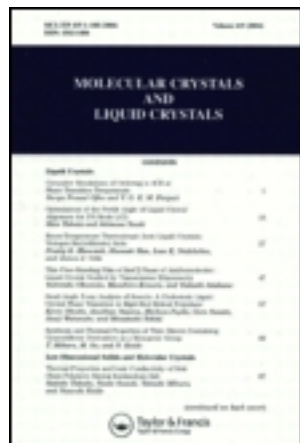




Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Geometrie Moleculaire, Facteurs Polaires et Proprietes Mesomorphes

J. Malthete ^a, J. Billard ^a & J. Jacques ^a

^a Laboratoires de Chimie Organique des Hormones et de Physique de la Matière Condensée COLLEGE de FRANCE, - 75 231, PARIS, Cedex, 05
Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: J. Malthete, J. Billard & J. Jacques (1977): Geometrie Moleculaire, Facteurs Polaires et Proprietes Mesomorphes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 41:1, 15-20

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01406567708071946>

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.

GEOMETRIE MOLECULAIRE, FACTEURS POLAIRES ET PROPRIETES MESOMORPHES

par J. MALTHETE, J. BILLARD et J. JACQUES.

Laboratoires de Chimie Organique des Hormones
et de Physique de la Matière Condensée
COLLEGE de FRANCE - 75 231 PARIS Cedex 05.

(Received for publication June 15, 1977)

Abstract : Three new series of mesomorphic derivatives of 5α -cholestane have been synthesized : 3α -hydroxy, 3β -n.alkyl 5α -cholestanes **2a**, 3-n.alkyl 5α -cholestenes-**2 3** and 3β -n.alkyl 5α -cholestanes **4**. The mesomorphism of the compounds **4**, devoid of dipole moment, indicates that geometrical factors are determinant in liquid crystal formation.

Il est classique de considérer, dans l'étude des relations entre structure chimique et propriétés mésomorphes, que les dipôles permanents ou induits jouent un rôle déterminant dans l'apparition et la nature des phases mésomorphes (1).

Nous avons déjà essayé de montrer (2) qu'à côté des forces attractives ou répulsives, les facteurs purement géométriques restaient décisifs (*): nous apportons dans le présent travail de nouveaux éléments, que nous croyons convaincants en faveur de ce point de vue.

Les alcools épimères hydroxy- 3α , alkyl- 3β (**2a** - RMN (**)) $\delta_{19-H} = 0,73$ ppm, $\delta_{18-H} = 0,64$ ppm (4)) et

* Récemment, Dewar a également mis l'accent sur ces facteurs (3).

** Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian HA 100 dans le $CDCl_3$ en utilisant le T.M.S. comme référence interne. δ_{19-H} et δ_{18-H} sont respectivement les déplacements chimiques des protons des méthyles 19 et 18 exprimés en ppm.

hydroxy-3 β , alkyl-3 α (*2b* - RMN δ_{19-H} = 0,82 ppm, δ_{18-H} = 0,64 ppm (4)) dérivés du 5 α -cholestane ont été préparés par action des magnésiens appropriés sur la 5 α -cholestane-3. Comme il a été observé, pour R=CH₃ (5) et R=C₈H₁₇n (6), la réaction est relativement peu stéréosélective (RMN $\sim$ 66% *2a* $\sim$ 33% *2b*): les alcools obtenus sont séparés par chromatographie préparative sur couche mince. Seuls les carbinols *2a* ont été obtenus cristallisés, les épimères *2b* sont des huiles (d'ailleurs dépourvues de mésophases).

La déshydratation de ces carbinols (ou de leurs mélanges) par chauffage en présence de sulfate acide de potassium fournit les alkyl-3, 5 α -cholestènes-2 β correspondants, purs et homogènes d'après leurs spectres RMN (δ_{19-H} = 0,70 ppm, δ_{18-H} = 0,65 ppm).

L'hydrogénation catalytique (Pd/C 5%-acétate d'éthyle) de ces composés conduit aux hydrocarbures saturés β possédant la chaîne aliphatique normale en 3 β (RMN δ_{19-H} = 0,73 ppm, δ_{18-H} = 0,64 ppm).

Les données concernant les pouvoirs rotatoires de ces produits sont rassemblées dans le Tableau I. Les valeurs calculées à partir de ces résultats pour la contribution à la rotation moléculaire de l'hydroxyle 3 α et de la double liaison 2,3 confirment la structure attribuée d'après la RMN aux produits préparés (voir (7)).

Les mésophases ont été observées au microscope polarisant (Leitz Panphot) à platine chauffante (Mettler F P 5). Les textures des smectiques A sont à coniques focales ou homéotropes. Les cholestériques sont à coniques focales et montrent parfois des couleurs de dispersion du pouvoir rotatoire apparent: ce phénomène est net pour les n-alkyl-3, 5 α -cholestènes-2 β . Les températures de transition ont été mesurées au microcalorimètre différentiel (Perkin-Elmer DSC 2). Les mésophases sont identifiées en établissant leurs isomorphies (8) avec celles du myristate de cholestéryle. Les allures des diagrammes de phase isobares des mélanges sont déterminées par la méthode de contact (9). Nos résultats sont consignés dans le Tableau II. Les plus surprenants concernent les hydrocarbures saturés β purement alicycliques qui présentent à la fois des phases cholestériques et des phases smectiques A, alors que les forces attractives latérales réputées favoriser la formation des couches smectiques sont ici absentes. La stabilité chimique et la transparence entre

0,2 et 3 μm de ces composés peuvent être intéressantes pour certaines applications. L'existence de telles mésophases pour les alcools *2a* et les carbures insaturés *3* est également assez inattendue.

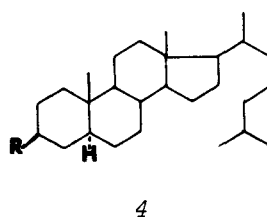
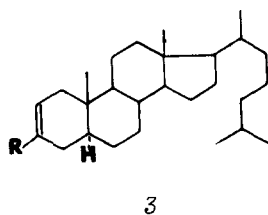
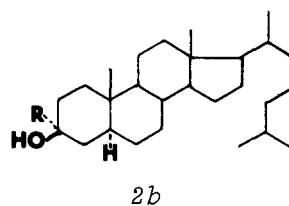
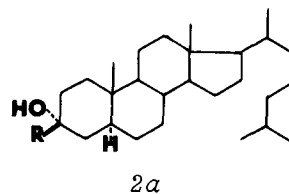
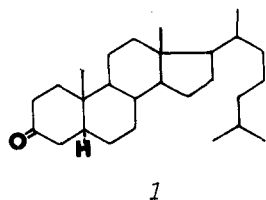


TABLEAU I
POUVOIRS ROTATOIRES ET ROTATIONS MOLECULAIRES (CHCl_3 , $C \neq 1$ à 25°)

R	hydroxy- 3α , n.alkyl- 3β 5α cholestanes 2α			n.alkyl- 3 , 5α -cholestenes- 2β			n-alkyl- 3β , 5α -cholestanes 4	
	$[\alpha]_{578}^{25}$	$[M]_{578}^{25}$	$\Delta_{\text{OH}-3\alpha}$	$[\alpha]_{578}^{25}$	$[M]_{578}^{25}$	$\Delta_{\text{ène}-2,3}$	$[\alpha]_{578}^{25}$	$[M]_{578}^{25}$
C_6H_{13}	+ 22,9°	+ 108,1	+ 9,5	+ 62,7°	+ 285,1	+ 186,5	+ 21,6°	+ 98,6
C_8H_{17}	+ 23,0°	+ 115,2	+ 18,6	+ 60,1°	+ 290,3	+ 193,7	+ 19,9°	+ 96,6
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	+ 20,8°	+ 110,1	+ 13,1	+ 55,8°	+ 285,0	+ 188,0	+ 18,9°	+ 97,0
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	+ 19,4°	+ 113,5	+ 9,3	+ 47,8°	+ 271,3	+ 167,1	+ 18,3°	+ 104,2
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	+ 19,0°	+ 116,4	+ 18,9	+ 47,0°	+ 279,4	+ 181,9	+ 16,3°	+ 97,5

TABLEAU II
TEMPERATURES DE TRANSITION (° C)

	hydroxy-3 α , n.alkyl-3 β , 5 α -cholestanes 2 α			n.alkyl-3, 5 α -cholestènes-2 3			n.alkyl-3 β , 5 α -cholestanes 4 (***)		
	S _A	Ch	I	S _A	Ch	I	S _A	Ch	I
C ₆ H ₁₃	-	122	122,5	-	47(**)	57,5	-	67	88
C ₈ H ₁₇	115	117	125	-	47	62	43	62	91
C ₁₀ H ₂₁	106,5	-	127	45,5	54	66,5	46,5	83	94
C ₁₄ H ₂₉	110(*)	-	124,5	33	59,5	64,5	64	83,5	87,5
C ₁₆ H ₃₃	97	-	118,5	41,5	58,5	62,5	70	82	85

(*) 1ère fusion : C₁ → C₂ 107 ; C₂ → C₃ 110. (**) 1ère fusion : C₁ → C₂ 44,5 ; C₂ → C₃ 47
 (***) Par refroidissement des phases liquides de ces composés, les phases cholestériques n'apparaissent que plusieurs degrés en dessous des températures d'équilibre et les vitesses de ces transformations sont lentes.

REFERENCES

- (1) G.W. Gray, "Molecular Structure and the Properties of liquid Crystals" (Academic Press, New York, 1962).
G.W. Gray, Liquid Crystals and Plastic Crystals (John Wiley and Sons, New York, 1974), vol. 1 p. 103.
- (2) J. Malthête, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, J. Phys., 37 C3,1 (1976).
- (3) M.J.S. Dewar et R.M. Riddle, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6658 (1975).
- (4) Pour les alcools 2a et 2b avec $R=-CH_3$, J.C. Jacquesy, R. Jacquesy, J. Levisalles, J.P. Petè et H. Rudler, Bull. Soc. Chim. Fr., 2224 (1964) indiquent $\delta_{19-H}=0,74$ ppm, $\delta_{18-H}=0,66$ ppm (2a) et $\delta_{19-H}=0,81$ ppm, $\delta_{18-H}=0,66$ ppm (2b) et M. Fetizon, M. Golfier, P. Laszlo et J. Rens, Ann. chim. 8, 93 (1973) $\delta_{19-H}=0,75$ ppm (2a) et $\delta_{19-H}=0,82$ ppm (2b).
- (5) D.H.R. Barton, A.S. Campo-Neves et R.C. Cookson, J. Chem. Soc. 3500 (1956).
- (6) R.J. Gritter et R.J. Albers, J. Org. Chem. 29, 728 (1963).
- (7) L.F. Fieser et M. Fieser, Steroids (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959).
- (8) J. Billard, Bull. Soc. Fr. Minér. 95, 206 (1972).
- (9) L. Kofler, A. Kofler, Thermomikromethoden (Verlag Chemie, Weinheim, 1954).