

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

On: 20 February 2013, At: 11:59

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>

Influence du Nombre de Chaînes Latérales sur les Propriétés Mésogènes de Dérivés Porphyriniques

S. Gaspard^a, P. Maillardet^b & J. Billard^c

^a Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, Grille d'Honneur, Parc de Saint-Cloud, 92211, Saint-Cloud, France

^b Institut Curie, Section de Biologie, Bâtiment 110, Centre Universitaire, 91405, Orsay, France

^c Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Equipe associée au CNRS), COLLÈGE DE FRANCE, 75231, Paris Cedex 05, France

Version of record first published: 17 Oct 2011.

To cite this article: S. Gaspard, P. Maillardet & J. Billard (1985): Influence du Nombre de Chaînes Latérales sur les Propriétés Mésogènes de Dérivés Porphyriniques, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 123:1, 369-375

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948508074791>

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.

Influence du Nombre de Chaînes Latérales sur les Propriétés Mésogènes de Dérivés Porphyriniques†

S. GASPARD,‡ P. MAILLARD§ et J. BILLARD||

‡*Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, Grille d'Honneur, Parc de Saint-Cloud 92211 Saint-Cloud (France)*

§*Institut Curie, Section de Biologie, Bâtiment 110, Centre Universitaire, 91405 Orsay (France)*

||*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Equipe associée au CNRS), Collège de France, 75231 Paris Cedex 05 (France)*

(Received July 19, 1984)

Four tetrapyrrolic mesogens with tetragonal molecular symmetry have been described previously. To observe if the mesogenic character is preserved on reducing the number of the flexible side chains to two or one, six phenoxy-5-tritoly-10,15,20-porphyrins and two diphenyl-5,15-octamethyl-2,3,7,8,12,13,17,18 porphyrins have been synthesized, studied by DSC, and observed with a polarizing microscope. These derivatives are non mesogenic. But mixtures of copper derivatives having one para n-dodecyloxy or n-docosyloxy side chain with paraffins or alkane halogenides having the same lengths exhibit monotropic mesophases.

Quatre mésogènes tétrapyrroliques à symétrie moléculaire quaternaire ont déjà été décrits. Pour observer si le caractère mésogène subsiste lorsque le nombre des chaînes latérales flexibles est réduit à deux ou un, six différentes phénoxy-5-tritoly-10,15,20-porphyrines et deux diphénoxy-5,15-octaméthyl-2,3,7,8,12,13,17,18-porphyrines ont été synthétisées, étudiées par calorimétrie et observées avec un microscope polarisant. Ces dérivés ne sont pas mésogènes. Toutefois, des mélanges de dérivés cuivrés monosubstitués en para par des chaînes n-dodécyloxy ou n-docosyloxy avec des paraffines ou des halogénures d'alcane de mêmes longueurs présentent des mésophase métastables.

†Paper presented at the 10th International Liquid Crystal Conference, York, 15th–21st July 1984.

INTRODUCTION

Pour élucider les relations entre la structure moléculaire et la stabilité thermodynamique des discophases, il est nécessaire d'élaborer de nouveaux discogènes.¹ La phtalocyanine de cuivre 4,4',4'',4''' tétra-carboxylée a été le premier discogène à symétrie moléculaire quaternaire et lyotrope décrit.² Par adjonction de huit chaînes flexibles sur les noyaux benzéniques ce type de macrocycle a permis d'obtenir deux discogènes thermotropes.³ Un dérivé octasubstitué de l'uroporphyrine a été signalé pour présenter une discophase thermotrope.⁴ Dans tous ces cas, les molécules présentent la même symétrie quaternaire que le macrocycle tétrapyrrolique. Dans le but d'observer si le caractère mésogène subsiste quand le nombre des chaînes latérales flexibles est réduit à deux ou un, six phénoxy-5-tritoly-10,15,20-porphyrines (I) (Figure 1) et deux diphénoxy-5,15-octaméthyl-2,3,7,8,12,13,17,18-porphyrines (II) (Figure 1) ont été synthétisées et étudiées.

PREPARATION DES COMPOSES

Les composés de la série *I* sont préparés par condensation dans le DMF d'un halogénure d'alcane sur la 5-(p-hydroxyphényl)-10,15,20-tri-p-tolyl porphyrine,⁵ éventuellement métallés par les méthodes usuelles,⁶ purifiés par chromatographie et séchés à 110°C sous 0.1 mm de mercure pendant 24 heures. Ces porphyrines se présentent sous forme d'huiles très visqueuses fortement colorées. Elles se solidifient en quelques semaines. Des données de caractérisation sont reportées dans les tableaux I et II.

Deux composés de la série *II* sont préparés par condensation dans le DMF d'un halogénure d'alcane sur la 5,15-bis-(p-hydroxyphényl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaméthyl porphyrine synthétisée par la méthode de Gunter et al. modifiée.⁷ Ces composés sont métallés par la même méthode que pour les dérivés *I* et séchés sous 0.1 mm de mercure à 210°C. Des données de caractérisation sont reportées dans les tableaux I et II.

OBSERVATIONS

Les produits ainsi préparés sont observés avec un microscope polarisant (Leitz, Panphot) équipé d'une platine chauffante (Mettler, F.P. 52).

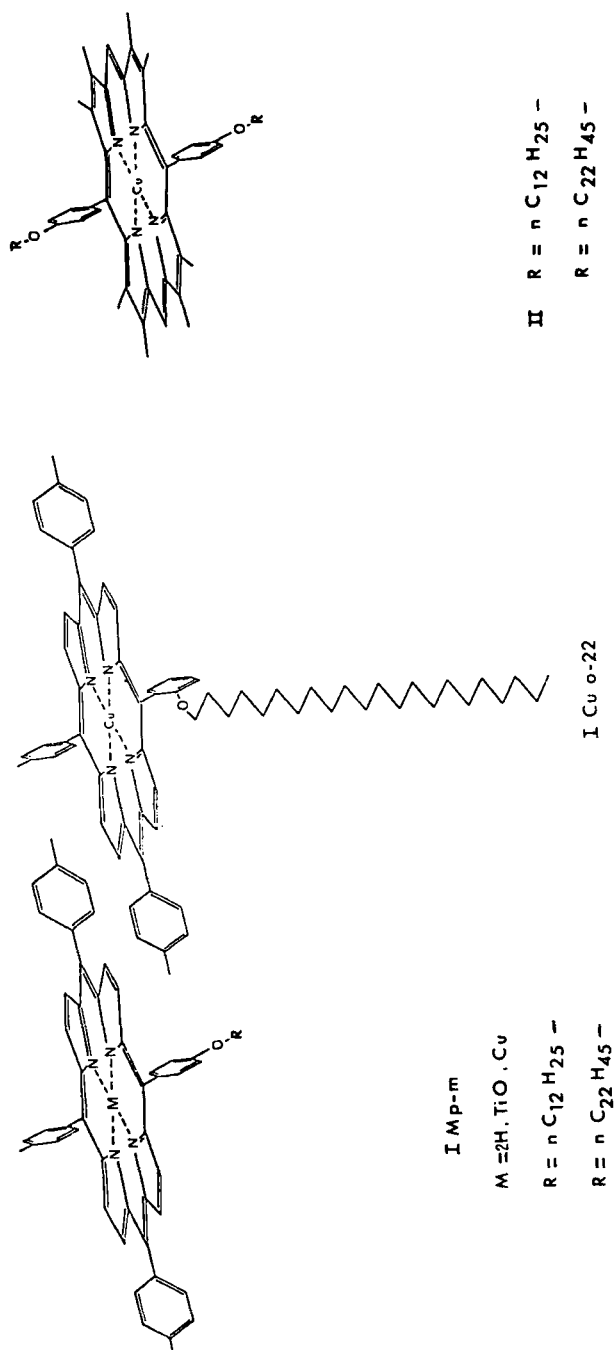


FIGURE 1.

TABLEAU I

Spectres d'absorption dans le chloroforme à 20°C

Composé	Soret (nm \pm 2)		visible (nm \pm 2)		
<i>I Cu o-22</i>	418	541	575 (ép)		
<i>I 2H p-12</i>	412	519	555	594	650
<i>I 2H p-22</i>	412	519	555	594	649
<i>I TiO p-12</i>	428	519 (ép)	556	595	
<i>I Cu p-12</i>	419	542	575 (ép)		
<i>I Cu p-22</i>	419	542	575 (ép)		
<i>II Cu p-12</i>	410	535	570		
<i>II Cu p-22</i>	410	535	570		

Les composés *II-12* et *II-22* dont les molécules admettent un axe de symétrie binaire se présentent sous forme d'aiguilles cristallines fortement colorées en rouge. Ils présentent plusieurs formes cristallines. Les températures de fusion se situent respectivement à 195°C et 158°C. Le seul composé *I* substitué en ortho préparé est le dérivé cuivré ortho-*n*-docosyloxy: *I Cu o-22*, il est liquide à la température ambiante. Cinq composés *I* *p*-alcoxy (*I p-m* où *m* est le nombre de carbones de la chaîne alcoxy) ont été préparés. Les corps non métallés (*M* = *2H*, Figure 1) *I 2Hp-12* et *I 2Hp-22* se décomposent avant de fondre. Le dérivé du titanyl *I TiO p-12* se présente sous forme d'un verre que nous ne sommes pas parvenus à cristalliser.

Les dérivés cuivrés *I Cu p-12* et *I Cu p-22* chromatographiés seulement sur plaque présentent après chauffage à 200°C et trempe à la température ambiante, des plages à biréfringence roulante. Leurs analyses enthalpiques (microcalorimètre Perkin-Elmer, DSC II) fournissent des pics étalés non reproductibles. Un séchage plus poussé (259°C sous 0.1 mm de mercure) améliore sensiblement les résultats de la microanalyse, ce qui suggère la présence de traces d'impureté. Ce sont des mélanges des produits cherchés et de traces d'halogénures d'alcanes qui ont servi à leur préparation. Si les chromatographies sont effectuées en éluant au préalable avec de l'hexane puis du chlorure de méthylène des produits purs sont obtenus⁸ (voir Tableau II**).

Les analyses enthalpiques fournissent des résultats reproductibles. Pour *I Cu p-12* la fusion est à 244,3°C et la variation d'enthalpie de 2,8 kcal mole⁻¹. Le composé *I Cu p-22* présente trois transitions solide-solide:

29,5°C; 1,3 kcal/mole

45,5°C; 1,8 kcal/mole

59,7°C; 1,42 kcal/mole

TABLEAU II

Microanalyses des composés étudiés après séchage à 110°C sous 0,1 mm de mercure (*) produits séchés à 210°C sous 0,1 mm de mercure, (**) résultats obtenus après élimination complète du bromure d'alcane par chromatographies successives (8)

Composé	Formule brute	Masse	Mesurée (calculée)			
			C	H	N	
<i>I Cu o-22</i>	$C_{69}H_{78}N_4OCu$	1041,55	77,71	(79,50)	7,77	(7,49)
<i>I 2H p-12</i>	$C_{59}H_{64}N_4O$	841	75,70	(84,24)	7,00	(7,19)
<i>I 2H p-22</i>	$C_{69}H_{80}N_4O$	940	80,0	(84,49)	10,97	(8,16)
<i>I TiO p-12</i>	$C_{59}H_{58}N_4O_2Ti$	901,9	77,63	(78,50)	6,64	(6,43)
<i>I Cu p-12</i>	$C_{59}H_{58}N_4OCu$	901,55	77,72	(78,53)	6,48	(6,43)
			78,17*		6,42*	
			78,53**		6,44**	
<i>I Cu p-22</i>	$C_{69}H_{78}N_4OCu$	1041,55	78,26*	(79,50)	7,43*	(7,49)
			79,40**		7,50**	
<i>II Cu p-12</i>	$C_{58}H_{82}N_4O_2Cu$	929,55	74,90	(74,84)	8,84	(8,82)
<i>II Cu p-22</i>	$C_{78}H_{122}N_4O_2Cu$	1209,55	77,30	(77,38)	10,08	(10,09)
						(4,63)
						(5,38)
						(6,66)
						(5,71)
						(6,21)
						(6,21)
						(5,38)
						(6,02)

et la fusion 202,7°C; 3,5 kcal/mole (à la première chauffe les résultats sont différents).

Pour vérifier que les formations de mésophases étaient bien dues à des mélanges de ces produits avec les halogénures d'alcane, des préparations de contact⁹ sont observées au microscope polarisant. Les mélanges de *I Cu p-12* et de 1-bromo-n-dodécane peuvent être portés jusqu'à 167°C où l'évaporation du bromure devient importante. L'évaporat trempé et observé à la température ambiante présente des plages biréfringentes à tecture "*Schlieren*". Les mélanges de *I Cu p-22* et de 1-iodo-n-docosane ($F = 47,9^\circ\text{C}$) peuvent être portés à 205°C où la miscibilité totale à l'état liquide est observée. Après trempe à la température ambiante, la préparation présente dans le contact, une zone biréfringente à texture "*Schlieren*". Au chauffage l'iodure pur fond et la mésophase subsiste. Cette mésophase se transforme très lentement en cristaux à 27°C (en plus de 24 heures).

Pour vérifier que ces mésophases ne résultent pas de réactions mettant en jeu les halogénures d'alcane, les mélanges de *I Cu p-12* et *I Cu p-22* avec les paraffines correspondantes sont étudiées. Les mélanges de *I Cu p-12* et de n-dodécane ($F = -10^\circ\text{C}$, E.G.A. Chemie, Steinheim) peuvent être portés à 100°C où l'évaporation de la paraffine devient rapide. L'évaporat observé à la température ambiante présente des plages biréfringentes à texture "*Schlieren*". Les mélanges de *I Cu p-22* et de n-docosane ($F = 44^\circ\text{C}$, E.G.A. Chemie, Steinheim) peuvent être portés à 205°C où la miscibilité totale à l'état liquide est observée. Après trempe à la température ambiante la préparation présente dans le contact une mésophase très visqueuse à fins domaines biréfringents. Elle donne lentement naissance à des cristaux. Au chauffage, cette mésophase disparaît à 75,9°C et les cristaux se transforment en liquide à 100,7°C. Des mélanges de *I Cu p-12* et *I Cu p-22* avec de longues paraffines présentent donc des mésophases métastables.

CONCLUSION

Contrairement aux dérivés tétrapyrroliques de symétrie quaternaire, les composés porphyriniques à une ou deux longues chaînes latérales étudiés ici ne sont pas mésogènes. Ceci est probablement dû au fait que les noyaux tolyl et phénoxy ne sont pas coplanaires avec la partie centrale de la molécule.¹⁰ Toutefois des mélanges de deux dérivés cuivrés monosubstitués en para par de longues chaînes alkyloxy avec

des paraffines ou des halogénures d'alcane à longue chaîne présentent des mésophases métastables.

Remerciements

Nous remercions Messieurs A. Collet du Laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires du Collège de France et Dworkin du Laboratoire de Chimie Physique des Matériaux Amorphes de l'Université Paris-Sud qui nous ont apporté leur aide efficace pour les études calorimétriques.

Bibliographie

1. J. Billard, *Liquid Crystals on One-and Two-Dimensional Order*, Ed. W. Helfrich et G. Heppke, Springer, Berlin, 1980, p. 383. J. C. Dubois et J. Billard, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 4, Ed. A. C. Griffin et J. F. Johnson, Plenum Publishing Corp., 1984, p. 1043.
2. S. Gaspard et S. Hochapfel, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **289C**, 387 (1979).
3. C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon et P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245 (1982) D. Guillon, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon et P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **100**, 275 (1983).
4. J. W. Goodby, P. S. Robinson, Boon-Keng Tao et P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 303 (1980).
5. R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach et J. A. Ibers, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 343 (1975).
6. A. Adler, F. R. Longo et V. Varadi, *Inorg. Synth.*, **16**, 213 (1976).
7. M. J. Gunter et L. M. Mander, *J. Org. Chem.*, **46**, 4792 (1981).
8. Les composés *I Cu p-12* et *I Cu p-22* en solution dans le minimum d'hexane sont purifiés sur une colonne de silice (Merck 230-400 Mesh, 10 × 2 cm) par élution à l'hexane (250 ml d'hexane pour 50 mg de composé) puis sont élués au chlorure de méthylène pur. Les dérivés sont de nouveau purifiés par chromatographie sur couche mince se silice. La plaque est éluee totalement à l'hexane pur, séchée et éluee une seconde fois partiellement avec un mélange chlorure de méthylène/hexane: 6/4.
9. L. Kofler et A. Kofler, *Thermomikromethoden*, Verlag Chemie, Weinheim (1956).
10. S. J. Silvers et A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3331 (1967).