



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Un Organométallique Disquogène Thermotrope

A. M. Giroud-godquin^a & J. Billard^b

^a Département de Recherche Fondamentale, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 20, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F.38041 Grenoble, Cédex, France

^b Laboratoire de Physique de la Matière condensée, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no 542, Collège de France, 75231 Paris - Cédex 05, France, et Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no 465, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655, Villeneuve D'ASQ Cédex, France

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: A. M. Giroud-godquin & J. Billard (1981): Un Organométallique Disquogène Thermotrope, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 66:1, 147-150

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072667>

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.

Un Organométallique Disquogène Thermotrope

A. M. GIROUD-GODQUIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 20, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F.38041 Grenoble - Cédex, France.

et

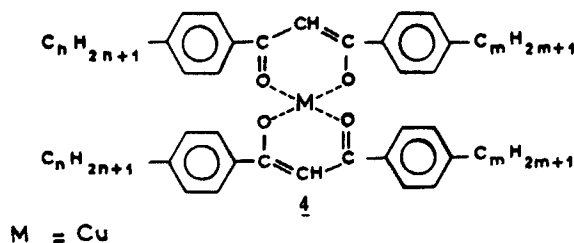
J. BILLARD

Laboratoire de Physique de la Matière condensée, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no 542, Collège de France, 75231 Paris - Cédex 05, France, et Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no 465, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve D'Asq Cédex, France.

(Received July 24, 1980)

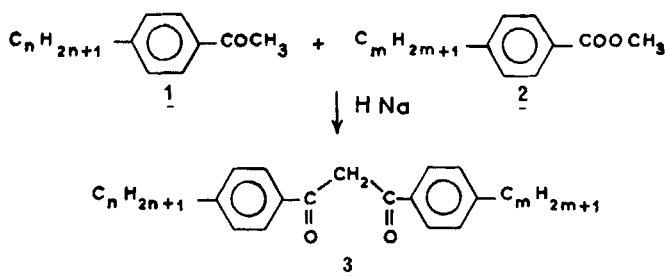
The first thermotropic organometallic discogen is synthesized: the bis(*p*-*n*-decyl benzoyl) methanato copper (II). These molecules having a $2/m$ symmetry form a stable discophase with binary or tetragonal symmetry. An intermediate of the synthesis: the bis(*p*-*n*-decyl benzoyl) methane has an optically biaxial stable mesophase: the clearing enthalpy is greater than the melting enthalpy.

Parmi les disquogènes actuellement connus,¹ seul le sel de sodium de l'acide 4, 4', 4'', 4''' tétracarboxylique phthalocyanine de cuivre contient un atome métallique, et seules les solutions aqueuses sont mésomorphes. En vue d'obtenir un complexe organo-métallique disquogène nous avons préparé le bis(*p*-*n*-décyl benzoyl) méthanato de cuivre (II) **4** ($m = 10$, $n = 10$, $M = \text{Cu}$) par action du chlorure cuivrique sur le bis(*p*-*n*-décyl benzoyl) méthane **3** ($m = 10$, $n = 10$).



Paper presented at the Eighth International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, June 30-July 4, 1980.

Ce composé intermédiaire **3** est préparé suivant la méthode de synthèse des β -dicétones dérivée du procédé de Burr, Holton et Webb:³ réaction du *p*-décyl benzoate de méthyle **2** ($m = 10$) dissous dans du diméthoxy éthane sur la *p*-décyl acétophénone **1** ($n = 10$) en présence d'hydrure de sodium.



Ce complexe métallique se présente sous forme de cristaux vert mordoré dont les caractéristiques physiques sont :

I.R. (nujol) $\text{cm}^{-1} = 1610(\nu_{\text{C=O}})$, $1590(\nu_{\text{C=C}})$; R.P.E. $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)a_{\text{Cu}} = 75 \text{ G}$; U.V. (cyclohexane) $\lambda_{\text{nm}}(\epsilon) = 352 (32.000)$; $286 (22.000)$; $273 (22.000)$; $220 (16.000)$. $(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_2)\text{Cu}$ (1071,1): C, H, O, Cu: Calc. 78,49; 9,50; 6,08; 5,93. Tr. 78,41; 9,68; 6,11; 5,80.

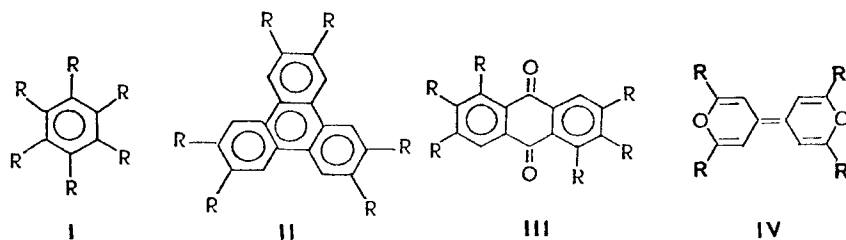
Ce composé présente deux transitions endothermiques à $85,5^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 22,7 \text{ kcal/mole}$) et $128,5^\circ$ ($\Delta H: 7,56 \text{ kcal/mole}$), (calorimètre CPC 600). Observée au microscope polarisant (Leitz, Pamphot) à platine chauffante (Mettler, FP.52), la phase intermédiaire du complexe métallique, obtenue par refroidissement du liquide est biréfringente. En appuyant sur le couvre-objet, on la déforme et il apparaît des défauts à axes rectilignes.⁴ Dans une plage à biréfringence uniforme, ces axes sont parallèles à deux directions perpendiculaires entre elles. Cette phase mésomorphe possède donc une symétrie binaire ou quadratique. Cette molécule de symétrie $2/m$ analogue à celle de l'hexa-*n*-octanoate de rufigallo⁵ est donc disquogène thermotrope. Nous ne sommes pas parvenus à établir sa miscibilité totale à l'état disquotique avec un mésogène connu. Dans le tableau I sont données les températures T_L d'apparition de la phase liquide. Elles sont toutes inférieures aux températures de clarification des constituants.

Le bis(*p*-*n*-décyl benzoyl) méthane **3** ($m = 10$, $n = 10$) intermédiaire de synthèse du complexe organo métallique précédent, présente les caractéristiques suivantes :

I.R. (nujol, cm^{-1}) $1610(\nu_{\text{C=O}})$, $1590(\nu_{\text{C=C}})$. R.M.N. (CDCl_3 , TMS) $\delta \text{ ppm} = 11,9 (\text{S}, 1 \text{ H}) \text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (504,8): Calc. (C, H, O) 83,28; 10,36; 6,34; Tr. 83,16; 10,15; 6,36.

TABLEAU I

Disquogènes avec lesquels l'isomorphie disquotique a été recherchée.



Partie centrale	R	Référence	$T_L (^{\circ}\text{C})$
I	$n\text{ C}_7\text{H}_{15}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	6	79
II	$n\text{ C}_7\text{H}_{15}-\text{O}-$	4	77
II	$n\text{ C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	7	84
II	$n\text{ C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	8	117
II	$n\text{ C}_9\text{H}_{19}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	8	119
III	$n\text{ C}_7\text{H}_{15}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	5	95
IV	$n\text{ C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-$	9	105

T_L est la température la plus basse à laquelle une phase liquide est en équilibre dans ces mélanges binaires.

Ce composé possède deux transitions endothermiques à 46°C ($\Delta H = 6,89$ kcal/mole) et $68,5^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 8,5$ kcal/mole), à rapprocher de la 1,3-bis[4-(4 acetoxy phenyl azo)phényl]propanedione nématogène.¹⁰ Par refroidissement lent du liquide, la phase intermédiaire de la β -dicétone **3** peut être obtenue sous forme de grandes plages à biréfringence uniforme, optiquement biaxes et sensiblement perpendiculaires à l'un des axes optiques. En appuyant sur le couvre-objet, on induit des défauts. Cette phase semble être smectique,

bien que nous ne soyons pas encore parvenus à son identification par isomorphie. L'enthalpie de clarification est supérieure à l'enthalpie de fusion, phénomène rare mais déjà observé pour un mésogène calamitique¹¹ et un mésogène disquotique.⁹

L'étude de ces bis(*p*-*n*-alkyl benzoyl) méthane mésogènes et des complexes organométalliques dérivés disquotiques est actuellement poursuivie.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur A. Rassat et le Dr. P. Rey pour leurs aides lors de nombreuses discussions, et les Dr. J. C. Duboid et H. Strzelecka et leurs équipes, qui ont confié les produits qu'ils ont synthétisés.

Références

1. J. Billard, *Chemical phys. Ser.* vol. 11 (Springer, Berlin), p. 383 (1980).
2. S. Gaspard, A. Hochapfel et R. Viovy, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **289C**, 387 (1979).
3. J. G. Burr, W. F. Holton, et G. N. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4903 (1950).
4. J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, et A. Zann, *Nouv. J. Chimie*, **2**, 535 (1978).
5. A. Quéguiner, A. Zann, J. C. Dubois, et J. Billard, *Proc. Int. Liquid Crystals Conf.*, Bangalore, 1980 (Heyden and Son, Londres), p. 35.
6. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, et K. A. Suresh, *Prámana*, **9**, 471 (1977).
7. C. Destrade, M. C. Mondon, et J. Malthête, *J. de Phys.*, **40C3**, 17 (1979).
8. Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, et H. Gasparoux, *Phys. Lett.*, **72A**, 251 (1979).
9. R. Fuguitto, H. Strzelecka, A. Zann, J. C. Dubois, et J. Billard, *Chem. Comm.*, 271 (1980).
10. D. Demus, H. Demus, et H. Zashcke, *Flüssige Kristalle in Tabellen* (Verlag f. Grundstoff-industrie, Leipzig, 1974) p. 49.
11. A. de Vries et D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 311 (1972).