélange est appelé racémique. Les corps chiraux, comme les corps achiraux peuvent présenter une ou plusieurs phases mésomorphes. Ces mésophases qui sont composées de molécules chirales, sont elles mêmes chirales, et ceci est vrai pour toutes les mésophases.

Toutefois dans certains cas, cette mésophase chirale possède des spécificités structurales nettement marquées, qui sont à l'origine de propriétés spectaculaires qui ont été mises à profit dans de nombreuses applications. Ce sont les mésophases torses.

Actuellement plusieurs types de mésophases torses sont recensés. D'une part les mésophases cholestériques qui sont décrites par Friedel [4] comme une particularité de la mésophase nématique et doivent leur nom au fait que de nombreux dérivés du cholestéryle la présentent. D'autre part, il existe trois mésophases smectiques torses, ce sont les mésophases smectiques C torses, F torses et G torses. Un autre type de mésophase n'a été observé jusqu'ici qu'avec des corps purs chiraux : certains corps possèdent entre leur mésophase cholestérique et la phase liquide une ou deux autres mésophases, ce sont les mésophases bleues [7 c] .

I.2.3. Structure de la mésophase nématique.

Afin de faciliter la description de la structure d'une phase mésomorphe, il est commode d'assimiler la molécule mésogène de forme allongée à un bâtonnet (figure 1).

Dans les mésophases nématiques, les centres de gravité des molécules sont répartis sans ordre dans l'espace, se rapprochant en cela de la phase liquide. Mais, contrairement aux phases isotropes, les molécules s'ordonnent parallèlement entre elles selon une direction préférentielle ; le vecteur unitaire \vec{n} parallèle à la plus grande dimension de la molécule est appelé directeur.

Il semble que la molécule puisse tourner librement autour du directeur sans corrélations notables entre les mouvements de rotation des molécules proches voisines. L'orientation d'ensemble des directeurs est déterminée par des circonstances extérieures, telles que champ magnétique ou électrique, action des parois limitant la mésophase. Si aucune action extérieure ne vient imposer une direction préférentielle, celle-ci varie d'un point à un autre. Dans une mésophase nématique, il n'existe qu'un seul type d'ordre, c'est celui des directeurs.

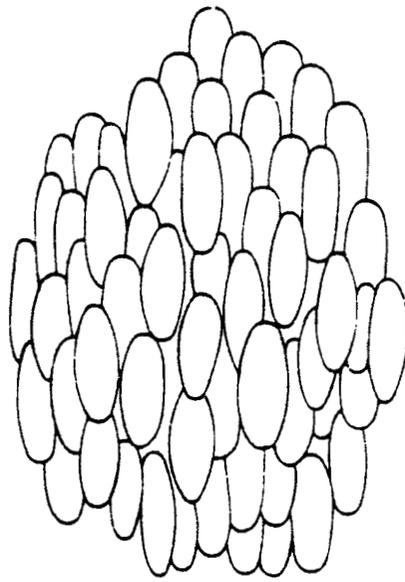


FIGURE 1 : Structure d'une mésophase nématique (N).

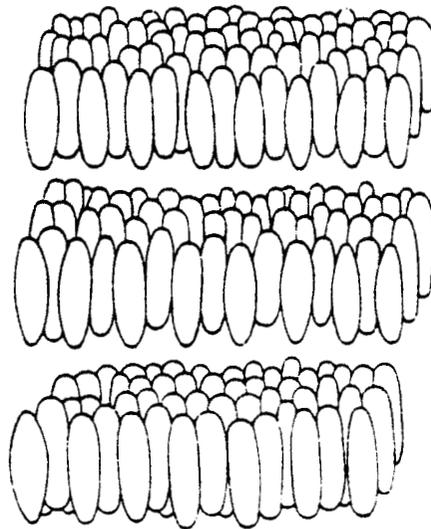


FIGURE 2 : Structure d'une mésophase smectique de type A (S_A).

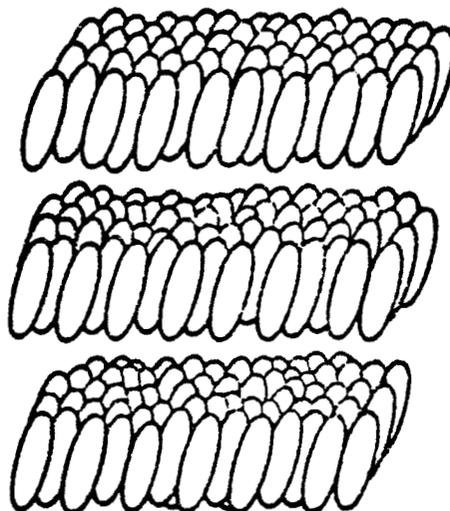


FIGURE 3 : Structure d'une mésophase smectique de type C (S_C).

I.2.4. Structures des différentes mésophases smectiques.

Un caractère structural commun apparait dans toutes les mésophases smectiques, excepté dans la mésophase smectique de type D (S_D). Ces mésophases adoptent une structure stratifiée : c'est à dire que les centres de gravité des molécules sont situés, à l'agitation thermique près, dans des plans parallèles et équidistants. Autrement dit, les molécules se disposent en strates. Dans une strate, les directions d'allongement des molécules sont parallèles entre elles, à l'agitation thermique près. Des caractères structuraux propres permettent de différencier les diverses mésophases smectiques.

Dans la mésophase smectique de type A (S_A) [8] les directions moyennes d'allongement des molécules sont perpendiculaires aux strates (figure 2). Il semble également que les molécules soient libres de tourner autour des axes d'allongement, et qu'à l'intérieur d'un plan smectique les centres de gravité des molécules ne soient pas disposés suivant un ordre à grande distance. La structure des mésophases smectiques du type A est identique pour les corps chiraux et les corps achiraux; en effet, la torsion d'une telle structure n'est pas concevable.

La seule différence structurale entre la mésophase smectique de type C (S_C) et la mésophase S_A est que les directions moyennes d'allongement des molécules ne sont plus perpendiculaires aux plans des strates (figure 3). L'angle entre le directeur et la normale aux strates est fonction de la température et de la nature chimique des molécules [9].

La mésophase smectique de type B (S_B) [10] est nettement différente des précédentes. Comme dans les mésophases S_A et S_C les molécules s'arrangent dans des strates parallèles et équidistantes, mais ici, les centres de gravité des molécules se répartissent, à l'agitation thermique près, selon des réseaux bidimensionnels réguliers hexagonaux, se rapprochant en cela de la phase cristalline. Cependant cet ordre bidimensionnel n'existe que localement. D'autre part les directions moyennes d'allongement des molécules sont perpendiculaires aux plans smectiques, le corps est alors optiquement uniaxe [10] et comme dans le cas du S_A il n'y a aucune différence structurale entre les mésophases S_B des corps chiraux et celles des corps achiraux.

Les mésophases smectiques de type G (S_G) ont une forme structurale voisine des mésophases smectiques B, mais les directions moyennes d'allongement des molécules ne sont plus perpendiculaires aux plans des strates, mais inclinées par rapport à la normale aux plans des strates, le corps est alors optiquement biaxe. Dans ce cas la structure pour les corps chiraux est différente.

La structure de la mésophase smectique de type E (S_E) est, elle aussi, de type ordonné. Comme dans le cas de la mésophase smectique B, les centres de gravité des molécules sont disposés dans les strates selon un réseau régulier qui dans ce cas est rectangulaire centré. Il ne s'agit pas là non plus d'une phase cristalline puisque l'ordre tridimensionnel n'est que local. Les directions moyennes d'allongement des molécules sont perpendiculaires aux plans smectiques. Si les directions moyennes d'allongement des molécules sont inclinées par rapport à la normale aux plans des strates, la mésophase est du type H (S_H). Dans ce cas la structure des corps chiraux doit être différente, mais actuellement aucun corps chiral possédant une telle mésophase n'a été étudié.

La structure de la mésophase smectique F (S_F) est également de type stratifié. Elle est intermédiaire entre celles des smectiques les plus désordonnés de type C et celles des smectiques plus ordonnés de type G. Les positions moyennes des centres de gravité sont aux noeuds d'un réseau bidimensionnel quasi hexagonal. Les directions moyennes d'allongement des molécules sont parallèles entre elles et inclinées par rapport à la normale aux plans des strates. Une strate de S_F est donc analogue à une strate de S_G , mais dans le cas du smectique F les corrélations entre strates ne concernent que les orientations des strates, elles ne concernent pas les positions moyennes des centres de masse des molécules. La structure pour les corps chiraux est différente de celle des corps achi-raux.

La structure des smectiques I se déduit très simplement de celle des smectiques F. La différence principale est dans l'orientation des molécules par rapport au réseau pseudo hexagonal des strates. Dans le smectique I la projection de la direction d'allongement des molécules sur les strates est tournée de 30° par rapport à son orientation dans les smectiques F.

Il n'existe que deux substances qui possèdent à l'état pur une mésophase smectique de type D (S_D). La structure de cette mésophase est totalement différente de celles des autres mésophases smectiques. Les molécules y sont arrangées non plus selon une structure stratifiée mais selon un réseau cubique tridimensionnel. Le qualificatif de smectique ne lui est attribué que parce qu'elle s'observe dans un intervalle de température compris entre les domaines d'existence de mésophases smectiques de types A et C.

Les structures des autres mésophases smectiques (S_J, S_K) ne sont pas encore connues.

I.2.5. Structures des mésophases torsées.

I.2.5.1. Structure des mésophases cholestériques.

Localement la mésophase cholestérique est tout à fait comparable à la mésophase nématique, c'est à dire que les centres de gravité des molécules sont répartis sans ordre dans l'espace et qu'il existe des plans dans lesquels les molécules sont parallèles entre elles à l'agitation thermique près. Ces plans sont parallèles entre eux. Mais cette similitude n'est que locale. Si l'on considère la mésophase à l'échelle de quelques dizaines d'angströms une structure hélicoïdale apparaît.

Sur la figure 4, un certain nombre de plans parallèles entre eux sont représentés. A l'intérieur d'un même plan les molécules sont toutes parallèles entre elles. Mais pour passer d'un plan à un autre la direction moyenne du directeur a tourné d'un angle θ proportionnel à la distance séparant les deux plans. Les directions moyennes des directeurs sont toujours normales à l'axe hélicoïdal ainsi défini. Le pas de torsion de la mésophase cholestérique est la distance qui sépare deux plans où le directeur a tourné d'un angle de 2π .

On peut convenir d'attribuer des signes différents aux pas selon que l'enroulement est droit ou gauche. Dans la littérature, la mésophase cholestérique est notée N^* , il est cependant possible de distinguer les différents sens de torsion en utilisant la notation N_g

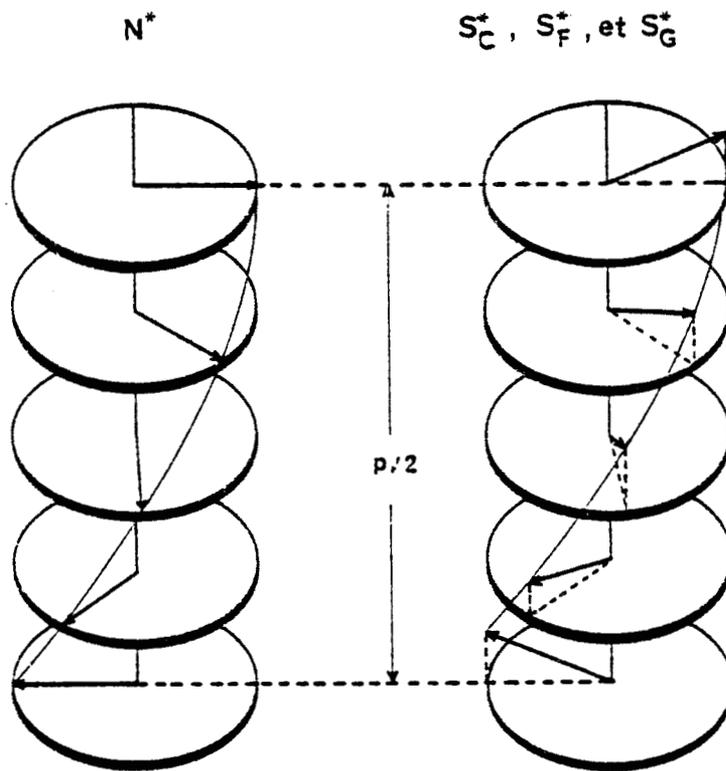


FIGURE 4 : Structures des mésophases torses cholestérique (N^*), smectiques C (S_C^*), F (S_F^*) et G (S_G^*).

quand la torsion est gauche et N_d quand elle est droite. Il est possible de considérer la mésophase nématique comme un cas particulier de mésophase cholestérique, la torsion du nématique étant nulle.

I.2.5.2. Structure des mésophases smectiques C torsées.

La structure de la mésophase smectique C des corps chiraux notée S_C^* est du type stratifié (figure 4). Les molécules d'une strate ont leurs directions d'allongement parallèles entre elles et elles font avec le plan de la strate un angle qui est fonction de la nature chimique de la molécule et de la température.

Entre deux strates consécutives la direction moyenne d'allongement des molécules tourne d'un angle \emptyset autour d'un axe perpendiculaire au plan des strates, définissant ainsi une structure hélicoïdale. Cet angle dépend aussi de la nature de la molécule et de la température, mais il est indépendant de la strate considérée. Comme pour la mésophase cholestérique il y a une torsion moyenne uniforme, et le sens de cette torsion est opposée pour deux milieux smectiques C torsés énantiomorphes. Le pas de torsion de cette mésophase est la distance qui sépare deux strates où la direction moyenne des molécules a tourné de 2π autour de l'axe de torsion. Sa valeur est du même ordre de grandeur que le pas des cholestériques. Comme pour la mésophase nématique il est possible de considérer la mésophase smectique C comme une mésophase smectique C torsée à torsion nulle. S'il y a lieu de préciser le sens de cette torsion les notations S_{Cg} et S_{Cd} sont utilisées.

I.2.5.3. Structures des mésophases smectiques G et F torsées.

La structure de la mésophase smectique G des corps chiraux est du type stratifié (figure 4). Au niveau d'une strate, les molécules ont leurs directions moyennes d'allongement parallèles entre elles. Ces directions font un angle, fonction de la température et de la nature chimique de la molécule, avec la normale au plan de la strate. Dans la strate les molécules sont arrangées de façon compacte, c'est à dire que les centres de gravité des molécules se répartissent, à l'agitation thermique près, selon des réseaux bidimensionnels réguliers de type hexagonal. Comme dans le cas des S_B , l'ordre n'est que local. Entre deux

strates consécutives, la direction moyenne d'allongement des molécules tourne d'un angle \emptyset autour d'un axe normal aux strates, définissant une structure hélicoïdale. Cet angle est indépendant des strates considérées. Il y a donc une torsion moyenne uniforme du milieu. Une mésophase smectique G torse est notée S_G^* et pour différencier les sens de torsion on utilise les notations S_{Gd} et S_{Gg} .

La structure des mésophases torsées S_F^* est proche de celle des mésophases S_F . Au niveau d'une strate l'arrangement des molécules est du même type, mais entre deux strates consécutives, la direction moyenne d'allongement des molécules a tourné d'un angle \emptyset autour d'un axe normal au plan des strates, définissant une structure hélicoïdale. La mésophase S_F torse est notée S_F^* ou encore S_{Fd} ou S_{Fg} si les sens de torsion sont connus.

Les structures des mésophases bleues que présentent certains corps possédant une mésophase cholestérique à faible pas de torsion sont actuellement en cours d'étude.

I.3. TEXTURES DES PRINCIPALES PHASES MESOMORPHES.

Une des premières méthodes utilisées pour l'identification des phases mésomorphes fut l'observation des textures au microscope polarisant. Pour cela une préparation mince du corps à étudier est établie entre deux lames minces de verre (couvre - objet).

I.3.1. Texture de la mésophase nématique.

La première texture est celle dite homogène, très facilement obtenue par exemple avec le para - azoxyanisole. Au microscope polarisant elle se présente sous forme de plages homogènes, de tailles variables, qui souvent reproduisent les formes des cristaux qui pré-existaient. Ces plages sont fortement biréfringentes et optiquement uniaxes. A l'intérieur d'une même plage, la direction moyenne d'allongement des molécules garde la même orientation. La limite très nette entre deux plages n'est pas une discontinuité, c'est une variation rapide mais continue de l'orientation des molécules. Entre polariseurs croisés, une extinction parfaite est obtenue pour quatre orientations rectangulaires de la platine. C'est en particulier avec ce type de texture que Mauguin [11] a étudié les "lames nématiques tordues".

Une autre texture des nématiques est dite homéotrope. Dans ce cas, les molécules adoptent spontanément une orientation parallèle à la normale aux plans des lames. Entre polariseurs croisés et en lumière parallèle, une plage homéotrope est entièrement éteinte, se rapprochant en cela de la phase liquide isotrope.

Une troisième texture, la texture à fils apparaît d'autant plus facilement que la préparation est plus épaisse. Comme son nom l'indique, il est possible d'observer dans la préparation des lignes noires, assez facilement assimilables à des fils matériels.

Ces derniers sont visibles tant en lumière naturelle qu'en lumière polarisée. Ces fils n'ont pas de forme géométrique particulière, au contraire, ils semblent être très flexibles et suivent facilement les mouvements qui peuvent intervenir dans la mésophase nématique qui est, en général, assez fluide. Ils peuvent également être fixés sur une des lames limitant la préparation et sont alors immobiles. Ils peuvent également disparaître sans laisser de trace. Parfois une seule extrémité du fil est attachée à la paroi, alors l'autre flotte librement dans la mésophase nématique. Certains même peuvent se refermer sur eux mêmes et se déplacer librement.

Ces fils, qui ne sont pas des objets matériels comme le croyait Lehmann [3], sont des lignes de discontinuité optique ou lignes de disclinaisons, G. Friedel [4] note qu'il existe au moins deux types de fils, ceux qui restent filiformes quelle que soit la position des polariseurs, et ceux qui sont entourés d'une zone de "pénombre grise limitée par deux bords parallèles au fil". Il explique ce phénomène par le fait que la zone grise ne laisse passer que la lumière totalement polarisée, c'est à dire la vibration ordinaire, alors que le reste de la préparation laisse passer les deux vibrations ordinaire et extraordinaire.

Un quatrième type de texture est celle à noyaux, elle apparaît plutôt dans les préparations de faible épaisseur. Cette texture est caractérisée par la présence entre polariseurs croisés de pinceaux noirs alternant avec des zones claires, qui convergent vers certains points de la préparation : ce sont les noyaux. Certains noyaux sont dits entiers

quand quatre branches noires y aboutissent ; si seulement deux branches convergent vers un noyau, c'est un noyau demi-entier. Si dans la texture à fils, ces derniers étaient visibles aussi bien en lumière naturelle qu'en lumière polarisée, il n'en est pas de même pour cette nouvelle texture. Seuls les noyaux restent visibles en lumière naturelle, les bandes noires, elles, disparaissent ; elles correspondent donc à des zones d'extinction. La rotation des branches est de 2π pour une rotation complète autour d'un noyau entier. Elle n'est que de π pour les noyaux demi-entiers.

Outre les différentes textures observées pour une mésophase nématique, d'autres phénomènes sont également propres à cette mésophase. Par exemple avec une mésophase nématique, il est très fréquent de pouvoir observer le mouvement brownien. Il est visible quelle que soit la texture du corps. Ce dernier est cependant plus net dans les zones proches des disclinaisons, tel que fils ou noyaux. Dans ces zones la mésophase est agitée d'un perpétuel fourmillement. Dans le cas de la texture homéotrope, normalement éteinte entre polariseurs croisés, l'extinction est troublée par une multitude de petits points clairs qui apparaissent et disparaissent aussitôt. Ce fourmillement est du à l'agitation moléculaire. L'amplitude des mouvements est bien entendu fonction de la température, elle est d'autant plus accentuée que celle-ci est proche de la température de clarification. Un deuxième phénomène est observable lors d'une transition liquide-nématique, la mésophase nématique apparaît sous forme de gouttes assez régulières et sphériques. Souvent une goutte contient un noyau entier en son centre.

Il est également possible d'obtenir un alignement moléculaire uniforme avec une mésophase nématique, en utilisant des surfaces traitées par frottement ou évaporation sous incidence oblique de monoxyde de silicium. La mésophase nématique est facilement orientée par les clivages frais de certains cristaux comme le mica ou le chlorure de potassium.

I.3.2. Textures des mésophases smectiques.

C'est avec les mésophases smectiques que le plus grand nombre de textures peut être observé, ceci étant sans doute dû à la viscosité en général plus grande de ces mésophases, à l'existence d'un polymorphisme smectique et à la structure stratifiée de ces mésophases.

I.3.2.1. Texture à coniques focales.

La texture la plus fréquemment obtenue est celle dite à coniques focales. Décrites en 1922 par G. Friedel [4] elle s'obtient très souvent avec la mésophase smectique A mais également avec les smectiques B, C, E, F, H et la mésophase cholestérique avec des variantes.

Observée au microscope polarisant, elle est constituée d'une quantité de lignes noires, visibles aussi bien en lumière naturelle qu'en lumière polarisée. Ces lignes comme les fils des nématiques semblent être des objets matériels. Elles sont dans ce cas parfaitement immobiles. Ce sont là aussi des discontinuités optiques. Elles sont toujours de formes bien définies, soit elliptiques, soit hyperboliques. Ces deux coniques sont toujours groupées par deux, une ellipse avec une hyperbole, et sont liées entre elles par la relation de focalité, c'est à dire que leurs plans sont rectangulaires, qu'elles ont même centre, que le grand axe de l'ellipse coïncide avec l'axe traverse de l'hyperbole, et que le sommet d'une courbe coïncide avec le foyer de l'autre [4].

A partir d'une ellipse et d'une hyperbole liées par la relation de focalité, il est possible de définir deux cônes de révolution. L'ellipse est la base du cône et son sommet est situé sur une extrémité de la branche d'hyperbole. Un deuxième cône symétrique du premier, a son sommet sur l'autre extrémité de la branche d'hyperbole (figure 5). Ces cônes définissent le domaine du groupe focal.

L'examen de cette texture conduit G. Friedel [4] à supposer que les strates sont organisées selon des cyclides de Dupin, qui sont les surfaces parallèles les plus générales. Les courbes focales observées sont les lieux des points où se produisent de brusques variations d'orientation des directeurs des molécules.

A priori la répartition des groupes focaux dans une préparation semblerait aléatoire. Il n'en est rien, ils s'agencent entre eux selon des lois parfaitement déterminées. G. Friedel décrit une "structure polygonale" à l'intérieur de laquelle s'ordonnent les groupes focaux. Les côtés de ces polygones, dont le nombre n'est pas fixe, ont le même aspect

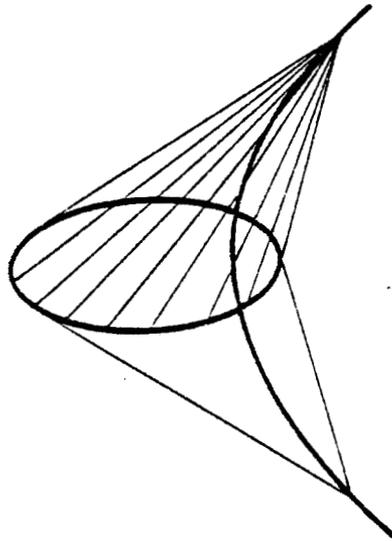


FIGURE 5 : Domaine d'un groupe focal.

que les coniques, ce sont eux mêmes des arcs de coniques. A l'intérieur d'un polygone les plus grosses coniques sont tangentes entre elles et aux côtés des polygones. Il reste alors entre elles des espaces libres qui a leur tour sont remplis d'ellipses de plus petite taille, tangentes entre elles et aux ellipses de plus en plus petites.

En 1973, l'étude de l'arrangement de ces groupes focaux est repris par P.G. de Gennes [12]. Le remplissage itératif des interstices se fait suivant le théorème d'Apollonius. Il se poursuit jusqu'à des dimensions très petites. Cette structure polygonale n'est qu'un exemple d'arrangement des coniques focales. Il en existe bien d'autres plus complexes encore.

I.3.2.2. Texture en éventail.

Une variante de la texture à coniques focales, assez fréquemment obtenue est la texture en éventail. C'est en fait une texture à coniques, mais ici les ellipses sont très allongées. Il en résulte une succession de fines lignes noires qui semblent converger en éventail vers un même point.

I.3.2.3. Texture à coniques focales striées.

Avec les mésophases smectiques E, les coniques focales obtenues ne sont plus uniformes. Elles apparaissent striées selon des arcs orthogonaux aux grands axes des ellipses. Une striation fugace apparaît également à la transition $S_B \rightarrow S_A$ quand ces deux mésophases ont des textures à coniques focales.

I.3.2.4. Texture à coniques focales avec dallage.

Avec les mésophases smectiques C et H, une nouvelle variante de la texture à coniques focales est observable. Là non plus les coniques ne sont plus uniformes, mais paraissent formées d'un dallage de quadrilatères assez réguliers et homogènes.

I.3.3.5. Texture à noyaux de la mésophase smectique C.

Cette nouvelle texture est très proche d'aspect de la texture à noyaux de la mésophase nématique. Comme dans cette dernière,

des disclinaisons apparaissent sous forme de noyaux et de fils. Le phénomène d'extinction roulante est aussi visible ainsi que l'agitation moléculaire. Une différence cependant, il existe toujours quatre branches autour d'un noyau dans la mésophase S_C , alors qu'il existait aussi des noyaux demi-entiers dans la mésophase N [4].

I.3.2.6. Texture homéotrope.

Le phénomène d'homéotropie existe également en mésophase smectique A. La préparation a alors l'aspect d'un liquide isotrope. Cette texture apparaît souvent au refroidissement d'une mésophase nématique elle-même homéotrope. La transition nématique \rightarrow smectique A est alors très difficile à observer ; seul est notable la disparition du mouvement brownien très souvent net en mésophase nématique.

I.3.2.7. Texture mosaïque.

Cette nouvelle texture très différente des autres apparaît dans le cas de la mésophase smectique B [13], c'est à dire quand un ordre à courte distance intervient à l'intérieur des strates. Elle est aussi observée avec les mésophases smectiques F, E, H. Cette mosaïque est une succession de plages biréfringentes délimitées par une ligne de discontinuité optique très nette, l'intérieur de la plage biréfringente étant lui homogène ou parfois avec une extinction légèrement roulante.

I.3.3. Textures des mésophases torses.

I.3.3.1. Texture planaire.

La texture la plus typique de ce genre de mésophase à structure hélicoïdale est celle dite à plans ou planaire : elle s'obtient rarement spontanément. Elle est constituée par une succession de plages uniformes séparées les unes des autres par des lignes de discontinuités optiques. Entre polariseurs croisés une telle texture permet l'observation du pouvoir rotatoire, si considérable que souvent la préparation observée en lumière blanche est vivement colorée du fait de la dispersion du pouvoir rotatoire. C'est également avec ce type de texture planaire qu'il est possible de voir le phénomène de réflexion sélective de la lumière naturelle, c'est à dire qu'une mésophase torse possédant cette

texture réfléchit sélectivement un domaine spectral étroit de la lumière qui l'éclaire. Cette texture s'observe avec les mésophases cholestériques et les mésophases smectiques C, F et G torsés.

I.3.3.2. Texture à coniques focales.

Cette texture s'observe également avec l'ensemble des mésophases torsés. Cette dernière est souvent plus typique avec les mésophases smectiques, les coniques focales y sont souvent de plus grande taille et plus régulières.

Très souvent avec une mésophase cholestérique il n'est possible d'observer qu'une succession de petites plages biréfringentes souvent disposées en éventails. Pour certains corps, des groupes focaux sont nettement visibles.

Avec cette texture il n'est plus possible d'observer les effets du pouvoir rotatoire et de la réflexion sélective de la lumière.

Apparemment une très grande différence semble exister entre cette texture et la texture à plans. Pourtant il est souvent relativement aisé de passer de l'une à l'autre. Pour cela il suffit d'animer le couvre-objet de petits déplacements. Ces mouvements sont suffisants pour que le changement de texture s'effectue alors très rapidement. Souvent même, les mouvements du produit lors de la fusion suffisent à provoquer cette transformation. Cependant, si aucune action mécanique ne vient troubler la préparation, la texture à coniques focales subsiste sur tout le domaine d'existence de la mésophase. Il est même possible d'obtenir les deux types de textures dans une même préparation. Il existe alors une différence et une limite très nette entre les deux textures. Par contre, il est difficile d'obtenir une texture à coniques à partir d'une texture planaire.

I.3.3.3. Autres textures.

Des variantes de ces textures peuvent apparaître. Par exemple la texture planaire d'une mésophase cholestérique peut être troublée par des stries huileuses, c'est à dire des bandes biréfringentes

à bords parallèles striées transversalement. Ces objets sont formés de petits groupes focaux accolés.

Une autre texture peut également être observée en mésophase cholestérique, c'est la figure à myéline. La myéline est une substance lipidique qui entoure l'axone des cellules nerveuses. En fait, les solutions aqueuses de myéline sont cholestériques, et les observations de Virchow [14] sont les premières observations de phases mésomorphes, mais il ne s'agit plus de mésomorphes thermotropes mais de mésomorphes lyotropes, c'est à dire en solutions aqueuses. L'aspect de cette texture qui peut s'observer sur des corps purs est proche de celui de la texture à stries huileuses. Elle est constituée de petites stries entrelacées. Les phénomènes de réflexion sélective et de pouvoir rotatoire ne sont pas observés avec ces textures.

La mésophase smectique C torse peut présenter une texture à noyaux tout comme la mésophase smectique C des corps achiraux. Elle peut également présenter une texture à coniques focales. Très fréquemment, la texture qui est observée est très complexe. Il est possible d'y voir des coniques focales, des plages uniformes où le pouvoir rotatoire est visible et même des noyaux.

I.3.4. Conclusion.

Après cette description très succincte des textures des mésophases, il peut paraître facile de distinguer une mésophase d'une autre, hormis le cas des smectiques. Malheureusement, il n'en est rien, très vite ce mode d'identification révèle ses faiblesses et conduit à des erreurs. C'est sans doute pourquoi G. Friedel n'a pas vu le polymorphisme smectique. Il a donc été nécessaire de trouver d'autres méthodes d'identification plus sûres, mais aussi rapides que l'observation de textures.

I.4. QUELQUES PROPRIÉTÉS DES PHASES MESOMORPHES.

Outre les structures, de nombreuses propriétés des phases mésomorphes sont déjà connues [15, 16]. Il est par exemple,

parfaitement établi qu'un corps peut posséder plusieurs phases mésomorphes et notamment plusieurs types de phases smectiques [7], chacune existant dans un domaine bien défini de température. De toutes les observations faites jusqu'alors, il ressort que les différents types de mésophases smectiques se classent toujours dans le même ordre d'apparition en fonction de la température à pression constante et que, à quelques exceptions près, les mésophases smectiques d'un corps pur apparaissent à pression constante toujours à des températures inférieures à la température d'apparition de la mésophase nématique ou cholestérique si le corps est chiral : Tableau I. Généralement les domaines d'existence des phases mésomorphes sont situés entre celui des phases cristalline et liquide et ne se recouvrent pas, un tel comportement est dit énantiotrope. Certaines mésophases peuvent, au refroidissement, subsister en dessous de la température de transition mésophase \rightarrow cristal, cette mésophase est dite métastable. D'autres mésophases ne s'obtiennent que par refroidissement d'une phase stable, liquide principalement, mais aussi à partir d'une autre mésophase stable. Les transitions conduisant à des phases métastables sont dites monotropes.

A l'équilibre thermodynamique, l'apparition d'une phase mésomorphe s'effectue, à une pression donnée, toujours à la même température et elle met en jeu, en général, une quantité de chaleur appelée chaleur latente. Ces transitions sont, en général, du premier ordre. Parfois des transitions entre mésophases sont du second ordre, leurs chaleurs latentes sont alors nulles. Certaines propriétés optiques des mésophases dépendent de la structure de cette mésophase, c'est en particulier le cas des mésophases torsées, où la structure hélicoïdale engendre une très forte activité optique. Un des traits principaux et spectaculaires de cette torsion est le phénomène de réflexion sélective de la lumière.

Une mésophase cholestérique à texture planaire peut, dans certaines conditions, réfléchir une lumière fortement colorée et sa couleur est chatoyante. Cette lumière réfléchie est, sous un angle donné, pratiquement monochromatique. Son intensité est maximum si l'axe d'observation est normal au plan des lames. La longueur d'onde de la lumière réfléchie est également fonction de l'angle sous lequel se fait l'observation, elle est maximale pour une observation normale et diminue

jusqu'à un minimum pour une observation rasante. Friedel [4] montre que la lumière réfléchie est polarisée circulairement. Selon les corps elle peut être droite ou gauche.

On appelle dextres les corps qui réfléchissent de la lumière circulaire droite, celle-ci étant éteinte par un analyseur circulaire gauche. Par opposition les corps sénestres réfléchissent de la lumière circulaire gauche qui, elle, est éteinte par un analyseur circulaire droit. Ce phénomène de réflexion dépend de la température. Pour certains corps, la couleur réfléchie évolue en fonction de la température sur tout le spectre visible, par contre pour d'autres corps la couleur varie peu sur le domaine d'existence de la mésophase.

Un autre caractère marquant des mésophases torsées est l'existence d'un pouvoir rotatoire extrêmement fort. La valeur de ce pouvoir rotatoire varie fortement d'un corps à un autre, mais de toute façon est toujours nettement plus importante que celles enregistrées avec des cristaux. Elle est également fonction de la température et de la longueur d'onde, et peut atteindre des centaines de radians par millimètre.

Les sens de ce pouvoir rotatoire sont différents de part et d'autre de la longueur d'onde de la lumière réfléchie sélectivement sous incidence normale. Friedel remarque que les corps classés comme dextres par l'étude de la lumière qu'ils réfléchissent sélectivement, ont un pouvoir rotatoire gauche pour les longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde réfléchie sous incidence normale. Que ce pouvoir rotatoire devient droit pour les longueurs d'ondes inférieures à cette longueur d'onde réfléchie. Enfin, en allant vers les faibles longueurs d'onde, le pouvoir rotatoire subit une deuxième discontinuité avec changement de signe pour une longueur d'onde proche de la valeur $p \frac{\Delta n}{2}$ [11, 16a], puis devient égal à la torsion de la structure, soit $\frac{2\pi}{p}$. Pour les corps possédant une mésophase sénestre le phénomène est inversé.

Les propriétés optiques des mésophases torsées observées par G. Friedel [4] bien que très spectaculaires sont restées longtemps mal expliquées. Des études du pouvoir rotatoire ont été entreprises par Mauguin [11] en 1911. En 1951 de Vries [17] et 1974 de Gennes [16]

donnent l'expression de ce pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde et de la torsion du milieu, confirmant ainsi les premières observations de G. Friedel.

I.5. FORME GENERALE DES MOLECULES NEMATOGENES ET SMECTOGENES.

Il est difficile de définir la structure chimique typique d'une molécule donnant naissance à une phase mésomorphe. Le phénomène de mésomorphie se rencontre dans des composés organiques très différents. Cependant, un facteur commun à bon nombre de molécules nématogènes et smectogènes est la forme allongée de celles-ci (figure 6).

Un très grand nombre de molécules possèdent l'architecture suivante. Elles sont constituées, premièrement d'une partie centrale (A) plus ou moins rigide, et deuxièmement, de part et d'autre de cette partie centrale sont accrochées des chaînes latérales (B_1, B_2) plus ou moins longues (figure 7).

La partie centrale se compose dans la plupart des cas, de deux noyaux benzéniques auxquels peuvent s'ajouter différents types de groupements (figure 8).

Le groupement X, lui, peut être très varié (nouveau noyau benzénique, cyclohexane, ...) et même ne pas exister, c'est le cas des dérivés du biphényle. Les groupements Y et Z peuvent être des fonctions chimiques très diverses, ils peuvent être identiques ou différents, exister ou non, posséder ou non une chaîne latérale. Les chaînes latérales sont généralement des chaînes aliphatiques qui peuvent être normales ou ramifiées.

Si les molécules du schéma général fournissent le plus grand nombre d'exemples de mésogènes, d'autres types très différents de molécules présentent aussi ce caractère. C'est en particulier le cas du groupement stéroïde (figure 9) dont de nombreux dérivés possèdent des phases mésomorphes. Les stéroïdes forment une famille de composés renfermant le squelette du perhydro - 1, 2 : cyclopentanophénanthrène (figure 9). Ces composés se rencontrent fréquemment dans les plantes et les animaux et comptent parmi les plus importants produits naturels.

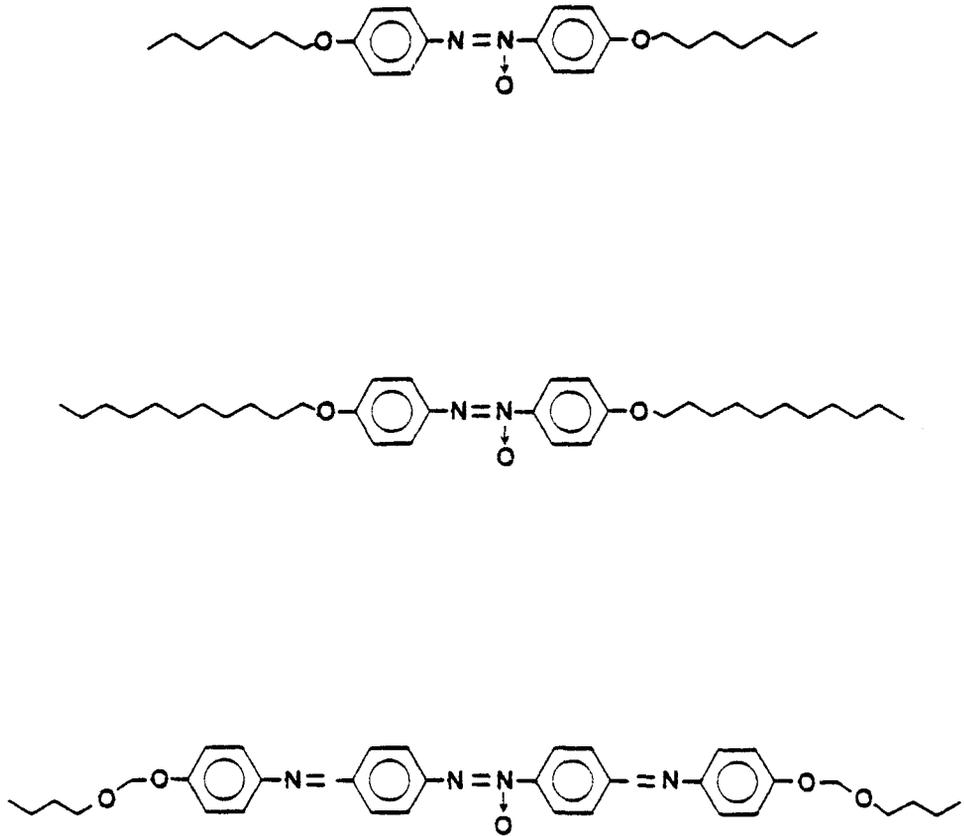


FIGURE 6 : Exemples de molécules mésogènes :

- . p-p'-bis-heptyloxybenzène.
- . p-p'-bis-undécyl oxyazoxybenzène.
- . p-p'-azoxybenzylidène-bis- (p-n. butoxyméthylène-oxyaniline).

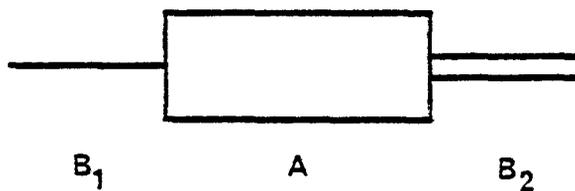


FIGURE 7 : Schéma général d'une molécule mésogène :

A partie centrale ; B_1 , B_2 chaînes latérales.

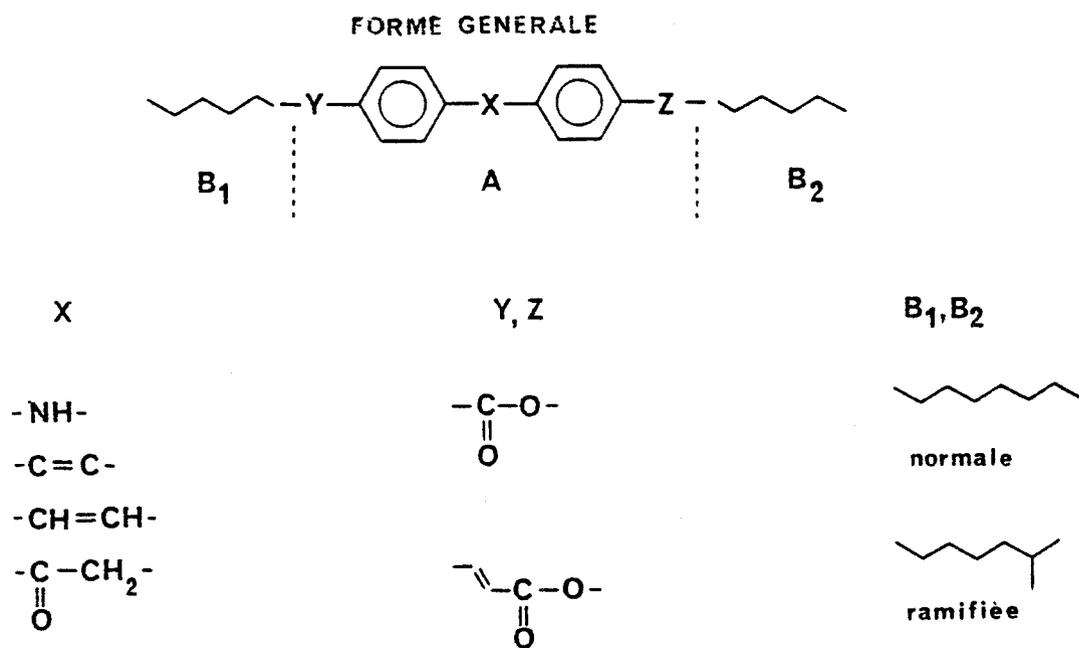


FIGURE 8 : Architecture générale d'une molécule mésogène (en haut de la figure). En bas quelques exemples de groupements.

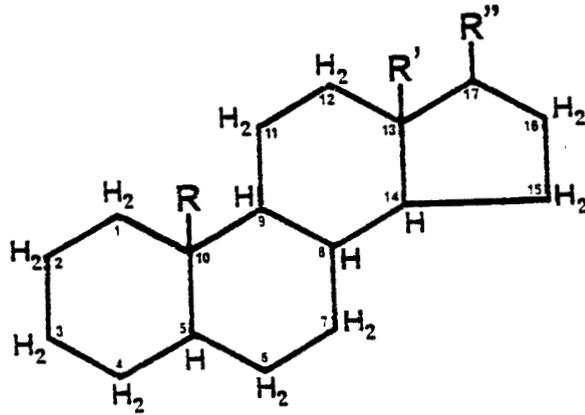
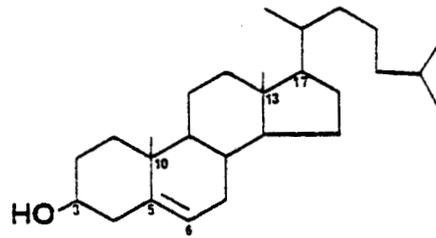
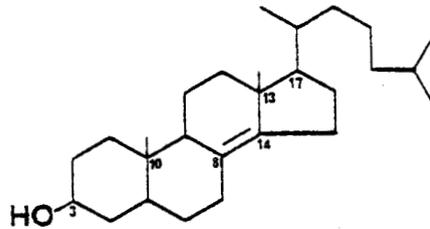


FIGURE 9 : Groupement stéroïde.

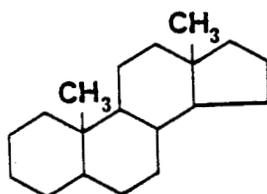


a

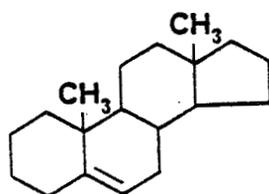


b

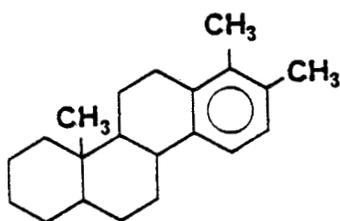
FIGURE 10 : Formules du : cholestérol (a), doristérol (b).



a



b



c

FIGURE 11 : Formules de l'androstane (a), du Δ^{5-6} androstène (b) et du 18-nor-diméthyl-17,17a-D-homo-(5 α) androstane trienne 13, 15, 17 (c). Les corps composés des noyaux b et c sont aussi appelés androstène et D-homo-androstane.

A cette famille appartiennent les stérols, les acides biliaires, les hormones sexuelles. C'est d'ailleurs avec un composé stéroïde, le benzoate de cholestéryle, que fut observé pour la première fois, le phénomène de mésomorphie.

Le cholestérol (figure 10) est un stéroïde qui possède une chaîne ramifiée assez longue en position 17, deux groupements méthyle en 13 et en 10, une double liaison en 5 - 6 et un groupement OH en position 3. C'est donc une molécule de forme assez compacte très différente du schéma général. Cette molécule ne possède pas, telle quelle, de mésophase. Certains de ses esters possèdent, eux, une ou plusieurs phases mésomorphes, et très souvent, l'une de ces mésophases est du type cholestérique.

A partir du noyau stéroïde de très nombreux composés peuvent être synthétisés. En particulier si la double liaison en 5 - 6 n'existe pas [18] les dérivés du cholestanol obtenus possèdent également une mésophase cholestérique. Les benzoates des stéroïdes obtenus en changeant la place de la double liaison [19, 20], possèdent des mésophases cholestériques. Seule, une double liaison en 14 - 15 détruit le phénomène de mésomorphie [19].

Cependant les mésophases cholestériques ne se rencontrent pas uniquement dans les dérivées du cholestérol ou des stérols voisins possédant une longue chaîne hydrocarbonnée en 17 β . Toujours dans la famille des stéroïdes, certains dérivés de l'androstane et de l'androstène (figure 11), possèdent des phases mésomorphes, pour la plupart d'entre eux de type cholestérique, mais également de type smectique [21].

Cependant, s'il est possible de regrouper un certain nombre de molécules mésogènes selon leur type architectural, toutes les molécules connues de ce type ne sont pas mésomorphes, les molécules mésogènes ne représentant que quelques pour cent des molécules connues.

De même une faible modification de la nature chimique d'une molécule peut changer considérablement les propriétés mésomorphes, voire les faire disparaître.

II - DIAGRAMMES DE PHASES
DES MELANGES

CHAPITRE II DIAGRAMMES DE PHASES DES MÉLANGES

Deux sortes d'effets sont surtout utilisés pour observer les changements de phase des mésogènes. Ce sont le changement de texture et la variation d'enthalpie. Ces deux effets existent aussi quand un mélange de corps mésomorphes passe d'une phase à une autre. Il est donc possible en utilisant des techniques qui mettent en oeuvre ces phénomènes, d'étudier les mélanges mésomorphes.

II.1. FORME GENERALE ET POINTS REMARQUABLES D'UN DIAGRAMME DE MELANGE BINAIRE DE MESOGENES.

Si à pression constante, un mélange de deux constituants est établi, ce mélange est caractérisé par sa composition, c'est à dire par la proportion des deux corps qui le constituent, ou encore par la fraction molaire x d'un constituant dans ce mélange.

Si on fait varier la température de ce mélange et que ces deux composants possèdent par exemple une mésophase nématique, sur un intervalle de température défini, il possède en général lui aussi une mésophase nématique.

Les températures de fusion et de clarification, différentes de celles des corps purs, sont des fonctions de la composition du mélange. En étudiant différents mélanges, il est possible d'établir un diagramme thermique où sont portées en ordonnée les températures de début et de fin de transitions et en abscisse les compositions des différents mélanges (figure 12). Sur un diagramme tel que celui de la figure 12, les courbes sont les lieux des points représentatifs de phases en équilibre.

Dans les zones correspondant à l'existence de la phase solide et à l'apparition de la mésophase nématique, le liquidus à la forme classique d'un diagramme binaire. Les courbes de saturation de la solution par rapport aux cristaux des corps purs se coupent au point eutectique E.

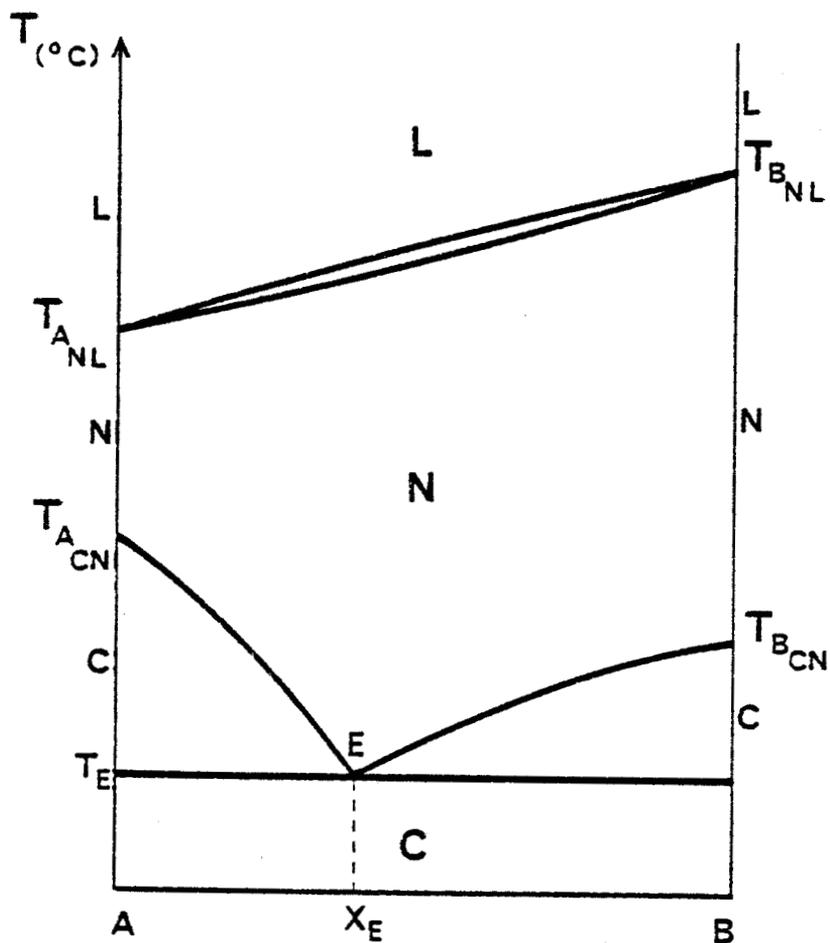


FIGURE 12 : Exemple de diagramme binaire simple.

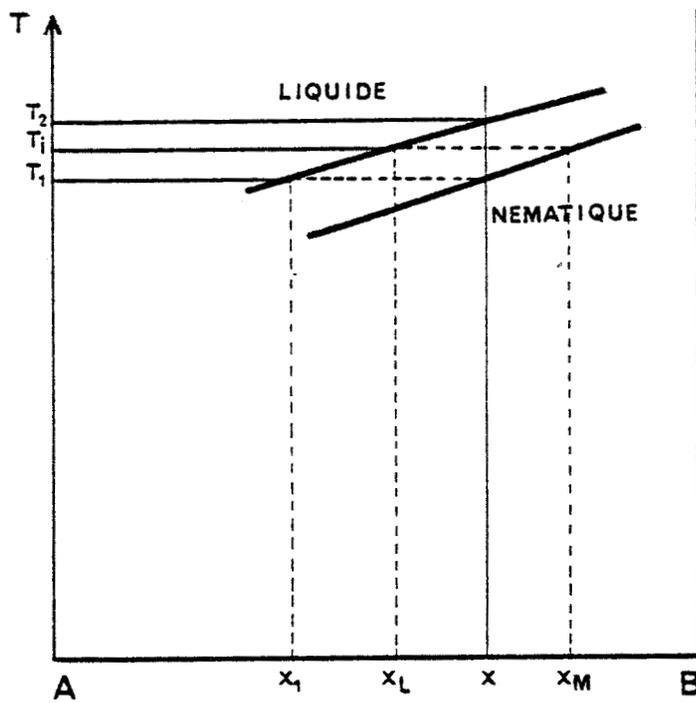


FIGURE 13 : Exemple de fuseau d'un diagramme.



Dans les deux zones limitées par le liquidus et l'isotherme eutectique le système est composé de deux phases en équilibre, c'est un système diphasé. Les zones représentatives de la mésophase et du liquide sont séparées l'une de l'autre par un fuseau. Les systèmes représentés par des points situés à l'intérieur de ce fuseau comportent eux aussi deux phases (nématique et liquide) en équilibre, ce sont aussi des systèmes diphasés.

Si l'on observe la fusion d'un mélange de composition donnée x , (figure 13) à la température T_1 apparaît du liquide qui sur l'intervalle de température T_1 T_2 reste en équilibre avec la mésophase. Il apparaît que la composition de ce liquide est différente de celle du mélange étudié, elle a pour valeur x_1 [22].

Pour une température intermédiaire T_1 , la composition des phases en présence a évolué, elle est de x_L pour le liquide et de x_M pour la mésophase (figure 13). A la température T_2 la mésophase s'est totalement transformée et la composition du liquide est alors x .

En dehors de ces zones particulières, le système est monophasé. Si l'on peut trouver sur un diagramme un chemin continu allant d'un corps pur à l'autre et tel que tous ses points représentent un système dans un état monophasé, il y a miscibilité totale des deux corps dans cet état. Sur le diagramme de la figure 12 cette miscibilité est totale dans les états nématique et liquide que présentent les deux corps purs.

II.2. DIAGRAMME DE PHASE DES MELANGES DE DEUX CORPS QUI POSSEDENT PLUSIEURS MESOPHASES DONT L'UNE EST COMMUNE.

Deux corps qui possèdent une même mésophase peuvent également posséder d'autres mésophases et celles ci ne sont pas forcément du même type ; s'il en est ainsi, l'allure générale du diagramme est alors différente.

En effet, si l'un des constituants possède une mésophase M que ne possède pas l'autre, il ne peut pas y avoir de miscibilité totale des deux corps dans l'état M et les fuseaux ne vont plus d'une extrémité à

l'autre du diagramme. Ils vont de la transition du corps pur à un point triple du diagramme (figure 14). Ce point triple représente l'équilibre de trois phases.

Par exemple au point T_1 , sur la figure 14, la mésophase smectique C (S_C), la mésophase nématique N et la phase cristalline du corps B se trouvent en équilibre.

II.3. DIAGRAMME DE PHASE DE DEUX CORPS QUI N'ONT PAS LES MEMES MESOPHASES.

Si les deux corps étudiés ne possèdent pas de mésophase de même type, il n'est pas possible d'observer de miscibilité totale des deux constituants dans un état mésomorphe. Le diagramme est constitué de fragments de fuseau ou de lignes de saturation situés entre un point représentatif d'une transition de l'un des constituants purs et un point triple, ou même entre deux points triples (figure 15).

II.4. DIAGRAMME DE PHASE DES MELANGES D'UN CORPS POSSEDANT UNE PHASE MESOMORPHE STABLE ET D'UN CORPS QUI N'EN POSSEDE PAS.

Les mélanges d'un corps pur qui possède une phase mésomorphe stable à l'état pur avec un corps qui n'en possède pas présentent dans un domaine plus ou moins étendu de température et de concentration, une phase mésomorphe stable (figure 16).

L'allure de ce diagramme est identique au cas de la figure 12 du côté du corps mésogène. Du côté des mélanges plus riches en corps non mésogène, l'allure du diagramme est particulière. La courbe de saturation de la solution mésomorphe par rapport aux cristaux du corps pur non mésogène et le fuseau correspondant à la transition mésomorphe liquide se coupent en un point qui correspond à la concentration et à la température maximum d'existence de la phase mésomorphe.

Pour interpréter un diagramme simple comme celui de la figure 16, Bogojawslensky et Winogradov [23] ont proposé l'hypothèse d'une transition mésomorphe liquide virtuelle pour le corps qui ne possède pas de phase mésomorphe stable. Ils supposent cette transition caractéristique du corps pur, c'est à dire indépendante du deuxième corps utilisé pour établir le diagramme. La validité de cette hypothèse a été confirmée par un certain nombre de mesures récentes [24].

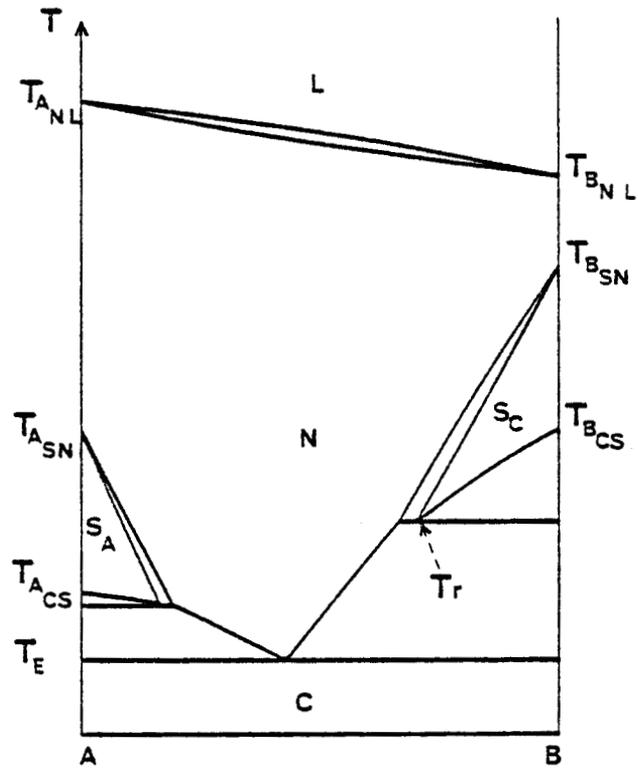


FIGURE 14 : Exemple de diagramme où la miscibilité des deux constituants n'est pas totale dans toutes les mésophases.

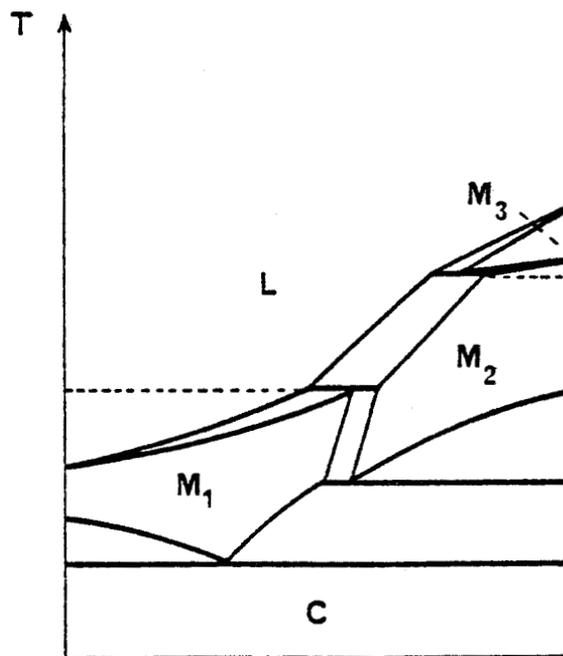


FIGURE 15 : Exemple de diagramme de mélange où les deux corps n'ont aucune mésophase de même type.

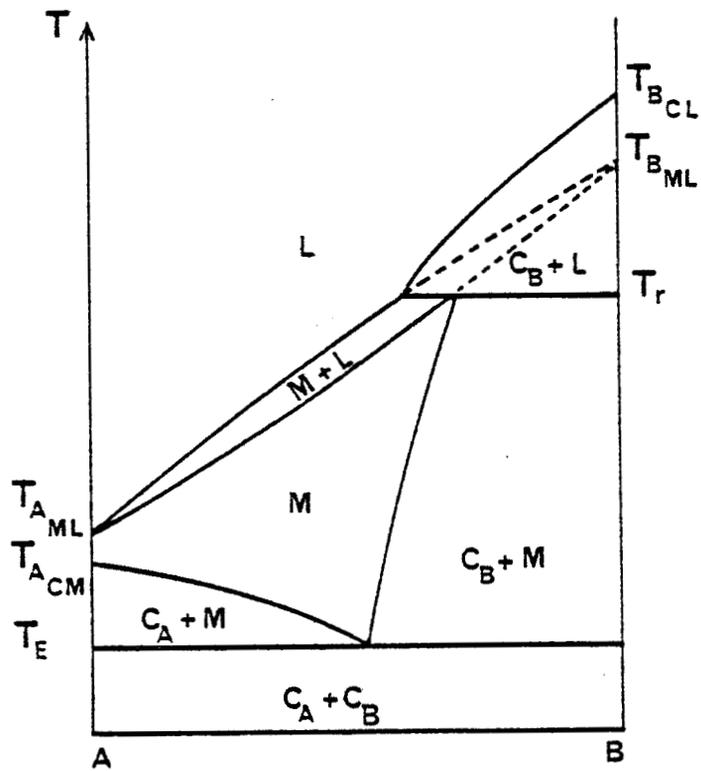


FIGURE 16 : Exemple de transition virtuelle.



II.5. CALCUL DES DIAGRAMMES BINAIRES DES MELANGES DE CORPS POSSEDANT DES MESOPHASES.

Les propriétés des phases mésomorphes n'étant pas toujours connues, on ne peut pas retrouver par le calcul les formes de tous les diagrammes observés. Cependant, en utilisant des hypothèses très simplificatives, il est possible de tracer des diagrammes qui très souvent, sont proches des diagrammes observés. Ces hypothèses de calculs sont les suivantes [25] :

- la pression est constante
- les solutions sont supposées parfaites
- les constituants sont indépendants, c'est à dire qu'ils ne réagissent pas chimiquement entre eux.
- les différences de capacités calorifiques d'un corps dans deux états différents sont négligées.

A partir de ces hypothèses, il est possible d'établir par le calcul, ou à l'aide d'abaques, un diagramme isobare en fonction des températures et des enthalpies de transition des corps purs. La discussion des divers cas possibles permet de comprendre des diagrammes et de prévoir des éventualités non encore observées.

En considérant des transitions virtuelles M. Domon [24] généralise cette méthode de calcul a priori à l'étude des mélanges de corps purs qui ne possèdent pas de phase mésomorphe stable à l'état pur. Connaissant les caractéristiques des transitions virtuelles il est possible de prévoir l'existence de phases mésomorphes stables avec des mélanges de corps qui, à l'état pur, ne possèdent pas de mésophase stable.

II.6. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DIAGRAMMES DE PHASE.

S'il est possible de déterminer par le calcul un diagramme binaire, celui-ci peut aussi être établi expérimentalement. Les méthodes les plus utilisées pour établir expérimentalement des diagrammes de phases isobares de mélanges binaires emploient soit un calorimètre, soit un microscope polarisant à platine chauffante.

Les premières sont basées sur le fait qu'à la transition d'une phase à une autre, un échange de chaleur se produit entre le corps et le

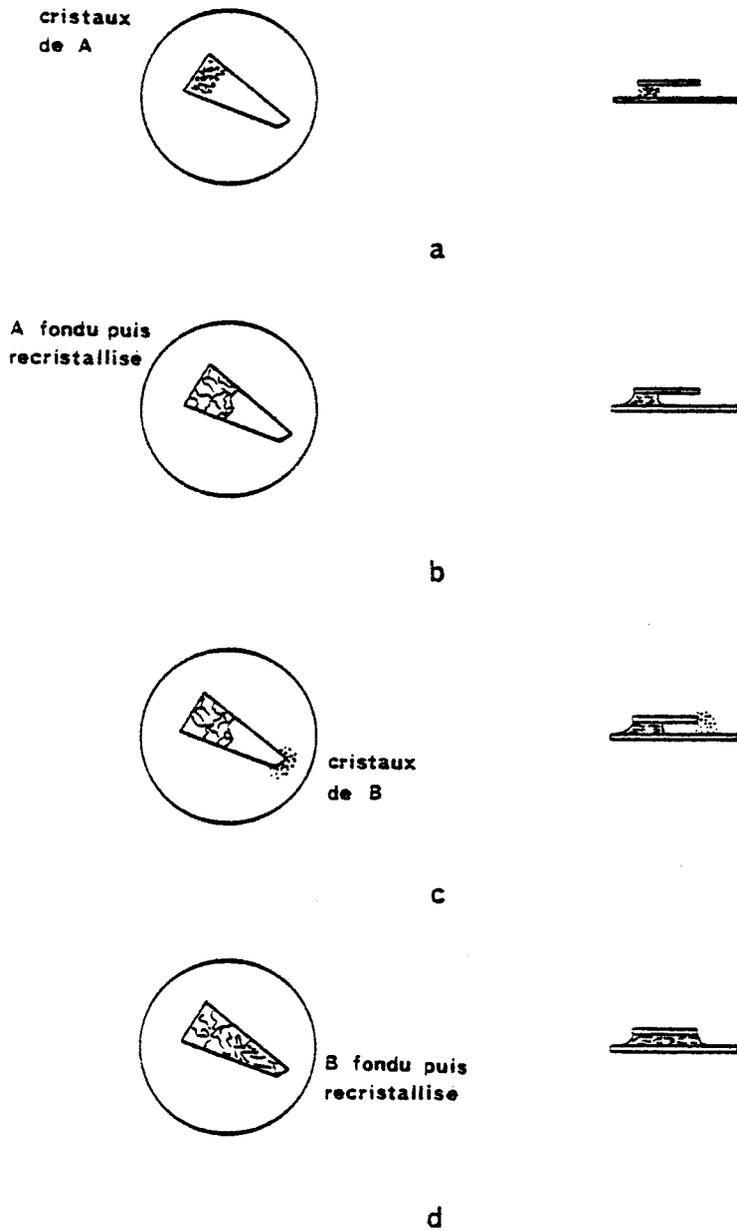


FIGURE 17 : Elaboration d'une préparation de contact (voir texte page 49)



reste de l'univers. Les méthodes les plus courantes sont l'analyse thermique simple ou différentielle et l'analyse enthalpique différentielle. C'est surtout cette dernière qui est utilisée. Elle permet, en plus de la détermination des températures de transitions, de vérifier la pureté des corps.

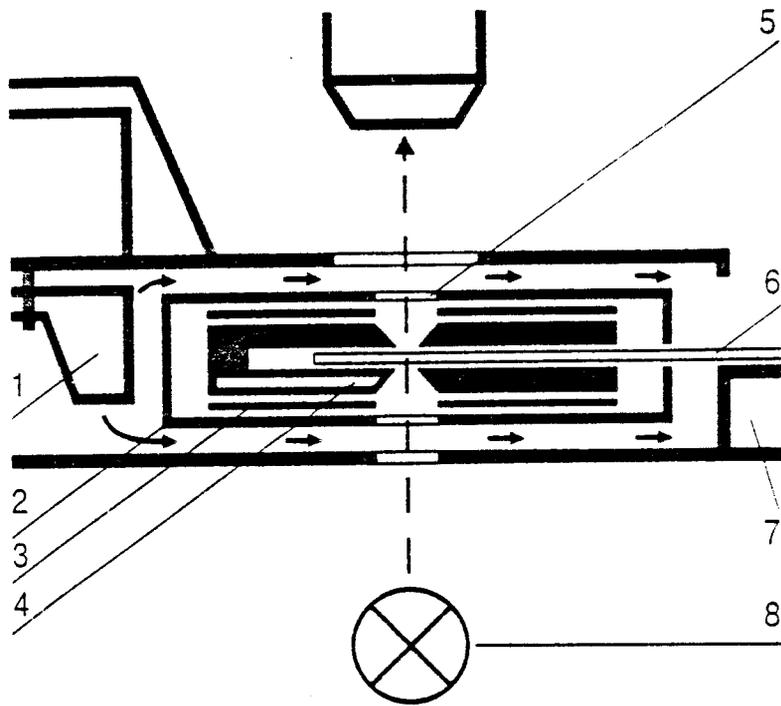
Le second type de méthode est lui basé sur l'observation, au microscope polarisant équipé d'une platine chauffante ou réfrigérante, des changements de textures qui correspondent aux changements de phase. Pour cela l'objet doit être transparent et avoir la forme d'une lame à faces planes et parallèles de très faible épaisseur. Cette méthode peut également s'appliquer aux mélanges si à la place du corps pur on observe un mélange de composition connue. En faisant varier la composition du mélange, il est possible de construire entièrement un diagramme. Cette méthode a un inconvénient majeur, elle nécessite un temps assez long pour la préparation des mélanges nécessaires dont le nombre peut être relativement important.

Une méthode pallie ces inconvénients, c'est la méthode de contact de Kofler [26]. Elle permet de déterminer simultanément, la nature des phases, les températures de points particuliers du diagramme, et donne une idée de la composition des mélanges aux points remarquables. Autres avantages, elle nécessite très peu de produit de l'ordre de 0,1 mg et elle est très rapide. Un expérimentateur habitué peut déterminer un diagramme avec une bonne précision en une demi-heure environ.

II.6.1. Elaboration d'une préparation.

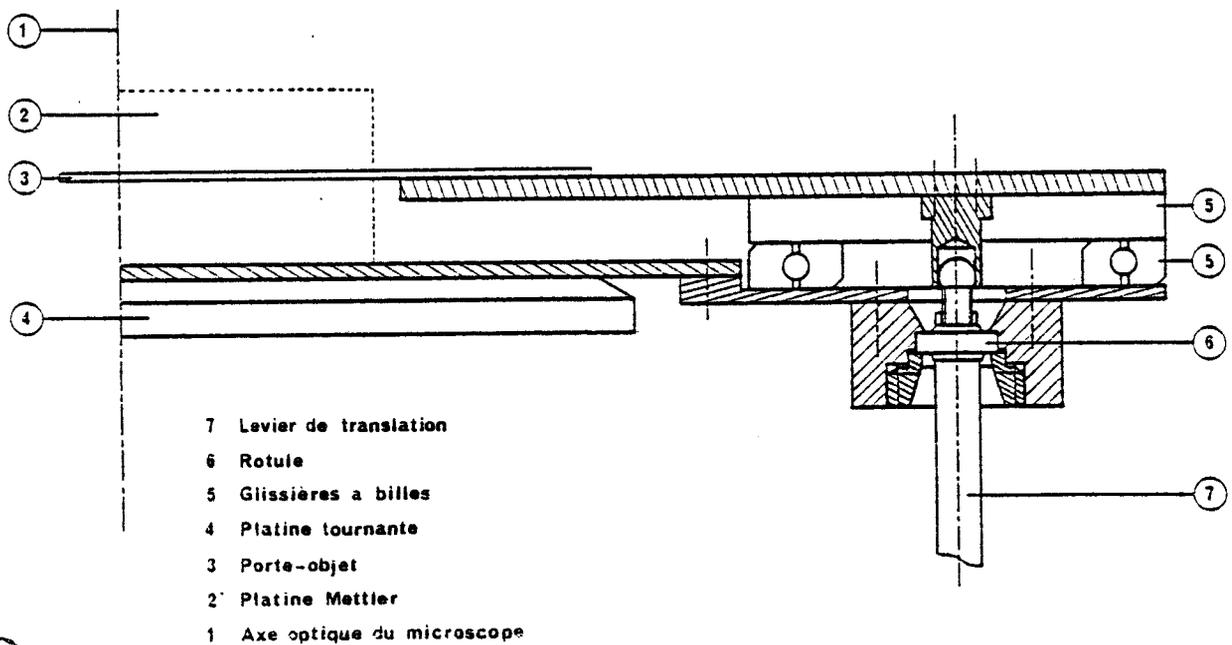
Comme le nom de la méthode l'indique, il faut amener au contact les deux corps que l'on désire étudier. Pour cela il faut connaître auparavant les températures de fusion des deux corps. Ceci est très facilement réalisable avec un microscope polarisant équipé d'une platine chauffante. La préparation est ensuite élaborée sur une lamelle couvre-objet classique utilisée en microscopie.

Le corps qui possède le point de fusion le plus élevé (corps A) est déposé en très faible quantité sur le couvre - objet puis recouvert d'un fragment de couvre - objet de préférence de forme allongée (figure 17 a)



(a)

- 1 Ventilateur
- 2 Paroi intérieure
- 3 Plaques métalliques avec fils de chauffage
- 4 Thermomètre à résistance de platine
- 5 Filtre thermo-isolant
- 6 Porte-objet
- 7 Platine à chariot
- 8 Lampe de microscope



(b)

- 7 Levier de translation
- 6 Rotule
- 5 Glissières à billes
- 4 Platine tournante
- 3 Porte-objet
- 2 Platine Mettler
- 1 Axe optique du microscope

FIGURE 18 : Platine Mettler FP 52 :

a) Schéma de la platine chauffante.

b) Schéma de principe du mouvement de translation.

puis porté à sa température de fusion sur un banc Kofler. Si on a pris soin de mettre peu de produit, en phase fluide celui-ci s'étend seulement sous une partie du fragment de verre (figure 17 b). La préparation est ramenée à température ambiante et le corps A recristallise. A l'opposé du fragment de couvre-objet, là où le corps A ne s'est pas répandu, on dépose les cristaux du deuxième corps (corps B) en contact avec le fragment de verre (figure 17 c). La préparation est à nouveau portée sur le banc Kofler jusqu'au point de fusion de ce deuxième corps. A cette température, il devient fluide et par capillarité s'introduit sous le fragment de verre jusqu'à ce qu'il vienne au contact du premier corps (figure 17 d). La préparation est prête à être observée.

Sur une partie de la préparation, il y a du corps A pur, à l'opposé il y a du corps B pur et entre les deux toutes les compositions intermédiaires peuvent être obtenues.

II.6.2. Observation d'une préparation, matériel utilisé.

La préparation obtenue est placée à l'intérieur d'une platine chauffante montée sur un microscope polarisant. Les observations sont effectuées sur du matériel commercial, un microscope polarisant "Leitz, Pamphot" équipé d'une platine "Mettler, FP 52". Cette dernière est constituée d'un four composé de deux soles chauffantes percées de trous pour l'observation (figure 18 a). Il est possible de déplacer la préparation à l'intérieur du four. Les deux mouvements rectilignes et orthogonaux d'origine sont remplacés par un système à rotule et glissière à billes (figure 18 b) qui permet d'explorer toute la surface de la préparation en un seul mouvement. Cette platine est munie d'un bloc de commande qui assure une régulation de la température du four à 0,1 degré Celsius près ainsi que cinq vitesses de variation de cette température au chauffage ou au refroidissement.

Pour un diagramme binaire simple à eutectique de corps possédant une mésophase nématique tel que celui de la figure 12, les observations sont les suivantes. Tant que la température est inférieure à la température eutectique, on observe deux plages cristallines en contact. La zone de contact est très nettement marquée. A T_E , température de l'eutectique, apparaît dans la zone de contact un liseré fluide qui s'élargit, il présente l'une des textures de la mésophase nématique. Quand le corps le plus fusible fond

la mésophase s'étend à toute la plage occupée par B. Elle s'étend ensuite progressivement vers la région occupée par l'autre constituant. Si la température s'élève encore, le constituant qui a le plus bas point de clarification (A) change de phase. La phase liquide apparaît sous forme d'une plage noire entre polariseurs croisés puisqu'elle est isotrope. Elle s'étend ensuite à l'ensemble de la préparation. Les transitions étant réversibles, les phénomènes se déroulent en sens inverse au refroidissement avec assez souvent des retards dans les changements de phase dus aux phénomènes de surfusion.

II.6.3. Tracé du diagramme.

A partir des observations précédentes, il est possible de construire le diagramme binaire. Les températures des points particuliers sont connues, l'allure générale des courbes d'équilibre est déduite des observations microscopiques. Le diagramme ainsi tracé, n'est pas d'une très grande précision, notamment en ce qui concerne la composition des mélanges aux points remarquables, mais néanmoins il fournit de nombreuses informations. Notamment il permet, de constater l'isomorphie existant entre deux phases de même nature et de déterminer le sens de torsion des mésophases des mésogènes chiraux.

III - DETERMINATION RELATIVE
DES SENS DE TORSION DES
MESOPHASES TORSES

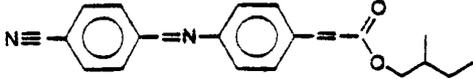
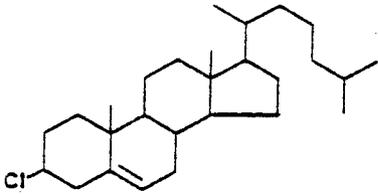
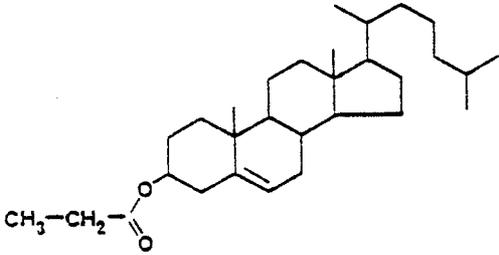
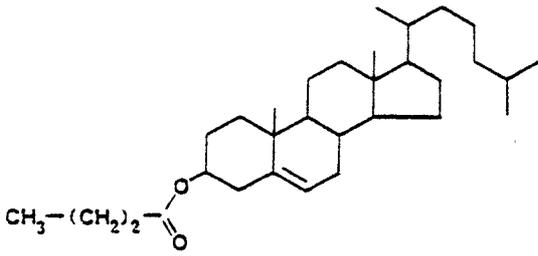
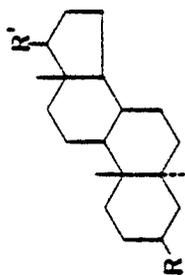
n°	CORPS	Températures (°C)			Sens de torsion	Confi. guration	Ref.
		C	N*	L			
1		● 93,5	● 108,5	●	D	S	4
2		● 97	● [62]	●	D	nat.	4
3		● 98,8	● 114,2	●	G	nat.	4
4		● 96,4	● 107,3	●	G	nat.	4

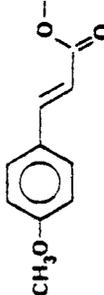
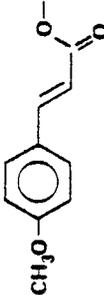
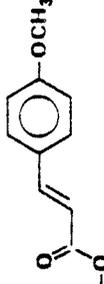
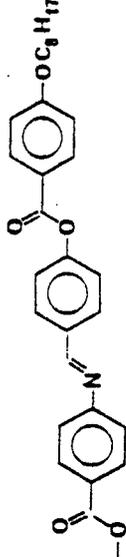
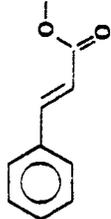
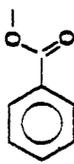
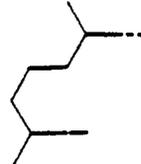
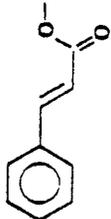
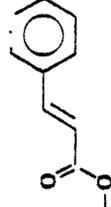
TABLEAU II : Liste des corps chiraux servant de référence pour la méthode de détermination relative des sens de torsion. Les phases que présente un corps sont indiquées par un point dans la colonne correspondante. Les températures sont en degrés Celsius. La température entre parenthèses correspond à une transition qui conduit à une phase métastable. Pour les stéroïdes, la configuration est notée "nat", pour naturelle, il s'agit de celle du stéroïde naturel dont ils dérivent.

TABLEAU III : Liste des corps chiraux dont le sens de torsion a été étudié par la méthode du microdiagnostic. La convention de représentation des phases est la même que celle du TABLEAU II. Certains corps ne présentent pas de mésophase, le sens de torsion indiqué est alors celui qu'ils induisent dans des mésophases cholestériques de mélanges.

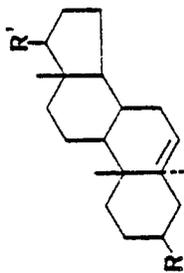
DERIVES DE L'ANDROSTANE



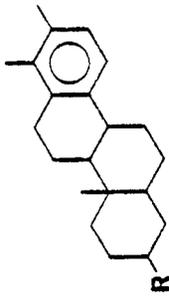
n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)			Sens de torsion	Confi- guration	Réf.
			C	SA	N° L			
5	H-	-OH	● 166		●	G	nat.	21
6	HO-	-H	● 151		●	G	"	"
7	HO-	-CH ₃	● 141		●	G	"	"
8	HO-	-C ₂ H ₅	● 134		●	G	"	"
9	HO-	-C ₃ H ₇	● 118		●	G	"	"
10		-H	● 165		● [114]	G	"	"
11		-CH ₃	● 166	● 180	● 196	G	"	"
12		-C ₂ H ₅	● 156	● 182	● 241	G	"	"
13		-C ₃ H ₇	● 143	● [115]	● 257	D	"	"

14		CH_3O	$-\text{C}_4\text{H}_6$	● 169	● 230,5	D	nat.	21
15		CH_3O	$-\text{C}_3\text{H}_9$	● 141,5	● 194,5	D	"	"
16	H—			● 190	●	D	"	"
17	H—		OC_8H_{17}	● 183	● 221	G	"	32
18			C_2H_5	● 187	●	G	"	21
19				● 137	● 155	G	"	"
20				● 183	● [157]	G	"	"

DÉRIVÉS DE L'ANDROSTÈNE

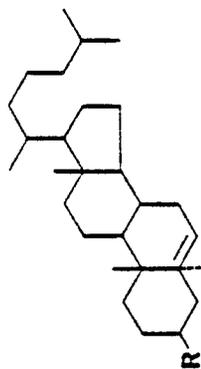


n°	R	R'	TEMPÉRATURES (°C)				Sens de torsion	Confl. guration	Réf.
			C	S _A	N*	L			
21	HO-	-C ₂ H ₅	● 129		●	●	G	nat.	21
22		-C ₂ H ₅	● 158		● [95]	●	G	"	"
23		-C ₂ H ₅	● 178		● [156]	●	G	"	"
24			● 175		● [186]	●	G	"	"
25		-C ₂ H ₅	● 151	● 160	● 283	●	G	"	"

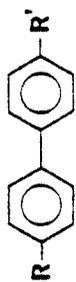
DERIVÉS DU 18ⁿ D HOMO ANDROSTANE

n°	R	TEMPÉRATURES (°C)			Sens de torsion	Confi- gration	Réf.
		C	S _A	N° L			
26	H-	● 156		●	D	nat.	21
27	HO-	● 189		●	D	"	"
28		● 207	● 217	● 244	D	"	"

DÉRIVÉS DU CHOLESTERYLE

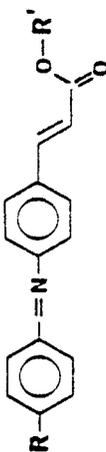


n°	R	TEMPÉRATURES (°C)			Sens de forson	Confi. guration	Réf.
		C	S	N° L			
29	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 79,6	● 90,7	●	G	nat.	29
30	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 96	● 105	●	G	"	"
31	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 78	● 89	●	G	"	"
32		● 172	● 295	●	G	"	21



n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)			Sens de torsion	Confi- guration	Réf.
			C	S _C	N° L			
33	$C_4H_9-CH-CH_2O-$ CH ₃	-COOH	171 ●	215 ●	229 ●	G	R	31
34		-COOH	205 ●	213 ●	241 ●	G	S	"

DERIVES DU BENZYLIDENE AMINO CINNAMATE



35	NO ₂ -		83 ●	●	86 ●	D	R	31
36	NO ₂ -		92,5 ●	●	[74] ●	G	R	"

3115
SIB



TABLEAU IV : Températures des points remarquables des diagrammes binaires de mélanges quand le corps étudié ne possède qu'une mésophase cholestérique.

T A B L E A U I V

Type de diagramme n° figure	C O R P S		zone néma- tique	TEMPÉRATURES (°C) DES POINTS REMARQUABLES									
	A réf. n°	B étudié n°		T _E	T _{ACS} *	T _T	T _{ACS}	T _{ASN} *	T _{AN} *L	T _{BCN} *	T _{BN} *L	T _{min}	
21	3	1	oui	75	98,8	-	-	-	-	114,2	93,5	108,5	106
21	4	1	oui	78	96,4	-	-	-	-	107,3	93,5	108,5	105
21	4	13	oui	88,5	96,4	-	-	-	-	107,3	143	257	-
21	1	13	non	87	93,5	-	-	-	-	108,5	143	257	-
22	12	14	oui	130	-	149,5	156	182	182	241	169	236,5	-
22	28	14	non	127,5	-	204	207	217	217	244	169	236,5	-
22	12	15	non	118	-	152	156	182	182	241	141,5	194,5	-
21	13	15	oui	121	143	-	-	-	-	257	141,5	194,5	-
21	3	19	non	83	98,8	-	-	-	-	114,2	137	155	-
21	13	19	oui	112	143	-	-	-	-	257	137	155	-
21	4	29	non	67,3	96,4	-	-	-	-	107,3	79,6	90,7	85
21	1	29	oui	66,9	93,5	-	-	-	-	108,5	79,6	90,7	87
21	29	30	non	< 40	79,6	-	-	-	-	90,7	96	105	-
21	1	30	oui	< 70	93,5	-	-	-	-	108,5	96	105	75
21	29	31	non	47	79,6	-	-	-	-	90,7	78	89	84
21	1	31	oui	63,5	93,5	-	-	-	-	108,5	78	89	-
22	12	32	non	136	-	150	156	182	182	241	172	295	-
21	1	32	oui	90	93,5	-	-	-	-	108,5	172	295	-
21	3	35	oui	74	98,8	-	-	-	-	114,2	83	86	-
23	2	35	non										

Les températures des points remarquables sont notées directement sur la figure 23

TABLEAU V : Températures des points remarquables des diagrammes binaires de mélanges quand le corps étudié possède des mésophases smectique et cholestérique.

T A B L E A U V

type de diagramme n° figure	C O R P S		zone néma- tique	TEMPÉRATURES (°C) DES POINTS REMARQUABLES											
	A réf. n°	B étudié n°		T _E	T _{A^{CS}}	T _{A^{SN}*}	T _{T^N*}	T _{A^{CN}*}	T _{A^N*L}	T _{T^S}	T _{B^{CS}}	T _{B^{SN}*}	T _{B^N*L}	T _{min^N*}	T _{min^L}
25 b	3	G	12	G	89	-	-	98,8	114,2	150	156	182	241	-	-
25 a	13	D	12	G	115	142	143	257	-	-	156	182	241	-	-
24 a	12	G	11	G	146	-	-	-	241	-	166	180	196	167	-
25 a	13	D	11	G	126	140	143	257	-	-	166	180	196	-	-
24 a	12	G	25	G	150	-	-	-	241	-	151	160	263	155	-
25 b	13	D	25	G	147	-	143	257	149,5	-	151	160	263	-	250
24 a	12	G	28	D	140	-	-	-	241	-	207	217	244	160	-
25 a	13	D	28	D	115	135,5	143	257	-	-	207	217	244	-	-
25 b	13	D	34	G	141	-	143	257	203	205	213	241	-	214	
24 a	33	G	34	G	163,5	215	-	229	-	205	213	241	212	-	

les températures des points remarquables sont notées sur le diagramme à la figure 24 b.

les températures des points remarquables sont notées sur le diagramme de la figure 24 c.

TABLEAU VI : Températures des points remarquables des diagrammes binaires de mélanges quand le corps étudié possède une mésophase cholestérique monotrope.

TABLEAU VI

type de diagramme n° figure	C O R P S				zone néma- tique	TEMPÉRATURES (°C) DES POINTS REMARQUABLES									
	A n°	réf. sens	B n°	étudié sens		T _E	T _{ACN*}	T _{IS}	T _{ACS}	T _{ASN*}	T _{AN*L}	(T _B N*L)	T _{TL}	T _{BCL}	
26	3	G	10	G	non	98,5	98,8	-	-	-	114,2	114	108	165	
26	13	D	10	G	oui	118	143	-	-	-	257	114	152,5	165	
27	12	G	20	G	non	142	-	152,5	156	182	241	157	177	193	
26	13	D	20	G	oui	130,5	143	-	-	-	257	157	182	193	
27	12	G	22	G	non	103	-	153	156	182	241	95	145	158	
26	13	D	22	G	oui	117	143	-	-	-	257	95	142	158	
27	12	G	23	G	non	141	-	145,5	156	182	241	156	175	178	
26	13	D	23	G	oui	118	143	-	-	-	257	156	163	178	
27	12	G	24	G	non	130	-	155	156	182	241	166	168,5	175	
26	13	D	24	G	oui	119,5	143	-	-	-	257	166	170	183	
26	3	G	36	G	non	79,5	98,8	-	-	-	114,2	74	87,4	92,5	
26	1	D	36	G	oui	58	93,5	-	-	-	103,5	74	82	92,5	

TABLEAU VII : Températures des points remarquables des diagrammes binaires de mélanges quand le corps chiral étudié n'est pas mésogène.

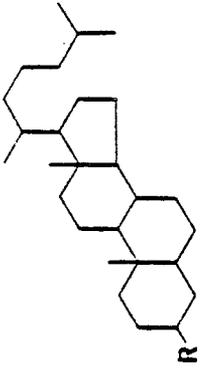


T A B L E A U V I I

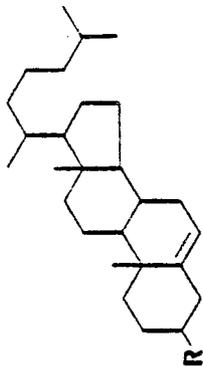
type de diagramme n° figure	C O R P S		zone néma- tique	TEMPERATURES (°C) DES POINTS REMARQUABLES										
	A n°	réf. sens		B étudié n°	sens	T _E	T _{T_S}	T _{T_N*}	T _{T_L}	T _{A_{CS}}	T _{A_{SN}*}	T _{A_{CN}*}	T _{A_N*L}	T _{B_{CL}}
29 a	12	G	5	G	137	147	155	-	156	182	-	241	166	
28	13	D	5	G	135	-	137,5	-	-	-	143	257	166	
29 a	12	G	6	G	117,5	149	154	-	156	182	-	241	151	
28	13	D	6	G	119	-	136	-	-	-	143	257	151	
29 a	12	G	7	G	104	148,5	155	-	156	182	-	241	141	
28	13	D	7	G	98	-	136,5	-	-	-	143	257	141	
29 b	12	G	8	G	115	150	147,5	-	156	182	-	241	134	
28	13	D	8	G	115	-	135	-	-	-	143	257	134	
29 b	12	G	9	G	102,5	150	146,5	-	156	182	-	241	118	
28	13	D	9	G	101	-	131	-	-	-	143	257	118	
31 b	12	G	16	G	voir température des points remarquables sur figure 31b									
30	13	D	16	G	137	-	-	155,5	-	-	143	257	190	
31 a	12	G	18	G	145,5	-	147	149,5	156	182	-	257	167	
30	13	D	18	G	125	-	-	160	-	-	143	257	167	
29 b	12	G	21	G	120	149	144,5	-	156	182	-	241	129	
28	13	D	21	G	118	-	136	-	-	-	143	257	129	
29 b	12	G	26	D	131	154,1	149,8	-	156	182	-	241	156	
28	13	D	26	D	128	-	134	-	-	-	143	257	156	
29 b	12	G	27	D	145,2	154,5	148,7	-	156	182	-	241	189	
30	13	D	27	D	139,5	-	-	153	-	-	143	257	189	

TABLEAU VIII : Liste des corps chiraux mésogènes à sens de torsion connu.

DERIVES DU CHOLESTANYLE



n°	R	TEMPERATURES (°C)				Sens de torsion	Conf. guration	Réf.
		C	S	N*	L			
37	HO-	● 146			●	D	nat.	20
38	Cl-	● 114			●	D	"	27
39		●			●	G	"	20
19		● 137		● 155	●	G	"	34
39 _a	C ₈ H ₁₇ -	● 39,8	● 52,7	● 87,1	●	G	"	34 a
39 _b	C ₁₀ H ₂₁ -	● 48,4	● 81	● 92,1	●	G	"	34 a



n°	R	TEMPÉRATURES (°C)				Sens de torsion	Confi. guration	Réf.
		C	S	N°	L			
40	a cholestérol HO—	● 105,5		●		D	nat.	20
41	b esters d'acide minéraux F—	● 94		●		D	"	28
2	Cl—	● 97		● [62]		D	"	4
42	Br—	● 100,5		● [69]		D	"	28
43	I—	● 95		● 105,5		G	"	"
44	HS—	● 98		● [54,5]		D	"	"
45	c esters saturés d'acide gras non ramifiés 	● 97,5		● [60,5]		G	"	4
46		● 116,5		● [94,5]		G	"	"

3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 98,8	● 114,5	G	nat.	4
4	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 96,5	● 107,3	G	"	"
47	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 99,5	● 101,5	G	"	20
48	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 114	● [92,5] ● [95,5]	G	"	4
29	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 79,6	● [76,1] ● 90,7	G	"	"
49	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_8-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 90,5	● [77,5] ● 92	G	"	"
50	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{10}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 92,5	● [81,9] ● [90]	G	"	"
51	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{12}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 83,5	● 78,8 ● 84,8	G	"	"
52	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	● 111	● [109]	G	"	"

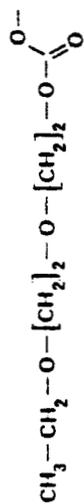
d ester saturé d'acide gras ramifié



e esters de l'acide carbonique

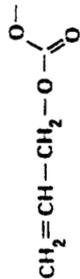


e₁ saturé



53

e₂ insaturés



30

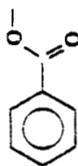


31

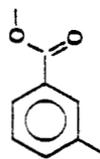


54

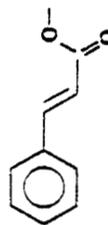
f esters d'acides aromatiques



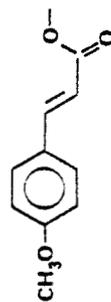
55



56



57



32

28

nat.

D

10 ● ● 32 ● ●

34

"

G

96 ● ● 105 ● ●

34

"

G

78 ● ● 89 ● ●

28

"

G

<0 ● ● 17 ● ● 34 ● ●

4

"

G

145 ● ● 173 ● ●

4

"

G

137 ● ●

4

"

G

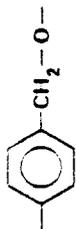
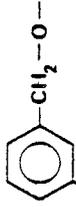
160 ● ● 208 ● ●

34

"

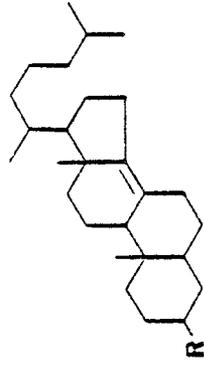
G

172 ● ● 295 ● ●

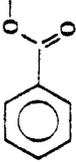
58	<p>g éthers d'alcools aromatiques</p> 	● 130	● 141,5	G	4
59		● 94	● 125	G	4



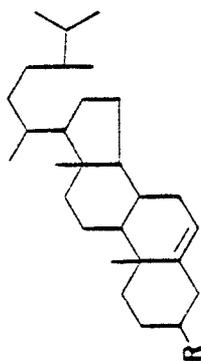
DERIVES DU DORISTERYLE



n°	R	TEMPERATURES (°C)			Sens de torsion	Confi- guration	Ref.
		C	S	N° L			
60	a doristerol HO—	● 119,5		●	D	nat.	20
61	b ester d'acide minéral Cl—	● 96		● [64]	D	"	"
62	c esters saturés d'acides gras non ramifiés 	● 78		●	D	"	"
63		● 80,5		● 83,5	D	"	"
64		● 81		● [76]	D	"	"
65		● 83		● [67]	D	"	"

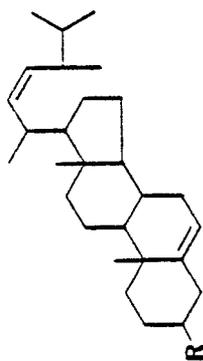
66	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	85	● ● [63] ●	D	nat.	20
67	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	65	● ● [55,5] ●	D	"	"
68	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	48,5	● ● 69 ●	D	"	"
69	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_7-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	45	● ● 69 ●	D	"	"
d esters saturés de l'acide carbonique						
70	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	53	● ● 62 ●	D	"	"
71	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	41,5	● ● 62 ●	D	"	"
72	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_7-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	31	● ● 48 ●	D	"	"
e ester d'acide aromatique						
73		111	● ● 141 ●	D	"	"

DERIVE DU CAMPESTERYLE



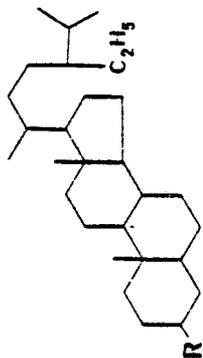
n°	R	TEMPERATURES (°C)				Sens de torsion	Confi- guration	Ref.
		C	S	N°	L			
74	Cl-	●	104	●	D	nat.	27	

DERIVE DU STIGMASTERYLE



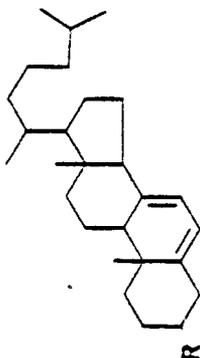
75	Cl-	●	94,5	●	D	nat.	27
----	-----	---	------	---	---	------	----

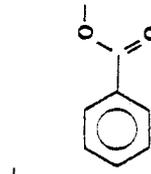
DERIVE DU STISTERYLE



n°	R	TEMPERATURES (°C)			Sens de torsion	Confi- guration	Ref.
		C	S	N*			
76	Cl-	●	82,7	●	D	nat.	27

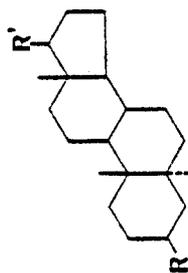
DERIVES DU 7 DEHYDROCHOLESTERYLE



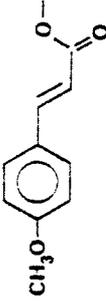
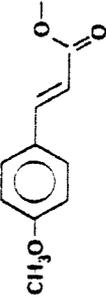
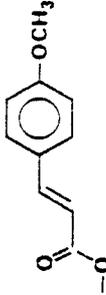
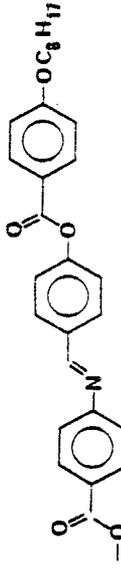
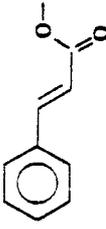
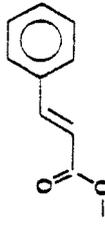
77	a déhydrocholestérol HO -	●		●	D	nat.	20
78	b ester d'acide minéral Cl -	●		●	D	"	"
79	c ester saturé d'acide gras non ramifié CH ₃ -C(=O)-O-	●		●	G	"	"
80	d ester d'acide aromatique 	●		●	G	"	"



DERIVES DE L'ANDROSTANE

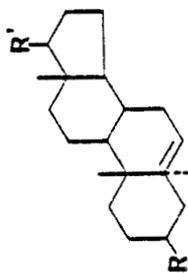


n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)				Sens de torsion	Confi. guration	Réf.
			C	SA	N°	L			
5	H-	-OH	● 166			●	G	nat.	34
6	HO-	-H	● 151			●	G	"	"
7	HO-	-CH ₃	● 141			●	G	"	"
8	HO-	-C ₂ H ₅	● 134			●	G	"	"
9	HO-	-C ₃ H ₇	● 118			●	G	"	"
10		-H	● 165		● [114]	●	G	"	"
11		-CH ₃	● 166	● 180	● 196	●	G	"	"
12		-C ₂ H ₅	● 156	● 182	● 241	●	G	"	"
13		-C ₃ H ₇	● 143	● [115]	● 257	●	D	"	"

14		$-C_4H_9$	● 169	● 236,5	D	nat.	34
15		$-C_5H_{11}$	● 141,5	● 194,5	D	"	"
16		H-	● 190	●	D	"	"
17		H-	● 183	● 221	G	"	32
18		C_2H_5	● 167	●	G	"	34
20			● 193	● [157]	G	"	"

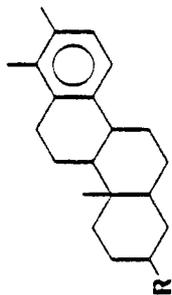


DERIVES DE L'ANDROSTENE



n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)			Sens de torsion	Confi. guration	Ref.
			C	S _A	N° L			
21	HO-	-C ₂ H ₅	● 129		●	G	nat.	34
22		-C ₂ H ₅	● 158		● [95]	G	"	"
23		-C ₂ H ₅	● 178		● [156]	G	"	"
24			● 175		● [166]	G	"	"
25		-C ₂ H ₅	● 151	● 163	● 263	G	"	"

BUS
LILLE

DERIVES DU 18ⁿ D HOMO ANDROSTANE

n°	R	TEMPERATURES (°C)	Sens de torsion	Confi. guration	Réf.
		C SA N* L			
26	H-	● 156	D	nat.	34
27	H10-	● 189	D	"	"
28		● 207 ● 217 ● 244	D	"	"

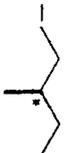
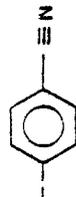
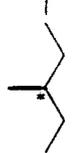
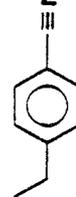
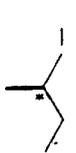
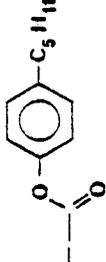
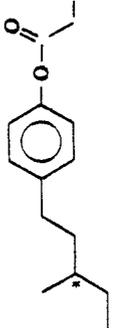
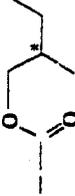
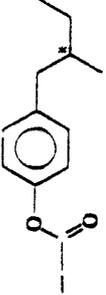


DERIVES DU BIPIENYLE



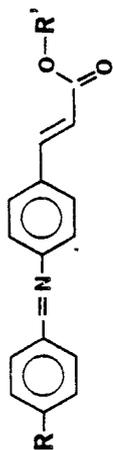
BUS
LILLE

n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)	Sens de torsion	Confir- -guration	Réf.
			C S _C N ^o L			
33		--COOH	● 171 ● 215 ● 229 ●	G	R	34
34		--COOH	● 205 ● 213 ● 241 ●	G	S	34
81			● 68 ● 80 ● 103 ●	D	S	35
82			● 76 ● 94 ● 148 ●	D	S	35
83		--≡N	● 9 ● 9 ^A ● [-14] ● [-22] ●	G	S	35,34b
84		--≡N	● 53,5 ● [9] ●	G	S	"
85		--≡N	● 57,5 ● [35] ●	G	S	"

86			● 157	● 202	G	S	33,34b
87			● 91,6	● 110,8	G	S	"
88			● 63,6	● 138,2	D	S	34b
89			● 99,2	● 205	G	S	35,34b
90			● -4	● [-70]	D	S	34b
91			● 57,8	● 123,4	D	S	34b

C S_A S_C N^{*} L
 ● 57,8 ● [55,3] ● 123,4 ● 144,5 ●

BENZYLIDENES AMINO-CINNAMATES



n°	R	R'	TEMPERATURES (°C)				Sens de torsion	Confi- guration	Réf.
			C	S	N*	L			
1	N≡-		● 93,5		● 108,5	●	D	S	4
35	NO ₂ -		● 83		● 86	●	D	R	34
36	NO ₂ -		● 92,5		● [74]	●	G	R	"

AUTRES CORPS

92			C ● 144	S _G ● 160,4	S _C ● 208	S _G ● 225	L ●	G	S	36
93			C ● 138	S _{Cd} ● [110]	S _A ● [121]	S _A ● 147	L ●	G	(-)	32



CHAPITRE III DÉTERMINATION RELATIVE DES SENS DE TORSION DES MESOPHASES TORSSES

III.1. RAPPEL DU PRINCIPE.

La torsion spontanée des mésophases des corps chiraux est une des propriétés remarquables de ces dernières. Cette torsion est caractérisée par son sens, c'est à dire torsion droite ou torsion gauche, et par la valeur de son pas.

Dès 1922, G. Friedel [4] propose deux méthodes pour déterminer ce sens. La première est basée sur l'existence de la réflexion sélective. Si la mésophase réfléchit sélectivement la lumière, celle-ci est polarisée circulairement. selon les corps elle est circulaire droite ou circulaire gauche. De ce renseignement il est possible de déduire le sens de torsion de la mésophase. Un corps qui réfléchit de la lumière polarisée circulairement gauche a une torsion gauche, et un corps qui réfléchit de la lumière polarisée circulairement droite a une torsion droite [4]. Une torsion droite correspond pour un observateur recevant la lumière réfléchie à une rotation de l'analyseur dans le sens des aiguilles d'une horloge, une torsion gauche à un sens opposé. Avec de nombreuses mésophases torsées, il n'est pas possible d'observer ce phénomène de réflexion sélective. D'une part la préparation n'a pas toujours une texture planaire, et, d'autre part, la valeur de la longueur d'onde moyenne qui caractérise la réflexion sélective est fonction du pas de torsion de la mésophase. Si ce pas de torsion est trop grand ou trop petit, la réflexion sélective a lieu dans des zones extérieures à la bande des longueurs d'ondes visibles. Dans ce cas il n'est pas possible de déterminer simplement le sens de la torsion par analyse du phénomène de réflexion sélective.

La deuxième méthode que propose G. Friedel consiste à étudier le sens du pouvoir rotatoire apparent des mésophases torsées. Ce pouvoir rotatoire est lié à la réflexion sélective. Par exemple pour un corps dextre, il est gauche pour les longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde moyenne de réflexion sélective. Pour les longueurs d'ondes inférieures

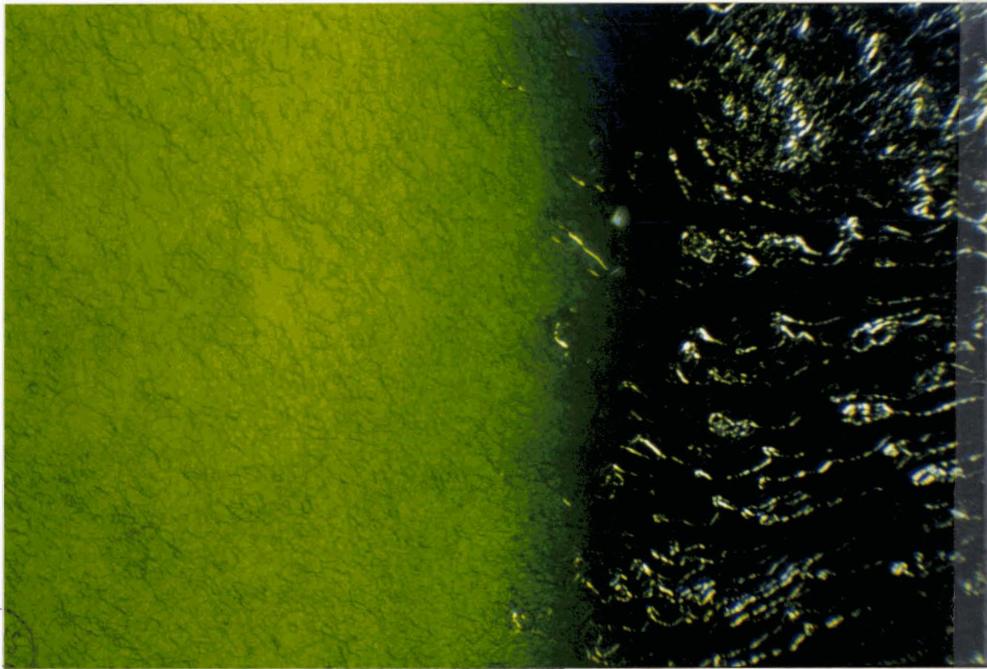


FIGURE 19 : Photomicrographie d'une préparation de contact établie avec le propionate (3 TABLEAU II ; à gauche) et le butyrate (4 TABLEAU II ; à droite) de cholestéryle. Ces deux corps possèdent le même sens de torsion.

à celle-ci, il est droit et il change à nouveau de signe pour les très faibles longueurs d'ondes. Avec cette deuxième méthode, les mêmes problèmes se posent dans les cas où la préparation n'a pas une texture planaire. De même quand la réflexion sélective de la lumière ne se produit pas dans la zone visible, il n'est pas possible de savoir si la longueur d'onde pour laquelle ce signe a été étudié, est inférieure ou supérieure à la longueur d'onde de réflexion sélective.

Une troisième méthode consiste à mesurer la longueur d'onde moyenne de la réflexion sélective pour plusieurs mélanges du corps étudié avec un corps de sens de torsion connu [27, 28]. Cette dernière méthode exige une quantité notable de produit et de plus elle est assez longue à mettre en oeuvre.

Aucune des trois méthodes ne permettait d'effectuer commodément une étude systématique du sens de torsion des mésophases disponibles. Pour cela il est nécessaire de disposer d'une méthode qui soit fiable, de mise en oeuvre rapide et de plus nécessitant très peu de produit pour pouvoir étudier les corps synthétisés en laboratoire où souvent la quantité de produit est très faible.

En 1972, J. Billard [1] propose une nouvelle méthode qu'il nomme "microdiagnostic rapide du sens de torsion des mésophases". Ce microdiagnostic utilise la méthode de contact déjà décrite. En effet, si une préparation de contact est établie avec des corps possédant une mésophase cholestérique par exemple, la torsion des différents mélanges a en général une variation continue et monotone entre les valeurs qu'elle prend pour les corps purs. Avec une telle variation de la torsion des mélanges, deux cas se présentent. Les deux corps purs possèdent le même sens de torsion : les différents mélanges conservent ce sens de torsion et l'observation d'une préparation de contact au microscope polarisant permet de constater l'isomorphie entre les deux mésophases. Une telle préparation de contact est représentée sur la figure 19. Les deux corps utilisés sont deux esters de cholestéryle, le propionate 3 (Tableau II) et le butyrate 4 (Tableau II). Ces deux corps ont le même sens de torsion. Aucune discontinuité n'est à noter au niveau de la zone de contact, l'isomorphie est totale entre les deux mésophases. La différence de coloration est due à une valeur différente du pouvoir rotatoire pour les deux mésophases.

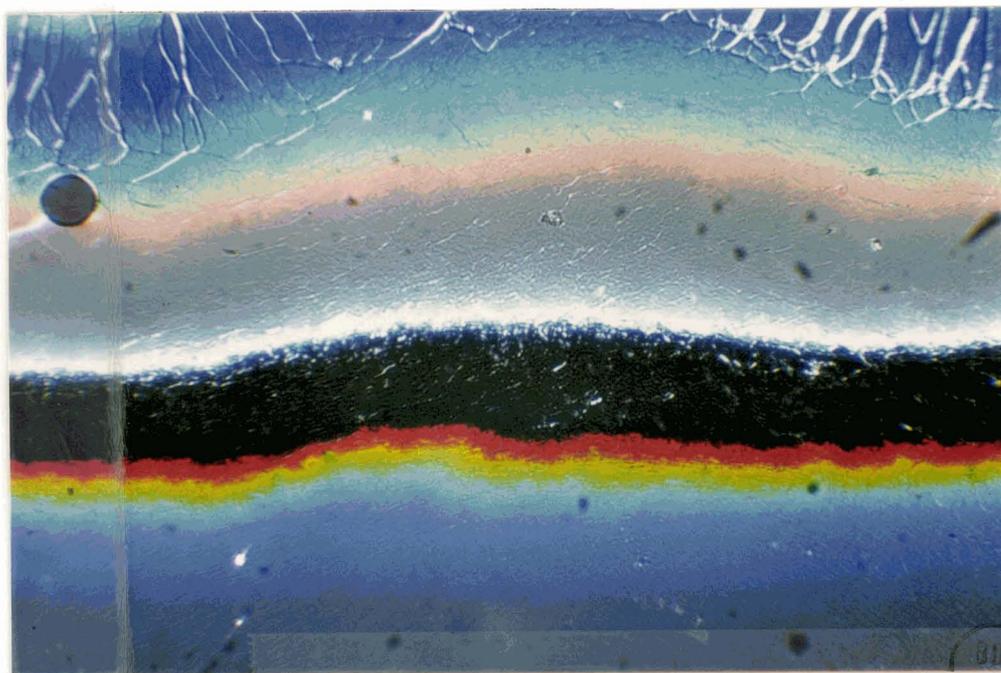
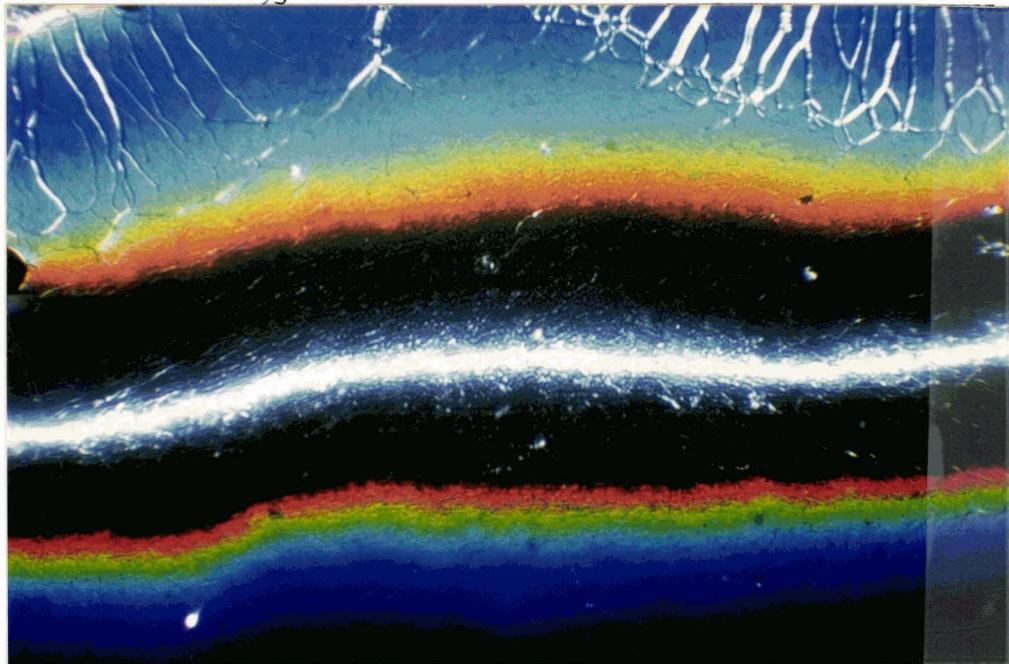
FIGURE 20 : Photomicrographie d'une préparation de contact établie avec le myristate (51 TABLEAU VIII ; en haut) et le chlorure (2 TABLEAU II ; en bas) de cholestéryle. Ces deux corps possèdent des sens de torsion différents et une faible biréfringence. a) l'analyseur et le polariseur sont croisés, b) l'analyseur est tourné à droit d'un angle de 2 degrés, c) l'analyseur est tourné à gauche d'un angle de 2 degrés.

corps 51

20a

zone sans torsion

corps 2

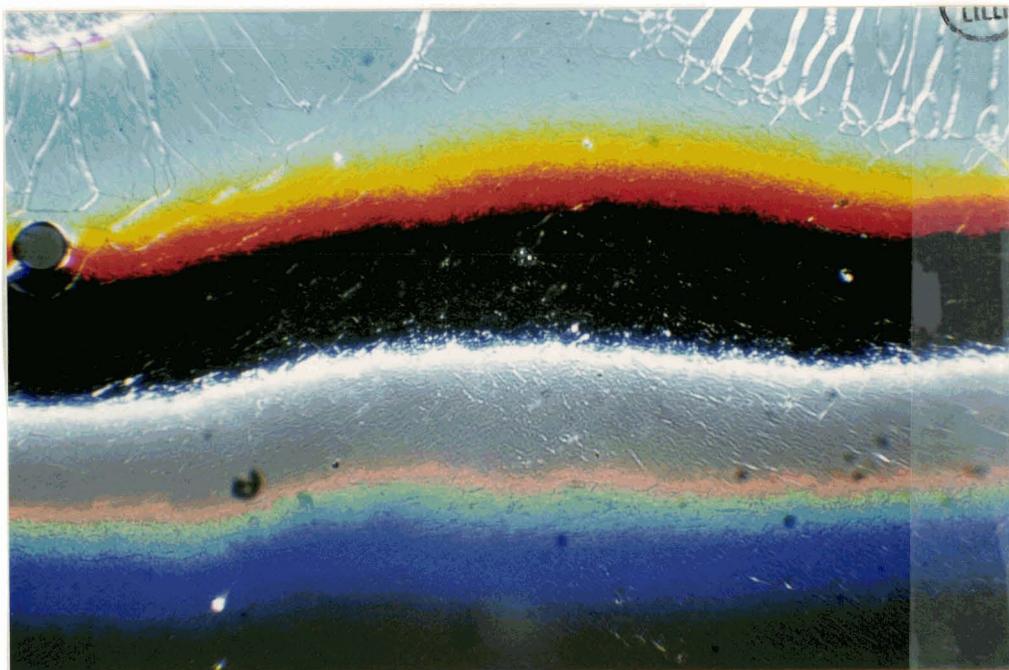


domaine de réflexion sélective.

20b

domaine de réflexion sélective

20c



Si les deux corps purs possèdent des sens de torsion opposés, les différents mélanges ont une torsion fonction de leur composition, et il existe un mélange qui est sans torsion. L'observation d'une préparation de contact au microscope polarisant permet de détecter l'existence de ce mélange. Ayant une torsion nulle, il a une texture différente de celle des mélanges torsés. Cette texture est souvent proche de la texture à fils de la mésophase nématique décrite au paragraphe I.3.1. La préparation de contact de la figure 20 a été établie avec le chlorure de cholestéryle 2 (Tableau II) et le myristate de cholestéryle [4]. La zone claire au centre de la photomicrographie correspond à la zone de changement de sens de torsion. Les bandes isochromatiques de couleurs plus marquées parallèles à cette bande sans torsion sont dues au phénomène de réflexion sélective de la lumière. Cette méthode permet donc une détermination relative des sens de torsion de deux mésophases.

Pour déterminer le sens de torsion absolu d'une mésophase par cette dernière méthode il est nécessaire d'utiliser un corps dont la nature et le sens de torsion de la mésophase sont connus. Si dans une préparation de contact avec le corps à étudier une zone nématique apparaît, les deux corps possèdent des sens de torsion opposés ; s'il n'y a pas de zone nématique, les sens de torsion sont identiques. Dans un cas comme dans l'autre il est très facile de vérifier l'exactitude du résultat par une contre-expérience, en utilisant une nouvelle référence de sens de torsion opposé. Cette méthode est vérifiée en utilisant des corps dont Friedel avait déterminé le sens de torsion [1, 4] puis appliquée à l'étude de nombreux cas. Elle présente tous les avantages requis pour une étude systématique, elle ne fait plus intervenir le phénomène de réflexion sélective, ni celui du pouvoir rotatoire.

Le microdiagnostic du sens de torsion permet d'étudier aussi les corps chiraux qui ne possèdent pas de mésophase cholestérique stable, mais une mésophase cholestérique métastable notée $[N^*]$. C'est à dire que cette mésophase n'apparaît pas directement au chauffage entre les phases solide et liquide, mais au refroidissement à partir de la phase liquide. Cette méthode permet également l'étude des corps chiraux qui ne possèdent pas de mésophase cholestérique. Il est possible de déterminer le sens de torsion induit par ces corps dans les mésophases cholestériques des

mélanges avec d'autres corps. Ainsi il est possible d'étudier les sens de torsion de tous les corps appartenant à une même série chimique, qu'ils aient une mésophase cholestérique ou non. En effet comme il est indiqué au paragraphe I.5., l'existence ou non d'un caractère mésogène est souvent liée à une très légère modification de la molécule. Ainsi dans une série chimique obtenue par accroissement d'une chaîne latérale par exemple, des dérivés ont une mésophase, d'autres n'en ont pas. Si ces dérivés sont chiraux, la méthode de microdiagnostic permet de déterminer le sens de torsion de chacun d'eux.

III.2. DIFFERENTS TYPES DE CORPS ETUDIES.

Pour étudier ces corps, il est nécessaire de disposer d'un certain nombre de substances de référence. Pour qu'un corps puisse servir de référence, il lui faut présenter un certain nombre de qualités. Tout d'abord, il faut que son sens de torsion soit déterminé, et d'autre part que le domaine de température où la mésophase peut être observée soit suffisamment étendu, il faut également que les températures d'existence de cette mésophase de référence soient voisines de celles du corps à étudier. Si les deux constituants ne présentent des mésophases de même nature que dans des domaines de températures disjoints et trop éloignés l'un de l'autre, il ne peut être observé sur une préparation de contact qu'une frange étroite de mésophase à chaque température. Dans ces conditions les observations sont malaisées. Ce cas est donc à éviter.

Des corps dont les sens de torsion des mésophases ont été déterminés par l'une des méthodes mentionnées au paragraphe III.1, sont regroupés dans le Tableau II. Dans ce Tableau sont consignés la forme géométrique de la molécule, les températures des transitions, les natures des mésophases, le sens de torsion de la mésophase cholestérique et la configuration de la molécule. Dans le cas des stéroïdes la configuration est notée "nat.", c'est à dire correspondant à celle du stéroïde naturel dont ils dérivent.

Les origines de ces produits sont diverses. Trois sont des produits commerciaux, c'est le cas des produits 2 et 3 [29] et 4 [30]. Le corps 1 a été synthétisé par Madame Leclercq [31]. Au cours de ce travail, soixante quatre diagrammes ont été étudiés.

Les corps utilisés pour ces études, au nombre de trente deux, sont regroupés dans le Tableau III. Dans ce Tableau, sont consignés les formes géométriques du noyau de la molécule et du ou des groupements latéraux, les températures des transitions, les natures des mésophases, le sens de torsion déterminé par la méthode du microdiagnostic et la configuration de la molécule étudiée. Ces corps peuvent se classer en deux familles suivant la forme de la molécule. D'une part, les stéroïdes et d'autre part, les corps dont la molécule à la forme du schéma général (figure 7). Les premiers sont des dérivés de l'androstane, de l'androstène et du D homo androstane (figure 11) et du cholestérol (figure 10 a) ; à ces noyaux sont liés des radicaux R et R' de formes et de longueurs variées, tel que le radical hydroxyle HO -, les radicaux alkyles $C_n H_{2n+1}$, le radical cinnamoyle ou méthoxycinnamoyle. Les seconds sont des dérivés du biphényle avec des radicaux R méthylalcoxy ou 2-méthyl-3-phénylpropyloxy et l'acide carboxylique - COOH comme radical R', et du benzyldène aminocinnamate avec en position R le radical nitro NO₂ - et en position R' des radicaux méthyl - alkyles.

Les origines des produits sont diverses, quelques uns sont des produits commerciaux, c'est le cas des corps 29 à 31 [29]. Nous devons les autres à Madame M. Leclercq et à Messieurs J. Jacques et J. Malthète [21, 31, 32] qui les ont synthétisés.



III.3. DIFFERENTS TYPES DE DIAGRAMMES DE MELANGES OBSERVES.

La forme des diagrammes de phase isobares des mélanges observés est généralement simple ; ceci est dû au fait que nombre de corps étudiés ne possèdent qu'une seule mésophase, la mésophase cholestérique. Certains corps présentent également une mésophase smectique, de type A ou de type C torse dans quelques cas. Pour différencier chaque corps et chaque diagramme, il leur a été attribué un numéro. Les numéros des corps sont consignés dans les Tableaux II et III. Celui des diagrammes est composé avec les numéros des deux constituants. Par exemple, le diagramme des mélanges des corps 1 et 3 a pour numéro 1.3 celui des corps 10 et 13 a pour numéro 10.13...

L'ordre choisi pour présenter les diagrammes dans ce chapitre, ne tient pas compte de celui qui a permis l'étude du sens de torsion.

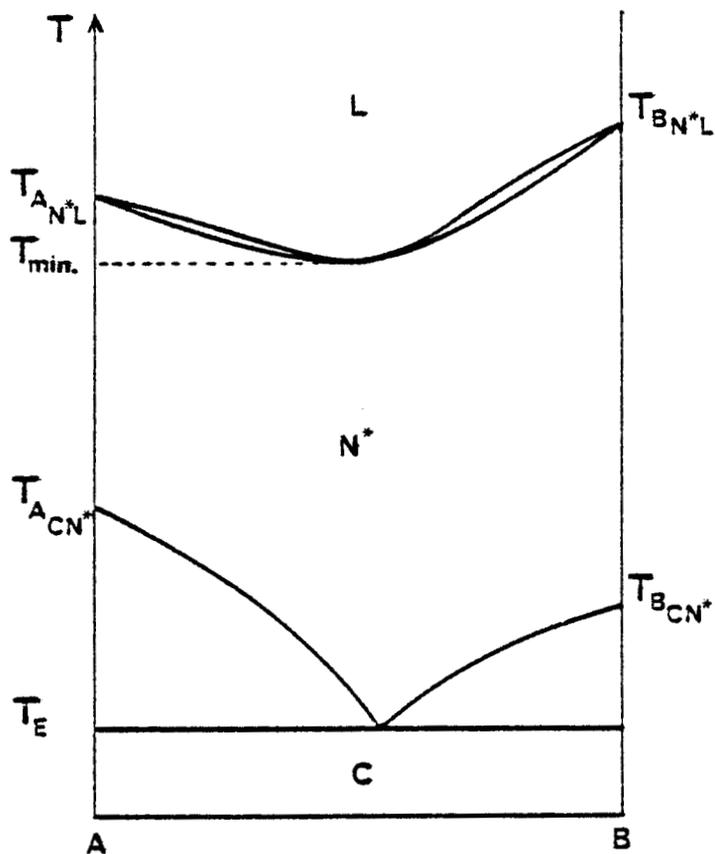


FIGURE 21 : Diagramme binaire de mélanges : les deux corps possèdent la même mésophase cholestérique.

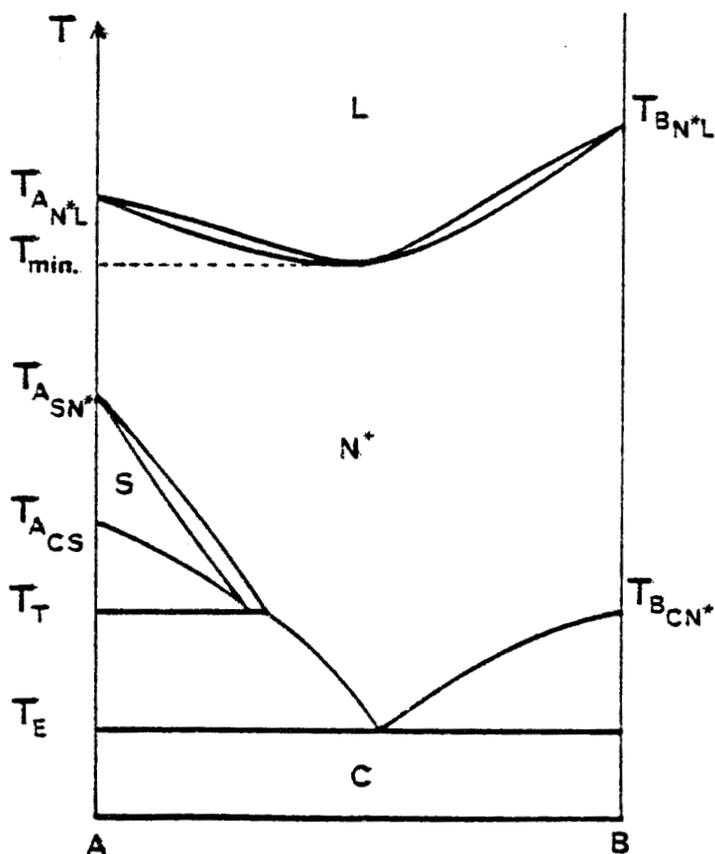


FIGURE 22 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède des mésophases smectique et cholestérique, le corps B ne possède qu'une mésophase cholestérique.



L'exploitation de ces diagrammes pour cette étude sera faite ultérieurement (chapitre III.4. et III.5). Selon le nombre et la nature des mésophases que possède le corps à étudier, il est possible de regrouper ces diagrammes en quatre catégories, Tableaux IV à VII. Le Tableau IV est celui des corps étudiés qui ne possèdent qu'une mésophase cholestérique stable, le Tableau V, celui des corps étudiés qui possèdent des mésophases stables, l'une smectique, l'autre cholestérique, le Tableau VI, celui des corps étudiés qui possèdent une mésophase cholestérique monotrope et le Tableau VII, celui des corps étudiés qui ne possèdent pas de mésophase, mais qui appartiennent à des séries chimiques où certains corps ont des mésophases. Pour chacune des catégories, le Tableau donne la référence de la figure où est représentée la forme ou les formes générales du type de diagramme, c'est à dire la géométrie des courbes d'équilibres, ainsi que les températures des points remarquables, tels que températures de fusion, de clarification, d'eutexie..., les sens de torsions des deux corps et la présence ou non d'une zone sans torsion. Pour chacun des Tableaux, l'ordre de succession des corps est le même que pour les Tableaux II et III c'est à dire en fonction de la forme géométrique de la molécule.

III.3.1. Le corps étudié possède une mésophase cholestérique stable.

Deux types de diagrammes sont observés au cours de l'étude des dix corps qui possèdent seulement une mésophase cholestérique, Tableau IV. La forme des diagrammes du premier type (figure 21), au nombre de quinze est celle classique d'un diagramme binaire à eutectique. La forme des diagrammes du second type (figure 22), au nombre de quatre, diffèrent par l'existence d'une zone où certains mélanges possèdent une mésophase smectique. Cette zone est limitée aux mélanges à forte teneur en corps de référence (A). La mésophase smectique apparaît au point triple T_T . A ce point les mésophases smectique et cholestérique et la phase cristalline du corps de référence sont en équilibre. Les autres points remarquables de ce domaine smectique sont les températures de transition cristal \rightarrow smectique et smectique \rightarrow cholestérique du corps de référence (A). L'enfoncement eutectique noté T_E est faible dans certains cas. Dans d'autres cas il est nettement plus important, ceci se produit quand l'enthalpie de fusion de l'un au moins des deux corps est faible. Dans ces diagrammes,

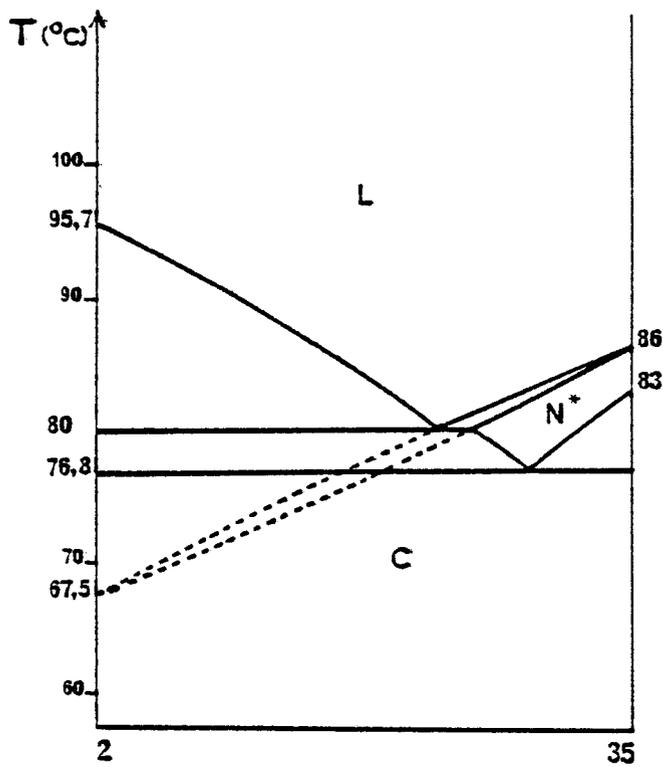


FIGURE 23 : Diagramme binaire des mélanges des corps 2 et 35. Le corps 2 possède une mésophase cholestérique métastable, le corps 35 possède une mésophase cholestérique stable.

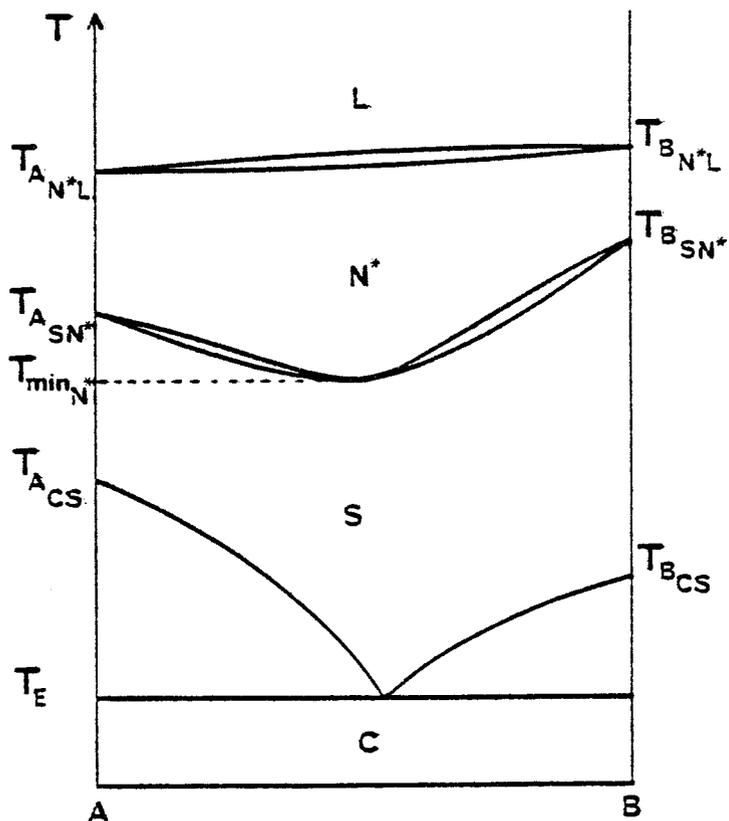


FIGURE 24 a : Diagramme binaire de mélanges : les deux corps possèdent des mésophases smectique et cholestérique.



le fuseau qui correspond à la transition mésophase cholestérique → phase liquide est généralement rectiligne. Dans quelques cas ce fuseau présente un minimum. En ce point, les deux phases en équilibre ont même composition [33]. La température de ce point est notée T_{\min} sur le Tableau IV. Il est à noter que l'enfoncement eutectique et l'extrémum sont particulièrement marqués dans le cas du diagramme 1.30.

Il est à noter également que dans les mélanges de deux corps à torsions opposées, la composition du mélange sans torsion évolue peu avec la température en général. Des exceptions se manifestent par un déplacement de la zone sans torsion dans une préparation. Ceci a été observé sur les mélanges 13.19 (Tableau IV). La zone sans torsion apparaît vers 130°C dans la zone des mélanges plus riches en constituant 13 que l'eutectique. Pour une température supérieure à la température d'apparition de cette zone, la composition du mélange sans torsion change, ce qui se traduit pour l'observateur par un déplacement du liseré sans torsion vers une zone de mélanges à teneur en constituant 13 supérieure. Le dernier diagramme noté dans le Tableau IV, 2.35 n'a pas la forme générale des diagrammes des figures 21 et 22. Ceci est dû au caractère monotrope de la mésophase cholestérique du chlorure de cholestéryle (2, Tableau II) qui a servi de référence. La figure 23 représente le diagramme 2.35, les températures des points remarquables sont portées directement en ordonnée.

III.3.2. Le corps étudié possède des mésophases smectique et cholestérique stables.

Dans les séries étudiées seulement six corps possèdent deux mésophases smectique et cholestérique stables : Tableau V. Les douze diagrammes observés sont classés en deux catégories selon que le corps de référence (A) possède ou non une mésophase smectique. La forme générale de ces diagrammes est semblable à celle des diagrammes du chapitre III.3.1., ce sont des diagrammes à eutectique. Les mésophases smectique, cholestérique et la phase liquide y sont séparées par des fuseaux ou fragments de fuseaux. Dans le cas des diagrammes du premier type (figure 24 a), ces fuseaux sont rectilignes dans tous les cas pour la transition cholestérique → liquide. Pour la transition smectique → cholestérique, le fuseau présente un extrémum qui est chaque fois un minimum, il est noté T_{\min, N^*} sur le diagramme de la figure 24 a. Les six diagrammes du second type, figures 25 a et 25 b,

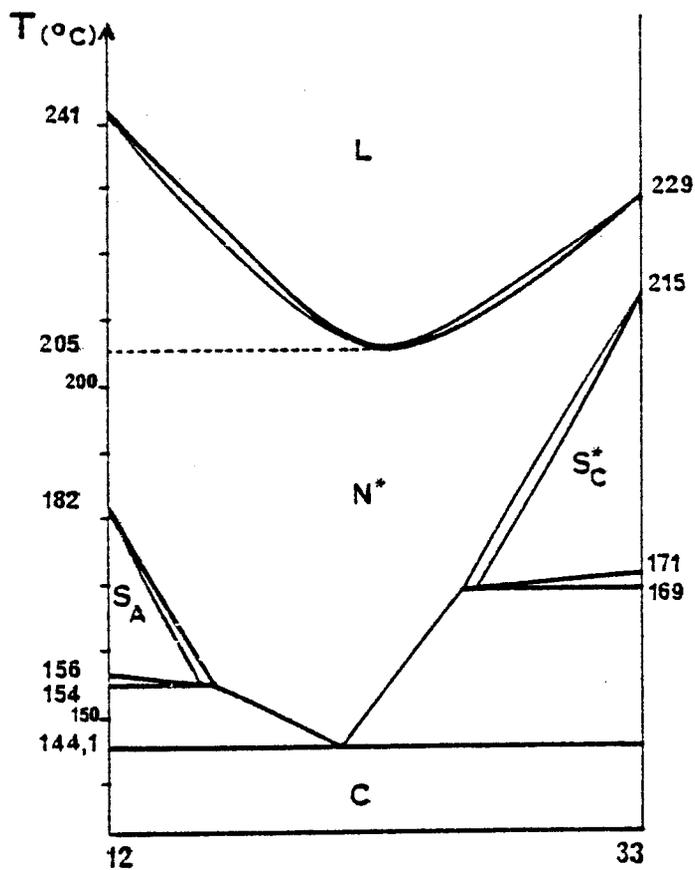


FIGURE 24 b : Diagramme binaire des mélanges des corps 12 et 33. Le corps 12 possède des mésophases smectique A et cholestérique, le corps 33 possède des mésophases smectique C torse et cholestérique.

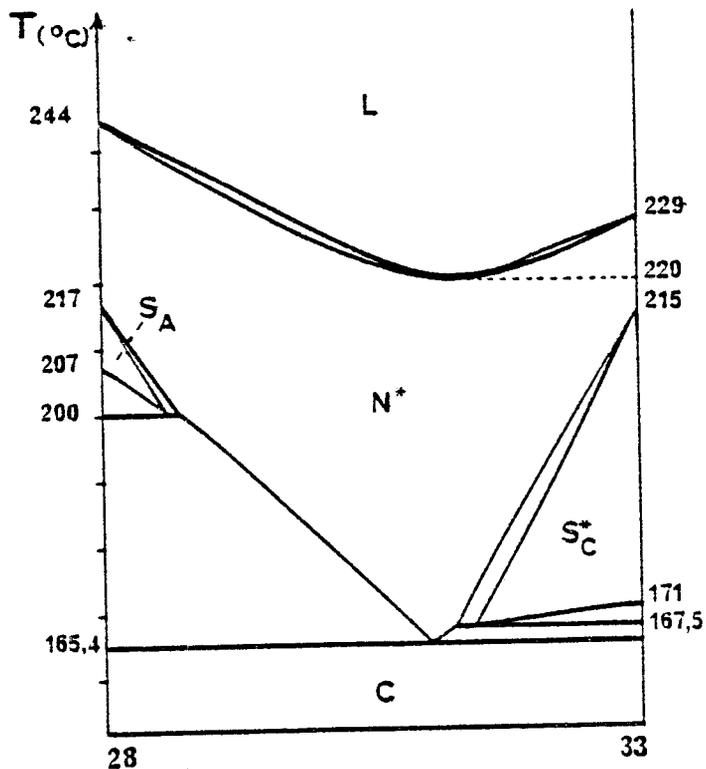
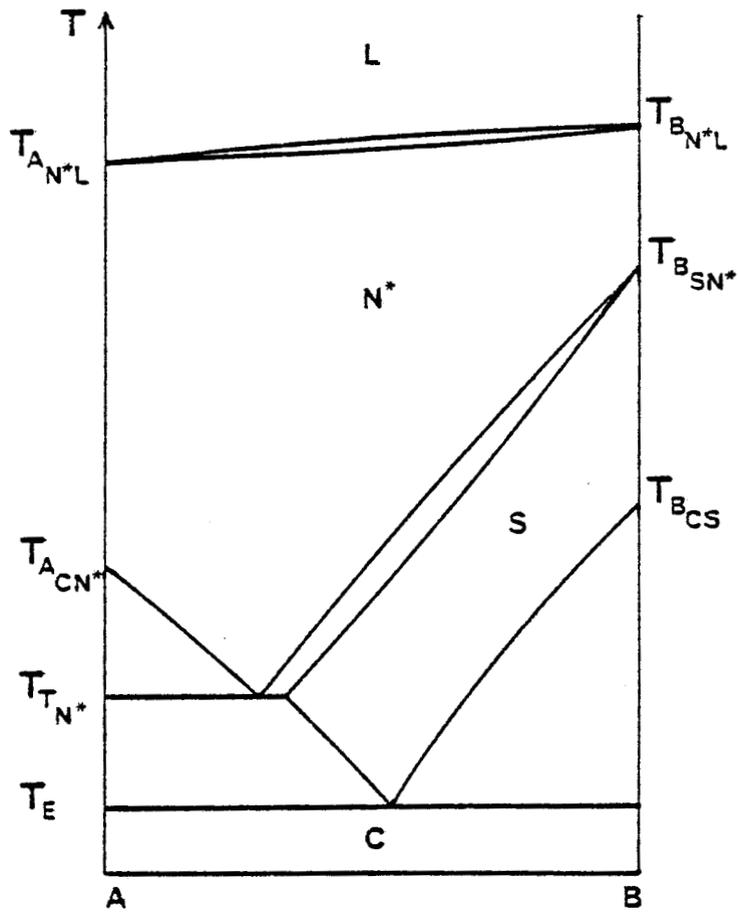


FIGURE 24 c : Diagramme binaire de mélanges des corps 28 et 33. Le corps 28 possède des mésophases smectique A et cholestérique, le corps 33 possède des mésophases smectique C torse et cholestérique.



25 a



25 b

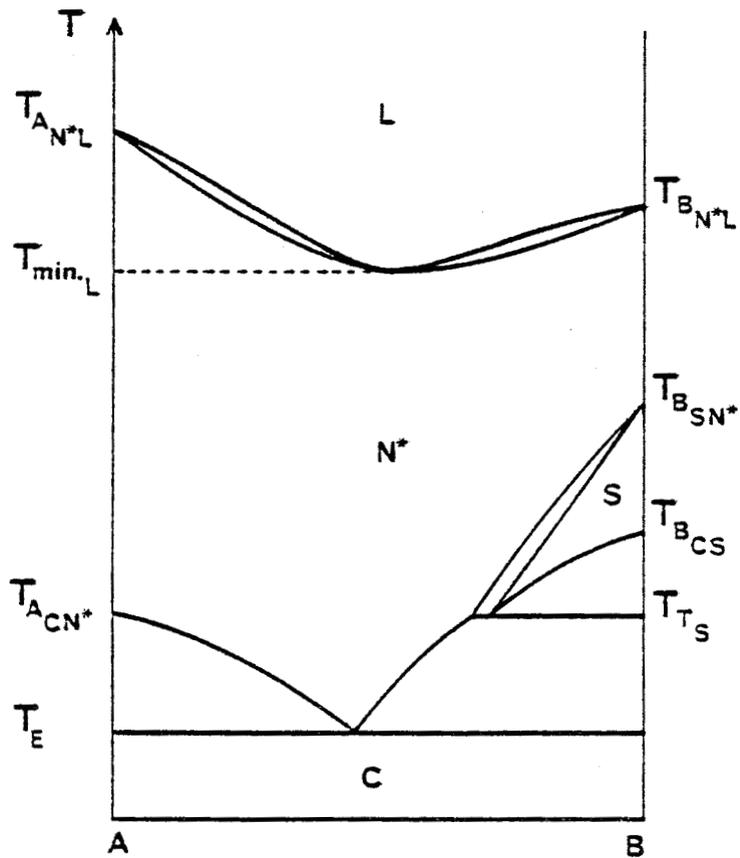


FIGURE 25 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède une mésophase cholestérique, le corps B des mésophases smectique et cholestérique. Dans le cas de la figure 25a, le mélange eutectique est smectique, dans le cas de la figure 25b il est cholestérique.



sont caractérisés par l'existence d'un point triple. Ce point est noté T_{TN}^* sur le diagramme de la figure 25 a, il correspond à l'apparition de la mésophase cholestérique qui est en équilibre avec la mésophase smectique et les cristaux du corps de référence. Au point eutectique T_E , la mésophase smectique est en équilibre avec les cristaux des deux constituants des mélanges. Les fuseaux ou fragments de fuseaux qui constituent ces trois diagrammes sont rectilignes.

Dans le cas des diagrammes de la figure 25 b, le point triple noté T_{TS} , correspond à l'apparition de la mésophase smectique qui est alors en équilibre avec la mésophase cholestérique et les cristaux du corps étudié : au point eutectique T_E la mésophase cholestérique est en équilibre avec les cristaux des deux corps constituant les mélanges. Les fuseaux et fragments de fuseaux du diagramme 3.12 sont rectilignes. Dans le cas des diagrammes 13.25 et 13.34, ils sont rectilignes sauf pour le fuseau correspondant à la transition cholestérique + liquide où un minimum noté T_{Min_L} est observé.

Les diagrammes établis pour l'étude du corps 33 (Tableau III) ont une forme particulière. Comme pour les diagrammes de la figure 24 a les deux constituants possèdent une mésophase smectique, mais dans ce cas, elles sont de types différents : type S_A dans le cas des deux corps qui servent de référence, type S_C torsé pour le corps étudié. Ce fait modifie l'allure générale des diagrammes 12.33 et 28.33 qui sont reproduits sur les figures 24 b et 24 c. Les fuseaux et fragments de fuseaux constituant ces deux diagrammes sont rectilignes sauf celui correspondant à la transition cholestérique + liquide qui présente dans les deux cas un minimum, assez important dans le cas du diagramme 12.33. Ces deux diagrammes sont caractérisés par deux points triples qui correspondent à l'apparition des deux mésophases smectiques.

Au cours de l'étude des diagrammes constitués par deux corps de torsions opposées, il n'a pas été noté de variation importante de la composition du mélange sans torsion en fonction de la température.

III.3.3. Le corps étudié possède une mésophase cholestérique monotrope.

Deux types de diagrammes sont observés au cours de l'étude des corps qui possèdent seulement une mésophase cholestérique monotrope, selon que le corps de référence a ou non une mésophase smectique (Tableau VI, figures 26 et 27). Ce sont toujours des diagrammes à eutectique, mais pour ces diagrammes la zone d'existence de la mésophase cholestérique ne s'étend plus d'une extrémité à l'autre du diagramme. Toutefois ce phénomène n'empêche pas la détermination du sens de torsion du corps étudié, ceci pour deux raisons. D'une part, le domaine d'existence de la mésophase torse a toujours été suffisamment important pour pouvoir constater la présence d'une zone sans torsion dans le cas où les deux corps n'ont pas le même sens de torsion. D'autre part, du fait du caractère monotrope de la mésophase cholestérique, il est possible de constater l'isomorphie entre les deux mésophases des corps en présence. Pour cela il est nécessaire de faire plus d'un cycle thermique pour obtenir tous les renseignements nécessaires à l'étude. Une observation de la préparation de contact est faite pour des températures croissantes, comme dans le cas général. De ces observations il est possible de déterminer tous les points particuliers du diagramme sauf le point (T_{BN^*L}). Comme il n'y a pas pour le corps étudié de transition cristal \rightarrow cholestérique, la zone cholestérique ne s'étend pas aux mélanges à forte teneur en corps B. Par contre si la préparation de contact qui est entièrement en phase liquide est soumise à un abaissement de température, la transition liquide \rightarrow cholestérique qui débute du côté des mélanges à forte teneur en corps A, dans tous les cas observés, se poursuit du fait du caractère monotrope de la mésophase torse du corps étudié jusqu'aux mélanges à très forte teneur en corps B. A ce moment, il est possible de constater l'isomorphie des deux mésophases et de noter la présence du liseré sans torsion si les deux corps ont des torsions différentes. Le corps B pur étant à l'état de mésophase cholestérique, en augmentant la température à nouveau il est possible de noter la température de la transition virtuelle (T_{BN^*L}).

Dans le cas des diagrammes du premier type (figure 26), le point triple T_{TL} correspond à l'apparition de la phase liquide. Dans sept des huit cas étudiés, le fuseau qui correspond à la transition cholestérique \rightarrow liquide est rectiligne. Pour le diagramme 3.10, ce fuseau n'est pas rec-

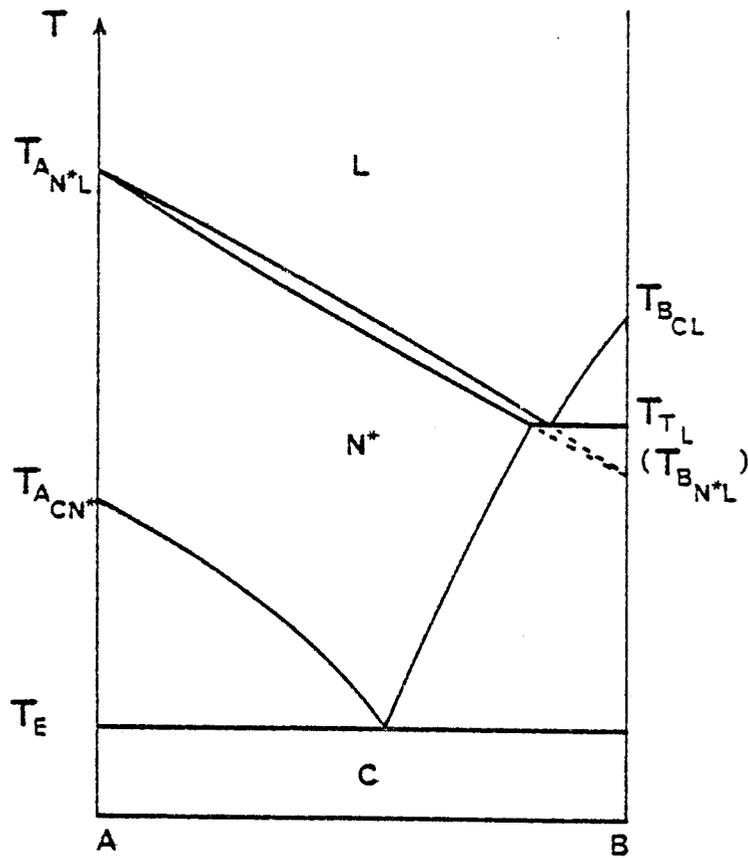


FIGURE 26 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède une mésophase cholestérique, le corps B possède un mésophase cholestérique métastable.

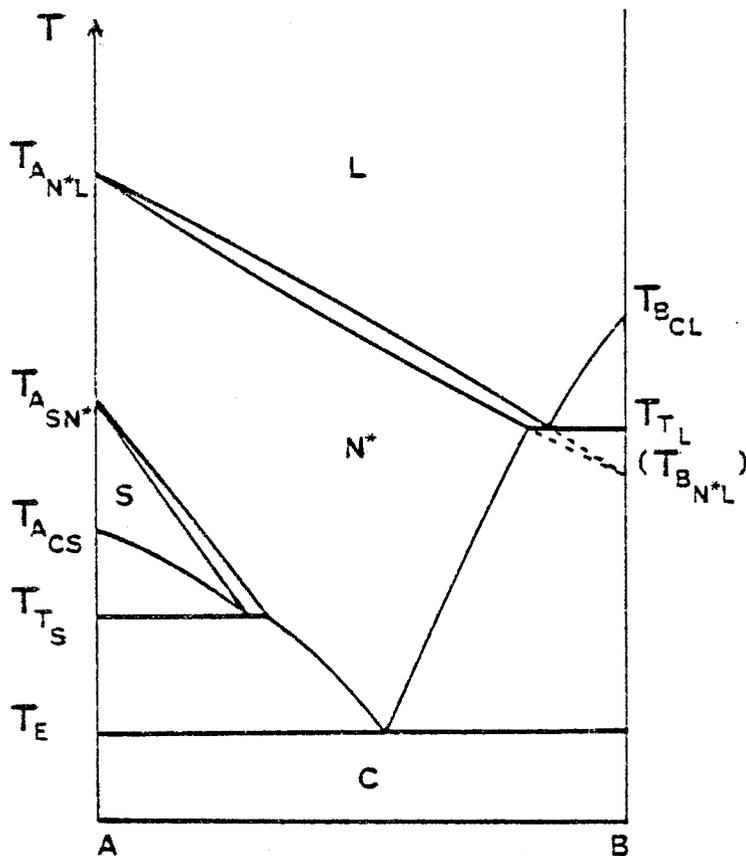


FIGURE 27 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède des mésophases smectique et cholestérique, le corps B possède une mésophase cholestérique métastable.



tiligne, il présente un minimum à 96°C. Dans les six diagrammes où un mélange cholestérique sans torsion a été observé, il n'a pas été noté de variation de sa composition en fonction de la température.

Les diagrammes du second type (figure 27) se distinguent par l'existence d'une zone smectique du côté du corps de référence. Cette mésophase apparaît au point triple T_{TS} . Les fragments de fuseaux constituant ces quatre diagrammes sont tous rectilignes.

III.3.4. Le corps étudié ne possède pas de mésophase torse.

Dans les séries chimiques utilisées, un certain nombre de corps ne possèdent pas à l'état pur de mésophase. Comme ces substances sont chirales, il est intéressant d'étudier leurs mélanges avec des substances chirales qui elles possèdent une mésophase torse. Le microdiagnostic permet l'étude du sens de torsion en fonction de l'architecture moléculaire et ceci même si le corps étudié n'est pas mésogène. Dix corps de ce type ont été étudiés.

Les vingt diagrammes observés sont regroupés dans le Tableau VII. Il apparaît tout d'abord qu'il est possible d'utiliser le microdiagnostic du sens de torsion pour déterminer le sens de torsion induit par un corps chiral non mésogène dans une solution mésomorphe torse. Bien que le domaine d'existence de la mésophase torse soit moins important que dans les cas précédents, il a toujours été possible d'observer un liseré sans torsion dans les cas où les sens de torsion sont différents. Ces diagrammes (figures 28 à 31) sont à eutectique. Leurs formes sont voisines de celles des diagrammes déjà mentionnés. La différence essentielle porte sur la plus faible étendue des domaines mésomorphes. Dans certains cas, c'est la phase liquide qui est en équilibre avec les cristaux à l'eutectique, ceci est vrai pour les diagrammes des types représentés sur les figures 28, 29a et 29b. Dans le cas de la figure 28 le corps de référence ne présente qu'une seule phase mésomorphe cholestérique. Dans les cas des figures 29 le corps de référence possède, en plus, une mésophase smectique. Ces deux derniers sont caractérisés par deux points triples. Au point triple T_{TS} dans le cas de la figure 29a sont à l'équilibre, la phase liquide, la mésophase smectique et les cristaux du corps de référence (A). Au point triple T_{TN}^* ce sont les mésophases smectique et cholestérique et la phase liquide qui sont en

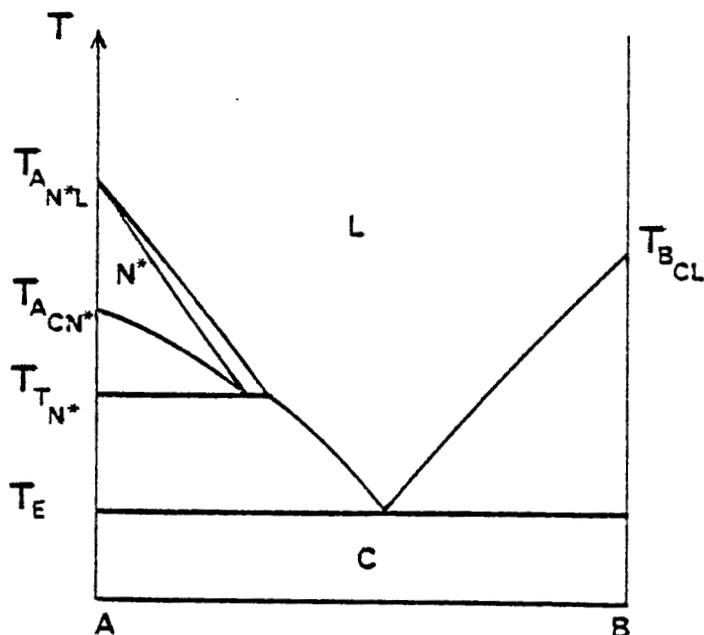


FIGURE 28 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède une mésophase cholestérique, le corps B ne possède pas de mésophase mais il est chiral, le mélange eutectique est liquide.

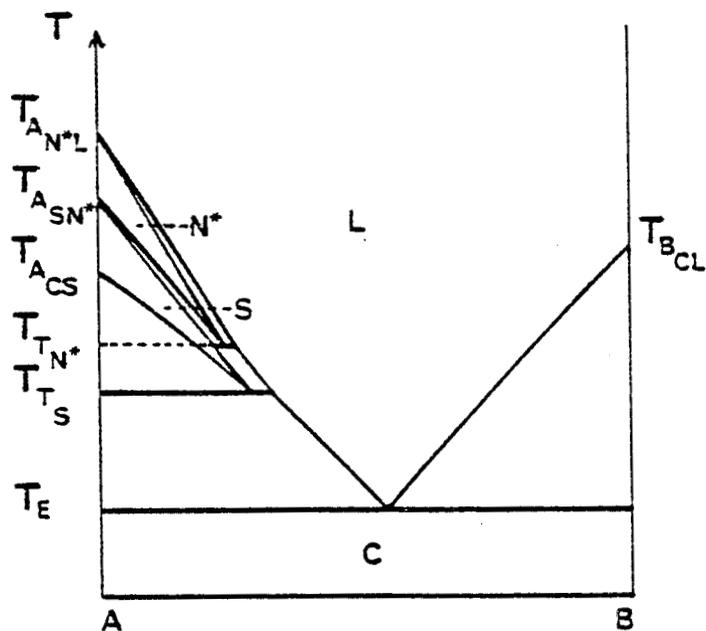


FIGURE 29a : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède des mésophases smectique et cholestérique, le corps B ne possède pas de mésophase mais il est chiral. La mésophase smectique apparaît la première pour des températures croissantes.

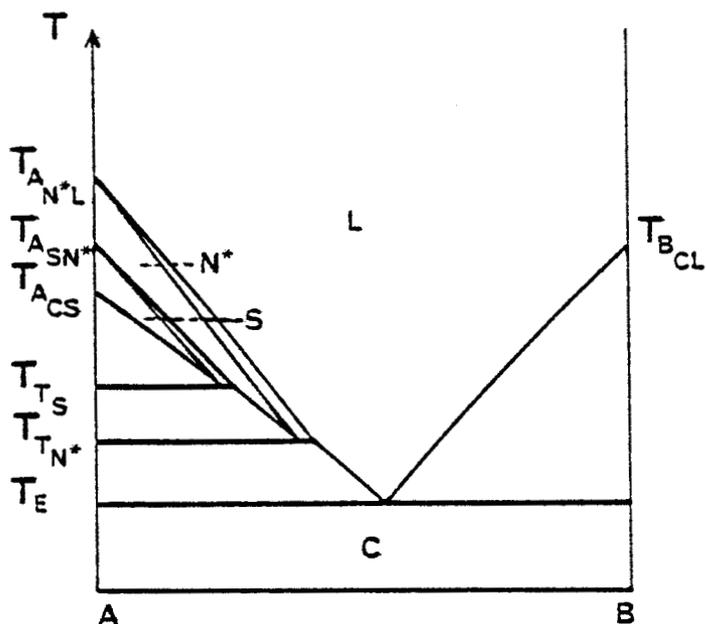


FIGURE 29b : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède des mésophases smectique et cholestérique, le corps B ne possède pas de mésophase mais il est chiral. La mésophase cholestérique apparaît la première pour des températures croissantes.

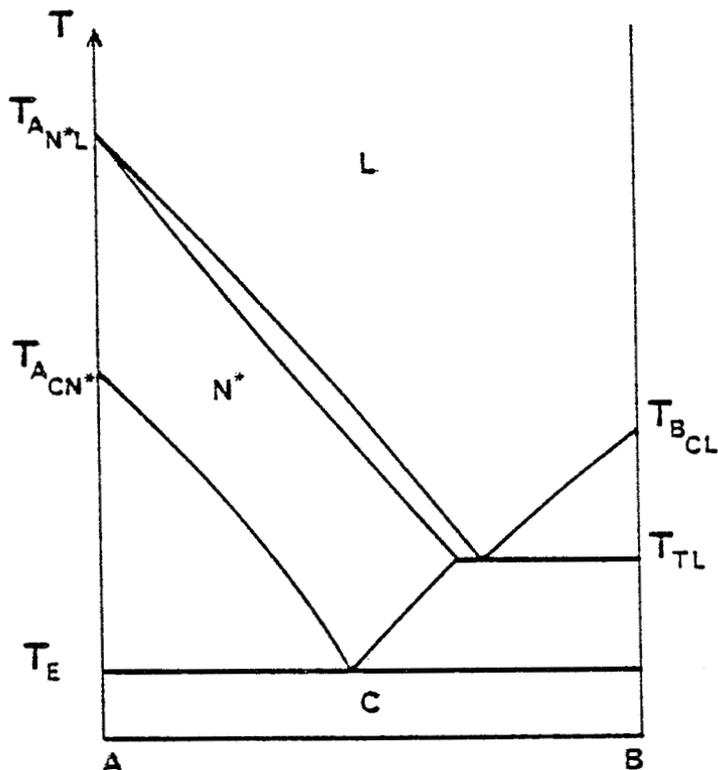
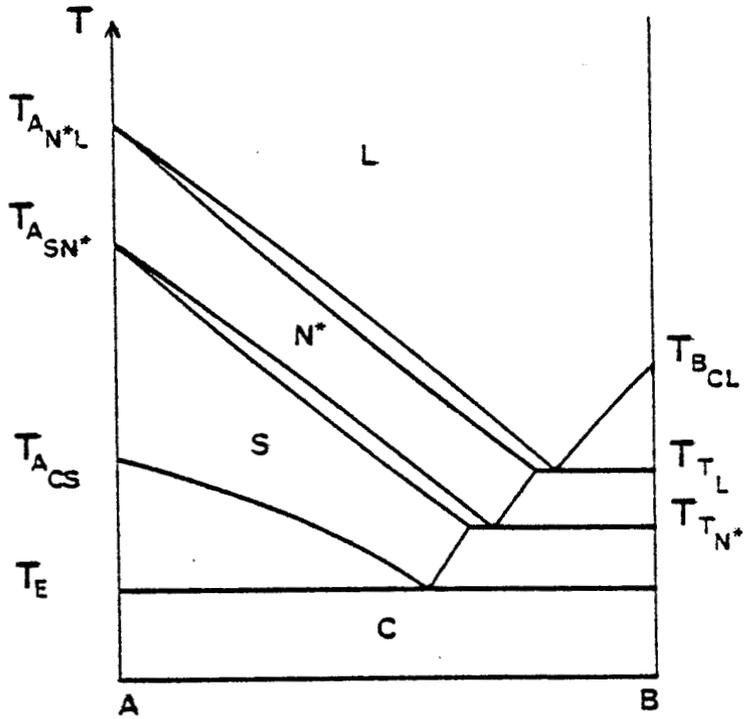


FIGURE 30 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède une mésophase cholestérique, le corps B ne possède pas de mésophase mais il est chiral. Le mélange eutectique est cholestérique.



31a



31b

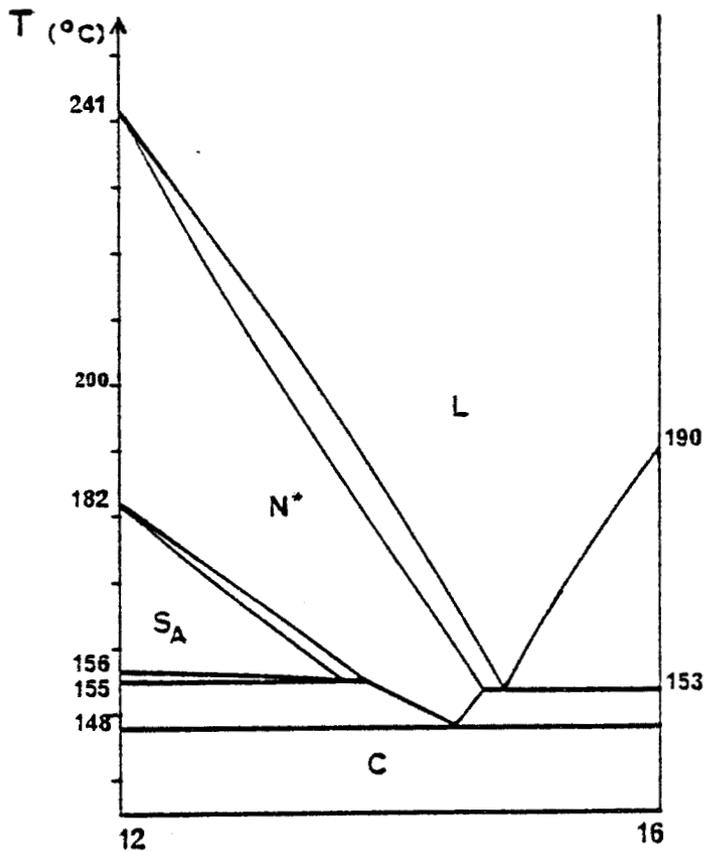


FIGURE 31 : Diagramme binaire de mélanges : le corps A possède des mésophases smectique et cholestérique, le corps B ne possède pas de mésophase mais il est chiral. Dans le cas de la figure 31a le mélange eutectique est smectique, dans le cas de la figure 31b il est cholestérique.

équilibre. Dans l'autre cas, (figure 29b) au point triple T_{TS} sont à l'équilibre, les mésophases cholestérique et smectique et les cristaux du corps de référence (A). Au point triple T_{TN}^* ce sont la mésophase cholestérique, la phase liquide et les cristaux du constituant de référence qui sont en équilibre.

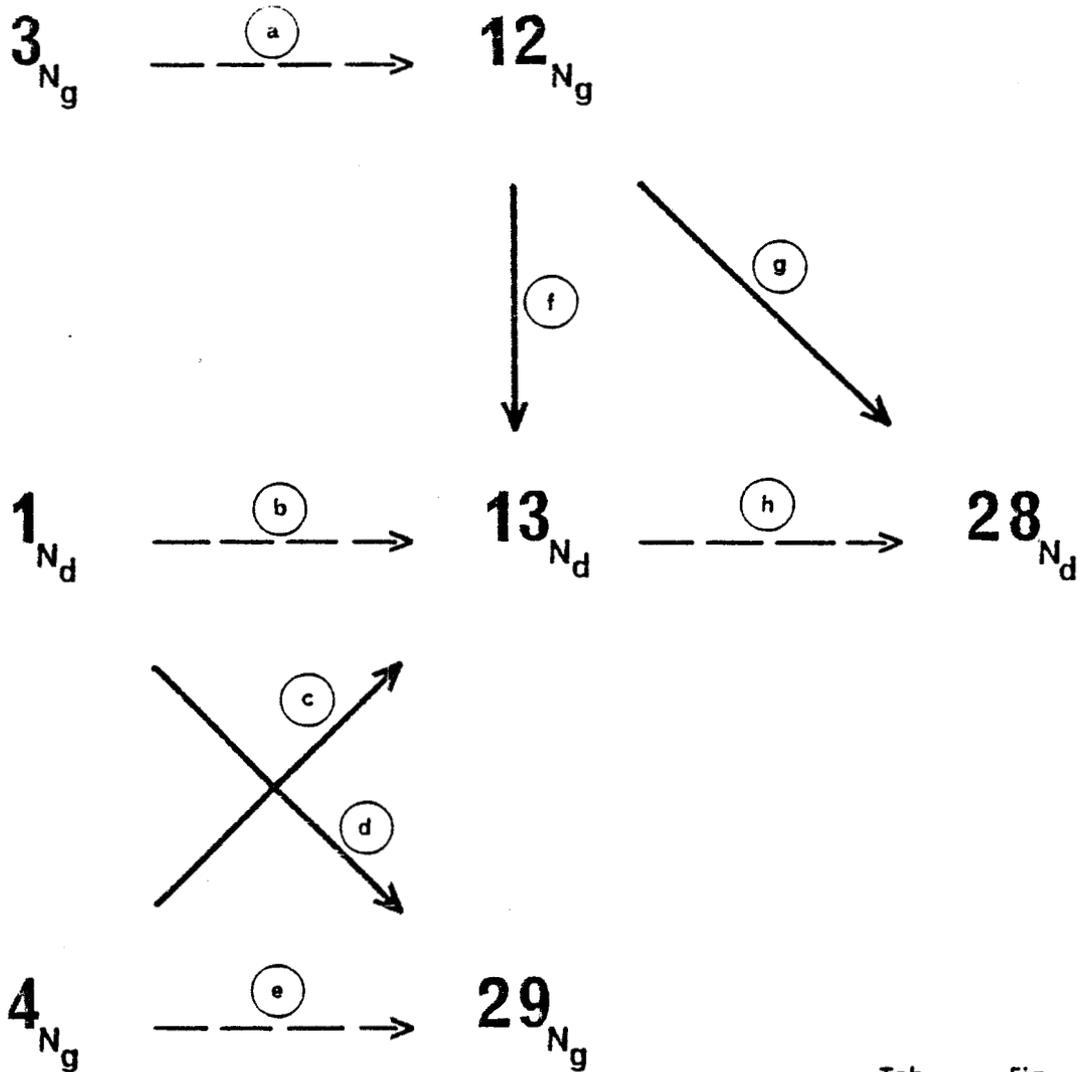
Pour les diagrammes du type présenté figure 30, au point eutectique ce sont la mésophase cholestérique et les cristaux des deux constituants qui sont en équilibre. Le second point triple T_{TL} correspond à l'apparition de la phase liquide. Le diagramme de la figure 31a se différencie du diagramme de la figure 29a par un équilibre smectique ↔ cristaux au point T_E , alors que celui de la figure 31b a un équilibre cholestérique ↔ cristaux à ce même point T_E .

Il n'a pas été observé de singularité dans la forme des fuseaux ou fragments de fuseaux constituant ces diagrammes, et la composition du mélange sans torsion n'a pas évolué notablement avec la température.

III.4. RESULTATS CONCERNANT LES CHOLESTÉRIQUES.

Trente deux corps ont été étudiés par la méthode du microdiagnostic du sens de torsion. Les résultats concernant vingt deux d'entre eux ont déjà fait l'objet d'une publication [34]. La détermination progressive des sens de torsion a été la suivante. Tout d'abord ont été étudiés les dérivés du cholestéryle, de l'androstane et de l'androstène qui présentent une mésophase cholestérique stable, puis les dérivés de ces mêmes corps qui présentent une mésophase cholestérique monotrope et enfin les dérivés qui ne présentent pas de mésophase mais appartiennent à ces mêmes familles chimiques. D'autres corps qui ne sont pas des stéroïdes sont également étudiés. Des dérivés du biphényle et des benzylidène-amino-cinnamates, ce noyau étant celui de la molécule d'un des corps de référence (1, Tableau II).

Les corps utilisés comme référence sont ceux identifiés par G. Friedel [4], principalement comme référence droite le p-cyanobenzylidène p-aminocinnamate d'amyle (1, Tableau II), et comme référence gauche le propionate de cholestéryle (3, Tableau II) et le butyrate de



	Tab.	Fig.
h	V	25 _a
g	V	24 _a
f	V	25 _a
e	IV	21
d	IV	21
c	IV	21
b	IV	21
a	V	25 _b

FIGURE 32 : Processus d'identification des préférences secondaires.

Les références renvoient aux TABLEAUX et Figures où sont consignés les résultats. Les flèches en trait plein correspondent au cas où un liseré sans torsion a été observé.

cholestéryle (4, Tableau II). Ces trois corps sont considérés comme des références initiales. Un quatrième corps, également étudié par G. Friedel [4], le chlorure de cholestéryle (2, Tableau II) est utilisé comme référence droite. Cependant son utilisation est limitée par le fait qu'il ne présente qu'une mésophase cholestérique monotrope et que c'est avec ce corps que des cas de variation non monotone de la torsion ont été observés. Les trois corps initiaux ont une mésophase cholestérique, tous dans la même zone de température, et pour certains corps à étudier (cholestanes) la plage de température d'existence de la mésophase cholestérique est nettement différente. D'où la nécessité d'utiliser des références secondaires. Ces références secondaires ont été choisies parmi les premiers corps étudiés qui possèdent une mésophase cholestérique stable.

Sur la figure 32 sont reportées les observations qui ont permis les déterminations des sens de torsion des mésophases cholestériques des quatre corps de référence secondaires. Deux de ces corps 12 et 13 (Tableau III) sont des esters de l'androstane, le troisième 28 (Tableau III) est un ester du D-homo-androstane, le quatrième 29 (Tableau III) est un ester de cholestéryle. Pour la suite de ce paragraphe, chaque corps sera mentionné par son numéro (Tableau III).

Ainsi les trois références initiales et les quatre nouvelles références permettent l'étude de corps qui présentent une mésophase cholestérique dans des zones de température plus diversifiées aussi bien pour les corps à torsion droite que ceux à torsion gauche. Cependant chaque fois qu'il est possible, une des références initiales est utilisée. A l'examen des Tableaux IV à VII il apparaît que ce sont principalement les corps 12 et 13 qui servent le plus souvent de référence, ceci est dû à deux faits. D'une part la plupart des corps étudiés sont des dérivés de l'androstane et de l'androstène, les températures d'existence des mésophases de ces corps sont élevées. D'autre part pour les corps sans mésophase (Tableau VII), qui sont aussi des dérivés de l'androstane et de l'androstène, il n'a pas été possible d'utiliser d'autre référence que les androstane 12 et 13. Avec d'autres corps de référence la phase liquide apparaissait à des températures nettement en dessous de la transition T_{CN}^* de la référence et, quand la température croissait, s'étendait rapidement à l'ensemble de la préparation de contact, réduisant la zone cholestérique à un mince liseré sur lequel il était impossible de faire des observations sûres.

Le Tableau VIII regroupe les corps étudiés ici et ceux dont les sens de torsion ont été étudiés par d'autres auteurs. Pour les corps étudiés la numérotation utilisée est celle des Tableaux II et III. Dans ce Tableau sont consignées : la forme géométrique de la molécule, les températures de transitions, la nature des phases et la configuration de la molécule. Dans les séries chimiques étudiées toutes les molécules ayant un noyau stéroïde ont la même configuration. Seules les molécules ayant une forme plus linéaire (biphényle,...) possèdent des configurations différentes. Les références concernent la méthode utilisée pour déterminer le sens de torsion, c'est à dire : méthode du microdiagnostic [1, 32, 34], étude du signe du pouvoir rotatoire [4], étude de la réflexion sélective de la lumière [4, 20, 27, 28] ou la règle proposée par Gray [34b] qui permet de déduire le sens de torsion d'une mésophase d'après sa configuration absolue et sa structure moléculaire.

Pour les corps 39a, 39b, 81, 82 et 92, la référence concerne la synthèse de ces cinq corps. Leur sens de torsion a été déterminé au laboratoire par J. Billard en utilisant la méthode du microdiagnostic : présence ou non de liseré sans torsion. Quand le phénomène de réflexion sélective est visible il est analysé, c'est le cas des corps 81 et 82. Il apparaît tout d'abord que soixante dix sept corps sur les quatre vingt quinze répertoriés sont des dérivés stéroïdiques. Pour certains de ces stéroïdes un nombre relativement important de dérivés ont été étudiés, c'est le cas du cholestéryle, du doristéryle et de l'androstane. Pour les autres, quelques dérivés sont étudiés.

La proportion de corps gauches et de corps droits est variable d'un noyau à l'autre. Par exemple pour le cholestéryle, sur vingt sept dérivés six seulement sont droits, alors que les quatorze dérivés du doristéryle sont droits. Pour l'androstane, onze dérivés sont gauches et quatre sont droits. Si l'on compare les dérivés comportant les mêmes radicaux pour différents noyaux, certaines particularités sont à noter. D'une part les quatre stéroïls 37, 40, 60 et 77 sont droits, les esters d'acides minéraux sont également droits, sauf l'iodure de cholestéryle 43 qui est gauche. Par contre, les benzoates de cholestanyle 19, de cholestéryle 55 et de 7 déhydro-cholestéryle 80 sont gauches, alors que le benzoate de doristéryle 73 est droit. De même les esters d'acides gras saturés tel que acétate, propionate, butyrate, hexanoate, octanoate et pélargonate sont gauches pour le cholestéryle et droits pour le doristéryle.

Au vu de ces particularités, il apparaît que l'association sur un noyau stéroïde d'une chaîne aliphatique longue en position 17β et d'un radical de faible encombrement en position 3β induit une torsion droite. Quand l'encombrement du radical en position 3β augmente, la torsion devient gauche. Cette inversion du sens de la torsion se produit pour les dérivés du cholestanyle 39 et 19, pour l'iodure de cholestéryle 43 et tous les autres dérivés du cholestéryle, exception faite du carbonate de cholestéryle et d'alcool saturé 53 qui est droit. Les deux dérivés 79 et 80 du déhydro-cholestéryle sont également gauches. Par contre l'allongement du radical 3β dans le cas du doristéryle ne provoque pas d'inversion du sens de torsion.

De l'étude des dérivés de l'androstane et de l'androstène, il est possible de formuler quelques remarques sur les liens pouvant exister entre le sens de torsion d'une mésophase et la nature et la forme géométrique de la molécule mésogène ainsi que sa configuration. Les cinq alcools dérivés de l'androstane, 5 à 9 sont tous gauches. Les quatre alcools 6 à 9 ont des chaînes normales de longueur croissante en 17β . Les deux premiers dérivés 5 et 6 se correspondent par échanges des radicaux R et R' en 3β et 17β . Ils sont tous deux gauches. Toutes ces différences n'entraînent aucun changement du sens de torsion. Par contre, pour les corps 10 à 15 qui sont des esters de l'acide trans-p-méthoxycinnamique un changement du sens de torsion apparaît par allongement de la chaîne normale en 17β . Du radical - H au radical - C_2H_5 ils sont gauches, du radical - C_3H_7 au radical - C_5H_{11} ils sont droits. Un changement de substituant entre les positions 3β et 17β peut également provoquer un changement du sens de torsion, c'est ce qui se produit pour les composés 10 et 16 où, contrairement au cas des corps 5 et 6, les radicaux échangés sont de tailles très différentes. Pour l'alcool 5 et les esters 16 et 17 une différence de longueur très importante du substituant en position 17β peut provoquer également des changements de sens de torsion. L'alcool 5 est gauche, alors que l'ester 16 est droit, mais le deuxième ester 17 qui porte le substituant le plus important est à nouveau gauche. L'ester 18 de l'acide transcinnamique est gauche comme l'ester correspondant 12 de l'acide trans-p-méthoxycinnamique. Le di-ester trans-cinnamique 20 est gauche.

Les dérivés de l'androstène ont été étudiés en nombre plus restreint. L'ester de l'acide trans-p-méthoxycinnamique 25 est gauche,

tout comme l'ester trans-p-méthoxycinnamique du cholestéryle 32 qui possède en plus un carbone asymétrique sur sa chaîne en position 17^B. Il est à noter également que tous les dérivés qui possèdent la même association de radicaux R et R' ont le même sens de torsion, que le noyau soit un androstane ou un androstène. Les alcools 8 et 21 sont gauches, les esters d'acides aromatiques 12 et 25, 18 et 23 sont gauches. Dans les deux cas également, les di-esters d'acide trans-cinnamique 20 et 24 sont gauches. Les trois dérivés 26, 27 et 28 du 18-n-D-homo-androstane sont droits.

Les autres corps étudiés appartiennent à des séries chimiques notablement différentes, ils ne comportent qu'un seul carbone asymétrique, excepté les corps 90, 91, 92 et 93. Les deux dérivés du biphenyle 33 et 34 n'ont pas la même configuration, le corps 33 a la configuration R et il a une torsion gauche, alors que le corps 34 a une configuration S et il a également une torsion gauche. Le remplacement du substituant butyle par le substituant tolyle change donc le sens d'enroulement de la mésophase. Pour les trois benzyliènes aminocinnamates 1, 35 et 36 étudiés deux particularités sont à noter. D'une part les corps 1 et 35 qui ont des configurations différentes possèdent le même sens de torsion, fait qui montre l'importance du changement d'un substituant même s'il est très éloigné du carbone asymétrique. D'autre part, les benzyliènes - aminocinnamates 35 et 36 qui ont la même configuration R mais une chaîne paraffinique R' plus longue dans le cas du corps 36 ont des torsions opposées, le corps 35 est droit alors que le corps 36 est gauche. Ces exemples confirment l'importance des grosseurs des substituants.

Par ailleurs, la règle proposée par Gray et Mc. Donnel [34b] concernant le nombre de carbones dans les chaînes aliphatiques ne s'applique pas pour les deux corps 35 et 36 qui ont des sens de torsion différents et des nombres de carbones de même parité.

Il ressort de cette étude certaines relations existant entre la structure moléculaire et le sens d'enroulement de la mésophase torse. Par exemple pour les stéroïdes, c'est à dire ceux dont la molécule est constituée du noyau perhydro - 1,2-cyclopentanaphénanthrène (figure 9)

plusieurs particularités sont à noter. Dans les cas où ce noyau est associé à des substituants de faibles dimensions en position 3β et 17β la torsion des mésophases est gauche, ceci est vérifié pour les dérivés 5 à 9 de l'androstane. Si sur ce noyau une double liaison existe en position 5 - 6, c'est le cas de l'androstène, cette relation reste valable. Si la dimension du substituant en position 17β reste faible, mais que celle du substituant en 3β augmente (cinnamate, méthoxycinnamate) l'enroulement de la mésophase reste gauche. Un changement du sens de cet enroulement n'apparaît qu'avec un allongement de la chaîne aliphatique en 17β , à partir du propyle et jusqu'au pentyle il est droit. Cet enroulement droit se retrouve également avec les stéroïdes qui possèdent un substituant de grande taille en position 17β et des substituants de faibles dimensions en 3β [28, 37, 37 a]. Cette torsion droite disparaît dans le cas des stéroïdes dès que l'encombrement du substituant 3β augmente, avec une exception pour les dérivés du doristéryle qui sont droits quelques soient les dimensions des radicaux en 3β et 17β . Dans le cas des stéroïdes l'absence ou l'existence d'une ou même de deux double liaisons sur les cycles du noyau de base ne modifie pas le phénomène.

En résumé, il semble que les corps composés du noyau perhydro-1, 2 cyclopentanaphénanthrène soient gauches si ce noyau ne possède pas de substituants en 3β et 17β de grande taille. Que ce sens de torsion ne change pas quand la chaîne en 3β s'allonge. Que la torsion change de sens quand la chaîne en 17β s'allonge et que le substituant en 3β reste de petite taille dans le cas des stéroïdes.

Pour les corps qui ne sont pas composés de molécules stéroïdes la détermination à priori du sens de l'enroulement est encore plus difficile. De cette étude il ressort que l'influence du carbone asymétrique sur le sens d'enroulement des molécules peut être modifié aussi bien par un substituant d'encombrement géométrique important au voisinage de celui-ci que par une modification de substituant même situé très loin de ce carbone. Il ressort également que la règle de Gray et Mac Donnel [34 b] concernant la parité du nombre de carbones de la molécule ne s'applique pas dans deux cas. Cependant il convient d'être prudent dans l'interprétation de ces règles, cette étude ne porte d'une part que sur un petit

nombre de composés et d'autre part que sur une faible diversité chimique de corps.

III.5. EXTENSION AU CAS DES SMECTIQUES C CHIRAUX.

Ce microdiagnostic du sens de torsion des mésophases cholestériques peut également être appliqué aux autres mésophases torses, notamment à la mésophase smectique de type C torse.

Malheureusement le nombre de corps disponibles et possédant ce type de mésophase est assez restreint. Ce sont les acides-(2-méthyl)-héxyloxy-4'-biphénylcarboxylique 4 (33, Tableau III) et (2-méthyl-3-phényl)-propyloxy-4'-biphénylcarboxylique 4 (34, Tableau III), énantiomères synthétisés par Madame Leclercq [31].

Ces deux substances ont été mises en contact. Sur le domaine de température d'existence de la mésophase smectique C torse aucune zone sans torsion n'est apparue, la torsion varie continument sur toute l'étendue des mélanges. Les deux corps possèdent donc le même sens de torsion. Celui ci peut être déterminé par l'étude de la lumière polarisée circulairement qu'ils réfléchissent sélectivement, pour cela il est nécessaire d'utiliser un analyseur circulaire constitué d'un analyseur rectiligne précédé d'une lame sensiblement quart d'onde pour la radiation monochromatique réfléchie. L'axe lent de la lame quart d'onde est préalablement orienté parallèlement à la direction d'extinction de l'analyseur. Si ce dispositif est éclairé par une vibration circulaire droite, l'extinction est obtenue pour une rotation droite de 45 degrés de l'analyseur, c'est à dire une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre pour l'observateur qui reçoit la lumière. Si au contraire, la vibration incidente est circulaire gauche, l'extinction est obtenue pour une rotation gauche de 45 degrés de l'analyseur. Pour les deux corps qui possèdent une mésophase smectique C torse, l'extinction est obtenue pour une rotation gauche de 45 degrés de l'analyseur, la torsion de la structure est donc gauche.

Ne disposant pas d'autres substances il n'est pas possible de vérifier la méthode du microdiagnostic en mettant en contact deux mésophases smectiques C de sens de torsions opposés. Pour pallier cet inconvénient deux mélanges de proportions connues ont été réalisés en utilisant un corps qui possède une mésophase smectique de type C et deux corps

chiralisants de torsion opposées. Tout comme la mésophase nématique, la mésophase smectique C est facilement chiralisable. La mésophase smectique C utilisée est celle du bis-(4-n-décyloxybenzylidène)-2-chloro-1,4-phénylènediamine [30], les corps chiralisants sont le p-cyano-benzylidène-p-aminocinnamate d'amyle 1 qui a une mésophase cholestérique dextre, et le smectique C gauche 33. Chaque mélange est constitué du corps achiral et de 10 % en poids de l'un des corps chiraux. Les mélanges obtenus sont mis en contact. Une mésophase smectique C sans torsion sépare deux régions chiralisées en sens inverses. Les sens de torsion des mésophases cholestériques des composés 33 et 34 ont été déterminés, ils sont tous les deux gauches. Dans ces deux cas les sens de torsion des mésophases cholestériques et smectiques C sont les mêmes. Ce phénomène n'est pas général, le composé 93 décrit par Malthète et Billard [32] possède deux mésophases torsées de sens opposés. La mésophase smectique C métastable est droite alors que la mésophase cholestérique possède une torsion gauche.

III.6. CAS PARTICULIER DES MELANGES BINAIRES QUI N'ONT PAS UNE VARIATION MONOTONE DE LA TORSION.

Dans certains cas la torsion des mélanges de deux corps n'a pas une variation monotone en fonction de la composition [38, 39], c'est par exemple le cas quand un des constituants des mélanges est le chlorure de cholestéryle 2 [37, 40 - 43], le bromure de cholestéryle 42 [41, 43] ou un ester cholestérique de l'acide carbonique 53 [44]. Ces trois dérivés du cholestéryle ont des torsions droites. Parmi les mélanges avec certains corps possédant une mésophase nématique, ceux qui ont une forte concentration en nématogène présentent une torsion gauche (figure 33a). Un autre cas de variation non monotone de la torsion des mélanges est observée pour les mélanges de l'ester 53 avec le cyano-benzylidène-p-aminocinnamate d'amyle 1. Ces deux corps possèdent une torsion droite, cependant certains de leurs mélanges possèdent une torsion gauche [45] (figure 33b). Ce phénomène d'inversion du sens de torsion n'a été observé que pour les mélanges de quelques corps. Ces corps ont tous le même sens de torsion et il est droit.

Il est également possible d'imaginer deux autres cas où la variation de la torsion des différents mélanges n'est pas monotone.

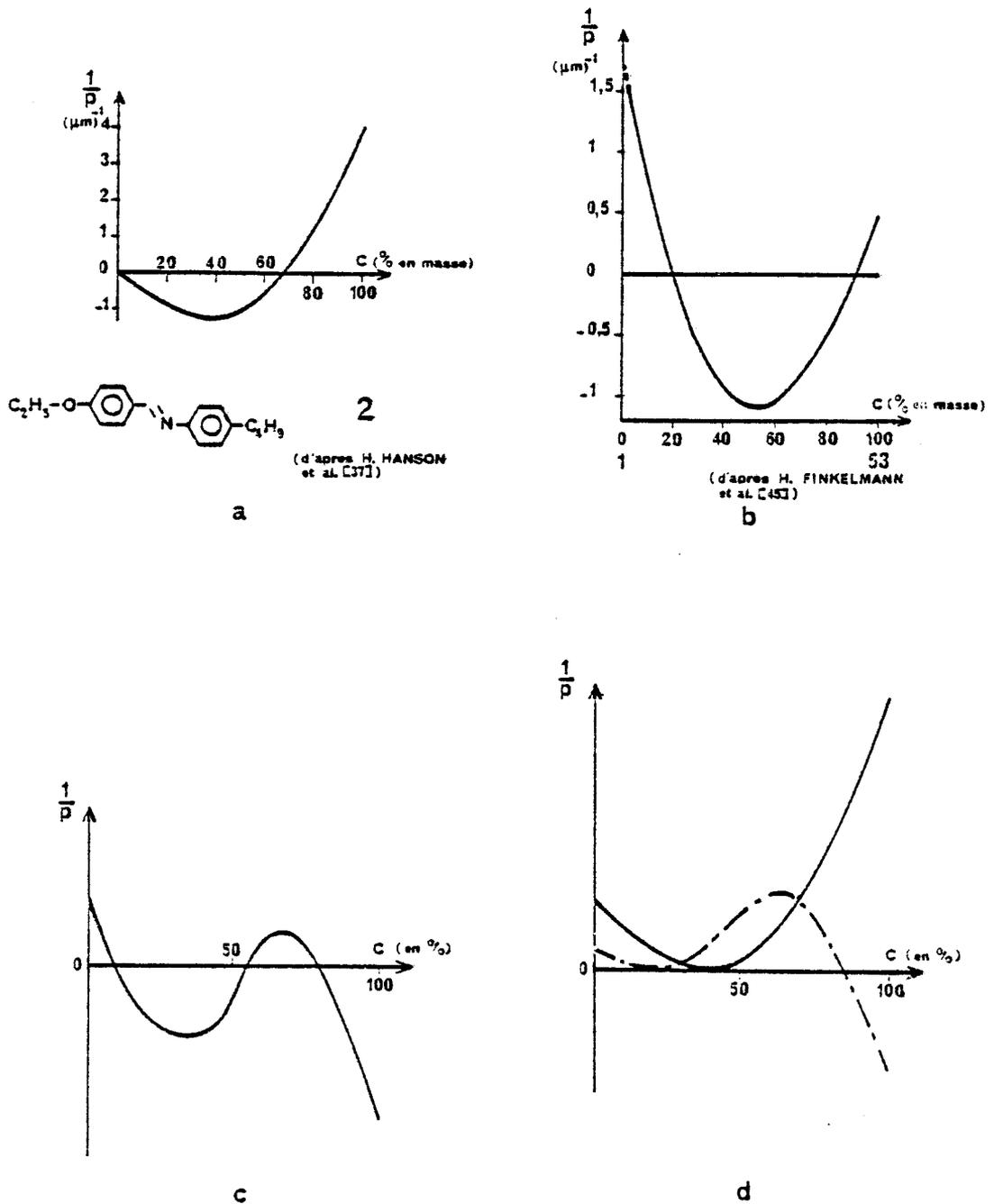


FIGURE 33 : Variations non monotones de la torsion $\tau = (\bar{n} p)^{-1}$ en fonction de la concentration des mélanges :

- a) un des deux corps est l'ester de cholestéryle 2, l'autre possède une mésophase nématique.
- b) les deux corps possèdent des mésophases cholestériques qui ont le même sens de torsion.
- c) les deux corps possèdent des mésophases cholestériques qui n'ont pas le même sens de torsion.
- d) cas particulier, la torsion s'annule sans changer de sens ; les cas c et d n'ont jamais été observés.

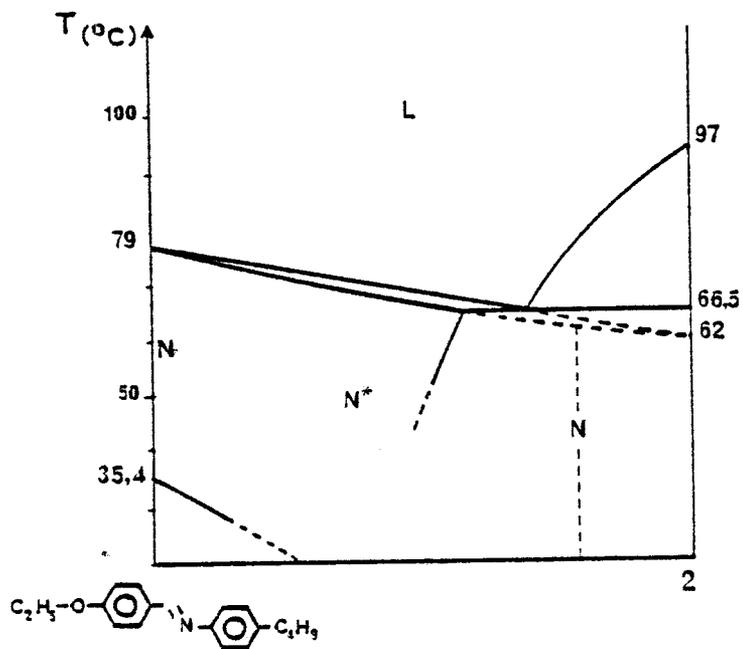


FIGURE 34 : Diagramme binaire de mélanges du chlorure de cholestéryle 2 et de E.B.B.A. (à gauche).

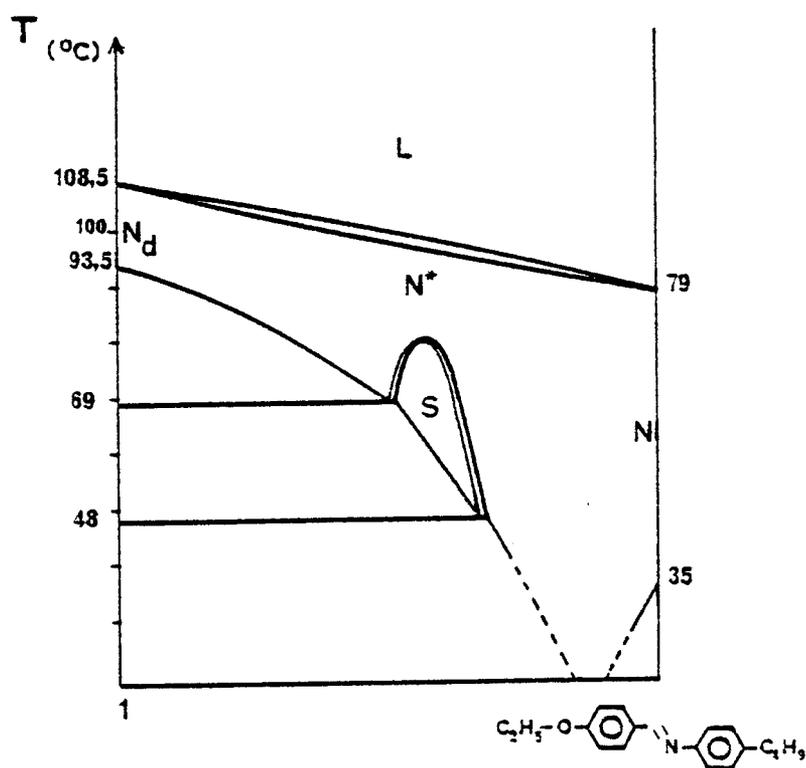


FIGURE 35 : Diagramme binaire de mélanges des corps 1 et E.B.B.A. (à droite).

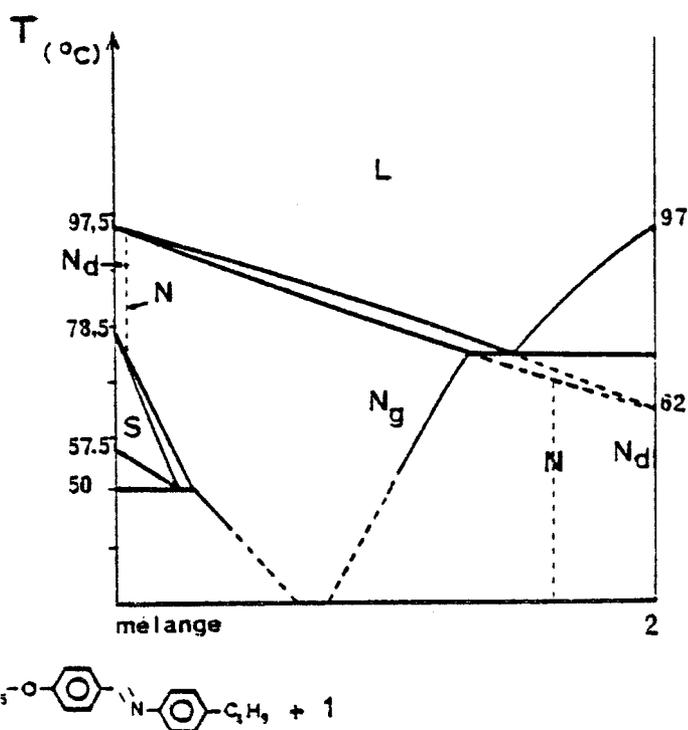


FIGURE 36 : Diagramme de mélanges du chlorure de cholestéryle 2 et de E.B.B.A. chiralisé par le corps 1.

Dans le premier cas (figure 33 c), les deux corps ne possèdent pas le même sens de torsion. Dans ce cas la torsion s'annule trois fois et ce sont trois liserés nématiques qui seraient observés. Le second cas (figure 33 d) est celui où la torsion s'annule mais sans changer de signe. Les cas c et d, n'ont jamais été observés. Pour vérifier la validité de la méthode du microdiagnostic dans ces cas particuliers, des préparations de contact sont établies avec les différents corps qui permettent d'observer ces phénomènes. Pour vérifier le premier cas (figure 33 a) une préparation de contact est faite avec le chlorure de cholestéryle 2 et le p-méthoxybenzylidène-p-n-butylaniline (E.B.B.A.) [46] qui possède une mésophase nématique entre 35,4°C et 79°C. Le diagramme observé est celui de la figure 34. La mésophase cholestérique du chlorure de cholestéryle étant métastable, le mélange cholestérique sans torsion n'est pas thermodynamiquement stable, il n'apparaît pas au chauffage. La texture des mélanges légèrement chiralisés par l'ester de cholestéryle est plane et il est possible d'observer des couleurs de dispersion rotatoire. Les mélanges à forte teneur en E.B.B.A. ont la texture d'une mésophase nématique avec des fils et de l'agitation thermique. Au refroidissement l'ensemble de la préparation possède la mésophase cholestérique. Il est possible d'observer deux zones nématiques. Une du côté des mélanges à forte teneur en E.B.B.A. c'est à dire la zone où le corps est presque pur et une seconde du côté du corps chiral 2 qui se présente sous la forme d'un liseré étroit. Ce liseré nématique correspond à un changement de sens de torsion. Les mélanges à forte teneur en chlorure de cholestéryle sont droits tout comme le corps pur. Cette torsion décroît quand la concentration des mélanges en E.B.B.A. augmente. Au niveau du liseré nématique la torsion s'annule, puis elle change de signe quand la concentration en E.B.B.A. augmente. Sa valeur croît jusqu'à une certaine concentration où elle atteint sa valeur maximum. Elle décroît ensuite pour s'annuler quand il n'y a plus de chlorure de chostéryle.

Le deuxième cas est celui où les deux corps ont le même sens de torsion et où la variation de la torsion des mélanges en fonction de leur composition n'est pas monotone (figure 33 b). Un seul cas était connu celui des mélanges de cyanbenzylidène-p-aminocinnamate d'amyle et du carbonate de cholestéryle 2 - (2 - éthoxy - éthoxy - éthyle) 53.  Les températures d'existence de ces deux mésophases sont trop différentes,

il n'est pas possible d'utiliser la méthode du microdiagnostic pour vérifier les phénomènes. Cependant un cas semblable a pu être étudié au cours d'une observation particulière. L'idée est de vérifier qu'il est possible d'utiliser la méthode du microdiagnostic pour déterminer le sens de torsion des mélanges, en particulier dans les cas où le mélange n'a pas le même sens de torsion que le ou les deux corps purs chiraux utilisés. C'est le cas des mélanges chlorure de cholestéryle 2 et E.B.B.A. quand la teneur des mélanges en E.B.B.A. est forte (figure 33 a). Pour vérifier que ces mélanges à forte proportion de E.B.B.A. ont une torsion gauche, il suffit de les mettre en contact avec une référence à torsion droite. Cette référence peut être un mélange de E.B.B.A. chiralisé par un corps possédant une mésophase cholestérique droite, par exemple en chiralisant la mésophase nématique du E.B.B.A. avec le corps 1 qui est une des références droites utilisées au cours de cette étude. Le diagramme E.B.B.A. - 1 est étudié (figure 35), ceci pour vérifier que la torsion des différents mélanges E.B.B.A. - 1, à une variation monotone. Ce diagramme possède une particularité, c'est l'existence d'un domaine smectique pour certaines compositions et certaines températures, alors que les deux corps purs ne possèdent pas de mésophase smectique [47]. Une préparation de contact est ensuite faite avec du chlorure de cholestéryle et un mélange E.B.B.A. + $\approx 20\%$ en poids de corps 1. Le diagramme observé est celui de la figure 36. Les deux zones extrêmes de la préparation de contact ont une torsion droite. Deux zones nématiques différentes sont observées dans ces mélanges. Les mélanges de concentration intermédiaires entre celles des zones nématiques présentent une torsion, ils sont donc gauches. Toutefois il n'est pas possible d'observer simultanément les deux zones nématiques, la zone sans torsion riche en 2 ne peut être observée qu'à des températures plus basses que celles où existe la zone sans torsion pauvre en 2. La variation de la torsion de ces mélanges en fonction de leur composition est semblable à celle des mélanges 1-53 (figure 33 b). Les deux cas particuliers représentés sur les figures 33 c et 33 d n'ont jamais été observés.

En résumé il est donc possible d'utiliser le microdiagnostic du sens de torsion pour l'étude des mélanges dont la variation de la torsion avec la composition n'est pas monotone. Pour cela il faut déterminer le nombre de liserés nématiques qui sont observés sur l'ensemble

de la préparation de contact. Si ce nombre est pair, les deux mésophases des corps purs ont le même sens de torsion, s'il est impair les sens de torsions sont différents. Cette règle est également valable quand la variation de la torsion des mélanges est monotone, pas de zone nématique quand les torsions sont identiques, un liseré nématique quand les torsions ont des sens opposés. Dans les cas particuliers où la torsion s'annule mais ne change pas de sens (figure 33 d), il n'est pas possible d'utiliser cette règle. Ces cas très particuliers n'ont jamais été observés à ce jour. Pour leur étude il est nécessaire d'affiner la méthode, ceci est l'objet du chapitre suivant.

IV - DETERMINATION ABSOLUE
DES SENS DE TORSION DES
MESOPHASES TORSSES

CHAPITRE IV DÉTERMINATION ABSOLUE DES SENS DE TORSION
DES MESOPHASES TORSES.

L'observation des différentes préparations de contact établies entre deux corps possédant des torsions opposées, révèle plusieurs phénomènes optiques. Ce sont le pouvoir rotatoire avec sa dispersion en fonction de la longueur d'onde et la réflexion sélective de la lumière. Par suite dans une préparation de contact à texture planaire éclairée en lumière blanche et placée entre polariseurs rectilignes croisés apparaissent des bandes colorées (figure 20). Elles dessinent les courbes d'égales concentrations. Avec N. Isaert [34] nous avons analysé ces différents phénomènes, leur étude permet la détermination absolue du sens de torsion des mésophases chirales en présence, et permet de s'affranchir des corps de référence.

IV.1. PRINCIPES.

Dans la zone des préparations de contact où la texture est planaire la réflexion sélective de la lumière et le pouvoir rotatoire peuvent être observés. Analysons le phénomène de réflexion sélective de la lumière. La longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchie a pour valeur $\lambda_p = n|p| = 1/\tau$ [17]: n est l'indice de réfraction moyen qu'aurait le milieu après suppression de sa torsion, p est le pas de torsion (§ I.2.5); τ est la quantité que l'on appelle torsion.

Ce phénomène ne se produit pour la lumière visible que si la torsion du corps pur est suffisante, soit $1/\tau < 0,75 \mu\text{m}$. Il faut aussi que la torsion ne soit pas trop grande. Si cette condition est réalisée pour le corps pur, la réflexion sélective de la lumière est observée et son analyse permet de déterminer le sens absolu de torsion de la mésophase [4]. Si par contre la torsion est trop faible ou trop importante, il n'est pas possible de voir le phénomène. Cependant dans le cas où la torsion est trop importante, il est possible de voir cette réflexion sélective si on diminue cette torsion, c'est ce qui se produit dans le

cas d'un mélange avec un corps qui a un sens de torsion différent du corps étudié. Une zone nématique sans torsion est observée au microscope. Entre cette zone à torsion nulle et la zone où le corps est pur, la torsion varie continument. Pour certains mélanges, la condition $1/\tau < 0,75 \mu\text{m}$ est réalisée, il est possible de voir en lumière transmise une bande de mélanges de couleurs marquées (figure 20). La première couleur qui apparaît à partir de la zone à torsion nulle est le rouge, se succèdent ensuite les autres couleurs du spectre visible. Comme pour les corps purs l'analyse de l'état de polarisation de cette lumière réfléchiée par certains mélanges permet de déterminer le sens de torsion absolu de la mésophase.

Le second phénomène observé dans les préparations à texture planaire est celui du pouvoir rotatoire apparent. Ce phénomène existe dans les domaines de longueurs d'onde et de pas pour lesquels les vibrations favorisées [11] sont quasi-circulaires $|\lambda/np| \gg \Delta n/2n$ et $|1 - |\lambda/np|| \gg \Delta n/2n$; son expression, en fonction de la longueur d'onde et de la torsion est la formule de De Vries [17] :

$$\Omega(\lambda, \tau) = \frac{-\pi(\Delta n)^2}{4n} \frac{1}{\lambda^2 \tau (1 - \lambda^2 \tau^2)}$$

où $\Delta n = n_1 - n_2$, n_1 et n_2 étant les indices du milieu superposé sans torsion [17, 34].

L'analyse du signe de ce pouvoir rotatoire permet de déterminer le sens absolu de torsion de la mésophase [4]. Si les rotations sont faibles, la dispersion du pouvoir rotatoire Ω en fonction de la longueur d'onde n'est pas visible et les régions subissant le pouvoir rotatoire ne sont pas colorées, noires ou grises sur la figure 20. Quand les rotations sont suffisantes, la dispersion du pouvoir rotatoire est visible et toute la préparation est colorée : étant donné que la torsion varie avec la composition et que le pouvoir rotatoire et sa dispersion sont fonctions de la torsion, les couleurs se succèdent en bandes sensiblement parallèles à la zone de contact et dessinent les courbes d'égale concentration dans une préparation isotherme (figure 38 et 39, page 138).

Les sens des variations des couleurs transmises :

- en divers points de la préparation quand l'analyseur est fixe,
- en un point de la préparation quand l'analyseur est tourné,

et le sens de déplacement des isochromatiques lors d'une rotation de l'analyseur sont déterminés respectivement par les signes des trois quantités :

$$\left(\frac{\delta\lambda}{\delta\tau}\right)_{\Omega} = -\frac{\partial\Omega/\partial\tau}{\partial\Omega/\partial\lambda} = -\frac{\lambda}{2\tau} \frac{1 - 3\lambda^2\tau^2}{1 - 2\lambda^2\tau^2}$$

$$\left(\frac{\delta\Omega}{\delta\lambda}\right)_{\tau} = \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} = \frac{\Pi(\Delta n)^2}{2n} \frac{1 - 2\lambda^2\tau^2}{\lambda^3\tau(1 - \lambda^2\tau^2)^2}$$

$$\left(\frac{\delta\Omega}{\delta\tau}\right)_{\lambda} = \frac{\partial\Omega}{\partial\tau} = \frac{\Pi(\Delta n)^2}{4n} \frac{1 - 3\lambda^2\tau^2}{\lambda^2\tau^2(1 - \lambda^2\tau^2)^2}$$

Les résultats de l'étude de ces trois quantités sont regroupés dans le Tableau IX. Les trois premières lignes du Tableau donnent les signes des trois quantités en fonction du produit $\lambda\tau$, les deux dernières donnent le sens de défilement des bandes isochromatiques dans une préparation de contact pour des rotations droites et gauches de l'analyseur.

Par exemple un observateur qui regarde la zone à torsion droite d'une préparation de contact, voit, quand il applique à l'analyseur une rotation droite, les bandes isochromatiques diverger à partir d'une ligne de la préparation vers la zone sans torsion et vers la zone où la torsion a sa valeur maximale. Cette ligne de divergence est le lieu des points où $\lambda\tau = 1/\sqrt{3}$. Dans la seconde partie de la préparation de contact, c'est à dire la zone des mélanges à torsion gauche, pour une rotation droite de l'analyseur, le phénomène est inversé, les lignes isochromatiques convergent vers une ligne de la préparation : à partir de la zone sans torsion et de la zone à torsion gauche maximum. Cette ligne de convergence correspond également à une valeur du produit $\lambda\tau$ de $1/\sqrt{3}$. Si le sens de rotation de l'analyseur est inversé, il y a inversion du phénomène, la divergence a lieu du côté où la torsion est gauche, la convergence du côté où la torsion est droite. Par le calcul il est également possible de rendre compte de ces résultats. Sur la figure 37 sont tracées, la fonction de la torsion τ , les courbes représentatives des longueurs d'onde λ pour lesquelles le pouvoir rotatoire Ω a une valeur constante. Ces courbes sont des isogyres. Ces isogyres sont tracées pour

	Torsions sénestres				Torsions dextres				
	$-\infty$	-1	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{3}$	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{2}$	1	$+\infty$
	Δr								
1	+	+	-	+	-	+	-	-	
2	+	+	-	-	+	+	-	-	
3	-	-	-	+	+	-	-	-	
4	←—————●●————→				●————→	←—————			
5	————→			←————	←————●●————→	————→			

TABLEAU IX : Etude du signe du pouvoir rotatoire apparent.



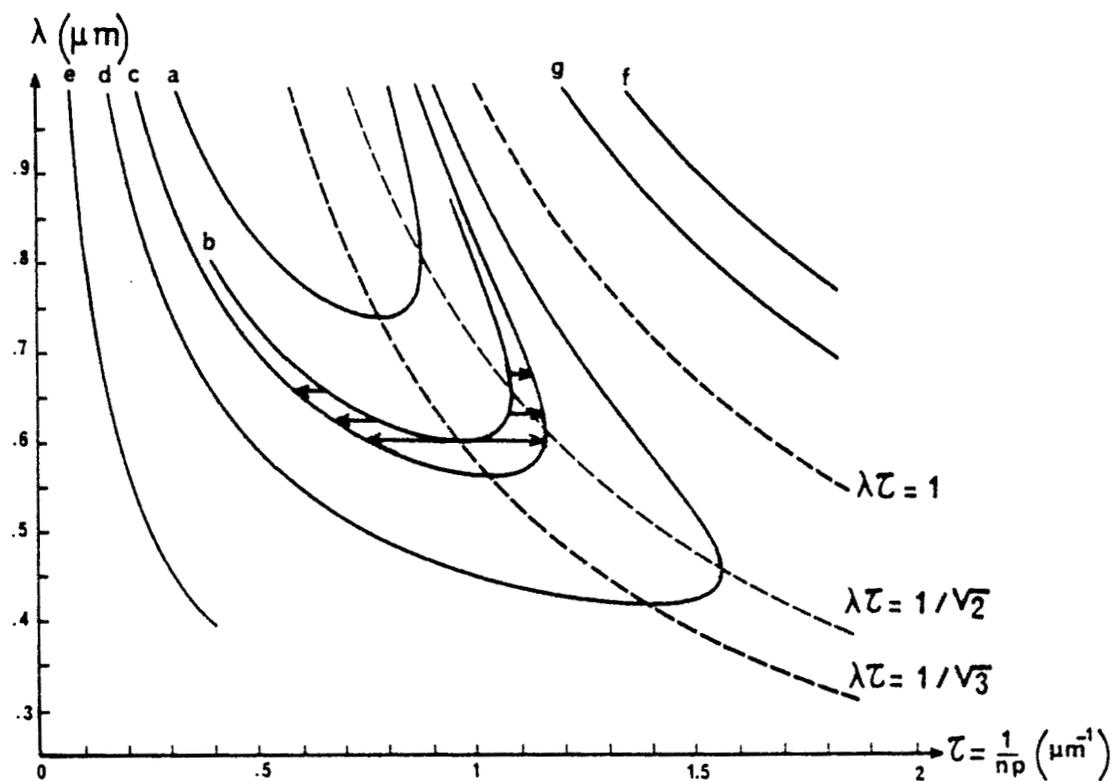


FIGURE 37 : Isogyres pour une épaisseur de corps droit de $10 \mu\text{m}$.

Les courbes a, b, c, d, e, f, g correspondent respectivement à des rotations de -11 , -13 , -14 , -19 , -110 , $+3$ et $+6$ degrés si la biréfringence est égale à $0,1$. Les flèches correspondent au sens de défilement des lignes isochromatiques pour une faible rotation droite de l'analyseur.

une épaisseur de corps droit de 10 μm . Les courbes a, b, c, d, e, f, g correspondent respectivement à des rotations de - 11, - 13, - 14, - 19, - 110, + 3 et + 6 degrés si la biréfringence est 0,1 et à des rotations cent fois plus petites si la biréfringence est 0,01. Le cas étudié est celui où les sens de rotation de l'analyseur et de torsion du corps sont les mêmes, c'est un phénomène de divergence des bandes isochromatiques qui est observé. A partir de la zone sans torsion, et sauf dans la région où λ^2/n^2p^2 est compris entre 1/3 et 1/2, les couleurs, quand l'analyseur est fixe, vont dans l'ordre des longueurs d'ondes décroissantes quand la torsion croît en valeur absolue. Quand l'analyseur tourne dans le sens de la torsion, les bandes isochromatiques divergent de la zone $\lambda^2/n^2p^2 = 1/3$. Elles convergent vers cette zone quand la rotation de l'analyseur est de sens opposé à la torsion. Aux courbes b et c (figure 37) correspondent deux positions proches de l'analyseur : une rotation de 1 degré (si $\Delta n = 0,1$) dans le sens de rotation des aiguilles d'une horloge pour l'observateur qui reçoit la lumière entraîne un déplacement des bandes isochromatiques dans le sens indiqué par les flèches.

Les sens de déplacement des bandes isochromatiques sont donc caractéristiques du sens de torsion de la mésophase, ils permettent de déterminer de façon absolue ce dernier. Les phénomènes optiques qui apparaissent dans une préparation de contact : réflexion sélective, pouvoir rotatoire et phénomènes colorés dus à la dispersion rotatoire, permettant la détermination absolue du sens de torsion, une substance de référence n'est plus nécessaire. Toutefois, cette méthode n'est applicable qu'aux mélanges que l'on sait élaborer avec une texture planaire.

IV.2. CONTROLES DE LA METHODE.

Des nombreuses observations faites au cours de cette étude, il ressort que tous les phénomènes étudiés au paragraphe précédent n'apparaissent pas simultanément dans une préparation. Notamment quand la torsion est faible, il n'est pas possible de voir le phénomène de réflexion sélective de la lumière visible, pour le corps pur ou pour ses mélanges avec un corps de torsion opposée. D'autre part, quand les rotations sont faibles, pour les longueurs d'onde de la lumière visible,

les phénomènes colorés liés à la dispersion du pouvoir rotatoire ne peuvent pas être observés. Les observations dépendent donc essentiellement de la valeur du pouvoir rotatoire ; celui-ci est proportionnel à $(\Delta n)^2$, ce qui conduit à distinguer les substances selon la valeur de leur biréfringence et de l'épaisseur de la préparation observée ; plus elle est épaisse, plus la dispersion est importante.

Au cours de cette étude il n'a pas été fait de mesures précises de l'épaisseur des préparations et de la biréfringence. Il semble toutefois que l'épaisseur des préparations soit sensiblement la même pour les corps étudiés, de l'ordre de 10 μm . Par contre la biréfringence varie, ce qui se traduit par l'observation dans les mélanges des effets colorés dus à la dispersion du pouvoir rotatoire quand la biréfringence est forte, c'est le cas des dérivés de l'androstane, de l'androstène, du biphényle et du benzylidène-aniline. Pour les corps qui ont une faible biréfringence, ces phénomènes ne sont pas observés, c'est le cas des dérivés du cholestéryle.

IV.2.1. Substances à faible biréfringence ($\Delta n \approx 0,01$).

Ces substances sont des dérivés du cholestéryle, ce sont les esters 2, 3 et 4, les esters 29 à 32 et les esters 40 à 59. L'image microscopique observée, dans le cas de deux corps qui ne possèdent pas le même sens de torsion est celle de la figure 20. La zone sans torsion forme un liseré en général étroit ; sa largeur ΔX peut être estimée en considérant la condition d'existence du pouvoir rotatoire apparent ($\lambda\tau \gg \Delta n/2n$) ; ainsi, ΔX varie comme la quantité :

$$\frac{\Delta n/2n}{\lambda(\partial\tau/\partial X)_{X=0}} ;$$

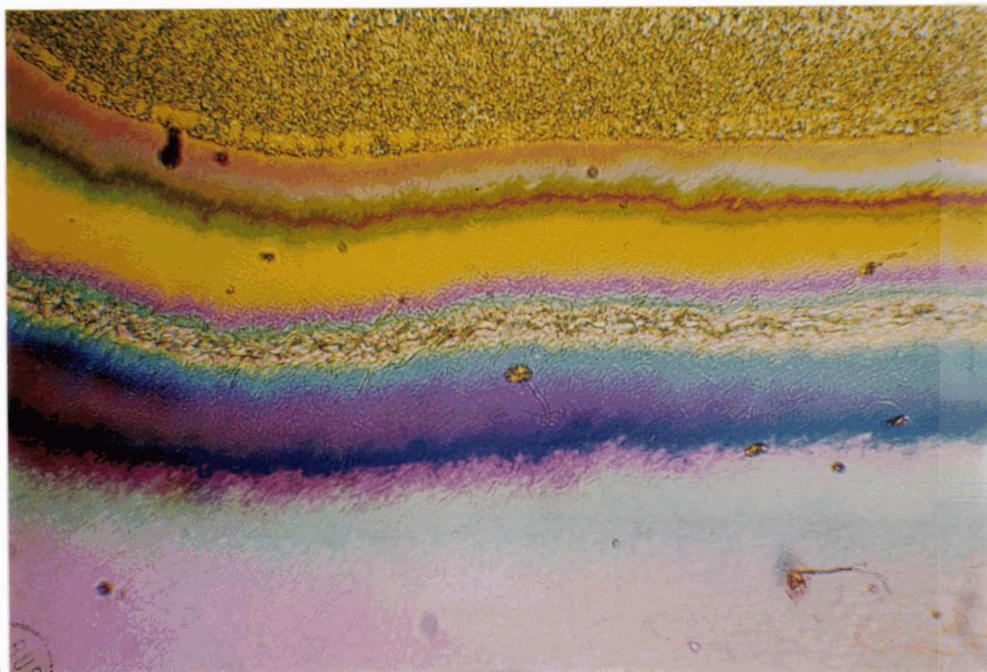
elle dépend d'une part du gradient de torsion, c'est-à-dire de la torsion du corps pur et du temps durant lequel les deux substances ont diffusé l'une dans l'autre ; elle est d'autre part proportionnelle à Δn , ce qui explique la faible largeur du liseré sans torsion pour les gradients de torsion généralement réalisés par cette technique.

De part et d'autre et à une certaine distance du liseré sans torsion, sont situées deux bandes irisées caractéristiques de la réflexion



B. S.
LILLE

FIGURE 38 : Photomicrographie d'une préparation de contact établie avec le corps 12 (TABLEAU III ; en haut) et le corps 13 (TABLEAU III ; en bas). Ces deux corps possèdent des sens de torsion différents et une forte biréfringence.



B. S.
LILLE

FIGURE 39 : Photomicrographie de la même préparation de contact que celle de la figure précédente, mais l'analyseur a été tourné à droite, les lignes isochromatiques sont déplacées.

sélective qui peut être observée tant en réflexion qu'en transmission ; les couleurs sont nettes entre polariseurs rectilignes croisés, sinon à cause de la faible dispersion, elles sont noyées de blanc. Entre ces deux liserés la préparation n'est pas colorée (zones grises figure 20 a), la dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde n'est pas visible car les rotations du plan de polarisation de la lumière sont faibles, elles n'atteignent que quelques degrés. Les sens de torsion des mélanges situés de part et d'autre de la zone sans torsion sont alors déterminés de la façon suivante (figure 20 a, b, c) : l'analyseur est d'abord croisé avec le polariseur ; les régions situées de part et d'autre du liseré sans torsion sont alors sombres car les rotations sont faibles ; une rotation dextre de l'analyseur de quelques degrés assombrit davantage le côté du liseré où le pouvoir rotatoire et la torsion sont dextres ; le côté où la torsion est sénestre s'éclaire au contraire ; une petite rotation sénestre de l'analyseur provoque les effets opposés : éclaire le côté de la préparation où la torsion est dextre et assombrit celui où la torsion est sénestre.

IV.2.2. Substances à biréfringence élevée ($\Delta n \approx 0,1$).

Les corps étudiés possédant une biréfringence élevée sont des dérivés de l'androstane (5 à 20) de l'androstène (21 à 25), du 18-n-D-homo-androstane (26 à 28) du biphényle (33, 34) et du benzylidène aminocinnamate (35, 36). Un des corps de référence possède également une biréfringence assez forte, il s'agit du cyanobenzylidène-aminocinnamate d'amyle 1.

Les rotations sont beaucoup plus importantes que précédemment : 100 et 20 degrés pour $\lambda\tau = \Delta n/n$ et $\lambda\tau = 1/\sqrt{2}$. Les phénomènes colorés de dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde et la torsion sont alors observés. L'ordre de succession des couleurs, à partir du liseré sans torsion est celui des longueurs d'onde décroissantes ; les couleurs varient rapidement près du liseré comme le confirme l'examen de la pente des isogyres. Si la torsion du corps pur est suffisante, dans une zone plus éloignée du liseré sans torsion apparaissent les couleurs de réflexion sélective.

Sur la figure 38, qui est une photomicrographie d'une préparation de contact établie avec les corps 12 et 13 dont les sens de torsion sont

opposés, ces phénomènes peuvent être observés. On voit nettement la zone à torsion nulle qui possède une texture différente du reste de la préparation, puis les bandes isochromatiques dues à la dispersion du pouvoir rotatoire, puis celles dues au phénomène de réflexion sélective de couleurs plus marquées. La convergence ou la divergence des bandes isochromatiques vers une zone intermédiaire ($\lambda^2 \tau^2 = 1/3$) pour une rotation de l'analyseur est observée. Ce phénomène de convergence est visible sur les figures 38 et 39 qui correspondent pour la même préparation à deux positions voisines de l'analyseur. Sur la partie droite de la figure 38 la bande bleu clair proche de la zone sans torsion et la bande bleu foncé sont séparées par une bande violette. Sur la figure 39, après une rotation droite de l'analyseur, ces deux zones bleues ont convergé l'une vers l'autre et la bande de couleur violette a disparu. Il n'a pas été possible d'observer en lumière blanche l'inversion, pour $1/3 < \lambda^2 \tau^2 < 1/2$, de l'ordre de succession des couleurs : d'une part, dans cette région, deux domaines de longueurs d'onde sont transmis par l'analyseur (figure 37) ; d'autre part, les rotations y sont faibles pour la lumière visible (10 à 20°), ce qui élargit le spectre transmis ; cette zone est alors peu colorée. Le phénomène est visible en lumière monochromatique. L'emploi d'un filtre interférentiel de 200 Å de largeur de bande ajustable entre 4 000 et 7 500 Å (Leitz) permet de faire varier continuellement la longueur d'onde d'observation et met en évidence que la convergence ou divergence des régions éteintes par l'analyseur se réalise en un endroit qui, quand la longueur croît, s'approche de la zone sans torsion, et pour des valeurs décroissantes de la rotation ; l'examen des intersections des isogyres avec l'hyperbole $\lambda\tau = 1/\sqrt{3}$ confirme ces observations. Dans ces préparations, la mesure du signe du pouvoir rotatoire est peu commode et l'observation du sens de déplacement des lignes isochromatiques lors d'une rotation de l'analyseur est le procédé le plus aisé de détermination des sens absolus de torsion.

En résumé, quand la biréfringence et les rotations sont faibles, les phénomènes colorés liés à la dispersion du pouvoir rotatoire n'apparaissent pas ; les sens absolus de torsion sont alors déduits des sens de rotation près de la zone sans torsion. Quand la biréfringence et les rotations sont importantes, c'est le sens de déplacement des lignes isochromatiques par rotation de l'analyseur qui permet cette détermination. Ces deux moyens sont suffisants, il n'est pas utile de recourir à l'analyse de la lumière réfléchie sélectivement. Ces observations confirment les

résultats précédemment obtenus (§ III, 4) ; elles permettent de conclure à la validité de la méthode de détermination absolue des sens de torsion par l'étude du pouvoir rotatoire et de sa dispersion dans les préparations de contact.

IV.3. ETUDE DES MESOPHASES SMECTIQUES C TORSSES.

Cette méthode de détermination absolue du sens de torsion d'une mésophase est également appliquée au cas des smectiques C torsés. Comme il n'était pas possible d'établir de préparation de contact entre deux smectiques C de chiralité opposée (§ III.5) elle a été contrôlée en établissant des préparations de contact entre les corps possédant une mésophase smectique C torsé (corps 33 et 34 § III.5) et la mésophase smectique C d'un corps achiral, bis-(4 - n. décyloxybenzylidène) - 2 - chloro-1,4 - phénylénédiamine [30] . Une telle préparation de contact équivaut en fait à une demi-préparation de contact faite entre deux corps qui ont des torsions opposées et en ne considérant que la zone comprise entre un des corps pur et le liseré sans torsion. Les observations montrent que les lignes isochromatiques dans les deux cas convergent vers la zone intermédiaire ($\lambda^2 \tau^2 = 1/3$) pour une rotation droite de l'analyseur, et qu'elles en divergent pour une rotation gauche. Les sens de torsion sont les mêmes et gauches, ce qui est en accord avec les conclusions tirées de l'observation de la lumière réfléchie sélectivement (§ III.5). Cette méthode est également utilisée pour l'étude des autres mésophases torsés, S_G^* (§ III.4) et S_F^* [36 a].

IV.4. ETUDE DES MELANGES BINAIRES QUI NE PRESENTENT PAS UNE VARIATION MONOTONE DE LA TORSION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION.

Ainsi qu'il est rappelé au paragraphe III.1, la torsion de certains mélanges n'évolue pas de façon monotone en fonction de leur composition. La méthode du microdiagnostic permet d'étudier certains de ces cas, cependant les risques de mauvaises interprétations sont plus grands et peuvent conduire à des erreurs dans certains cas particuliers (figure 33 d). La méthode de détermination absolue du sens de torsion par analyse des phénomènes optiques observables dans les préparations

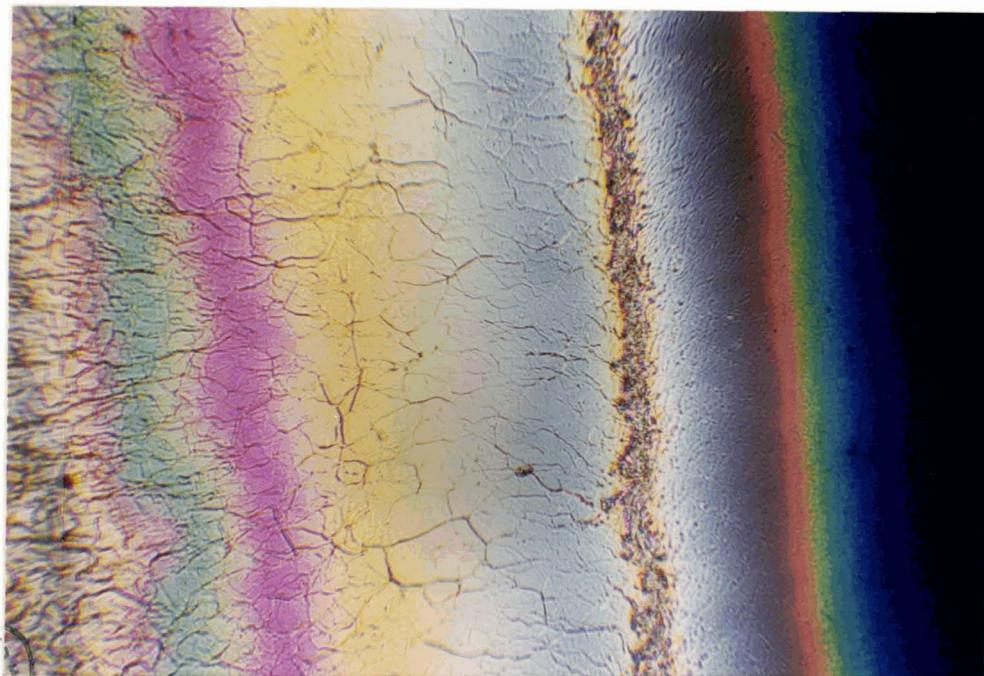


FIGURE 40 : Photomicrographie d'une préparation de contact établie avec le chlorure de cholestéryle 2 (TABLEAU II ; à gauche) et la mésophase nématique du E.B.B.A. (à droite).

de contact, permet de lever certaines ambiguïtés. De nouvelles préparations sont établies et observées au microscope polarisant.

Le premier cas étudié est celui d'une mésophase nématique en contact avec un des trois esters de cholestéryle à torsion droite qui permettent d'observer une variation non monotone (figure 33 a). Les corps utilisés sont ceux employés au paragraphe III.6, le chlorure de cholestéryle 2 et le E.B.B.A.. Du fait du caractère monotrope de la mésophase cholestérique du chlorure de cholestéryle, les observations sont faites pour des températures décroissantes, à partir de la phase liquide, pour que l'ensemble de la préparation soit à l'état cholestérique (figure 40). Deux zones nématiques sont observées, une du côté des mélanges riches en E.B.B.A. dont la texture est à fils, (figure 40 à droite), et un liseré dans la zone du contact qui est assez étroit (figure 40 à gauche). Entre ces deux zones nématiques se trouve une zone cholestérique dont la texture planaire est fréquente avec ce type de mésophase. Cette zone cholestérique est striée de bandes isochromatiques parallèles au liseré nématique. Ces couleurs sont dues à la variation du pouvoir rotatoire en fonction de la composition des mélanges. La partie de la préparation située entre le chlorure de cholestéryle et le liseré nématique présente un aspect différent. Le long du liseré se situe une bande noire entre polariseurs croisés, puis une succession de lignes de couleurs qui correspondent à la zone de réflexion sélective de la lumière. La couleur la plus proche du liseré nématique est le rouge, puis succèdent les différentes couleurs du spectre. La surface restante correspond aux mélanges à très forte teneur en ester de cholestéryle. La texture est planaire, sans coloration; la biréfringence du corps pur étant trop faible les effets du pouvoir rotatoire ne sont pas observables. Si une rotation est appliquée à l'analyseur, des phénomènes de convergence ou de divergence des lignes isochromatiques sont observés de part et d'autre du liseré nématique.

Dans la zone située entre le liseré nématique et le chlorure de cholestéryle pur, la torsion varie de façon monotone entre sa valeur pour le corps pur et le liseré nématique où elle est nulle, cette torsion est droite. Les phénomènes observés sont ceux décrits dans le Tableau IX, c'est à dire divergence des lignes isochromatiques à partir de la zone où $\lambda^2/n^2p^2 = 1/3$ quand la rotation de l'analyseur est dextre, c'est à dire de même sens que la torsion des mélanges.

Dans la zone située entre le liseré nématique et la mésophase nématique du E.B.B.A., la variation de la torsion des différents mélanges n'est pas monotone. La torsion est nulle au niveau du liseré nématique, croit jusqu'à un certain maximum puis décroît pour s'annuler au niveau de la mésophase nématique du E.B.B.A. (figure 33 a). Les phénomènes observés dans cette partie de la préparation de contact sont donc différents de ceux observés dans l'autre partie de cette préparation ; en particulier la ligne où convergent les bandes isochromatiques ne correspond pas à une valeur égale à $1/3$ du produit λ^2/n^2p^2 mais à la valeur maximum de la torsion.

Pour analyser ces effets optiques, on considère cette portion de préparation située entre le liseré nématique et la zone nématique du E.B.B.A. comme constituée de deux parties. La première située entre le liseré nématique et la ligne à torsion maximum et la seconde entre cette ligne et la mésophase nématique du corps pur. Dans la première partie, on peut considérer que la torsion évolue de façon monotone, elle est nulle au niveau du liseré et devient gauche ensuite. Pour une rotation gauche de l'analyseur, les lignes isochromatiques s'approchent du liseré sans torsion. On considère maintenant la seconde partie, entre la ligne de plus forte torsion et la zone nématique du E.B.B.A.. Sur cette portion de préparation, la torsion varie de façon monotone de la mésophase nématique où elle est nulle jusqu'à cette valeur maximum. Une rotation gauche de l'analyseur provoque un déplacement des isochromatiques vers le E.B.B.A. pur. Une rotation gauche de l'analyseur fait donc diverger les lignes isochromatiques de la zone de torsion maximum vers les deux zones sans torsion du liseré nématique et du E.B.B.A. pur.

Il est également possible d'imaginer une variante de ce cas particulier de variation non monotone de la torsion. Si pour les mélanges situés entre le liseré sans torsion et la zone nématique d'un solvant particulier le produit λ^2/n^2p^2 prend une valeur supérieure à $1/3$, c'est un nouveau phénomène qui est observé. En effet, à la valeur $1/3$ du produit λ^2/n^2p^2 correspondent deux compositions différentes de mélanges. L'observateur verra alors, entre les deux zones à torsion nulle, les lignes isochromatiques diverger (ou converger) vers les deux lignes de la préparation qui correspondent à la valeur $1/3$; et converger (ou diverger) vers la région de torsion maximum. Ce cas très particulier n'a jamais été observé.

La seconde préparation de contact étudiée correspond à une variation de la torsion identique à celle représentée sur la figure 33 b. Les corps sont les mêmes que ceux utilisés pour établir le diagramme binaire de la figure 36 (§ III.6). Du fait du caractère monotrope de la mésophase cholestérique du chlorure de cholestéryle les observations sont faites pour des températures décroissantes à partir de la phase liquide. Il est possible d'observer deux liserés nématiques. Les phénomènes colorés observés sont les mêmes que dans la préparation précédente. Dans les zones situées de part et d'autre des deux liserés nématiques les phénomènes sont ceux décrits dans le Tableau IX. Dans la zone située entre les deux liserés nématiques la torsion ne varie pas de façon monotone avec la composition des mélanges, les phénomènes observés sont les mêmes que précédemment. Les lignes isochromatiques se déplacent à partir des zones sans torsion vers la zone où la torsion est maximum pour une rotation droite de l'analyseur, ce qui correspond à une torsion gauche.

Il est donc possible d'utiliser cette méthode de détermination absolue du sens de torsion pour l'étude de l'ensemble des mésophases des corps chiraux, en particulier quand la variation de torsion des mélanges n'est pas monotone.

IV.5. ETUDE DU POUVOIR TORSADANT DANS LES CAS OU LA TORSION NE VARIE PAS DE FACON MONOTONE.

L'influence de divers solutés chiraux mis en faible proportion dans divers solvants nématiques a été étudiée par J.P. Berthault [48]. Il définit le pouvoir torsadant d'un soluté dans un solvant donné par la quantité $\beta = 1/pc$ où p est le pas de torsion de la mésophase chirale, c la proportion molaire en corps chiral et ceci pour les faibles valeurs de cette concentration. Le pas de torsion p étant lié à la torsion, $\tau = 1/np \rightarrow p = 1/n\tau$, le pouvoir torsadant β est égal à : $\frac{n\tau}{c}$, quantité qui coïncide avec $\beta = n \left(\frac{d\tau}{dc} \right)_{c=0}$ dérivée de la torsion par rapport à la concentration. Cette définition du pouvoir torsadant dans le cas des très faibles concentrations peut être généralisée à toutes les concentrations d'une part et d'autre part à deux substances chirales :

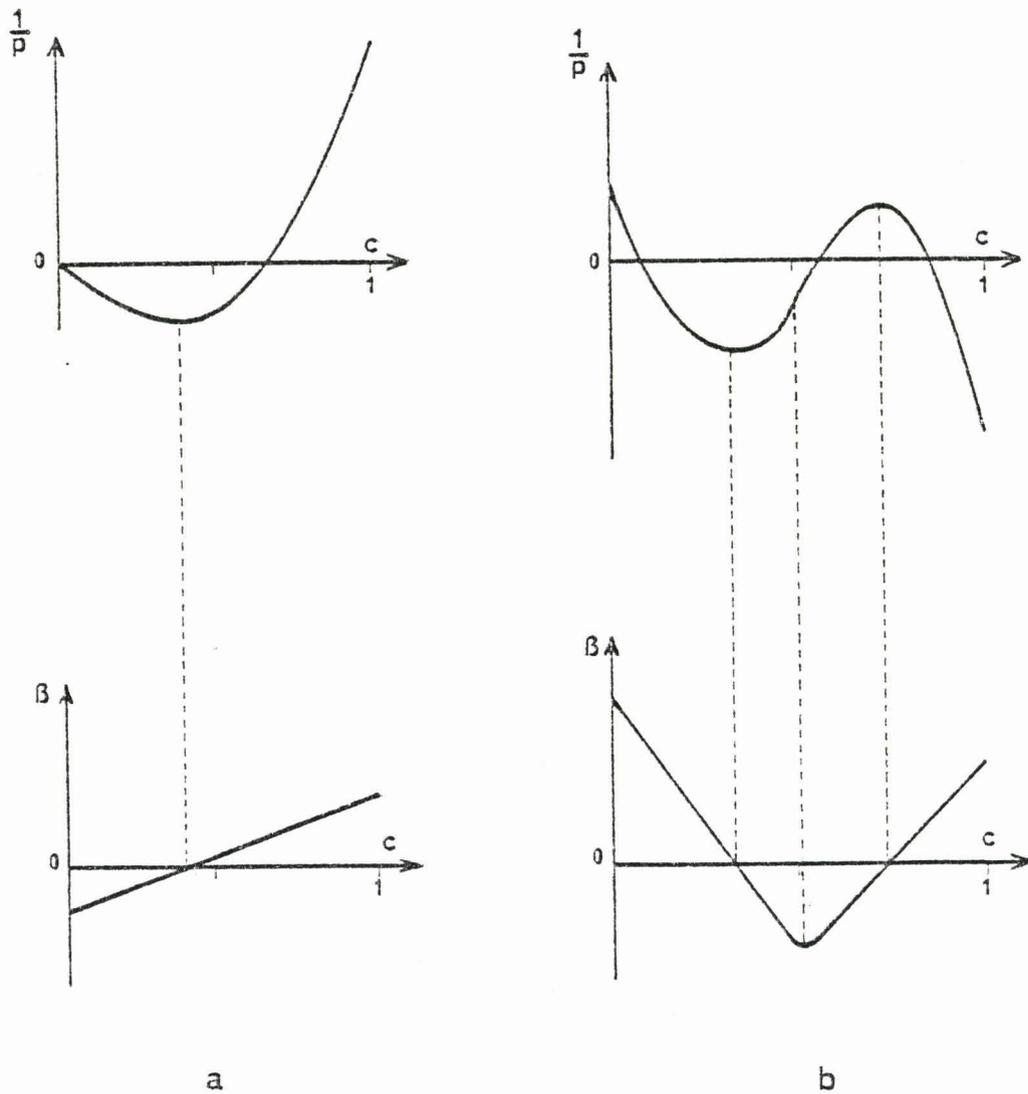


FIGURE 41 : Variation du pouvoir torsadant β en fonction de la concentration quand la torsion τ ne varie pas de façon monotone avec la concentration :

a) cas des mélanges d'une mésophase nématique et d'une mésophase cholestérique.

b) cas où la fonction $\tau(c)$ possède un point d'inflexion.



$$\beta(c) = n \frac{d\tau}{dc} .$$

Quand la torsion varie uniformément et quasi linéairement avec la concentration, β est comme le dit Berthault indépendant de la concentration en corps chiral et ne dépend que du solvant, du corps chiral et de la température. Par contre quand la torsion varie de façon sensiblement parabolique avec la concentration (figures 33 a et b) β est une fonction linéaire de la concentration qui change de signe quand la fonction $\tau(c)$ passe par un extrémum (figure 41 a). Si $\tau(c)$ possède un point d'inflexion (figure 33 c), la variation de β en fonction de la concentration change de sens en ce point (figure 41 b).

IV.6. VERIFICATION DES RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE DE DETERMINATION RELATIVE DES SENS DE TORSION.

L'utilisation au cours de cette étude du microdiagnostic du sens de torsion a permis de révéler les désavantages de cette dernière, en particulier la nécessité d'utiliser des corps de référence présentant une mésophase dans la bonne gamme de température. Ceci entraîne l'utilisation de plusieurs substances de référence ce qui multiplie les risques d'erreurs. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont été contrôlés par des observations de mélanges binaires. Toutefois, en général, ce contrôle n'est pas possible pour les corps qui ne possèdent pas de mésophase chirale stable. Pour un tel cas des mélanges ternaires ont été observés. Ce sont des mélanges d'un corps A nématogène et de deux corps chiraux B et C qui induisent des sens de torsion opposés. Dans ce cas il doit subsister dans la préparation une zone non torsadée entre les deux zones chiralisées par B et C. Les observations sont faites avec la mésophase nématique du bis - (4 - n. décyloxybenzylidène) - 2 - chloro - 1,4 phénylène-diamine) [30] et les corps 21 et 26. Le diagramme ternaire observé est celui de la figure 42.

La préparation de contact est établie de la manière suivante. Tout d'abord le corps qui possède la mésophase nématique est fondu entre un couvre-objet et un fragment de couvre-objet de forme allongée (figure 43 a). Quelques cristaux des deux corps chiraux sont disposés de part et d'autre du fragment de verre au contact de la mésophase nématique

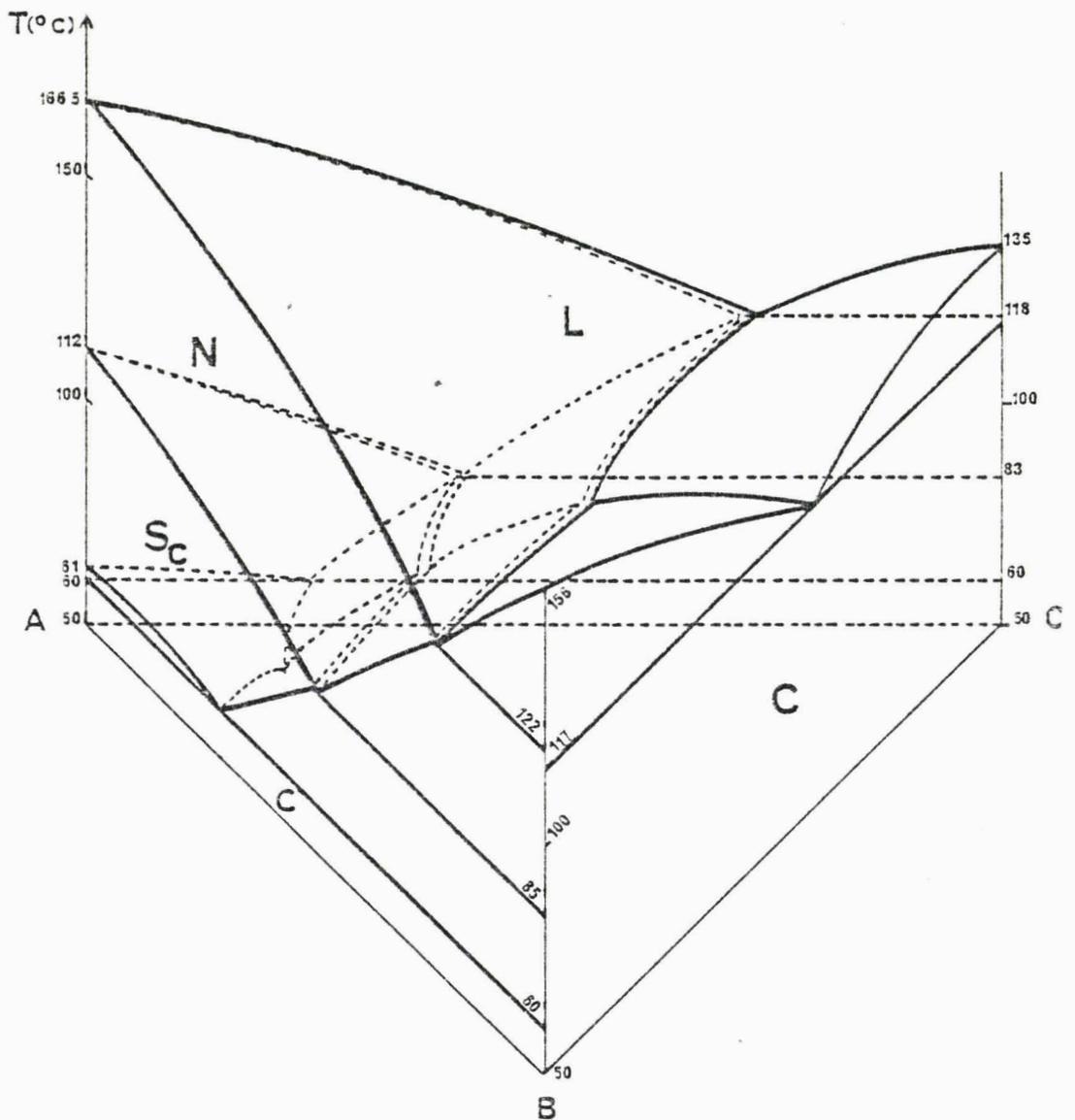
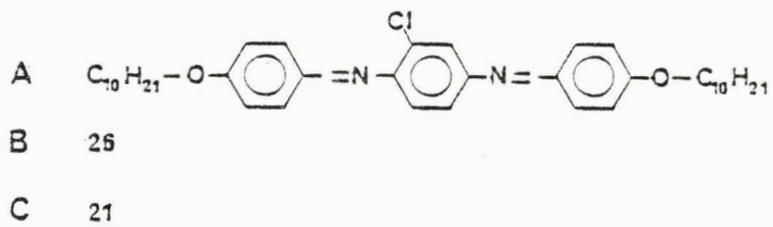


FIGURE 42 : Diagramme ternaire de mélange des corps indiqués sur la figure.

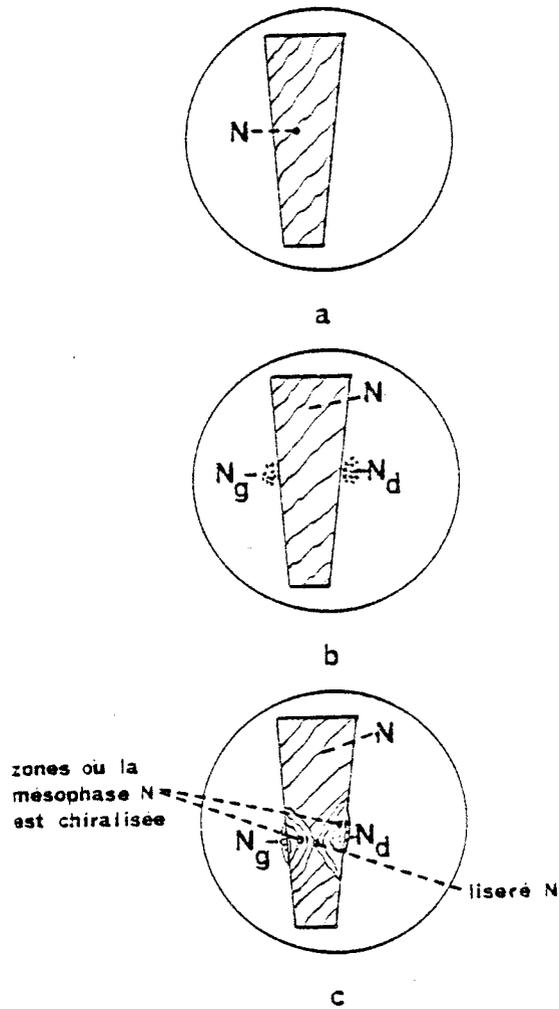


FIGURE 43 : Contrôle de la méthode de détermination relative du sens de torsion : élaboration d'une préparation de contact avec trois corps.

(figure 43b), puis portés à leurs températures de fusion. En phase fluide, il y a diffusion des corps chiraux dans la mésophase nématique (figure 43 c). La préparation est ensuite observée au microscope en élevant la température. Si on laisse diffuser les corps pendant un temps suffisant, les zones chiralisées grandissent et viennent au contact l'une de l'autre. A cet endroit précis il est possible d'observer un liseré nématique qui a la même texture que le restant de la mésophase nématique qui n'a pas été chiralisée. Ce liseré correspond à un changement du sens de torsion et non à du nématogène pur, en effet sa température de transition nématique-liquide T_{NL} est inférieure à celle du corps pur A. Dans les zones chiralisées il est possible d'observer les phénomènes dus à la dispersion du pouvoir rotatoire, lignes isochromatiques et convergence ou divergence de ces lignes en fonction de la position de l'analyseur (Tableau IX). Du côté du corps gauche 21, une rotation droite de l'analyseur provoque une convergence des lignes isochromatiques vers la zone où la torsion a pour valeur $1/\sqrt{3}$ à partir : de la zone sans torsion et de la zone à torsion maximum. Du côté du corps droit 26, la même rotation de l'analyseur provoque une divergence des lignes isochromatiques à partir de la zone $\tau = 1/\sqrt{3}$ vers la zone sans torsion et vers la zone à torsion maximum. Ces conclusions sont donc en bon accord avec les résultats du chapitre III (Tableau VIII).

CONCLUSION

Les sens de torsion des mésophases cholestériques de trente deux corps chiraux, principalement des dérivés de l'androstane et de l'androstène, ont été déterminés par la méthode du microdiagnostic. La méthode a été étendue au cas des mésophases smectiques C torsées pour lesquels aucun corps de référence à sens de torsion déterminé n'était connu. Dans ce cas la détermination absolue du sens de torsion a été faite par analyse de la lumière réfléchie sélectivement par les deux corps étudiés.

Cette méthode qui ne permettait qu'une détermination relative du sens de torsion a été affinée. Les phénomènes optiques observés dans les préparations de contact entre deux mésophases torsées de chiralités contraires ont été analysés. Il en a été déduit une méthode rapide de détermination absolue des sens de torsion. Cet avantage pourrait être très utile pour l'étude des substances peu miscibles ou trop réactives. Il suffit alors d'analyser la préparation de contact entre le racémique et l'énantiomère. Cette méthode a été utilisée depuis, pour déterminer les sens de torsion de mésophases smectiques de type G torsées et de mésophases smectiques de type F torsées [36a]. Elle permettra de déterminer les sens de torsion des mésophases discotiques torsées de type F [49].

Les résultats de plusieurs auteurs ont été regroupés, ce qui a permis de dégager certaines relations existant entre la structure moléculaire et le sens d'enroulement de la mésophase. En particulier dans le cas des stéroïdes le noyau perhydro -1, 2-cyclopentanaphénanthrène associé à des substituants de petites tailles en position 3 β et 17 β induit une torsion gauche, que le sens de cette torsion n'est pas inversé par un allongement du substituant en 3 β , mais qu'un enroulement droit apparaît quand la longueur du substituant en 17 β s'accroît, à partir du radical propyle. Cette torsion droite se retrouve dans le cas des stéroïdes, quand le substituant en 3 β est de petite taille, sinon la torsion est gauche, sauf pour les dérivés du doristéryle. Dans le cas des molécules de forme allongée, le sens de la torsion est aussi bien modifié

par la présence d'un substituant de taille importante près du carbone asymétrique que par une modification de substituant situé très loin du carbone asymétrique. D'autre part, la règle de parité proposée par Gray [34b] s'est révélée être en défaut dans certains cas. Il convient toutefois d'utiliser ces conclusions avec prudence. En effet elles ne portent que sur un nombre limité de corps chimiquement peu diversifiés.

En conclusion, il faut maintenant élargir le champ d'investigation, jusqu'ici les études ont été menées sur le petit nombre de corps disponibles. Il serait intéressant de diversifier les familles chimiques suffisamment complètes pour appréhender l'influence des différents paramètres moléculaires. Un tel effort de synthèse rendrait possible la vérification expérimentale des hypothèses des théoriciens.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] J. BILLARD C.R. Acad. Sci. Paris 274 B, 233 (1972).
- [2] F. REINITZER Monatsh. Chem. 9, 421 (1888).
- [3] O. LEHMANN Z. physik. Chem. 4, 462 (1889).
- [4] G. FRIEDEL Ann. de Phys. 18, 273 (1922).
- [5] D. DEMUS, H. DEMUS, H. ZASCHKE "Flüssige Krystalle in Tabellen", DEUTSCHER Verlag, Leipzig (1974).
- [6] D. VORLÄNDER Ber. 4, 1415 (1906).
- [7] H. SACKMANN, D. DEMUS Z. phys. Chem. 222, 143 (1969).
- [7a] J. TIMMERMANNS J. Chim. Phys. 35, 331 (1938).
- [7b] J. BILLARD Chemical phys. ser. vol. 11, Springer, Berlin (1980), p. 385.
- [7c] H. STEGEMEYER, K. BERGMANN Chemical phys. ser. vol. 11, Springer, Berlin (1980), p. 161.
- [8] I.G. CHISTYAKOV Sov. Phys. Cryst. 8, 691 (1963).
- [9] T.R. TAYLOR, J.L. FERGASON, S.L. ARORA Phys. Rev. Let. 24, 359 (1970) et 25, 722 (1970).
- [10] A.M. LEVELUT, M. LAMBERT C.R. Acad. Sci. Paris 272 B, 1018 (1971).
- [11] Ch. MAUGUIN Bull. Soc. fr. Min. Crist. 34, 71 (1911).
- [12] R.RIBAU, N. BOCARRA, G. SARMA, L. DE SEZE, P.G. DE GENNES, O. PARODI J. de Phys. 34, 661 (1973).
- [13] H. ARNOLD, D. DEMUS, H. SACKMANN Z. Chem. 222, 1528 (1963).
- [14] VIRCHOW Virchow Archiv 6, 571 (1854).
- [15] G. W. GRAY, P.A. WINSOR "Liquid Crystals and Plastic crystals", Vol. 1 et 2, Ellis Horwood Publisher, (1974).
- [16] P.G. DE GENNES "The physics of liquid crystals", Oxford University Press, (1974).
- [16a] N. ISAERT, J.P. BERTHAULT et J. BILLARD J. of Opt. 11, 2 (1980).

- [17] H.L. DE VRIES Acta Cryst. 4, 219 (1951).
- [18] J.L. FERGASON, N.N. GOLDBERG, J.R. NODELIN Mol. Cryst. 1, 309 (1966).
- [19] C. WIEGAND Z. Naturforsch. 46, 249 (1949).
- [20] L.B. LEEDER J. Chem. Phys. 58, 3, 1118 (1973).
- [21] J. MALTHETE, J. BILLARD, J. JACQUES Bull. Soc. Chim. 1199 (1974).
- [22] J. BILLARD CUIDE 6, 1 (1977).
- [23] A. BOGOJAWLENSKY, N. WINOGRADOW Z. Phys. Chem. 60, 433 (1907) ;
64, 229 (1908).
- [24] M. DOMON Thèse Lille (1973) ; Pramàna, suppl. 1, 131 (1975).
- [25] J. MALTHETE, M. LECLERCQ, M. DVOLAITZKY, J. GABARD, J. BILLARD,
V. PONTIKIS, J. JACQUES Mol. Cryst. 23, 233 (1973).
- [26] L. KOFLER, A. KOFLER "Thermomikromethoden zur Kennzeichnung
organischer Stoffe und Stoffgemische", Verlag Chemie, Weinheim, (1954).
- [27] J. ADAMS, L.B. LEEDER Chem. Phys. Let. 6, 90 (1970).
- [28] L.B. LEEDER J. Chem. Phys. 54, 4671 (1971) et 55, 2649 (1971).
- [29] Fourni par Eastman Organic Chemicals, Rochester, New York, Etats Unis
d'Amérique.
- [30] Fourni par Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, Wisconsin, Etats Unis
d'Amérique.
- [31] M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES Mol. Cryst. 8, 367 (1969).
- [32] J. MALTHETE, J. BILLARD Mol. Cryst. 54, 45 (1979).
- [33] I. PRIGOGINE, R. DEFAY "Thermodynamique chimique" Desoer, Liege, (1950)
- [34] N. ISAERT, B. SOULESTIN, J. BILLARD Mol. Cryst. 37, 321 (1976).
- [34a] J. MALTHETE, J. BILLARD, J. JACQUES Mol. Cryst. 41, 15 (1977).
- [34b] G. W. GRAY, D.G. Mc. DONNELL Mol. Cryst. Let. 34, 211 (1977).
- [35] G. W. GRAY, D.G. Mc. DONNELL Mol. Cryst. 37, 189 (1976).
- [36] D. COATE, G.W. GRAY Mol. Cryst. 34, 1 (1976).
- [36a] P. KELLER, A. ZANN, J.C. DUBOIS, J. BILLARD Chemical phys. ser.
vol. 11, Springer, Berlin (1980), p. 57.
- [37] H. HANSON, A.J. DEKKER, F. VAN DER WOUDE Mol. Cryst. 42, 15 (1977).

- [37a] K. KO, I. TEUCHER, M. M. LABES Mol. Cryst. 22, 203 (1973).
- [38] J. ADAMS, W. HAAS Mol. Cryst. 30, 1 (1975).
- [39] H. KELKER, R. HATZ "Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim, (1980).
- [40] F.D. SAEVA, J.J. WYSOCKI J. Am. Chem. Soc. 93, 5928 (1971).
- [41] H. KOZAWAGUCHI, M. WADA Jap. J. Appl. Phys. 14, 651 (1975).
- [42] H. KOZAWAGUCHI, M. WADA Mol. Cryst. 44, 97 (1978).
- [43] H. KOZAWAGUCHI, M. WADA Mol. Cryst. 45, 55 (1978).
- [44] H. FINKELMANN, H. STEGEMEYER Z. Naturforsch. 28a, 799 (1973).
- [45] H. FINKELMANN, H. STEGEMEYER Z. Naturforsch. 28a, 1046 (1973).
- [46] Fourni par Riedel De Haen A.G., Seelze, Hannover, R.F.A..
- [47] M. DOMON, J. BILLARD J. de Phys. C3, 413 (1979).
- [48] J.P. BERTHAULT, J. BILLARD, J. JACQUES C.R. Acad. Sci. Paris 284, 155 (1977).
- [49] C. DESTRADE, J. MALTHETE Phys. Let. 79 A (1980).

