
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE CHIAVARI, ANTONIO ARCELLI, ANNA MARIA
DI PIETRA

**Sintesi, temperature ed entalpie di transizione,
comportamento come solventi gas-cromatografici di
esteri isomeri della diidrossinaftalina capaci di
formare cristalli liquidi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 52 (1972), n.3, p. 381-391.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_52_3_381_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sintesi, temperature ed entalpie di transizione, comportamento come solventi gas-cromatografici di esteri isomeri della diidrossinaftalina capaci di formare cristalli liquidi.* Nota di GIUSEPPE CHIAVARI, ANTONIO ARCELLI e ANNA MARIA DI PIETRA (*), presentata (**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — This paper describes methods for synthesis, heats and temperatures of transition, use as stationary phases in gas-liquid chromatography of disubstituted naphthalenes (1,4-, 1,5- and 2,6-*p*-alkyloxybenzoates) forming liquid-crystalline phases.

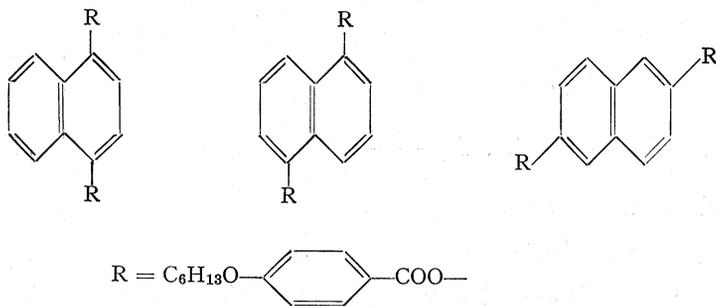
INTRODUZIONE

I cristalli liquidi (CL) costituiscono uno stato intermedio della materia tra il solido cristallino ed il liquido isotropico [1].

Le molecole delle sostanze organiche, che formano CL in particolari intervalli di temperatura, hanno struttura allungata con gruppi polari o polarizzabili che danno origine ad interazioni laterali, tali da portare ad una disposizione parzialmente ordinata di molecole parallele.

I CL hanno avuto promettente utilizzazione [2, 3, 4, 5] come fasi stazionarie in gas-cromatografia a causa dello specifico potere solvente per i para-derivati del benzene in confronto ai corrispondenti meta-isomeri. Questa preferenziale solubilità per il para-derivato, con struttura allungata come il solvente, fa pensare che quelle stesse forze intermolecolari e quei requisiti strutturali che favoriscono la formazione della mesofase, sono anche decisivi per quanto riguarda la selettività per il soluto strutturalmente simile.

Per ampliare il campo di conoscenza sul comportamento dei CL come fasi stazionarie in GC, abbiamo studiato i diesteri della diidrossinaftalina riportati sotto, che per la struttura lineare della loro molecola hanno possibilità di formare mesofasi.



(*) Scuola di Specializzazione in Chimica Analitica, Istituto Chimico G. Ciamician, Università di Bologna.

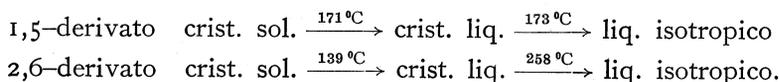
(**) Nella seduta dell'11 marzo 1972.

Sono riportati i metodi di sintesi, gli intervalli e le entalpie di transizione, gli spettri IR ed il comportamento come fasi stazionarie in GC dei composti indicati sopra.

Sul 2,6-naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato) abbiamo riferito in una precedente Nota [6], nella quale sono stati riportati i dati riguardanti i primi risultati ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE

1,5 e 2,6-Naftalin-bis-(p-n-esilossibenzoato). Sono stati preparati secondo il metodo Dewar [5], come riportato in un precedente lavoro [6]. I punti di transizione sono i seguenti:

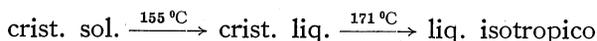


Analisi elementare (1):

Calcolato per $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6$:	C = 76,0 %	H = 7,1 %.
Trovato per l'1,5-derivato:	C = 76,04 %,	H = 7,07 %
per il 2,6-derivato:	C = 76,5 %,	H = 6,8 %.

1,4-Naftalin-bis-(p-n-esilossibenzoato). È stato preparato, in analogia a quanto riportato da Fieser nella sintesi dell'1,4-dibenzoilossinaftalina [7], per aggiunta, goccia a goccia, del *p-n*-esilossibenzoil-cloruro (0,0375 moli) in piridina (50 ml) alla soluzione dell'1,4-naftochinone (BDH) (0,0125 moli) in piridina (50 ml) in presenza di Zn in polvere (0,87 g), sotto vigorosa agitazione. Si fa rifluire per 2 hr; la soluzione è lasciata a riposo a temperatura ambiente per tutta la notte. Si filtra per eliminare lo Zn in eccesso e si tratta la soluzione con HCl (1 : 1) fino a pH = 1. Il precipitato viene filtrato, lavato con acqua e successivamente sbattuto con soluzione al 5 % di Na_2CO_3 (400 ml). Si ottiene un prodotto molto impuro con resa del 50 %. Si cristallizza ripetute volte da etere di petrolio (p.e. = 100-140° C) ottenendo cristalli aghiformi.

I punti di transizione sono i seguenti:



Analisi elementare:

Calcolato per $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6$:	C = 76,0 %,	H = 7,1 %.
Trovato per l'1,4-derivato:	C = 75,9 %,	H = 7,5 %.

(1) Le analisi elementari sono state eseguite nel laboratorio Chimico-Fisico della Montedison (Venezia) diretto dal prof. Zilio Grandi.

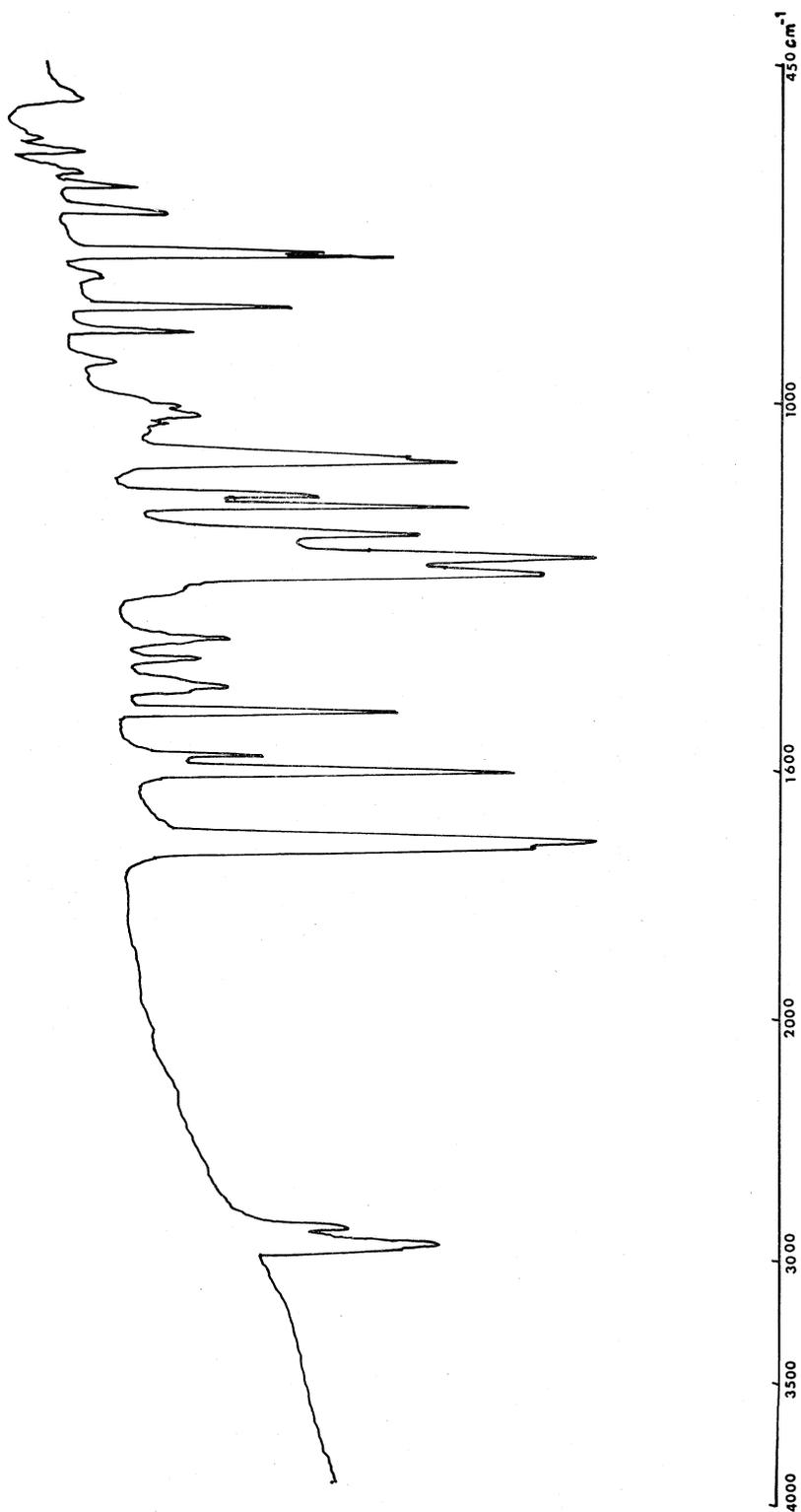


Fig. 1 a. - Spettro IR eseguito in KBr: 1-4-Naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato).

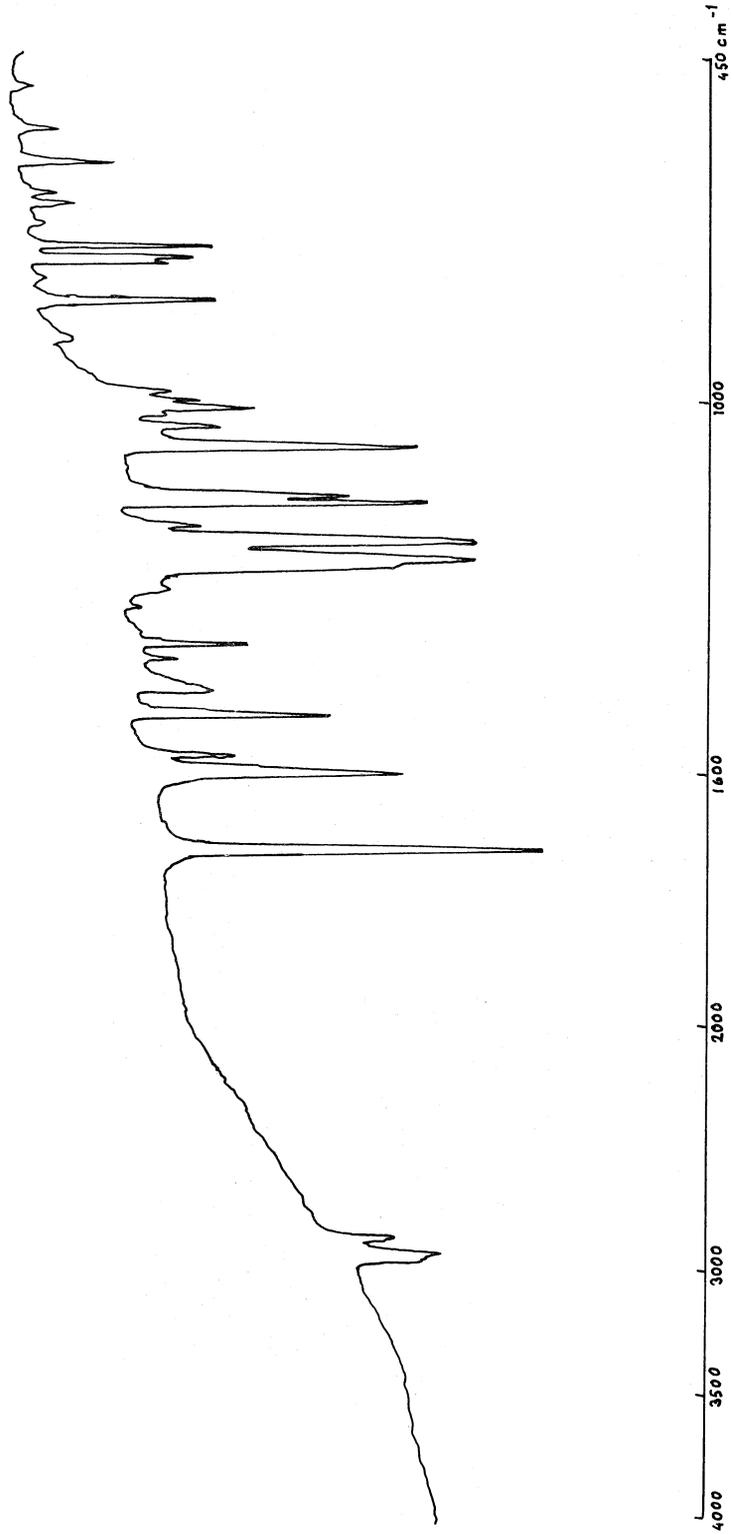


Fig. 1 *b*. - Spettro IR eseguito in KBr: 1-5-Naftalin-bis-(β -*n*-esilossibenzoato).

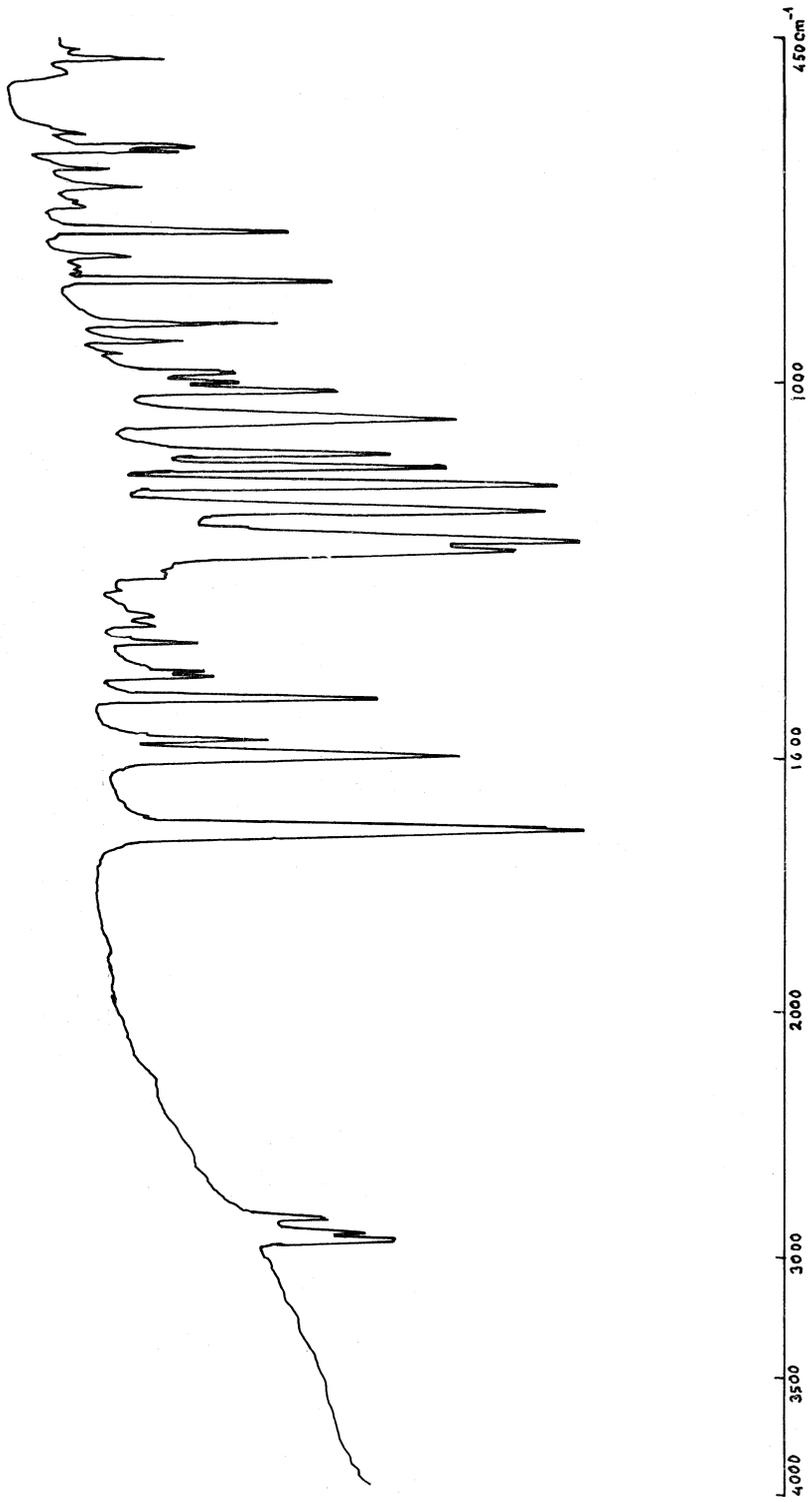


Fig. 1 c. - Spettro IR eseguito in KBr: 2-6-Naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato).

APPARECCHIATURA

Gli spettri I.R. riportati in fig. 1 *a, b, c*, sono stati eseguiti con lo spettrofotometro PERKIN ELMER mod. 225 a doppio raggio, in KBr, del Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni di Alta Energia del CNR di Bologna.

Si nota la tipica banda di assorbimento del carbonile dell'estere a $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ ed assenza della banda —OH dell'acido.

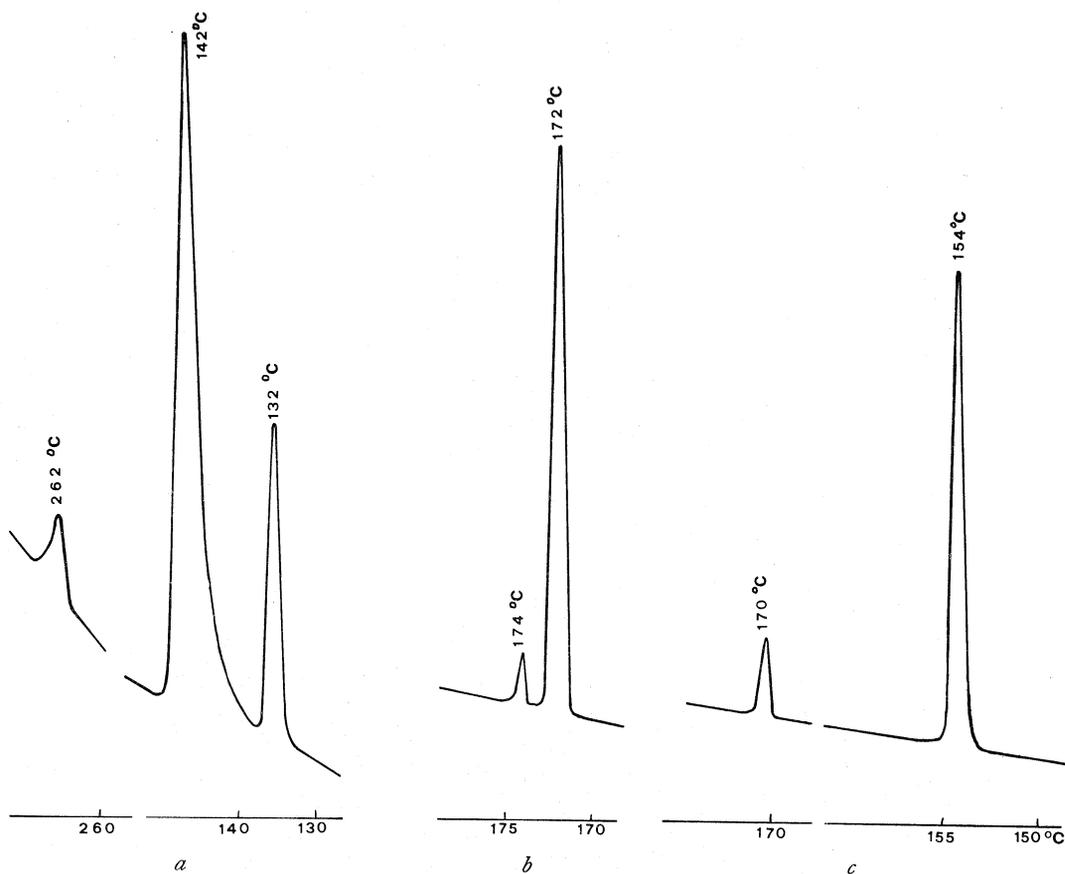


Fig. 2. - Termogrammi DSC di: *a*) 2-6-Naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato); *b*) 1-5-Naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato); *c*) 1-4-Naftalin-bis-(*p-n*-esilossibenzoato).

Le temperature di transizione di fase sono state determinate sia con il calorimetro differenziale PERKIN ELMER DSC-1B, sia con il microscopio a luce polarizzata ERNST LEITZ WETZLAR a tavolino riscaldante. I termogrammi mostrati in fig. 2 sono stati ottenuti con un gradiente di riscaldamento di $8^{\circ}/\text{min}$, sensibilità 8 e velocità della carta di $20\text{ mm}/\text{min}$. Abbiamo calibrato l'apparecchio nell'intervallo di temperatura usato, misurando i calori di fusione noti di standard dell'indio.

La velocità di riscaldamento per le analisi al microscopio è stata di 5°/min.

Per le analisi gas-cromatografiche è stato usato un gas-cromatografo FRACTOVAP mod. GT della C. Erba, con detector a ionizzazione di fiamma ed azoto come gas di trasporto.

PREPARAZIONE DELLE COLONNE GC

Il riempimento delle colonne è stato accuratamente realizzato in modo tale che la sola variabile, tra colonne della stessa lunghezza, fosse la fase stazionaria. Si è usato il cloruro di metilene (C. Erba RP) per solubilizzare l'estere usato come fase stazionaria, e chromosorb W 80/100 mesh come supporto solido. La colonna è costituita da un tubo di acciaio inox del diametro interno di 2 mm.

Le caratteristiche delle colonne usate sono elencate in Tab. I insieme a quelle della colonna di silicone commerciale.

TABELLA I.
Colonne cromatografiche.

Colonna	Lunghezza	Fase stazionaria	% in peso in g
1	1 m	1,4-Naftalin-Bis-(<i>p</i> (<i>n</i>)-esilossibenzoato)	20
2	1 m	1,5-Naftalin-Bis-(<i>p</i> (<i>n</i>)-esilossibenzoato)	20
3	1 m	2,6-Naftalin-Bis-(<i>p</i> (<i>n</i>)-esilossibenzoato)	20
4 ^(a)	2 m	silicone ^(b)	10

(a) acciaio inox, diametro interno 2 mm.

(b) silicone, 550 DC.

PROCEDURA DI ANALISI GC

Le colonne 1, 2 e 3, sono state condizionate per 12 hr ad una temperatura superiore a quella della transizione cristallo solido → cristallo liquido (180–190° C). Le analisi sono state eseguite in sottoraffreddamento.

Poiché il soluto abbassa la temperatura di transizione degli esteri e quindi riduce l'intervallo di esistenza di cristallo liquido, sono stati iniettati piccoli campioni (0,1–0,2 µl di soluzione al 5 % di CS₂).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tab. II sono riportati i dati delle temperature di transizione determinate con il microscopio e quelle misurate con DSC insieme ai valori dei calori di transizione misurati con DCS.

Il confronto degli intervalli di esistenza dei CL, mette in evidenza che il 2,6-derivato è la struttura che con più facilità forma la mesofase a causa della sua linearità rispetto all'1,4 ed ancor più, rispetto all'1,5-derivato.

TABELLA II.

Temperature e calori di transizione.

COMPOSTO	Riscaldamento			Raffreddamento		
	DSC	MICROSCOPIO	$\Delta H_{\text{cal/g}}$	DSC	MICROSCOPIO	
1,4-derivato	fusione	154° C	155° C	14,7	137° C	130° C
	transizione	170° C	171° C	1,1	169° C	171° C
1,5-derivato	fusione	172° C	171° C	20,9	141° C	110° C
	transizione	174° C	173° C	1,6	172° C	173° C
2,6-derivato	transiz. st. sol.	132° C	—	4,0	—	—
	fusione	142° C	139° C	15,3	107° C	105° C
	transizione	262° C	258° C	1,2	261° C	257° C

Sono riportate anche le transizioni durante il raffreddamento ed i valori ottenuti confermano la tendenza che hanno i CL a sottoraffreddare notevolmente al di sotto del punto di fusione, mentre il sottoraffreddamento è praticamente trascurabile per le transizioni liquido isotropico \rightarrow mesofase (1-2° C). I singoli campioni in analisi sono stati fusi 4 o 5 volte senza ottenere sostanziali variazioni nei valori delle temperature di transizione e questo è un indice di stabilità termica necessaria per l'uso di queste sostanze in GC come fasi stazionarie.

Per quanto riguarda i valori di ΔH si conferma, come già riportato in letteratura [8], la piccola richiesta di energia necessaria per la scomparsa della mesofase, in confronto al calore necessario per la transizione solido \rightarrow \rightarrow mesofase.

È interessante notare la transizione, che si osserva con il calorimetro differenziale, del 2,6-derivato a 132° C. Questa transizione avviene allo stato solido e potrebbe essere attribuita ad una transizione di tipo rotazionale di catena, come è stato osservato da altri ricercatori con altri composti [9, 10].

Dal confronto dei dati ottenuti con il DSC e con il microscopio a luce polarizzata, si nota una sufficiente concordanza dei valori, tranne la prima transizione del 2,6-derivato per la quale con il microscopio non si apprezza la transizione allo stato solido e la temperatura di fusione è più bassa di 3° C.

GAS-CROMATOGRAFIA

I risultati ottenuti usando i composti preparati come solventi GC negli intervalli di esistenza della fase nematica, sono raccolti nella Tab. III insieme al comportamento di una colonna di silicone commerciale, con cui la separazione avviene semplicemente per differenza dei punti di ebollizione.

TABELLA III.

Tempi di ritenzione ^(a) *di isomeri di posizione del benzene in colonne aventi cristalli liquidi come supporto.*

COMPOSTI p.e. (°C)	Colonna I 155° C ^(b) 6 ml ^(c)	Colonna 2 165° C 6 ml ^(c)	Colonna 3 135° C 6 ml ^(c)	Colonna 4 150° C 12 ml ^(c)
<i>m</i> -clorotoluene (CT) 161,6	2,5	2,4	2,2	3,0
<i>p</i> -clorotoluene 163,5	2,5	2,4	2,4	3,0
1,3-diclorobenzene (DCB) . . . 172	3,5	3,3	3,9	3,6
1,4-diclorobenzene 174	3,6	3,5	4,5	3,8
<i>m</i> -cresolometiletero (CME) . . 176,5-177	3,2	3,2	3,9	3,9
<i>p</i> -cresolometiletero 177,05	3,4	3,2	4,4	3,9
3-bromotoluolo (BT) 183-184	4,0	3,8	4,6	4,4
4-bromotoluolo 185	4,2	3,9	5,3	4,5
1,3-dimetossibenzene (DMB) . . 214,6	8,3	7,5	10,5	8,9
1,4-dimetossibenzene 212,7	9,0	7,5	12,7	8,5
<i>m</i> -metiltoluato (MT) 215	9,7	8,6	12,4	10,9
<i>p</i> -metiltoluato 217	11,2	9,7	16,3	11,0
3-metilacetofenone (MAP) . . . 221 (745 mm/Hg)	10,4	9,8	13,2	9,8
4-metilacetofenone 224,5 (745 mm/Hg)	12,8	11,2	18,3	10,9

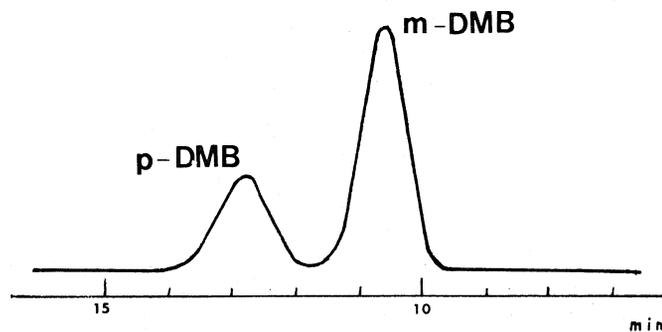
(a) I tempi di ritenzione sono dati in minuti. (b) In sottoraffreddamento. (c) Flusso gas trasporto in ml/min.

Le temperature di analisi riportate per le singole colonne sono quelle con cui si ha la migliore separazione delle coppie di isomeri. Si può notare che le temperature « optimum » di separazione con le colonne 2 e 3 sono di qualche grado al di sotto della temperatura di transizione e cioè in condizioni di sottoraffreddamento. In particolare con la colonna 3, è possibile avere buone separazioni fino a 125°C e ciò permette di allargare il campo di temperature utilizzabile.

Le coppie di isomeri studiate nelle separazioni sono notoriamente difficili da risolvere, data la vicinanza delle temperature di ebollizione, come risulta dalla Tab. III e dai tempi di ritenzione su colonna di silicone.

L'analisi dei dati riportati per le tre colonne di CL dimostra che:

- 1) Tutte e tre le colonne hanno un potere di separazione migliore della normale colonna di silicone.
- 2) La colonna 3 ha un'efficienza superiore alla colonna 1 e quest'ultima separa meglio della 2, a conferma dell'osservazione già fatta da Dewar [11] che lunghi intervalli di mesofase favoriscono la selettività del solvente.
- 3) La selettività, rispetto ai para-derivati, i quali più facilmente si adattano nella struttura ordinata del solvente nematico, è particolarmente evidente e significativa nel caso della coppia 1,3 ed 1,4 dimetossibenzene per la quale si ha l'inversione dell'ordine di eluizione rispetto alle temperature di ebollizione ed ai tempi di ritenzione su colonna isotropica.



- 4) La separazione migliore si ha a temperature vicine ai limiti più bassi di esistenza delle mesofasi (oppure, addirittura, al di sotto, in sottoraffreddamento) e questo è un'altra conferma delle osservazioni di Dewar [11].

Si può concludere dicendo che, i derivati 1,4 ed 1,5 della diidrossinaftalina sono di limitato interesse pratico, come substrati in gas-cromatografia, poiché l'efficienza di separazione è di poco superiore a quella delle normali colonne di silicone.

Interessanti si mostrano, invece, le separazioni che si possono ottenere con il 2,6-derivato, come risulta dalla Tab. III.

Questa fase stazionaria mostra una notevole resistenza termica fino a 270°C. Una colonna di 2,6-derivato è stata utilizzata per tre mesi senza avere apprezzabili diminuzioni nella efficienza di separazione. Per questa stabilità e per il notevole intervallo di esistenza della mesofase, la colonna si presta anche per analisi con temperatura programmata.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano per i consigli dati nella stesura della presente Nota.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GRAY G. W., *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, N.Y. 1962.
- [2] KELKER H., « Ber. Bunsenges. Physik. Chem. », 67, 693 (1963).
- [3] KELKER H., « Z. Anal. Chem. », 198, 254 (1963).
- [4] DEWAR M. J. S. e SCHROEDER J. P., « J. Amer. Chem. Soc. », 5235 (1964).
- [5] DEWAR M. J. S. e SCHROEDER J. P., « J. Org. Chem. », 30, 3485 (1965).
- [6] CHIAVARI G., « Rend. Fis. », 51, 6 (1971).
- [7] FIESER L. S., « Amer. Soc. », 70, 3169 (1948).
- [8] BARRAL E. M., « Mol. Cryst. », 3, 299 (1968).
- [9] DECKER B. F. e HOFFMANN J. D., « Phys. Chem. », 57, 520 (1953).
- [10] KE B., « J. Polym. Science », 42, 15 (1960).
- [11] DEWAR M. J. S. e GOLDBERG R. S., « J. Am. Chem. Soc. », 92, 1582 (1970).