

This article was downloaded by:

On: 26 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

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



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926090>

Synthèse de complexes nématiques du cuivre à partir de ligands substitués par des halogènes

E. Bui^a; J. P. Bayle^a; F. Perez^a; L. Liebert^{ab}; J. Courtieu^a

^a Laboratoire de Chimie Structurale Organique, C.N.R.S.-U.R.A. 1384, Université Paris-Sud Orsay, Orsay Cedex, France ^b Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, Orsay Cedex, France

To cite this Article Bui, E. , Bayle, J. P. , Perez, F. , Liebert, L. and Courtieu, J.(1990) 'Synthèse de complexes nématiques du cuivre à partir de ligands substitués par des halogènes', *Liquid Crystals*, 8: 4, 513 – 526

To link to this Article: DOI: 10.1080/02678299008047366

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02678299008047366>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or 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.

Synthèse de complexes nématiques du cuivre à partir de ligands substitués par des halogènes

par E. BUI, J. P. BAYLE, F. PEREZ, L. LIEBERT† et J. COURTIEU
Laboratoire de Chimie Structurale Organique, C.N.R.S.-U.R.A. 1384,
Bâtiment 410, Université Paris-Sud, Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

(Received 12 February 1990; accepted 5 April 1990)

Des complexes métalliques de coordination entre le cuivre et la 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy salicylidène) aniline substituée par des halogènes (Cl, Br, I) ont été synthétisés. Ces composés présentent des propriétés mésomorphes et tout particulièrement, ont un comportement nématique sur un large domaine de température. Les caractéristiques physiques de tous ces dérivés sont comparées et discutées. L'effet de la taille et de la position des substituants halogénés sur les propriétés cristal liquide est tout spécialement étudié.

Syntheses of nematogen copper complexes using halogen substituted ligands

Coordination metal complexes between copper and different halogen substituted (Cl, Br, I) *N*-(4-(4'-*n*-alkoxybenzoyloxy) salicylidene) 4-*n*-butylaniline have been synthesized. These copper derivatives show mesomorphic properties and exhibit in particular a nematic phase over a wide temperature range. The physical characteristics of all of these compounds are compared and discussed. Special emphasis is given to the effect of the size and the position of the halogen substituents.

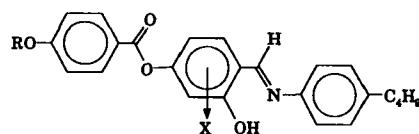
1. Introduction

Un certain nombre de travaux ont été récemment consacrés à l'élaboration de molécules cristal liquide susceptibles de complexer un métal et permettant d'obtenir des complexes métalliques de coordination à propriétés mésomorphes [1-20].

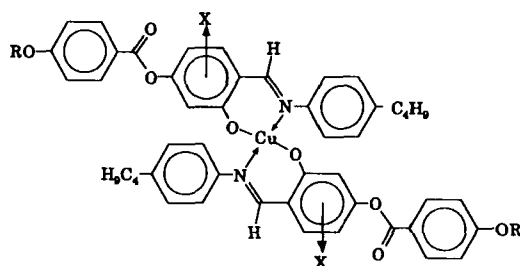
L'influence d'une substitution latérale sur une molécule mésogène a été relativement bien étudiée dans la littérature [21-34]. En général, deux types d'influence sont discutés: les facteurs stériques et les facteurs électriques (polarité, polarisabilité). Dans le cas de molécules cristal liquide nématogènes, Ballauff [32] a montré que les facteurs stériques prédominent vis-à-vis des facteurs électriques. Il a été montré notamment que l'introduction d'un groupement latéral ne détruit pas la mésophase si le rapport de la largeur sur la longueur de la molécule reste inférieure à une certaine valeur critique [22].

L'influence d'une substitution latérale sur le ligand d'un complexe métallique de coordination à propriété cristal liquide n'a, par contre, pas été abordée jusqu'à maintenant. En particulier, les facteurs stéréoélectroniques qui régissent l'association moléculaire dans les phases mésomorphes des ligands purs et dans celles de leurs complexes associés sont-ils comparables et du même ordre de grandeur? Est-il possible, en substituant judicieusement une partie du ligand, de diminuer le T_{Ni} de ces complexes mésogènes au sein d'une série homologue, tout en gardant des plages mésomorphes importantes? Ces différentes questions ont motivé notre étude.

† Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, Orsay, 91405 Orsay Cedex, France.



$R = -C_nH_{2n+1}$; $X = -Cl, -Br$ ou $-I$, en position 3 ou 5.
Avec $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ et 16 .



$R = -C_nH_{2n+1}$; $X = -Cl$, ou $-Br$, en position 3 ou 5. Avec $n = 4, 8, 12$ et 16 .

Figure 1. (a) Structure de base de type LH des composés organiques mésogènes chélatants. (b) Structure de base de type CuL_2 des dérivés métalliques de coordination cristaux liquides.

Pour ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes métalliques de coordination à caractère mésogène présentant un domaine mésomorphe de type nématique. L'apparition d'une telle mésophase impose deux conditions:

- le ligand doit être constitué d'au moins deux cycles, reliés entre eux par des ponts diatomiques de type imine ou ester [18],
- le complexe métallique doit avoir une structure plan-carré.

Pour répondre à la première condition, nous avons réalisé la synthèse de complexes métalliques de coordination substitués à partir de salicylidènes constitués de trois cycles aromatiques (figure 1 (a)) présentant eux-mêmes un caractère mésomorphe. Quant à la seconde condition, le cuivre (II) nous a paru le meilleur candidat pour notre étude (figure 1 (b)). Comme nous l'avons montré précédemment [20], il n'existe qu'une phase nématique dans le domaine mésomorphe de ce métal complexé par le ligand non substitué. Après avoir décrit la synthèse de ces complexes, leurs propriétés mésomorphes seront alors étudiées et comparées en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées terminales, de la nature et de la position des substituants. Les propriétés mésomorphes des ligands intermédiaires seront également présentées.

2. Partie expérimentale et étude structurale

Les composés organiques et les complexes métalliques à caractère mésomorphe ont été obtenus selon le schéma réactionnel suivant (figure 2). Leurs études structurales ont été menées par RMN 1H sur un spectromètre Bruker AC 200 et en spectrométrie de masse (désorption-ionisation chimique positive) sur un spectromètre NERMAG R 10-10 C. Les microanalyses des complexes métalliques de coordination proviennent du Service d'Analyse du C.N.R.S. de Vernaison. Les températures de transition de phase ont été déterminées à l'aide d'une microplatine chauffante Mettler FP84 programmable avec contrôle de température d'échantillon. Celles-ci ont été contrôlées

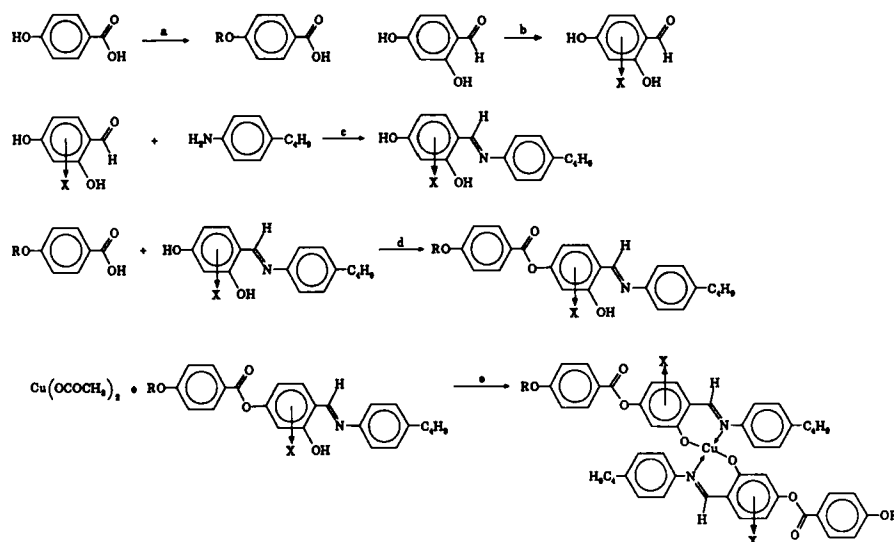


Figure 2. Schéma réactionnel commun aux composés métalliques de coordination synthétisés.

en analyse calorimétrique différentielle au moyen d'une sonde ATO-DSC. Les textures cristal liquide ont été caractérisées à l'aide d'un microscope polarisant Leitz équipé d'un microfour Mettler FP 52 avec contrôle de température d'échantillon et par diffraction des rayons X.

Le mode opératoire décrit ci-dessous est applicable à tous les dérivés organiques et organométalliques synthétisés.

2.1. Acide 4-*n*-octyloxy benzoïque (a)

La synthèse de cet acide est effectuée dans 200 ml de dioxane-PEG 200 (60/40) [35]. 6,91 g (0,05 mole) d'acide 4-hydroxy benzoïque, 7,30 g (0,13 mole) de potasse et 10,62 g (0,055 mole) de bromure d'octyle sont mis en réaction 12 h à ébullition. Le dioxane est évaporé et 400 ml d'eau distillée sont ajoutés. Cette solution est acidifiée pour faire précipiter l'acide. Ce dernier est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le PEG restant. L'acide 4-*n*-octyloxy benzoïque précipité est recristallisé dans l'acétone. Le rendement est de 64 pour cent.

RMN (CDCl_3): δ (ppm): 8,02–6,91 (d.d.), 4H, CH aryles; 4,05 (t.), 2H, OCH_2 ; 1,74 (m.), 2H, CH_2 ; 1,55–1,20 (m.), 10H, chaîne; 0,92 (t.), 3H, CH_3 .

2.2. Chloration du 2,4-dihydroxy benzaldéhyde (b)

2.2.1. Synthèse du 3-chloro 2,4-dihydroxy benzaldéhyde

Cette chloration s'effectue en milieu alcalin et à température ambiante. L'agent chlorant est l'hypochlorite de sodium. Un mélange composé de 6,91 g (0,05 mole) de 2,4-dihydroxy benzaldéhyde et de 7,30 g (0,13 mole) de potasse est solubilisé dans 100 ml d'eau distillée. A ce mélange, 125 ml (0,06 mole) d'une solution d'eau de Javel à 12° chlorométrique sont ajoutés goutte à goutte. Cette nouvelle solution est laissée en réaction 4 h, puis acidifiée avec HCl 6 M. La solution résultante est extraite à l'éther (2×100 ml). Cette phase étherée est lavée avec une solution de thiosulfate de sodium 0,2 M, puis à l'eau (3×100 ml). La phase organique est

séchée sur MgSO_4 et l'éther est évaporé. Le produit isolé (rendement 90 pour cent) est le 3-chloro 2,4-dihydroxy benzaldéhyde pur à 93 pour cent.

RMN (CDCl_3): δ (ppm): 12,02 (s.), 1H, OH (phénol); 9,71 (s.), 1H, CHO; 7,42–6,73 (d.d.), 2H, CH aryles.

2.2.2. Synthèse du 5-chloro 2,4-dihydroxy benzaldéhyde

La chloration s'effectue en milieu acide et à température ambiante [36]. L'agent chlorant est la *N*-chloropipéridine obtenue par réaction à 0°C de l'eau de Javel sur la pipéridine. 6,91 g (0,05 mole) de 2,4-dihydroxy benzaldéhyde sont dissous dans un mélange acide sulfurique-eau (50–50) et 6,58 g (0,055 mole) de *N*-chloropipéridine sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est laissée sous agitation durant 12 h. Le solide précipité est filtré, rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide. Le rendement global de la réaction est de 86 pour cent et la pureté du 5-chloro 2,4-dihydroxy benzaldéhyde est de 80 pour cent. Ce solide est alors recristallisé dans CCl_4 et le salicylaldéhyde est obtenu pur à 95 pour cent.

RMN (CDCl_3): δ (ppm): 12,03 (s.), 1H, OH (phénol); 9,69 (s.), 1H, CHO; 7,52 (s.), 1H, CH aryle; 6,60 (s.), 1H, CH aryle.

Pour les bromations et les iodations, le mode opératoire est identique, sauf que les agents halogénants initiaux sont l'hypobromite ou l'hypoiodite de sodium [37, 38], obtenus in situ dans les réactions.

2.3. 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-octyloxy 4-benzoyloxy 3-chloro salicylidène) aniline (*c,d*)

La synthèse de ce salicylidène s'effectue en deux étapes: condensation avec la 4-*n*-butyl aniline suivie d'une estérification directe avec l'acide 4-*n*-octyloxy benzoïque. Le respect de l'ordre de ces deux étapes permet d'obtenir le produit désiré avec une grande sélectivité.

2.3.1. Condensation avec la 4-*n*-butyl aniline (*c*)

Ce type de condensation a déjà été souvent employé (23–24, 30–31). Un mélange composé de 3,45 g (0,020 mole) de 3-chloro 2,4-dihydroxy benzaldéhyde et de 3,28 g (0,022 mole) de 4-*n*-butyl aniline dans l'éthanol est mis en réaction 3 h à 80°C. Après refroidissement à température ambiante, le salicylidène précipité est filtré et recristallisé dans un mélange éthanol/benzène (4 : 1). Le rendement est de 85 pour cent.

RMN (CDCl_3): δ (ppm): 12,04 (s.), 1H, OH (phénol); 8,65 (s.), 1H, CH=N; 7,45–6,96 (d.d.), 2H, CH aryles (cycle chloré); 7,25 (s.), 4H, CH aryles (aniline); 2,64 (m.), 2H, Ph-CH₂; 1,62 (m.), 2H, CH₂; 1,43 (m.), 2H, CH₂; 0,92 (t.), 3H, CH₃.

2.3.2. Estérification directe avec l'acide 4-*n*-octyloxy benzoïque (*d*)

L'estérification des acides par cette méthode directe [39] est pratique à mettre en oeuvre. En effet, elle ne nécessite l'appui d'aucune aide extérieure (chauffage, distillation azéotropique avec le benzène, . . .). Un mélange de 5,51 g (0,022 mole) d'acide 4-*n*-octyloxy benzoïque, 6,18 g (0,020 mole) de salicylidène chloré, 4,33 g (0,021 mole) de *N,N'*-dicyclohexyl carbodiimide et 0,30 g (0,002 mole) de 4-pyrrolidino pyridine dans 200 ml d'éther est mis en réaction 24 h à température ambiante. Lorsque l'estérification est complète, la *N,N'*-dicyclohexylurée est éliminée par filtration. Le filtrat est lavé à l'eau (6 × 100 ml), les lavages à l'acide acétique à 5 pour cent ayant été supprimés à cause de la relative fragilité de la fonction imine vis-à-vis des milieux

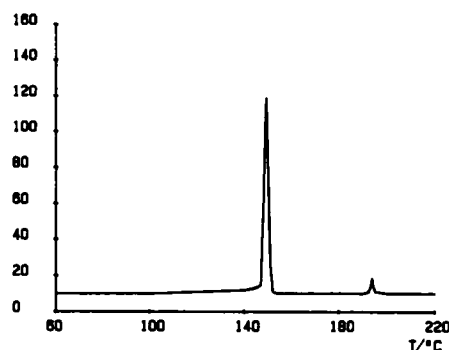


Figure 3. Diagramme DSC du salicylidène chélat VIII-8.

acides. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune ainsi obtenu est la 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-octyloxy 4-benzoyloxy 3-chloro salicylidène) aniline avec un rendement de 95 pour cent.

RMN (CDCl_3): δ (ppm): 15,22 (s.), 1H, OH (phénol); 8,64 (s.), 1H, CH = N; 8,19–6,99 (d.d.), 4H, CH aryles (benzoate); 7,34–6,89 (d.d.), 2H, CH aryles (cycle chloré); 7,25 (s.), 4H, CH aryles (aniline); 4,06 (t.), 2H, OCH_2 ; 2,64 (t.), 2H, Ph-CH_2 ; 1,71–1,19 (m.), 16H, chaînes latérales; 0,92 (d.t.), 6H, 2CH_3 .

L'enregistrement DSC de ce composé, permettant de déterminer ses températures de transition, est présenté (figure 3). Il permet de visualiser les transitions de phase solide-nématique et nématique-liquide isotrope.

2.4. Bis-(*N*-(4-butyl phényl) *N*-(4'-*n*-octyloxy 4-benzoyloxy 3-chloro salicylidène) iminato) de Cu(II) (*e*)

Cette méthode de complexation a déjà fait ses preuves [6–20]. Un mélange composé de 2,14 g (0,004 mole) de salicylidéneaniline chloré, 0,48 g (0,0024 mole) de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 0,90 g (0,0066 mole) de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'éthanol est mis en réaction 4 h à 80°C. Après refroidissement, le complexe de cuivre précipité est filtré, lavé à l'éthanol et séché sous vide. Il est finalement recristallisé dans un mélange éthanol/4-méthyl 2-pentanone/toluène (80 : 10 : 10). Le rendement est de 89 pour cent. Masse (m/e): 1134 (CuL_2).

L'enregistrement DSC de ce composé, permettant de déterminer ses températures de transition, est présenté (figure 4). Il permet de visualiser les transitions de phase solide-nématique et nématique-liquide isotrope. Les microanalyses des différents complexes organométalliques synthétisés sont présentées dans le tableau 1. Les complexes iodés n'ont pas pu être isolés. Dans le cas du composé 3-iodo, le complexe, dans les conditions opératoires utilisées, ne se forme pas. Le ligand pur est récupéré en fin de manipulation, ceci étant probablement dû à l'encombrement stérique autour du groupement hydroxyle. Dans le cas du composé 5-iodo, le complexe se forme, mais de l'iode est libéré au cours de la manipulation. Ce complexe n'a donc pas pu être isolé pur.

3. Résultats et discussion

3.1. Bases de Schiff esters substituées

Six séries homologues de salicylidènes esters mésogènes ont été synthétisées, les salicylidènes esters substitués sur le cycle central en position 3-Cl (VIII), 3-Br (IX),

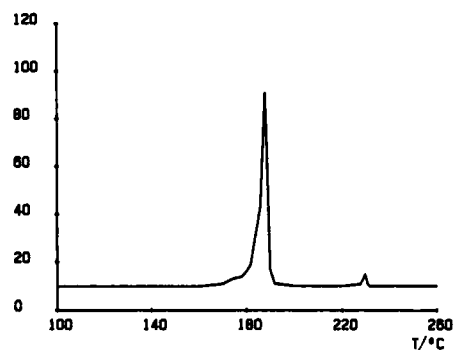
Figure 4. Diagramme DSC du composé métallique Cu (VIII-8)₂.

Tableau 1. Microanalyses des complexes organométalliques mésogènes.

Série	Chaines (R, R')	Rdt/%	Microanalyse/%					Cu
			C	H	N	O	X	
Cu(II) ₂	-OC ₈ H ₁₇	88,7	72,33	7,08	2,71	11,80	—	5,99
	-C ₄ H ₉		(72,19)	(7,19)	(2,63)	(12,02)	—	(5,96)
Cu(VIII) ₂	-OC ₈ H ₁₇	85,0	67,72	6,48	2,55	11,42	6,48	5,46
	-C ₄ H ₉		(67,80)	(6,58)	(2,47)	(11,29)	(6,25)	(5,60)
Cu(IX) ₂	-OC ₈ H ₁₇	84,4	62,96	6,09	2,25	10,19	12,89	5,15
	-C ₄ H ₉		(62,87)	(6,10)	(2,29)	(10,47)	(13,07)	(5,20)
Cu(XI) ₂	-OC ₈ H ₁₇	57,9	67,83	6,64	2,45	11,34	6,53	5,32
	-C ₄ H ₉		(67,80)	(6,58)	(2,47)	(11,29)	(6,25)	(5,60)
Cu(XII) ₂	-OC ₈ H ₁₇	76,5	63,11	6,23	2,29	10,56	12,79	5,13
	-C ₄ H ₉		(62,87)	(6,10)	(2,29)	(10,47)	(13,07)	(5,20)
Cu(II) ₂	-OC ₁₆ H ₃₃	95,2	75,35	9,31	1,67	9,82	—	3,84
	-OC ₁₆ H ₃₃		(75,34)	(9,48)	(1,69)	(9,65)	—	(3,83)
Cu(VIII) ₂	-OC ₁₆ H ₃₃	86,0	72,15	9,14	1,61	9,45	4,21	3,54
	-OC ₁₆ H ₃₃		(72,33)	(8,99)	(1,62)	(9,27)	(4,11)	(3,68)
Cu(IX) ₂	-OC ₁₆ H ₃₃	97,8	68,67	8,58	1,41	8,62	8,85	3,47
	-OC ₁₆ H ₃₃		(68,80)	(8,55)	(1,54)	(8,81)	(8,80)	(3,50)
Cu(XI) ₂	-OC ₁₆ H ₃₃	48,8	72,26	9,30	1,51	9,37	4,28	3,40
	-OC ₁₆ H ₃₃		(72,33)	(8,99)	(1,62)	(9,27)	(4,11)	(3,68)
Cu(XII) ₂	-OC ₁₆ H ₃₃	87,0	68,82	8,72	1,45	8,99	8,75	3,45
	-OC ₁₆ H ₃₃		(68,80)	(8,55)	(1,54)	(8,81)	(8,80)	(3,50)

3-I (X), 5-Cl (XI), 5-Br (XII) et 5-I (XIII). Les températures de transition entre les différentes phases mésomorphes des salicylidènes chélatants substitués sont regroupées dans les tableaux 2 et 3. Ces derniers présentent tous une mésophase nématique avec une texture cristal liquide dite à noyaux. Par rapport à la série II des salicylidènes non substitués [20, 24, 31], la phase smectique C a totalement disparu dans quatre des six séries homologues pour n'apparaître que furtivement dans deux de ces séries (XII et XIII) pour des longueurs de chaîne terminale importante (C₁₆). Ceci n'est pas surprenant étant donné que l'introduction d'un substituant latéral est connu pour

Tableau 2. Températures de transition des salicylidènes mésogènes chélatants substitués en 3. (Les températures entre parenthèses indiquent des transitions monotropes.)

<i>n</i>	Salicylidène VIII		Salicylidène IX		Salicylidène X	
	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$
2	169	233	159	224	169	203
4	147	218	155	209	160	188
6	146	205	155	196	159	177
8	145	192	152	184	154	166
10	144	179	150	172	(151)	(156)
12	140	170	144	166	(147)	(149)
14	134	162	141	155	—	142
16	133	155	(139)	(143)	—	138

Tableau 3. Températures de transition des salicylidènes mésogènes chélatants substitués en 5. (Les températures entre parenthèses indiquent des transitions monotropes.)

<i>n</i>	Salicylidène XI		Salicylidène XII			Salicylidène XIII		
	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$	$T_{CS_c}/^{\circ}C$	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$	$T_{SC_c}/^{\circ}C$	$T_{CN}/^{\circ}C$	$T_{NI}/^{\circ}C$
2	130	211	—	124	195	—	124	165
4	107	197	—	111	180	—	115	153
6	114	184	—	115	170	—	103	145
8	107	172	—	109	159	—	100	136
10	89	160	—	99	148	—	92	124
12	88	152	—	98	148	—	91	117
14	85	144	—	97	132	—	83	114
16	80	139	86	94	128	(85)	87	109

perturber l'association moléculaire très ordonnée de la phase smectique [27]. Les courbes représentant l'évolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne terminale pour chacune des séries homologues substituées sont remarquables (figure 5). Les températures de transition T_{NI} diminuent et les plages nématiques se compriment lorsque la taille du substituant augmente du chlore à l'iode en passant par le brome, et cela quelque soit la position du substituant.

Dans le cas d'une substitution en 5, l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'azote de l'imine conduit à la formation d'un cycle rigide à six centres qui stabilise la forme coplanaire des deux noyaux aromatiques adjacents [33]. Dans le cas d'une substitution en 3, la liaison hydrogène intramoléculaire peut s'établir entre l'azote de l'imine ou l'halogène en position 3. Mais, cette liaison est sûrement plus forte avec l'azote de l'imine de par la formation du cycle rigide stabilisant la coplanéité des deux noyaux aromatiques adjacents. Sur la figure 6, en admettant une conformation moyenne trans pour la molécule, une substitution en 3 ou 5 sur le cycle central semble augmenter de manière similaire la largeur de la molécule, ce qui devrait impliquer une diminution équivalente sur les T_{NI} des différents composés. Or, sur le tracé de la courbe du volume de van der Waals (V_w) des substituants en fonction de la température de transition T_{NI} (figure 7), pour les composés correspondants à une chaîne en C_4 , il existe une grande différence de comportement entre une substitution en 3 et en 5. En effet, les valeurs des pentes sont:

- substitution: en 3 en 5
- pente: - 3,11 - 5,24.

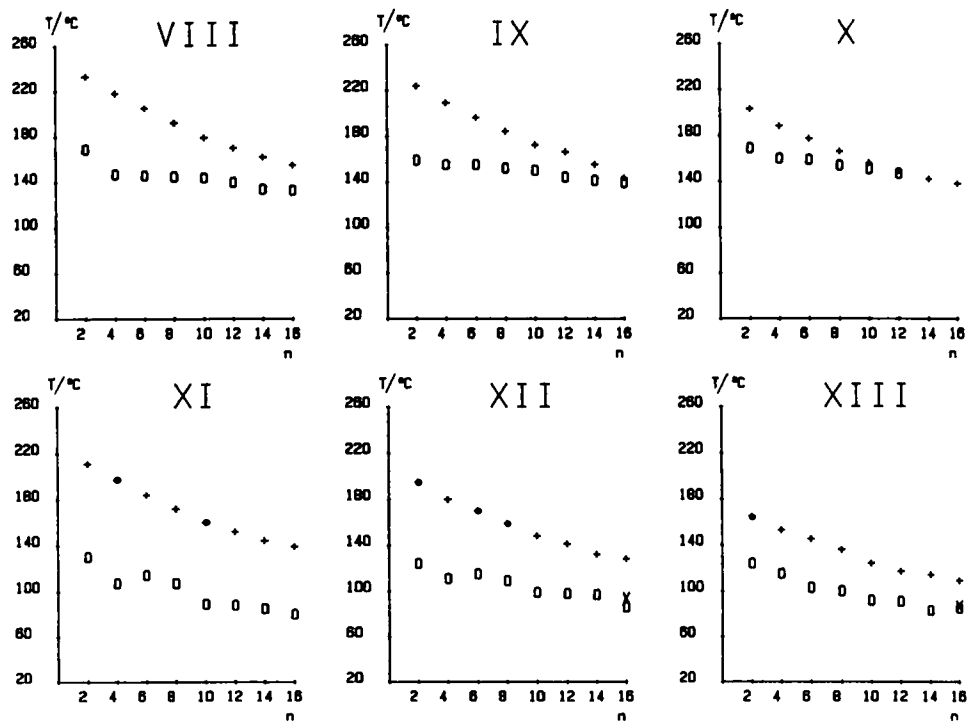


Figure 5. Diagrammes de l'évolution des températures de transition des composés organiques mésogènes chélatants en fonction de la longueur de la chaîne terminale. VIII, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 3-chloro salicylidène) anilines. IX, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 3-bromo salicylidène) anilines. X, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 3-iodo salicylidène) anilines. XI, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 5-chloro salicylidène) anilines. XII, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 5-bromo salicylidène) anilines. XIII, Série des 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 5-iodo salicylidène) anilines. O, transition solide-cristal liquide on solide-liquide isotrope, x, transition smectique C-nématique, +, transition nématique-liquide isotrope.

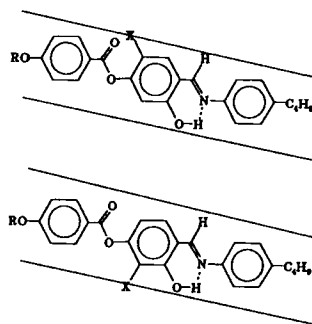


Figure 6. Conformation trans des molécules organiques mésogènes chélatantes. Une substitution en 3 ou en 5 sur le cycle central augmente de manière similaire la largeur de la molécule.

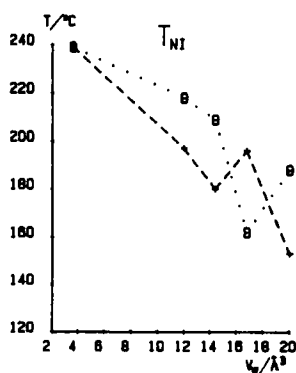


Figure 7. Variation des températures de transition T_{NI} des molécules organiques chélatantes en fonction du volume de van der Waals V_w du substituant. La décroissance observée est plus marquée pour une substitution en 5.

Comme on peut le voir, elles varient pratiquement du simple (en 3) au double (en 5). Sur un modèle moléculaire, cette différence peut s'expliquer par la non-coplanéité entre le cycle aromatique de l'ester et les deux autres noyaux aromatiques. Cette configuration est imposée par l'encombrement stérique existant entre le substituant en 5 et le carbonyle du pont diatomique de type ester. Ce phénomène conformationnel a pour effet de déstabiliser thermodynamiquement la phase nématique des composés substitués en 5, d'où une diminution des T_{NI} plus importante [25].

Nous avons reporté dans ce diagramme les T_{NI} des composés homologues possédant un substituant NO_2 [34]. Si l'évolution semble linéaire pour les composés halogénés, un comportement diamétralement opposé est observé pour le groupement NO_2 . Ce comportement indique que, pour ce groupement, les facteurs stériques ne sont pas les seuls à influencer sur les températures de transition. La différence de comportement peut provenir du moment dipolaire très important de ce groupement. En position 5, ce moment dipolaire vient s'ajouter à ceux des carbonyles, augmentant par la même occasion la température de transition T_{NI} de ce composé. En position 3, l'effet est inversé, le moment dipolaire global de la molécule étant certainement plus faible.

3.2. Complexes métalliques de coordination

Quatre séries homologues de complexes de cuivre mésogènes ont été synthétisées, les complexes de cuivre substitués sur les cycles centraux en position 3-Cl ($\text{Cu}(\text{VIII})_2$), 3-Br ($\text{Cu}(\text{IX})_2$), 5-Cl ($\text{Cu}(\text{XI})_2$) et 5-Br ($\text{Cu}(\text{XII})_2$). Les températures de transition des complexes métalliques du cuivre obtenus avec les séries VIII, IX, XI et XII sont regroupées dans les tableaux 4 et 5. Ces composés présentent tous une mésophase nématique avec une texture cristal liquide à noyaux. Les courbes représentant l'évolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne terminale sont présentées sur la figure 8. Par rapport aux complexes non substitués, nous pouvons constater une forte réduction des domaines de nématicité, particulièrement dramatique dans le cas de la série $\text{Cu}(\text{IX})_2$. Si les températures des transition T_{CN} des complexes substitués restent voisines de celles des complexes non substitués, par contre leurs températures de transition T_{NI} sont relativement plus faibles, d'où cette compression des plages nématiques. En comparant l'influence du volume de van der Waals (V_w) du substituant sur la température de transition T_{NI} de ces complexes (figure 9), une décroissance en température est observée en fonction du volume du

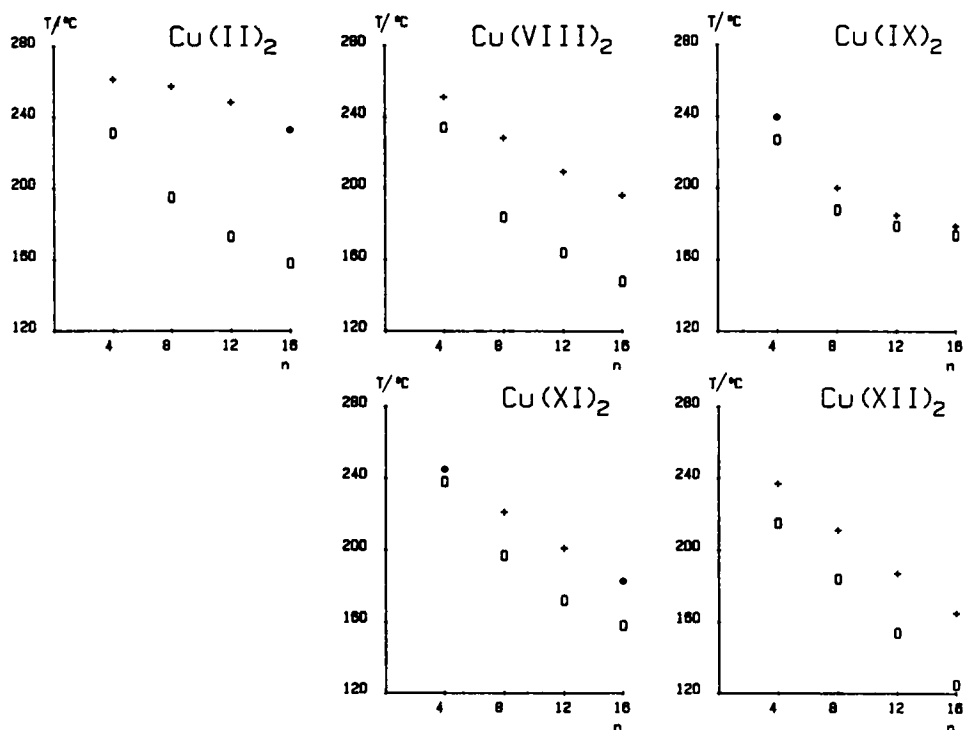


Figure 8. Diagrammes de l'évolution des températures de transition des composés métalliques de coordination à caractère mésogène en fonction de la longueur de la chaîne terminale. Cu(VIII)₂, Série des bis-(*N*-(4-*n*-butyl phényl) *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 3-chloro salicylidène) iminato) de Cu(II). Cu(IX)₂, Série des bis-(*N*-(4-butyl phényl) *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 3-bromo salicylidène) iminato) de Cu(II). Cu(XI)₂, Série des bis-(*N*-(4-*n*-butyl phényl) *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 5-chloro salicylidène) iminato) de Cu(II). Cu(XII)₂, Série des bis-(*N*-(4-*n*-butyl phényl) *N*-(4'-*n*-alcoxy 4-benzoyloxy 5-bromo salicylidène) iminato) de Cu(II).

Tableau 4. Températures de transition des complexes de Cu(II) mésogènes substitués en 3.

<i>n</i>	Complexe Cu(II)		Complexe Cu(VIII)		Complexe Cu(IX)	
	<i>T</i> _{CN} /°C	<i>T</i> _{NI} /°C	<i>T</i> _{CN} /°C	<i>T</i> _{NI} /°C	<i>T</i> _{CN} /°C	<i>T</i> _{NI} /°C
4	231	261	234	251	227	240
8	195	257	184	228	188	200
12	173	248	164	209	179	185
16	158	233	148	196	174	179

Tableau 5. Températures de transition des complexes de Cu(II) mésogènes substitués en 5.

<i>n</i>	Complexe Cu(XI)		Complexe Cu(XII)	
	<i>T</i> _{CN} /°C	<i>T</i> _{NI} /°C	<i>T</i> _{CN} /°C	<i>T</i> _{NI} /°C
4	238	245	215	237
8	197	221	184	211
12	172	201	154	187
16	158	183	125	165

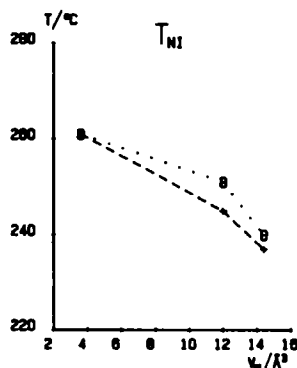


Figure 9. Variation des températures de transition T_{NI} des complexes mésogènes organo-métalliques en fonction du volume de van der Waals V_w du substituant. La décroissance observée est plus faible que celle observée dans la figure 7.

substituant, comme dans le cas des ligands purs, mais elle est beaucoup moins marquée. Les valeurs des pentes sont:

- substitution: en 3 en 5
- pente: -1,75 -2,14.

Ces valeurs sont très proches, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des ligands. Sur un modèle moléculaire, ceci peut s'expliquer d'une part, par la non-coplanéité du cycle aromatique de l'ester pour une substitution en 5, comme dans le cas du ligand, et d'autre part, par la non-coplanéité du cycle aromatique de l'imine pour une substitution en 3. Dans ce dernier cas, ce phénomène provient de l'interaction stérique entre le substituant en 3 et le cycle aromatique de l'imine de la seconde molécule chélatante. La légère différence de pente entre les deux composés pourrait venir de la plus grande déstabilisation thermodynamique des composés substitués en 5, d'où une diminution des T_{NI} légèrement plus importante. Une substitution en 5 avec un atome de brome et une chaîne en C_{16} ($Cu(XII_{16})_2$) nous a cependant permis d'obtenir un complexe nématique en-dessous de $130^\circ C$.

Au vu de ces résultats, nous avons donc synthétisé de nouveaux ligands et les complexes de cuivre associés en remplaçant la 4-*n*-butyl aniline par la 4-*n*-hexadécyloxy aniline [40]. Leurs températures de transition sont présentées dans le tableau 6. Les températures de transition T_{NI} sont très proches de celles des complexes précédents. Mais le remplacement de la chaîne $-C_4H_9$ de l'aniline initiale par une chaîne en $-OC_{16}H_{33}$ ne nous a pas apporté totalement le résultat attendu. En effet, si l'on constate une diminution des températures de transition basse, ce résultat est obtenu par l'apparition d'une phase smectique C qui n'apparaissait pas dans les complexes précédents. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'interactions stériques entre les longues chaînes terminales des ligands et les cycles aromatiques terminaux. A basse température, elles forceraient les molécules complexées à s'ordonner en plans, d'où la présence de cette phase smectique C. En conclusion, il apparaît donc que le cycle aromatique du côté de l'imine doit être aussi faiblement substitué que possible et n'est pas forcément nécessaire à l'apparition d'un complexe nématique comme cela a été montré très récemment [18, 19].

Une étude comparative sur le domaine d'existence de la phase cristal liquide entre les ligands et leurs complexes de cuivre associés a été brièvement menée. En effet, au

Tableau 6. Températures de transition des salicylidènes substitués chélatants et de leurs complexes de Cu(II) associés pour deux chaînes terminales en $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$. C₁, Solide 1; C₂, Solide 2. S_c, smectique C; N, nématique, I, liquide isotrope.

Substituant	Salicylidènes						Complexes					
	C ₁	C ₂	S _c	N	I	I	C ₁	C ₂	S _c	N	I	
II(n.s.)	● 99°C	—	—	● 180°C	● 117°C	● 117°C	●	●	●	● 139°C	● 215°C	
VIII(3-Cl)	● 117°C	● 119°C	—	● 164°C	● 121°C	● 121°C	●	●	● 128°C	● 159°C	● 191°C	
IX(3-Br)	● 99°C	● 118°C	—	● 158°C	● 162°C	● 162°C	●	●	● 176°C	—	● 181°C	
XI(5-Cl)	● 91°C	● 110°C	—	● 145°C	● 104°C	● 104°C	●	●	—	● 119°C	● 179°C	
XII(5-Br)	● 81°C	● 92°C	● 133°C	● 135,5°C	● 103°C	● 103°C	●	●	● 105°C	● 132°C	● 170°C	

vu des résultats, alors que la plage nématique du ligand diminue avec la longueur de la chaîne terminale, celle du complexe, au contraire, augmente relativement rapidement. Pour expliquer ce curieux phénomène, nous pouvons supposer que, dans le cas des ligands, une augmentation de la longueur de la chaîne terminale déstabilise thermodynamiquement la phase cristal liquide par rapport au liquide isotrope. Cette déstabilisation pourrait être causée par l'accroissement de la mobilité des longues chaînes alkyles avec la température, d'où cette compression de la plage nématique. Dans le cas des complexes, l'augmentation de la longueur de la chaîne terminale semble, au contraire, stabiliser la phase cristal liquide par rapport à la phase solide cristallisée. Les résultats obtenus sur les complexes synthétisés avec la 4-*n*-hexadécyloxy aniline confirment cette hypothèse. Ce comportement peut apparemment s'expliquer par la diminution du rapport largeur sur longueur de la molécule qui favorise la stabilité de la phase cristal liquide, d'où cette extension de la plage nématique. Mais si la longueur de la chaîne alkyle devient trop importante, nous devrions retrouver le même comportement que celui observé dans les ligands, c'est-à-dire, une recompression de la plage cristal liquide. Un tel phénomène a été récemment observé (19), mais il n'avait pas été discuté.

4. Conclusions

Dans cette étude, nous avons présenté la synthèse de dix séries homologues de composés mésogènes: six d'entre elles sont des salicylidènes chélatants substitués, les quatre autres sont des cristaux liquides nématiques à squelette rigide organométallique. Leurs températures de transition entre les phases solide, cristal liquide et liquide isotrope ont été déterminées en analyse calorimétrique différentielle et elles ont été étudiées en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées terminales, de la nature et de la position du substituant latéral. Les textures cristal liquide ont été caractérisées au microscope polarisant et par diffraction des rayons X.

Il semble que les lois qui gouvernent ces températures de transition soient les mêmes pour les complexes et les ligands. Dans nos composés, les effets stériques semblent moins déterminants, en proportion, dans les complexes que dans les ligands purs. D'autres substituants sont actuellement à l'étude afin de synthétiser des complexes possédant des températures de transition plus faibles et des domaines mésomorphes plus importants.

References

- [1] VEBER, M., FUGNITTO, R., et STRZELECKA, H., 1983, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **196**, 221.
- [2] GIROUD-GODQUIN, A. M., MARCHON, J. C., GUILLON, D., et SKOULIOS, A., 1984, *J. Phys. Lett.*, **45**, 681.
- [3] GIROUD-GODQUIN, A. M., GAUTHIER, M. M., SIGAUD, G., HARDOUIN, F., et ACHARD, M. F., 1986, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **132**, 35.
- [4] ABIED, H., GUILLON, D., SKOULIOS, A., GIROUD-GODQUIN, A. M., et MARCHON, J. C., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 269.
- [5] STROMMEN, D. P., GIROUD-GODQUIN, A. M., MALDIVI, P., MARCHON, J. C., et MARCHON, B., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 689.
- [6] OVCHINNIKOV, I. V., GALYAMETDINOV, Y. G., IVANOVA, G. I., et YAGFAVORA, L. M., 1984, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **276**, 126.
- [7] OVCHINNIKOV, I. V., GALYAMETDINOV, Y. G., BOLOTIN, B. M., ETINGEN, W. B., IVANOVA, G. I., et YAGFAVORA, L. M., 1985, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **110**, 2379.
- [8] OVCHINNIKOV, I. V., GALYAMETDINOV, Y. G., et ZAKIEVA, D. Z., 1986, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **12**, 491.

- [9] GHEDINI, M., PELLEGRINO, C., ARMENTANO, S., DE MUNNO, G., et BRUNO, G., 1986, *Inorg. chim. Acta*, **122**, 193.
- [10] GHEDINI, M., ARMENTANO, S., et NEVE, F., 1987, *Inorg. chim. Acta*, **134**, 23.
- [11] GHEDINI, M., ARMENTANO, S., BARTOLINO, R., TORQUATI, G., et RUSTICHELLI, F., 1987, *Solid State Commun.*, **64**, 1191.
- [12] GHEDINI, M., ARMENTANO, S., BARTOLINO, R., RUSTICHELLI, F., TORQUATI, G., KIROV, N., et PETROV, M., 1987, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **151**, 75.
- [13] GHEDINI, M., ARMENTANO, S., NEVE, F., et LICOCCHIA, S., 1988, *J. chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 1565.
- [14] CHANDRASEKHAR, S., SADAŚHIVA, B. K., et SRIKANTA, B. S., 1987, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **151**, 93.
- [15] CHANDRASEKHAR, S., RATNA, B. R., SADASHIVA, B. K., et RAJA, V. N., 1988, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **165**, 123.
- [16] ROVIELLO, A., SIRIGU, A., IANNELLI, P., et IMMIRZI, A., 1988, *Liq. Crystals*, **13**, 115.
- [17] CARUSO, U., ROVIELLO, A., et SIRIGU, A., 1988, *Liq. Crystals*, **13**, 1515.
- [18] MARCOS, M., ROMERO, P., SERRANO, J. L., BUENO, C., CABEZA, J. A., et ORO, L. A., 1989, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **167**, 123.
- [19] MARCOS, M., ROMERO, P., et SERRANO, J. L., 1989, *J. chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**, 1641.
- [20] BAYLE, J. P., BUI, E., PEREZ, F., et COURTIEU, J., 1989, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **4**, 532.
- [21] DUBOIS, J. C., ZANN, A., et BEGUIN, A., 1977, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **42**, 152.
- [22] GRAY, G. W., 1979, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, edited by G. R. Luckhurst and G. W. Gray (Academic Press), Chaps. 1 and 12.
- [23] THAKER, N. N., et TRIVEDI, K. N., 1981, *Indian J. Chem. A*, **20**, 291.
- [24] VORA, R. A., et GUPTA, R., 1982, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **80**, 119.
- [25] GRAY, G. W., 1982, *Polymer Liquid Crystal*, edited by A. Ciferri, W. R. Krigbaum and R. B. Meyer (Academic Press).
- [26] FEARON, J. E., GRAY, G. W., IFILL, A. D., et TOYNE, K. J., 1985, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **124**, 89.
- [27] OSMAN, M. A., 1985, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **128**, 45.
- [28] KONGRAUS, V. A., 1985, *J. phys. Chem.*, **89**, 3941.
- [29] NGUYEN HUU, T. T., BABEAU, A., et DESTRADE, C., 1986, *Molec. Crystals liq. Crystals Lett.*, **3**, 69.
- [30] SAKAGAMI, S., 1987, *Bull. chem. Soc. Japan*, **60**, 1153.
- [31] GALLARDO, A., et SILVA, F. C., 1987, *J. chem. Soc. Perkin Trans. II*, p. 319.
- [32] BALLAUFF, M., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 519.
- [33] OTTERHOLM, B., NILSSON, S., LAGERWALL, S. T., et SKARP, K., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 757.
- [34] BAYLE, J. P., PEREZ, F., BUI, E., et COURTIEU, J., 1990, *Liq. Crystals*, **8**, 429.
- [35] BERDAGUE, P., BAYLE, J. P., PEREZ, F., et COURTIEU, J., *Bull. Soc. chim. Fr.* (soumis).
- [36] OGATA, Y., KIMURA, M., KONDO, Y., KATOH, H., et CHEN, F., 1984, *J. chem. Soc. Perkin Trans. II*, p. 451.
- [37] KERGOMARD, A., 1961, *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 2360.
- [38] KOMETANI, T., WATT, D. S., et TAE-JI, 1985, *J. org. Chem.*, **50**, 5384.
- [39] HASSNER, A., et ALEXANIAN, V., 1978, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4475.
- [40] NOSE, A., et KUDO, T., 1981, *Chem. pharm. Bull.*, **29**, 1159.