

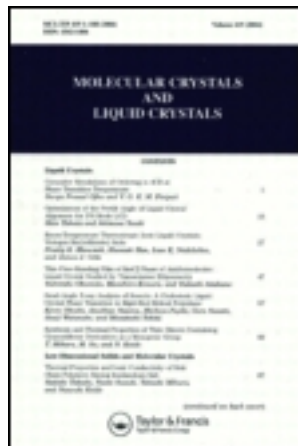
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:33

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Tolanes Nematiques

J. C. Dubois^a, A. Zann^a & A. Couttet^a

^a THOMSON - C.S.F., Domaine de Corbeville 91, ORSAY

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. C. Dubois, A. Zann & A. Couttet (1974): Tolanes Nematiques, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 27:1-2, 187-198

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083129>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Tolanes Nematiques

J. C. DUBOIS, A. ZANN, et A. COUTTET

THOMSON - C.S.F. Domaine de Corbeville 91 - ORSAY

(Received November 12, 1972; in final form October 5, 1973)

Dix huit tolans p p' disubstitués ont été synthétisés dans les trois séries suivantes: 1. p alkoxy p' alkanoate, 2. p p' di-alkanoates symétriques, 3. p alkoxy p' alkyl carbonates tolans. Tous sont nématiques sauf ceux de la série 2.

Une comparaison est faite avec d'autres tolans récemment publiés par Jacques et al¹, les p alkoxy p' alkyl et p p' alkoxy tolans.

Les valeurs de températures de transition et le signe de l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ paraissent liés à la nature des groupements fonctionnels para-substitués.

Pour les p-alkoxy p' alkanoates tolans, l'évolution de la gamme de mésomorphisme en fonction du nombre de carbones est aussi étudiée.

Eighteen p p' disubstituted tolans have been synthesized in the three following series: 1. p alkoxy p' alkanoate, 2. p p' dialkanoate, 3. p-alkoxy p' alkylcarbonate tolans. All are nematic except those of series 2.

They are compared with some other tolans already published by Jacques et coll.¹, the p alkoxy p' alkyl and p p' alkoxy tolans.

Values of temperature transitions and sign of dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) appear to be bound to the nature of the functional p substituted groups. Moreover, evolution of the mesomorphic temperature range with carbons number is studied for p alkoxy p' alkanoate tolans.

INTRODUCTION

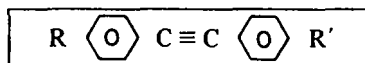
Récemment, un certain nombre de p-alkoxy p'alkyl et de pp'dialkoxy tolans¹ ont été synthétisés. Ces composés présentent une phase mésomorphe smectique ou nématique. La plupart des p-alkyl, p'alkoxy tolans ont un point de fusion inférieur à 50°C; les pp' dialkoxy fondent plus haut. Ceci suggère que les moments dipolaires permanents dus aux groupements fonctionnels ont une influence sur les points de fusion comme sur les points de transition.²

† Presented at the Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent State University, August 21-25, 1972

Nous avons synthétisé de nouveaux composés dans d'autres séries de tolannes, afin d'étudier l'influence de différents substituants sur le comportement thermique et sur l'anisotropie diélectrique.

SYNTHESE

La formule générale des tolannes étudiés est la suivante:



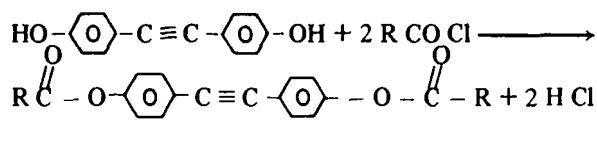
Les substituants choisis sont:

- (1) R : n.alkoxy, R' : n.alkanoate
- (2) R = R' = n alkanoate
- (3) R : n-alkoxy, R' : n-alkyl carbonate.

La synthèse des composés 1, 2, 3 est faite à partir d'un même corps de départ: le p-p' dihydroxytolane. C'est un produit commercial. Il peut aussi être préparé par des procédés classiques.³

Les étapes suivantes sont:

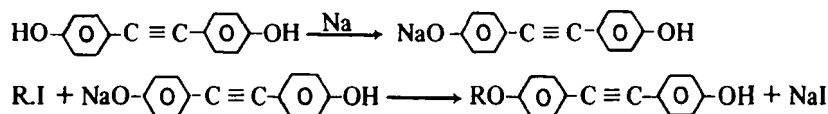
— d'une part, pour les *dialkanoates 4-4' tolannes symétriques* (type 2), l'estérification dans la pyridine à froid, du dihydroxy tolane par le chlorure d'acide aliphatique linéaire choisi:



— d'autre part, pour les *alkoxy 4 alkanoate 4' tolannes* (type 1) et pour les *alkoxy-4 alkyl-4' carbonate tolannes* (type 3), les opérations successives suivantes:

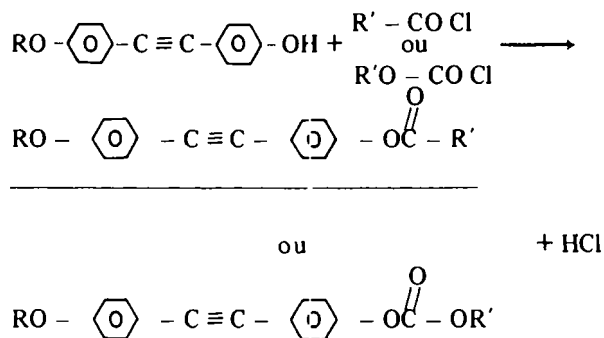
a) d'après le procédé décrit par VOGEL,⁴ réaction du dihydroxytolane sur l'éthylate de sodium, puis addition de l'iodure d'alkyle choisi. Le mélange réactionnel est porté à ébullition pendant trois heures.

Soit:



Le monoalkoxy tolane est séparé du dialkoxy et du dihydroxytolane par chromatographie sur colonne de silice.

b) L'alkoxy-4 hydroxy-4'tolane précédent est repris et estérifié dans la pyridine à froid par un chlorure d'acide aliphatique ou un chlorocarbonate d'alkyle:



Un exemple type est donné dans le paragraphe suivant.

Préparation du méthoxy 4 hexanoate 4' tolane

a) Dans un erlenmeyer de 200 ml, 1,15 g de sodium (0,05 at.g) sont additionnés lentement à 26 ml d'éthanol.

Lorsque le sodium a réagi, 10,5 g de dihydroxytolane (0,05 M) en solution dans 50 ml d'éthanol sont ajoutés au mélange. Le tout est laissé sous agitation pendant 10 minutes. 10,22 g d'iodure de méthyle (0,072 M) sont ensuite coulés et la masse réactionnelle est portée à l'ébullition, au reflux de l'éthanol, pendant trois heures.

La réaction terminée, l'éthanol est éliminé par distillation, le résidu est repris à l'eau et le produit extrait à l'éther. La couche organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre. 12 g de produit brut sont recueillis après évaporation de l'éther.

Celui-ci est repris dans 20 ml de benzène et élué sur colonne chromatographique garnie de silice.

La quantité de méthoxy 4 hydroxy 4' tolane pur est de 4,7 g, soit un rendement de 42%.

b) L'étape suivante est l'estérification du méthoxy 4 hydroxy 4' tolane (1) par le chlorure d'hexanoyle (2).

10 ml de pyridine, 0,8 g de (1) ou 3,6 mM et 0,8 g de (2) ou 6 mM sont placés dans un erlenmeyer de 25 ml. Le contact est maintenu pendant 48 heures à température ambiante. La masse réactionnelle est ensuite coulée sur 100 g de glace et 10 ml d'acide sulfurique concentré. Après agitation du mélange, le produit est extrait à l'éther, lavé à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur sulfate de sodium anhydre.

Le produit brut, 1,2 g après évaporation de l'éther, est recristallisé trois fois

dans l'hexane. Il est ensuite filtré et séché sous vide primaire pendant 24 heures. La quantité d'hexanoate 4 méthoxy 4' tolane pur est de 1,0 g, soit un rendement de 86%.

La pureté du produit est vérifiée en chromatographie gazeuse et en chromatographie sur plaque. La spectrométrie I.R. et U.V. permettent l'identification du composé synthétisé. En I.R. le pic d'absorption correspondant à la triple liaison est situé à 2.200 cm^{-1} , celui de la fonction ester à 1.220 cm^{-1} , de l'alkoxy à 1.270 cm^{-1} . Un exemple de spectre U.V. est donné Figure 1.

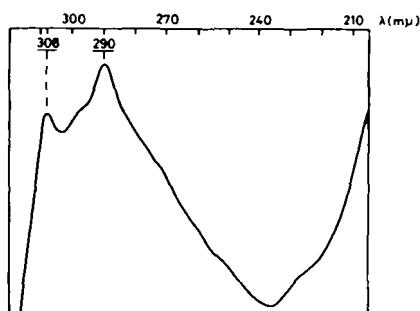


FIGURE 1 Spectre U.V. du tolane $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$

Caractérisation

Les points de transition des produits obtenus ont été déterminés à l'aide d'une platine chauffante et réfrigérante montée sous microscope entre polariseurs croisés, avec une précision de $\pm 0,50^\circ\text{C}$. Ils sont définis de la façon suivante:

- T_F : température de fusion
- T_N : température de transition : cristal \rightarrow phase nématique
- T_I : température de transition : phase nématique \rightarrow liquide isotrope

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I. 1, 2, 3, 4, 5.

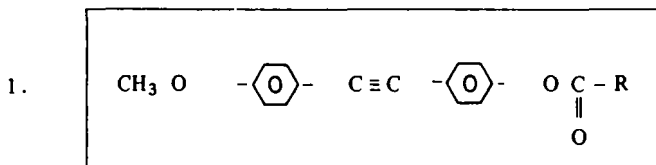
Seuls les esters tolannes symétriques ne présentent pas de phase mésomorphe.

Tous les autres sont nématiques dans des gammes situées entre 71 et 110°C .

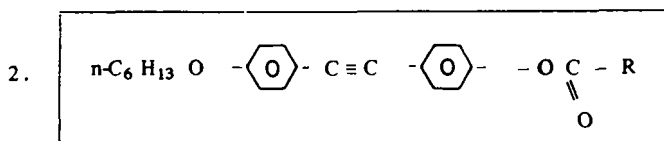
ANISOTROPIE DIELECTRIQUE

$\Delta\epsilon$ ou anisotropie diélectrique est définie par la relation suivante $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, où ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} sont les valeurs de la constante diélectrique mesurée parallèlement et perpendiculairement au grand axe de la molécule.

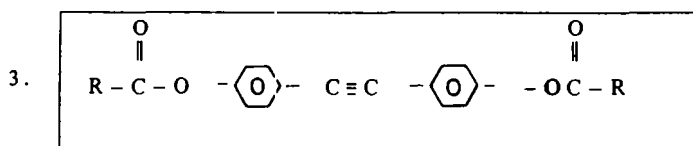
TABLEAU 1



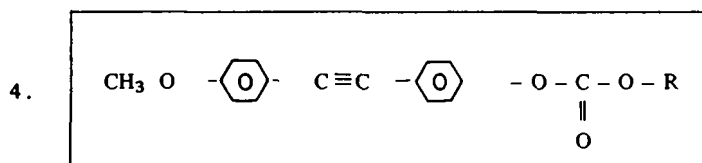
No.	R	$T_F = T_N$	T_I	ΔT	$\Delta\epsilon_{\max}$
1	n-C ₃ H ₇	84	110	26	- 0,35
2	n-C ₄ H ₉	84	98	14	- 0,35
3	n-C ₅ H ₁₁	94	104	10	- 0,31
4	n-C ₆ H ₁₃	80	94	14	- 0,33
5	n-C ₇ H ₁₅	85	95	10	- 0,28
6	n-C ₈ H ₁₇	85	90	5	- 0,18
7	n-C ₉ H ₁₉	89	91	2	- 0,08



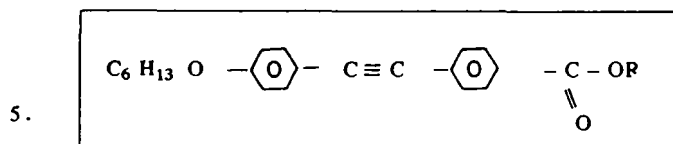
No.	R	$T_F = T_N$	T_I	ΔT	$\Delta\epsilon_{\max}$
8	n-C ₃ H ₇	89	111	22	- 0,20
9	n-C ₄ H ₉	92	99	7	- 0,17
10	n-C ₅ H ₁₁	93	97	4	- 0,05



No.	R	T_F	
11	n-C ₂ H ₅	147	Non nématique
12	n-C ₄ H ₉	138	-
13	n-C ₆ H ₁₃	132	-
14	n-C ₈ H ₁₇	130	-



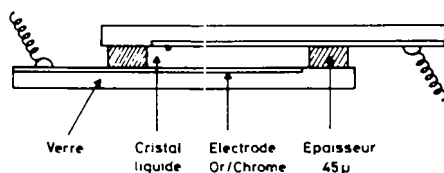
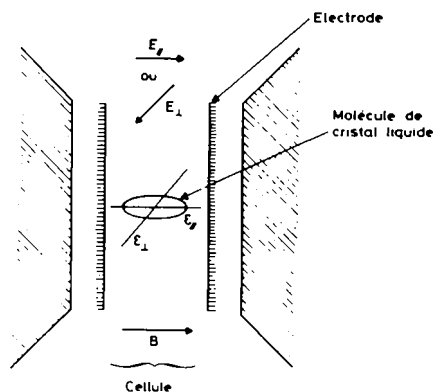
No.	R	T _F	T _I	ΔT	Δε _{max}
15	n-C ₂ H ₅	113	T _N 104		—
16	-CH(CH ₃)	123		Non nématique	—
17	n-C ₄ H ₉	79	84	5	+ 0,15



No.	R	T _F = T _N	T _I	ΔT	Δε _{max}
18	n-C ₄ H ₉	71	92	21	+ 0,18

TABLEAU II
Analyses élémentaires

No.	Formule brute	P.M. (g)	C %		H %	
			théorie	exp.	théorie	exp.
1	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	294,23	77,53	77,49	6,16	6,20
2	C ₂₀ H ₂₀ O ₃	308,38	77,89	77,83	6,53	6,60
3	C ₂₁ H ₂₂ O ₃	322,40	78,23	78,10	6,87	7,00
4	C ₂₄ H ₂₈ O ₃	336,43	78,54	78,49	7,19	7,24
5	C ₂₃ H ₂₆ O ₃	350,46	78,82	78,91	7,47	7,50
6	C ₂₅ H ₃₀ O ₃	364,48	79,08	79,02	7,74	7,60
7	C ₂₅ H ₃₀ O ₃	378,51	79,33	79,26	7,99	8,06
11	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	322,36	74,51	74,63	5,62	5,68
12	C ₂₈ H ₃₄ O ₄	434,58	77,38	77,22	7,88	7,68
14	C ₃₂ H ₄₂ O ₄	490,68	78,33	78,26	8,62	8,53
15	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	296,32	72,96	72,76	5,44	5,42
16	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310,35	73,53	73,48	5,84	5,82
17	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	324,38	74,05	74,00	6,21	6,28

FIGURE 2 Cellule pour la mesure de $\Delta\epsilon$ FIGURE 3 Montage pour la mesure de $\Delta\epsilon$

La mesure de $\Delta\epsilon$ (Figure 3) est basée sur celle de la capacité du produit dont les molécules sont uniformément alignées par un champ magnétique élevé, dans une direction donnée (parallèle ou perpendiculaire à \vec{E}).

La cellule de mesure (Figure 2) est constituée par deux électrodes de verre planes, métallisées, séparées par une cale de $45\ \mu$. Elle est placée dans une petite enceinte à circulation de liquide, thermostatée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

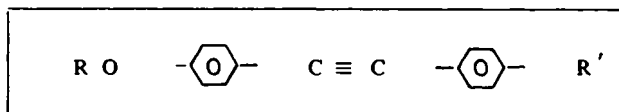
La capacité de la cellule, à vide ou pleine, est mesurée au moyen d'un Qmètre Férisol à la fréquence de 15 KHz; le champ magnétique appliqué est de 10.000 Gauss.

RESULTATS

Variation d' ϵ'_T , ϵ'_L et $\Delta\epsilon$ avec la température:

Deux exemples sont donnés Figures 4 et 5. Il s'agit du 4-hexyloxy-4' pentanoate tolane qui présente une anisotropie diélectrique négative et du 4-hexyloxy-4'

TABLEAU III



R	R'	T _F = T _N	T _I	Δε _{max}
CH ₃ -				
CH ₃ -	- O C - C ₄ H ₉	84	98	- 0,35
CH ₃ -				
CH ₃ -	- O C - O C ₄ H ₉	79	84	+ 0,15
n - C ₆ H ₁₃				
n - C ₆ H ₁₃	- O C C ₄ H ₉	92	99	0,20
n - C ₆ H ₁₃				
n - C ₆ H ₁₃	- O C - O - C ₄ H ₉	71	92	+ 0,18
n - C ₆ H ₁₃	- O C ₆ H ₁₃ - n ^a	96,5	109	- 0,11
CH ₃ -	- C ₅ H ₁₁ - n ^a	43	55	+ 0,12
n - C ₃ H ₇	- O C ₇ H ₁₅ - n ^a	85	94	- 0,14
n C ₃ H ₇	- C ₇ H ₁₅ - n ^a	41	63	+ 0,20

* d'après JACQUES et coll. (réf. 6)

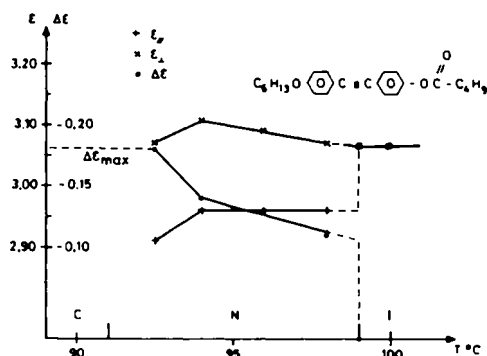
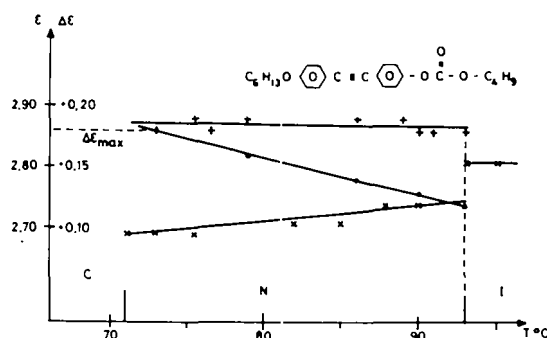


FIGURE 4 Variation de Δε avec la température: produit négatif

FIGURE 5 Variation de $\Delta\epsilon$ avec la température: produit positif

butyl carbonate tolane, positif. Dans les deux cas $\Delta\epsilon$ décroît faiblement depuis le point de fusion jusqu'au voisinage de la transition isotrope, puis s'annule brusquement. Ce comportement s'avère général pour les esters et carbonates tolans présentés ici. Les valeurs absolues de la constante diélectrique du liquide isotrope se situent vers 3,0. Ces résultats ont analogues à ceux obtenus par JACQUES sur les alkyl et alkoxy tolans.⁶

Variation du signe de l'anisotropie diélectrique avec la nature du groupement terminal

Le tableau III montre que, toutes choses étant égales par ailleurs, dans la famille des 4-alkoxy tolans, le remplacement en 4' d'un substituant ester par un substituant alkyl carbonate entraîne un changement du signe de l'anisotropie diélectrique. Tous les alkoxy-esters tolans synthétisés (Séries méthoxy et hexyloxy, tableau I.1, 2) sont négatifs. Dans ces mêmes séries les deux p-butyl-carbonates sont positifs.

A titre comparatif, JACQUES et coll. (tableau III) observent le même phénomène lorsqu'ils remplacent un substituant alkoxy ($\Delta\epsilon < 0$) par un substituant alkyl ($\Delta\epsilon > 0$).

Evolution des températures de transition et de la valeur de $\Delta\epsilon_{\max}$ avec la longueur de la chaîne ester

Les caractéristiques de la famille des alkoxy-4 ester-4' tolans (tableau I.1, 2) montrent que:

a) les points de transition cristal-nématique ($T_F = T_N$) et nématique - isotrope (T_I) évoluent en dents de scie en fonction du nombre n de carbone de la chaîne ester (Figure 6). Dans les deux séries (méthoxy et hexyloxy) la largeur de la gamme de mésomorphisme ΔT tend vers zéro quand n augmente. Pour les

méthoxy, il faut atteindre $n = 9$ pour observer cette décroissance ($\Delta T = 2^\circ \text{C}$), pour les hexyloxy, on l'observe pour une condensation en carbone beaucoup plus faible ($n = 5$, $\Delta T = 4^\circ \text{C}$).

b) l'anisotropie diélectrique maximum décroît quand n augmente (Figure 7):

- pour les méthoxy, elle passe de $-0,35$ pour $n = 3$ à $-0,08$ pour $n = 9$.
- pour les hexyloxy, elle passe de $-0,20$ pour $n = 3$ à $-0,05$ pour $n = 5$.

Compte-tenu des courbes précédentes (largeur de gamme et $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ en fonction de n , Figures 6 et 7), il est probable que les deux composés suivants (4 méthoxy 4' undecanoate et 4' hexyloxy 4' heptanoate) ne présentent plus de phase mésomorphe.

CONCLUSION

En conclusion on peut dire que:

1) Le remplacement en 4' d'un alkyl par un alkoxy, un éster ou un carbonate, augmente d'une quarantaine de degrés le point de fusion des *alkoxy-4' tolans*; le comportement nématique n'est cependant pas modifié.

2) Le moment dipolaire introduit par le groupement ester contribue à augmenter la permittivité diélectrique de la molécule perpendiculairement à son grand axe, donnant au composé une anisotropie négative. Ceci est en accord avec la littérature⁵:

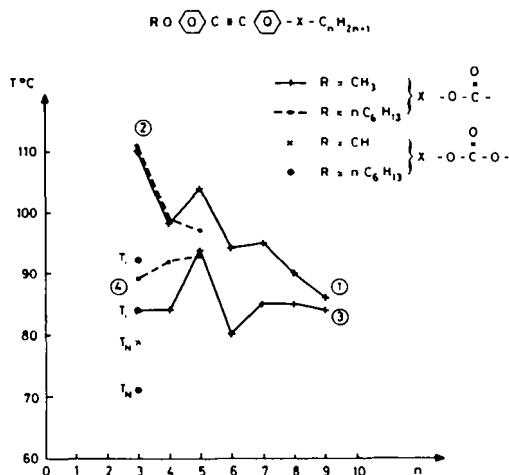
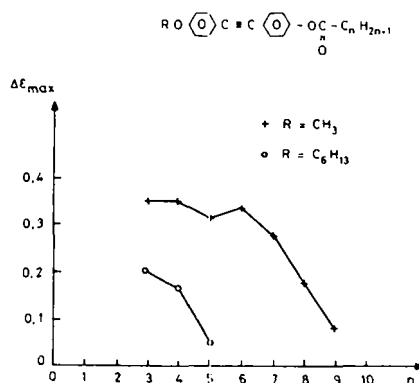


FIGURE 6 Températures de transition en fonction du nombre de carbones. Courbes 1 et 2 : évolution des températures de transition T_i (Clearing point). Courbes 3 et 4 : évolution des températures de transition $T_F = T_N$ (Transition cristal \rightarrow phase nématique)

FIGURE 7 Variation de $\Delta\epsilon_{\max}$ en fonction du nombre de carbones

- le groupement méthoxy substitué sur le noyau benzénique possède un moment dipolaire $\vec{\mu}_1$ de 1,28 D à 72° de la liaison $\text{C}_{\text{ar}} - \text{O}$,
- le groupement acétate un moment $\vec{\mu}_2$ de 1,69 D à 66° (Figure 8).

3) Inversement le moment dipolaire introduit par le groupement carbonate augmente la permittivité diélectrique de la molécule parallèlement à son grand axe (anisotropie positive).

Remerciements

Les auteurs remercient la Direction de Recherches et Moyens d'Essais pour le soutien apporté à cette étude. Les auteurs tiennent également à remercier Mr G DURAND (Groupe d'Etude des Cristaux Liquides d'Orsay) pour de profitables discussions.

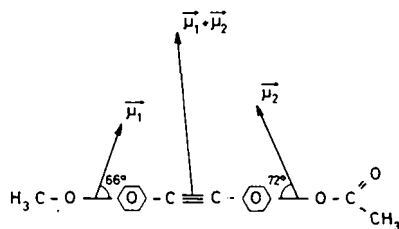


FIGURE 8 Contribution des moments dipolaires des groupements substituants au moment dipolaire global. Cas des p alkoxy p'ester tolannes.

References

1. J. Malthete, M. Leclercq, J. Gabard, J. Billard and J. Jacques, *C.R. Acad. Sc. Paris* t., 273 C 265 (1971).
2. J. Van der Veen, Wit de Jeu, A. H. Grobber and J. Boven *Mol. Cryst.* 1972.
3. L. F. Fieser, *Organic Experiments* (1968).
4. A. L. Vogel, *Practical organic chemistry* (1964).
5. V. L. Minkin, O. A. Osipov, Y. A. Zhdanov *Dipole moments in organic chemistry* (1970).
6. J. Jacques et col. *4th Int. Liq. Cryst. Conf.* Kent 1972.