

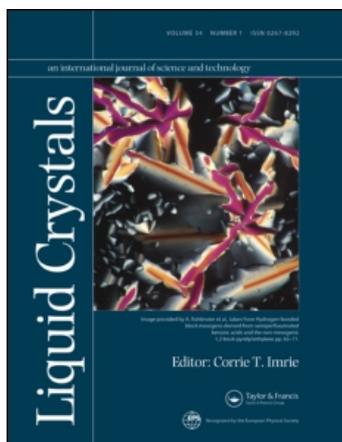
This article was downloaded by:

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>

### Nouveaux composés mésogènes possédant des substituants latéraux nitrés et hydroxylés

J. P. Bayle<sup>a</sup>; F. Perez<sup>a</sup>; E. Bui<sup>a</sup>; J. Courtieu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Organique, C.N.R.S.-U.R.A. 1384, Université Paris-sud, Orsay, Orsay Cedex, France

**To cite this Article** Bayle, J. P. , Perez, F. , Bui, E. and Courtieu, J.(1990) 'Nouveaux composés mésogènes possédant des substituants latéraux nitrés et hydroxylés', *Liquid Crystals*, 8: 3, 429 – 436

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/02678299008047358

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/02678299008047358>

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.

## Nouveaux composés mésogènes possédant des substituants latéraux nitrés et hydroxylés

par J. P. BAYLE, F. PEREZ, E. BUI 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 28 February 1989; accepted 14 February 1990)

Sept séries homologues dérivées de la structure 4-*n*-butyl *N*-(4'-*n*-alkoxy 4-benzoyloxybenzylidène) aniline ont été synthétisées en introduisant sur le cycle central un groupement hydroxyle en position 2 et des groupements nitro en position 3 ou 5. L'étude comparée des températures de transition permet de conclure que l'introduction du groupement hydroxyle aide à la formation de la phase mésogène et que le groupement nitro, bien que diminuant les plages de nématocité, peut conduire à l'obtention de cristaux liquides possédant un motif thermochrome.

### Some new mesogenic compounds having lateral hydroxy and nitro groups

Seven homologous series derived from *N*-(4-(4'-*n*-alkoxybenzoyloxybenzylidene)-4-*n*-butylaniline have been synthesized by substituting the inner ring with hydroxyl and/or nitro groups. A comparison of the transition temperatures indicates that the hydroxyl group enhances the mesomorphic behaviour. In contrast the nitro derivatives are less nematogenic, but allows us to obtain liquid crystals containing a thermochromic unit.

### 1. Introduction

Les cristaux liquides nématiques sont formés à partir de molécules de symétrie approximativement cylindrique, la partie rigide de ces molécules étant généralement constituée de deux ou trois cycles (aromatiques, alicycliques, hétérocycliques) liés directement par liaison covalente ou par pont diatomique (de type  $-N=N-$ ,  $-CH=N-$ ,  $CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-COO-$ , . . .). De nombreux auteurs [1-7] ont cherché à relier la structure moléculaire et les propriétés mésomorphes des molécules étudiées. Les principaux éléments discutés sont l'influence des facteurs stériques sur l'association moléculaire et l'influence des facteurs électriques, de polarité et de polarisabilité des substituants sur le comportement mésomorphe.

La synthèse de nouveaux composés substitués latéralement fournit de nouvelles données permettant de développer l'argumentation sur les relations entre la structure de ces composés et leurs propriétés mésogènes. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de nouveaux cristaux liquides nématiques substitués latéralement en choisissant comme motif de base une structure de type salicylidène imine (figure 1). Cette structure de base est intéressante car elle est connue pour présenter sous certaines conditions des propriétés thermochromes ou photochromes en milieu solide [8] ou en solution [9-10] et d'être une structure chélatante permettant de complexer un cation métallique [11]. La présence du groupement hydroxyle en ortho de l'imine est une condition essentielle pour l'apparition des propriétés photochromes ou thermochromes. Le mécanisme proposé pour cette réaction intramoléculaire fait

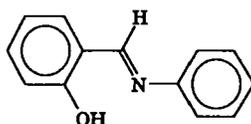


Figure 1. Structure de base de type salicylidène imine.

intervenir le transfert d'hydrogène comme indiqué sur la figure 2. La forme stable à basse température est la forme incolore de type énol. Cette forme est stabilisée par liaison hydrogène qui impose une configuration *trans* autour du pont central. Une élévation de la température ou une irradiation déclenche le passage vers une forme cétonique *trans* par saut de l'hydrogène de l'hydroxyle sur l'azote de l'imine. Cette forme quinonique est colorée.

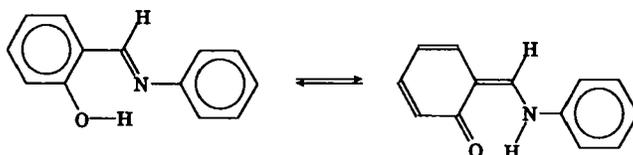
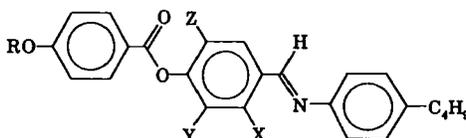


Figure 2. Equilibre céto-énolique au sein du salicylidène imine.

La présente étude concerne la synthèse de différentes séries de cristaux liquides substitués latéralement possédant ou non le motif salicylidène imine et l'évolution de leurs propriétés mésomorphes (figure 3). Cette première étude concerne des substituants de type nitro. En effet, on peut espérer, en introduisant des groupements électroattracteurs dans des positions convenables, augmenter suffisamment l'acidité et donc la mobilité du proton phénolique, permettant ainsi un passage plus facile à la forme quinonique. Ce processus doit être suffisamment activé pour intervenir dans l'intervalle de température correspondant à la phase cristal liquide.



Série	X	Y	Z
I	H	H	H
II	OH	H	H
III	H	NO <sub>2</sub>	H
IV	OH	NO <sub>2</sub>	H
V	OH	H	NO <sub>2</sub>
VI	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
VII	OH	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>

Figure 3. Description des séries homologues synthétisées.

La synthèse de cristaux liquides présentant les propriétés thermochromes ou photochromes à l'échelle moléculaire est un challenge important, car via les polymères cristaux liquides, on peut penser pouvoir stocker de l'information à l'échelle moléculaire. Quelques essais de synthèse de cristaux liquides thermochromes ou de

polymères cristaux liquides contenant un motif thermochrome sont apparus récemment dans la littérature sur des structures de type spiropyranne [12–14].

## 2. Synthèse

Le schéma synthétique utilisé est classique: obtention de la base de Schiff entre l'amine aromatique et l'aldéhyde aromatique substitué, puis estérification entre la base de Schiff ainsi formée et l'acide 4-*n*-alcoxybenzoïque. Les acides 4-*n*-alcoxybenzoïques ont été préparés en catalyse par transfert de phase sans solvant entre l'acide 4-hydroxybenzoïque et le bromure d'alkyle correspondant [15].

La nitration du 2,4-dihydroxy benzaldéhyde a été effectuée à l'aide d'un mélange nitrate de sodium (1,05 équivalent molaire)-acide sulfurique. Cette méthode de nitration est applicable aux cycles aromatiques activés [16]. On obtient ainsi un mélange composé de 45 pour cent de composé 3-NO<sub>2</sub> et de 55 pour cent de composé 5-NO<sub>2</sub>. Les deux isomères sont séparés en utilisant leur différence de solubilité. Le solide obtenu est repris dans le minimum d'éther (typiquement 50 ml pour 0,1 mole de composé). Le produit insoluble est le composé 5-NO<sub>2</sub>, qui est ensuite recristallisé dans l'éthanol, tandis que le filtrat, enrichi en composé 3-NO<sub>2</sub>, est évaporé. Le solide nouvellement obtenu est recristallisé dans le chloroforme et on obtient alors le dérivé 3-NO<sub>2</sub> pur. La dinitration du 2,4-dihydroxy benzaldéhyde a été réalisée par la même méthode en opérant avec 2,1 équivalent molaire de nitrate de sodium.

La base de Schiff est synthétisée classiquement [17] avant l'estérification de la fonction acide. En effet, l'hydroxyle en ortho de l'imine se trouve engagé dans une liaison hydrogène et l'estérification est alors beaucoup plus sélective. La base de Schiff obtenue est recristallisée dans un mélange éthanol/benzène (75/25).

L'estérification entre l'acide et le phénol a été effectuée à l'aide de la méthode décrite par Hassner [18], en utilisant le dichlorométhane comme solvant. Les lavages à l'acide acétique à 5 pour cent ont été ici remplacés par des lavages à l'eau distillée afin de ne pas détruire l'imine. Les cristaux liquides obtenus ont été recristallisés plusieurs fois dans des mélanges binaires tels que éthanol/benzène (75/25) ou éthanol/acétate d'éthyle (75/25), jusqu'à l'obtention de températures de transition constantes. La pureté de ces composés a été vérifiée par RMN <sup>1</sup>H sur un Bruker AM 250. Dans tous ces composés, les impuretés sont inférieures à 0,8 pour cent, l'impureté majoritaire étant toujours l'acide de départ. Ceux-ci ont donc été de nouveau recristallisés plusieurs fois dans des mélanges ternaires tels que éthanol/4-méthyl 2-pentanone/benzène (80/10/10). La pureté de ces composés, vérifiée par RMN <sup>1</sup>H sur un Bruker AM 250, est supérieure à 99,6 pour cent, l'impureté résiduelle étant toujours l'acide initial.

Les températures de transition de phase ont été déterminées à l'aide d'une microplatine chauffante Mettler FP 84 avec contrôle de température d'échantillon. Les températures de transition ont été mesurées par température croissante et décroissante, et contrôlées en analyse calorimétrique différentielle au moyen d'une sonde ATO-DSC. Les textures cristal liquide ont été déterminées au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay. Elles ont été caractérisées à l'aide d'un microscope polarisant Leitz équipé d'un microfour Mettler FP 52 avec contrôle de température d'échantillon.

## 3. Résultats et discussion

Sept séries homologues de cristaux liquides de type base de Schiff ester ont été ainsi synthétisées: les bases de Schiff esters non substituées (I), les bases de Schiff esters

Tableau 1. Températures de transition des benzylidènes I et III. (Les températures entre parenthèses indiquent des transitions monotropes.) C<sub>1</sub>, solide 1; C<sub>2</sub>, solide 2; S<sub>B</sub>, smectique B; S<sub>C</sub>, smectique C; N, nématique. I, Liquide isotrope.

n	Benzylidène I				Benzylidène III			
	C →	S <sub>B</sub> →	S <sub>C</sub> →	N → I	C <sub>1</sub> →	C <sub>2</sub> →	S <sub>C</sub> →	N → I
2	126°C	–	–	251°C (d.)	124°C	–	–	169°C
4	114°C	–	–	229°C	82°C	–	–	148°C
6	(77°C)	94°C	117°C	216°C	73°C	–	–	138°C
8	70°C	77°C	140°C	203°C	(63°C)	–	71°C	134°C
10	68°C	88°C	151°C	192°C	(54°C)	–	69°C	127°C
12	66°C	91°C	159°C	165°C	52°C	–	66°C	122°C
					(52°C	55°C	66°C	122°C)†
14	64°C	95°C	162°C	178°C	53°C	–	77°C	119°C
					(53°C	68°C	77°C	119°C)†
16	63°C	96°C	163°C	172°C	57°C	–	84°C	116°C
					(57°C	74°C	84°C	116°C)†

† Refroidissement rapide.

Tableau 2. Températures de transition des salicylidènes II, IV et V. (Les températures entre parenthèses indiquent des transitions monotropes.) C<sub>1</sub>, solide 1; C<sub>2</sub>, solide 2; S<sub>B</sub>, smectique B; S<sub>C</sub>, smectique C; N, nématique. I, Liquide isotrope.

n	Salicylidène II			Salicylidène IV		Salicylidène V	
	C →	S <sub>C</sub> →	N → I	C →	N → I	C →	N → I
2	97°C	–	240°C (d.)	–	188°C	155°C	225°C
4	87°C	–	239°C (d.)	–	162°C	143°C	196°C
6	(73°C)	76°C	223°C	143°C	156°C	147°C	186°C
8	99°C	104°C	213°C	138°C	153°C	140°C	176°C
10	101°C	119°C	201°C	114°C	145°C	128°C	171°C
12	96°C	129°C	191°C	111°C	137°C	122°C	161°C
14	95°C	135°C	181°C	109°C	135°C	127°C	158°C
16	96°C	139°C	175°C	111°C	137°C	121°C	146°C

Tableau 3. Températures de fusion des bases de Schiff VI et VII.

n	Benzylidène VI	Salicylidène VII
	C → I	C → I
2	162°C	170°C
4	159°C	167°C
6	156°C	164°C
8	152°C	160°C
10	148°C	155°C
12	142°C	145°C
14	136°C	142°C
16	129°C	138°C

substituées sur le cycle central en position 2-OH (II), 3-NO<sub>2</sub> (III), 2-OH 3-NO<sub>2</sub> (IV), 2-OH 5-NO<sub>2</sub> (V), 3,5-diNO<sub>2</sub> (VI), et 2-OH 3,5-diNO<sub>2</sub> (VII). Les températures de fusion et de transitions mésomorphes sont présentées dans les tableaux 1, 2 et 3. Le déplacement chimique du proton du groupement hydroxyle, lorsque celui-ci est

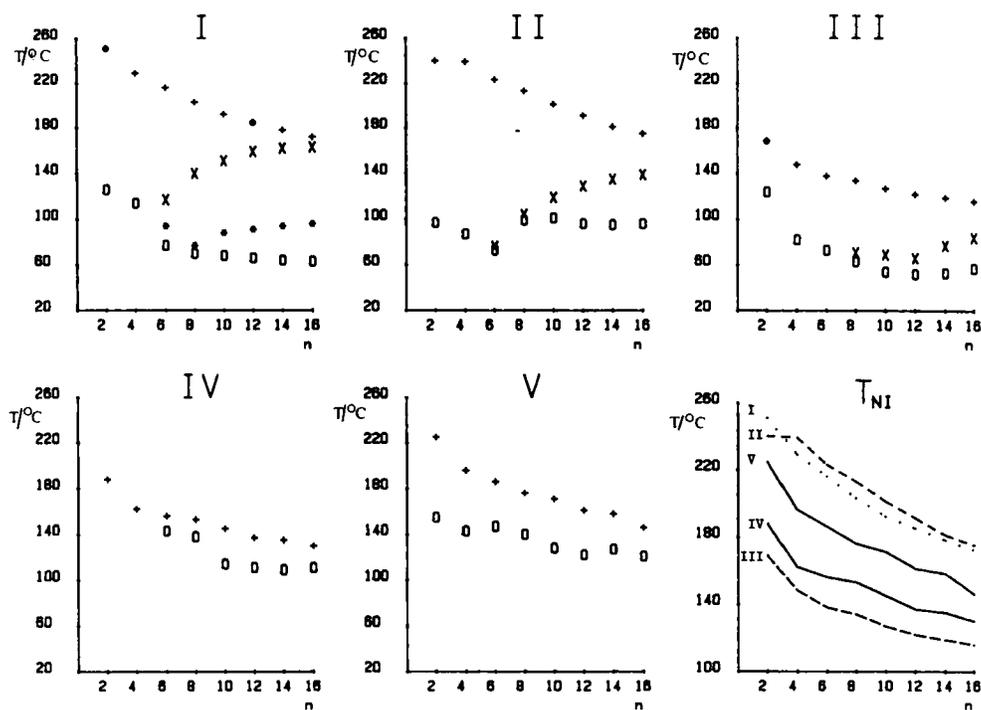


Figure 4. Diagrammes de l'évolution des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne terminale pour les différentes bases de Schiff substituées (Courbes I à V). O, Transition solide-cristal liquide; \*, Transition smectique B-smectique C; x, Transition smectique C-nématique; +, Transition nématique-liquide isotrope ou solide-liquide isotrope. Evolution des températures de transition  $T_{NI}$  en fonction de la nature et de la position des substituants (Courbe  $T_{NI}$ ).

présent, est donné dans le tableau ci-dessous.

Série	II	IV	V	VII
A				
OH: déplacement chimique	13,8	15,7	14,9	16,3

Les tracés des températures de transition en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sont présentés sur la figure 4.

Parmi ces sept séries, seules les deux dernières, qui possèdent sur le cycle central deux NO<sub>2</sub>, ne présentent pas de propriétés mésomorphes. En effet, une substitution latérale ne détruit pas la mésophase si le rapport de la largeur de la molécule comparée à sa longueur est inférieure à une certaine valeur critique [19]. Il semble donc que deux groupements NO<sub>2</sub>, placés de part et d'autre du cycle central, augmentent trop la largeur de la molécule et fassent disparaître complètement la phase mésomorphe.

Par contre, les cinq premières séries présentent toutes des propriétés mésomorphes. La série I, correspondant aux bases de Schiff esters non substituées, présente deux mésophases smectiques, toutes deux visibles à partir du composé en  $C_6$ , et une mésophase nématique, présente pour tous les composés de la série. La phase smectique de plus basse température, qui présente une texture mosaïque, a été identifiée comme un smectique B [7]. La deuxième phase smectique présente une texture de polygones difformes, dite à coniques focales dégénérées, caractéristique des smectiques C [7, 17]. Dans le cas du composé en  $C_{16}$ , une phase smectique A a été observée au microscope polarisant entre 160 et 163°C. Ce composé montre une texture à coniques focales et la présence de cette phase smectique engendre une phase nématique homéotrope. Sa détection en analyse calorimétrique différentielle n'est pas évidente car cette transition de phase est du second ordre. La série II ne présente que deux types de mésophases, une smectique et une nématique. La phase smectique montre une texture à coniques focales dégénérées, comme la phase smectique C de la série I. Dans la série III, qui correspond à une mononitration de la série I, seules deux mésophases subsistent. Nous retrouvons une phase smectique de texture à coniques focales dégénérées, identique à celles observées dans les séries I et II, mais visible qu'à partir du composé en  $C_8$ , et une phase nématique. De plus, le refroidissement brutal des échantillons entraîne une transition solide–solide visible en analyse calorimétrique différentielle à partir du composé en  $C_{12}$ . Sous certaines conditions (refroidissement lent), cette transition disparaît et seule la transition la plus basse est observée. Pour les séries IV et V, seule la phase nématique subsiste, avec des textures à fils, identiques à celles observées dans les phases nématiques des séries I, II et III.

La phase smectique comparée à la phase nématique correspond à un état plus ordonné. Il est connu que de gros substituants perturbent l'association moléculaire smectogène et éliminent la phase où les molécules s'orientent dans des plans. Ceci s'observe sur la figure 4: pour la série I, la phase smectique apparaît à partir du composé en  $C_6$ , de même pour la série II; pour la série III, uniquement à partir du composé en  $C_8$ , puis dans les séries suivantes, qui correspondent à une disubstitution, la phase smectique n'est plus observée.

L'introduction d'un groupement latéral baisse généralement la température de transition nématique–liquide isotrope d'une série homologue. Si ce phénomène est observé dans la série III comparée à la série I, l'inverse est observé dans le cas de la série II. La température de transition  $T_{NI}$  augmente et les domaines mésomorphes associés s'élargissent. Ceci met en évidence le rôle stabilisant de la liaison hydrogène intramoléculaire [20–22].

Pour les séries IV et V, l'introduction d'un groupement  $NO_2$  en ortho (série IV) ou en para (série V) du groupement hydroxyle ne change pas fondamentalement les températures  $T_{NI}$ . Ceci indique que, dans ces positions sur le cycle, le substituant remplit les vides et n'augmente pas sensiblement l'espacement intermoléculaire. Par contre, l'introduction d'un deuxième, voire d'un troisième groupement  $NO_2$  sur de tels cycles, à cause de leur taille et de leur position, perturbent sensiblement les forces de van der Waals responsables de l'association moléculaire dans la phase cristal liquide.

Par ailleurs, l'évolution des déplacements chimiques du proton du groupement hydroxyle indique clairement que l'introduction d'un groupement électroattracteur en ortho ou en para du OH augmente sensiblement l'acidité de celui-ci. Donc, si nous devons chercher des propriétés thermochromes, nous devons le faire pour les séries IV et V.

Le comportement des composés de la série IV est classique comparé aux autres séries. Par contre, les températures de transition de la série V ont été mesurées en température croissante uniquement afin d'obtenir les points de transition  $T_{NI}$ . En effet, lorsque ces composés sont passés en phase isotrope, les phases mésomorphes disparaissent complètement ou laissent apparaître des systèmes biphasiques fortement colorés où coexistent phase isotrope et phase cristal liquide jusqu'à la température de cristallisation. Ceci peut correspondre à la mise en évidence de l'apparition d'un processus thermochrome étant donné que:

- nous avons vérifié, en comparant les spectres RMN de composés chauffés au-dessus de la température  $T_{NI}$ , que ceux-ci ne se dégradent pas en fonction de la température,
- nous avons pu mettre en évidence l'équilibre thermochrome par RMN, dans les bases de Schiff hydroxylées et nitrées en 5 ou dinitrées, en étudiant l'évolution du spectre RMN  $^1H$  du produit dissous dans du méthanol  $d_6$  en fonction de la température.

De plus, après transfert de l'hydrogène, la forme cétonique doit avoir la géométrie trans. Il est clair, comme on peut le voir sur la figure 5, que ceci n'est possible que pour la série V. Pour la série IV, un encombrement stérique important au niveau du groupement  $NO_2$  doit déstabiliser suffisamment cette forme pour empêcher sa formation.

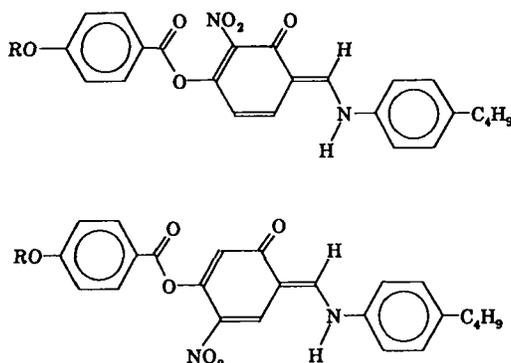


Figure 5. Formes cétoniques pour les composés des séries IV et V.

La synthèse de nouveaux composés substitués avec d'autres groupements électro-attracteurs en 3 et en 5, et l'étude plus approfondie de leurs propriétés thermo-chromes, par spectroscopie dans le visible sur film mince de cristal liquide, est actuellement en cours.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. L. Liebert, du Laboratoire de Physique des Solides, pour l'aide précieuse qu'il nous a apporté dans la caractérisation des textures de phase de tous nos composés.

#### References

- [1] DUBOIS, J. C., ZANN, A., et BEGUIN, A., 1977, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **42**, 152.
- [2] THAKER, N. N., et TRIVEDI, K. N., 1981, *Indian J. Chem. A*, **20**, 291.

- [3] VORA, R. A., et GUPTA, R., 1982, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **80**, 119.
- [4] FEARON, J. E., GRAY, G. W., IFILL, A. D., et TOYNE, K. J., 1985, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **124**, 89.
- [5] OSMAN, M. A., 1985, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **128**, 45.
- [6] NGUYEN HUU TINH, BABEAU, A., et DESTRADE, C., 1986, *Molec. Crystals liq. Crystals Lett.*, **3**, 69.
- [7] GALLARDO, A., et SILVA, F. C., 1987, *J. chem. Soc. Trans. II*, p. 319.
- [8] HADJOUDIS, E., MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I., et XEXAKIS, J., 1979, *Isr. J. Chem.*, **18**, 202.
- [9] LEDBETTER, J. W., JR., 1977, *J. phys. Chem.*, **81**, 54.
- [10] NAKAGAKI, R., KOBAYASHI, T., NAKAMURA, J., et NAGAKURA, S., 1977, *Bull. chem. Soc. Japan*, **50**, 1909.
- [11] OVCHINNIKOV, I. V., GALYAMETDINOV, Y. G., et ZAKIEVA, D. Z., 1986, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **2**, 491.
- [12] SHVARTSMAN, F. P., CABRERA, I. R., WEIS, A. L., WACHTEL, E. J., et KONGRAUS, V. A., 1985, *J. phys. Chem.*, **89**, 3941.
- [13] ARAKAWA, S., KONDO, H., et SETO, J., 1985, *Chem. Lett.*, p. 1805.
- [14] YOSHIDA, T., MORINAKA, A., et FUNAKOSHI, N., 1986, *J. chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 437.
- [15] BARRY, J., BRAM, G., DECODTS, G., LOUPY, A., PIGEON, P., et SANSOULET, J., 1984, *Tetrahedron*, **40**, 2945.
- [16] NOLAND, W. E., RUSH, R. R., et SMITH, L. R., 1966, *J. org. Chem.*, **31**, 65.
- [17] SAKAGAMI, S., 1987, *Bull. chem. Soc. Japan*, **60**, 1153.
- [18] HASSNER, A., et ALEXANIAN, V., 1978, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4475.
- [19] 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.
- [20] TEUCHER, I., PALEOS, C. M., et LABES, M. M., 1970, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **11**, 187.
- [21] HIRATA, H., WAXMAN, S. M., TEUCHER, I., et LABES, M. M., 1973, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **20**, 343.
- [22] OTTERHOLM, B., NILSSON, M., LAGERWALL, S. T., et SKARP, S. K., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 757.