

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 03:57

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>

Une Structure Mésogène Polyvalente

J. Malthete Et ^a & J. Billard ^a

^a Laboratoires de Chimie Organique des Hormones et de Physique de la Matière Condensée—College de France, 75231, Paris, Cedex 05, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: J. Malthete Et & J. Billard (1979): Une Structure Mésogène Polyvalente, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 54:1-2, 45-50

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947908084847>

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.

Une Structure Mésogène Polyvalente

J. MALTHETE et J. BILLARD

*Laboratoires de Chimie Organique des Hormones et de Physique de la Matière
Condensée—College de France, 75231 Paris Cedex 05, France*

(Received November 20, 1978; in final form April 6, 1979)

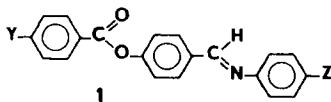
Cinq nouveaux dérivés mésogènes de **1** ($Y = n$ -octyloxy) sont décrits. Ces composés présentent la particularité remarquable de tolérer des groupements Z non linéaires, volumineux ou polaires, sans perdre leurs propriétés mésomorphes. Un composé possédant deux mésophases (Ch et Sc*) de torsions inverses est décrit pour la première fois. (Des transitions virtuelles ont été déterminées par l'observation de gouttelettes de mésomorphe).

The synthesis of five new mesogenic derivatives of **1** ($Y = n$ -octyloxy) is reported. The most striking feature of these compounds is their ability to tolerate a variety of Z substituents (including non-linear, large or polar groups) without losing their mesomorphic properties. For the first time, a compound exhibiting two mesophases (Ch and Sc*) with inverse sense of twist is described. (Some virtual transitions have been determined by the observation of liquid crystalline droplets).

INTRODUCTION

Nous avons récemment décrit une série de dérivés du ferrocène dont les propriétés mésomorphes permettent d'envisager l'étude *directe* des mésophases par effet Mössbauer.¹ L'obtention de tels composés n'était pas évidente. La difficulté majeure était de concevoir une structure mésogène capable de conserver ses propriétés mésomorphes malgré la présence d'un groupement volumineux, tel que le radical ferrocényle, perpendiculaire au grand axe de la molécule. En effet, on sait que la présence d'un substituant latéral, aussi petit qu'un méthyle, par exemple, défavorise généralement l'apparition des mésophases en perturbant l'arrangement parallèle des molécules.² On pouvait cependant penser qu'un accroissement de la rigidité moléculaire, obtenu par un allongement de la partie aromatique, serait susceptible d'élargir de façon appréciable le domaine mésomorphe et de permettre ainsi le greffage de groupements généralement incompatibles avec le mésomorphisme.

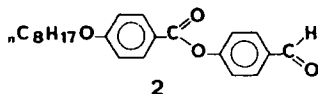
Nous nous sommes intéressés aux dérivés de la *p*-benzoyloxy *N*-benzylidène aniline **1**, dont quelques uns étaient déjà connus,³ principalement pour deux raisons: d'une part l'enchaînement linéaire et plus ou moins rigide des trois noyaux benzéniques doit être très favorable au mésomorphisme et compenser ainsi les effets néfastes dûs à une géométrie ou même à une polarité indésirable, d'autre part, leur accès très aisé permet de faire varier facilement *Y* et *Z*.



Les cinq nouveaux corps que nous décrivons ici illustrent, avec les dérivés mésogènes du ferrocène déjà décrits,¹ la validité de notre choix (nous nous sommes volontairement limités aux composés avec *Y* = *n*-octyloxy).

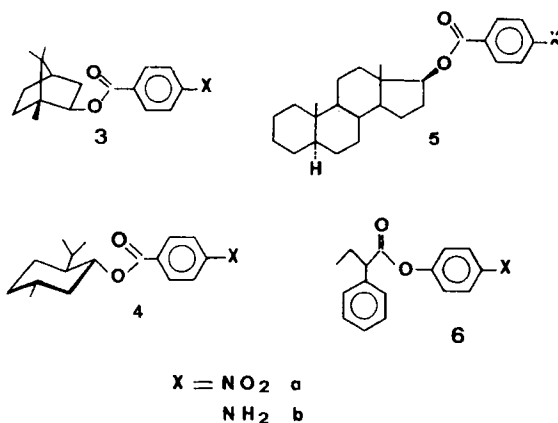
PREPARATION

La préparation de ces bases de Schiff a été effectuée par réaction d'un équivalent de *p*-[*p*-*n*-octyloxybenzoyloxy]-benzaldéhyde⁴ **2** avec un équivalent de l'amine appropriée dans l'alcool absolu au reflux (Rdt ~ 78–80%).



Les *p*-aminobenzoates de *l*-isobornyle **3b** (138; cyclohexane; –87.8),[†] de *l*-menthyle **4b** (91–2; hexane; –80.6) et le *p*-aminobenzoyloxy-17β(5α)-androstane **5b** (228; cyclohexane/benzène; +82.9) ont été obtenus par réduction catalytique (H₂-Pd/C 5%, éthanol) des *p*-nitrobenzoates correspondants préparés classiquement: respectivement **3a** (120; éthanol; –78.4), **4a** (61–3; éthanol; –77.0) et **5a** (186–7; éthanol/éther; +60.0).⁵ L'estér de *p*-aminophénol **6b** (huile) a été également obtenu par réduction catalytique de l' α -phénylbutyrate de *p*-nitrophényle racémique **6a** (huile).

[†] Figurent entre parenthèses: le point de fusion (°C) mesuré au banc Kofler, le solvant de recristallisation et le pouvoir rotatoire mesuré sur un polarimètre Perkin-Elmer 241 dans le chloroforme à des concentrations voisines de 1 (*T* = 25°C, λ = 578 nm). La structure des produits intermédiaires a été vérifiée par spectroscopie RMN (Perkin-Elmer R 12) et IR (Perkin-Elmer 297). Les produits finals ont fourni des résultats analytiques en accord avec la formule à 0.2% au plus.



RESULTATS

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I. Les températures de transition ($^{\circ}\text{C}$) ont été mesurées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel (Perkin-Elmer DSC 2). Les valeurs entre crochets correspondent à des phases métastabiles. Les phases ont été examinées au microscope polarisant (Leitz Panphot) équipé d'une platine chauffante (Mettler, FP5). Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin Elmer 241 dans le dioxanne à des concentrations voisines de 1.

Les transitions entre phases métastabiles des composés 7 et 8, non décelables au calorimètre, ont été observées au microscope sur des gouttelettes de très petite taille.⁶ On notera en effet que si les rayons de celles-ci ne dépassent pas $10\text{ }\mu\text{m}$, leurs masses sont inférieures à 2ng, la probabilité de germination des cristaux y est cent fois plus faible que dans une préparation microscopique habituelle (1/20 mg). Cette méthode complète celle des diagrammes

TABLEAU I

Températures de transition et pouvoirs rotatoires des composés de structure 1
($Y = n\text{-octyloxy}$)

Z	S_{Cd}	S_A	N ou Ng	I	$[\alpha]_{378}^{25}$
<i>l</i> -Isobornyl 7 ^a	[110]	[121]	138	152	-50,4
<i>l</i> -Menthyl 8		[96]		130	-36,9
(5 α)androstanyl-17 β 9			181	221	+57,6
<i>dl</i> - α -phénylbutyrate 10		[94,5]		106	
-OH 11			172	203	

^a Transition cristal-cristal à 100°C .

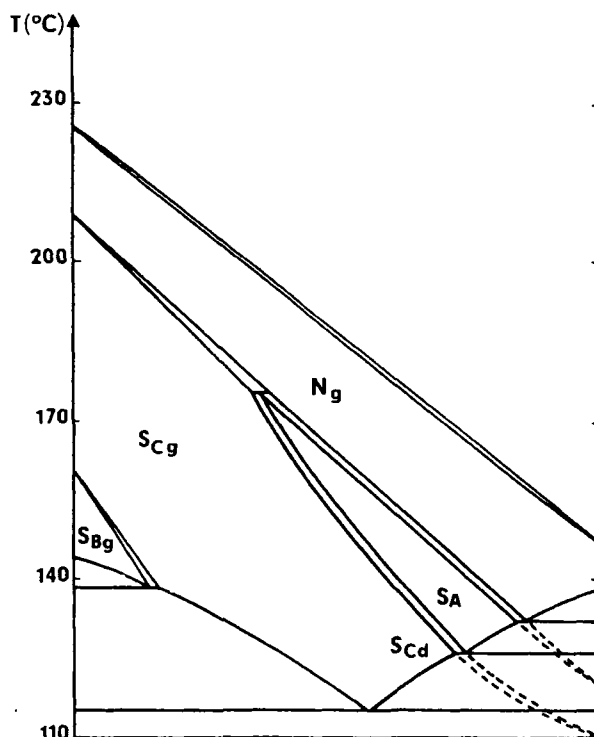


FIGURE 1 Diagramme de phase isobare des mélanges de 7 (représenté à droite) et de la bis(*N,N'*-térèphthalyldène)*p*-méthyl-4(*S*) hexyloxyaniline (représentée à gauche).

de phase isobares de mélanges binaires⁷ et d'extrapolation des thermo-barogrammes.⁸

Les natures de deux des mésophases de 7 sont déterminées par isomorphie⁹ avec des mésophases d'une base de Schiff optiquement active: la bis (*N,N'*-térèphthalyldène) *p*-méthyl-4 (*S*) hexyloxyaniline.¹⁰

L'allure du diagramme de phase (voir Figure 1) établie par examen d'une préparation de contact¹¹ montre l'existence d'une mésophase cholestérique stable et d'une phase smectique C torse métastable. La mésophase métastable intermédiaire est donc smectique A ce qui a été vérifié par isomorphie avec la bis(*N,N'*-térèphthalyldène)*p*-*n*-butylaniline. Le sens de torsion de la phase cholestérique est établi par comparaison¹² avec celui du benzoate de cholestéryle.¹³ Il est senestre (*Ng*). Dans le cas décrit sur la Figure 1, il existe à 150°C un mélange smectique C sans torsion. Les sens de torsion des phases smectiques C de ces deux corps sont donc différents.¹² Le sens de torsion de la phase smectique C de la bis(*N,N'*-térèphthalyldène)*p*-méthyl-4(*S*)hexyloxyaniline a été déterminé par examen de ses mélanges avec la bis(*N,N'*-

téréphthalylidène)*p-n*-butylaniline. Par une rotation droite de l'analyseur les isochromes convergent vers la zone de contact. La mésophase chirale est donc sénestre.¹⁴ La mésophase smectique C métastable de **7** est donc dextre (S_{Cd}). C'est, à notre connaissance, le premier exemple de corps qui présente deux mésophases de sens de torsion opposés.

DISCUSSION

Les composés **8** et **10** présentent des phases S_A métastables malgré d'importantes "excroissances": méthyle et isopropyle du menthyle, phényle de l' α -phénylbutyrate. On peut supposer que le composé **7** doit l'étendue relativement importante de sa phase cholestérique stable au fait que le radical isobornyle, grâce à sa forme globulaire, rest inscrit dans le cylindre de révolution du centre aromatique.

Le sens de torsion de la phase cholestérique du composé **9** est également établi par comparaison avec celui du benzoate de cholestéryle: il est sénestre (Ng). C'est le premier exemple de stéroïde cholestérique dépourvu de substituant en 3. La suppression de la substitution en 3β semble, en effet, défavoriser considérablement le mésomorphisme. Par exemple, un groupement aussi important que le radical *p*-méthoxycinnamoyloxy en 17β ne suffit pas pour obtenir un mésogène.¹⁵ C'est seulement avec l'introduction du groupement **1** utilisé ici, avec $Y = {}_n\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$, qu'apparaît une phase cholestérique stable. Enfin le composé **11** est un nouvel exemple de phénol mésogène. Pourtant les groupements polaires, tels que les fonctions amine ou phénol sont connus pour masquer d'éventuelles mésophases en augmentant la stabilité cristalline par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Des résultats récents^{16,17} ont montré qu'il était néanmoins possible de préparer de tels mésogènes à condition d'allonger suffisamment la partie aromatique. L'effet indésirable se trouve alors dilué et neutralisé.

CONCLUSION

La grande polyvalence de cette nouvelle série de mésogènes permet donc d'envisager la préparation d'autres dérivés mésomorphes de **1** dans lesquels on pourra introduire des restes Z, possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes tels que: métallocènes, radicaux libres ou réactifs divers.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur J. Jacques pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie

1. J. Malthete et J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **34**, 117 (1976).
2. G. W. Gray, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, John Wiley and Sons, New York (1974), vol. 1, p. 103.
3. D. Demus, H. Demus, et H. Zashcke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1974), p. 115; J. S. Dave et G. Kurian, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 175 (1977).
4. J. S. Dave et G. Kurian, *J. Phys.*, **36**, C1, 403 (1975).
5. Pouvoirs rotatoires des alcools de départ: *l*-isobornéol: $[\alpha]_{D}^{25} = -33.7^\circ$, éthanol, $c \sim 3$; *l*-menthol: $[\alpha]_{D}^{25} = -48.5^\circ$, éthanol, $c \sim 6$ et (5 α) androstanol-17 β : $[\alpha]_{D}^{25} = +9.4^\circ$, CHCl₃, $c \sim 1$.
6. O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*, Engelman, Leipzig (1904), p. 85.
7. M. Domon et J. Billard, *Pramàna*, suppl. 1, 131 (1975).
8. L. Liebert, W. B. Daniels, et J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **41**, 57 (1977).
9. J. Billard, *Bull. Soc. Fr. Miner.*, **95**, 206 (1972).
10. D. Coates et G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **34**, 1 (1976).
11. L. Kofler et A. Kofler, *Thermomikromethoden*, Verlag Chemie, Weinheim (1954).
12. J. Billard, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **274B**, 333 (1972).
13. G. Friedel, *Ann. de Phys.*, **18**, 466 (1922).
14. N. Isaert, J. Malthete, et B. Soulestin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 321 (1976).
15. J. Malthete, J. Billard, et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1199 (1974). (Le point de fusion du *p*-méthoxycinnamoyloxy-17 β (5 α) androstane est erroné: lire 190° au lieu de 150°).
16. R. Steinsträsser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11**, 633 (1972).
17. D. C. Schroeder et J. P. Schroeder, *J. Org. Chem.*, **41**, 2566 (1976).