

Solubilité des cristaux liquides dans les solvants organiques

S.M. Pestov *, V.A. Molotchko et R.A. Lidine

Chaire de Chimie Minérale, Académie Lomonossov de la Technologie Fine Chimique de Moscou; Moscou 117571, Fédération Russe

(Reçu le 4 août 1993; accepté le 17 août 1993)

Résumé

La méthode du pronostic d'une réaction monotectique selon la paramètre Hildebrand de solubilité est étendue sur les systèmes "cristal liquide-solvant organique". L'efficacité de cette méthode du pronostic est montrée par 35 exemples des systèmes appropriés. On a révélé la possibilité de l'usage de paramètre Hilderbrand pour la pronostic quantitatif de la solubilité des cristaux liquides dans les solvants organiques en domaine de l'existence de solution isotrope. Les restrictions de cette méthode sont discutées.

Solubility of liquid crystals in organic solvents

Abstract

In order to choose solvents for purification of liquid crystals on a physicochemical basis, we have extended the method of prediction of a monotectic reaction using the solubility parameter to liquid crystal-organic solvent systems. The efficacy of this manner of prediction is demonstrated for 35 systems. The possibility of using the solubility parameter for the quantitative prediction of the solubility of liquid crystals in organic solvents for the isotropic solution is revealed. The restrictions of the method are discussed.

INTRODUCTION

Les diagrammes de phase des systèmes "cristal liquide (CL)-non-mésogène" sont la base physico-chimique pour le perfectionnement des méthodes de séparation et de purification des CL et la création des matériaux cristalloliquides à optoélectronique par dopage des additions non-mésomorphes (additions stimulantes la torsion ou possédantes de hautes valeurs de permittivité, colorants dichroïques, etc.) [1]. Tels systèmes appartiennent

* Correspondant chez Vernadsky prospect 86, MITHT, Moscou 117571, Fédération Russe.

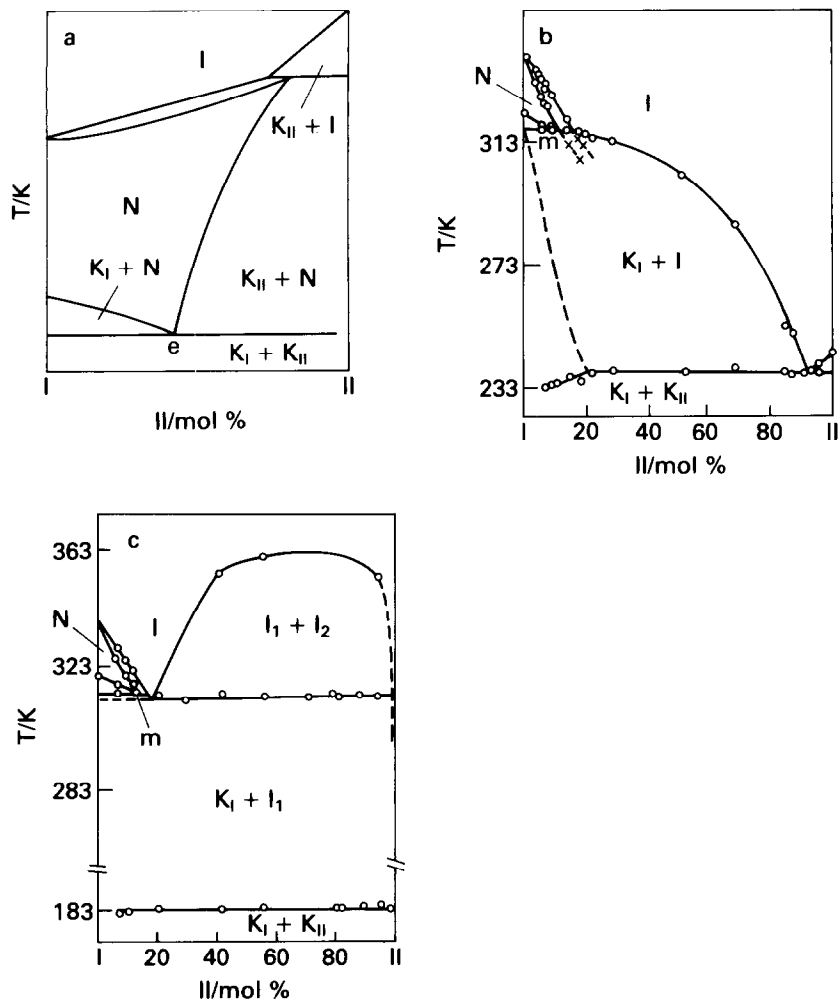


Fig. 1. Diagramme de phase des systèmes "crystal liquide (I)–non-mésogène (II)". (a) Solution nématique (N) se forme selon une réaction eutectique. (b) Diagramme de phase du système "4-amyloxy-4'-cyanbiphényle– C_2HCl_5 (\times , points obtenus par refroidissement de la solution isotrope). (c) Diagramme de phase du système "4-amyloxy-4'-cyanbiphényle– $n-C_7H_{16}$ ".

à ceux de solutions nématiques limitrophes [2] qui se forment selon les réactions eutectiques (e) ou métatectique (m) dépendant des températures de fusion des constituants (Fig. 1(a)–1(c)). Après la fixation et classification des types principaux de l'interaction des constituants dans ces systèmes il est nécessaire de décrire quantitativement des lignes de l'équilibre monovariant "cristaux (K)–liquide isotrope (I)", puis prédire la probabilité de formation par les constituants des systèmes d'après les Fig. 1(b) et 1(c). On y attache, dans la pratique, de l'importance sérieuse parce que en case de système 1(c) un non-mésogène ne convient jamais comme solvant pour la purification des CL par cristallisation en masse [1, 3].

Pour résoudre ces problèmes on utilise, comme très perspectives, les régularités de la thermodynamique des solutions à minimum de l'information expérimentale (methode du pronostic à la base de calcul-expérience). En particulier, pour les systèmes de substances non-mésomorphes on prend en considération le paramètre Hildebrand de solubilité δ (par exemple, voir à la réf 4). Nous avons étendu l'application du paramètre δ sur les systèmes aux CL nématiques. Il est à noter qu'on ne connaît, dès aujourd'hui, l'usage du paramètre de solubilité que dans la cas du mélange d'un CL et d'un colorant dichroïque pour lequel on a cité la marche de solubilité dans le domain jusqu'à 3% molaire [5].

En approximation du modèle de solution régulière la comparaison des paramètres δ_i de constituants (éqn. (1)) permet, primo, de prédire la réalisation d'une réaction monotectique conditionnée (éqn. (2)) et, secundo, de calculer la courbe de solubilité d'un CL dans un non-mésogène (eqns. (3) et (4)) [4]

$$\delta_i = ((\Delta H^V - RT)/V_i)^{0.5} \quad (1)$$

$$H^M = V_M(\delta_1 - \delta_2)^2 > 2RT \quad (2)$$

$$RT \ln(x_1^{id}/x_1) = V_1(V_2x_2/(x_1V_1 + x_2V_2))^2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

$$\ln x_1^{id} = \Delta H_1/R(1/T_1^0 - 1/T) \quad (4)$$

où ΔH^V est l'enthalpie de vaporisation, x_1^{id} et x_1 sont la fraction molaire du CL dans la solution saturée en approximation du modèle de solution parfaite ou régulière respectivement, ΔH_1 et T_1^0 sont l'enthalpie et la température de fusion du CL pur, H^M est l'enthalpie molaire du mélange, V_i et V_m sont le volume molaire de i ème constituant ou du mélange, respectivement.

Pour effectuer le calcul il faut savoir la corrélation thermique de la densité des constituants liquides et de l'enthalpie de vaporisation, de même les valeurs d'enthalpie et de température de fusion du constituant cristallo-liquide pur.

PARTIE DE CALCUL

Le volume molaire de Cl a été calculé par l'extrapolation des valeurs connues de densité de I sur les températures au-dessous de T^{NI} . Le calcul de l'enthalpie de vaporisation de CL à $T = 298$ K était plus compliqué. En fait, les données expérimentales sur ΔH^V d'après la relation $p_i = F(T)$ sont très rares et, comme la règle, peu sûres puisque la prise de p_i demande le refroidissement fort à cause de possibilité de la décomposition thermique du CL et, par conséquent, oblige à travailler dans le domaine de dépression notable ($p_i < 13$ mbar) d'où découle la baisse forte de la précision de mesure [6, 7].

Nous avons choisi le calcul de ΔH^V par le schéma additif d'après les constituantes structurales (par exemple, voir aux refs. 7–9), dit le schéma Lébédéff et Mirochnitchenko [7]. La divergence entre ce schéma et les autres connus dans la littérature était pratiquement égale à l'erreur de calcul (par exemple, les schémas Lébédéff et Ducros donnent la divergence de 5% pour le CL mais l'erreur de calcul par le schéma Lébédéff est de 3 à 4%).

Le schéma choisi permet de calculer la valeur de ΔH^V à toute température tandis que les schémas cités dans ref. 9 sont réduits à $T = 298$ K. En se servant de formule de Lewis [10, 11] pour *p*-azooxyanisole

$$\Delta H^V = VT\alpha_p/\beta_t \quad (5)$$

où α_p est le coefficient isobare de dilatation thermique et β_t est le coefficient isotherme de compression d'un CL pur, les auteurs [10] sont arrivés à un résultat $\Delta H^V = 104$ kJ mol⁻¹ pareil au notre $\Delta H^V = 107$ kJ mol⁻¹ mais différent de valeur 74,5 kJ mol⁻¹ issue de relation $p_i(T)$ [12].

Le défaut de la formule (5) relevé par les auteurs [10] est une grande dispersion des résultats et de même l'absence des valeurs expérimentales des coefficients α_p et β_t pour la majorité de CL. Il faut prévenir contre l'usage de la formule (5) pour le calcul à températures proches du point de transition de phase; les valeurs de α_p et β_t portent une grande erreur à cause des phénomènes de prétransition (par exemple, voir à la ref. 13), la valeur de ΔH^{NI} calculée d'après le saut de ΔH^V [10] à T^{NI} dépasse la valeur obtenue par la méthode DSC [14].

Pour le calcul correctif de ΔH^V des solvants à une température donnée de celle d'ébullition (si les données à 298 K sont absentes) nous avons utilisé la formule de Watson (voir à la réf. 6).

$$\Delta H^V = \Delta H_b^V((1 - T_b/T_c)/(1 - T/T_c))^{0,38} \quad (6)$$

où T_c est la température critique et T_b la température d'ébullition. La divergence entre les valeurs de ΔH^V à 298 K calculées d'après le schéma Lébédéff puis la formule (6) est égale à 1–2%.

PARTIE EXPERIMENTALE

Par l'analyse thermique différentielle et la méthode de solubilité on a réalisé des tests sur la présence de monotectique (pour 2–3 compositions dans le domaine de 25 à 60 mol% de chaque CL). Les courbes de solubilité établies concernent les CL nématiques (qualité "chimiquement pur"): 4-butyloxy- (4OCB) et 4-amyoxy-4'-cyanbiphényle (5OCB) [16], de même 4-amyl-4'-cyanbiphényle (5CB), 4-hexyloxyphényl-4'-butylbenzoate (4-COO-6O), 4-butylphényl-4'-hexyloxybenzoate (6O-COO-4), 4-ethoxybenzylidene-4'-butylaniline (EBBA) [13, 15, 17, 18].

TABLE 1

Paramètres de solubilité des CL

CL	$\Delta H_{\text{calc}}^V/\text{kJ mol}^{-1}$	$\delta_1/(\text{J cm}^{-3})^{0.5}$
4OCB	107,2	43,1
5OCB	111,8	43,1
5CB	106,8	42,3
4-COO-6O	133,1	39,8
6O-COO-4	133,1	39,8
EBBA	111,0	40,6

RESULTATS DE CALCUL

On donne les valeurs de δ calculées d'après le schéma Lébédoff pour les CL étudiés dans la Table 1. La conformité des données expérimentales au pronostic de la présence d'une réaction monotectique dans les systèmes "CL-non-mésogène" est présentée en Tables 2 et 3. Dans l'ensemble, la convergence des résultats du pronostic d'une démixtion dans les systèmes aux CL peut être considérée comme bonne. Il faut noter que le pronostic par δ a été, cependant, non-effectif pour les systèmes avec les constituants qui diffèrent par les types de l'action intermoléculaire vivement marquée, par exemple, les systèmes "cyanbiphényles-alcools" (l'enthalpie de la dimérisation de 4-amyl-4'-cyanbiphényle est égale à 16 kJ mol^{-1} environ [19], l'énergie de liaison hydrogène dans les alcools est au-dessous de 23 kJ mol^{-1} [20]).

La Table 4 comporte les valeurs de solubilité des CL dans non-mésogènes ($T = 293 \text{ K}$) calculées à l'aide de la formule (3). La courbe de solubilité du CL marqué "4OCB" est calculée à partir de valeur $\Delta H_1 = 5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14]. Les courbes de solubilité expérimentales et calculées en approximation de solutions régulière puis parfaite (éqns. (3) et (4)) sont présentées sur la Fig. 2.

ANALYSE DES ERREURS DE CALCUL

(1) La majorité de CL est caractérisée par une grande dispersion des valeurs de ΔH_1 (par exemple, voir à la réf. 14). L'écart de 5% environ pour l'enthalpie de fusion donne l'erreur de 1 à 2 mol% pour x_1^{id} et de 10% environ pour x_1 , l'erreur augmente avec la diminution de température. Cela provoque un décalage des courbes de solubilité toutes entières.

(2) Le calcul de ΔH^V par les schémas additifs [7, 8] donne la divergence de 5% environ. Le défaut essentiel de ces schémas est le moyennage des résultats parce qu'on ne prend pas en considération les interactions spécifiques supplémentaires en molécules dépendant de positions des groupes fonctionnels. Les erreurs en calcul de ΔH^V des constituants exercent la plus

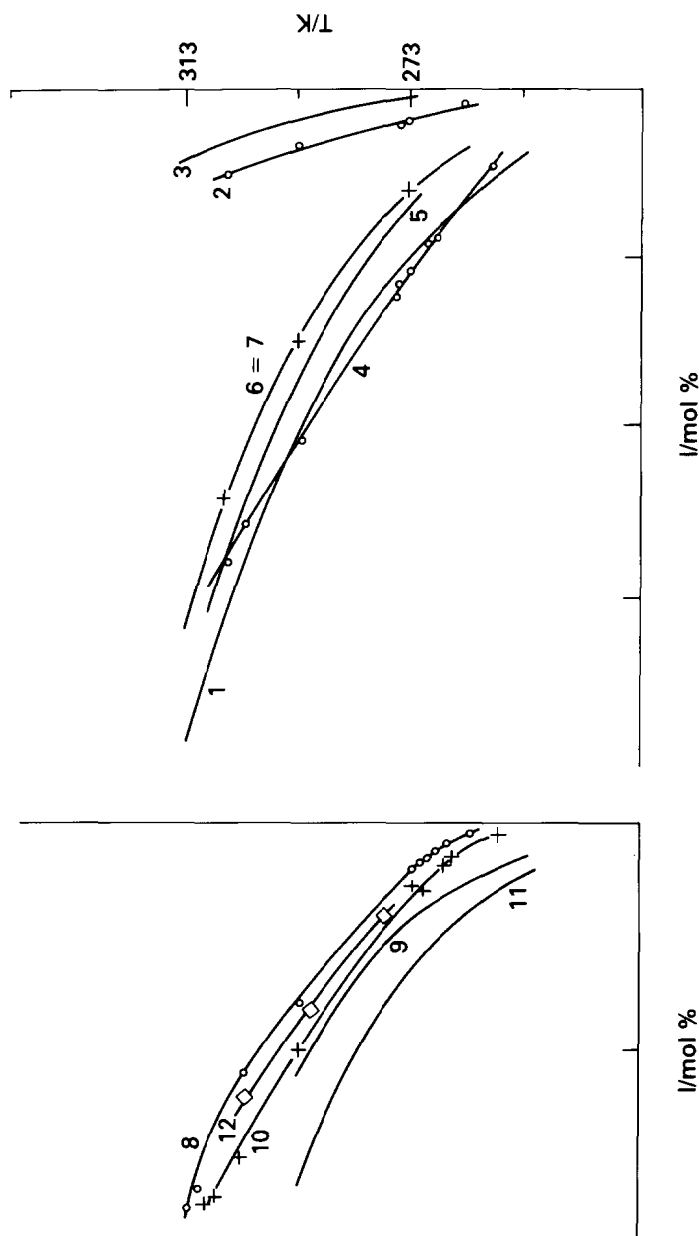


Fig. 2. Courbes de solubilité de 4-butyloxy-4'-cyanobiphényle (I) dans les solvants organiques (II). Courbe 1, approximation de la solution parfaite; courbes 2–12, voir à la table.

Non-mésogène	$(C_4H_9)_2O$	$1,2-C_3H_6Cl_2$	Éthyl acétate	$n-C_6H_{14}$	$n-C_7H_{16}$	$2-C_3H_7OH$
Test	2	4	6	8	10	12
Solution régulière (3)	3	5	7	9	11	—

x, \diamond et \circ indiquent les points expérimentaux.

TABLE 2

Pronostic d'un monotectique dans les systèmes "CL–non-mésogène"

CL	Non-mésogène	$\delta_2/(\text{J cm}^{-3})^{0.5}$	Monotectique ^a	
			Pron.	Exp.
4OCB	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	30,6	+	+
	CH ₃ CN	50,2	–	–
	C ₆ H ₅ CN	45,2	–	–
5OCB	CH ₃ COOC ₂ H ₅	37,7	–	–
	1,1,2-C ₂ F ₃ Cl ₃	30,6	+	+
	C ₂ HCl ₅	38,9	–	–
	CCl ₄	36,0	–	–
	C ₆ H ₅ F	37,7	–	–
	C ₆ H ₅ Cl	39,4	–	–
	C ₆ H ₁₂	34,3	–	+
	1-C ₃ H ₇ OH	50,2	–	+
5CB	(C ₄ H ₅) ₂ O	32,2	+	–
	1-C ₈ H ₁₇ CN	38,5	–	– [7]
	1-C ₈ H ₁₇ Cl	35,6	–	– [7]
EBBA	C ₂ H ₅ OH	53,6	+	+[8]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	31,0	0	+[8]
	C ₆ H ₁₂	34,3	–	– [8]
4-COO-6O	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	33,5	–	– [3]
6O-COO-4	C ₂ H ₅ OH	53,6	+	+[6]
	C ₅ H ₁₂	34,3	–	– [6]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	31,0	0	– [6]
	(CH ₃) ₂ CO	38,9	–	– [6]

^a Sens des signes: +, oui; –, non; 0, indéterminé (quantité $|H^M - 2RT|$ se trouve dans l'erreur de calcul).

grande influence sur la position des courbes de solubilité; parfois l'écart de 2% dans la valeur de ΔH_2^Y correspond à celui de 8% pour x_1 .

(3) Il est préférable de savoir les valeurs de densité des constituants liquides avec une précision d'une millièrne puisque l'écart de 1% pour ρ peut aboutir à celui de 5% dans la solubilité.

TABLE 3

Statistique de la convergence de l'expérience au pronostic du monotectique

Système	Convergence			En tout
	Oui	Non	$\Delta \leq 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^a	
Sans démixture	16	–	1	17
Avec démixture	11	6	1	18
En tout	27	6	2	35

^a $\Delta = |H^M - 2RT|$

TABLE 4

Solubilité d'un CL dans les non-mésogènes à 293 K

CL	Non-mésogène	Solubilité/mol %	
		Exp.	Éq. (3)
4OCB	Parfait	–	20,4
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0,39	0,54
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0,51	0,81
	(CH ₃) ₂ CO	16,0	17,9
	(C ₄ H ₅) ₂ O	3,2	1,4
	2-C ₃ H ₇ OH	0,47	12,9
	C ₂ H ₅ OOCCH ₃	15,0	12,0
	1-C ₄ H ₉ Cl	12,1	7,7
	CH ₃ CN	11,2	13,2
	C ₆ H ₅ CN	24,5	19,7

(4) Le calcul des courbes de solubilité par l'équation de Schraider (modèle de solution parfaite) donnait les résultats satisfaisants dans certains cas (l'écart du modèle des solutions régulières était de 2 à 5 mol%) mais pour les solvants dont la température de fusion dépasse en 90 degrés de celle de CL cette méthode de calcul est absolument inapplicable.

CONCLUSIONS

(1) Le paramètre Hilderbrand de solubilité peut être utilisé pour l'étude thermodynamique des systèmes à cristaux liquides nématiques.

(2) Notre méthode permet de prédire la démixtion dans les systèmes dont les constituants ne manifestent pas l'action intermoléculaire forte (du type de liaison hydrogène).

(3) A partir de la valeur de solubilité d'un cristal liquide dans un non-mésogène à une température donnée on peut établir la courbe de solubilité par le calcul employant le paramètre Hildebrand. Le précision de calcul est suffisante pour effectuer le procédé de recristallisation d'un cristal liquide à partir d'une solution non-mésogénique.

REFERENCES

- 1 V.A. Molotchko, S.V. Krinkina et Z.A. Tchornaïa, Subst. ultra-pures (U.R.S.S.), 5 (1987) 141.
- 2 V.A. Molotchko, VIII Phys.-Chem. Anal. Conf. (U.R.S.S.), Saratov, 1991, 1–3; Summer Eur. Liq. Cryst. Conf., Vilnius, 1991, F16.
- 3 V.A. Molotchko, Z.A. Tchornaïa et N.F. Kadimov, J. Appl. Chem. USSR, 59(3) (1986) 712.
- 4 J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz et R.L. Scott, Regular and Related Solutions. The Solubility of Gases, Liquids and Solids, New York, 1956.

- 5 J.K. Foitzik et W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 149 (1987) 401.
- 6 R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3^{ème} edn., Chimie, Leningrad, 1982.
- 7 Y.A. Lébédéff et E.A. Mirochnitchenko, *Thermochimie de vaporisation des substances organiques*, Science, Moscou, 1981.
- 8 M. Ducros et J.F. Gruson, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 39; 44 (1981) 131; 54 (1982) 153.
- 9 R.F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, 14 (1974) 152.
- 10 V.M. Samsonov et L.M. Stcherbakov, *Ultra-son et les propriétés thermodynamiques des substances*, Koursk, U.R.S.S., 1986, pp. 90–105.
- 11 V.I. Rykov, *J. Phys. Chem. USSR*, 34(9) (1960) 2013.
- 12 J.F. Solsky et E. Grushka, *J. Phys. Chem.*, 78(3) (1974) 275.
- 13 A.R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*. Mir, Moscou, 1969.
- 14 P.G. de Gennes (Ed.), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 115(1/4) (1984) 1–325.
- 15 Z.A. Tchornaïa, V.A. Molotchko, E.I. Smarina et R.A. Lidine, *J. Therm. Anal.*, 21 (1981) 263.
- 16 V.A. Molotchko, S.M. Pestov, O.N. Poutchkov et coll., *Subst. ultra-pures (U.R.S.S.)*, 5/6 (1992) 181.
- 17 Z.A. Tchornaïa, V.A. Molotchko, S.V. Fomitcheva, *Izv. Vouzov. Khim. Khim. Technol.*, 29(8) (1986) 81.
- 18 Z.A. Tchornaïa, V.A. Molotchko et coll., *J. Appl. Chem. USSR*, 54(8) (1981) 1835.
- 19 L.N. Lissetsky, K.I. Didenko et V.D. Panikarskaïa, *J. Phys. Chem. USSR*, 63(3) (1989) 822.
- 20 A.V. Ioganssen, *Liaison hydrogène*, Moscou, 1981, 141.