

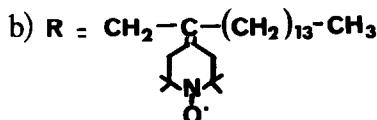
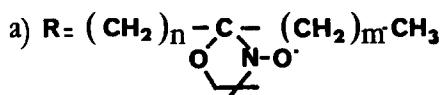
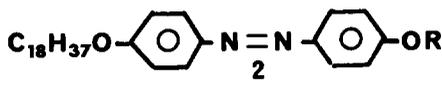
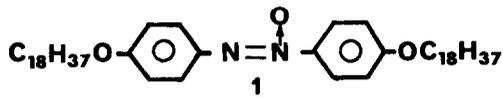
NITROXYDES PIPERIDINIQUES - SYNTHESE DE NOUVELLES "SONDES PARAMAGNETIQUES"

M. DVOLAITZKY, C. TAUPIN et F. POLDY

Laboratoires de Chimie Organique des Hormones et de
Physique de la Matière Condensée - COLLEGE de FRANCE
11, Place M. Berthelot, 75231 PARIS - Cedex 05

(Received in France 31 January 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

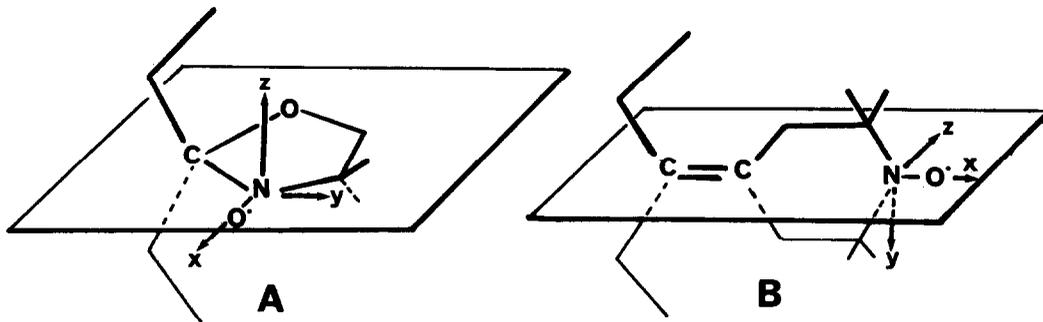
La technique de marquage de spin à l'aide de radicaux libres nitroxydes stables a été largement utilisée ces dernières années pour l'analyse de la structure statique et dynamique de modèles membranaires ⁽¹⁾ et plus récemment de cristaux liquides. C'est ainsi que nous avons effectué par cette méthode une étude du mouvement des chaînes dans un cristal-liquide smectique 1 à l'aide de sondes paramagnétiques de type 2a ^(2, 3, 4).



Dans ces dernières, le plan moyen du groupement nitroxyde est perpendiculaire à l'axe de la chaîne (Fig. A) et l'axe de symétrie cylindrique z de l'interaction hyperfine entre le spin de l'électron et le noyau de l'azote lui est parallèle. Une telle géométrie fournit des renseignements sur les déviations angulaires d'un segment de chaîne par rapport à la direction moyenne de celle-ci, mais ne permet pas de déceler des rotations autour de son axe.

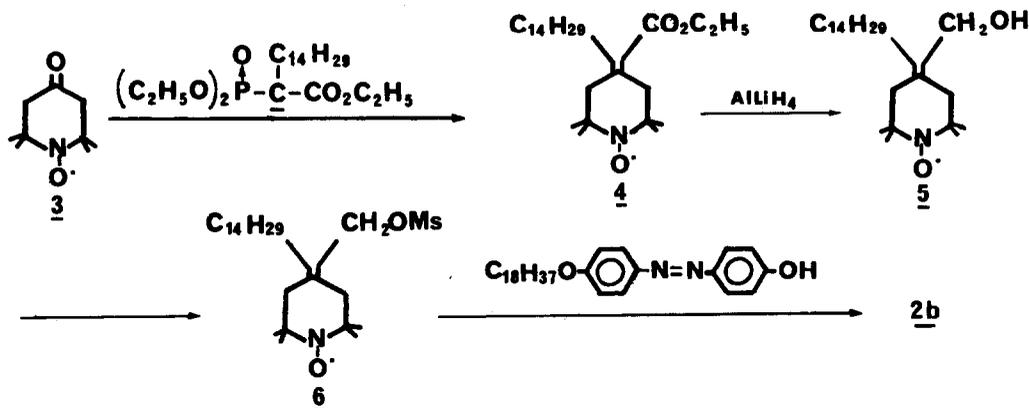
L'observation de ce type de mouvement nécessitait un marqueur dans lequel l'axe de symétrie hyperfin z serait perpendiculaire à l'axe de la chaîne. C'est dans ce but que nous avons préparé l'azobenzène 2b dans lequel le plan moyen du nitroxyde est approximativement parallèle à la chaîne (Fig. B). Toutefois, la comparaison avec la structure de nitroxydes pipéridiniques voisins ^(5, 6) suggère que le cycle peut prendre une conformation chaise ou croisée, bloquée ou en inversion rapide. Dans le cas d'une chaise bloquée ou mobile, l'axe de symétrie cylindrique z de l'interaction hyperfine est perpendiculaire à la chaîne. Dans celui d'une conformation croisée bloquée, l'axe z fait un angle d'environ 57° avec la chaîne, mais l'inversion rapide entre deux confor-

mères croisés équivalents conduirait à un tenseur hyperfin moyenné, d'anisotropie réduite mais dont l'axe principal est perpendiculaire à la chaîne. Or une conformation croisée en inversion rapide a été avancée pour un cycle comportant deux atomes 1-4 trigonaux comme c'est le cas pour le nitroxyde cétonique 3 (5). Dans un mémoire récent, RASSAT et REY (7) décrivent une méthode de synthèse de nitroxydes oxaziniques pouvant conduire à des marqueurs où le plan moyen du cycle serait également parallèle à l'axe de la chaîne. Dans ce cas, le cycle est sous forme chaise bloquée déformée, l'axe z s'écartant du plan normal à la chaîne.



Nous décrivons la préparation du marqueur 2b et les résultats préliminaires obtenus par RPE grâce à son utilisation comme sonde paramagnétique pour l'étude du cristal-liquide 1.

Le point de départ de la synthèse est la tétraméthyl-2,2,6,6 oxyde-1 pipéridone-4 3 préparée selon BRIERE, LEMAIRE et RASSAT (8):



Par une réaction de Wittig modifiée selon WADSWORTH et EMMONS (9) le carbanion du diéthylphosphonate d'éthyle obtenu sous l'action de l'hydrure de sodium et substitué en α par alcoylation in situ au moyen du bromure de tétradécyle, réagit sur le cétonitroxyde 3 dans le diméthoxyéthane

pour fournir le nitroxyde éthylénique 4 avec un rendement de 10 à 25 % après chromatographie sur couche mince. Le coefficient d'absorption dans l'U.V. trouvé ($\epsilon=8617$ et 8957 respectivement dans l'éthanol et le n-heptane) à 220-221 nm confirme la structure d'un ester α,β -éthylénique 4 possédant une double liaison exocyclique totalement substituée ⁽¹⁰⁾. L'ester 4 est réduit rapidement par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther à température ordinaire pour fournir l'alcool 5 (Calc. % C 76,1 H 12,3 N 3,55 ; Tr. C 75,9 H 12,1 N 3,8). Cet alcool est transformé en mésylate selon **CROSSLAND** et **SERVIS** ⁽¹¹⁾ qui est condensé sans purification sur le p-octadécyloxy p'-hydroxy azobenzène dans le DMF pour conduire à l'azobenzène marqué 2b (Calc. % C 78,3 H 11,0 N 5,0 ; Tr. C 78,2 H 11,1 N 5,1) *.

Nous avons enregistré les spectres de RPE du marqueur 2b dispersé dans les diverses phases du p,p'-dioctadécyloxyazoxybenzène 1, dont nous exposons seulement les caractéristiques qualitatives préliminaires.

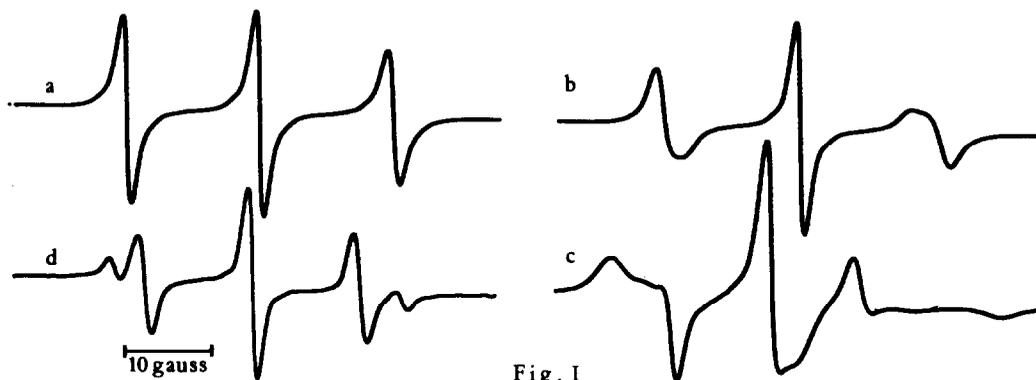


Fig. I

Dans le liquide isotrope ($T > 115^{\circ}\text{C}$), on observe le spectre à trois raies attendu (Fig. 1a), leur écartement fournissant la composante isotrope de l'interaction hyperfine (15,05 gauss, à comparer à 14,30 gauss pour la sonde 2a). Les largeurs différentes des trois raies permettent, en principe la mesure des temps de corrélation de la réorientation du marqueur à la fois autour de l'axe moléculaire long et d'un axe qui lui est perpendiculaire ⁽¹²⁾. Cette observation de l'anisotropie rotationnelle n'est pas possible avec une sonde telle que 2a.

Dans la phase smectique C ($99 < T < 115^{\circ}\text{C}$), les spectres d'échantillons polycristallins et partiellement orientés indiquent que le marqueur 2b est incorporé dans les couches smectiques parallèlement aux molécules de 1,

* Notons qu'au spectre RPE d'échange élargi du solide 2b se superpose un spectre à trois raies fines avec un couplage voisin de celui qu'on attendrait pour un nitroxyde isotrope. Son intensité est très faible et peut correspondre à une concentration d'impureté paramagnétique très inférieure à 1 %. Il pourrait s'agir d'une trace de produit avec une double liaison intracyclique.

tourne rapidement ($>> 10^8$ Hz) autour de son axe long et a le paramètre d'ordre négatif attendu. Les figures Ib et c montrent les spectres des échantillons polycristallins de 2b et 2a ($n=3$, $m=11$) respectivement dans 1 à 105°C . Ils sont caractéristiques des spectres des composés dans lesquels l'axe z du nitroxyde est en prédominance perpendiculaire et parallèle respectivement à l'axe moyenné du mouvement. La symétrie beaucoup plus grande du spectre de 2b (Fig. Ib) indique que le tenseur moyenné g est presque isotrope. Cette condition simplifie l'analyse spectrale.

La phase smectique B ($86 < T < 99^\circ\text{C}$) présente qualitativement les mêmes caractéristiques que la phase smectique C à ceci près que les échantillons orientés (Fig. Id) indiquent la présence de plusieurs orientations du marqueur par rapport aux plans smectiques. Ce résultat n'est pas inattendu si l'on considère que le groupe nitroxyde est voisin du noyau aromatique central et rend plus difficile l'incorporation de la sonde dans la phase S_B hautement ordonnée.

Dans la phase solide ($T < 86^\circ\text{C}$), une raie large unique se superpose au spectre de poudre attendu du nitroxyde immobile. Ceci atteste d'une interaction accrue (d'échange et dipolaire) entre les molécules de radical et suggère un degré considérable de concentration locale. Ce fait avait déjà été noté ⁽³⁾ pour la série de sondes 2a lorsque le groupe nitroxyde était proche du groupement aromatique central.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) C.L. Hamilton et H. Mc Connell. Structural Chemistry and molecular biology. Ed. A. Rich et N. Davidson. W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1968, p. 115.
- 2) M. Dvolaitzky, F. Poldy et C. Taupin, Physics Letters, 45A, (1973), 454.
- 3) F. Poldy, M. Dvolaitzky et C. Taupin, Journal de Physique, sous presse.
- 4) M. Dvolaitzky, J. Billard et F. Poldy, C.R. Acad. Sci., 279C (1974), 533.
- 5) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey et A. Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967), 4479.
- 6) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat et J.J. Dunand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970), 4220.
- 7) A. Rassat et P. Rey, Tetrahedron, 30 (1974), 3315.
- 8) R. Brière, H. Lemaire et A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fr., 3273 (1965).
- 9) W.S. Wadsworth, Jr et W.D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc., 83, (1961), 1733.
- 10) a) W.G. Dauben et P.D. Hance, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953), 3352.
b) A.T. Nielsen, J. Org. Chem., 22 (1957), 1539.
c) V.A. Golubev et E.G. Rozantsev, Bull. Acad. Sc. U.R.S.S., (1965), 692
- 11) R.K. Crossland et K.L. Servis, J. Org. Chem., 35 (1970), 3195.
- 12) S.A. Goldman, G.V. Bruno, C.F. Polnaszek et J.H. Freed, J. Chem. Phys., 56 (1972), 716.