

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>

## Colorants Anthraquinoniques Stables de Parametre D'Ordre Eleve en Solution Dans les Cristaux Liquides

J. Cognard <sup>a</sup> & T. Hieu Phan <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Asulab S.A., Ch-2001, Neuchâtel, Switzerland

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: J. Cognard & T. Hieu Phan (1981): Colorants Anthraquinoniques Stables de Parametre D'Ordre Eleve en Solution Dans les Cristaux Liquides, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 70:1, 1-19

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108073575>

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.

# Colorants Anthraquinoniques Stables de Parametre D'Ordre Elève en Solution Dans les Cristaux Liquides†

J. COGNARD et T. HIEU PHAN

*Asulab S.A., Ch-2001 Neuchâtel, Switzerland*

*(Received July 4, 1980)*

Les colorants anthraquinoniques peuvent être dissous et orientés dans les cristaux liquides. La présence d'un atome d'hydrogène mobile au voisinage de la fonction quinone confère aux solutions de ces colorants une grande stabilité à la lumière.

Par un choix convenable des substituants il est possible de synthétiser des colorants possédant l'ensemble des propriétés requises pour réaliser un affichage dichroïque.

La comparaison des propriétés physico-chimiques des solutions de colorants anthraquinoniques 2-phénoxy, 2-phényle, 2,6-diphényle substitués met en évidence les caractéristiques avantageuses de ces derniers.

Des colorants bleus, de haut "paramètre d'ordre," de solubilité élevée, stables en solution dans les cristaux liquides d'anisotropie positive sont décrits. Le degré d'orientation est diminué dans les mélanges contenant des esters, qui sont généralement utilisés pour réaliser des mélanges eutectiques d'anisotropie négative, ce qui limite leur application dans les procédés utilisant ce type de mélange.

Anthraquinone dyes have been shown<sup>2,7</sup> to be usable as "Guest" Dyes in dichroic Guest-Host displays.<sup>6</sup> Whereas 1-5-N-alkyl substitution produces solutions of negative order parameter,<sup>7</sup> 1- and 1-5-alkylanilino substitution give blue and violet dyes of acceptable order parameter,<sup>2</sup> although admittedly too low for most industrial applications.

Substitution of an anthraquinone in the 2- or 2,6-positions results in stable dyes of high order parameter in liquid crystal mixtures of positive dielectric anisotropy.

The color of the dye depends on the substituents present in the 1-, 4-, 5-, 8-positions as indicated in Table II. Substitution by an alkoxy, alkylthio or phenoxy group gives dyes of acceptable order parameter. The order parameter is greatly increased if the 2 substituting group is an alkoxyphenyl group. The highest order parameter is obtained through simultaneous *p*-alkoxyphenyl 2,6-substitution. These compounds give order parameters comparable with azo dyes with increased stability, provided that a mobile hydrogen is present on the 1- and/or 5-position. The presence of the dye in a L.C. mixture increases its photochemical stability. Solubility is of the order of 7%, which allows fabrication of displays of high contrast.

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

† Présenté au huitième congrès international "Cristaux Liquides" Kyoto Juillet 1980.

The order parameter increases with the alkoxy chain length and with the Host nematic transition temperature, except for mixtures containing esters. This shows the importance of dye-L.C. interactions.

## 1 INTRODUCTION

Les colorants polyazoïques sont particulièrement bien adaptés à la préparation de solutions dans un cristal liquide, utilisables dans des cellules d'affichage fonctionnant en mode "Host Guest."<sup>1</sup>

Cependant l'instabilité de ces solutions laisse planer un doute quant à la fiabilité à long terme de tels dispositifs.

Parmi les différentes classes de colorants utilisés dans l'industrie textile ou photographique, seuls les dérivés substitués de l'antraquinone possèdent à la fois une stabilité élevée et une solubilité convenable dans les cristaux liquides.

La possibilité d'utiliser des colorants anthraquinoniques en solution dans les cristaux liquides a été démontrée par Constant, Pellatt, et Roe.<sup>2</sup> La stabilité à la lumière des colorants qu'ils ont étudiés est excellente, la solubilité est bonne lorsque les substituants sont judicieusement choisis, mais les coloris sont limités aux bleus et violets et le paramètre d'ordre est insuffisant.

Nous présentons dans cet article les propriétés de solutions dans des cristaux liquides commerciaux de colorants anthraquinoniques dont la structure a été conçue de façon à préserver la photostabilité d'une part et à conférer une orientation favorable de la molécule, d'autre part.

## 2 PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1 Synthèses

Le principe de la préparation des différents dérivés dans cet article se trouve dans la littérature. Nous ne donnerons qu'un exemple des réactions utilisées.

#### *a) Anthraquinones 2-Aryloxy Substituées (Classe IV)*

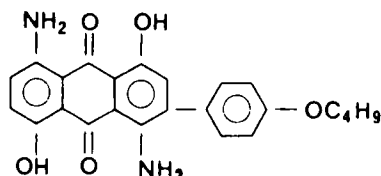
**Exemple de 1-amino-4-hydroxy-2-(4'-isopropylphénoxy)anthraquinone** On chauffe à 100°C un mélange de 1,3 g de 4-isopropylphénol dissous dans 10 ml de diméthylformamide et 0,5 g d'hydroxyde de potassium dissous dans 0,5 ml d'eau. Une solution de 2,0 g de 1-amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone dissous dans 40 ml de diméthylformamide, est ajoutée à ce mélange. La température est portée progressivement jusqu'à 120–125°C et maintenue à cette valeur pendant 3 h. Puis, le mélange réactionnel est versé dans environ 100 ml d'eau et acidifié avec de l'acide acétique glacial. On filtre et lave à l'eau. Le colorant rouge ainsi obtenu est sous forme presque pure. Pour les besoins

de l'évaluation, une purification supplémentaire par chromatographie sur colonne de gel de silice est en outre effectuée.

Les autres composés de cette classe sont préparés par la même méthode. La structure est confirmée spectrographie de masse et RMN.

*b) Anthraquinones 2-aryle Substituées (Classe V)*

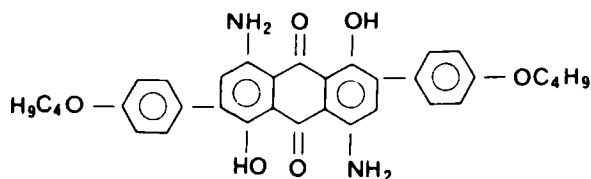
*Exemple de la 4,8-diamino-1,5-dihydroxy-3-(p-butoxyphényl)anthraquinone*



4,0 g de 4,8-diamino-1,5-dihydroxyanthraquinone-2,6-disulfonate de sodium sont dissous dans un mélange de 2,0 g d'acide sulfurique concentré chauffé à 80°C. Puis, la solution bleue obtenue est refroidie jusqu'à une température de 0–5°C, et 2,8 g de butoxybenzène sont ajoutés goutte à goutte sous agitation, la couleur changeant alors du bleu au rouge-brun. Le mélange est ensuite agité encore pendant 2 h. à 0–10°C, puis versé sur de la glace. La suspension obtenue est chauffée au reflux pendant 4 h. pour détruire l'ester borique, et un précipité violet est filtré après refroidissement, correspondant à l'acide 4,8-diamino-1,5-dihydroxy-3-(p-butoxyphényl)anthraquinone-6-sulfonique. Ce précipité humide est alors dissous à chaud dans un mélange de 24 ml d'ammoniaque 33% et de 160 ml d'eau, et le groupe sulfonique est scindé en ajoutant par portions 2,2 g de dithionate de sodium. Enfin, le mélange est chauffé à 95°C pendant environ 2 h., puis refroidi et filtré. Le précipité ainsi obtenu est lavé avec de l'eau légèrement acidifiée, puis avec un large excès d'eau, et séché. Le produit est purifié par chromatographie.

*c) Dérivés 2,6-Diaryles substitués (Classe VI)*

*Exemple de la 4,8-diamino-1,5-dihydroxy-2,6-di(p-butoxyphényl)anthraquinone (P80)*



8,25 g de 1,5-dihydroxy-4,8-dinitroanthraquinone sont dissous dans un

mélange de 13 g d'acide borique et de 190 ml d'acide sulfurique concentré. Puis la solution obtenue est refroidie entre  $-10$  et  $0^{\circ}\text{C}$  et 8,50 g de butoxybenzène sont ajoutés goutte à goutte, et le mélange est maintenu à la température précitée pendant encore 1 h. Le mélange réactionnel est ensuite versé sur 200 g de glace pilée, et la suspension obtenue est chauffée au reflux pendant 4 h. pour détruire l'ester borique, filtrée, lavée avec de l'eau jusqu'à neutralité et séchée. 10 g du produit brut ainsi obtenu sont alors réduits en les chauffant à ébullition pendant 2 h. dans une solution contenant 50,0 g de sulfure de sodium, 250 ml d'eau et 32 ml d'éthanol. Le mélange est ensuite filtré à chaud et le précipité humide est chauffé à ébullition avec 300 ml d'acide chlorhydrique 10%, filtré, lavé jusqu'à neutralité et séché. Le produit est purifié par chromatographie.

## 2.2 Mesures Physiques

a) *Mesure de la solubilité (par colorimétrie)* Une solution saturée de chaque composé, contenant des grains solides après chauffage en phase isotrope et agitation pendant 3 minutes, est préparée dans un cristal liquide, et la solution obtenue est filtrée. Puis, 100  $\mu\text{l}$  du filtrat sont prélevés et dissous dans 50 cc de chloroforme.

Ensuite, la densité optique de chaque solution est mesurée spectroscopiquement, et la concentration du colorant à saturation est déduite de cette mesure, le coefficient d'absorption étant connu dans le chloroforme.

b) *Détermination du paramètre d'ordre ( $S$ )* Une solution à 0,5% de chaque composé étudié dans un cristal liquide est introduite dans une cellule de verre de 30  $\mu$  d'épaisseur revêtue d'un film d'alignement ( $\text{SiO}_x$  évaporé tangentiellement/polyimide frotté). Puis la densité optique de chacune de ces solutions est mesurée à son maximum d'absorption en lumière polarisée d'une part lorsque la direction du polariseur est parallèle ( $D_{\parallel}$ ), d'autre part perpendiculaire ( $D_{\perp}$ ), à la direction d'alignement (les deux orientations sont obtenues par rotation de la cellule, en laissant le polariseur fixe), et le paramètre d'ordre est calculé d'après la relation

$$S = \frac{r - 1}{r + 2}$$

où  $r$  est le rapport dichroïque,  $D_{\parallel}/D_{\perp}$ .

c) *Mesure de la stabilité à la lumière* Les solutions de colorants dans les cristaux liquides se dégradent plus rapidement sous l'influence conjointe des radi-

ations lumineuses et de l'oxygène. La photo-dégradation est étudiée dans des cellules étanches, scellées par un verre fritté et dont les ouvertures de remplissage sont fermées par un bouchon Teflon. Les solutions sont orientées parallèlement aux parois de la cellule par une couche de polyimide frotté et les cellules placées sur un fond noir dans la chambre d'un appareil "Sun Test," commercialisé par la firme Leybold Heraeus, muni en outre d'un fond thermostaté par un circuit d'eau.

La densité optique et le courant traversant la cellule sous 6V, 32H<sub>2</sub> sont mesurés à intervalles croissants en progression géométrique, jusqu'à 600 h. La durée de vie,  $\tau_{1/2}$  définie comme le temps au bout duquel la densité optique est devenue la moitié de la valeur initiale, est calculée à partir de la courbe de décroissance comme il est décrit dans la référence 1.

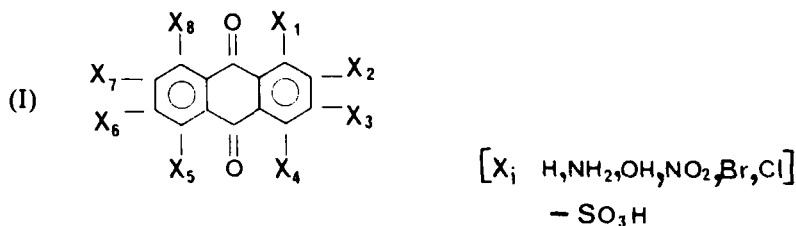
d) *Cristaux liquides utilisés pour la préparation des solutions* Nos mesures portent sur des solutions de colorants, dans des mélanges commerciaux. Les premières mesures ont été effectuées dans le mélange de cyanophényle benzoate ROTN 103, commercialisé par la firme Hoffmann La Roche, puis dans le mélange de cyano-biphényles E<sub>7</sub>, de la firme BDH, pour des raisons de stabilité photochimiques. Les 2 mélanges donnent des valeurs semblables. Pour déterminer l'influence du cristal liquide les mélanges suivants ont été considérés (Table I).

TABLE I  
Cristaux liquides consideres

Commercial	Structure des cristaux liquides	$T_N$ °C	$\Delta\epsilon$	Fournisseur
E7	cyanobiphényles	59.8	+11	BDH
E8	cyanobiphényles	70.5	+13	BDH
E37	cyanobiphényles + Esters	89	~ +11	BDH
E43	cyanobiphényles	84	~ +10	BDH
TN 103	cyano-esters	81.4	+25.6	Roche
TN 403	cyanopyrimidines	82.1	+19.18	Roche
TN 404	cyanopyrimidines	105	+21.36	Roche
TN 430	cyanopyrimidines	69.2	+17.60	Roche
TN 921	cyano-esters + pyrimidines + Base de Schiff	102	+14.77	Roche
TN 993	cyano-esters + pyrimidines + Base de Schiff	93	+13.08	Roche
ZLi 1132	phénylcyclohexane	70	+10.3	Merck
ZLi 1221	phénylcyclohexane + Esters	90	+ 8.0	Merck
ZLi 1252	PCH + CB + Esters	60	+14.6	Merck
ZLi 1275	Esters	80	- 0.8	Merck
ZLi 1253	PCH + CB + Esters	67	+ 8.6	Merck
ZLi 1344	PCH + Esters	90	+10.8	Merck
EN18	Esters + Base de Schiff	68.4	- 5.1	Chisso

### 3 COULEUR ET SPECTRE D'ABSORPTION ELECTRONIQUE DES ANTHRAQUINONES SUBSTITUEES

La voie la plus simple d'accéder aux dérivés colorés de l'anthraquinone est d'utiliser les composés de formule générale (I)



produits en grande quantité par l'industrie textile.

Pour des raisons de synthèse les combinaisons de substituants (X<sub>i</sub>) ainsi disponibles sont limitées à quelques groupes fonctionnels.

La structure du noyau détermine, à une nuance près la couleur du colorant, les substitutions latérales ultérieures modifiant peu le groupement chromophore (Table II).

Dans les cristaux liquides, la longueur du maximum d'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde d'environ 20 nm ce qui modifie légèrement la couleur obtenue par rapport à celle du colorant en solution dans un solvant comme le chloroforme.

La synthèse permet d'obtenir des colorants bleus, violets, rouges, et

TABLE II

La couleur des colorants anthraquinoniques depend de la substitution du noyau

CODE	Sol. % <sup>a</sup>	X <sub>1</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>8</sub>	COULEUR
A	0,5	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	Bleu
B	pas sol.	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	Jaune
C	pas sol.	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Bleu
D		NH <sub>2</sub>	OH	H	H	Rouge
E		NH <sub>2</sub>	OH	OH	NH <sub>2</sub>	Bleu
F	0,51	NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	OH	Bleu
G	0,43	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Bleu
H		NH <sub>2</sub>	H	H	H	Jaune
I		NH <sub>2</sub>	H	H	NH <sub>2</sub>	Orange
J		OH	H	H	H	Jaune
K	0,43	OH	OH	H	H	Orange
L		OH	H	OH	H	Jaune
M		OH	H	H	OH	Jaune
N	0,56	OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	Bleu
O	0,566	NH <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	Orange

<sup>a</sup> in E<sub>7</sub>



oranges. Nous ne connaissons pas de dérivés anthraquinoniques de couleur jaune ayant des propriétés satisfaisantes.

Lorsque l'un des substituants  $X_i$  est un groupe hydroxyle ou amino, la bande d'absorption du colorant dans le visible est due à une transition  $\pi-\pi^*$ , parallèle au plan du noyau anthraquinonique. Celle-ci correspond à une transition de "transfert de charge" associée à la migration de l'atome d'hydrogène du groupe amino (ou hydroxy) sur la fonction carbonyle de l'anthraquinone.<sup>3</sup> Le moment de transition qui en résulte se trouve dirigé perpendiculairement à l'axe de la liaison  $-\text{C}=\text{O}$  (Figure 1)<sup>3,4</sup> donnant naissance à un fort dichroïsme linéaire.

En outre, la bande d'absorption visible des anthraquinones présente des bandes d'absorption vibroniques (Figure 2) qui sont dues à la modification des distances interatomiques au cours de la transition électronique et sont distantes de  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Certaines combinaisons de substituants peuvent présenter une superposition d'états vibroniques dont il résulte un moment de transition qui n'est plus dirigé dans l'axe de la molécule.

Aussi, la structure du noyau de base est de préférence choisie parmi les dérivés 1-amino; 1-hydroxy, 1,4-diamino, 1-amino, 4-hydroxy, 1,5-diamino, 1-amino-5-hydroxy, 1,4,5,8-tetramino, 1,5-diamino-4,8-dihydroxy qui présentent un fort dichroïsme linéaire.

Le coefficient d'extinction moléculaire de solutions dans le chloroforme  $\epsilon$ , de l'ordre de  $10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ l}$ , est plus faible que celui des colorants azoïques polynucléaires ( $\epsilon_{\text{azo}} \sim 3.10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ l}$ ) mais permet, du fait de la bonne solubilité de ces colorants dans le C.L. d'obtenir un contraste suffisant.

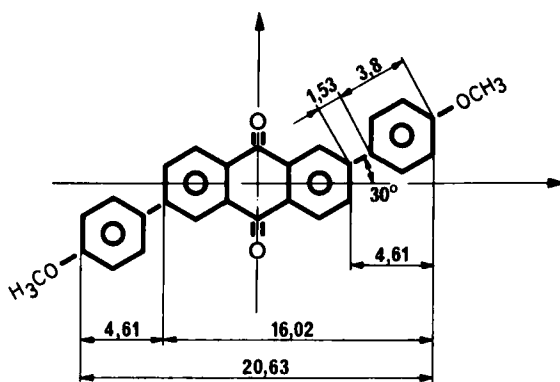


FIGURE 1 Géométrie d'une molécule de colorant anthraquinonique. Le moment de transition est orthogonal à la direction des liaisons  $\text{C}=\text{O}$ .

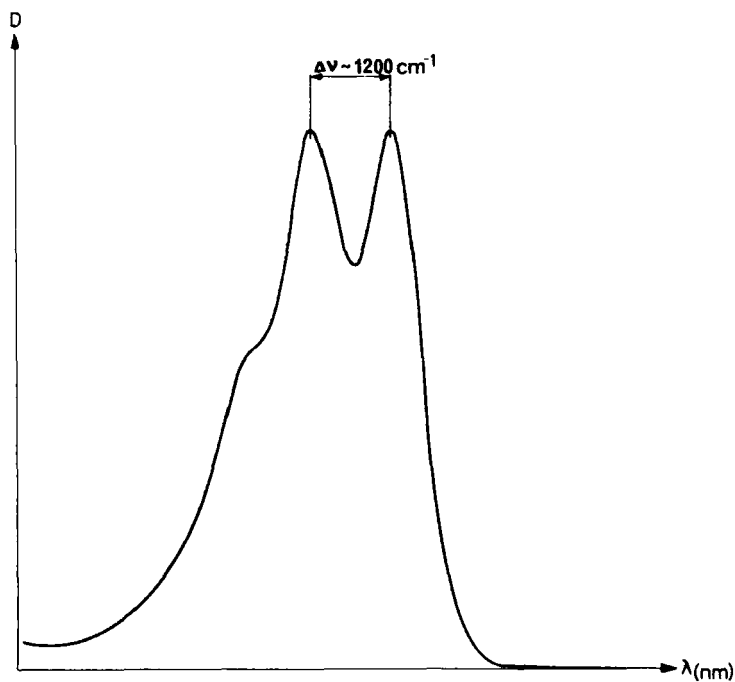


FIGURE 2 Le spectre d'absorption de la lumière visible d'une anthraquinone présente une structure vibronique.

## 4 PARAMETRE D'ORDRE

### 4.1 Généralités

Il est usuel de caractériser le degré d'ordre d'un colorant orienté sous l'influence de la matrice nématique par un paramètre d'ordre ( $S_D$ ) (6), que l'on obtient à partir des densités optiques de cellules orientées éclairées en lumière polarisée parallèlement ( $D_{\parallel}$ ) ou perpendiculairement ( $D_{\perp}$ ) à la direction d'alignement:

$$S_D = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}$$

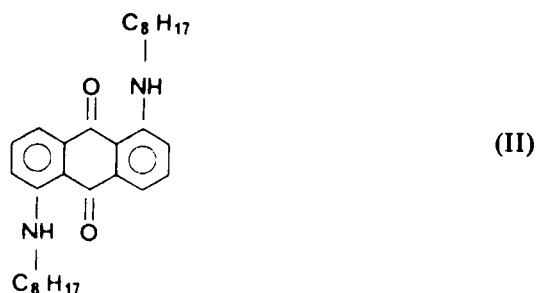
Nous nous conformerons à l'usage en reportant les valeurs de  $S$  plutôt que le rapport dichroïque  $r = D_{\parallel}/D_{\perp}$  qui est en fait celui qui détermine le contraste.

En général les composés anthraquinoniques (I) sont peu solubles dans les cristaux liquides; dans quelques cas on peut néanmoins mesurer le paramètre d'ordre, qui est de l'ordre de 0,5 à 0,56, indiquant un certain degré d'orientation, quoiqu'insuffisant pour les applications. Les dérivés Bromés en position

2 ou di Bromés en position 2,6 possèdent dans ce même mélange un paramètre d'ordre de 0,6.

On sait que les molécules allongées sont bien orientées dans les C.L.,<sup>1</sup> nous avons donc cherché à accroître, par substitution, la longueur des colorants anthraquinoniques. Afin de conserver la stabilité du colorant, il faut préserver la possibilité d'une liaison hydrogène avec le groupement  $\text{—C=O}$  (voir §5.2).

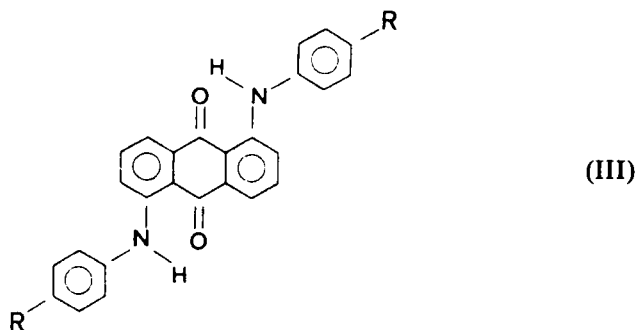
La substitution N-alkyle en position 1-, 5-, ou 1,5- (formule II) conduit à des solutions colorées de paramètre d'ordre négatif: l'interaction des chaînes alkyle de l'anthraquinone avec le cristal liquide tend à orienter le colorant dans le sens perpendiculaire à la direction du moment de transition.<sup>7</sup> Ainsi la 1,5-di-n-octyleaminoanthraquinone présente-t-elle un paramètre d'ordre de  $-0,36$  dans  $E_7$ .



L'utilisation de cette classe de colorant a été proposée pour obtenir des affichages à contraste positif<sup>7</sup> mais le paramètre d'ordre est insuffisant pour obtenir un contraste marqué.

La substitution du noyau anthraquinonique par un groupe 4-alkyleanilino en position 1- en accroît le paramètre d'ordre jusqu'à la valeur  $S_D = 0,6$  produisant des colorants bleus ( $\lambda_{\text{max}} = 596$  dans le  $E_7$ ) dont le degré d'ordre n'est pas influencé par la longueur de la chaîne alkyle.<sup>2</sup>

Si par contre la molécule est substituée à la fois en position 1- et 5- par le même groupement 4-alkyleanilino,



le paramètre d'ordre peut atteindre  $S_0 = 0,67$  et sa valeur dépend de la longueur de la chaîne alkyle.<sup>2</sup> On obtient ainsi des colorants violets, stables, susceptibles d'application quoique la couleur soit généralement jugée défavorable et le contraste à peine suffisant, il semble qu'un rapport dichroïque de 10, soit  $S_0 = 7$ , soit nécessaire aux applications.

#### 4.2 Anthraquinones 2-substituées par un groupe alkoxy, alkylthio, ou phényloxy

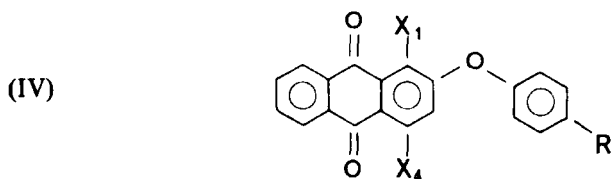
Les colorants 4-*n*-alkylanilino-anthraquinoniques sont parmi les plus stables produit par l'industrie textile<sup>9</sup> et possèdent effectivement une excellente stabilité dans les mélanges de cristaux liquides couramment utilisés en pratique.

Compte tenu de la direction du moment de la transition des colorants anthraquinoniques, il nous a semblé que la substitution en position 2- ou 2,6-devrait conduire à une meilleure orientation de la molécule "Guest" par rapport aux molécules nématiques et que la photo-stabilité pourrait être conservée.

Par substitution en position 2- (classe IV) de l'antraquinone on obtient des colorants de couleur rouge à bleue selon la nature des substituants dans les autres positions.

La substitution 2-phényloxy (Table III) augmente le paramètre d'ordre, contrairement à la substitution 2-alkoxy (Table IV). Les dérivés de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone (formule IV) sont rouges, de paramètre d'ordre acceptable pouvant atteindre 0.62 dans le cas du dérivé 2-phényloxy et de stabilité convenable ( $\tau_{1/2} = 1000$  h). Les dérivés obtenus par substitution 2-alkylthio (Table V) donnent cependant des dérivés intéressants quoique leur stabilité soit inférieure aux composés précédemment mentionnés.

L'angle de la liaison oxygène entre le noyau anthraquinonique et le substituant semble nuire au bon ordonnancement de ces molécules dans le cristal liquide.



#### 4.3 Anthraquinone 2-phényle substituées (classe V)

Effectivement la liaison directe d'un noyau aromatique en position 2- du noyau anthraquinonique (formule V) conduit à des dérivés qui en solution dans le  $E_7$  ont un paramètre d'ordre plus élevé que celui des dérivés 2-phénoxy ( $S \approx 0,67$ ) décrits ci-dessus.

TABLE III  
Propriétés des composés de formule IV

Structure de base	R	Sol. (%) ("ROTN103")	PF (°C)	$\lambda$ max (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	$\tau$ "ROTN103"	$\epsilon$ "ROTN103"
D	—H	2,5	185–187,5	556	5,89	0,62
D	—CH <sub>3</sub>	4,5	173–183	554	5,14	0,58
D	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7	134–136,6	550	5,32	0,59
D	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	175,6–180	552	5,14	0,58
D	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5	136–143	554	5,5	0,60
D	—C <sub>3</sub> H <sub>19</sub>	1	44,9–54	552	5,5	0,60
D	—O—C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	3,5	142–146	550	4,98	0,57
F	3—C <sub>3</sub> H <sub>19</sub>	2	(visqueux)	604	6,11	0,63
G	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>a</sup> 7,8	161–171	605	5,14	<sup>a</sup> 0,58
G	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>a</sup> 4,	167–176	600	6,82	<sup>a</sup> 0,66
A	—H	0,2	191–194	582	7,09	<sup>a</sup> 0,67
F	—H			618	5,69	0,61

<sup>a</sup> dans E<sub>7</sub>.

TABLE IV  
Propriétés des composés 2-alkoxy substitués

Structure de base	Substituant	<i>s</i> (E <sub>7</sub> )	<i>r</i> (E <sub>7</sub> )	<i>τ</i> <sup>1/2</sup> (E <sub>7</sub> )	λ max (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	Sol % (E <sub>7</sub> )
D	2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,5	2,2		516	> 1%
D	2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,5	2,2		517	> 1%
D	2O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	0,6	5,5	1000 h	516	pas mesuré
D	2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	0,57	5	1000 h	514	pas mesuré

TABLE V<sup>(1)</sup>  
Propriétés des composés 2-alkylthio substitués

Structure de base	Substituant	<i>s</i> (E <sub>7</sub> )	<i>r</i> (E <sub>7</sub> )	<i>τ</i> <sup>1/2</sup> (E <sub>7</sub> )	λ max (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	Sol. % (E <sub>7</sub> )
D	2—S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0,60	5,5	> 1000 h	572	0,8
F	2—S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0,64	6,2	> 1000 h	618	0,7
F	3—S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0,66	6,8	> 1000 h	616	1%
F	3—S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0,36	3,6	> 1000 h	616	1%

<sup>(1)</sup> des résultats similaires ont été trouvés par M. A. Osman, L. Revesz, T. J. Scheffer et J. Mackert Brevet Suisse déposé sous le numéro 8577-79.

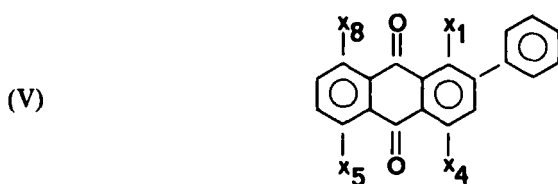
TABLE VI  
Propriétés des composés de formule VI

Structure de base	R	Sol. % (E <sub>7</sub> )	PF (°C)	λ <sub>max</sub> (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	<i>r</i> (E <sub>7</sub> )	<i>s</i> (E <sub>7</sub> )
F	—OH	2,5	300	618	7,09	0,67
F	—OCH <sub>3</sub> *	0,9	268-270	618	7,09	0,67
F	—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,2	225,6-227,5	618	7,37	0,68
F	—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,4	196-198,5	620	6,82	0,66
F	—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4,5	171-176	618	6,57	0,65
F	—OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	6,0	150-155	618	6,82	0,66
F	—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1,4	175-181	618	7,09	0,67

\*composé désigné P74 dans la Figure 4.

TABLE VII  
Propriétés des composés de formule V

Structure de base	R	Sol. %	PF°C	λ <sub>max</sub> (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	<i>r</i> (E <sub>7</sub> )	<i>s</i> (E <sub>7</sub> )
F	OH	pas mesuré		614	5,5	0,6
F	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7	166-173	618	8,07	0,7
F	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7	209-215	616	8,71	0,72
F	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	7,2	210-217	617	9,54	0,74
F	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	7,5	206	616	9,84	0,76

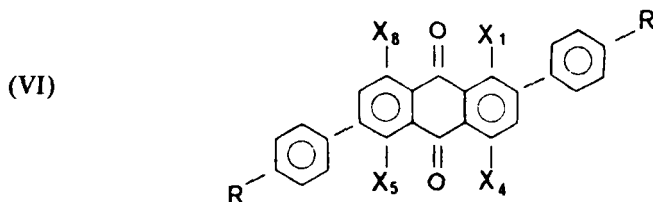


La stabilité est satisfaisante et la solubilité peut être accrue par un choix judicieux de la chaîne alkyle, qui n'a par contre pas d'influence sur le paramètre d'ordre (Table VI).

#### 4.4 Anthraquinones 2,6-aryle substituées (classe VI)

De la même façon que la substitution 1,5-dianilino accroît le paramètre d'ordre des colorants par rapport aux composés monosubstitués, la substitution arylique du noyau anthraquinonique simultanément en position 2,6- accroît le paramètre d'ordre du colorant obtenu par rapport à celui du colorant 2-substitué.

On obtient ainsi des colorants (formule VI) qui présentent dans les mélanges de cristaux liquides d'anisotropie diélectrique positive d'usage courant, les caractéristiques les plus avantageuses connues à ce jour pour la composition de solutions colorées de cristaux liquides (Table VII).



Le paramètre d'ordre dépend de la longueur de la chaîne alkyle portée par le substituant arylique (Figure 3).

La solubilité dans  $E_7$  est bonne, de l'ordre de 7%, que ce soit pour les dérivés 2-alkoxy-phényle substitués ou les dérivés 2,6-alkoxy-phényle substitués (mais pas dans le cas des dérivés de classe IV). Le paramètre d'ordre est très sensible à la composition du C.L. "Host"; alors que les colorants azoïques font apparaître une corrélation très nette entre l'accroissement de la température de transition nématique isotropique ( $T_{NI}$ ) et le paramètre d'ordre ( $l$ ), les résultats obtenus pour les dérivés ci-dessus sont beaucoup plus dispersés (Figure 4).

On remarque notamment que dans un mélange constitué essentiellement de C.L. dérivés des phényle *p*-L benzoate (ROTN 103) le P.O. est nettement plus bas que le laisse présager sa température de transition; cet abaissement du P.O. est remarquable dans les mélanges de C.L. d'anisotropie diélectrique

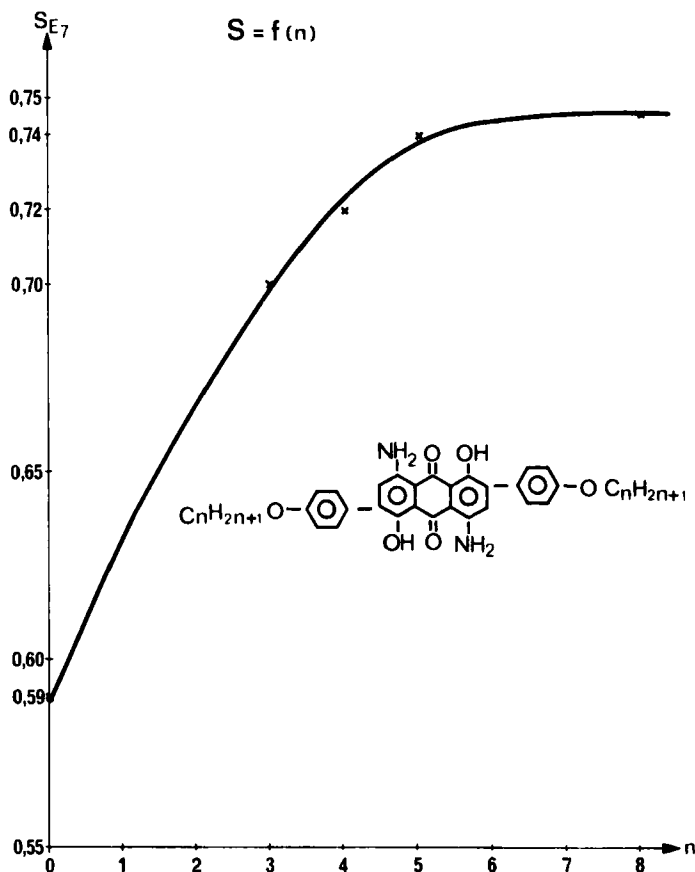


FIGURE 3 Le paramètre d'ordre  $S_D$  des anthraquinones 2,6- $n$ -alkoxyphényle substituées croît avec la longueur de chaîne.

TABLE VIII

Paramètre d'ordre de diverses classes de colorants anthraquinoniques substitués dans le cristal liquide d'anisotropie-diélectrique positive  $E_7$  et dans les cristaux liquides d'anisotropie-diélectrique négative ZLi 1275 et EN18. Durée de vie dans le cristal liquide

		$S_{E_7}(T_N=60^\circ)$	$S_{1275}$	$S_{EN18}$	$\tau_{1/2}$ (h) ( $E_7$ )
1,5	Phenyl—Amino (III)	0,65	0,62	0,5	> 5000
2	Phenyle (V)	0,66	0,64	0,65	> 1000
2,6	Phenyle (VI)	0,72–0,77	0,54	0,56	1700
2	Phenyloxy (IV)	0,60–0,65	0,60–0,65	0,60–0,65	> 1000



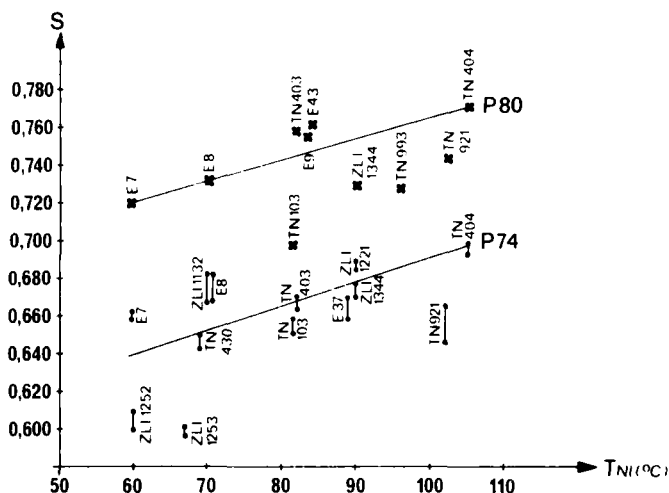


FIGURE 4 Le paramètre d'ordre a tendance à croître avec la température critique mais certains mélanges donnent un degré d'ordre plus faible que ne le laisse supposer leur température critique.

La présence de dérivés phényl *p*-L benzoate diminue le paramètre d'ordre. Le P.O. dans les mélanges est lié à leur teneur en ester et les valeurs les plus élevées sont mesurées dans des mélanges de cristaux liquides linéaires comme les cyano-biphényles ( $E_7$ ,  $E_8$ ) ou les cyanophényl-pyrimidines (ROTN 404). Ce phénomène déjà noté pour les colorants azoïque est beaucoup plus prononcé ici.

#### 4.5 Influence de la longueur de la molécule

On retrouve parmi les colorants anthraquinoniques l'influence de la longueur de la molécule que nous avons observé chez les colorants azoïques.

Le nuage d'électron  $\pi$  du noyau anthraquinonique a, en projection sur l'axe moléculaire, une longueur  $l$  de 11,4 Å et le paramètre d'ordre se compare à celui d'un colorant azoïque de dimension semblable: l'azobenzène ( $l = 11,05$  Å) à un P.O. dans le  $E_7$  de 0,5 comme la 1-aminoanthraquinone. La substitution d'un atome de Brome étend la dimension du nuage  $\pi$  ( $l \sim 12,2$  Å) et  $S = 0,57$  comme pour le diméthylaminoazobenzène ( $l = 12,4$  Å).

Dans les AQ 2,6-substituées qui ont un nuage électronique de longueur 20,6 Å comme celui du 4-N-diméthylamino-bis-diazobenzène ( $l = 19,8 \text{ Å}$ ) et

dont on attend un P.O. de 0,72. Le rôle de la longueur de chaîne indique que l'orientation de la molécule dépend des substituants.

Entre les différentes classes d'anthraquinones la position du substituant modifie la largeur de la molécule et à longueur égale le P.O. décroît avec la section.

Toutefois, les colorants anthraquinoniques ont des interactions avec le C.L. qui n'ont pas été observés avec les colorants azoïques et conduisent à l'abaissement du P.O. dans les mélanges comprenant des C.L., dérivés du phényl *p*-L benzoate, comme il a été décrit précédemment.

## 5 STABILITE

### 5.1 Stabilité électrochimique

Une substance colorée est caractérisée par une différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité, suffisamment faible pour que la transition corresponde à l'énergie des photons dans le domaine visible. Or, le potentiel redox d'une molécule est relié à cette même différence d'énergie,<sup>10</sup> les colorants sont donc nécessairement électroactifs et leur potentiel redox sera d'autant plus faible que la couleur est plus proche du bleu qui correspond à la plus faible différence d'énergie d'excitation. La relation entre le potentiel redox et l'énergie de l'orbitale vacante de plus basse énergie d'anthraquinone 1 substituées (considérant l'énergie de l'état fondamental comme constante) a été démontrée par Bezugli *et al.*<sup>11</sup>

La présence de substance électroactive dans un cristal liquide conduit à une augmentation du courant pouvant traverser une cellule par rapport à celui traversant une cellule de C.L. pur, donc de la consommation d'un affichage utilisant un tel mélange. Dans un mélange d'anisotropie-diélectrique négative le processus induit la diffusion dynamique.

Dans une cellule mince, la réaction électrochimique devient cyclique, le produit de la réaction électrochimique à une électrode subissant la réaction inverse à l'électrode opposée.<sup>12</sup> Les anthraquinones étant aisément réduites, réversiblement dans la première étape,<sup>11</sup> le radical anion correspondant se formera à la cathode et sera oxydé à l'anode. Cette réaction se substituant à la dégradation du C.L. permet d'accroître la durée de vie des cellules opérant en diffusion dynamique. On a, actuellement, aucune idée du degré de réversibilité de la réaction électrochimique et donc de la durée de vie d'un affichage Host Guest lorsque le colorant est soumis à une réaction électrochimique.

### 5.2 Stabilité photochimique

Un colorant est stable si son état excité se désactive en retournant à l'état fondamental, ce qui exclut les réactions pouvant se produire à partir des états excités triplets ou singulets.

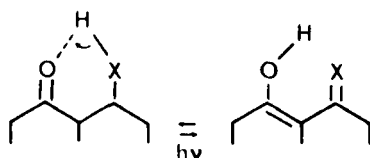


FIGURE 5 L'excitation d'une molécule contenant un hydrogène mobile en position  $\beta$  de la fonction cétone provoque le transfert de la liaison hydrogène; l'énol, formé dans l'état excité, se désactive réversiblement.

Dans le cas des anthraquinones substituées en  $\alpha$  par un groupe possédant un hydrogène mobile, une liaison hydrogène forte<sup>13</sup> s'établit entre la liaison  $\text{C}=\text{O}$  et le groupement hydrogéné  $\text{—XH}$ .

Dans l'état excité l'hydrogène mobile est transféré sur le groupe cétonique formant un énol qui se désactive en redonnant l'anthraquinone initiale (Figure 5). Cette propriété est couramment utilisée dans des composés analogues devant protéger des matériaux contre la photodégradation, et est mise à profit dans le choix des colorants anthraquinoniques destinés à la préparation de solutions pour les procédés Host Guest.

La dégradation des solutions est observée dans des cellules exposées à une lampe dont le rayonnement est filtré de façon à reproduire la lumière solaire au zénith, à midi.

La durée de demi-vie est normalisée<sup>1</sup> à une densité optique initiale  $D_0 = 1$ . Les résultats sont rassemblés dans la Table VIII.

En même temps, le courant traversant la cellule, qui traduit la formation d'espèces ioniques, est mesuré. Une propriété remarquable de ces solutions est leur stabilité souvent supérieure à celle du cristal liquide pur.

En effet, dans les cellules Host Guest l'élimination des polariseurs qui absorbent la lumière ultra-violette entraîne la dégradation photochimique du cristal liquide qui s'accompagne d'un accroissement de la conductivité et souvent d'une perturbation de l'alignement qui peut même passer de l'état homogène, à l'état homéotrope.

En présence de colorant, une réaction de transfert d'énergie de l'état excité du C.L. à l'état triplet du colorant se produit,<sup>1</sup> ce qui a pour effet d'une part de protéger le C.L. et d'autre part, d'augmenter l'excitation du colorant. Si celui-ci est très stable (colorants de classe III), le phénomène modifie peu la durée de vie de la solution; si, par contre la stabilité du colorant est de l'ordre de 1000 h d'exposition en absence de photosensibilisation (cas d'un C.L. n'absorbant pas les radiations U.V. au-delà de l'absorption du verre, par exemple un phénylcyclohexane) elle peut être réduite à 380 h en présence d'un C.L. très sensible à la dégradation U.V.

La Figure 6 montre les résultats obtenus dans le cas d'un C.L. commercial dans lequel est dissout le P80 en concentration de 1% en poids.

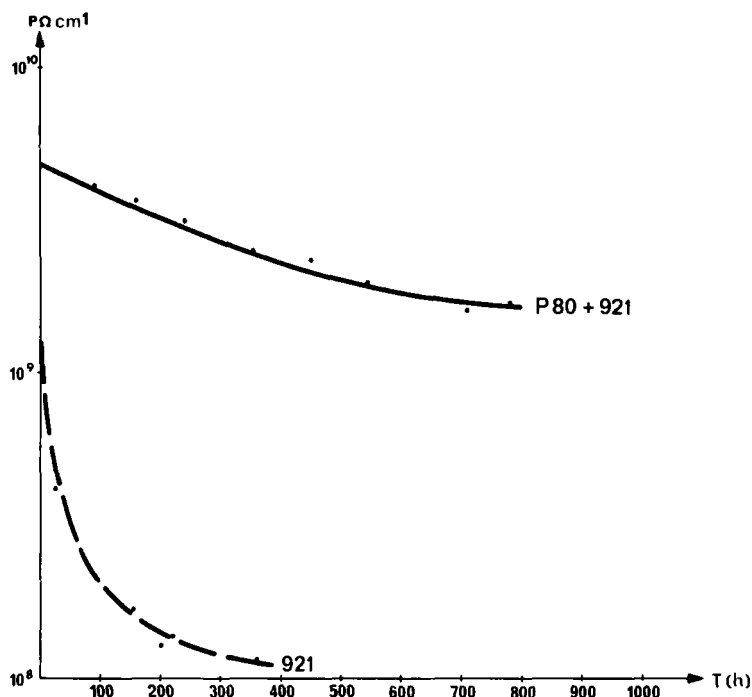


FIGURE 6 La présence d'un colorant au sein du cristal liquide le protège de la photodégradation.

## 6 CONCLUSION

La substitution 2-et 2,6-alkoxyphényle permet d'allonger la molécule d'anthraquinone de façon à lui conférer un paramètre d'ordre élevé dans les mélanges de cristaux liquides nématiques-d'anisotropie-diélectrique positive tels que les cyanobiphényles ou les cyanopyrimidines.

On obtient des colorants solubles dans les cristaux liquides dont les solutions sont photochimiquement stables.

## Remerciements

Nous devons remercier le groupe de Chimie pour sa participation à la synthèse et la caractérisation des produits.

Les analyses RMN et M.S ont été effectuées par le Dr. S. Claude dans le laboratoire du Pr. Tabacchi.

## References

1. J. Cognard et T. Hieu Phan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
2. J. Constant, M. G. Pellatt et I. H. Roe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**, 299 (1980).

3. H. Inoue *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 1018 (1972).
4. H. Labhart, *Chimia*, **15**, 20 (1961).
5. N. J. Turro, private communication.
6. D. L. White and G. N. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4718 (1974).
7. Brevet F., **73**, 45229 (1974).
8. Brevet Suisse déposé (1980).
9. N. A. Evans and I. W. Stapleton in Venkataraman **VIII**, Chap. VI, Academic Press, London and New York (1978).
10. G. J. Hoijtink et J. van Schooten, *Rec trav. chim, Pays-Bas*, **71**, 1089 (1952).
11. V. D. Bezuglyi *et al.*, *Sov. J. General Chemistry*, **46**, 2209 (1976).
12. B. Gosse et J. P. Gossee, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 515 (1976).
13. M. Nakashima and J. F. Roach, *Spectroscopy Lett.*, **12**, 139 (1979).