

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

On: 23 February 2013, At: 03:30

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>

### Elargissement de l'Intervalle de Temperature de Stabilité d'une Phase Discotique dans des Melanges Binaires Non Ideaux

M. Dvolaitzky<sup>a</sup> & J. Billard<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Equipes de Recherche associées au C.N.R.S. Collège de France, 75231, Paris, Cedex 05

<sup>b</sup> Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires, Equipes de Recherche associées au C.N.R.S. Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650, Villeneuve d'Ascq, Cédex

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: M. Dvolaitzky & J. Billard (1981): Elargissement de l'Intervalle de Temperature de Stabilité d'une Phase Discotique dans des Melanges Binaires Non Ideaux, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 64:7-8, 247-252

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01406568108080172>

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.

ELARGISSEMENT DE L'INTERVALLE DE TEMPERATURE  
DE STABILITE D'UNE PHASE DISCOTIQUE DANS DES  
MELANGES BINAIRES NON IDEAUX.

M. DVOLAITZKY et J. BILLARD

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée\*, Collège de France, 75231 Paris Cédex 05

Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires\*, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, Cédex

(Received for Publication February 18, 1981)

Abstract : A new series of discoid molecules is synthesized : the hexa-(p-n-alkyloxyphenyl) benzene. The mixtures of these non discogenic compounds with the hexa-n-pentyloxytriphenylene exhibit a non ideal behavior. Enhancements for the discotic temperature ranges are observed.

1. INTRODUCTION

Quelques diagrammes de phase de mélanges binaires comportant un constituant discogène sont connus. Souvent, le fuseau représentatif des équilibres des phases liquide et discotique présente un minimum<sup>1</sup>, et à notre connaissance un maximum n'a été observé que pour les mélanges d'hexanonyloxy et d'hexanonanoate de triphénylène<sup>2</sup> alors que ce type de comportement est fréquent pour les mélanges non idéaux de mésogènes calamitiques<sup>3</sup>. Avec une nouvelle série de corps discoïdes, celle des hexa-(p-n-alkyloxyphényl) benzènes, deux exemples supplémentaires de

\*Equipes de Recherche associées au C.N.R.S.

mélanges non idéaux avec fuseau discotique-liquide à maximum sont obtenus.

## 2. HEXA-(p-n-ALKYLOXYPHENYL)BENZENES

Les termes de cette nouvelle série (Fig. 1) de substances à molécules discoïdes sont obtenus par trimérisation<sup>4</sup> des 4-4'-di-n-alkyloxytolanes<sup>5</sup> symétriques (nématogènes) correspondants.

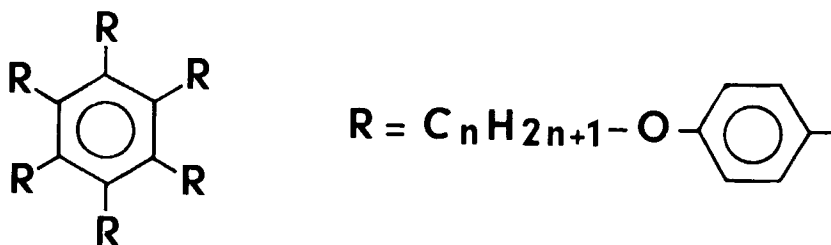


FIGURE 1 : Hexa-(p-n-alkyloxyphényl) benzènes.

L'encombrement stérique autour du noyau central est très important, les divers cycles ne sont donc, vraisemblablement, pas coplanaires. Ceci permet de comprendre que les dérivés pour lesquels  $n$  est égal à 6 ou 8 ne sont pas mésogènes. Ils fondent respectivement à 109-113,5°C et 83-86,5°C et leurs enthalpies de fusion sont 12,2 et 6,8 kcal/mole (mesurées avec un microcalorimètre Perkin-Elmer DSCII).

## 3. MELANGES

Les mélanges sont étudiés sur des préparations

de contact<sup>6</sup> examinées avec un microscope polarisant (Leitz, Panphot) équipé d'une platine chauffante (Mettler, FP 52).

Le diagramme de phase isobare des mélanges des deux hexa-(p-n-alkyloxyphényl) benzènes ( $n = 6$  et  $8$ ) présente un seul eutectique à  $78^{\circ}\text{C}$  en accord avec la valeur calculée par les relations de Le Chatelier et Schröder<sup>5,7</sup>.

Sont aussi étudiés les mélanges de ces deux corps avec le 2,3,6,7,10,11 hexa-n-pentyloxytriphénylène qui présente une mésophase discotique stable entre  $69$  et  $122^{\circ}\text{C}$ <sup>8</sup>. Dans le cas des mélanges du composé  $n = 6$  (Fig. 2 a), les courbes de solubilité des cristaux dans les phases fluides observées sont en accord avec les valeurs calculées. Dans le cas du composé  $n = 8$  (Fig. 2 b), l'eutectique n'a pas pu être observé en raison des vitesses de croissance trop faibles des cristaux à basse température. Les compositions relatives aux points triples solide-discotique-liquide sont déterminées d'après les températures observées et les courbes de solubilité calculées. Ces deux diagrammes ont des fuseaux discotique-liquide à maximum. Celui de la Fig. 2 b présente en outre un minimum pour les mélanges riches en discogène. Ceci montre que l'une au moins des phases fluides n'est pas une solution idéale.

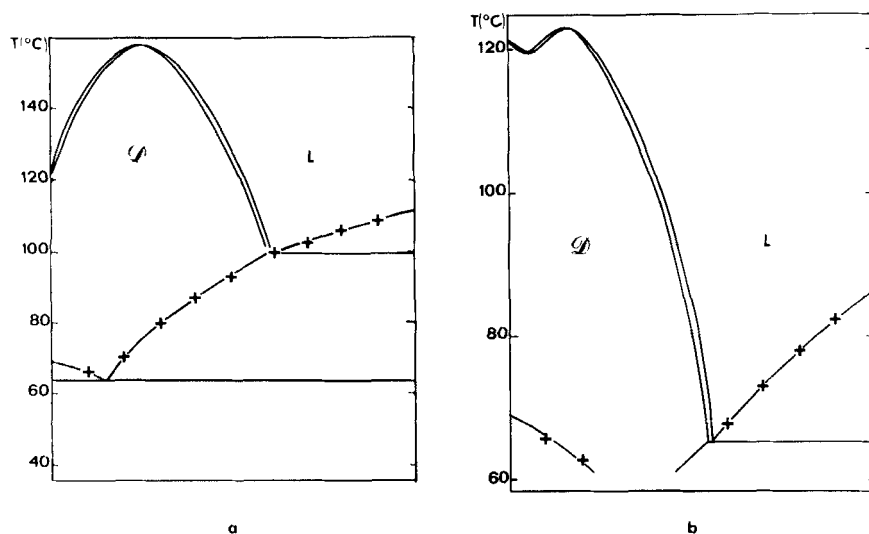


FIGURE 2 : Diagrammes de phase isobares des mélanges de 2,3,6,7,10,11-hexa-n-pentyloxytriphénylène (à gauche) et d'hexa-(p-n-hexyloxyphényl) benzène (a) et d'hexa-(p-n octyloxyphényl) benzène (b). Les régions de stabilité des phases liquide (L) et discotique (D) sont séparées par des fuseaux à extremums. Les croix représentent les valeurs calculées.

#### 4. CONCLUSION

Les hexa-(p-n-alkyloxyphényl) benzènes constituent une nouvelle série de molécules discoïdes non mésogènes. L'addition des dérivés à chaînes latérales à six ou huit carbones à du 2,3,6,7,10,11-hexa-n-pentyloxytriphénylène élargit l'intervalle de température de stabilité de la mésophase disco-

tique. Ces nouveaux exemples augmentent la diversité des types chimiques de constituants dont les solutions mésomorphes ont un comportement non idéal.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. J.C. Dubois qui nous a confié le dérivé discogène du triphénylène utilisé dans cette étude.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Hexa-(p-hexyloxyphényl) benzène

Obtenu par la méthode de trimérisation du diphenylacétylène, selon<sup>4</sup>. 200 mg de p-hexyloxytolane sont dissous dans 4 ml de benzène sec, et la solution versée dans une solution tiédie de 20 mg de chlorure de Bis-(benzonitrile)-palladium (II) dans 1 ml de benzène sec. Le milieu réactionnel brun est tiédi au bain-marie et laissé une nuit au repos à température ordinaire. Le milieu réactionnel est filtré et le filtrat déposé sur une colonne de silice (15 x 2 cm) ; on élue par un mélange acétate d'éthyle-hexane 1:24, 170 mg de produit légèrement jaune. Une deuxième filtration sur silice fournit 153 mg de produit cherché qui est recristallisé dans un mélange éther-méthanol : 124 mg, F = 110-113°, rendement 62 %. Pour analyse, le produit est traité par du noir NORIT dans une solution chloroformique, cristallisé par addition d'éthanol, fondu et reso-

lidifié. Calc. % pour  $C_{78}H_{102}O_6$ ,  $M = 1135,67$  ;  
 $C82,49$  ;  $H9,05$  ; Tr.%  $C82,30$  ;  $H9,02$ .

### Hexa-(p-octyloxyphényl) benzène

Préparé par la même méthode ; cristallisé plus difficilement du mélange éthanol-éther ;  $F = 87-89^\circ$ . Le produit est analysé tel quel. Calc. % pour  $C_{90}H_{126}O_6$ ,  $M = 1304$  ;  $C82,90$  ;  $H9,74$  ; Tr.%  $C83,05$  ;  $H9,85$ .

### REFERENCES

1. J. Billard, Phys. Chem. Ser., 11, Springer, Berlin (1980) 383-395
2. C. Destrade, M.C. Mondon et J. Malthête, J. de Phys., 40C3 (1979) 17
3. M. Domon et J. Billard, J. de Phys., 40C3 (1979) 413-418
4. A.T. Blomquist et P.M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 2329
5. J. Malthête, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis et J. Jacques, Molec. Cryst., 23 (1973) 233-260
6. L. Kofler et A. Kofler, Thermomikromethoden, Verlag Chemie, Weinheim (1954)
7. J. Malthête, M. Leclercq, J. Gabard, J. Billard et J. Jacques, C.R. Acad. Sci. Paris, 273C (1971) 265
8. J. Billard, J.C. Dubois, Nguyen Huû Tinh et A. Zann, Nouv. J. de Chi., 2 (1978) 535-540