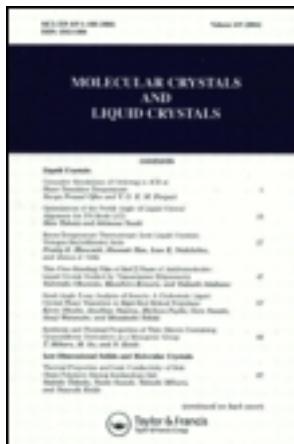


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 19 February 2013, At: 12:48

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 Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

### Premiers Exemples De Sels Heteroaromatiques A Quatre Chaines Paraffiniques Possedant Des Proprietes Mesomorphes Colonnaires

H. Strzelecka<sup>a</sup>, C. Jallabert<sup>a</sup>, M. Veber<sup>a</sup>, P.

Davidson<sup>b a</sup>, A. M. Levelut<sup>b a</sup>, J. Malthete<sup>c a</sup>,

G. Sigaud<sup>d a</sup>, A. Skoulios<sup>e a</sup> & Et P. Weber<sup>e a</sup>

<sup>a</sup> ESPCI, UA 429, 10 rue Vauquelin, 75231, Paris, Cedex 05, France

<sup>b</sup> Université Paris XI, Bât 510, 91405, Orsay, Cedex, France

<sup>c</sup> CNRS, ER285, Collège de France, 11 Place Marcellin-Berthelot, 75005, Paris, Cedex, France

<sup>d</sup> CRPP, Domaine Universitaire, 33405, Talence, Cedex, France

<sup>e</sup> Institut Charles Sadron, 6 rue Boussingault, 67083, Strasbourg, Cedex, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: H. Strzelecka , C. Jallabert , M. Veber , P. Davidson , A. M. Levelut , J. Malthete , G. Sigaud , A. Skoulios & Et P. Weber (1988): Premiers Exemples De Sels Heteroaromatiques A Quatre Chaines Paraffiniques Possedant Des Proprietes Mesomorphes Colonnaires, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 403-411

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.

## PREMIERS EXEMPLES DE SELS HETEROAROMATIQUES A QUATRE CHAINES PARAFFINIQUES POSSEDANT DES PROPRIETES MESOMORPHES COLONNAIRES

H. STRZELECKA \*, C. JALLABERT \*, M. VEBER \*,  
P. DAVIDSON \*\*, A. M. LEVELUT \*\*, J. MALTHETE \*\*\*,  
G. SIGAUD \*\*\*\*, A. SKOULIOS et  
P. WEBER \*\*\*\*\*

\* ESPCI, UA 429, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France. \*\* Université Paris XI, Bât 510, 91405 Orsay Cedex, France. \*\*\* CNRS, ER285, Collège de France, 11 Place Marcellin-Berthelot, 75005 Paris Cedex, France.

\*\*\*\* CRPP, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex, France. \*\*\*\*\* Institut Charles Sadron, 6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France.

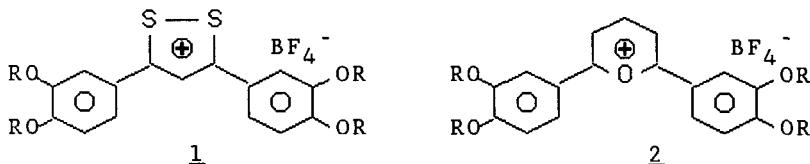
**Abstract.** Homologous series of diaryl-3,5 dithiolium-1,2 and diaryl-2,6 pyrylium salts, in which aryls possess two flexible alkoxy chains, were synthesized. With n ≥ 8, dithiolium salts exhibit a columnar hexagonal mesophase.

### INTRODUCTION

Des cristaux liquides lamellaires ( $S_A$ ) formés de molécules dont la partie rigide est constituée d'un cation hétéroaromatique ont été décrits<sup>(1)</sup>. Ces cations, en "forme de banane"<sup>2</sup> comportent deux noyaux phényles substitués chacun par un groupement flexible ( $OC_nH_{2n+1}$  ou  $C_nH_{2n+1}$ , en position 3' ou 4').

La modification de l'environnement paraffinique des coeurs rigides en augmentant, par exemple, le nombre des chaînes alkoxy pouvait aboutir à des mésophases d'un type différent.

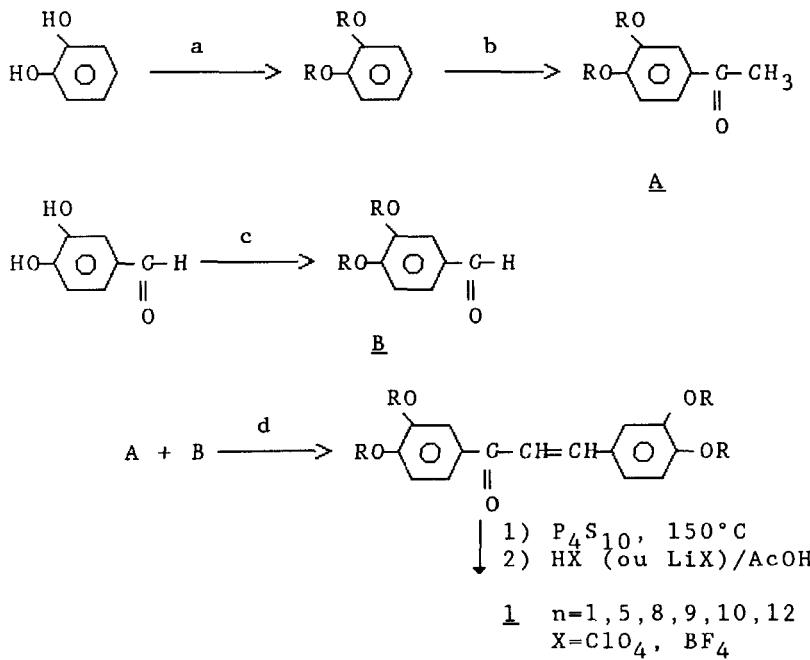
Dans ce but, nous avons préparé les sels 1 et 2 :



Dans ces sels, chaque phényle est substitué par deux groupements alcoxy en positions 3' et 4'.

## SYNTHÈSE

Les sels de dithiolium 1 ont été synthétisés par hétérocyclisation des chalcones correspondantes par  $P_4S_{10}$ . L'obtention des composés intermédiaires est décrite dans ces proceedings<sup>3</sup> et résumée dans le schéma 1.



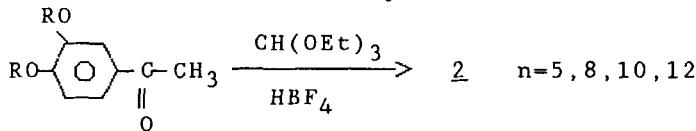
a: RBr, KOH, aliquat 336 (sans solvant)

b:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

c: RBr,  $K_2CO_3$ , DMF, 80°C

d: NaOH (catal.), EtOH abs.

Les sels de pyrylium 2 ont été obtenus par hétérocyclisation d'acétophénones substituées en présence d'orthoformiate d'éthyle:



#### Mode opératoire

Tous les sels synthétisés ont été identifiés par leurs spectres RMN, UV-Visible et IR. Les caractéristiques relatives à un sel de chaque série seront données à titre d'exemple.

#### Sels de diaryl-3,5 dithiolium-1,2 1

1 mmole de chalcone est chauffée sous forte agitation avec 0,5mmole de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  à 150°C pendant 1 heure. Après refroidissement le produit est extrait du mélange réactionnel à l'acide acétique bouillant, en présence de 3 mmoles de sel de lithium ( $\text{X}=\text{ClO}_4, \text{PF}_6$ ) ou 1,5 ml d'acide  $\text{HBF}_4$  à 34%. Les sels de dithiolium précipitent au refroidissement ou par addition d'éther. Ils sont filtrés, lavés abondamment à l'éther, au pentane et recristallisés dans l'éthanol en présence de l'acide  $\text{HX}$  correspondant à l'anion  $\text{X}^-$ . Les rendements figurent dans le tableau I.

TABLEAU I : rendements en sels de dithiolium 1

| N° | n  | X              | Rdt(%) |
|----|----|----------------|--------|
| 1a | 1  | $\text{BF}_4$  | 3      |
| 1b | 5  | $\text{BF}_4$  | 10     |
| 1c | 8  | $\text{BF}_4$  | 15     |
| 1d | 9  | $\text{ClO}_4$ | 47     |
| 1e | 10 | $\text{ClO}_4$ | 17     |
| 1f | "  | $\text{BF}_4$  | 18     |
| 1g | 12 | $\text{ClO}_4$ | 23     |
| 1h | "  | $\text{BF}_4$  | 14     |

$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{X} = \text{BF}_4$  (1f) :

RMN  $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ , 60MHz : 0.9 (12H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1 → 2 (64H, m,  $(\text{CH}_2)_8$ ), 4 (8H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 6.65 → 7.6 (6H, m, H aromatiques), 8.45 (1H, s, H hétérocycle).

IR  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>), KBr : 1590, 1280, 1090, 745.  
 UV-Visible,  $\lambda$ (nm), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 516, 369, 292.

Tétrafluoroborates de diaryl-2,6 pyrylium 2

4 mmoles d'acétophénone sont solubilisées à 60°C dans 7 ml d'orthoformiate d'éthyle (excès). A la solution homogène, on ajoute goutte à goutte 1,7 ml d'acide tétrafluoroborique à 34% (la réaction est exothermique). Le mélange est chauffé à 60°C pendant 3 heures puis laissé à température ambiante toute une nuit. Les sels de pyrylium précipitent par addition d'éthanol. Ils sont recristallisés dans un mélange acétate d'éthyle/acetonitrile. Les rendements en sels 2 sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II : Rendements en tétrafluoroborates de pyrylium 2.

| N° | n  | Rdt(%) |
|----|----|--------|
| 2a | 5  | 33     |
| 2b | 8  | 25     |
| 2c | 10 | 72     |
| 2d | 12 | 62     |

R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (2b)

RMN  $\delta$ (ppm), CDCl<sub>3</sub>, 60MHz: 0.85(12H, t, CH<sub>3</sub>), 1 → 2(48H, m, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>), 4.05 ( 8H, t, OCH<sub>2</sub> ), 7.05 → 7.85 (6H, m, H aromatiques), 8.25 → 8.7(3H, m, H hétérocycle).

IR  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>), KBr : 1620, 1600, 1280, 1090.  
 UV-Visible,  $\lambda$ (nm), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 520, 412, 326.

PROPRIETES MESOMORPHES

Les deux séries de sels ont été étudiées par DSC, observations microscopiques et rayons X.

DSC

Les résultats des analyses thermiques des sels 1 et 2 sont regroupés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III<sup>a</sup> : Températures ( $^{\circ}\text{C}$ ) et enthalpies (kcal.mol $^{-1}$ ) de transition des sels de diaryl-3,5 dithiolium-1,2 1.

| N° | n  | X                | K <sub>1</sub>  | K <sub>2</sub>  | M               | I |
|----|----|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| 1b | 5  | BF <sub>4</sub>  | ◆ 144<br>(2,6)  | -               | 160<br>(6,6)    | ◆ |
| 1c | 8  | BF <sub>4</sub>  | ◆ 103<br>(2,9)  | ◆ 133<br>(4,8)  | ◆ 141<br>(1,2)  | ◆ |
| 1d | 9  | ClO <sub>4</sub> | ◆ 119<br>(5,6)  | ◆ 144<br>(8,9)  | ◆ 154<br>(0,9)  | ◆ |
| 1e | 10 | ClO <sub>4</sub> | ◆ 120           | ◆ 144           | ◆ 163           | ◆ |
| 1f |    | BF <sub>4</sub>  | ◆ 105<br>(4,6)  | ◆ 129<br>(5,8)  | ◆ 154<br>(0,6)  | ◆ |
| 1g | 12 | ClO <sub>4</sub> | ◆ 126<br>(18)   | ◆ 138<br>(11,1) | ◆ 176<br>(0,9)  | ◆ |
| 1h |    | BF <sub>4</sub>  | ◆ 106<br>(11,8) | ◆ 120           | ◆ 145<br>(0,75) | ◆ |

<sup>a</sup>K: phase cristalline, M: mésophase, I: liquide isotrope; ◆: la phase existe, -: la phase n'existe pas.

TABLEAU IV : Températures ( $^{\circ}\text{C}$ ) et enthalpies (kcal.mol $^{-1}$ ) de transition des tétrafluoroborates de diaryl-2,6 pyrylium 2.

| N° | n  | K <sub>X</sub>  | K              | M              | I* |
|----|----|-----------------|----------------|----------------|----|
| 2a | 5  | ◆               | 197<br>(8,5)   | -              | ◆  |
| 2b | 8  | ◆ 137           | ◆ 166<br>(6,1) | ◆ 189<br>(1,0) | ◆  |
| 2c | 10 | ◆ 140<br>(10,0) | -              | ◆ 195<br>(0,9) | ◆  |
| 2d | 12 | ◆ 139<br>(21,4) | -              | ◆ 201<br>(1,0) | ◆  |

\* décomposition partielle ou totale de l'échantillon.

Les propriétés mésomorphes apparaissent pour  $n \geq 8$ , quelle que soit la série considérée. De plus, dans tous les cas, on observe un riche polymorphisme cristallin avant la transition K → M.

Dans la série des sels de dithiolium 1,2,1, on peut noter que la température de transition  $M \rightarrow I$  est plus élevée pour les perchlorates que pour les tétrafluoroborates à longueur de chaîne égale). Il en va de même pour la transition  $K \rightarrow M$ . C'est le perchlorate de diaryl-3,5 dithiolium-1,2 avec quatre substituants dodécyloxy qui présente le domaine mésomorphe le plus étendu ( $38^\circ\text{C}$ ). Les diagrammes de DSC ne révèlent aucune décomposition des sels lorsque le liquide isotrope apparaît.

Les enthalpies de transition  $M \rightarrow I$  sont toujours beaucoup plus faibles que celles des transitions  $K \rightarrow M$  (de l'ordre de  $1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $M \rightarrow I$  et comprises entre 5 et  $12 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $K \rightarrow M$ ).

Dans la série des tétrafluoroborates de pyrylium 2 le plus grand domaine mésomorphe est observé dans le cas du sel portant quatre substituants dodécyloxy ( $68^\circ\text{C}$ ).

Les enthalpies de transition  $M \rightarrow I$  sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas des sels de dithiolium-1,2 1. Dans tous les cas, les diagrammes de DSC montrent une décomposition partielle ou totale de l'échantillon au passage au liquide isotrope.

Les mésophases les plus stables, c'est à dire celles pour lesquelles le liquide isotrope apparaît aux températures les plus élevées, sont obtenues avec les sels de pyrylium 2.

#### OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Les figures 1 et 2 présentent les textures caractéristiques des sels de dithiolium 1 et de pyrylium 2. Elles rappellent certaines textures de mésophases de type  $D_h^4$ .

Figure 1 : Texture caractéristique du sel 1h.  
See Color Plate XV.

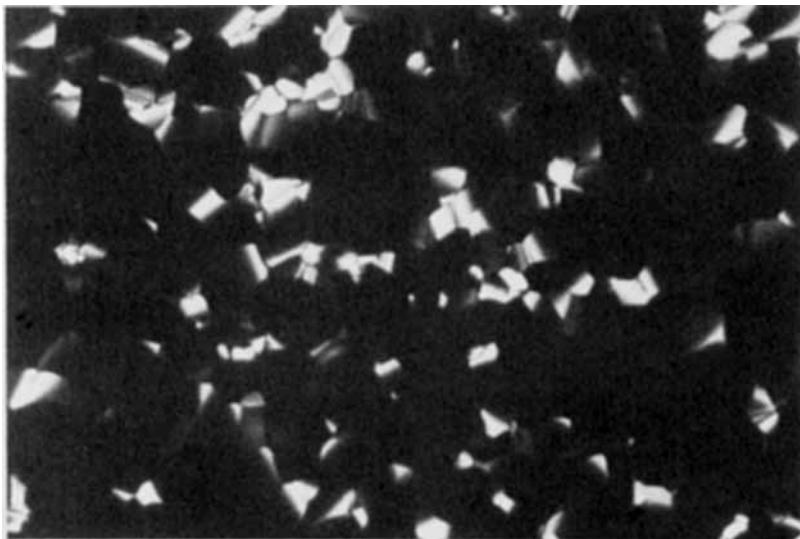
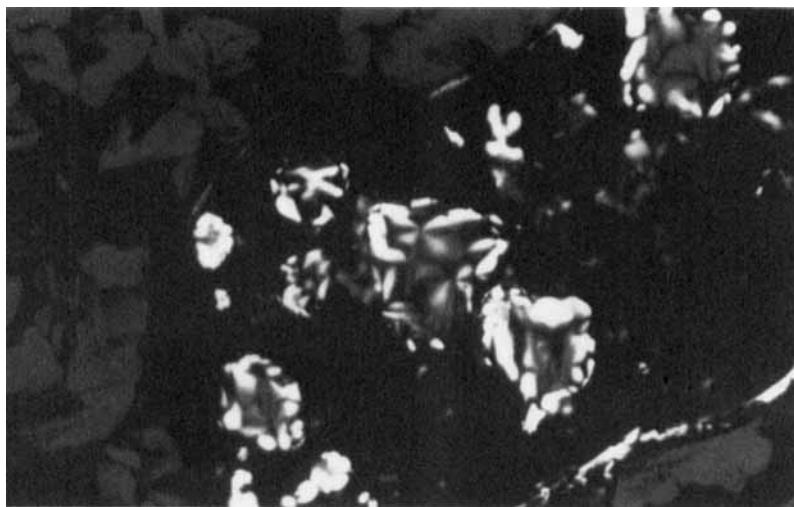


Figure 2 : Texture caractéristique du sel 2d.  
See Color Plate XVI.



## RAYONS X

Nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X afin de confirmer la nature de ces mésophases.

1) Sels de dithiolium

Les diagrammes de poudre obtenus à 130°C sur une chambre de Guinier, en rayonnement monochromatique ( $\text{CuK}\alpha=1.541\text{\AA}$ ) présentent une raie fine aux petits angles caractéristique d'un ordre à longue distance de période  $29.5 \pm 0.5\text{\AA}$ . Une bande diffuse aux grands angles, à  $4.5\text{\AA}$ , montre que les chaînes sont à l'état fondu. La présence de ces deux éléments<sup>3</sup> démontre le caractère mésomorphe de cette phase. En outre, les diagrammes présentent une autre bande diffuse à  $3.58\text{\AA}$  attribuable à un empilement unidimensionnel de coeurs.

Les produits se décomposant en quelques heures à cette température, nous avons dû utiliser un montage possédant un meilleur flux (mais une moins bonne résolution). Les diagrammes obtenus ainsi présentent une raie à  $29.5\text{\AA}/\sqrt{3}$  caractéristique d'un réseau hexagonal. Ce résultat est en accord avec les observations microscopiques et nous permet d'identifier le type de mésomorphe comme étant " $D_h$ ".

2) Sels de pyrylium

Le domaine mésomorphe se situant à plus haute température, la décomposition intervient plus rapidement que pour les sels de dithiolium. Toutefois, les diagrammes de poudre prouvent, comme précédemment, que les sels de pyrylium sont mésomorphes.

Une étude plus détaillée des deux familles est actuellement en cours et sera publiée ultérieurement.

## CONCLUSION

Nous avons montré que les sels de dithiolium possèdent, pour n=8, des mésophases de type  $D_h$  (colonnaire). Il existe peu de composés à quatre chaînes décrits<sup>6,7</sup> à ce jour, présentant ce type de comportement.

En ce qui concerne les tétrafluoroborates de pyrylium, les études par diffraction de rayons X ont été rendues difficiles par la décomposition thermique des échantillons à haute température. Des travaux se poursuivent afin d'élucider la structure des sels de dithiolium dans la mésophase et de déterminer avec exactitude le type de comportement mésomorphe présenté par les sels de pyrylium.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1a. V. Gionis, R. Fugnito, H. Strzelecka et P. Le Barny, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 95, 351 (1983).
- b. G. Sigaud, F. Hardouin, H. Gasparoux, V. Gionis, M. Veber et H. Strzelecka, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters), 92, 217 (1983).
- c. M. Veber, C. Jallabert, H. Strzelecka et V. Gionis, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 137, 373 (1986).
- d. M. Veber, C. Jallabert et H. Strzelecka, Synth. Com., 17, 693 (1987).
2. Le terme "banana-like" a été utilisé pour les diaryl-2,5 thiadiazoles par E. F. Gramsbergen et W. H. Dejeu, Phys. Lett., 97A, 199 (1983).
3. H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber et J. Malthête, ces proceedings.
4. C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A.M. Levelut, et J. Malthête, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, 121 (1984).
5. E.F. Gramsbergen, H.J. Hoving, W.H. Dejeu, K. Praefcke and B. Kohne, Liq. Cryst., 1-4, 397 (1986).
6. A.M. Giroud-Godquin, J.C. Marchon, D. Guillon et A. Skoulios, J. Phys. Chem., 90, 5502 (1986).
7. Pour une bibliographie plus complète, voir : M. Veber, P. Davidson, C. Jallabert, A.M. Levelut et H. Strzelecka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., sous presse.