

NITROXYDES LXVII : OBTENTION D'UN GEL PAR DISSOLUTION D'UN NITROXYDE STEROIDIQUE
DANS DU CYCLOHEXANE

R. Ramasseul et A. Rassat

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,
B.P. 85, Centre de Tri, F.38041 Grenoble Cedex, France.

(Received in France 24 May 1974; received in UK for publication 29 May 1974)

Après dissolution à chaud dans un solvant, certaines substances organiques non macromoléculaires donnent, par refroidissement, un gel, au lieu de laisser déposer des cristaux¹. Nous avons observé un tel phénomène au cours de la dissolution dans le cyclohexane d'un radical libre nitroxyde : l'hydroxy-3β di-n-propyl-17,17 aza-17a D-homo(5α) androstanoxyle-17a (1a) obtenu par oxydation par l'acide m-chloroperbenzoïque de l'amine 1b, elle-même dérivant de 1c² par hydrogénation en présence de PtO₂ d'Adams.



- 1
- a) R = -CH₂-CH₂-CH₃, R' = O
 - b) R = -CH₂-CH₂-CH₃, R' = H
 - c) R = -CH₂-CH=CH₂, R' = H
 - d) R = -CH₂-CH=CH₂, R' = O

Si on dissout à chaud 20 mg de 1a dans 5 ml de cyclohexane, on obtient, en laissant reposer cette solution à 20° pendant quelques heures, un gel transparent légèrement coloré en rouge. Ce gel, parfaitement limpide, ne présente à l'oeil nu aucun indice d'anisotropie. Il se détruit par agitation à la température ordinaire. Laisse ensuite au repos, il se reforme à nouveau. Pour la concentration précédente (4 g/l), on n'observe pas de formation de gel au-dessus de 26°. Le gel, une fois formé, garde sa consistance jusqu'à 30°, température à laquelle il redevient liquide. Le gel formé à 20°, refroidi à 0°, donne une masse plastique blanchâtre résultant de la cristallisation du cyclohexane. Par retour à 10°, le mélange redevient limpide, tandis

que subsistent des bulles de gaz montrant que l'on est toujours en présence d'un gel. La formation du gel dépend de la concentration en radical; pour une concentration double, la gélification se produit en moins d'une demi-heure.

L'obtention d'un gel à partir d'une molécule paramagnétique permet son étude par résonance paramagnétique électronique. On observe toujours un spectre formé de trois raies, sensiblement de même intensité, que la solution de nitroxyde soit fluide ou sous forme de gel (fig.1) A 25°, à la concentration de 4 g/l, la largeur de ces trois raies peut varier entre 2,7 et 3,6 gauss, en fonction du passé thermique de l'échantillon. De toute façon, l'observation d'un

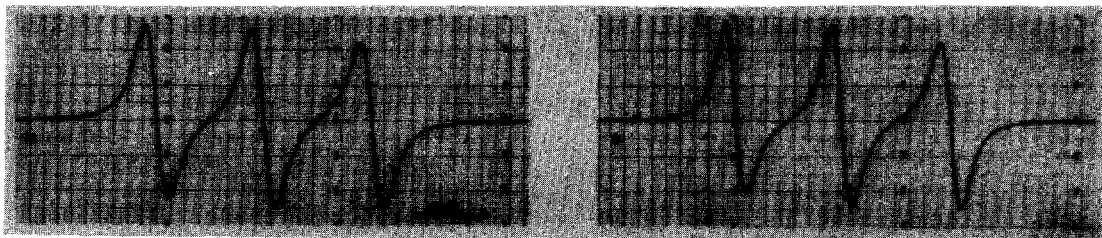


Fig.1 : Spectres de R.P.E., à même échelle, de la solution cyclohexanique du radical Ia, sous forme gelée à 25° (a), ou fluide à 75° (b).

spectre à trois raies et les largeurs de raies mesurées montrent que le radical nitroxyde responsable du signal observé, a un temps de corrélation rotationnel τ_c du même ordre de grandeur, que la solution soit fluide ou sous forme de gel ($\tau_c \approx 5.10^{-11}$ s).

De même, en spectrographie visible, on n'observe pas de différence de position et d'intensité de la bande d'absorption à 460 nm ($\epsilon_{\max} = 14$), que la solution soit fluide ou sous forme de gel.

Dans les mêmes conditions, il ne nous a pas été possible d'obtenir un gel avec d'autres produits analogues (Ic, Id² (et son acétate)) sauf avec l'amine Ih dont la solution cyclohexanique (6 g/l) se gélifie plus lentement.

Nous abordons maintenant une étude plus détaillée³ en faisant varier les différents paramètres qui peuvent influencer sur la nature du gel : la température, la concentration du radical et la nature du solvant.

Bibliographie

- (1) H.R. Kruyt, "Colloid Science, vol. II, Reversible Systems", Elsevier, Amsterdam, 1969, p.493.
- (2) R. Ramasseul et A. Rassat, Tetrahedron Letters, 1971, 4623.
- (3) C.A. Evans, R. Ramasseul et A. Rassat, travaux en cours.