



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Nouveaux Cristaux Liquides Colonnaires: Cations Heteroaromatiques Avec Six Chaines Alcoxy

H. Strzelecka^a, C. Jallabert^a, M. Veber^a, P. Davidson^{b a} & A. M. Levelut^{b a}

^a Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (CNRS-UA 429), 10, rue Vauquelin, 75231, PARIS, CEDEX 05, France

^b Laboratoire de Physique des solides, Université, Paris XI, Bât. 510, 91405, Orsay, 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 (1988): Nouveaux Cristaux Liquides Colonnaires: Cations Heteroaromatiques Avec Six Chaines Alcoxy, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 395-401

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070264>

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.

NOUVEAUX CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES : CATIONS HETEROAROMATIQUES AVEC SIX CHAINES ALCOXY

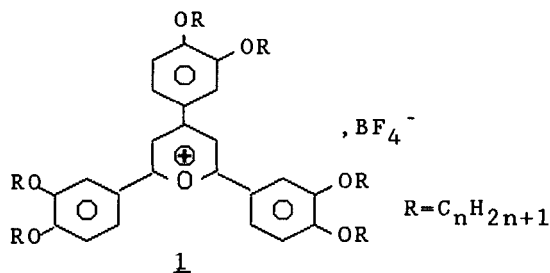
H. STRZELECKA, C. JALLABERT, M. VEBER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (CNRS-UA 429), 10, rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05, France.

P. DAVIDSON ET A.M. LEVELUT, Laboratoire de Physique des solides, Université Paris XI, Bât. 510, 91405 Orsay Cedex, France.

Abstract The synthesis of 2,4,6-triarylpyrylium tetrafluoroborates with six alkoxy chains is described. They exhibit D_{6h} mesophases for a large range of temperatures ($\sim 200^\circ\text{C}$). The compounds with $n=5, 8$ and 12 are mesomorphic at room temperature.

INTRODUCTION

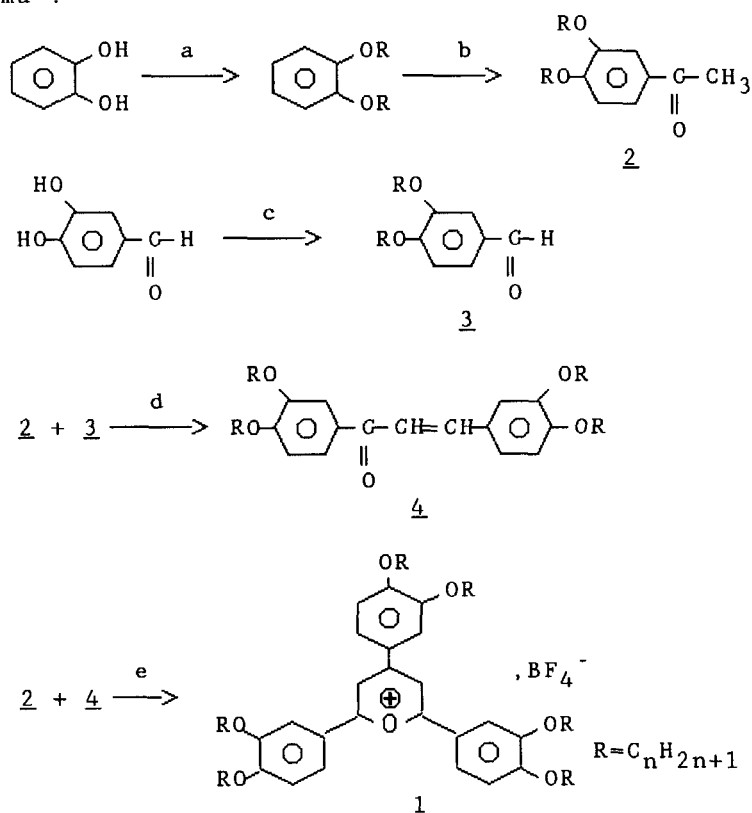
Une étude systématique de cristaux liquides thermotropes dans la série de sels hétéroaromatiques¹ (pyrylium, thiopyrylium et dithiolium) nous a amenés à synthétiser des tétrafluoroborates de 2,4,6-triarylpyrylium **1** portant six chaînes flexibles.



En effet, ces sels possèdent une partie cationique plane et rigide, entourée d'une couronne de chaînes paraffiniques. Il était donc raisonnable de penser que ce type de structure pouvait présenter des mésophases de type colonnaire², ces dernières étant inédites pour les sels organiques.

SYNTHESE

Les sels 1 ont été obtenus par hétérocyclisation³ d'acétophénone 2 et de chalcones 4 selon le schéma :



a : RX, KOH, Aliquat 336

b : AlCl_3 , AcCl , CH_2Cl_2

c : RX, K_2CO_3 (ou Cs_2CO_3), DMF 80°C

d : NaOH (catalytique), EtOH absolu

e : Ac_2O , HBF_4

Nous avons ainsi obtenu une série de sels 1 avec différentes longueurs de chaînes. Les rendements en produits purifiés sont donnés dans le TABLEAU I.

TABLEAU I : rendement en sels 1 isolés

n	N°	Rdt(%)
1	1a	36** (décomp 250°C)
4	1b	6**
5	1c	14**
8	1d	80*
12	1e	52*

* produit après une recristallisation

** produit après plusieurs recristallisations

Mode opératoire⁴

Une mmole de chalcone 4 et 1,2 mmole d'acétophénone 2 sont dissoutes à 60°C dans 7 ml d'anhydride acétique. Au mélange homogène, on ajoute goutte à goutte 2 ml d'acide tétrafluoroborique à 34% en volume (réaction exothermique). Le mélange est chauffé à 100°C pendant 6 heures. Le mode de purification dépend de la longueur de la chaîne.

n = 1 : le tétrafluoroborate est précipité par addition d'éther et recristallisé dans un mélange acétonitrile/éthanol (55/45).

n = 4 : le mélange est filtré à chaud et évaporé à sec. Après addition d'eau le tétrafluoroborate est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées jusqu'à pH neutre, séchées et évaporées. Après filtration sur gel de silice des produits neutres organiques (éluant CH₂Cl₂) le tétrafluoroborate est élué au CH₂Cl₂/MeOH 95/5 et recristallisé dans le même mélange.

n = 5 : le mélange réactionnel est versé sur glace pilée et extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées et les solvants évaporés. Le tétrafluoroborate est purifié par chromatographie sur colonne de Florisil

(100-200 mesh), éluant : pentane/acétate d'éthyle 95/5 et 90/10 (pour éliminer les produits de départ) et dichlorométhane, acétone puis éthanol (pour éluer le sel).

n = 8 : le sel est précipité à partir du mélange réactionnel par addition d'acétate d'éthyle, filtré et lavé abondamment au méthanol. Il est purifié par extraction dans un Soxhlet à l'acétate d'éthyle.

n = 12 : le tétrafluoroborate est précipité par addition de méthanol et purifié par passage sur colonne de silice, éluant : pentane/acétate d'éthyle 95/5 et 90/10 pour éluer les produits de départ et 80/20 pour éluer le sel.

Tous les sels synthétisés ont été caractérisés par leur spectre Infrarouge, UV-visible et RMN. A titre d'exemple, on donnera les caractéristiques du sel avec $n=8$.

IR $\nu(\text{cm}^{-1})$, KBr : 1615, 1580, 1265, 1085 (BF_4^-)

RMN $\delta(\text{ppm})$, 90MHz, CDCl_3 : 0,9(18H, m, CH_3) 1,1 \rightarrow 2,1(72H, m, $(\text{CH}_2)_6$), 3,75(4H, t, OCH_2 phényle en position 2 et 6), 6,35 \rightarrow 8,2(11H, m, H aromatiques et de l'hétérocycle).

UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, CH_2Cl_2 : 480, 330, 268.

PROPRIETES MESOMORPHES

Observations microscopiques

Pour $n = 4, 5, 8, 12$, les sels 1 présentent des textures caractéristiques "en grains de café". Deux clichés sont donnés pour $n = 12$ dans la figure 1.

Lors d'une descente lente en température (figure 1b), les "grains de café" évoluent lentement vers des hexagones qui s'associent par les côtés à température ambiante. La mésophase reste alors figée plusieurs semaines.

Figure 1: Texture caractéristique du sel 1e

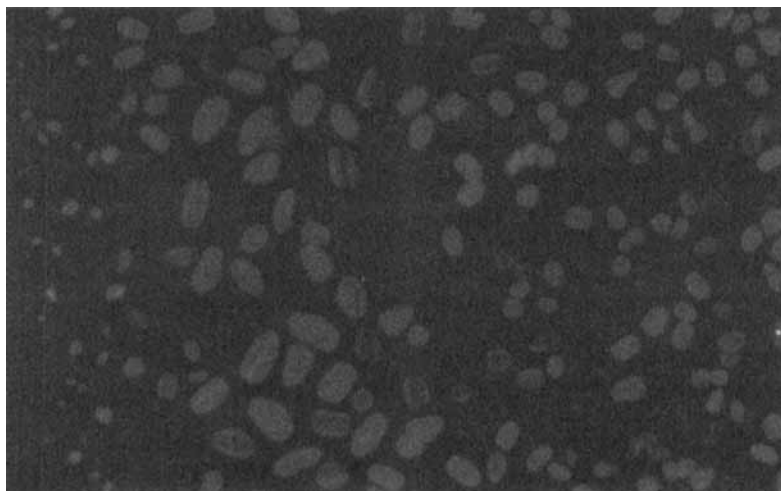


Figure 1a : 225°C
See Color Plate XIII.

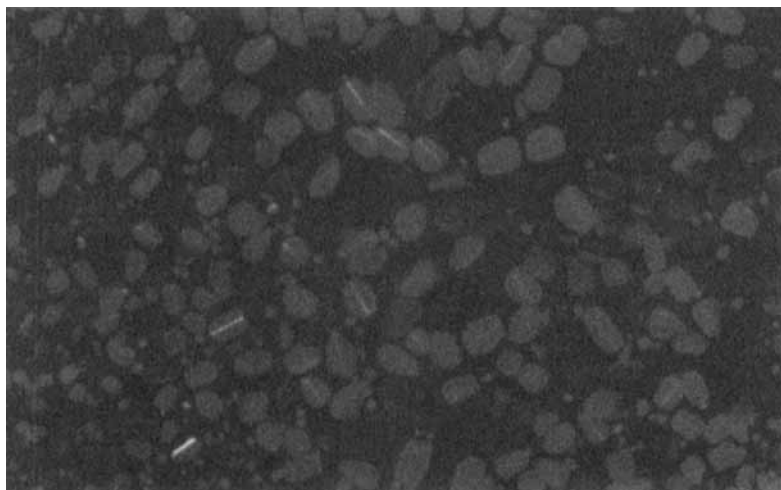


Figure 1b : 152°C
See Color Plate XIV.

Les températures de transition $M \rightarrow I$ observées au microscope à lumière polarisée sont rassemblées dans le TABLEAU II.

TABLEAU II : températures de transition $M \rightarrow I$ déterminées par différentes techniques.

n	N°	transition $M \rightarrow I$		
		microscope	DSC	Rayons X
4	1b	277 ^a		- ^b
5	1c	265	283*	-
8	1d	200*	237*	≈ 200
12	1e	288	231*	≈ 200

^a Transition $Cr \rightarrow M$ 117°C, ^b Transition $Cr \rightarrow M \sim 100^\circ\text{C}$, * décomposition partielle ou totale de l'échantillon.

DSC

Il n'a pas été possible de déterminer les enthalpies de transition $M \rightarrow I$, une décomposition partielle ou totale de l'échantillon intervenant avant la clarification (voir TABLEAU II).

Rayons X

Une étude préliminaire concernant les sels avec $n=8$ et 12 vient d'être publiée⁵. Les clichés obtenus sur poudre comme sur échantillon orienté sont caractéristiques d'une mésophase colonnaire D_{ho} . Pour $n=5,8,12$, ceci est valable de la température ambiante à $\sim 200^\circ\text{C}$. Pour $n=4$, il semble y avoir une transition $Cr \rightarrow D_{ho}$ à 100°C (TABLEAU II) Les valeurs des paramètres structuraux des sels 1b-1e sont rassemblées dans le TABLEAU III.

TABLEAU III: Valeur des paramètres structuraux des sels 1b à 1e

n	N°	T ^{re}	a	c	densité calculée	VCH ₂	longueur apparente des chaînes
4	<u>1b</u>	100°C	21.10Å	3.45Å	0.96	≈ 29 Å ³	≈ 3.6Å
5	<u>1c</u>	20°C	22.60Å	3.40Å	1.01	≈ 29.5 Å ³	≈ 4.3Å
8	<u>1d</u>	20°C	26.45Å	3.40Å	0.94	≈ 30 Å ³	≈ 6.2Å
12	<u>1e</u>	20°C	30.70Å	3.40Å	0.90	≈ 30 Å ³	≈ 8.4Å

On notera que la valeur du paramètre c (3.4Å) est l'une des plus faibles observées dans des mésophases de type colonnaire ($c=3,6\text{Å}$ pour les triphénylènes²) et peut être comparée avec celle obtenue pour certaines métallophthalocyanines⁶.

CONCLUSION

Les tétrafluoroborates de pyrylium synthétisés constituent un des premiers exemples de sels hétéroaromatiques présentant une mésophase de type D_{ho} .

Pour $n=4$, on observe une transition $Cr \rightarrow D_{ho}$ aux alentours de 100°C . Les sels où $n=5,8$ et 12 sont mésomorphes de la température ambiante à plus de 200°C (288°C pour le sel en C_{12}). Une synthèse d'homologues inférieurs est en cours ($n=2$ et 3) afin de déterminer avec exactitude à partir de quelle longueur de chaîne les propriétés D_{ho} sont obtenues dans cette série.

REFERENCES ET NOTES

1. M. Veber, C. Jallabert et H. Strzelecka, Syn. Com., **17**(b), 693 (1987) et références citées.
2. A.M. Levelut, J. Phys. Letters, **40**, 281 (1979).
3. A.R. Katritzky, O.A. Schwarz, A.E. Abdel Ramman et D.E. Leahy, J. Heterocycl. Chem., **21**, 1673 (1984).
4. La synthèse détaillée des produits de départ figurera dans ces proceedings. H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber et J. Malthête.
5. P. Davidson, C. Jallabert, A.M. Levelut, H. Strzelecka et M. Veber, Liq. Cryst., sous presse.
6. C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon et P. Weber, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 5245 (1982).