

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

On: 21 February 2013, At: 11:33

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>

Synthese et Proprietes Redox des π -Donneurs Mesogenes

V. Gionis^a, R. Fugnitto^a, G. Meyer^a, H. Strzelecka^a & J. C. Dubois^b

^a CNRS, GR 12, 94320, Thiais, France

^b Compagnie Thomson CSF, Domaine Courbeville, 91405, Orsay, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: V. Gionis, R. Fugnitto, G. Meyer, H. Strzelecka & J. C. Dubois (1982): Synthese et Proprietes Redox des π -Donneurs Mesogenes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 90:1-2, 153-162

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948208076178>

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.

Synthese et Proprietes Redox des π -Donneurs Mesogenes

V. GIONIS, R. FUGNITTO, G. MEYER et H. STRZELECKA

CNRS, GR 12, 94320-Thiais, France

et

J. C. DUBOIS

Compagnie Thomson CSF, Domaine Courbeville, 91405, Orsay, France

(Received May 18, 1982; in final form June 21, 1982)

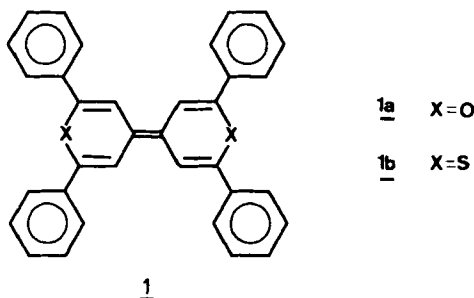
In the sequence of previous work on 2,2',6,6'-tétraryyl-4,4'-bipyrranylidène and their sulfur analogs^{1,2} we report the synthesis (Scheme 1 and 2) and redox properties of heterocycles having long chain substituents. Introduction of four alkyl groups C_nH_{2n+1} in the para position of the phenyl groups leads to π -donors having mesomorphic (disco-like) properties ($n > 9$).

In contrast, the presence of alkyloxy substituents leads only to mesomorphic species when the heteroatom is S but not O ($n \geq 12$).

All new donors give stable 1:1 charge transfer complex with TCNQ, several of them having also mesomorphic properties.

Les bipyrranylidène-4,4' et leurs analogues soufrés, bithiopyrranylidène-4,4' conduisent à des complexes à transfert de charge¹ ou à des sels radicalaires² à *caractère métallique* uniquement quand les hétérocycles portent des substituants aromatiques.³

Les composés **1** possèdent des structures centrosymétriques, presque planes^{4,5}



Récemment nous avons démontré que l'introduction sur les cycles phényle dans le composé **1a**, en position para, de 4 chaînes latérales C_nH_{2n+1} ($n > 9$) a pour conséquence de conduire à des *mésophases discotiques* de symétrie binaire ou tétragonale.⁶

Nous décrivons ici la synthèse des séries d'hétérocycles du type **1** dans lesquels les groupes phényle portent des substituants à longue chaîne: *n*-alkyle C_nH_{2n+1} et *n*-alcoxy OC_nH_{2n+1} .

Nous examinons ensuite l'impact de divers paramètres (la nature des substituants, la longueur de la chaîne, leurs positions dans le cycle, la nature de l'hétéroatome X) premièrement sur le mésomorphisme, deuxièmement sur les propriétés redox de ces systèmes. Enfin, nous décrivons la possibilité qu'offrent ces π -donneurs pour former des complexes à transfert de charge.

I. SYNTHÈSE

Les tetraaryl-2,2',6,6' bipyranlylidènes-4,4' (composés **2-5**) ont été préparés en deux étapes à partir des acétophenones substituées (Schéma 1).

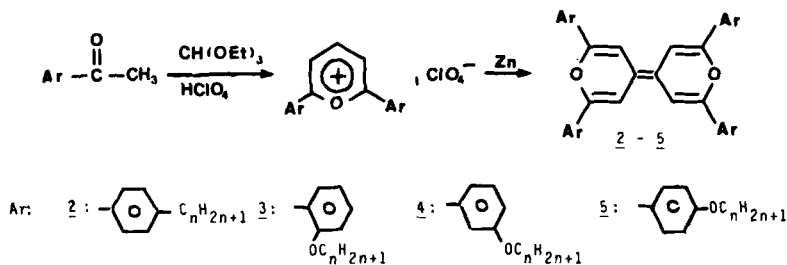


SCHÉMA 1

Les tetraaryl-2,2',6,6' bithiopyranlylidènes-4,4' (composés **6 et 7**) ont été préparés à partir des diaryl-1,5 pentane-diones-1,5 par l'intermédiaire des perchlorates de thiopyrylium (Schéma 2)

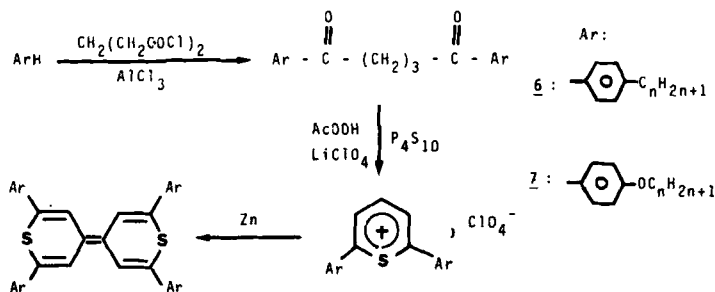


SCHÉMA 2

Le Tableau I présente les dérivés *p*-alkylés **2** et **6**. Le Tableau II groupe les composés alcoxy substitués: **3**, **4**, **5** et **7**.

Tous ces nouveaux composés ont été caractérisés par la spectroscopie UV-Vis. (voir partie expérimentale).

II. PROPRIETES REDOX

Nous avons groupé dans le Tableau III les résultats des mesures électrochimiques, effectuées par voltamétrie cyclique sur les donneurs synthétisés. La vitesse de balayage est de 0,1 V/s. L'électrode de travail est en platine. Les mesures de potentiel ont été effectuées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. La concentration des substrats est de 10^{-3} M dans CH_2Cl_2 . Nous avons utilisé Bu_4NBF_4 0,1 M comme sel de fond. L'ensemble de voltamétrie cyclique est constitué par un potentiostat à compensation de chute ohmique,^{7a} un générateur de signaux G.S.T.P. Tacussel et une table traçante SEFRAM. Nous avons inclus dans le Tableau III les valeurs relatives aux composés **1a**^{7b} et **1b**^{7b} et aux dérivés O-méthylés ($n = 1$) en position para.

III. DISCUSSION

III.A. Mesomorphisme⁸

Les dérivés portant les substituants *n*-alkyle en position para sont discotiques à partir de $n = 9$ quelque soit l'hétéroatome X. Les températures de transition sont plus basses pour les dérivés soufrés (Tableau I).

L'introduction des substituants alcoxy $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ dans les phényles portés par les hétérocycles oxygénés a pour conséquence d'abaisser la température de fusion d'une façon notable ($\geq 150^\circ$) par rapport au composé **1a** ($F = 320\text{--}323^\circ$).^{7c}

Aucun composé dans cette série n'est mésomorphe. Dans la série des dérivés meta-alcoxy **4**, on remarque un polymorphisme pour les composés avec $n = 8, 9$ et 12 . Le point de fusion est peu influencé par la longueur de la chaîne (Tableau II).

Dans la série soufrée *p*-alcoxylée **7**, seul le composé avec $n = 12$ présente une mésophase discotique. La transition *D*-*I* se situe à une température plus basse que celle du dérivé alkylé correspondant. Le phénomène inverse a été observé dans d'autres séries de mesogènes hétérocycliques.^{9,10}

TABLEAU I
Dérivés portant en position para des substituants alkyle C_nH_{2n+1} .

N°	X	n	Rdt %	Mode de purification	Transition des phases ^d			
					Cristal 1	Cristal 2	Mésophase	Liquide
2	O	5	62	a,b	X	X		228 X
		8	40	a,b	X			186 X
		9	40	a,b				(8.1) X
		12	72	a,b				171.5 X
6	S				X	X		(5.0) X
						96 (3.8)		147 X
		9	85	a,c				(6.7) X
		12	25	a,c				167.5 X
								(3.5) X
								143 X
								(4.9)

^a Extraction avec le toluène ou xylène et recristallisation dans ^b hexane, ^c hexane-éthanol 9:1.

^d Températures (°C) et enthalpies de transition en (K cal/mole) entre des phases indiquées par X.

TABLEAU II
Dérivés portant des substituants alcoxy $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$.

N°	X	Position	n	Rdt %	Mode de purification	Transition des phases ^d			
						Cristal 1	Cristal 2	Mesophasé	Liquide
3		o	7	55	a,b	X			152 (15.26)
			8	73	•	X			120 (15.13)
			9	86	a,b	X			114.5 (12.3)
			12	64	a,b	X	38 (ε)	X	101 (12.1)
4	O	m	7	46		X			133.5 (5.8)
			8	62	Extraction au xylène deux fois	X	120 (5.8)	X	132 (9.1)
			9	60		X	46 (ε)	X	129 (16.4)
			10	61		X			129 (19.3)
			12	66		X	109 (ε)	X	129 (19.2)
5		p	7	32	a,c	X			188 (16.9)
			8	42	a,c	X			176 (14.2)
			9	47	a,b ou c	X			156 (13.5)
			12	48	a,c	X			112.5 (12.8)
7	S	p	9	88	a,c	X	87 (7.5)	X	163 (16.4)
			12	77	a,c	X	94.5 (4.6) X	86 (16.6) X	140.5 (6.6)

^a Extraction avec le toluène ou xylène et recristallisation dans ^b hexane, ^c hexane-éthanol 9:1.
^d Températures (°C) et enthalpies de transition en (K cal/mole) entre des phases indiquées par X.

III.B. Propriétés redox

Les radicaux cations et les dications formés à partir de tous les composés du Tableau III sont stables chimiquement au moins pendant la durée de balayage. On observe en effet par voltamétrie cyclique que l'intensité du courant cathodique est voisine de celle du courant anodique et ceci pour une vitesse de balayage relativement faible (0, 1 V/s). $E_{1/2}$ est calculé d'après la formule $E_{1/2} = 1/2(E_p, \text{cath} + E_p, \text{anod})$

La valeur de $\Delta E = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ est reliée à la constante K de dismutation^{7c} relative à l'équilibre

$$D^{2+} + D^{\circ} \rightleftharpoons 2D^{\cdot} \quad K = \frac{|D^{\cdot}|^2}{|D^{\circ}| |D^{2+}|}$$

TABLEAU III
Potentiels d'oxydation de bipyranilidènes et de bithiopyranilidènes.

N°	Substituants position	<i>n</i>	$E_{1/2}^1(V)$	$E_{1/2}^2(V)$	ΔE
1a			0.22	≈0.68	0.46
2	<i>p</i> -C _n H _{2n+1}	8	0.15	^a	
		9	0.14	0.59	0.45
		12	0.16	0.60	0.44
3	<i>o</i> -OC _n H _{2n+1}	7	0.11	0.64	0.53
		8	0.10	0.64	0.54
		9	0.10	0.64	0.53
		12	0.08	0.62	0.54
4	<i>m</i> -OC _n H _{2n+1}	7	0.26	0.64	0.38
		8	0.29	0.68	0.39
		9	0.26	0.67	0.41
		12	0.27	^a	
5	<i>p</i> -OC _n H _{2n+1}	1	0.02	^a	
		7	0.03	0.49	0.46
		9	0.06	0.49	0.43
		12	0.03	0.49	0.46
1b			0.33	0.55	0.22
6	<i>p</i> -C _n H _{2n+1}	9	0.28	0.51	0.23
		12	0.28	0.50	0.22
7	<i>p</i> -OC _n H _{2n+1}	1	0.21	0.45	0.24
		9	0.19	^a	
		12	0.20	0.44	0.24

^a La deuxième vague ne se présente pas sous une forme simple, on ne peut donner de valeur de $E_{1/2}^2$.

par la relation

$$\log K \approx \frac{E_{1/2}^2 - E_{1/2}}{0.059}.$$

Pour les dérivés de dipyranyldène **2**, **3**, **4**, **5** K est de l'ordre de 10^6 – 10^9 , ce qui montre une très faible tendance à la dismutation, par rapport aux dérivés de dithiopyranylidène **6**, **7** où K est de l'ordre de 10^3 .

La valeur de ΔE ne varie pas à l'intérieur des séries en fonction de la longueur de la chaîne. En plus ΔE n'est pas influencée par l'introduction des substituants en position para quelque soit la nature des substituants (voir ΔE des séries **2**, **5** et **6**, **7** par rapport aux ΔE des **1a** et **1b** correspondants).

La facilité d'oxydation des composés du Tableau III est liée à l'effet donneur des groupes alkyles et alcoxy ainsi qu'à leurs positions respectives dans le cycle aromatique. On constate que les dérivés **5**, substitués en position para sont plus oxydables que leurs isomères ortho **3**. L'introduction des substituants alcoxy en position méta (composés **4**) rend les composés moins oxydables.

Le transfert électronique relatif à la première vague, mesuré sur électrode de platine est plus rapide pour les composés soufrés **6** et **7** ($\Delta E_p = E_{an} - E_{cath} = 70$ mV) que pour les composés oxygénés **2**–**5** ($\Delta E_p = 80$ – 100 mV). Ceci est vraisemblablement dû à une délocalisation de charge plus importante dans le cas des composés soufrés. Le transfert électronique reste néanmoins plus lent pour les composés substitués que pour **1a** et **1b** ($\Delta E_p = 60$ mV). Cela signifie que le transfert est plus difficile. En effet, le substrat est plus éloigné de l'électrode, par suite de l'encombrement dû à ses longues chaînes.

Il faut cependant noter que les ΔE_p obtenus sur électrodes métalliques solides conduisent à des valeurs apparentes de constantes de transfert d'électrons souvent inférieures aux valeurs réelles. Cet effet est vraisemblablement dû à l'état de la surface de l'électrode.^{7d}

III.C. Complexes à transfert de charge

Tous ces nouveaux donneurs opposés à TCNQ conduisent aux complexes 1:1, stables en solution et à l'état solide pour un large intervalle de température. Les composés discotiques **2**, **6**, **7** après complexation présentent aussi les propriétés mésomorphes.¹¹

Les résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire pour former de tels complexes de faire réagir un donneur mésomorphe avec un accepteur mésomorphe. Il suffit qu'un des deux partenaires, dans notre cas un π -donneur, possède l'empilement colonnaire du type discotique.

Il convient de noter que les TTF (tétrathiofulvalènes) substitués par des groupements alkyle C_nH_{2n+1} ne donnent pas les complexes isolables avec TCNQ.¹² Dans ce cas leur formation a été mise en évidence uniquement en solution.

CONCLUSION

Parmi les hétérocycles synthétisés ceux substitués en para présentent un intérêt en tant que matériaux mésomorphes. Les propriétés redox varient peu à l'intérieur de chaque série. Autrement dit les facteurs stériques jouent ici un rôle secondaire par rapport aux facteurs électroniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matieres premieres et Intermediaires

Les p-alkyl acétophénones ont été préparés selon Réf. 13.

Les alcoxy acétophénones ont été synthétisées par alcoylation des hydroxyacétophénones par la méthode de Gray¹⁴ et purifiés par recristallisation dans le méthanol.

Les diaryl-1,5-pentadiones-1,5: par acylation des alkylbenzènes ou alkylphényléthers avec le chlorure de glutaryle en présence de $AlCl_3$, solvant: CH_2Cl_2 .¹³

*Les perchlorates de diaryl-2,6 pyrylium*¹⁵ Ils ont été obtenus par l'hétérocyclisation des acétophénones substitués avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d' $HClO_4$ dans les conditions décrites par Dorofeenko et coll.¹⁶ pour le perchlorate de diphenyl-2,6-pyrylium.

*Les perchlorates de diaryl-2,6 thiopyrylium*¹⁵ Proviennent de l'hétérocyclisation de diaryl-1,5-pentadiones-1,5 à l'aide de P_4S_{10} — CH_3COOH — $LiClO_4$.

Bipyrranylidenes-4: 4' composés 2–5 Ils ont été préparés par la réduction des sels de pyrylium correspondants selon le procédé décrit pour le composé 1a,¹⁷ légèrement modifié.

Mode opératoire général La solution (ou la suspension) de perchlorate de diaryl-2,6 pyrylium (0.005 mole) dans l'acétonitrile anhydre (passé par une colonne de Al_2O_3 neutre) (80 ml) est portée à ébullition sous un courant d'azote durant 1 h afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le solvant. Ensuite le Zn en poudre (0.015 mole) (Touzart et Matignon) est ajouté par petites portions et le mélange est porté à reflux durant 4 heures. Les solides sont essorés (les composés 2–5 sont pra-

tiquement insolubles dans l'acétonitrile), séchés et purifiés par extraction dans un solvant approprié (Tableaux I et II).

Bithiopyrannylidènes-4,4'; *composés 6 et 7* Préparés aussi par la réduction des perchlorates de thiopyrylium avec Zn, avec le même rapport de réactifs.

IR: Bipyrrannylidènes-4,4' $\nu_{C=C}$ 1660 cm^{-1}

Bithiopyrrannylidènes-4,4' $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1}

Caractéristique spectrale UV-vis.

TABLEAU IV
Influence des substituants sur les propriétés spectrales UV vis.

No.	X	UV-vis	(CH ₂ Cl ₂) nm	
1a		460	439 (ep)	231
2		460	439 (ep)	231
3	O	456	—	223
4		458	439 (ep)	223
5		454	439 (ep)	231
1b		475	264	238
6	S	476	438 (ep)	231
7		474	—	267 (ep)

Références et notes

- (a) J. Alizon, J. Galice, H. Robert, G. Delplanque, C. Weyl et H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 91 (1976). (b) H. Strzelecka, W. Schönfelder et J. Rivory, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **52**, 307 (1979).
- D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, S. Lefrant, J. Rivory, E. Rzepka et H. Strzelecka, *Solid. State Commun.*, **34**, 873 (1980).
- En revanche, le tétraméthyl-2,2',6,6' bithiopyrannylidène-4-4'-TCNQ est un semi-conducteur à structure alternée, B. F. Darocha, D. Titus et J. Sandman, *Acta Cryst.*, **B**, **35**, 2445 (1979).
- H. R. Luss et D. L. Smith, *Acta Cryst.*, **B**, **36**, 986 (1980).
- D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, R. Fugnitto, V. Gionis et H. Strzelecka, *Acta Cryst.*, **B38**, 1629 (1982).
- (a) R. Fugnitto, H. Strzelecka, A. Zann, J. C. Dubois et J. Billard, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 271 (1980). (b) J. C. Dubois et J. Billard, *ACS, Las Vegas MEETING*, Mars 1982 (proceeding à paraître).
- (a) D. Garreau et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 309 (1972). (b) G. A. Reynolds et C. H. Chen, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 627 (1981). (c) S. Hüning, D. Scheutzw et H. Schlaf, *Liebigs Ann. Chem.*, **765**, 126 (1972). (d) C. Amatore, J. M. Saveant et D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.
- La détermination et l'identification des diverses phases mésomorphes de cette série feront l'objet d'une publication à part.
- V. V. Titov et A. I. Pavlutchenko, *Kh. Het. Soed.*, **3** (1980) et les références citées.

10. B. M. Bolotin, L. S. Zerukina, R. U. Safina, W. W. Egorkin, R. I. Kuliev, *Zh. Het. Soed.*, 1355 (1981).
11. Les propriétés physiques de ces complexes seront publiées prochainement.
12. U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, R. J. Cox et A. M. Giroud, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 497 (1980).
13. C. S. Marvel et D. J. Casey, *J. Org. Chem.*, **24**, 954 (1959).
14. G. W. Gray et B. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1954).
15. Les détails de synthèse et les propriétés mésomorphes des perchlorates feront l'objet d'un article séparé.
16. G. N. Dorofeenko, U. V. Majeritskij, E. P. Olekhovitch et A. J. Wasserman, *Zh. Org. Kh.*, **9**, 395 (1973).
17. C. Fabre, R. Fugnitto et H. Strzelecka, *Compt. rendus*, **282C**, 175 (1976).