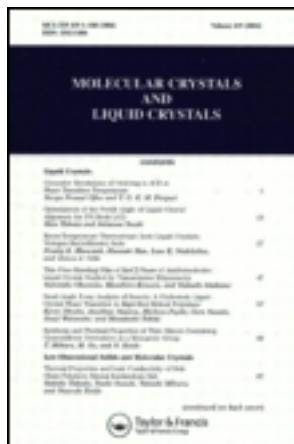


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 03:21
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number:
1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street,
London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

Cristaux Liquides Fluores: Approche et Prospective

C. Destrade^a, F. Vinet^a, P. Maelstaf^a & H. Gasparoux^a

^a Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405, TALENCE

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: C. Destrade , F. Vinet , P. Maelstaf & H. Gasparoux (1981): Cristaux Liquides Fluores: Approche et Prospective, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 68:1, 175-181

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108073562>

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.

Cristaux Liquides Fluores: Approche et Prospective†

C. DESTRADE, F. VINET, P. MAELSTAF et H. GASPAROUX

Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire 33405 TALENCE

(Received July 21, 1980; in final form September 12, 1980)

La mesure de l'importance des corrélations d'orientation moléculaires en phase isotrope comme critère caractérisant le pouvoir mésogène d'un noyau central rigide est utilisé pour fabriquer de nouveaux cristaux liquides plus ou moins complètement fluorés.

The measurement of the molecular angular correlation existing in the isotropic phase as a provisional indication of the mesogenic power of a central rigid group is used to build up new fluoro liquid crystals.

INTRODUCTION

Fabriquer "a priori" des substances mésomorphes est depuis plusieurs années un de nos objectifs.^{1,2} Il s'agissait d'orienter nos tentatives de synthèse à partir d'une meilleure connaissance des propriétés intrinsèques et spécifiques de l'état mésomorphe. Parmi ces propriétés, l'existence de corrélations d'orientation forte présentées par ces substances en phase isotrope nous a semblé être un bon critère caractérisant le pouvoir mésogène d'un noyau central rigide² ou d'un substituant. L'importance de ces corrélations est mesurée par un paramètre *J* déterminé par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. Nous montrons, ici, comment nous avons pu utiliser cette méthode d'approche dans le cas de dérivés fluorés sur le noyau ou sur les substituants. La remarquable stabilité chimique des substances fluorocarbonées justifiant à l'évidence notre effort dans ce secteur alors peu exploité.

† Presented at the Eighth International Liquid Crystal Conference, Kyoto, July 1980.

DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE et CORRELATIONS D'ORIENTATION MOLECULAIRE

La Diffusion Rayleigh Dépolarisée fournit un moyen de choix pour évaluer la tendance à l'autoassociation d'une espèce moléculaire. Cette tendance est conventionnellement chiffrée³ par le paramètre J donné par l'expression:

$$J = \frac{\gamma^{2@} - \gamma^{2\infty}}{\gamma^{2\infty}} \quad (1)$$

$\gamma^{2\infty}$ est l'anisotropie optique moléculaire déterminée en solution infiniment diluée ($\gamma^{2\infty} = \gamma_0^2 = \gamma^2$ intrinsèque si le solvant est isotrope). Cette anisotropie optique ne peut être qu'apparente.

$\gamma^{2@}$, anisotropie optique moléculaire déterminée dans le liquide pur, dépend de γ_0^2 mais également, de tout ce qui, dans un liquide pur, est dû aux interactions entre molécules voisines.

La relation (1) équivaut à:

$$\gamma^{2@} = \gamma^{2\infty} (1 + J)$$

Une valeur positive de J s'interprète par une association où les molécules ont tendance à se placer parallèlement à leur grand axe (c'est par exemple, le cas qui correspond au paratropisme important des alcanes normaux pour lesquels J peut atteindre des valeurs supérieures à 1). Une valeur négative s'interprète, au contraire, par une association où les molécules ont tendance à se placer perpendiculairement les unes aux autres (diatropisme du benzène par exemple).⁴

Ce paramètre renseigne donc sur la tendance à l'ordre dans les liquides.

On peut constater que les matériaux mésomorphes présentent une forte exaltation de J , même en phase isotrope et il semble donc bien que cette technique constitue une méthode de choix pour apprécier l'effet d'un substituant sur la tendance à l'autoassociation, une forte autoassociation indiquant une forte chance de trouver une phase mésomorphe à basse température.¹ J peut donc jouer le rôle d'un "paramètre à caractère prévisionnel" dans la recherche de nouvelles phases mésomorphes et dans la comparaison de l'efficacité relative des substituants quant au renforcement de l'effet coopératif qui conditionne l'existence de ces phases.

Notre démarche s'est développée à trois niveaux:

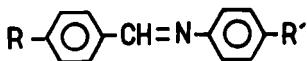
1 Mesure du "pouvoir mésogène" du fluor par rapport à l'hydrogène et à d'autres substituants

Dans ce but, des molécules de type:



et

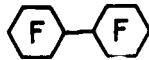
avec R et R' = H, F, CH₃, CF₃, CH₃O, ...



ont été synthétisées et la mesure du paramètre J_{22}^A les caractérisant a été systématiquement effectuée.

2 Recherche de nouveaux motifs centraux rigides fluorés et tentative de substitution sur ces noyaux de radicaux partiellement ou totalement fluorés

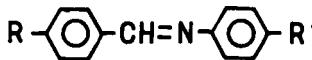
Plusieurs motifs ont été synthétisés et étudiés par Diffusion Rayleigh Dépolarisée:



3 Enfin, ces études se sont concrétisées par la synthèse de plusieurs familles de cristaux liquides à noyaux ou substituants plus ou moins complètement fluorés. Si les deux premières parties du travail que nous allons présenter ont été effectuées au laboratoire, cette dernière partie a été réalisée au laboratoire central de recherche de la THOMSON CSF^{5,6} dans le cadre d'une collaboration entre nos deux groupes de recherche.

A Etude du pouvoir mesogène du fluor comme substituant

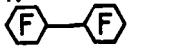
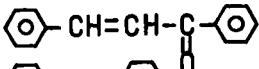
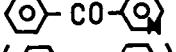
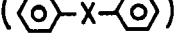
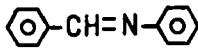
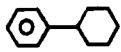
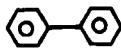
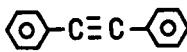
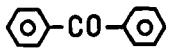
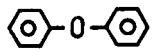
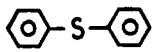
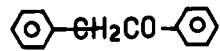
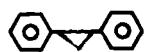
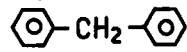
Afin de comparer le pouvoir mésogène de F ou CF_3 par rapport à H, CH_3 , OCH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, nous avons synthétisé les molécules suivantes:



(bases de Schiff)



(benzoates)

Motif	<i>J</i>	Propriétés
	3.0	mésogène (6)
	2.7 (50°C)	
	~2.5	mésogène (7)
	2.5 (40°C)	
	1.5 (80°C)	non mésogène (6)
	1.1 (30°C)	non mésogène
	1.1 (30°C)	non mésogène
(		
X = $\text{CH}=\text{C}-$ CH ₃	0.78	Faiblement mésogène
X = $\text{CH}=\text{C}-$ CN	0.73	Faiblement mésogène
X = $\text{CH}=\text{C}-$ Cl	0.62	mésogène
X = CH=CH	0.58	mésogène
	0.53	mésogène
	0.43	prévu mésogène (2,8)
	0.43	mésogène
	0.40	mésogène
	0.39	mésogène
	0.30	non mésogène
	0.18	non mésogène
	0.0	non mésogène
	0.0	non mésogène
	0.08	non mésogène
	-0.17	non mésogène

Les différents substituants R et R' et les valeurs de J correspondantes sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Les bases de Schiff ont été obtenues classiquement par condensation dans le

benzène de l'aldéhyde $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ et de l'amino $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$

Les benzoates ont été obtenus par condensation dans la pyridine sèche de

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$ sur un phénol $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$.

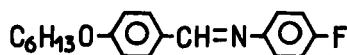
Afin de faciliter la comparaison des résultats, toutes les valeurs données ont été mesurées à la même température (60°C).

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$	$J(60^\circ\text{C})$	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$	$J(60^\circ\text{C})$
H	0.53	H	0.40
H	1.24	F	1.28
H	1.79	CH_3O	1.78
H	2.40	H	C_5H_{11}
CH_3O	2.87	F	C_5H_{11}
		CH_3O	2.9
			C_5H_{11}
			10

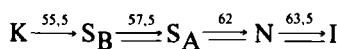
Ordre d'efficacité
 $\text{H} \ll \text{F} < \text{CH}_3 < \text{CF}_3 < \text{CH}_3-\text{O}$ $\text{H} \ll \text{F} \approx \text{C}_5\text{H}_{11} < \text{O}-\text{CH}_3$

Une vérification de ce "pouvoir mésogène" du fluor a été illustrée par deux synthèses simples:

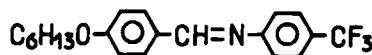
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ n'est pas mésomorphe ($T_f = 45,8^\circ\text{C}$) alors que le composé:



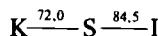
présente des phases smectiques et nématiques



De même le composé



est smectique dans un large domaine



alors que



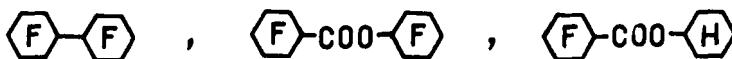
n'est que nématische



Il résulte de cette étude que le remplacement de l'hydrogène par le fluor sur une chaîne alkyl favorise l'apparition de phases smectiques.

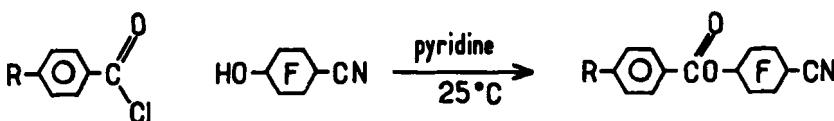
RECHERCHE DE NOUVEAUX MOTIFS CENTRAUX RIGIDES PARTIELLEMENT OU TOTALEMENT FLUORES

Nous avons montré qu'il était possible de relier la valeur de J à l'aptitude d'un motif central rigide à induire des propriétés mésomorphes par disubstitution convenable, c'est-à-dire à les classer en noyaux "mésogènes" ou "non mésogènes".¹ En fait, contrairement à ce que nous pensions au début de cette étude, il n'y a pas proportionnalité directe entre J et le pouvoir mésogène mais il existe, au contraire, des zones mésogènes comme on le voit dans le tableau 2, l'une vers 0,5, l'autre vers 2,5. C'est d'ailleurs dans ce dernier domaine que se trouve précisément trois noyaux fluorés:



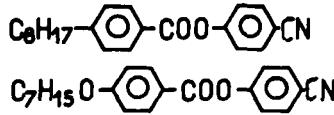
C'est avec ce dernier motif, qu'ont pu être fabriqués plusieurs dérivés mésogènes remarquables par leur grande stabilité chimique, l'étude des domaines mésomorphes obtenus et la facilité avec laquelle on peut les aligner dans un champ électrique.⁶

Entre ces deux domaines (cf tableau) et au-dessous de $J = 0,4$, se trouvent deux régions non mésogènes, comme nous l'avons vérifié pour le benzoate de tétrafluorophénol $\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{F}$ ($J = 1,5$) en synthétisant les composés:



avec $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, ces composés fondent respectivement à 50,5 et 77°C sans présenter de mésophase (même en surfusion jusqu'à 40°C en dessous du point de fusion), alors que les dérivés hydrogénés correspondant:

et



K 47 N 55 I
K 71,5 N 82 I

présentent une phase nématische.

CONCLUSION

Nous avons, ici, montré comment la mesure de l'importance des corrélations d'orientation présentées en phase isotrope par un motif central ou un substituant pouvait être utilisée pour orienter des synthèses de nouvelles familles de cristaux liquides. Dans le cas présent, il s'agissait, dans le cadre d'un contrat DGRST, de fabriquer des substances mésogènes plus ou moins perfluorés. Bien que les résultats soient encore partiels quelques lignes générales se dessinent déjà. La substitution par le fluor entraîne:

+ l'apparition de phases smectiques pour une substitution sur les chaînes alkyl ou alkoxy

+ l'abaissement de la température de transition nématische-isotrope en utilisant des noyaux perfluorés

+ une remarquable stabilité chimique.

Enfin, nos mesures classent deux noyaux perfluorés (benzoate et biphenyl) dans le domaine des noyaux mésogènes; la réalisation de cristaux liquides où tous les hydrogènes seront substitués par du fluor semble donc une voie prometteuse.

Bibliographie

1. C. Destrade, F. Guillou et H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 163 (1977).
2. C. Destrade, Nguyen Huu Tinh et H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**, 273 (1980).
3. S. Kielich, *Chim. Phys. Lett.*, **10**, 516 (1971).
4. P. Bothorel, C. Such et C. Clement, *J. Chim. Phys.*, **10**, 1453 (1972).
5. A. Beguin et J. C. Dubois, *J. de Phys.*, **C₃** sup. n°4, 40, C₃-9 (1979).
6. A. Beguin, J. C. Dubois et A. Zann, Brevet n° 7830605 (1978).
7. A. I. Pavluchenko, N. I. Smirnova, E. I. Kovshev et V. V. Titov, *J. de Phys.*, **C₃** sup. n°4, C₃-1 (1979).
8. L. Pohl, R. Eidenschink, G. Krause et D. Ermann, *Physics Letters*, **60A**, 421 (1977).