

Liste des abréviations

CL: cristal liquide.

CCM : Chromatographie sur couche mince

Col_r : Phase colonnaire rectangulaire.

Col_h : Phase colonnaire hexagonale.

DMSO: diméthylsulfoxyde.

DMF: diméthylformamide.

AcCl : chlorure d'acétyle

DCC : N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.

DMAP : N,N'-Diméthylaminopyridine.

DSC : Calorimétrie à balayage différentiel.

E: éther diéthylique.

EP: éther de pétrole.

Eq : Equivalent.

IR : Infrarouge.

N: nématique.

N*: nématique Chiral (cholestérique).

MgSO₄: sulfate de magnésium.

PCL : polymères cristaux liquides.

KOH: hydroxyde de potassium.

Rdt: rendement.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

DRX : Diffraction des rayons X.

Sm: smectique.

Sm_A: smectique A.

Sm_C: smectique C.

T_f: température de fusion.

T.A: température ambiante.

TBAB : Bromure de *tétra*-butylammonium.

TBDMSCl : *tert*-Butyldiméthylchlorosilane.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre (I) : Etude bibliographique

I. Les cristaux liquides.....	4
I.1. Généralités	4
I.2. Les cristaux liquides aspect historique	5
I.3. Grandes classes des phases CL :	6
I.3.1. Les cristaux liquides lyotropes.....	7
I.3.2. Les cristaux liquides thermotropes.....	8
A. Les calamitiques :	8
A.1. Structure	8
A.2. Les mésophases.....	9
a) La phase nématique (N).....	9
b) La phase nématique chirale (N*) ou cholestérique.....	10
c) La phase smectique (S)	11
d) La phase smectique chirale (Sm*).....	12
B. Les discotiques.....	12
B.1. Les mésophases	13
a) Nématiques :.....	13
b) Colonnaires :.....	14
C. Les phasmédiques ou polycaténaires	15
D. Les polymères.....	16
E. Les cristaux liquide de forme banane.....	17
I.4. Les cristaux liquides et leurs applications	18
I.5. Exemples de cristaux liquides à base de [1,2,3]-triazole.....	19
I.5.1. Introduction	19

I.5.2. [1, 2, 3]- triazole et cristaux liquides calamatiques	20
I.5.3. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides discotiques	27
I.5.4. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides polycaténaires	29
I.5.5. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides de forme banane	29

Chapitre (II): Synthèse de nouveaux mésogènes [1,2,3] -triazoles

II.1. Introduction :	31
II.2. Synthèse des produits de départ :	32
II.2.1. Synthèse du N-(4-hydroxyphényl) acétamide (1).	32
II.2.2. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (2a-d).....	32
II.2.3. Synthèse des 4-(alkyloxy)benzènamine (3 a-d) :	33
II.2.4. synthèse des aryles azides (4 a-g)	34
II.2.5. synthèse des 1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique :	35
II.3. Synthèse des molécules de la série 1 :	38
II.3.1. synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de méthyle (6):	38
II.3.2. Synthèse de l'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque (7) :	39
II.3.3. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle (8) :	39
II.4.3.1. protection de l'hydroquinone :	41
II.3.3.2.Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl- butyldiméthylsilyloxy)phényle:.....	42
II.3.3.3. Déprotection du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert- butyldiméthylsilyloxy)phényle:.....	42
II.3.4. synthèse des mésogènes de la série 1 (11 a-g) :	43
II.4. Synthèse des molécules de la série 2 : les bisphényl(1-alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]- triazole-4-carboxylate (12a-d)	43
II.5. Synthèse des molécules de la série « 3 » :	45
II.5.1. synthèse de l'alcyne (13):	45
II.5.2. synthèse des produits finaux de la série « 3 » (14 a-d):.....	46
II.6. synthèse des molécules de la série 4 :	47

II.6.1. synthèse des diester 3,5-bis[(4-Alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy]-5-méthylphényle (15a-d).....	48
II.6.2. synthèse des 1,3-bis [4-Alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonylox]-5-bromométhylphényle:(16 a-d).....	49
II.6.3. synthèse de l'ylure de triphényl phosphonium (17c).....	50
II.6.4. synthèse du monomères (18c).....	51

Chapitre (III): caractérisation des mésophases

III.1. Introduction.....	52
III.2. Microscopie optique en lumière polarisée :.....	53
III.3. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC).....	53
III.4. Diffraction des rayons X (DRX)	53
III.5. Résultats et discussion.....	54
III.5.1. Résultats de la microscopie en lumière polarisée :	54
III.5.1.1. Molécules de la série 1	55
III.5.1.2. Molécules de la série 2	59
III.5.1.3. Molécules de la série 3	65
III.5.2. Résultats de la DSC :	70

Partie expérimentale

VI. 1. Généralités.....	74
VI.2. Modes opératoires et caractérisation spectroscopiques.....	75
Conclusion générale.....	102

Introduction générale

Introduction générale

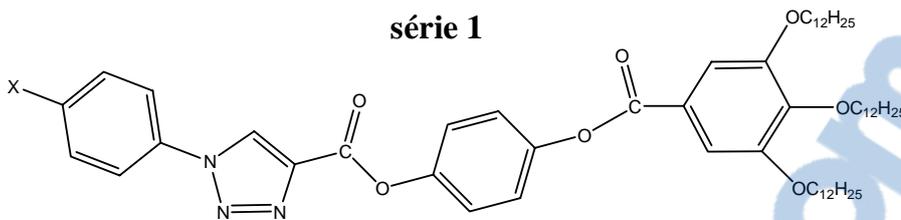
La synthèse de nouveaux composés cristaux liquides et la détermination de leurs propriétés mésomorphes suscite encore beaucoup d'intérêt que ce soit sur le plan académique que industriel. En plus de leurs applications en science des matériaux et biosciences, les cristaux liquides jouent depuis quelques années un rôle important en nanosciences et nanotechnologies notamment pour la synthèse de nanomatériaux en utilisant comme modèle les cristaux liquides.¹

Dans la continuité des travaux menés au laboratoire, nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail à synthétiser de nouveaux mésogènes comportant un ou deux hétérocycles [1,2,3]-triazolique diversement substitués et à d'étudier leurs propriétés mésomorphes. Trois séries ont été ainsi synthétisées et caractérisées :

- La première série comprend des structures polycaténaires (série 1)
- Les séries 2 et 3 contiennent un squelette central bisphénol connecté de part et d'autre à un triazole diversement substitué soit *via* un ester (série 2) soit *via* un groupement méthylèneoxy (série 3)

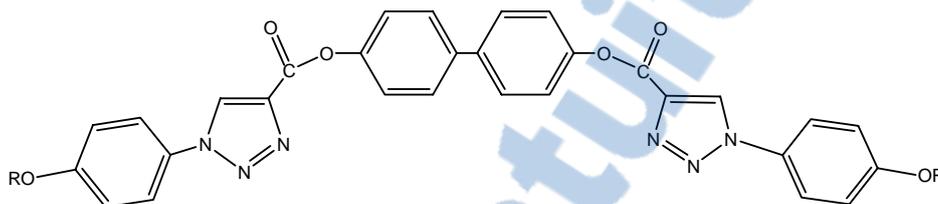
Par ailleurs, une synthèse multiétapes d'une série de monomères Cristaux Liquides a été conduite. Toutefois, nos essais n'ont pas permis d'accéder aux produits finaux (série 4).

série 1



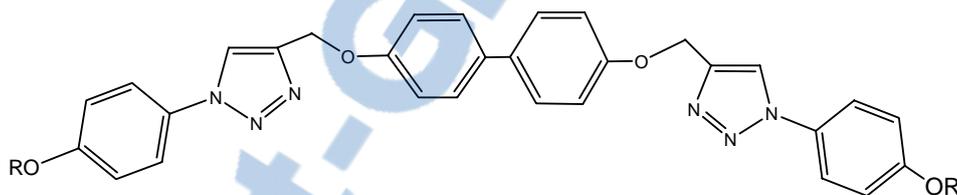
$X = C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, NO_2, MeO, Br$

série 2



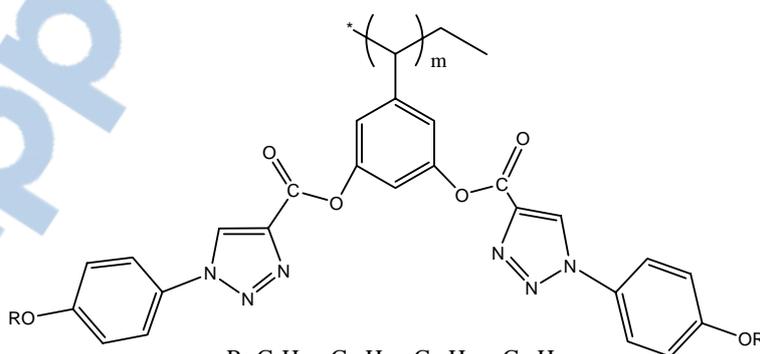
$R = C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}$

série 3



$R = C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}$

série 4



$R = C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}$

Le présent mémoire comprend 3 chapitres est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont présentées les définitions de base sur les cristaux liquides et les principaux mésogènes portant un hétérocycle triazole décrits dans la littérature.

Le second chapitre porte sur les différentes stratégies de synthèse utilisées pour obtenir les intermédiaires réactionnels ainsi que les produits finaux.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux obtenus à partir des analyses menées sur les différents produits finaux (microscopie en lumière polarisée et calorimétrie à balayage différentiel).

Les modes opératoires et les caractérisations spectroscopiques sont regroupés en partie expérimentale.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus et les perspectives envisagées dans le futur.

références

1. Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, V. M. J., *Polym. Mater* **2007**, *17*, 483.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les cristaux liquides

I.1. Généralités

L'état cristal liquide CL, ou mésomorphe, se situe entre l'état solide et l'état liquide (Figure 1). Les molécules dans l'état cristal liquide possèdent un ou plusieurs degrés d'ordre d'orientation/position, tout en gardant une certaine liberté de mouvement.

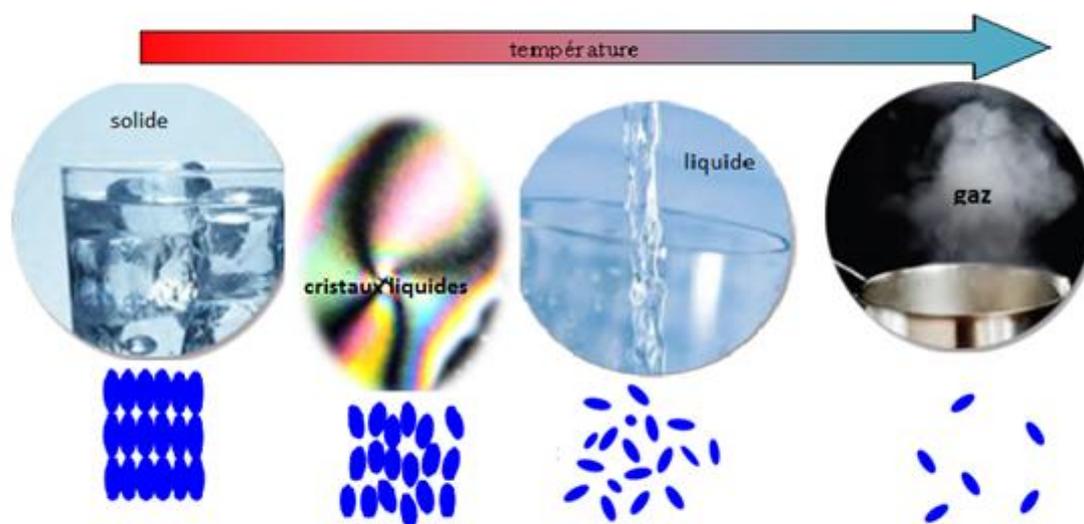


Figure 1. Représentation schématique des différents états de la matière

Les molécules pouvant générer un état CL sont nommées mésogènes. La particularité des cristaux liquides réside dans la possibilité de modifier leur organisation en modulant certains paramètres externes tels que : forces mécaniques, électriques ou magnétiques. Le passage à l'état CL peut être induit par une modification de la température (CL thermotrope), de la concentration du produit CL dans un solvant donné (CL lyotrope) ou les deux à la fois (CL amphotrope).

I.2. Les cristaux liquides aspect historique

Les premières observations d'un état de la matière non clairement défini furent réalisées par des biologistes et des botanistes. Ces scientifiques du 19^{ème} siècle observaient à l'aide de microscope à lumière polarisée des substances biologiques extraites des tissus animaux ou végétaux et ont noté que celles-ci possédaient des propriétés entre celles des solides et des liquides. Ces substances d'aspect fluide étaient biréfringentes, propriété normalement observée uniquement pour des solides cristallins.

En 1857, l'ophtalmologue Mettenheimer a observé une étrange croissance d'objets tubulaires à l'interface myéline/eau (la myéline est une substance fluide et colorée qui entoure les fibres nerveuses). Des observations similaires remontent aux travaux de Buffon en 1749.²

En 1888, en cherchant à déterminer la structure du cholestérol, le botaniste autrichien Reinitzer prépara le benzoate de cholestérol et observa un premier point de fusion à 145,5°C. En chauffant plus, il remarqua que le liquide trouble devient alors limpide à 178,5°C.³ N'étant pas spécialiste dans l'étude des cristaux, il prit contact avec le physicien et cristallographe Otto Lehmann qui poursuivit l'étude de ces composés étonnant et confirma les observations de Reinitzer⁴. Il entame une étude systématique, à l'aide d'un microscope à lumière polarisée, du benzoate de cholestéryle et de composés apparentés possédant le phénomène de double point de fusion. Ceci lui suggère l'appellation de *cristaux coulants* en 1889, *fluides cristallins* en 1890 et finalement *cristaux liquides* en 1900.

Une modification de la terminologie de cette nouvelle classe de composés fut faite en 1922 par Friedel,⁵ préférant parler d'état mésomorphe (du grec mesos : intermédiaire et morphe: forme) ou de mésophase. Il établit la classification et la nomenclature des phases les plus usuelles.

Durant la première moitié du 20^{ème} siècle, les chercheurs travaillant sur les cristaux liquides fondèrent les bases théoriques, élaborèrent des éléments pratiques mais ne leur trouvèrent aucune application. Ce n'est seulement qu'en 1968, presque un siècle après leur découverte, que Heilmeyer mis au point le premier dispositif d'affichage basé sur les cristaux liquides.⁶ Cinq années supplémentaires furent nécessaires afin d'obtenir un système stable, connu sous le nom de « Twisted Nematic » (TN). A l'heure actuelle, beaucoup d'applications des cristaux liquides sont disponibles telles que l'affichage des écrans plats (TN LCDs), les montres et les téléphones portables.⁷

I.3. Grandes classes des phases CL :

Il existe deux grandes classes de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes. Les mésophases des thermotropes apparaissent lors d'un changement de température tandis que celles des lyotropes sont induites par variation de la concentration/température d'une solution d'un tensioactif dans un solvant donné. Les mésophases thermotropes sont classées selon leur degré d'organisation supramoléculaire et suivant la morphologie du mésogène (bâtonnet, disque,...). Par comparaison, les lyotropes possèdent un degré de liberté supplémentaire : la concentration, ce qui leur permet d'induire une plus grande variété de phases. Dans les phases lyotropiques, les molécules de solvant remplissent l'espace entre les autres composants et apportent de la fluidité au système. La présence obligatoire d'un « solvant » dans les phases lyotropes est un critère qui les distingue des phases thermotropes, qui contiennent en règle générale, une seule substance pure.

Nous présentons dans ce qui suit, les différentes structures CL et les mésophases correspondantes pour les deux classes en détaillant plus pour les CL thermotropes qui nous intéressent. (Figure 2)

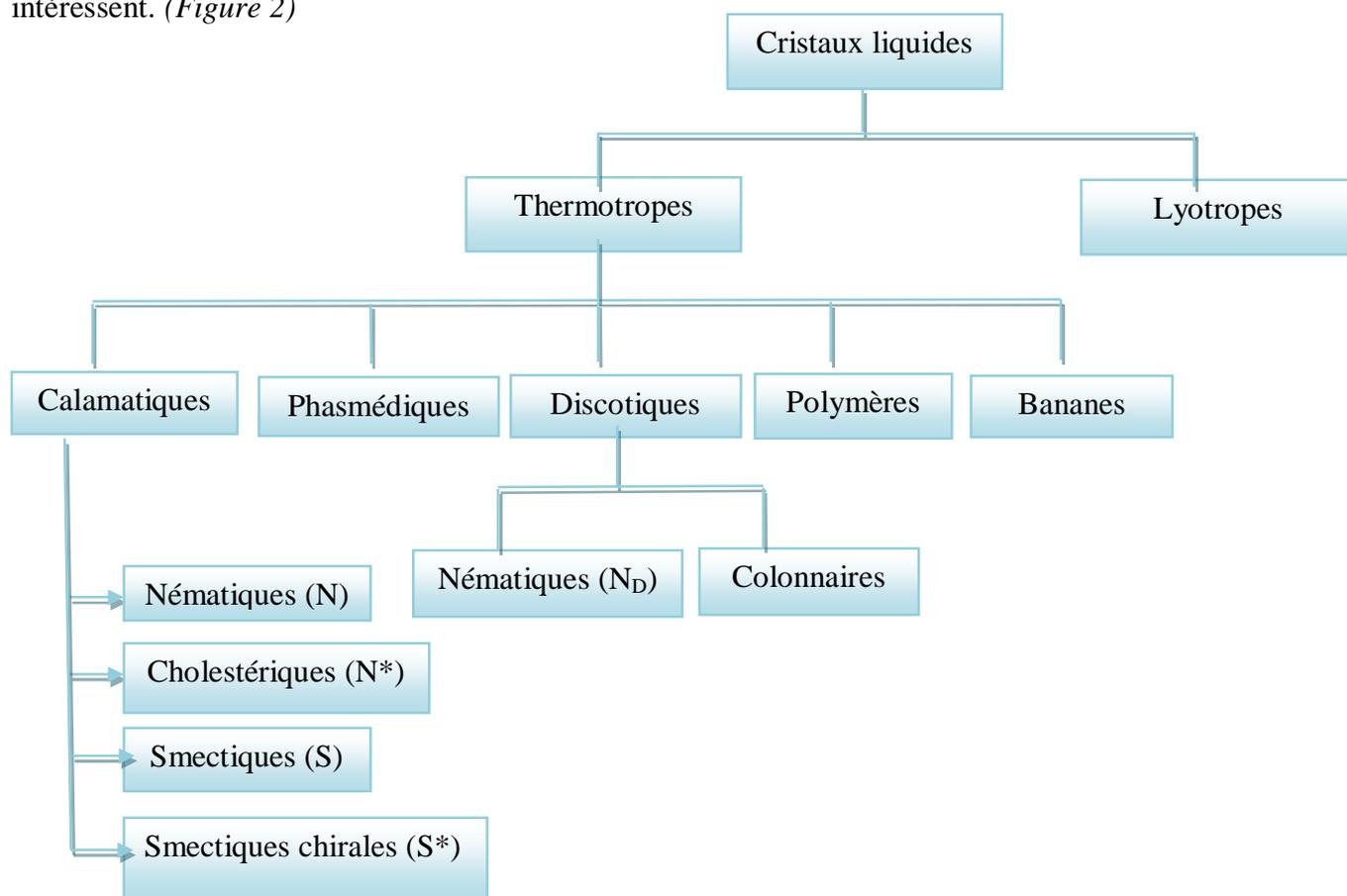


Figure 2. Classification des cristaux liquides

I.3.1. Les cristaux liquides lyotropes

Les tensioactifs, par la coexistence d'une partie hydrophile et une partie hydrophobe au sein de leur structure, ont tendance à générer des mésophases lyotropes.

Dans la figure (3) sont présentés des exemples d'espèces amphiphiles où la tête polaire peut être ionique ou non ionique, quant aux queues apolaires, ce sont fréquemment des chaînes hydrocarbonées.

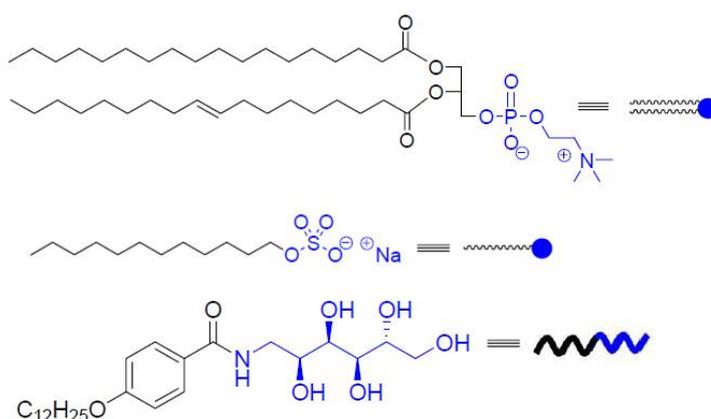


Figure 3. Structures chimiques de composés amphiphiles

Dans un solvant polaire comme l'eau, à très faible concentration en surfactant, les molécules sont dispersées, il n'y a pas d'ordre apparent. En augmentant un peu cette concentration, les molécules amphiphiles s'assemblent spontanément pour former des structures sphéroïdales, les micelles. Les parties hydrophobes des composés amphiphiles se regroupent à l'intérieur des micelles, exposant les parties polaires au solvant. Ces objets sphériques sont eux-mêmes dispersés dans la solution. À plus forte concentration, un ordre à plus grande échelle apparaît. Une phase typique est la phase colonnaire hexagonale, dans laquelle les molécules amphiphiles s'assemblent pour former de longs cylindres, qui s'arrangent sur un réseau hexagonal. En augmentant encore la concentration, des phases lamellaires apparaissent: les molécules amphiphiles s'assemblent alors tête-bêche, leurs parties hydrophobes face à face, formant des bicouches, le solvant se situe entre ces couches. Les membranes biologiques et les liposomes ont une telle organisation. Enfin, à plus forte concentration, des micelles dites inverses apparaissent, le solvant étant encapsulé à l'intérieur des structures formées par les molécules amphiphiles.

Les cristaux liquides sont très présents en biologie, citons par exemple, les membranes cellulaires et l'artériosclérose, maladie liée aux transitions de phases des cristaux liquides.

I.3.2. Les cristaux liquides thermotropes

La majorité des composés CL sont des molécules organiques anisotropes sur le plan structurel, les composés possèdent des segments de structures et de propriétés différentes⁸ tels qu'une partie rigide souvent constituée de cycles aromatiques et une partie souple formée de chaînes flexibles (Figure 4).



Figure 4. Représentation schématique d'un mésogène.⁹

On distingue cinq grandes familles de composés qui diffèrent par la structure des molécules : les calamitiques, les discotiques, les phasmidiques, les bananes et les polymères.

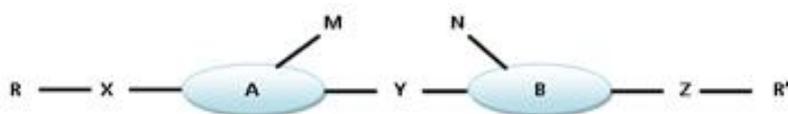
Nous allons dans qui suit brièvement définir chacune de ces classes ainsi que les différentes mésophases correspondantes.

A. Les calamitiques :

A.1. Structure

Les mésogènes calamitiques possèdent un corps rigide polyaromatique, des chaînes terminales flexibles et quelques fois des substituants latéraux polaires. Le corps rigide fournit la rigidité requise en anisotropie, tandis que les chaînes terminales fournissent la flexibilité afin de stabiliser l'alignement moléculaire dans la mésophase.¹⁰ Le comportement dualiste des mésophases vient de l'association de la mobilité des chaînes flexibles avec le caractère rigide du corps aromatique.

La structure chimique typique de ces molécules est illustré dans la figure 5 .¹¹



A, B : corps rigides

R, R' : chaînes terminales

M, N : substituants latéraux

Y : groupement connecteur des unités rigides

X, Z : groupement connecteur entre les chaînes flexibles et le corps rigide

Figure 5. Structure d'un composé calamitique

A.2. Les mésophases

Il existe une multitude de mésophases pour ce type de cristaux liquides et celles-ci dépendent de l'organisation des molécules entre elles.

a) La phase nématique (N)

La phase nématique (N) est la moins organisée des phases CL. L'organisation supramoléculaire au sein de cette phase se limite uniquement à un ordre orientationnel unidimensionnel à longue distance des molécules (vecteur directeur n) (figure 6). Néanmoins, l'ordre translationnel est anisotrope à courte distance dans toutes les directions. En effet, les centres des molécules sont placés aléatoirement dans l'espace. Le terme nématique vient du grec « nematos » signifiant « fil ».

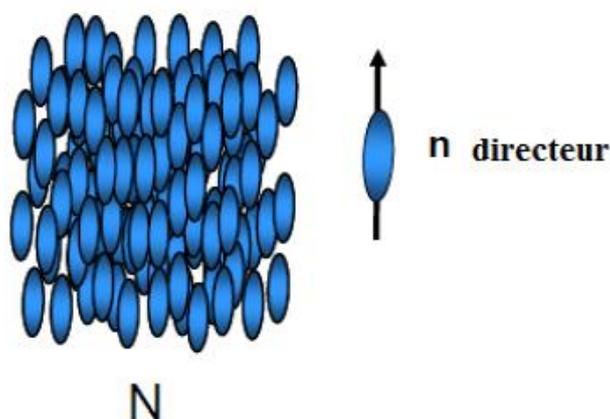


Figure 6. Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase nématique.¹²

Au microscope à lumière polarisée (POM), ce type de phase présente souvent une texture très colorée parsemée de fils noirs serpentant sur toute la surface. Ce genre de texture est communément nommé « texture schlieren » (Figure 7).

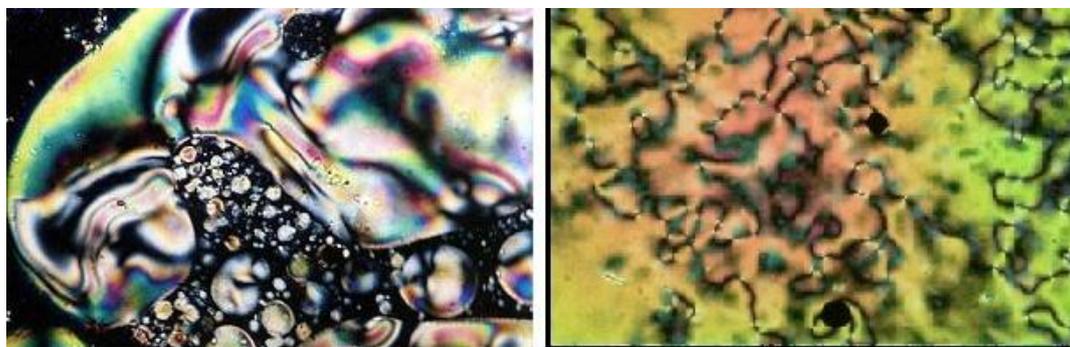
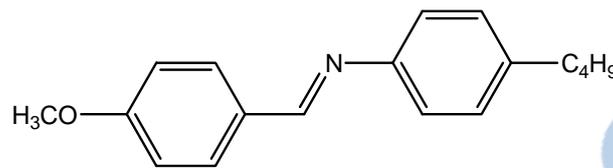


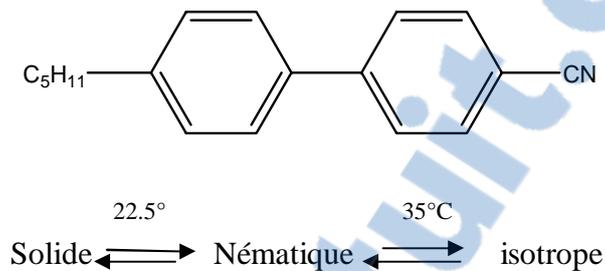
Figure 7 : texture typique d'une phase nématique observée au microscope à lumière polarisée

Parmi les molécules qui font apparaître cette mésophase, nous pouvons citer à titre d'exemple :

- Base de schiff:



- Le 5CB¹³ (4'-n-pentyl-4-cyanobiphényle) :



b) La phase nématique chirale (N^*) ou cholestérique

La phase nématique chirale est la version chirale de la phase nématique. Pour des raisons historiques, elle peut également être appelée cholestérique. Elle est appelée ainsi car elle correspond à la phase observée pour la première fois par Reinitzer dans le benzoate de cholestéryle. Contrairement à la phase N, dans la phase cholestérique, la direction des molécules suit une hélice avec un pas d'hélice P égal à la distance entre deux couches équivalentes ou lorsqu'une rotation de 360° a été effectuée (*figure 8*). Le pas de l'hélice et le sens de l'hélice (lévogyre ou dextogyre) sont des paramètres importants qui caractérisent une phase N^* . Comme P est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible et qu'il change en fonction de la température et de la pression, cela induit un changement de couleur. Les cristaux liquides nématiques chiraux sont donc utilisés dans les peintures et les thermomètres.

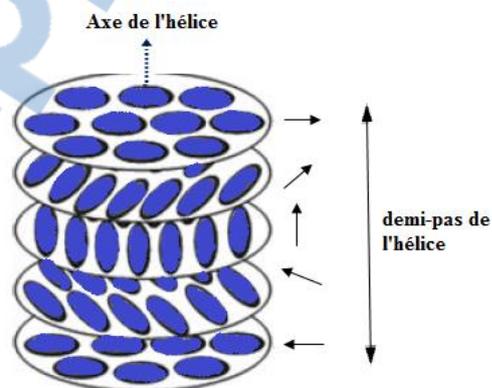


Figure 8. Illustration schématique de la phase cholestérique (N^*)

c) La phase smectique (S)

Le terme smectique prend son origine du mot grec « *smectos* » qui signifie savon. Dans ce type de mésophases, les molécules conservent leur orientation parallèle à un axe, mais sont également disposées en couches parallèles et équidistantes.

Il existe une grande variété de phases smectiques. La notion et la classification des smectiques ont été définies par Sackmann et Demus ¹⁴ où chaque lettre a été attribuée aux mésophases de manière chronologique par rapport à leur découverte. Sans toutes les mentionner et les décrire, nous nous limiterons aux deux phases les plus connues, la phase smectique A (S_A) et la phase smectique C (S_C). Cependant il est important de garder dans l'esprit qu'il existe un nombre plus important de phases smectiques (B,G, H,...).

- *La phase smectique A (S_A ou SmA)* : les molécules au sein de cette phase sont stratifiées en couche et le vecteur directeur \mathbf{n} est perpendiculaire aux plans des couches.
- *La phase smectique C (S_C ou SmC)* : La disposition des molécules est similaire à celle de la phase smectique A, mis à part que l'axe principal des molécules est incliné d'un angle θ par rapport au vecteur directeur (*Figure 9*).

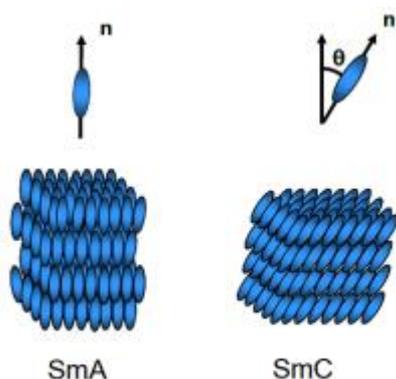


Figure 9. Illustration d'arrangement moléculaire des phases smectiques A et C

Nous citerons, à titre d'exemples, quelques composés présentant des mésophases smectiques ainsi que leurs textures observées en microscope à lumière polarisée.¹⁵

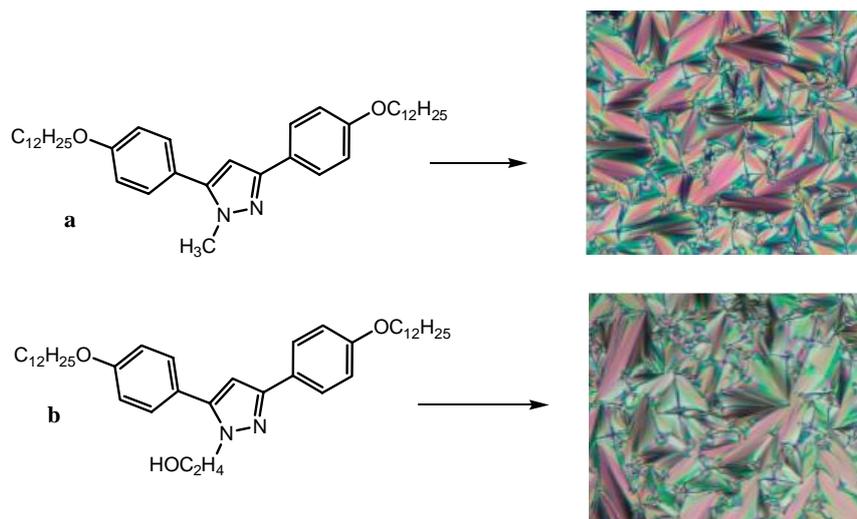


Figure 10. Exemple de composés présentant des phases smectiques, (a) smectique A et (b) smectique C

d) La phase smectique chirale (Sm^*)

Si les molécules présentent une chiralité, la phase smectique prendra le nom de smectique chirale.¹¹ Cette phase est observée uniquement dans la phase smectique C, la phase smectique A (SmA) reste inchangée.

la chiralité génère une structure hélicoïdale d'axe normal aux couches, dans laquelle le directeur décrit un mouvement de procession au tour d'un cône imaginaire (figure 11).¹⁶

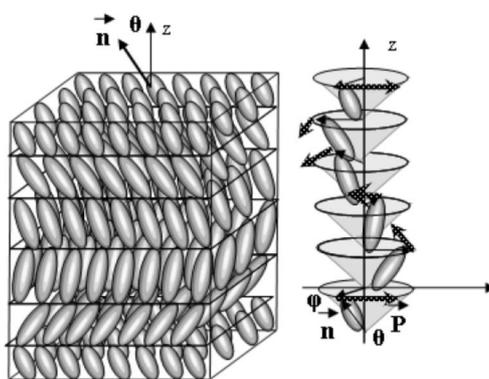


Figure 11. Représentation schématique de la phase SmC^* .

B. Les discotiques

La première observation de mésophases obtenues à partir d'une molécule plane en forme de disque dérivé de benzoates d'hexaesters a été décrite en 1977 dans l'article publié par Chandrasekhar *et coll.*¹⁷ Cette étude fut suivie rapidement par les travaux de Billard *et coll.*¹⁸ et Levelut¹⁹ sur des dérivés de triphénylènes (Figure 12). Toutefois, l'idée originale avait déjà été envisagée par Vorländer et des dérivés de benzoates d'hexaesters avaient déjà été synthétisés 40 ans auparavant par Backer *et coll.*²⁰



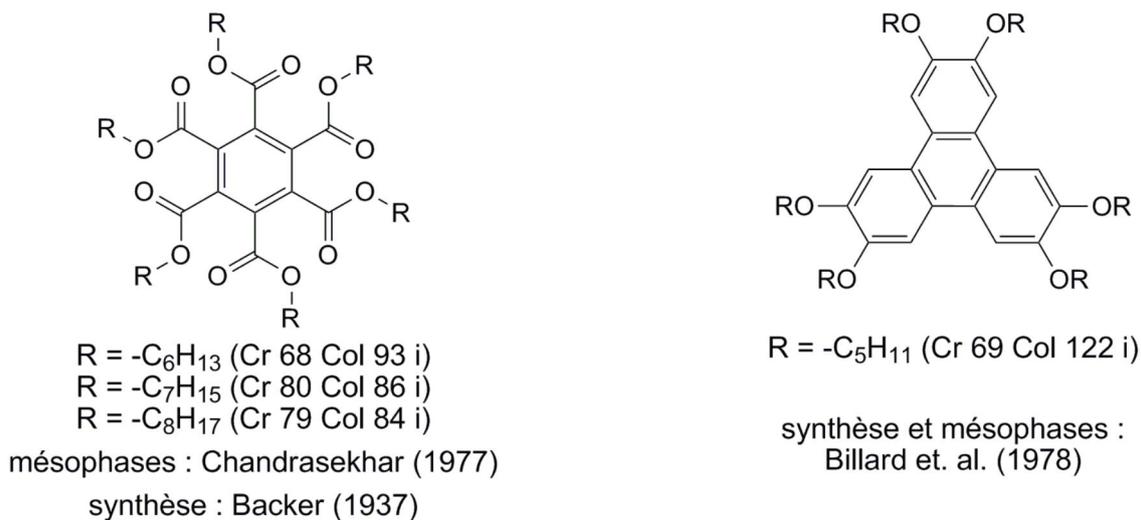


Figure 12. Premiers exemples de composés discotiques mésomorphes

La morphologie typique du mésogène discotique est une molécule composée d'un corps central rigide et relativement plan possédant 3, 4 ou 6 axes de symétries rotationnelles et qui est entouré généralement d'au moins 6 chaînes aliphatiques flexibles (chacune constituée d'au moins 5 atomes de carbone).

B.1. Les mésophases

Les mésophases formées par les molécules de type discotique peuvent être réparties en 2 grandes classes :

a) Nématiques :

Ces phases peuvent être subdivisées en 3 catégories les nématiques discotiques (N_D), les nématiques discotiques chirales (N_D^*), les nématiques colonnaires (N_{col}). (Figure 13)

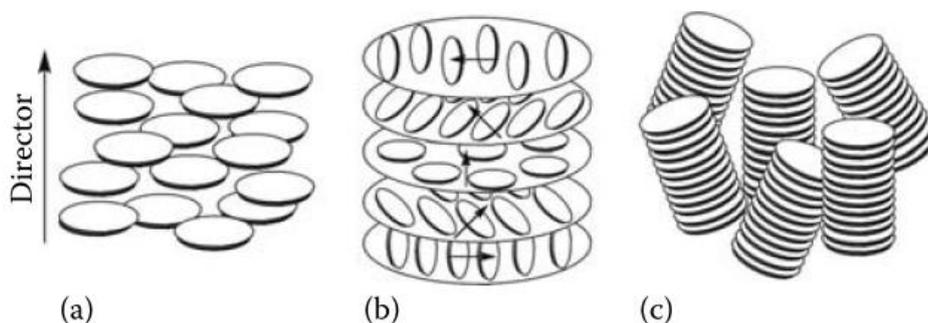


Figure 13. Représentation schématique des mésophases discotiques nématiques (a) nématique discotique (N_D) (b) nématique discotique chirale (N_D^*) (c) nématiques colonnaires (N_{col})

b) Colonnaires :

Dans ce type de phases les molécules s'assemblent comme le nom l'indique les unes sur les autres, pour former des colonnes alignées selon une même direction. Les molécules peuvent s'arranger de manière plus ou moins régulière, ce qui donne lieu à plusieurs types de mésophases colonnaires discotiques notamment la colonnaire hexagonale (Col_H) et la colonnaire rectangulaire (Col_r) (Figure 14). Les textures observées au microscope à lumière polarisée (MOP) pour les phases colonnaires sont caractéristiques. En effet, elles sont constituées de textures pseudo-coniques focales (Figure 14).

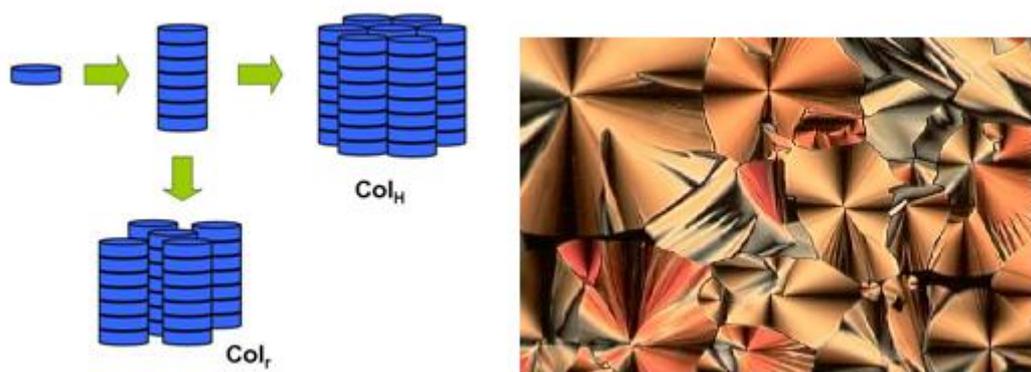


Figure 14. Représentation schématique d'une phase colonnaire hexagonale et sa texture en MOP et d'une phase colonnaire rectangulaire

Il existe aujourd'hui un nombre important d'autres types de mésogènes discoïdes qui ont été réunis dans les trois revues de Bushby et Lozman²¹ en 2002, Kumar²² en 2006 et Laschat et Giesselmann²³ en 2007.

Dans la (figure 15) quelques exemples de composés discotiques sont donnés²⁴:

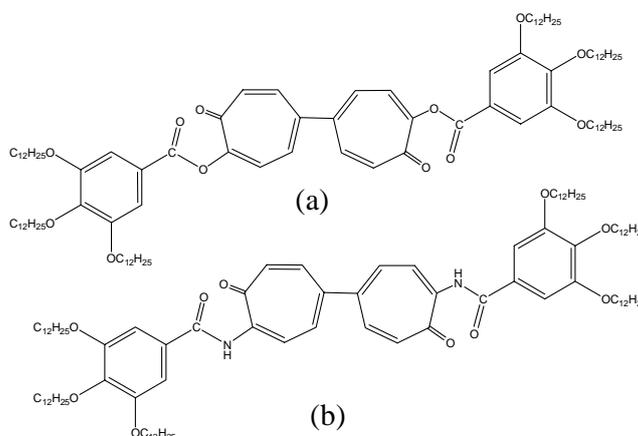


Figure 15. Exemple de composés discotiques (a) à 90°C (Col_H) et (b) à 60°C (Col_r)

C. Les phasmédiques ou polycaténaires

Les mésogènes phasmédiques correspondent à des molécules hybrides alliant les propriétés structurales des mésogènes discotiques et des calamitiques (*Figure 16*). Ils comportent une partie allongée rigide et trois chaînes paraffiniques sur chaque cycle terminal. Ce nom a été donné pour la ressemblance existant entre ces molécules et les phasmes, insectes sans ailes dont le corps allongé ressemble à des brindilles.

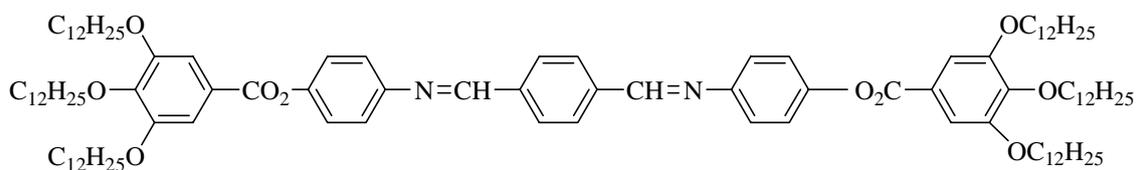
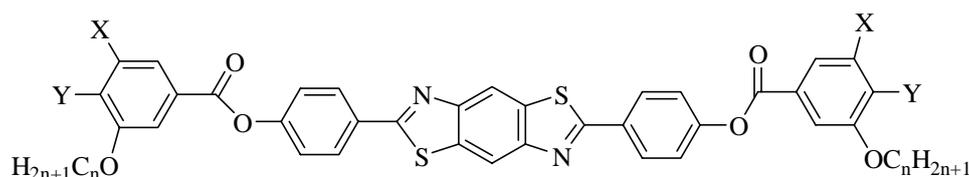


Figure 16. Premier polycaténar publié par Malthête et coll. en 1985 [27]

Suivant le nombre de chaînes greffées aux extrémités, on accède aux tri-, tétra-, penta- ou hexacaténaires possédant leur mésomorphisme propre²⁵. Les composés tétracaténaires représentent la famille la plus intéressante du point de vue de la variété du mésomorphisme engendré. Ces molécules présentent des phases N, S_c, Col ou encore Cub,²⁶ alors que les hexacaténaires présentent généralement des phases colonnaires. Les tricatenaires donnent préférentiellement des phases lamellaires et cubiques.

Comme exemple de polycaténaires, on peut citer les composés publiés en 2013 par J. Barberà et coll (*Figure 17*).²⁷



4a-c , 6a-c

X=H, Y= OC_nH_{2n+1} : 4a (n=10); 4b (n=12); 4c (n=14)
 Y=H, X= OC_nH_{2n+1} : 5a (n=10); 5b (n=12); 5c (n=14)
 X=Y= OC_nH_{2n+1} : 6a (n=10); 6b (n=12); 6c (n=14)

Figure 17. Exemples des composés polycaténaires.

D. Les polymères

Les cristaux liquides polymères sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec des molécules mésogènes. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif mésogène aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère.

Il existe différents types de polymères CL ceux dits linéaires (ou en chaînes) dans lesquels les mésogènes rigides sont attachés l'un à l'autre par une chaîne flexible de polymère (figure 18).

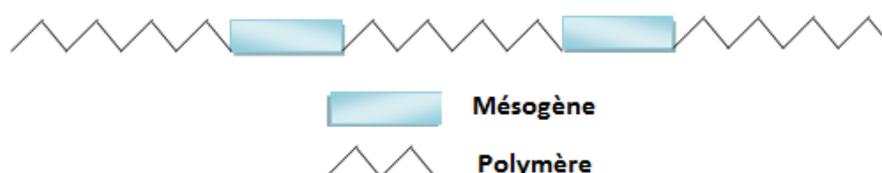


Figure 18. Représentation d'un polymère cristal liquide linéaire

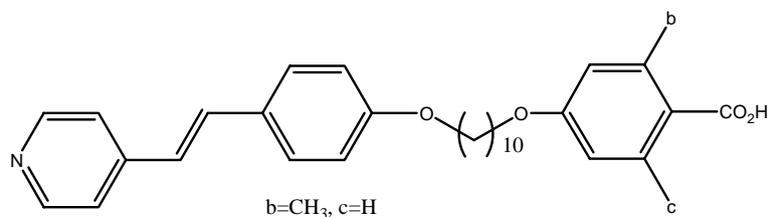
Les polymères CL en peigne sont constitués d'une chaîne de polymère sur laquelle sont greffés latéralement les mésogènes *via* des espaceurs (figure 19). Cependant, d'autres types de structures existent²⁸ dont la plupart sont classées par Kone, Reck et Ringsdorf.²⁹



Figure 19. Représentation d'un polymère cristal liquide en peigne.

Les polymères CL ont suscité un intérêt considérable durant ces dernières années, à cause de leurs applications potentielles³⁰. En particulier pour des applications technologiques comme le stockage holographique et l'optique non linéaire³¹

Nous présentons à titre d'exemple le PCL suivant.³²



E. Les cristaux liquide de forme banane

Vorländer envisagea le premier la formation de phases CL à partir de molécules en forme banane (ou bent-core), mentionnant que ses mésophases sont moins stables thermiquement par rapport à leurs analogues calamitiques.³³ La découverte en 1996³⁴ de propriétés ferroélectriques dans une phase smectique formée à partir de molécules achirales en forme de banane a conduit de nombreux groupes de recherche à focaliser leurs études sur ce type de mésogènes³⁵. Plusieurs mésophases ont été découvertes, la nomenclature des nouvelles phases B1-B8 a été proposée en 1997³⁶, B représente banane et l'indice 1-8 représente la séquence de découverte.

Typiquement la structure moléculaire des mésogènes banane est composée de trois unités principales : une unité centrale rigide (CU), deux corps rigides (RC1,2) et des chaînes terminales flexibles (R1, R2) (figure 20).

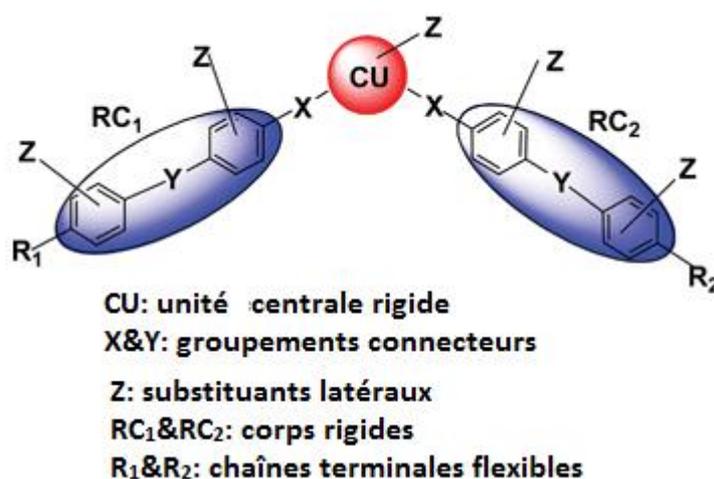


Figure 20. Représentation schématique d'une molécule de forme banane³⁷

La *figure 21* représente quelques exemples de composés de cette famille.

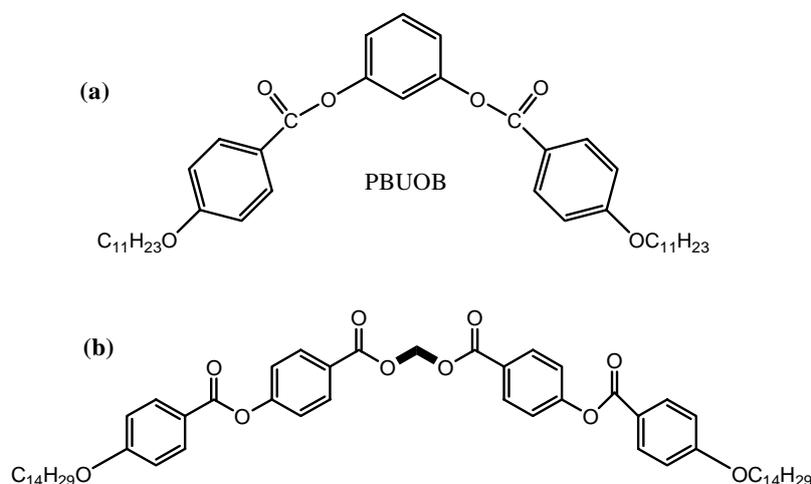


Figure 21. Exemples des molécules de forme banane, (a)³⁸ et (b)³⁹

I.4. Les cristaux liquides et leurs applications

Depuis les années 1980, les cristaux liquides ont pris une place prépondérante dans le domaine des matériaux organiques pour l'électronique. L'application la plus connue des cristaux liquides est l'afficheur à CL, plus connu sous l'appellation « *LCD : Liquid Crystal Display* » destiné aux systèmes électroniques comme les écrans d'ordinateurs ou de téléphones portables. L'affichage à cristaux liquides utilise les propriétés des phases nématiques. En plus des nombreuses applications déjà réalisées dans ce domaine (*Figure 22*), l'intérêt reste toujours très important, notamment pour le développement d'écrans de type 'transflecteur' c'est à dire capables à la fois de transmettre et de réfléchir la lumière dans le but d'utiliser la lumière naturelle comme source lumineuse.⁴⁰

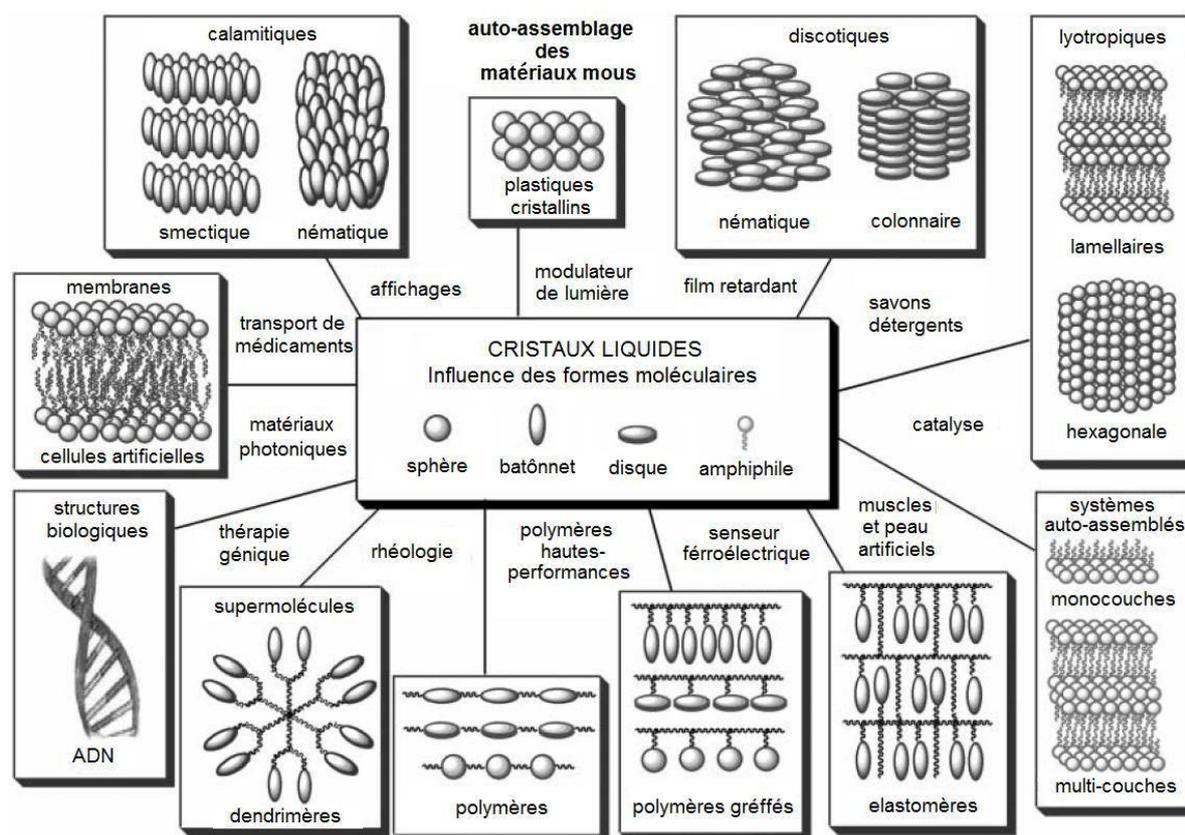


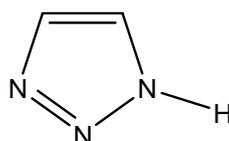
Figure 22. Importance du 'design' moléculaire pour les domaines d'applications liés aux cristaux liquides (extrait modifié de Goodby, 2007).⁴¹

L'état actuel des connaissances dans le domaine des cristaux liquides ne nous permet pas encore de prédire les propriétés d'un matériau à partir de la structure de la molécule qui le compose. Les nouveaux développements se font selon des approches empiriques 'par modification pas-à-pas' de structures existantes, à partir des nombreuses données issues de la littérature.

1.5. Exemples de cristaux liquides à base de [1,2,3]-triazole

1.5.1. Introduction

Hans Von Pechmann formula le [1,2,3]-triazole pour la première fois.⁴² En 1950, Benson et Savell publient une excellente revue sur les V-triazoles, et rapportent qu'environ 1400 composés de cette série ont été décrits dans la littérature depuis 1947.⁴³



structure du 1,2,3 triazole

Le triazole est un hétérocycle aromatique à 5 chaînons constitué de 2 atomes de carbone et 3 atomes d'azote. Le triazole est généralement stable chimiquement car tous les atomes ont une hybridation Sp^2 et présente 6 électrons délocalisés.⁴⁴

Il est connu que les dérivés à base de [1,2,3]-triazole ont une large utilisation dans des domaines très variés en tant qu'agents pharmaceutiques, agrochimiques, teintures, matériaux photographiques et inhibiteurs de corrosion.⁴⁵

Il existe de nombreux exemples de [1,2,3]-triazoles biologiquement actifs répertoriés dans la littérature. Certains composés sont rapportés comme étant des agents antimicrobiens⁴⁶, antibactériens⁴⁷, fongicides⁴⁸, composés anti-inflammatoires⁴⁹, antalgiques⁵⁰, agents anti-HIV⁵¹, régulateurs d'obésité⁵², dérivés antioxydants⁵³, dérivés antiallergiques⁵⁴, dérivés antistress⁵⁵, composés anticancéreux, inhibiteurs de prolifération de tumeurs⁵⁶, ou d'invasion de métastases⁵⁷. Dans ce domaine, un exemple intéressant a été décrit récemment par Wang et coll⁵⁸.

Dans le domaine des cristaux liquides, les premiers mésogènes contenant l'hétérocycle [1,2,3]-triazole ont été synthétisés et étudiés par Gallardo et coll.¹²

Nous présentons dans ce qui suit les différentes classes de mésogènes portant cet hétérocycle décrites dans la littérature.

1.5.2. [1, 2, 3]- triazole et cristaux liquides calamitiques

✓ les travaux de Gallardo

Gallardo *et coll.*⁵⁹ ont utilisé avec succès la réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 (réaction de Huisgen) d'azotures avec des alcynes afin d'obtenir de nouveaux mésogènes portant des unités [1,2,3]-triazole. En 2005, ils ont rapporté la synthèse de composés cristaux liquides chiraux contenant l'hétérocycle [1,2,3]-triazole.^{59a} Ces molécules présentent des mésophases cholestérique (N^*) et smectique A (SmA). (*Figure 23*)

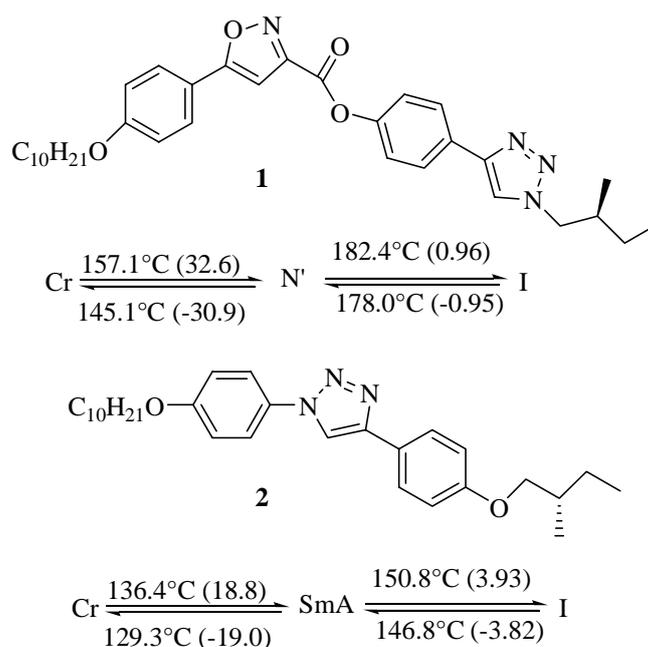


Figure 23. Les premiers mésogènes calamitiques contenant l'unité [1,2,3]-triazole

Durant la même année, d'autres séries de molécules ont été publiées.^{59b} Afin de faciliter l'analyse de leur comportement mésomorphe, les composés cibles ont été regroupés en deux séries, figures 24 et 25. Pour les composés dans lesquels l'hétérocycle est placé à l'extrémité de cœur rigide (Figure 24), il a été démontré que le nombre de cycles aromatiques gouverne l'apparition des mésophases. Les cœurs courts contenant trois cycles (composés 3 et 4) ne présentent pas de phases CL. L'hétérocycle [1,2,3]-triazole provoque une courbure du cœur de l'ordre de 148.9°, et par conséquent un écart de linéarité qui semble préjudiciable à l'empilement mésomorphe. L'augmentation de la longueur du mésogène à quatre cycles permet de restaurer l'anisotropie (composés 5, 7 et 8) et des mésophases N* et SmC* sont observées. Avec l'introduction du groupement nitro latérale en position méta de l'hétérocycle triazole, la mésophase SmC* observée dans le composé (7) a disparu complètement dans le composé (8). Le volume de Van der Waals du groupement nitro conduit à une réduction des interactions dipolaires qui conduisent aux phases smectiques. Cet effet stérique est encore plus prononcé lorsque l'un des cycles benzènes présent dans le composé (8) a été remplacé par l'hétérocycle isoxazole 3,5- disubstitué (composé 6). Dans cette situation, tout comportement mésomorphe est perdu et le composé 6 est un solide ordinaire qui fond en liquide isotrope à 179°C.

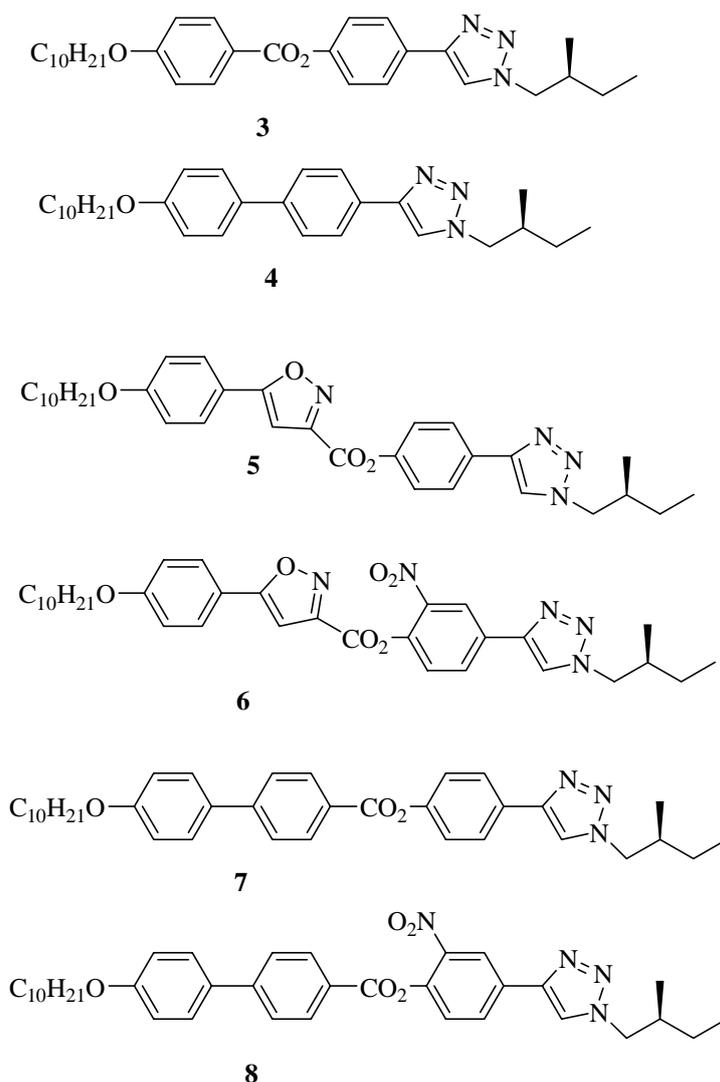


Figure 24. Mésogènes contenant l'hétérocycle [1,2,3] triazole en position terminal de la partie rigide

Le déplacement de l'hétérocycle [1,2,3]-triazole vers une position centrale (*figure 25*) conduit à une réduction sensible des points de fusion (d'environ 37°C en comparant les composés 4 et 9). En outre, cette géométrie semble favoriser les phases smectiques, en particulier la SmA. Afin d'obtenir encore un plus grand abaissement de la température de fusion et accéder à une phase ferroélectrique SmC*, le groupement nitro a été de nouveau utilisé (composé 10). Malheureusement, cette tentative a échoué car le point de fusion a augmenté d'environ 15 °C.

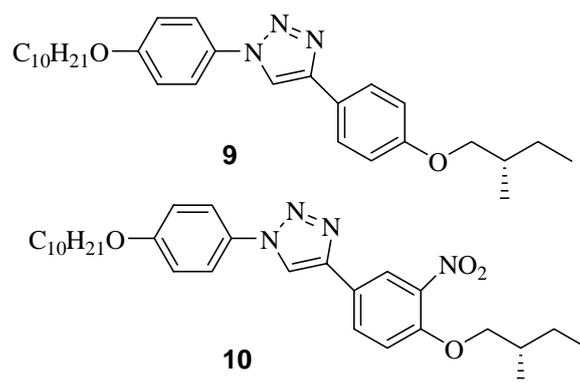


Figure 25. Mésogènes contenant l'hétérocycle [1,2,3]-triazole en position centrale de la partie rigide

La synthèse de 1,4-diaryl-[1,2,3] triazole a fait l'objet de deux autres études^{59c, d} (Figure 26)

. Il a été rapporté que l'empilement observé est généralement de type smectique C (les composés 11 et 15 présentent en plus de la phase smectique C des mésophases N et S_{mA} respectivement).

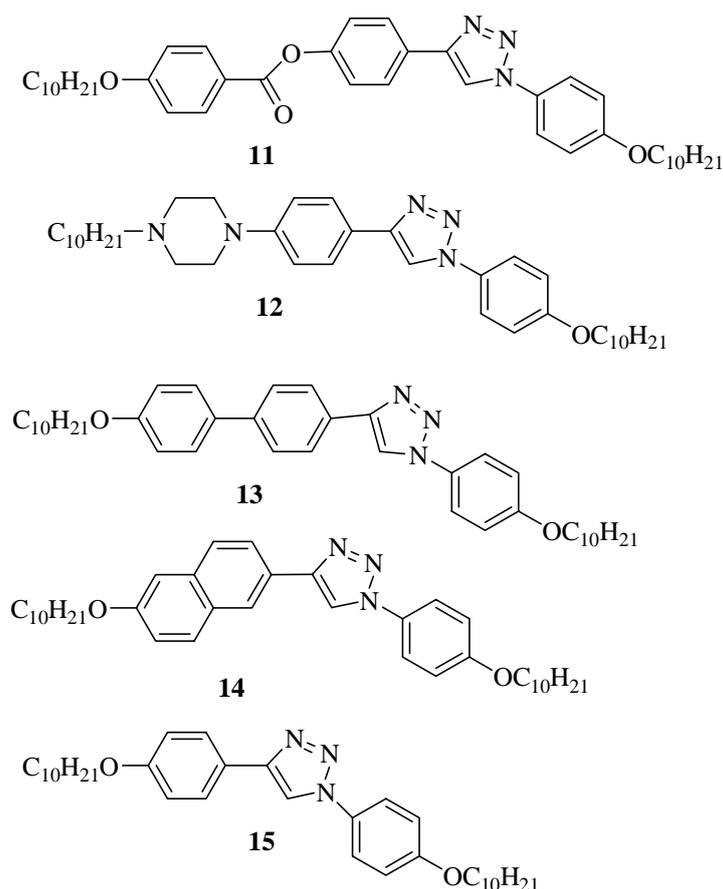


Figure 26. 1,4-diaryl-[1,2,3] triazole-CL

Des bases de Schiff, ont été introduites au niveau de la position 4 des triazoles, donnant lieu à des mésophases smectiques C.

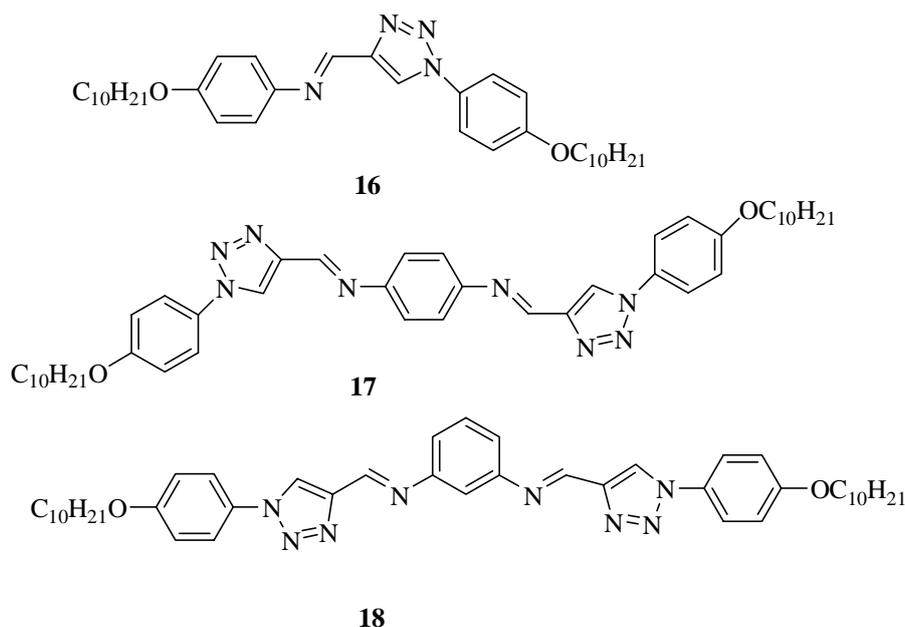


Figure 27. Introduction de base de Schiff dans 1,4-diaryl-[1,2,3] triazole

Une étude complémentaire publiée en 2008 ^{59e} porte sur les dérivés bistriazoliques et monotriazoliques schématisés dans la *figure 28*.

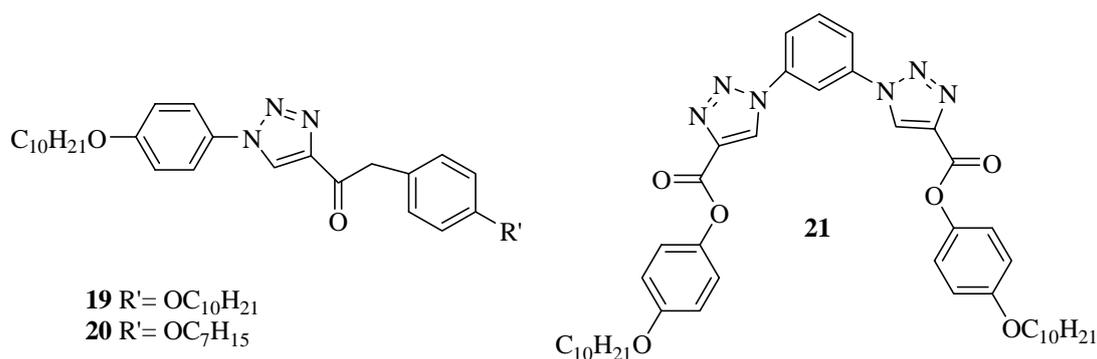


Figure 28. 1,4-diaryl-[1,2,3] triazole cristal liquide

Les composés 19 et 20 présentent uniquement une phase SmC sur une large gamme de température. Le composé 21 ne présente pas de propriétés mésomorphes.

✓ *Les travaux de D.Srividhya*

D.Srividhya *et coll.*⁶⁰ ont examiné l'effet de l'introduction d'un groupement alkoxy au voisinage de hétérocycle [1,2,3]-triazole. Il a été observé que l'introduction d'un groupement alkoxy en position 4 de l'hétérocycle induit un comportement mésomorphe (composés 22 et 23 - *figure 29*), alors qu'il était absent dans le cas des chaînes alkyle non polaires (composé 24 - *figure 29*). La raison pourrait être l'interaction dipôle-dipôle de groupements alkyloxy polaires qui conduit à l'organisation des molécules dans des couches smectiques. Toutefois plus la longueur de la chaîne alkoxy augmente, plus la stabilité de la mésophase smectique

diminue (empilement des molécules moins efficace dû à l'augmentation de la flexibilité des chaînes).

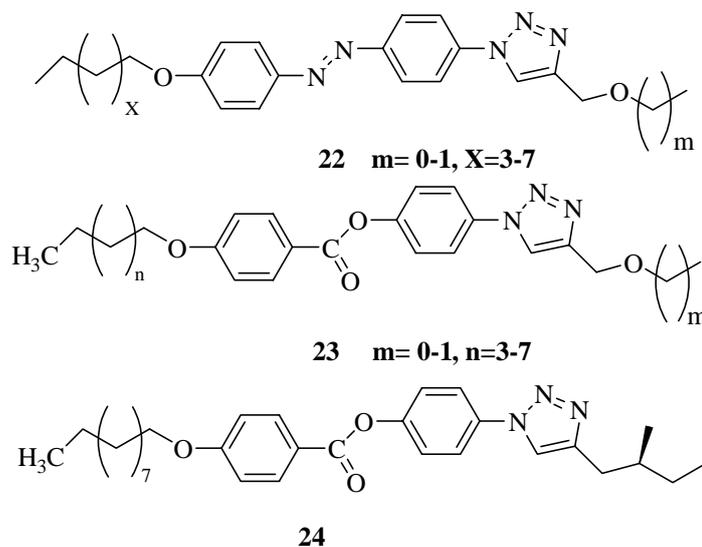


Figure 29. L'effet de l'introduction d'un alkoxy à proximité de l'hétérocycle [1,2,3]-triazole

✓ *Les travaux effectués au laboratoire de synthèse organique appliquée :*

En 2013 ⁶¹, notre équipe de recherche s'est intéressée à étudier l'effet de plusieurs paramètres structuraux sur le comportement mésomorphe des molécules cibles dont :

La présence de divers connecteurs entre l'hétérocycle [1,2,3]-triazole et le substituant aromatique, la nature des substituants en position N1 de l'hétérocycle, la longueur du cœur rigide aromatique et l'effet de l'isomérisation.

Il a été démontré, à l'inverse de ce qui a été décrit précédemment, que la déviation de la linéarité introduite par le triazole n'est pas suffisante pour détruire le comportement mésomorphe, et cela même pour des structures comportant trois cycles aromatiques. La présence d'un groupement connecteur polaire flexible de type ester adjacent au triazole ne contribue pas à la restauration de la linéarité perdue par la présence de triazole. Toutefois, cet ester par son caractère polaire, permettrait de générer suffisamment de moment dipolaire pour favoriser la formation des mésophases SmA. (Figure 30).

Le comportement mésomorphe des composés décrits dans la figure 30 est étroitement lié à la nature du substituant X présent en position N1 de l'hétérocycle. L'introduction d'un atome de brome est préjudiciable au comportement cristal liquide puisqu'aucune mésophase n'a été observée pour les produits correspondants. Le grand volume de cet atome pourrait être à l'origine d'un tel comportement car il réduit les interactions dipolaires qui conduisent à une phase smectique. Pour la même raison, l'existence d'un groupe méthyle en position 5 de

l'hétérocycle (composé 25d) réduit la stabilité thermique de la phase smectique par un facteur de 10 et la température de clarification d'environ 60°C.

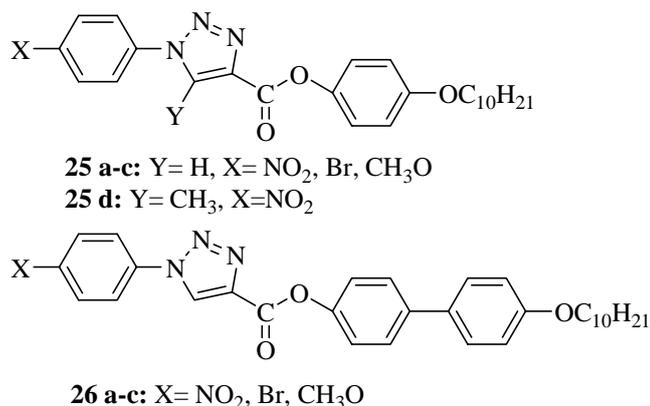


Figure 30. Mésogènes [1,2,3]-triazole comportant un connecteur ester

L'allongement du cœur aromatique rigide par l'introduction d'un groupe biphenyl (26 a-c), augmente les points de fusion en comparaison avec des composés contenant un groupe phényle (25 a-c) et conduit à la formation d'une nouvelle mésophase nématique au détriment de la mésophase smectique A.

L'utilisation d'une fonction alcène comme connecteur a aussi été envisagée. Il a été montré que le comportement mésomorphe est lié au type d'isomérisation (E/Z) (Figure 31). Des mésophases smectique A significativement plus stables ainsi que des points de fusion plus élevés ont été obtenus pour les composés ayant une double liaison trans (E).

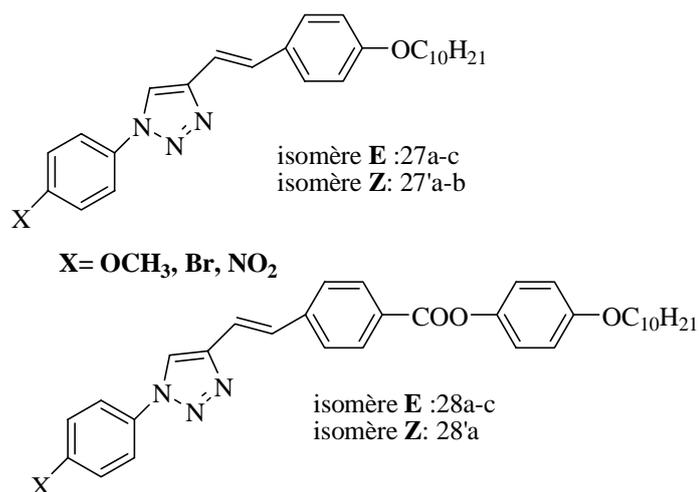


Figure 31. Mésogènes [1,2,3]-triazole avec un connecteur de type alcène

L'introduction du groupement électrodonneur (MeO) en position N1 favorise la formation de phases smectique C au lieu de la phase smectique A.

L'allongement du cœur rigide aromatique par l'introduction d'un groupement phényle supplémentaire (28 a-c) a une influence notable sur la stabilité des mésophases en comparaison avec la série (27 a-c) à mésogène plus court. La gamme de stabilité de la phase smectic A a été réduite par un facteur de 2.5 pour des composés 28c (X=NO₂) en comparaison de la structure correspondante plus courte 27c (X=NO₂), tandis que pour le composé 28a (X=MeO), la phase smectique C disparaît complètement en faveur d'une phase nématique plus stable. Il semble que les mésogènes à quatre cycles (la série 28a-c) ne sont pas aussi favorables à l'empilement CL que les composés de la série (27 a-c). Cette observation pourrait être due à la déviation de la linéarité induite par l'allongement du cœur rigide.

Un comportement inattendu a été observé pour le composé 28b (X=Br), car il présente une mésophase smectique C stable au-dessus de 250°C au lieu de la mésophase smectique A observée pour le mésogène court correspondant 27b.

1.5.3. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides discotiques

De nombreux groupes de recherche utilisent la symétrie C₃ dans des systèmes aromatiques pour la conception de molécules cristaux liquides. Le groupe espagnol de Raquel Giménez et collaborateurs⁶² sont les premiers à rapporter la synthèse de 1,3,5-triazine triplement fonctionnalisée avec des hétérocycles [1,2,3]-triazoles possédant des propriétés mésomorphes colonnaires (*figure 32*). Ces composés montrent aussi une luminescence de la région bleue à la région verte du spectre visible selon le type de substitution périphérique.

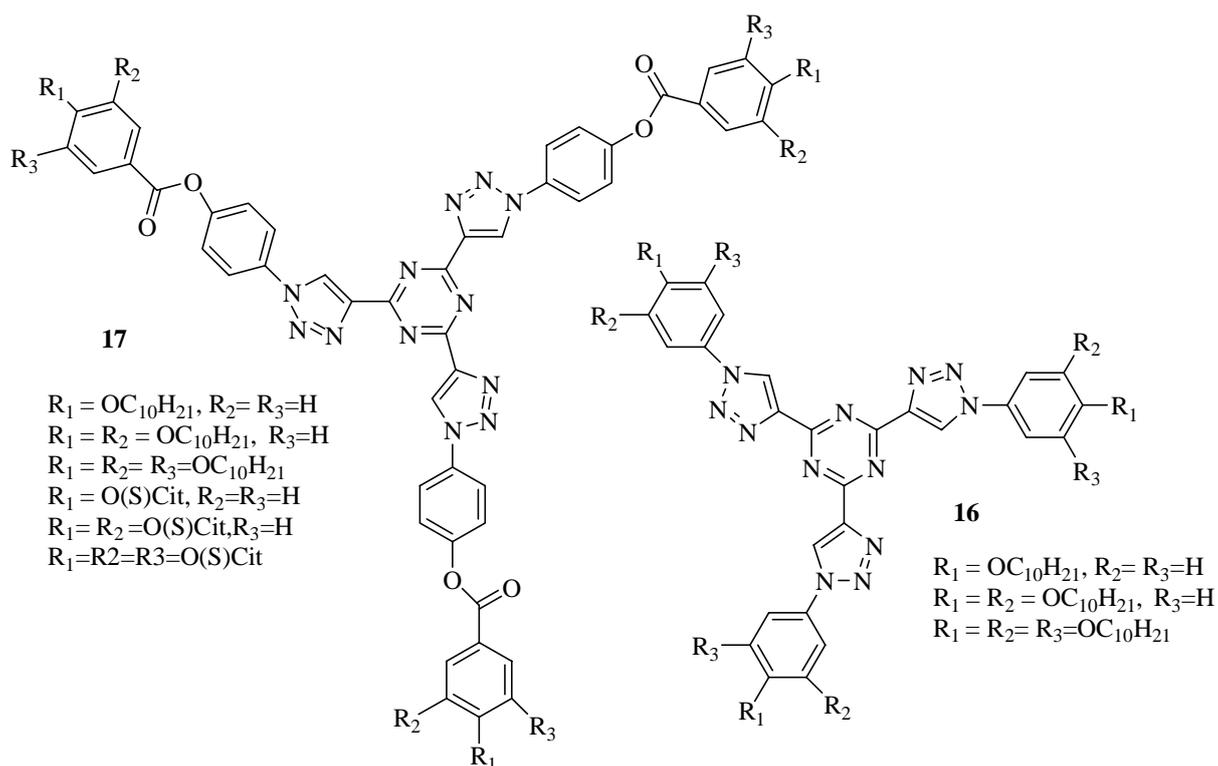


Figure 32. Discogène à base de [1,2,3]-triazole

D'autres discogènes ont été décrits présentant cette fois-ci trois hétérocycles [1,2,3]-triazoles attachés en positions 1,3 et 5 à un benzène central⁶³ (figure 33).

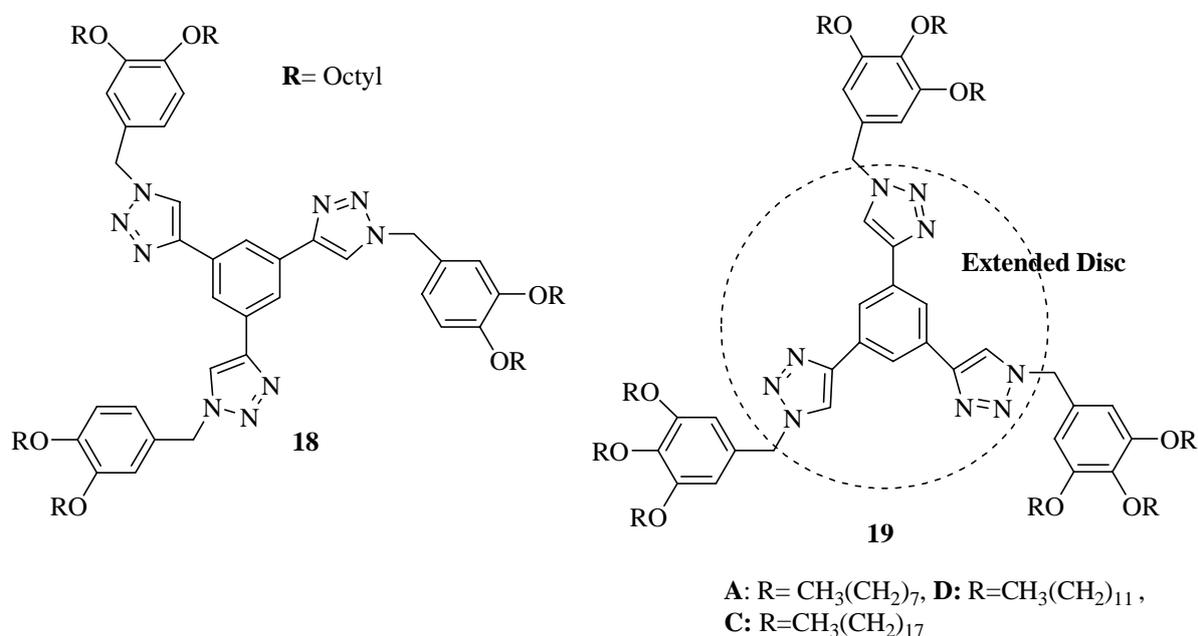


Figure 33. Discogène à base de [1,2,3]-triazole (coeur central benzène)

I.5.4. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides polycaténaires

Notre étude bibliographique montre qu'il n'existe pas beaucoup de travaux réalisés sur les molécules polycaténaires portant des unités [1,2,3]-triazoles. Une seule équipe de recherche a publié deux articles en 2011 et en 2014⁶⁴.

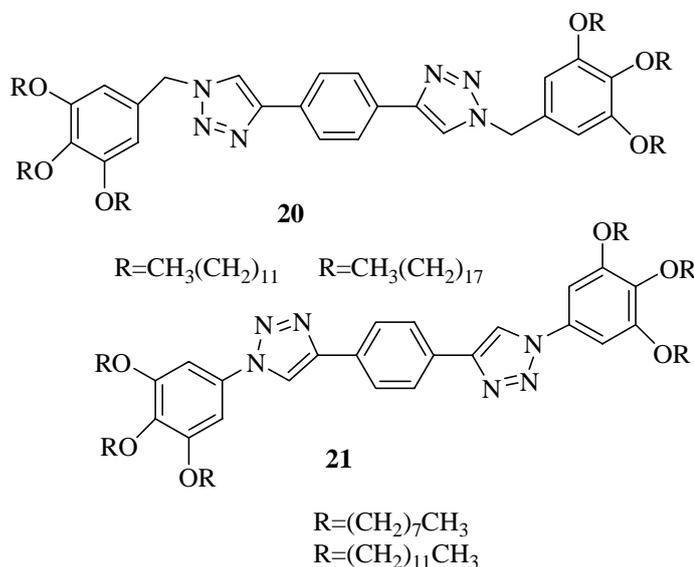


Figure 34. Mésogènes polycaténaires à base de [1,2,3]-triazole

Le cœur rigide se compose de deux [1,2,3]-triazoles, qui sont reliés en position 1 à un trialkoxybenzène (figure 34). Ces molécules présentent des mésophases colonnaires hexagonales (Col_{hex}).

I.5.5. [1, 2, 3]-triazole et cristaux liquides de forme banane

La présence d'un hétérocycle [1,2,3]-triazole favorise l'établissement d'interactions intermoléculaires. Ainsi, une variété d'organisations supramoléculaires peut être induite par un design structurel approprié. Les structures à base de [1,2,3]-triazole 1,4-disubstitué présentent généralement des mésophases calamitiques classiques très stables. Cependant, si un espaceur méthylène ou méthylènoxycarbonyl est attaché à l'hétérocycle triazolique, un empilement CL de forme banane est favorisé. Une combinaison appropriée d'un synthon [1,2,3]-triazole, de cycles aromatiques et la présence d'un atome de chlore latéral a permis de moduler à la fois les températures de transition et d'accéder à une variété de phases non-classiques de structures courbées, allant des organisations supramoléculaires CL lamellaires, colonnaires ou de type B4.⁶⁵ (Figure 35)

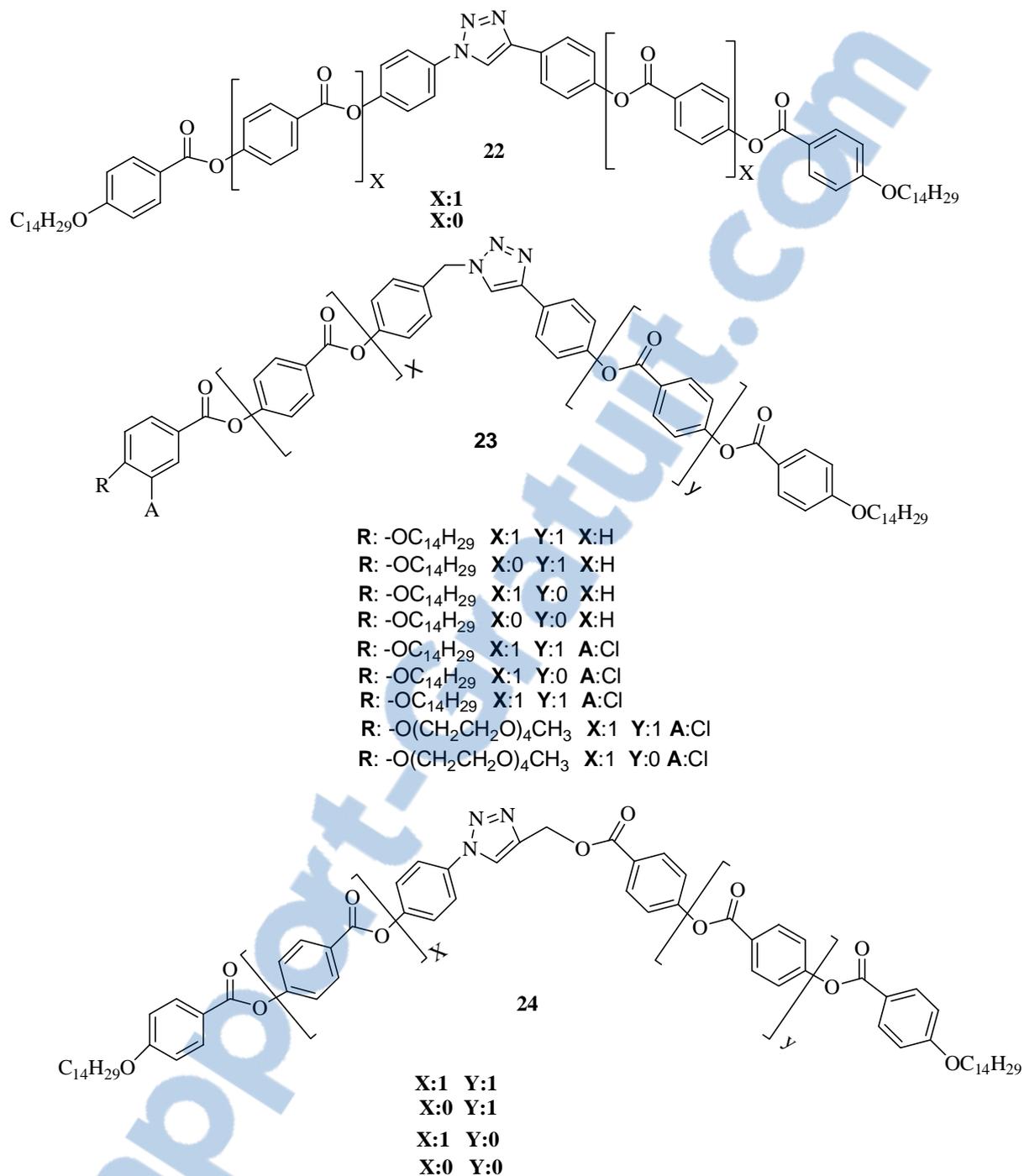
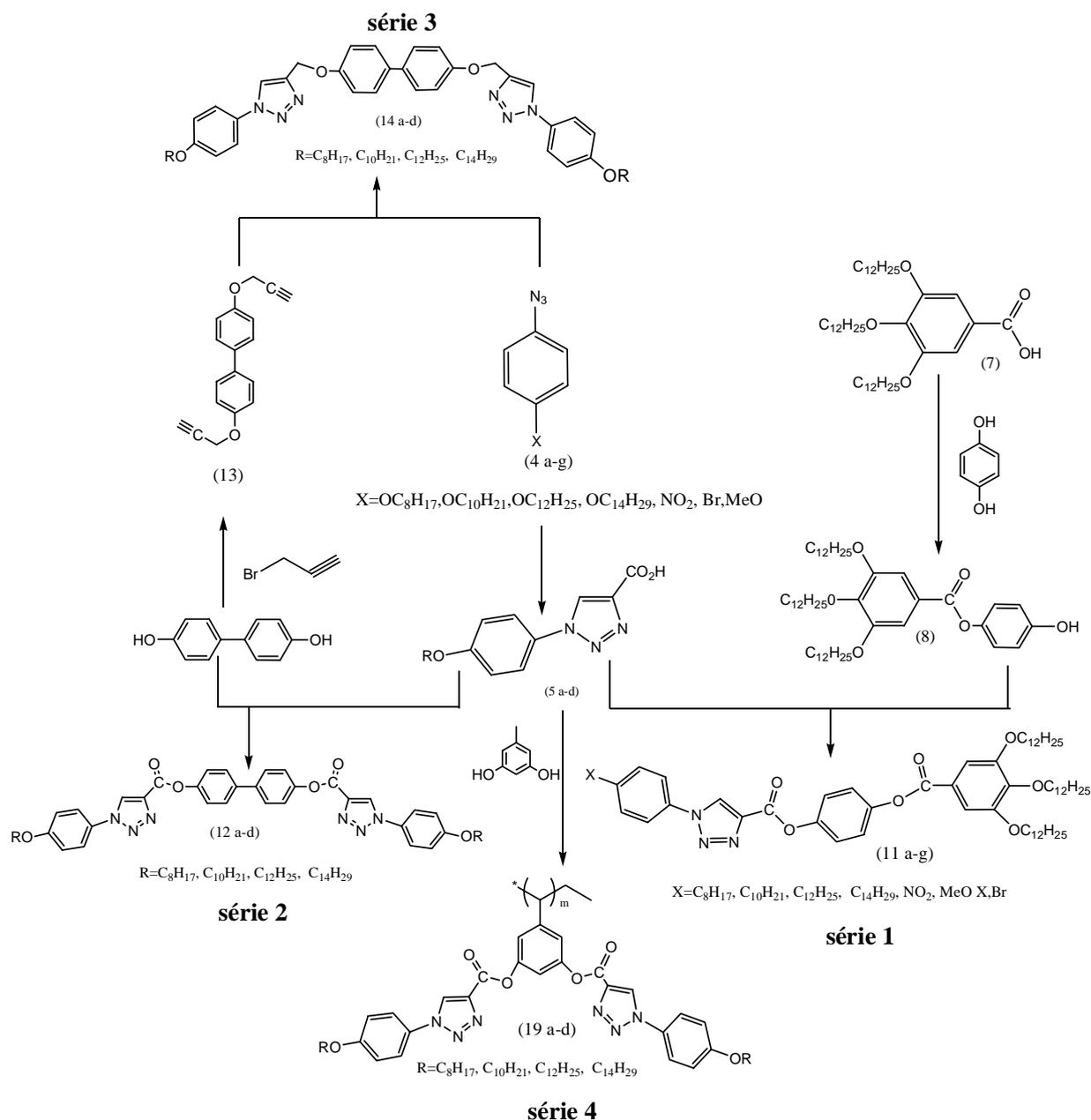


Figure 25. Mésogènes de forme banane à base de [1,2,3]-triazole

Chapitre II :
Synthèse de nouveaux
mésogènes [1,2,3]triazoles

II.1. Introduction :

Le deuxième chapitre est consacré à la description des voies de synthèse utilisées pour accéder à de nouveaux mésogènes comportant un ou deux cycles 1,2,3-triazoles regroupés dans le schéma synoptique suivant :



II.2. Synthèse des produits de départ :

Les intermédiaires de synthèse ont été décrits précédemment au laboratoire⁶⁵. Nous présentons ci-dessous un bref rappel des résultats que nous avons obtenus.

II.2.1. Synthèse du N-(4-hydroxyphényl) acétamide (1).

Il s'agit d'obtenir le paracétamol en faisant réagir le 4-aminophénol avec l'anhydride acétique dans l'eau distillée. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5h (la réaction est contrôlée par ccm). Le produit obtenu est purifié par recristallisation dans un mélange eau/méthanol (1/1).

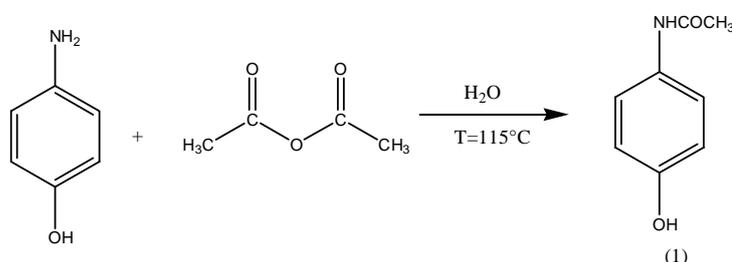


Schéma 1. Synthèse du N-(4-hydroxyphényl) acétamide (1)

Les résultats de synthèse sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 1. Résultats de synthèse du N-(4-hydroxyphényl) acétamide (1)

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
(1)	86	172

II.2.2. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (2a-d).

- ✓ N-(4-(octyloxy)phényl)acétamide (2a)
- ✓ N-(4-(décyloxy)phényl)acétamide (2b)
- ✓ N-(4-(dodécyloxy)phényl)acétamide (2c)
- ✓ N-(4-(tétradécyloxy)phényl)acétamide (2c).

La protection de la fonction amine par le groupement acétyle nous a permis de faire l'éthérisation de la fonction alcool du produit (1) avec les 1-bromoalcanes (alcane= octane, décane, dodécane, et tétradécane) en présence d'une base (K₂CO₃). Les produits obtenus sont recristallisés dans l'heptane.

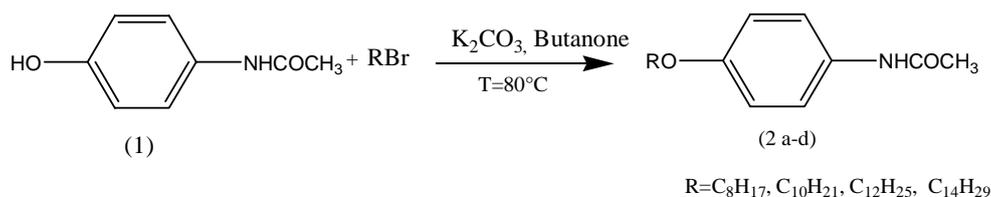


Schéma 2. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamides (2 a-d).

Les résultats de cette synthèse sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2. Résultats de synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamides (2 a-d).

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C) ±2°C
2a	C ₈ H ₁₇	87	89
2b	C ₁₀ H ₂₁	86	92
2c	C ₁₂ H ₂₅	85	94
2d	C ₁₄ H ₂₉	93	98

II.2.3. Synthèse des 4-(alkyloxy)benzénamine (3 a-d) :

- ✓ 4-(octyloxy)benzénamine (3a)
- ✓ 4-(décyloxy)benzénamine (3b)
- ✓ 4-(dodécyloxy)benzénamine (3c)
- ✓ 4-(tétradécyloxy)benzénamine (3d)

Après la réaction d'éthérisation, on déprotège la fonction amine des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide par réaction avec d'acide chlorhydrique concentré (37%) à 100°C sous agitation pendant 2 jours.

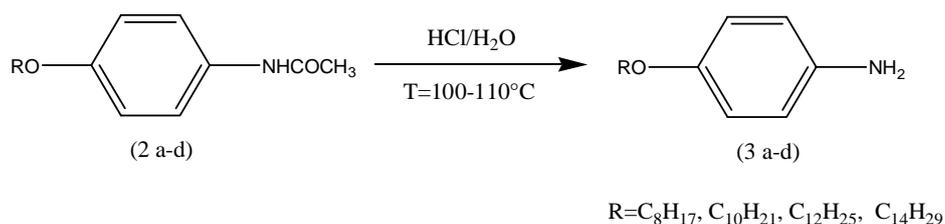


Schéma 3. Synthèse des 4-(alkyloxy)benzénamines (3 a-d)

Les résultats correspondants à cette réaction sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3. résultats de synthèse des 4-(alkyloxy)benzénamine (3 a-d)

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C) ±2°C
3a	C ₈ H ₁₇	90	40
3b	C ₁₀ H ₂₁	94	52
3c	C ₁₂ H ₂₅	92	58
3d	C ₁₄ H ₂₉	91	60

II.2.4. Synthèse des aryles azides (4 a-g)

- ✓ 1-azido-4-(octyloxy)benzène (4a)
- ✓ 1-azido-4-(décyloxy)benzène (4b)
- ✓ 1-azido-4-(dodécyloxy)benzène (4c)
- ✓ 1-azido-4-(tétradécyloxy)benzène (4d)
- ✓ 4-méthoxyphénylazide (4e)
- ✓ 4-nitrophénylazide (4f)
- ✓ 4-bromophénylazide (4g)

Les aryles azides sont préparés par la méthode de Noelting et Michel⁶⁶ qui consiste à faire réagir les 4-(alkyloxy)benzènamine ou les p-X-anilines (X=NO₂, MeO, Br) avec l'acide chlorhydrique concentré (37%) à une température de 0-5°C, puis avec du nitrite de sodium (NaNO₂) pour accéder aux sels de diazoniums correspondants. Ils sont par la suite transformés en azides par l'addition d'azoture de sodium.

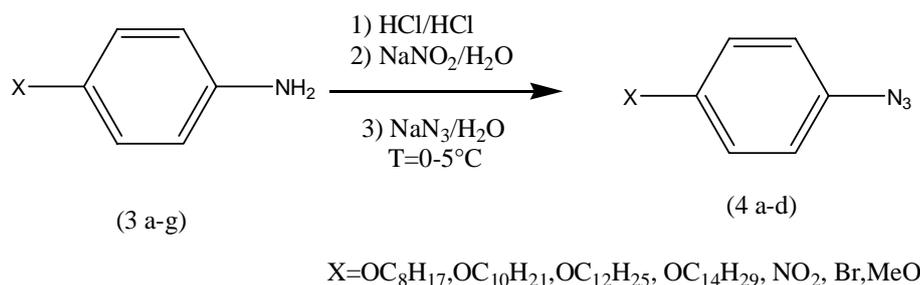


Schéma 4. synthèses des aryl azides (4a-g)

Les résultats de synthèse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4. Résultats de synthèse des p-aryl azides (4-a-g)

Produits	X	Rendement (%)	T _f (°C)
4a	OC ₈ H ₁₇	81	Liquide
4b	OC ₁₀ H ₂₁	78	Liquide
4c	OC ₁₂ H ₂₅	92	Liquide
4d	OC ₁₄ H ₂₉	80	Liquide
4e	MeO	82	40
4f	NO ₂	90	70
4g	Br	90	<25

II.2.5. Synthèse des 1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique :

- ✓ 1-(4-octyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5a)
- ✓ 1-(4-décyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5b)
- ✓ 1-(4-dodécyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5c)
- ✓ 1-(4-tétradécyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5d)
- ✓ 1-(4-méthoxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5e)
- ✓ 1-(4-nitrophényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5f)
- ✓ 1-(4-bromophényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5g)

Deux modes opératoires ont été effectués pour la synthèse de ces composés selon la nature des groupements porté en position para par le phényl latéral:

- a) *Dérivés (5 a-d)* : les travaux ultérieurs au laboratoire ont montré que la voie classique (chauffage) permet de donner les meilleurs rendements par rapport à la réaction catalysée par le cuivre (click chemistry). Cette réaction consiste à faire réagir les azides (4 a-d) et l'acide propargylique dans l'acétone à 60°C pendant 48 heures. Deux produits sont obtenus qui correspondent aux régioisomères (1,5) et (1,4) Syn et anti respectivement. Le lavage du résidu réactionnel à l'éther diéthylique permet d'isoler l'isomère anti majoritaire. Le filtrat est évaporé, par la suite et le résidu est lavé à l'hexane pour isoler l'isomère syn.⁶⁷

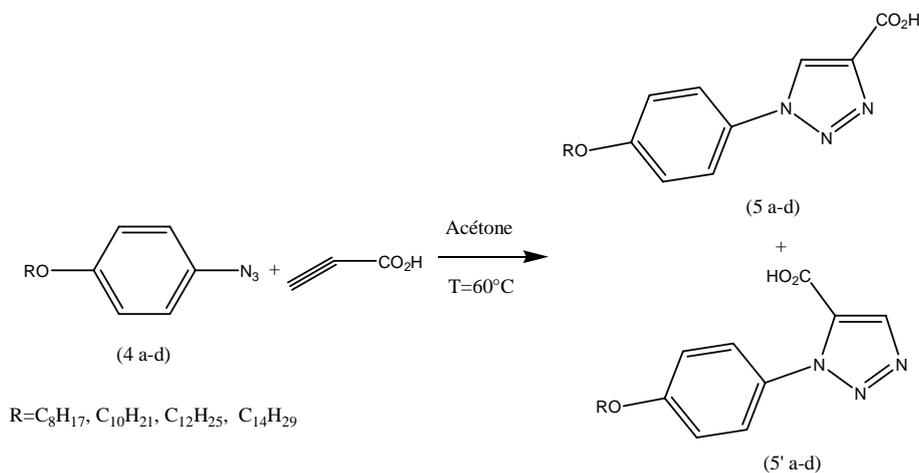


Schéma 5. schéma réactionnel de synthèse des 1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5 a-d)

Les résultats de cette réaction sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5. Résultats de synthèse des composés (5 a-d) et (5'a-d)

Produits(Anti/syn)	X	Rendement total(%)	Rapport Anti/syn	T _f (°C) Anti/syn
5a/5'a	OC ₈ H ₁₇	72	62/38	190/70
5b/5'b	OC ₁₀ H ₂₁	88	59/41	170 /68
5c/5'c	OC ₁₂ H ₂₅	68	68/32	165 /74
5d/5'd	OC ₁₄ H ₂₉	60	72/28	180/78

b) *Dérivés (5 e-g)* : les produits ont été obtenus par la méthode de Click-chemistry qui correspond à une réaction de cycloaddition dipolaire (1,3) entre un dipolarophile (l'acide propargylique) et un dipôle de type p-X-phénylazide avec (X=NO₂, MeO, Br) en présence d'iodure de cuivre (CuI) comme catalyseur et d'une quantité catalytique de triéthylamine dans un mélange eau/ éthanol à 70°C pendant 48 heures. Cette fois-ci seuls les isomères anti sont obtenus.

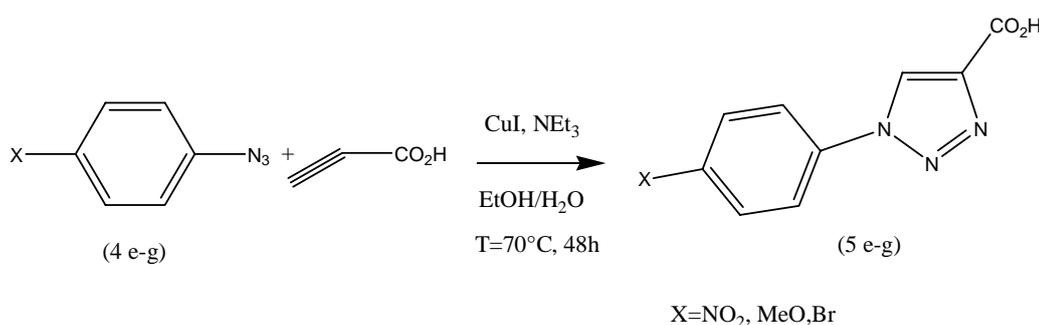


Schéma 6. Synthèse des dérivés (5 e-g)

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6. Résultats de synthèse des des dérivés (5 e-g) par la méthode de click chemistry

Produits	X	Rendement (%)	T _f (°C)
5e	MeO	70	210
5f	NO ₂	69	218
5g	Br	80	200

Pour rappel, le concept de click chemistry a été introduit en 2001 par Sharpless du Scripps Research Institute.⁶⁸ L'une des réactions les plus connues au sein de ce nouveau concept est la cycloaddition dipolaire 1,3 de Huisgen entre un alcyne et un azoture catalysée par du cuivre à température ambiante. Sa découverte a été faite indépendamment par le groupe de Sharpless et de Meldal.⁶⁹ La variante catalysée par le cuivre (I) fut premièrement rapportée par Meldal du Carlsberg Laboratory pour la synthèse de peptidotriazoles.⁷⁰ Sharpless et Finn ont décrit

cette réaction comme étant un processus catalytique reproductible offrant une sélectivité sans précédent. Le cuivre ainsi que le ruthénium sont les catalyseurs le plus communément utilisés pour cette réaction. Le choix du catalyseur se faisant en fonction du régioisomère du triazole désiré. En effet, les catalyseurs basés sur le cuivre permettent d'obtenir le régioisomère-1,4, alors que ceux du ruthénium donnent le régioisomère-1,5 (schéma 7). Basé sur des calculs théoriques, un mécanisme a été proposé.⁶⁹

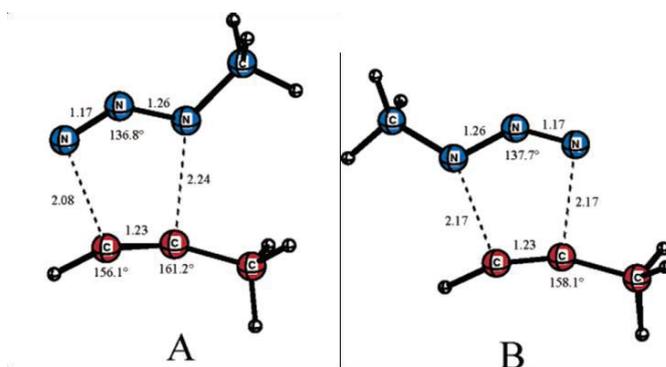


Schéma 7. Structures optimisées des états de transitions des régioisomères : A) 1,5 et B) 1,4.

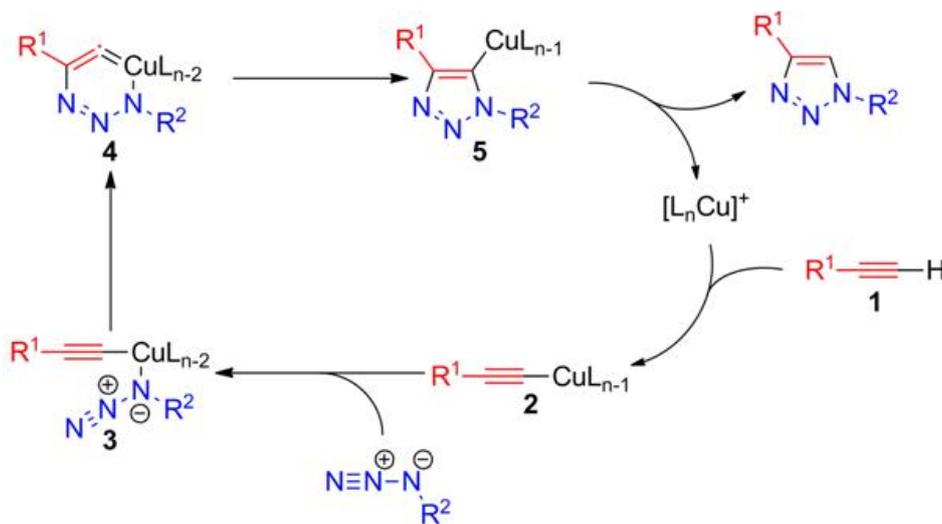


Schéma 8. Mécanisme catalytique proposé par Sharpless et Finn.

La séquence est initiée par la coordination de l'alcyne (1) au complexe de Cu(I), expulsant ainsi un ligand, ce qui forme le complexe acétylure de Cu(I) (2). L'étape suivante consiste au remplacement d'un deuxième ligand par l'azote. Ce dernier se liant à l'atome de cuivre via l'azote proche du carbone, forme ainsi l'intermédiaire (3). Ensuite, l'azote en position 3 de l'azoteurine de l'intermédiaire (3) attaque le carbone portant le groupement R₁ de l'acétylure, formant un métallacycle de Cu(III) (4). La barrière énergétique de contraction du

cycle étant très basse (schéma 9), l'intermédiaire (4) se réorganise pour former le dérivé triazole-Cu(I) (5). Finalement, une protéolyse de (5) permet de libérer le dérivé triazole désiré complétant ainsi le cycle catalytique.

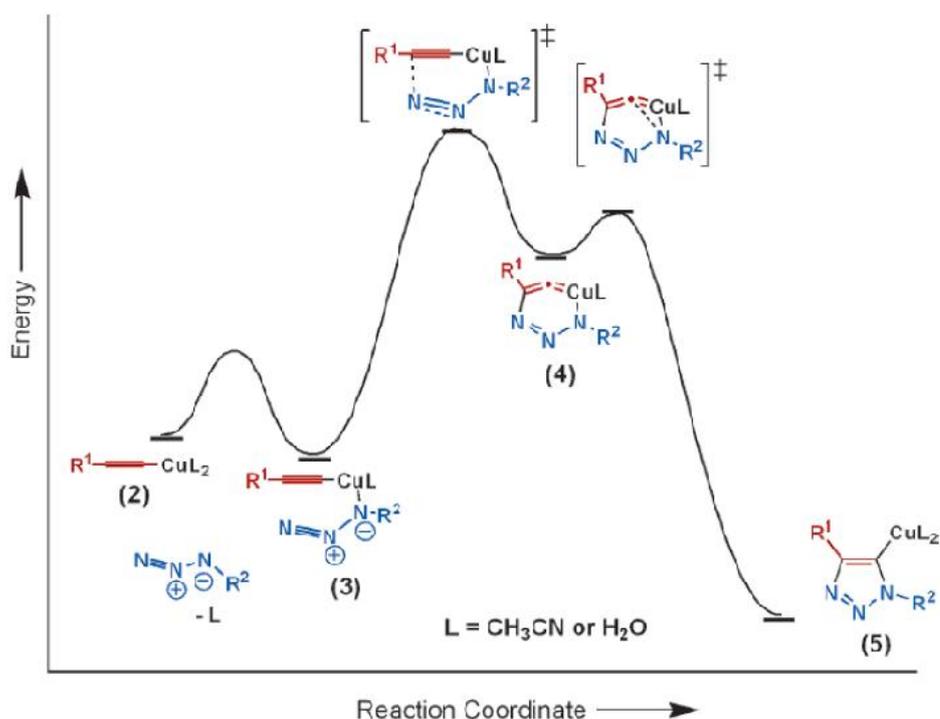


Schéma 9. Représentation schématique (énergie vs coordonnées réactionnelles) de la réaction de l'acétylure de Cu(I) avec un azoture organique.[6]

II.3. Synthèse des molécules de la série 1 :

Les esters de la série 1 sont obtenus par réaction d'estérification entre le 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle (8) et les dérivés[1,2,3]-triazoliques portant en position 4 une fonction acide carboxylique synthétisés précédemment (5 a-g) (cf.schéma synoptique).

Nous présentons dans ce qui suit la synthèse du synthon (8).

II.3.1. synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de méthyle (6):

La réaction d'éthérification a été réalisée par l'action du K_2CO_3 sur le 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle dans le DMF à $60^\circ C$ pendant 2 heures suivi de l'addition du 1-bromododécane.⁷¹

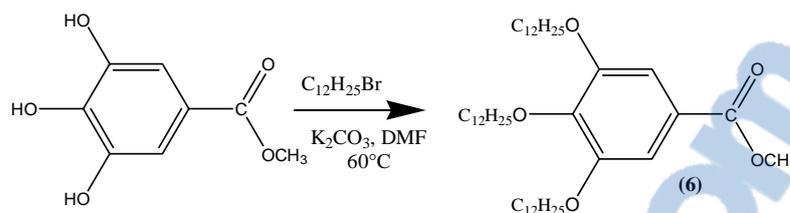


Schéma 10. synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de méthyle (6)

Tableau 7 . Résultats de synthèse du dérivé 6

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
6	85	60

II.3.2. Synthèse de l'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque (7) :

La déprotection de la fonction acide a été réalisée dans l'éthanol en présence de KOH. Après 2 heures de réaction au reflux, le mélange est refroidi, dilué avec de l'eau puis acidifié avec une solution de HCl (1N). Nous récupérons le produit par filtration.

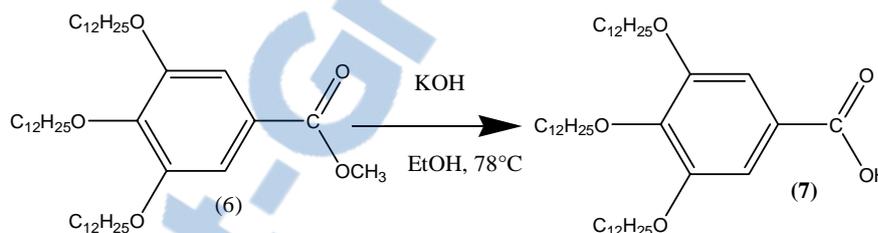


Schéma 11. synthèse de l'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque

Tableau 8 : résultats de synthèse du dérivé 7

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
7	90	54

II.3.3. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle (8) :

La réaction d'estérification entre un équivalent d'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque (7) et (1.1) équivalent d'hydroquinone en présence de DCC, DMAP à $40^\circ C$ a conduit uniquement au produit diestérifié (8'). Cette même réaction a été refaite à température ambiante: Le même résultat est obtenu. L'excès d'hydroquinone n'a aussi aucun impact sur le déroulement de la réaction.

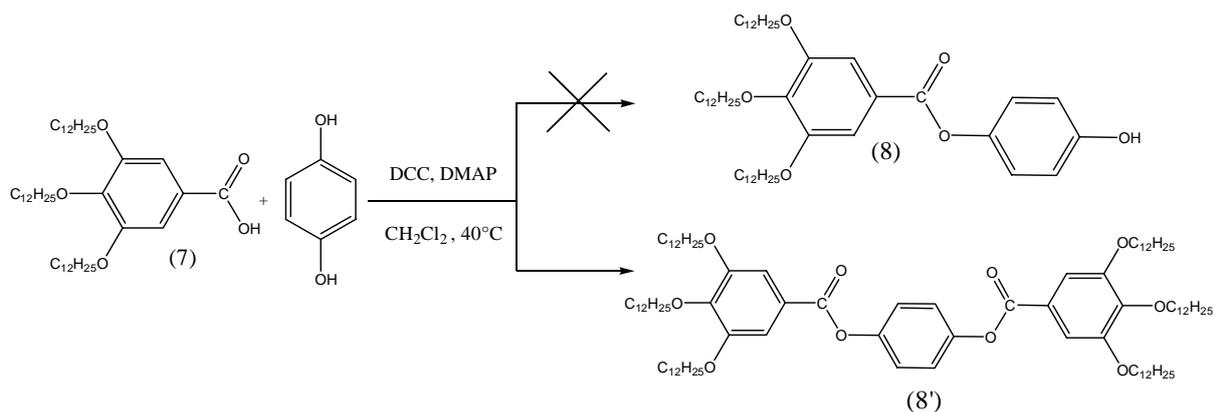


Schéma 12. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle par la méthode de Steglich

Tableau 9. Résultat de synthèse du produit 8'

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
8'	44	66

La synthèse a été réalisée par la suite, suivant la voie décrite par l'équipe Sang et Chang.⁷² Pour cela, Il est nécessaire au préalable de synthétiser le chlorure d'acide (7') par réaction de l'acide (7) avec le dichlorure de thionyle à 80°C pendant 6 heures. La réaction est quantitative et le produit obtenu ne nécessite aucune purification. Une fois le chlorure d'acide préparé, on le fait réagir avec 1.1 équivalent d'hydroquinone en présence de NaH dans le THF distillé à température ambiante pendant 12 heures. Deux produits sont obtenus le mono et le diestérifié, ce dernier étant majoritaire. Une purification par chromatographie sur colonne a permis de séparer les deux produits.

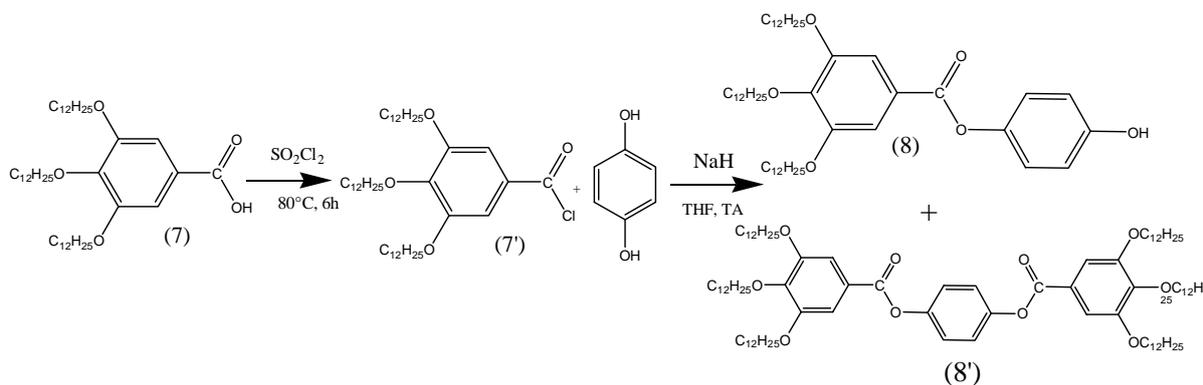
Schéma 13. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle⁷²

Tableau 10. Résultats de synthèse du composé 8

Produits	Rdt total (%)	Rapport Di/monoester	T _f (°C)
8'8	77	95/5	66/87

Pour améliorer ce faible rendement on a essayé d'optimiser les paramètres de cette réaction et de contrôler la réaction chaque 30 minutes. Mais dès le départ, nous notons la formation des deux produits simultanément.

Afin de conduire la réaction vers le produit monoestérifié, une protection sélective d'une des fonctions alcools de l'hydroquinone est indispensable.

II.3.3.1. protection de l'hydroquinone :

Plusieurs méthodes de protection sélective des biphenols sont décrites dans la littérature.⁷³ La protection d'hydroquinone a été réalisée par le TBDSCl (*tert*-Butyldiméthylchlorosilane) comme groupement protecteur en présence d'imidazole dans le DMF à température ambiante pendant 3 jours.⁷⁴

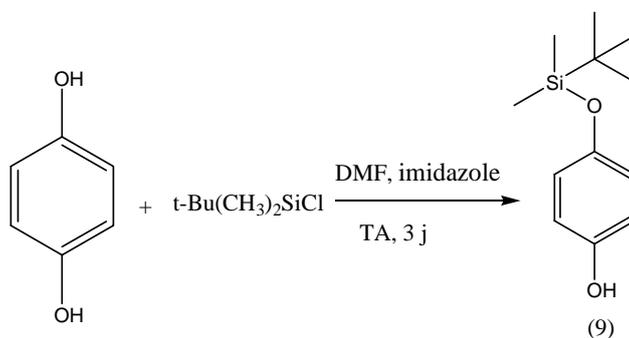


Schéma 14. synthèse de l'hydroquinone monoprotégée

Tableau 11. Résultat de monoprotection de l'hydroquinone

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
9	54	56

II.3.3.2. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl-diméthylsilyloxy)phényle:

Après avoir protégé l'hydroquinone, une réaction d'estérification entre ce produit et l'acide (7) a été réalisée en présence de DCC et DMAP dans le CH_2Cl_2 sous atmosphère inerte. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne.

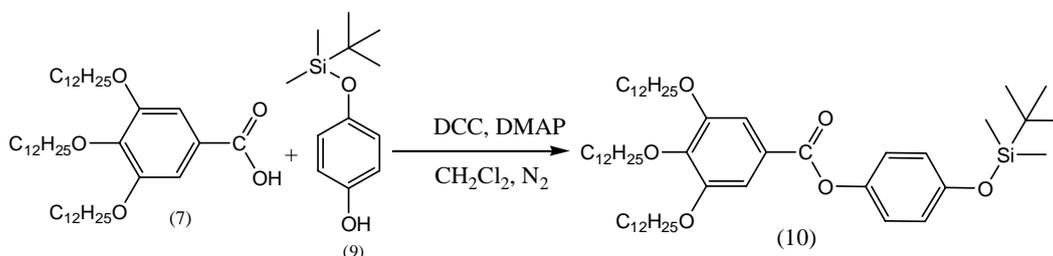


Schéma 15. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl-diméthylsilyloxy)phényle

Les résultats de synthèse sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 12. résultats de synthèse du dérivé (10)

Produit	Rendement (%)	Aspect physique
10	81	Huile jaune

II.3.3.3. Déprotection du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl-diméthylsilyloxy)phényle:

La réaction de déprotection a été réalisée en présence de chlorure d'acétyle (AcCl) dans le méthanol à température ambiante pendant 5 jours. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne.

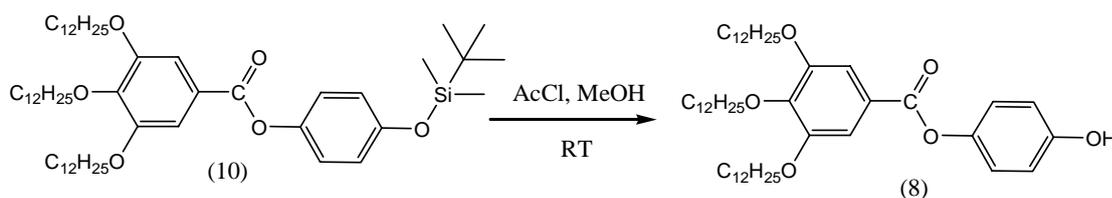


Schéma 16. Réaction de déprotection du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate 4-(tert-butyl-diméthylsilyloxy)phényle

Les résultats de cette déprotection sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 13. Résultats de synthèse du produit 13

Produit	Rendement (%)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
8	65	87

II.3.4. Synthèse des mésogènes de la série 1 (11 a-g) :

La réaction d'estérification entre les dérivés [1,2,3]-triazoliques portant en position 4 une fonction acide carboxylique synthétisés précédemment (5 a-g) et l'alcool (8) en présence de DCC et de quantité catalytique de DMAP dans le CH_2Cl_2 distillé sec sous atmosphère inerte permet d'accéder aux produits finaux de cette série (11a-g). Les produits obtenus nécessitent une purification par chromatographie sur colonne suivi d'une recristallisation dans l'hexane.

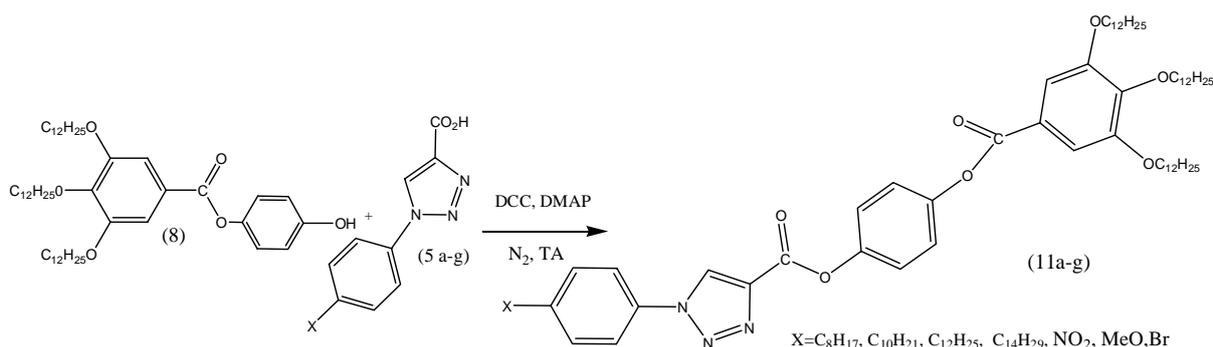


Schéma 17. Synthèse des composés (11a-g).

Les résultats de synthèse des produits de la série 2 sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 14. Résultats de synthèse des composés (11a-g).

Produits	X	Rendement (%)
11a	OC ₈ H ₁₇	38
11b	OC ₁₀ H ₂₁	50
11c	OC ₁₂ H ₂₅	55
11d	OC ₁₄ H ₂₉	46
11e	MeO	43
11f	NO ₂	58
11g	Br	40

II.4. Synthèse des molécules de la série 2 : les bisphényl(1-alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carboxylate (12a-d)

Les diesters de la série 2 sont obtenus par réaction d'estérification entre les dérivés [1,2,3]-triazoles (5 a-d) et le 4,4'-biphénol. Pour accéder aux molécules de la série 2, deux protocoles ont été utilisés.

➤ **Protocole 1 :**

La réaction a été réalisée *via* la méthode de Steglich, en faisant réagir un équivalent de 4,4'-dihydroxybiphényle avec deux équivalents de p-(alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5a-d), en présence de DCC et d'une quantité catalytique de DMAP dans le dichlorométhane anhydre. La réaction a lieu sous atmosphère inerte à TA durant 2-3 jours. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne. Nous nous sommes heurtés à un double problème de faibles rendements et de difficulté de purification.

Une augmentation de la température à 40°C a permis d'améliorer le taux de conversion des produits de départ toutefois, il nous a été impossible d'isoler les produits totalement purs. Des produits secondaires résultant de la réaction de la DCC avec l'acide de départ sont obtenus présentant quasiment le même R_f que les produits attendus.

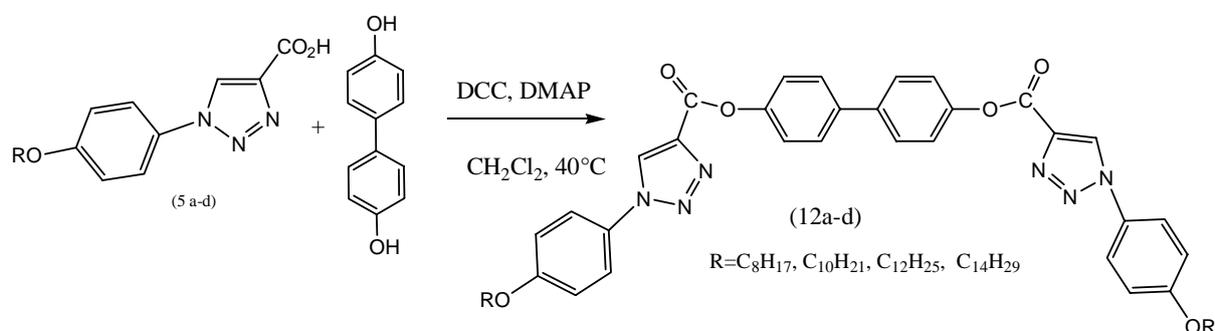


Schéma 18. Plan de synthèse des molécules de la série 2 (protocole 1)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 15. Résultats de synthèse des molécules de la série 2 (protocole 1)

Produits	R	Rendements calculés par RMN ^1H à partir du mélange obtenu après purification par chromatographie (%)
12a	OC_8H_{17}	27
12b	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	ND
12c	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	30
12d	$\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$	35

➤ **Protocole 2 :**

Afin de contourner le problème de formation de produits secondaires, un deuxième protocole a été mis en place. La synthèse débute par la transformation des p-(alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique en leurs chlorure d'acides par réaction avec le chlorure

de thionyle, puis les faire réagir avec 4,4'-dihydroxybiphényl en présence d'une quantité catalytique de triéthylamine dans le dichlorométhane distillé sec. La réaction est maintenue sous reflux sous atmosphère inerte pendant 2-3 jours. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne.

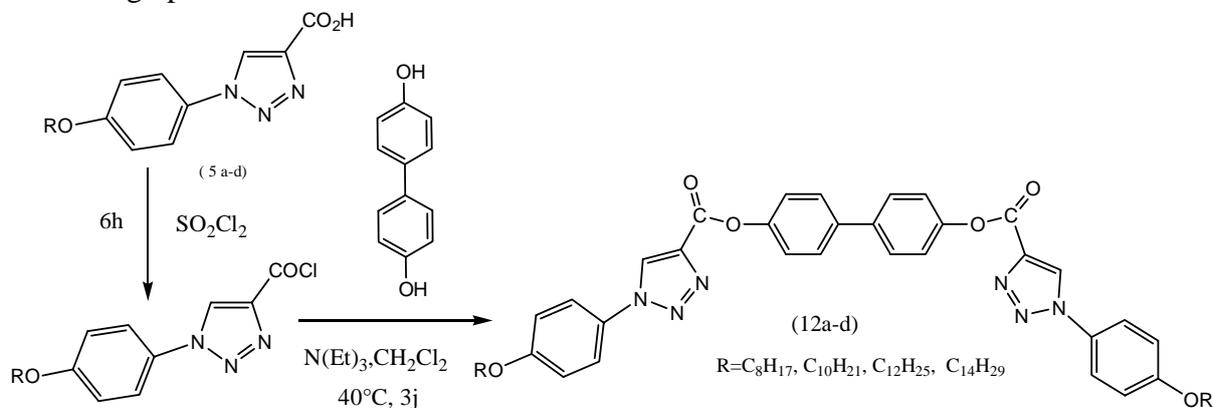


Schéma 19. Plan de Synthèse des molécules de la série 2 (protocole 2)

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 16. résultats de synthèse des molécules de la série 2 (protocole 2)

Produits	R	Rendement (%)
12a	OC ₈ H ₁₇	56
12b	OC ₁₀ H ₂₁	48
12c	OC ₁₂ H ₂₅	61
12d	OC ₁₄ H ₂₉	40

II.5. Synthèse des molécules de la série 3

La stratégie de synthèse mise en place est basée sur la cycloaddition dipolaire 1,3 catalysée (click chemistry).

II.5.1. Synthèse de l'alcyne (13)

Le composé (13) est obtenu par une réaction d'éthérisation entre l'halogénure de propargyle et le 4,4'-dihydroxybiphényl.

- *Stratégie 1* : la synthèse du produit a été réalisée selon le protocole décrit dans la littérature⁷⁵ en faisant réagir le 4,4'-dihydroxybiphényl et le chlorure de propargyle en présence de NaOH et de bromure de tétrabutyl ammonium pendant 5 heures. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne. Le spectre RMN du proton

montre la présence uniquement du produit mono étherifié (13'). La prolongation de la durée de la réaction et une augmentation de la quantité du chlorure de propargyle n'ont pas permis d'obtenir le produit diétherifié souhaité.

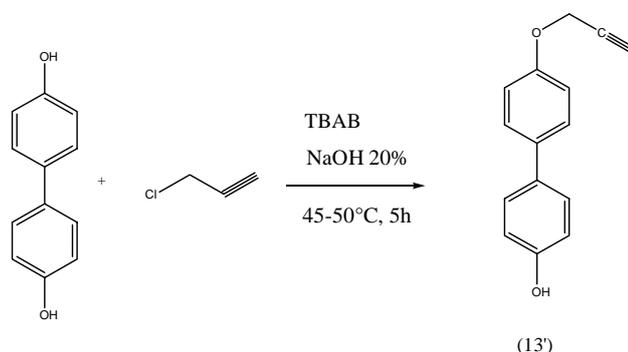


Schéma 20. Synthèse du produit mono-étherifié

- *Stratégie 2* : la réaction d'étherification entre le 4,4'-dihydroxybiphényl et le chlorure de propargyle cette fois-ci conduite en présence de NaH dans le DMF pendant 2 jours a permis d'obtenir le composé (13).

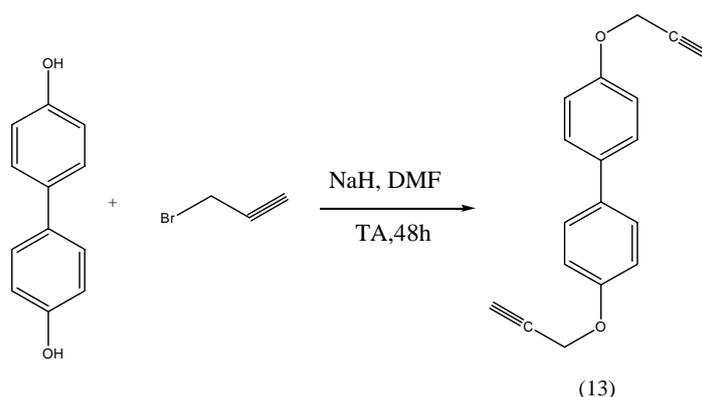


Schéma 21. Stratégie de synthèse du composé (13)

Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau suivant :

Tableau 17. Résultats de synthèse du composé (13)

Produit	Rendement (%)	T _f (°C)
13	93	176

II.5.2. Synthèse des produits finaux de la série 3 (14 a-d)

Une double réaction de cycloaddition dipolaire entre l'alcyne (13) et deux équivalents d'azoture d'aryles (4 a-d) en présence d'iodure de cuivre (CuI) comme catalyseur et d'une quantité catalytique de triéthylamine dans l'éthanol à 70°C pendant 48 heures à

conduit aux produits finaux avec des bons rendements. Les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne en utilisant l'acétone puis le dichlorométhane comme éluants.

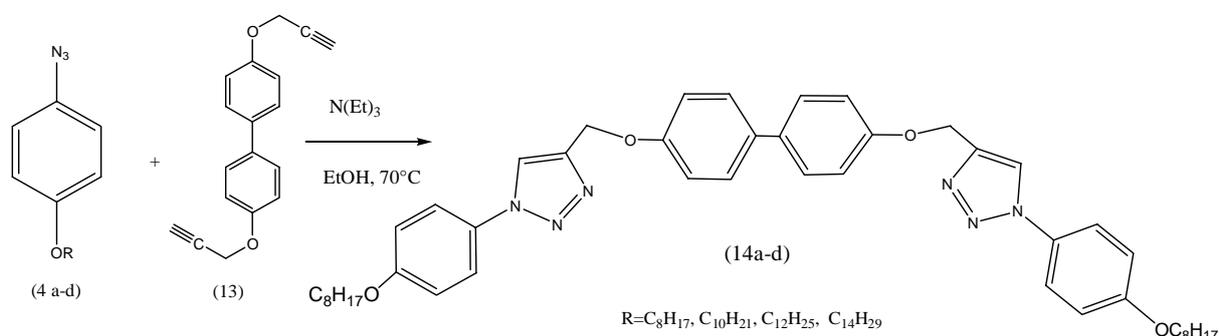


Schéma 22. Synthèse des produits finaux de la série « 3 »

Les résultats de synthèse des molécules de la série « 3 » sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 18. résultats de synthèse des produits finaux de la série « 3 » (14 a-d)

Produits	R	Rendement (%)
14a	OC ₈ H ₁₇	77
14b	OC ₁₀ H ₂₁	56
14c	OC ₁₂ H ₂₅	75
14d	OC ₁₄ H ₂₉	66

II.6. synthèse des molécules de la série 4 :

Dans la continuité des travaux réalisés au laboratoire par notre équipe, nous nous sommes intéressés à synthétiser une série de monomères selon le schéma de rétrosynthèse illustré ci-dessous :

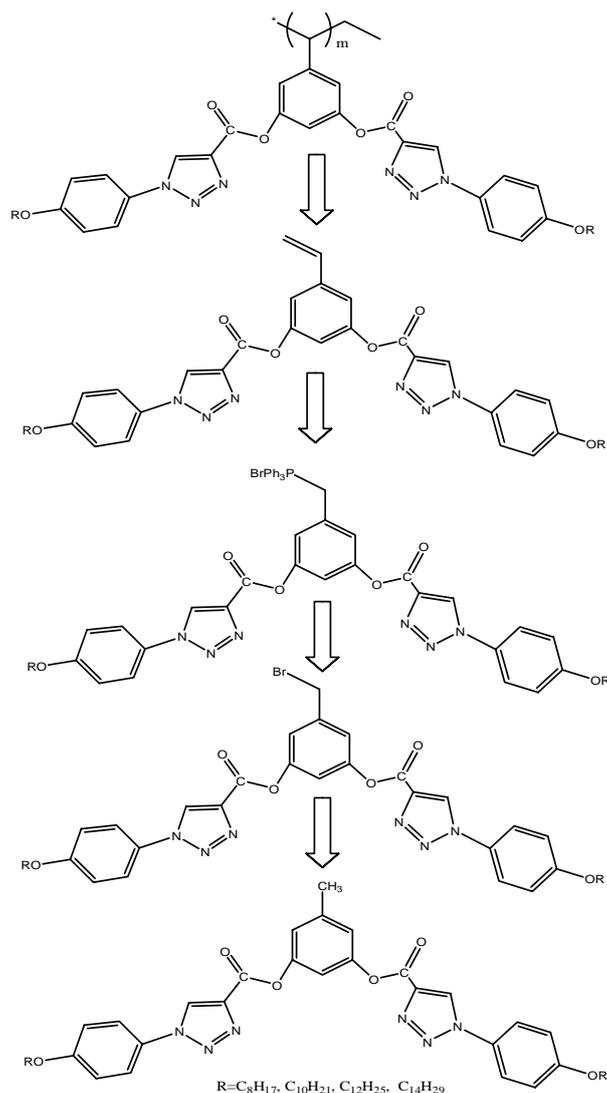


Schéma 23. Schéma de rétrosynthèse pour l'obtention des molécules de la série 4

II.6.1. synthèse des diester 3,5-bis[(4-Alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carboxyloxy]-5-méthylphényle (15a-d)

La synthèse des diesters a été réalisée *via* la méthode de Steglich⁷⁶ en faisant réagir un équivalent d'orcinol avec 2 équivalents de 1-(4-alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5a-d) en présence de N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et une quantité catalytique de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) dans du dichlorométhane distillé sec. La réaction est laissée sous agitation pendant 2 jours à température ambiante sous atmosphère d'azote⁶⁵.

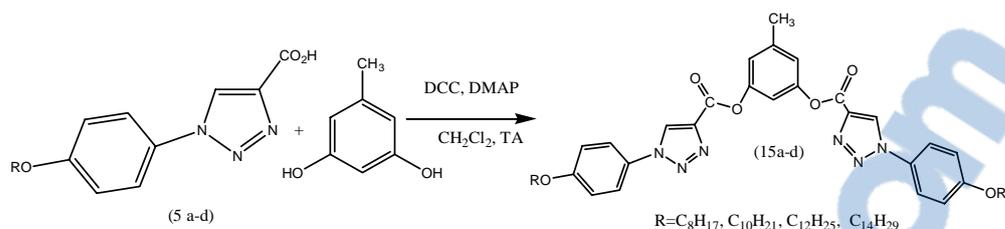


Schéma 24. Synthèse des diesters (15a-d)

Les résultats correspond à cette synthèse sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 19. Résultats de synthèse des diesters (15a-d)

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)
15a	OC ₈ H ₁₇	52	146
15b	OC ₁₀ H ₂₁	55	150
15c	OC ₁₂ H ₂₅	62	152
15d	OC ₁₄ H ₂₉	45	156

II.6.2. synthèse des 1,3-bis [4-Alkyloxyphényl]-1H-[1,2,3]-triazole-4-carboxylox]-5-bromométhylphényle:(16 a-d)

La réaction de bromation du méthyle en position 5 du phényl central a été réalisée en utilisant la N-bromosuccinimide (NBS) en présence d'un initiateur radicalaire, le peroxyde de benzyle (BPO) dans le CCl₄ sous reflux. La littérature ne rapporte pas beaucoup de données sur cette réaction pour des composés similaires relativement encombrés stériquement⁷⁷. Nous nous sommes intéressés à adapter le protocole de synthèse décrit par l'équipe de Qi Feng Zhou.⁷⁸

Les rendements obtenus sont faibles. Pour les améliorer, nous avons modifié plusieurs paramètres expérimentaux de cette réaction à savoir : la qualité et les quantités du NBS et BPO, l'utilisation de CCl₄ distillé et non distillé, réaction sous et sans azote et les temps de réaction allant de 1h jusqu'à une semaine. Toutefois, même sous les meilleures conditions (NBS fraîchement recristallisé, CCl₄ fraîchement distillé et BPO fraîchement préparé et réaction sous atmosphère d'azote), les rendements obtenus n'ont pu être que légèrement améliorés !

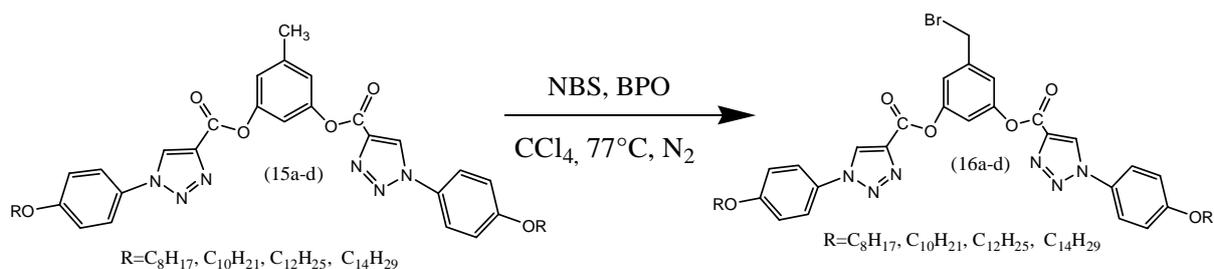


Schéma 25. Synthèse des molécules (16a-d)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 20. Résultats de synthèse des molécules (16a-d)

Produits	R	Rendements calculés par RMN 1H du brut réactionnel (%)
16a	OC ₈ H ₁₇	18
16b	OC ₁₀ H ₂₁	ND
16c	OC ₁₂ H ₂₅	47
16d	OC ₁₄ H ₂₉	20

II.6.3. synthèse de l'ylure de triphényl phosphonium (17c)

Pour accéder à l'ylures de triphényl phosphonium (17c), nous avons utilisé deux protocoles. Le premier couramment utilisé par notre équipe⁶⁷, qui consiste à faire réagir le bromure (16c) précédemment synthétisé avec la triphénylphosphine sous atmosphère inerte dans le dichlorométhane à température ambiante, n'a pas permis d'accéder aux produits souhaités.

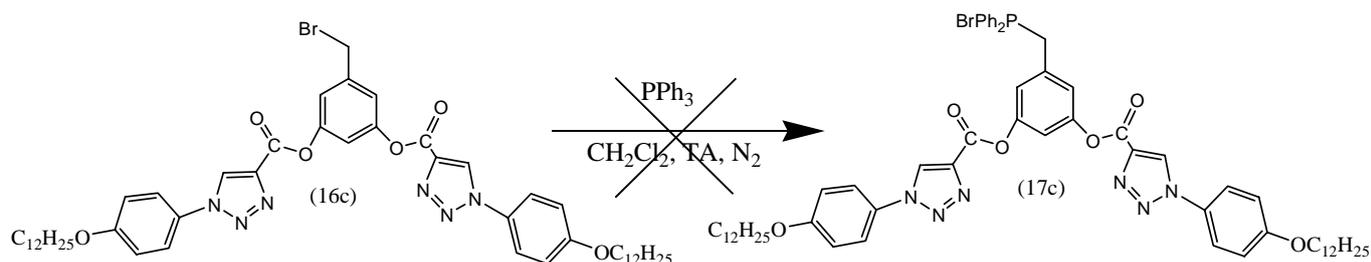


Schéma 26. Synthèse des ylures de triphényl phosphonium

L'autre méthode, est une adaptation de la méthode utilisée par l'équipe de Qi Feng Zhou,⁷⁹ qui consiste à faire réagir le bromures (16c) avec la triphénylphosphine dans le xylène à 140°C.

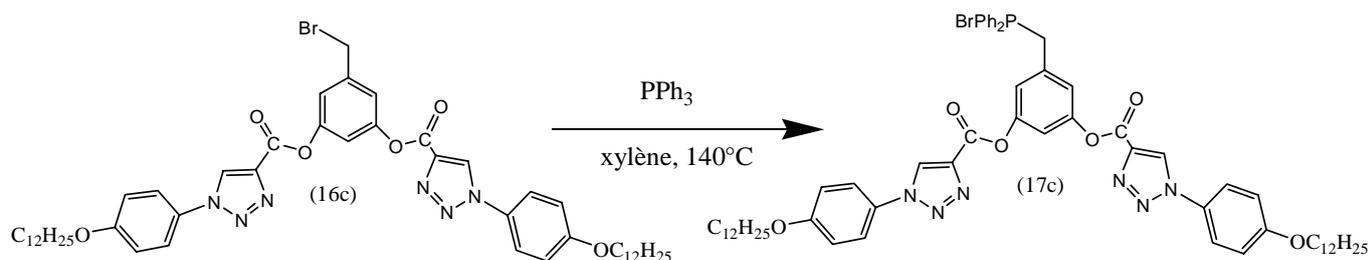


Schéma 27. Synthèse des ylures de triphényl phosphonium (protocole 2)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 21. Résultats de synthèse des ylures de triphényl phosphoniums (protocole 2)

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)
17c	OC ₁₂ H ₂₅	30	160

II.6.4. synthèse du monomère (18c)

La stratégie de synthèse envisagée pour obtenir ce monomère, consiste à faire réagir le formaldéhyde avec l'ylure de triphényl phosphonium en utilisant la méthode de Wittig. Cette réaction a échoué et ce, quelque soit les conditions expérimentales (Température, temps) utilisés.

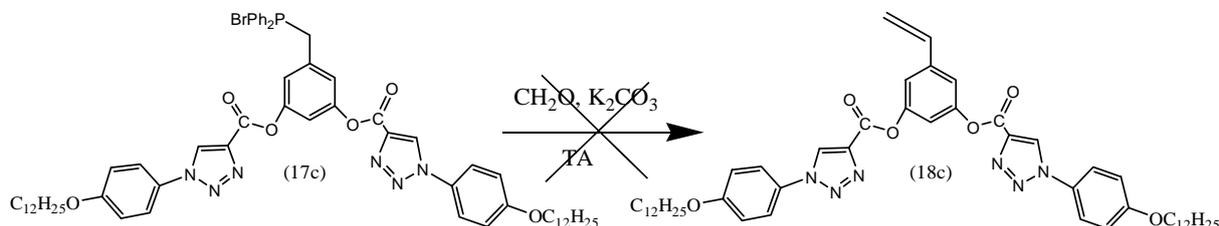


Schéma 28. Synthèse du monomère (18c)

Chapitre III : Caractérisation des mésophases

III.1. Introduction

Plusieurs techniques d'analyse sont disponibles afin de caractériser et identifier une mésophase. Dans certains cas, la caractérisation est relativement simple et une seule de ces techniques suffit à l'identification des structures. Toutefois, il n'est pas rare que les composés requièrent l'utilisation de plusieurs méthodes distinctes pour définir précisément le type d'organisation observé. Les techniques principalement utilisées dans l'investigation des propriétés LC d'une substance sont : la microscopie optique en lumière polarisée (POM), la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et les analyses par diffraction des rayons X (DRX).

III.2. Microscopie optique en lumière polarisée :

Un microscope optique à polariseurs croisés est composé d'une source lumineuse, d'un polariseur, d'un porte échantillon, d'une platine chauffante, d'un polariseur perpendiculaire au premier nommé également analyseur et enfin d'un dispositif classique de microscopie optique (figure 36). La lumière passe tout d'abord par le premier polariseur, puis par l'échantillon disposé entre lame et lamelle dans une platine chauffante et enfin par le deuxième polariseur perpendiculaire au premier. Le liquide isotrope ne possède qu'un seul indice de réfraction. Le plan de polarisation de la lumière reste donc inchangé lorsque la lumière polarisée traverse l'échantillon et au final cette dernière est bloquée par l'analyseur. L'état isotrope apparaît donc noir entre polariseur et analyseur croisés. La phase cristal liquide est biréfringente. Comme dans la plupart des phases cristallines de minéraux, la lumière n'aura pas la même vitesse suivant la direction de polarisation. Le rayon lumineux se dédouble en deux rayons de polarisation différentes qui se propagent avec des vitesses différentes (suivant l'indice de réfraction ordinaire n_0 ou extra-ordinaire n_e).

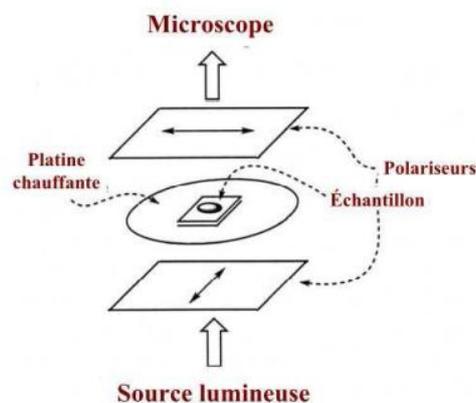


Figure 36. Représentation schématique d'un microscope optique muni de polariseur et analyseur croisés.

III.3. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

C'est une technique qui permet d'analyser le comportement thermique des matériaux. Le principe de cette technique est basé sur la mesure des différences d'échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence dans une zone de température donnée. Ceci permet de déterminer par exemple, la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres métalliques, ainsi que les températures de fusion et de cristallisation. Dans le cas des CL, cette technique permet de définir les températures de transition de l'état solide ou liquide à l'état CL. Ces transitions sont caractérisées par l'apparition d'un pic endothermique ou exothermique (selon le mode utilisé : chauffage ou refroidissement) lui correspondant une enthalpie de transition (ΔH) (figure 37). Cette technique ne permet pas d'identifier le type de mésophases. L'utilisation d'une technique de caractérisation supplémentaire est donc indispensable.

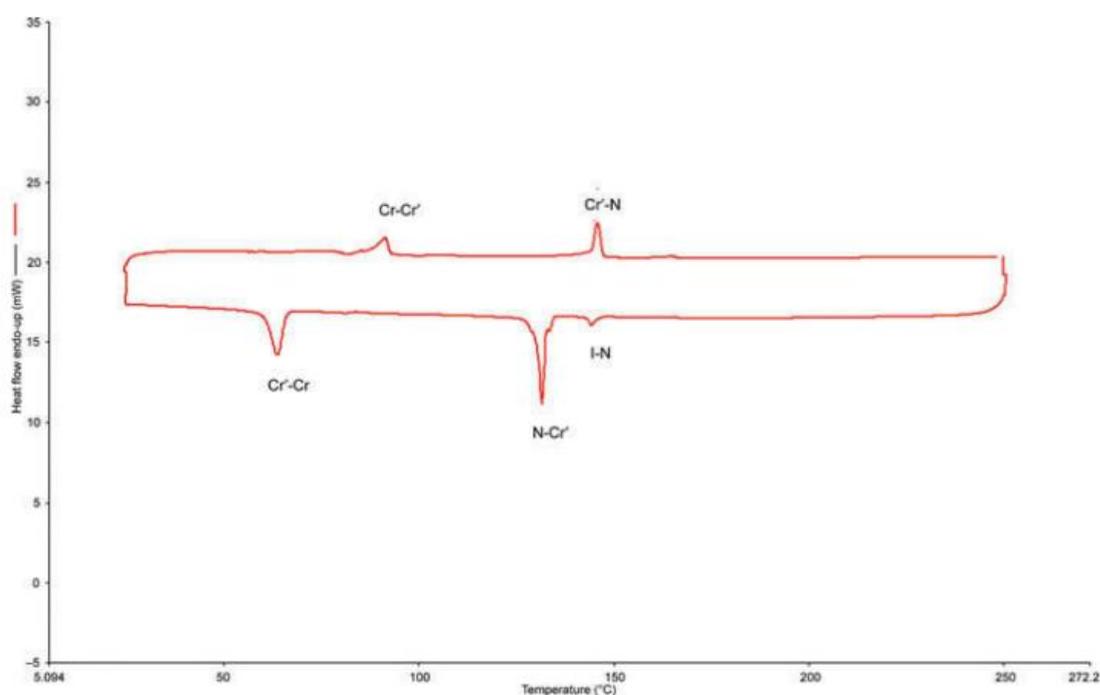


Figure 37. Thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage.⁶⁰

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est parmi les toutes premières techniques à avoir été utilisées pour identifier les mésophases. Son principe consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X, puis à enregistrer l'intensité des rayons diffusés selon leur orientation dans l'espace. Les rayons X diffractés interfèrent entre eux et l'intensité mesurée

présente des maxima (spots) dans certaines directions. A partir de la forme et de la position de ces spots on peut prédire la nature du cristal ou de la mésophase. La phase nématique est caractérisée par la présence d'un arc de diffusion aux petits angles (figure 38a), alors que la phase smectique est caractérisée par la présence des spots de Bragg provenant de la périodicité des couches (figure 38b).

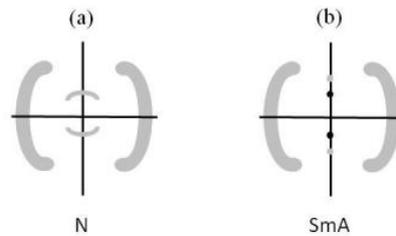


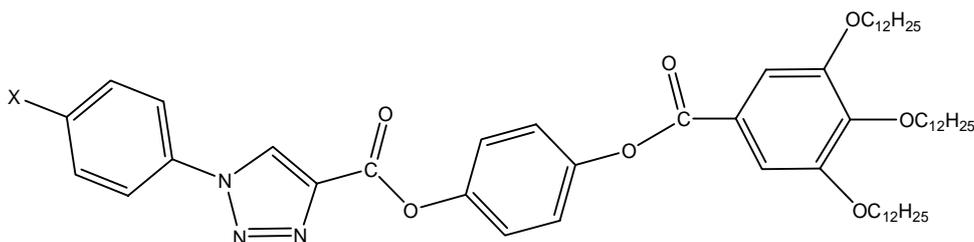
Figure 38. Schéma représentatif des clichés de la diffraction des rayons-X dans les cas des mésophases : (a) nématique et (b) smectique A.

Ainsi, pour les mésophases smectiques et grâce aux spots de Bragg, on peut déterminer les distances périodiques d en utilisant la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$) où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n l'ordre de diffraction ($n = 1, 2, 3, \dots$) et θ le demi-angle de déviation (la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur). Cette distance « d » peut être comparée à la longueur « l » du mésogène afin de déterminer la nature exacte de la mésophase smectique.

III.5. Résultats et discussion

III.5.1. Résultats de la microscopie en lumière polarisée :

Nous présentons dans ce qui suit les textures observées en MOP et les températures de transitions enregistrées.

III.5.1.1. Molécules de la série 1

Les données obtenues par MOP sont regroupés dans le tableau 22 et les figures 39-42. A partir de l'histogramme, nous remarquons que l'allongement du groupement alkoxy favorise la formation de mésophases. Alors qu'une chaîne en C₈ ne donne aucun mésomorphisme, les chaînes en C₁₀, C₁₂ et C₁₄ donnent des phases CL probablement smectiques ou colonnaires (DRX à faire pour confirmer) avec une gamme de stabilité de (42°C, 10.5°C, 58°C).

Pour le composé 11c, on note que la transition cristal/cristal liquide est monotrope (elle n'est pas observée lors du refroidissement et ceci est confirmé par DSC). Le composé 11d présente deux transitions CL (smectique et colonnaire) dont l'une n'est observée que lors du chauffage.

Les groupements polaires de type MeO, NO₂ et Br attachés à l'extrémité du mésogène ne permettent pas de générer un état cristal liquide.

Tableau 22. Mésophases et températures de transition des molécules de la série 1

produits	X	Type de mésophase et température de transition
11a	OC ₈ H ₁₇	Cr $\xrightleftharpoons{65^\circ\text{C}}$ I
11b	OC ₁₀ H ₂₁	Cr $\xrightleftharpoons[41^\circ\text{C}]{45^\circ\text{C}}$ CL $\xrightleftharpoons[84^\circ\text{C}]{87^\circ\text{C}}$ I
11c	OC ₁₂ H ₂₅	Cr $\xrightarrow{81^\circ\text{C}}$ CL $\xrightleftharpoons[87.5^\circ\text{C}]{91.5^\circ\text{C}}$ I
11d	OC ₁₄ H ₂₉	Cr $\xrightleftharpoons[40^\circ\text{C}]{43^\circ\text{C}}$ CL ₁ $\xrightarrow{82^\circ\text{C}}$ CL ₂ $\xrightleftharpoons[99^\circ\text{C}]{101^\circ\text{C}}$ I Les transitions CL ₁ et CL ₂ sont observées uniquement lors du chauffage.
11e	MeO	Cr $\xrightleftharpoons{85^\circ\text{C}}$ I
11f	NO ₂	Cr $\xrightleftharpoons{141^\circ\text{C}}$ I
11g	Br	Cr $\xrightleftharpoons{99.5^\circ\text{C}}$ I

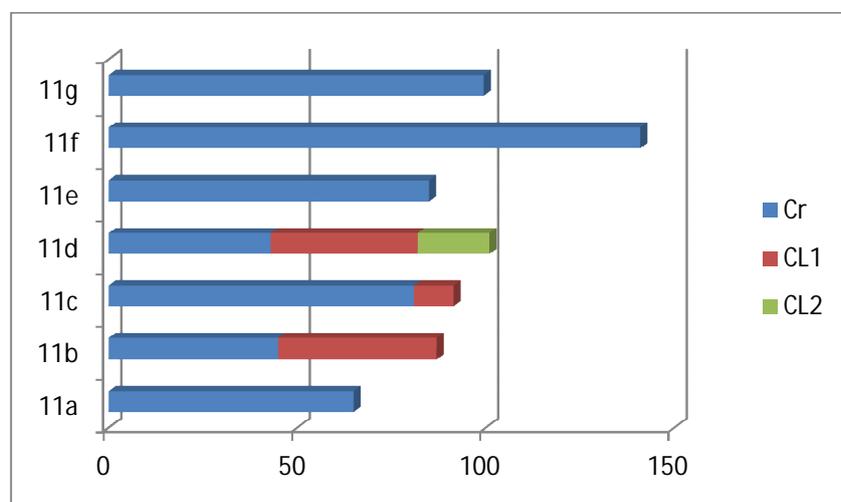
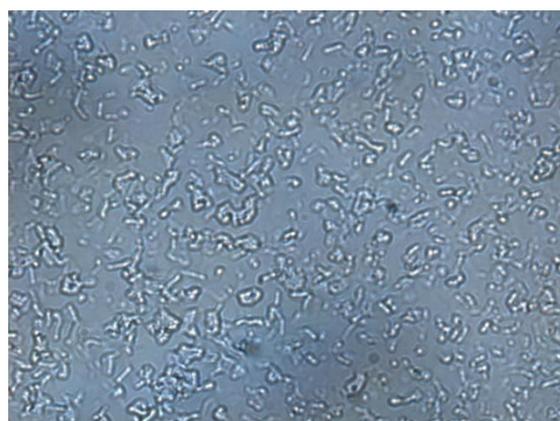


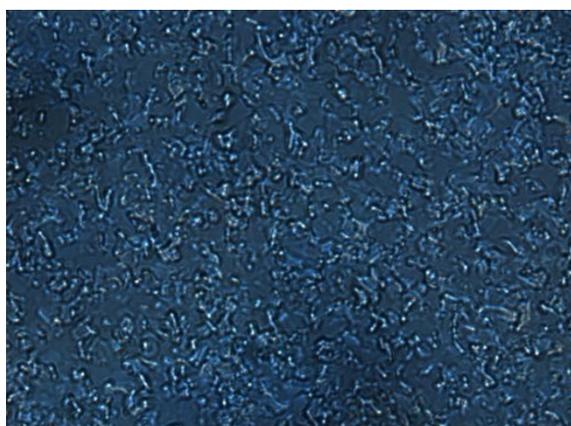
Figure 39. Histogramme présentant la stabilité des mésophases en fonction des températures de transition des molécules de la série 1

Composé 11b

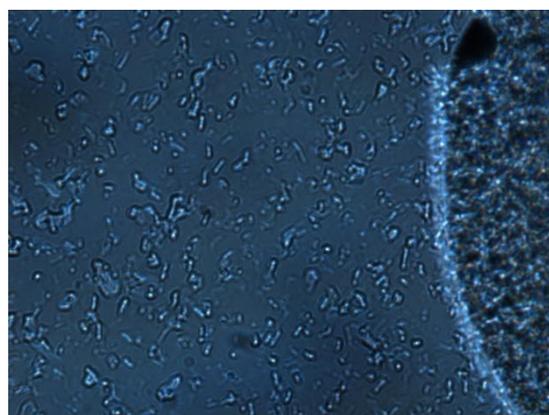
(a)



(b)

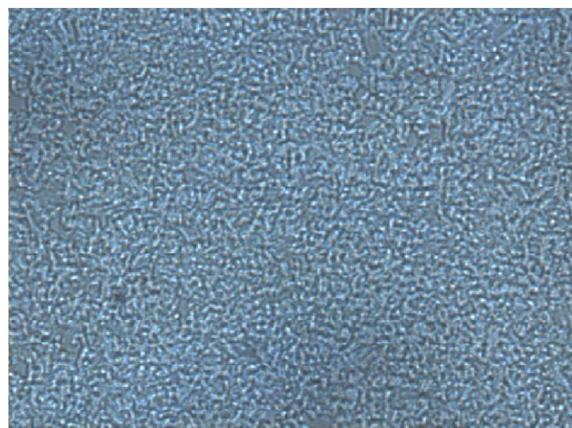


(c)

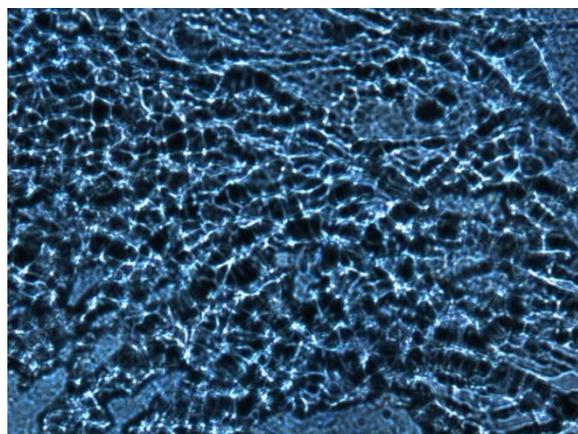


(d)

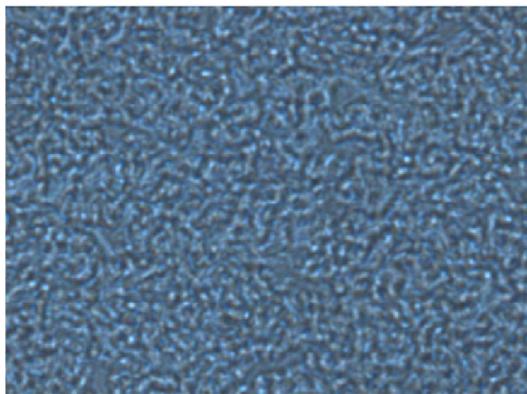
Figure 40. Textures des mésophases présentées par le composé 11b lors du 1^{er} refroidissement (a) à 82.7°C (b) à 71.3°C (c) à 50°C (d) début de formation de solide à 45°C

Composé 11c

(a)



(b)



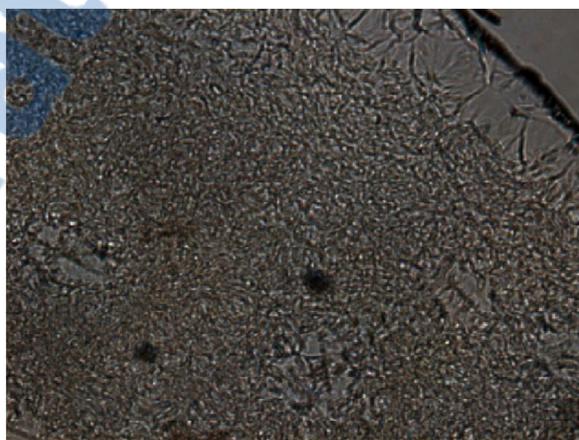
(c)

Figure 41. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 11c lors du 1^{er} refroidissement (a) à 87.5°C (b) à 85°C (c) à 81°C

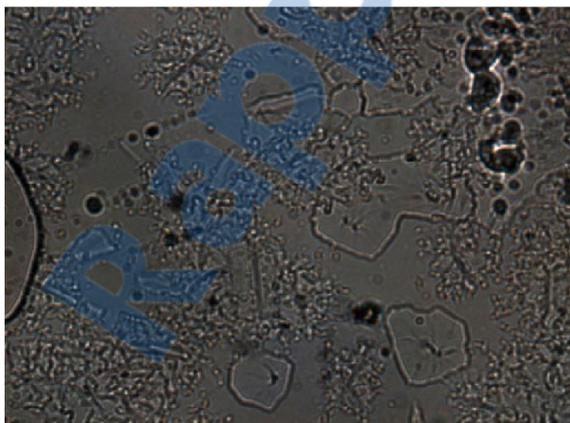
Composé 11d



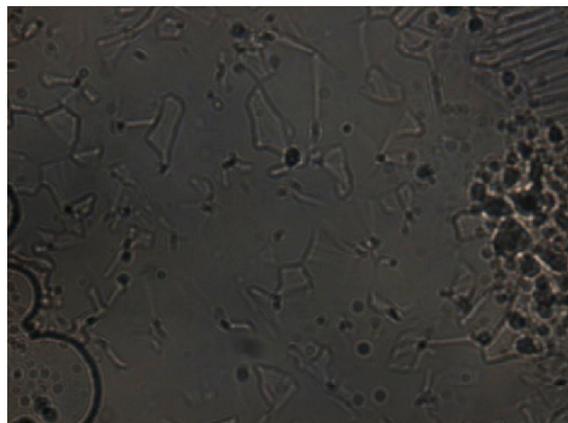
(a)



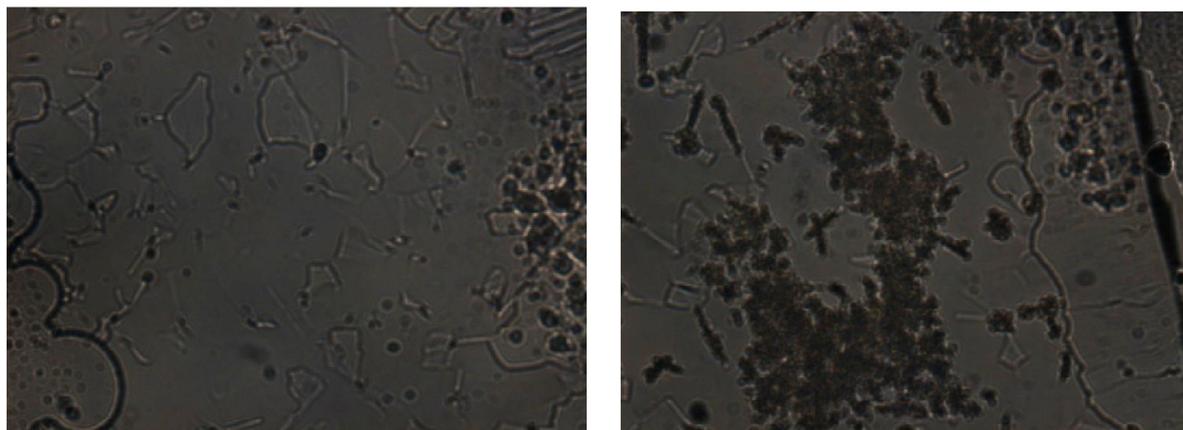
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Figure 42. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 11d (a) à 58°C lors 2^{ème} chauffage (b) à 65°C lors 2^{ème} chauffage (c) à 86°C lors 2^{ème} chauffage (d) à 99°C lors du 2^{ème} refroidissement (e) à 55°C lors du 2^{ème} refroidissement (f) à 40°C solide

III.5.1.2. Molécules de la série 2

L'ensemble des produits de cette série donne un état cristallin liquide. Le produit 12a à courte chaîne présente le domaine de stabilité de mésophase le moins stable (cf. histogramme 43, figures 44-46). Les textures laissent penser à des organisations supramoléculaires de type banane (B).

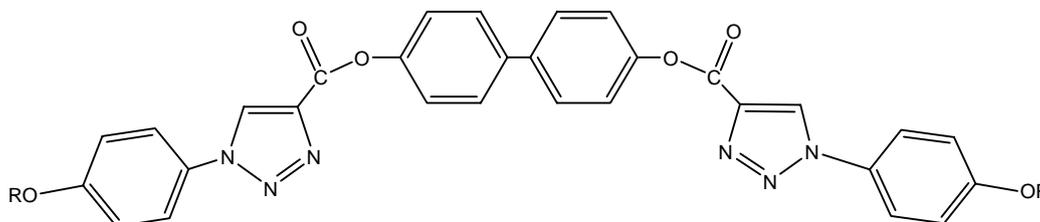


Tableau 23. Mésophases et températures de transition des molécules de la série 2

Produits	R	Type de mésophase et température de transition
12a	OC ₈ H ₁₇	$\text{Ci} \begin{array}{c} \xrightarrow{154^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{149^\circ\text{C}} \end{array} \text{CL} \begin{array}{c} \xrightarrow{187^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{202^\circ\text{C}} \end{array} \text{I}$
12b	OC ₁₀ H ₂₁	$\text{Cr} \begin{array}{c} \xrightarrow{127^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{116^\circ\text{C}} \end{array} \text{CL} \begin{array}{c} \xrightarrow{257^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{263^\circ\text{C}} \end{array} \text{I}$
12c	OC ₁₂ H ₂₅	$\text{Cr} \begin{array}{c} \xrightarrow{166^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{127} \end{array} \text{CL} \begin{array}{c} \xrightarrow{242^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{271} \end{array}$
12d	OC ₁₄ H ₂₉	$\text{Cr} \begin{array}{c} \xrightarrow{141^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{121^\circ\text{C}} \end{array} \text{CL} \begin{array}{c} \xrightarrow{280^\circ\text{C}} \\ \xleftarrow{270^\circ\text{C}} \end{array} \text{I}$

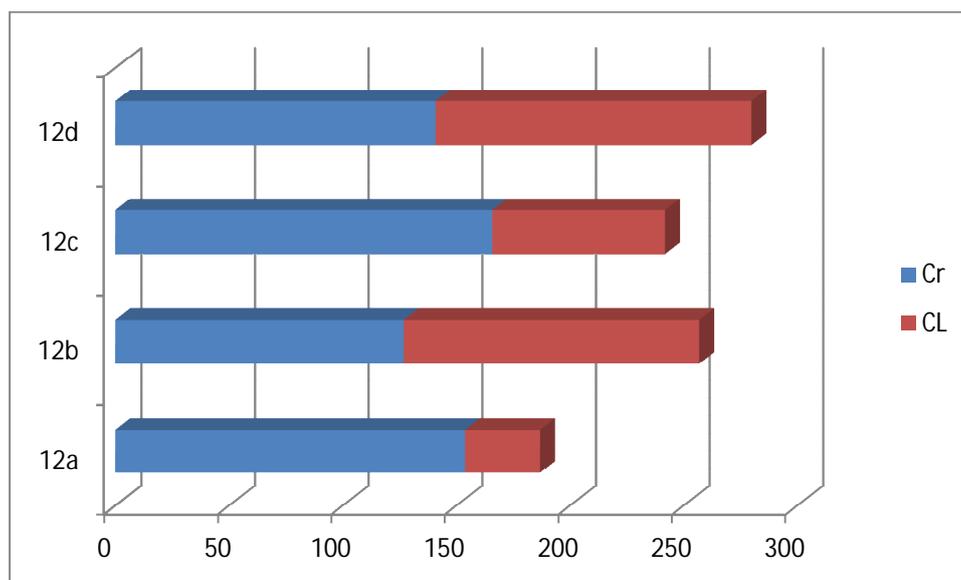
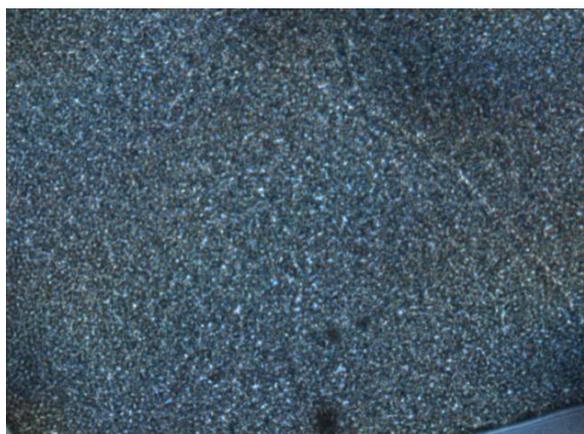
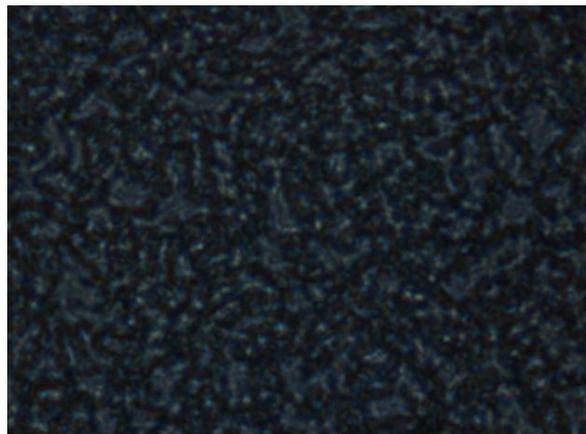


Figure 43. Histogramme présentant la stabilité des mésophases en fonction des températures de transition des molécules de la série 2

Composé 12a

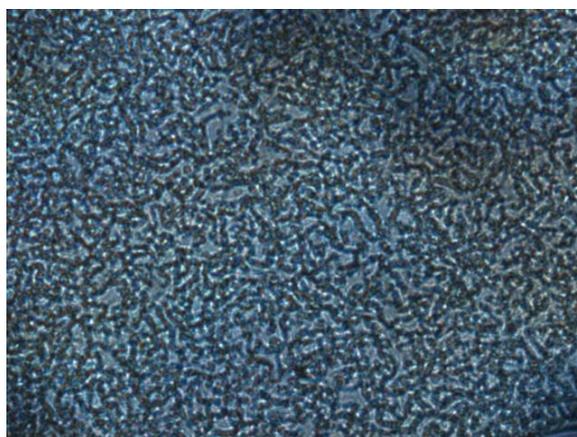
(a)



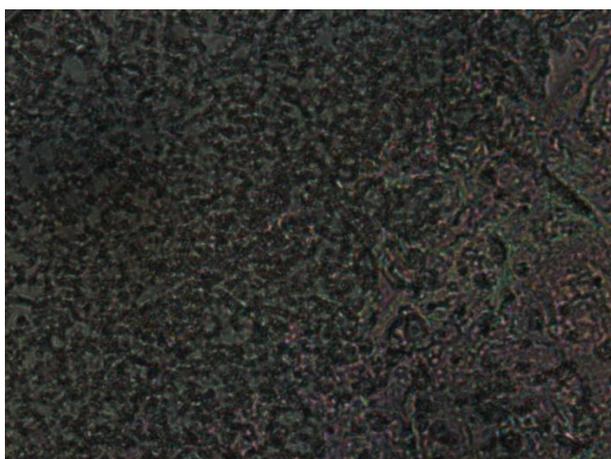
(b)



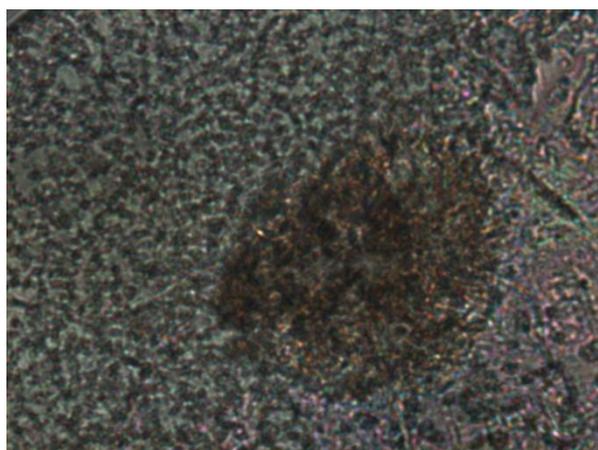
(c)



(d)



(e)

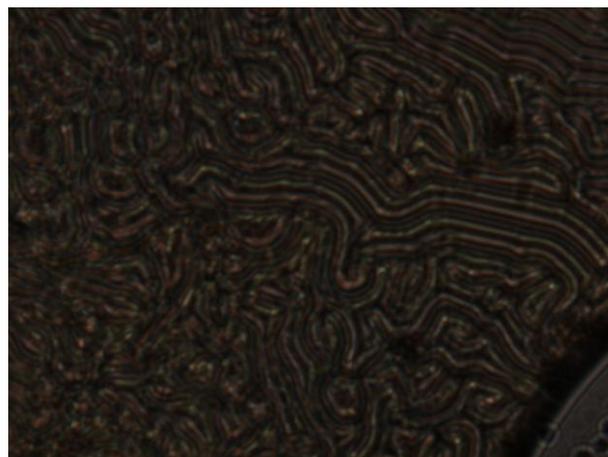


(f)

Figure 44. Textures des mésophases présentées par le composé 12a lors du 2^{ème} refroidissement (a) à 193°C (b) à 180°C (X20) (c) à 175°C (d) à 165°C (e) à 161°C (f) à 154°C début de formation du solide

Composé 12b

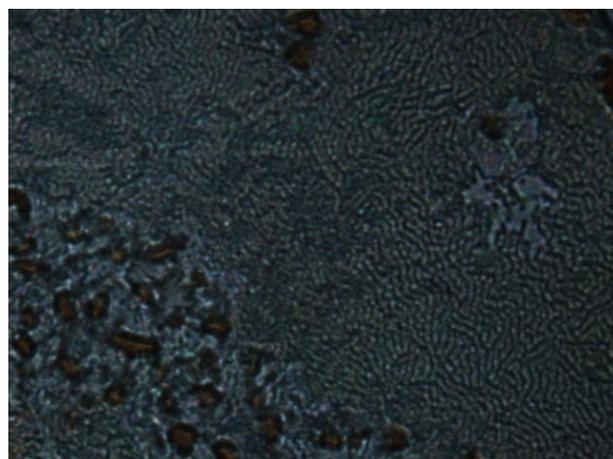
(a)



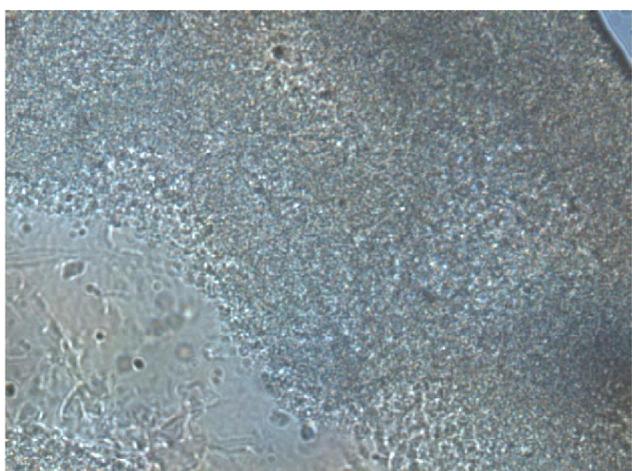
(b)



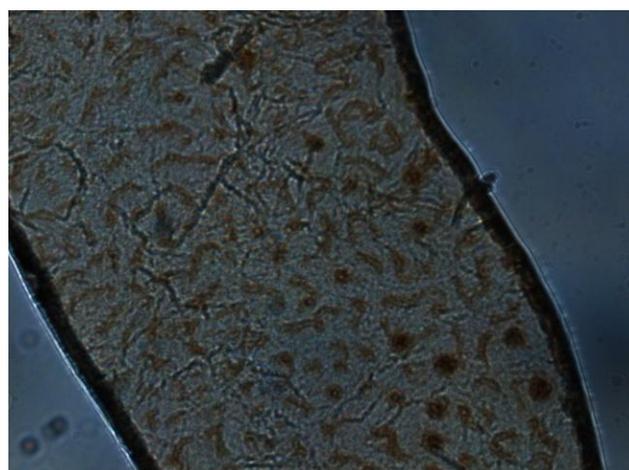
(c)



(d)

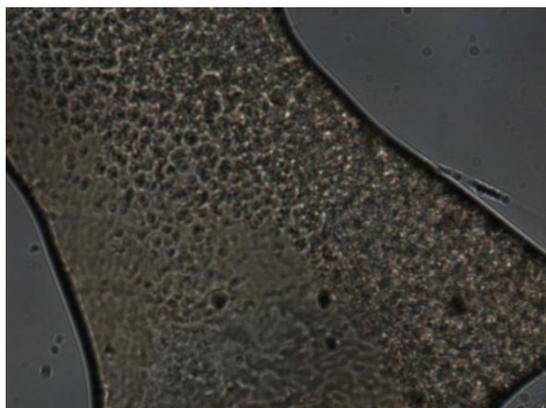


(e)



(f)

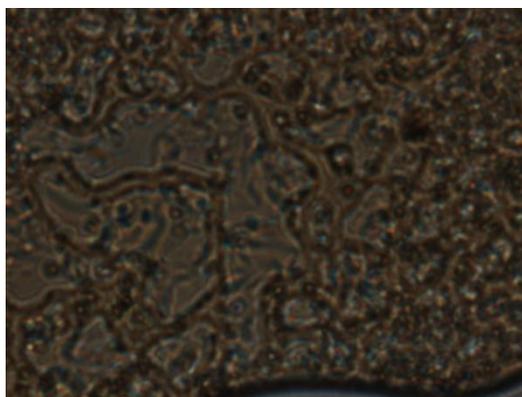
Figure 45. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 12b (a) à 257°C (b) à 253°C (X20) (c) à 245°C (d) à 232°C (e) à 162°C (f) à 116°C solide

Composé 12c

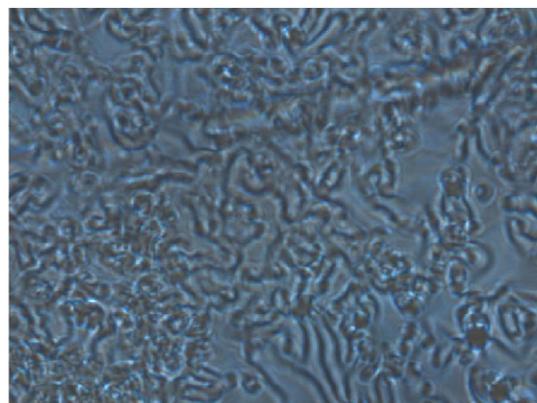
(a)



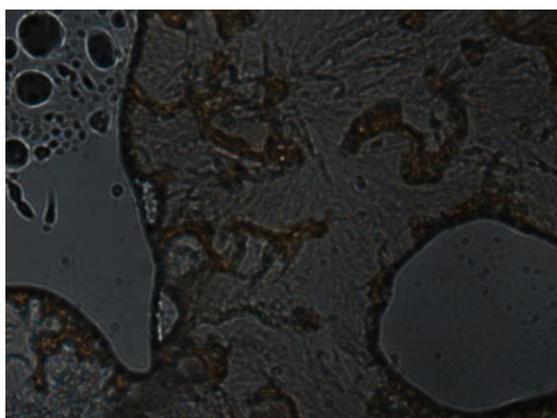
(b)



(c)

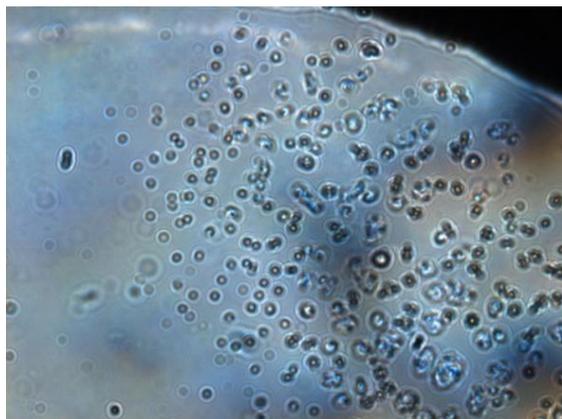


(d)

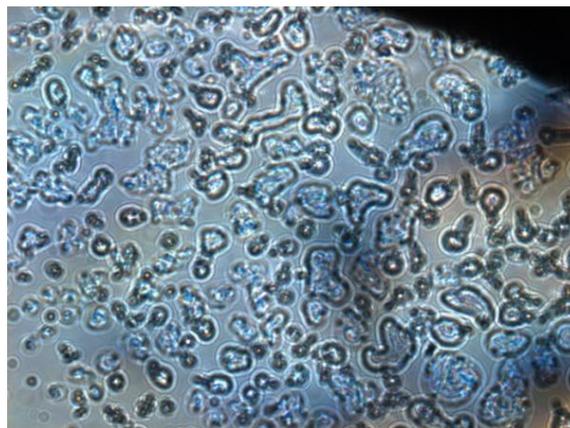


(e)

Figure 46. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 12c (a) à 264°C (b) à 220°C (c) à 169°C (X20) (d) à 150°C (X20) (e) à 162°C (f) à 123°C solide

Composé 12d

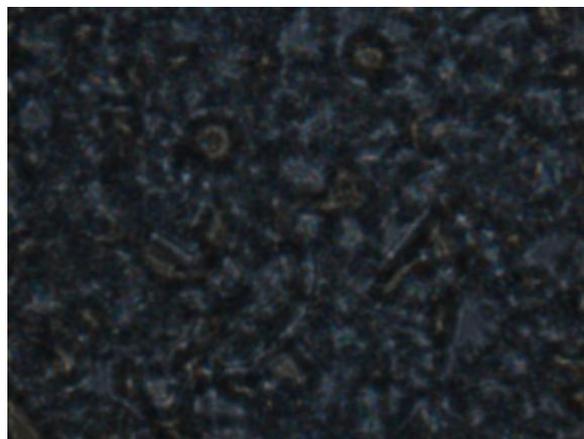
(a)



(b)



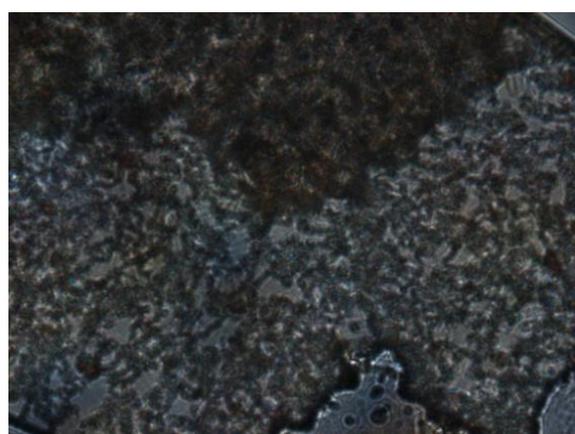
(c)



(d)



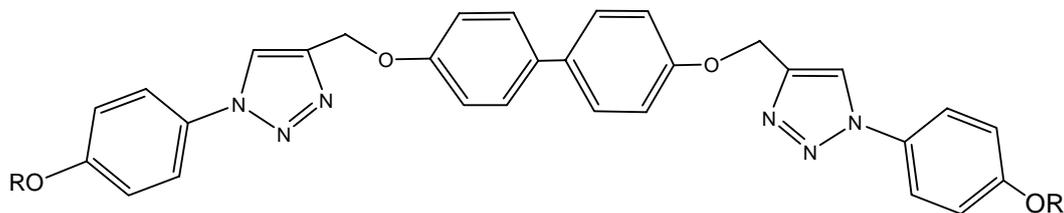
(e)



(f)

Figure 47. Textures des mésophases présentées par le composé 12d (a) à 275°C (b) à 270°C (c) à 265°C (X20) (d) à 260°C (X20) (e) à 219°C (f) à 129°C début de cristallisation

III.5.1.3. Molécules de la série 3



Tous les composés de cette série sont des cristaux liquides, les mésophases sont probablement de type smectique C.

Tableau 24. Mésophases et températures de transition des molécules de la série 3

Produits	R	Type de mésophase et températures de transition
14a	OC ₈ H ₁₇	Cr $\xleftarrow{75^{\circ}\text{C}}$ Cr' $\xrightleftharpoons[219^{\circ}\text{C}]{197^{\circ}\text{C}}$ Sm _c $\xrightleftharpoons[226^{\circ}\text{C}]{231^{\circ}\text{C}}$ I
14b	OC ₁₀ H ₂₁	Cr $\xrightleftharpoons[216^{\circ}\text{C}]{216^{\circ}\text{C}}$ Sm _c $\xrightleftharpoons[232^{\circ}\text{C}]{233^{\circ}\text{C}}$ I
14c	OC ₁₂ H ₂₅	C $\xleftarrow{146^{\circ}\text{C}}$ Cr' $\xrightleftharpoons[214^{\circ}\text{C}]{209^{\circ}\text{C}}$ Sm _c $\xrightleftharpoons[232^{\circ}\text{C}]{227^{\circ}\text{C}}$ I Nous avons remarqué un changement de texture à 43°C lors du refroidissement (reproductible) et une disparition de la biréfringence (texture noir) à 35°C
14d	OC ₁₄ H ₂₉	Cr $\xrightleftharpoons[202^{\circ}\text{C}]{212^{\circ}\text{C}}$ Sm _c $\xrightleftharpoons[227^{\circ}\text{C}]{234^{\circ}\text{C}}$ I

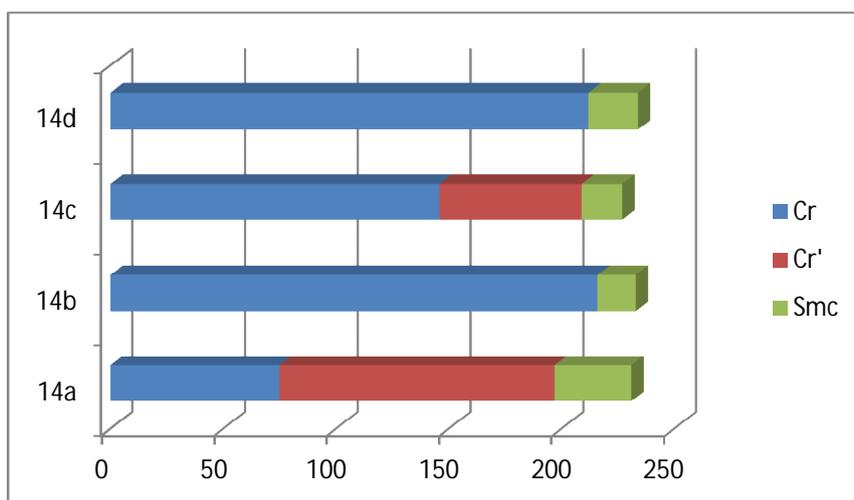
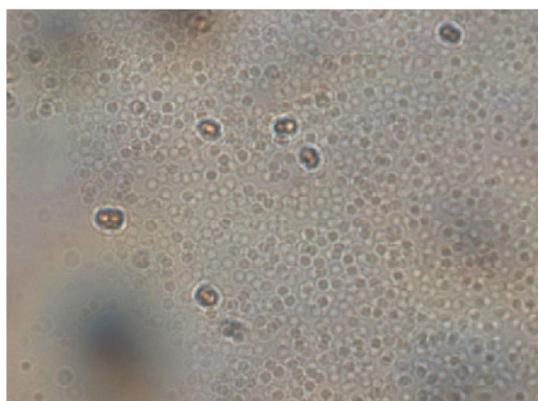
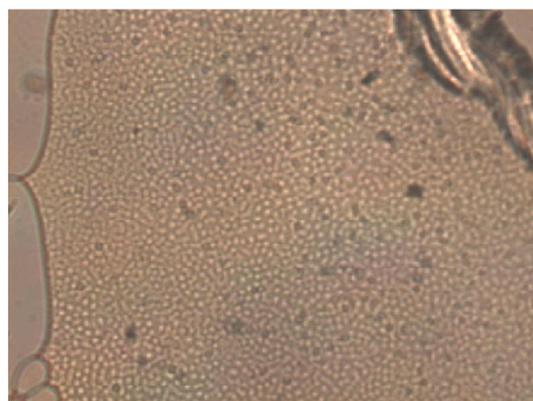


Figure 48. Histogramme présentant la stabilité des mésophases en fonction des températures de transition des molécules de la série 3

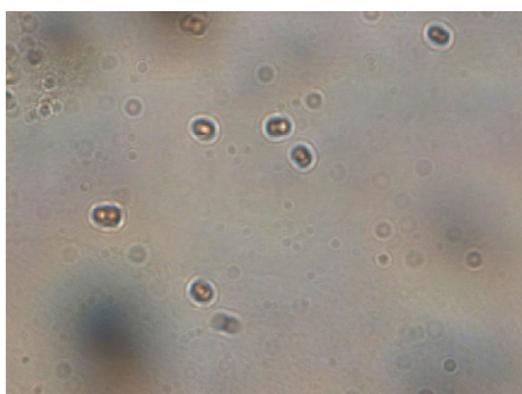
Composé 14a



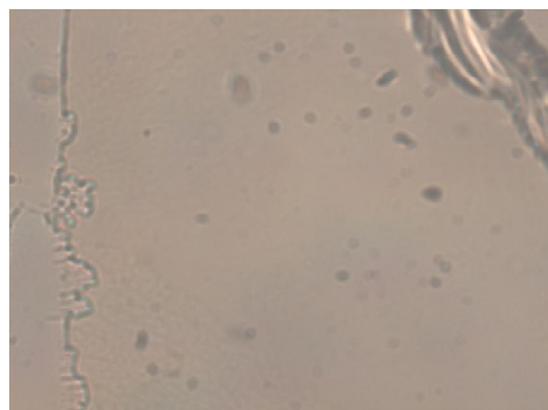
(a)



(b)



(c)

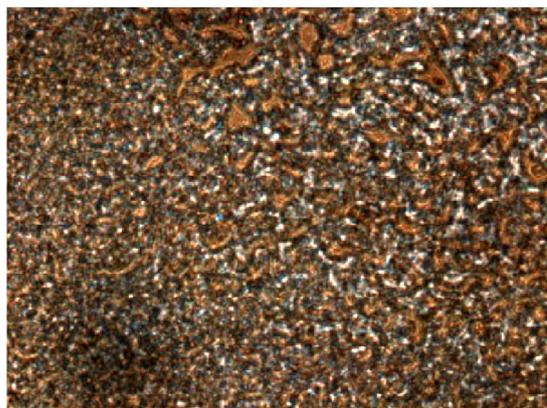


(d)

Figure 49. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 14a lors du 2ème refroidissement (a) à 226°C (b) à 225°C (c) à 222°C (d) à 217°C.

Composé 14b

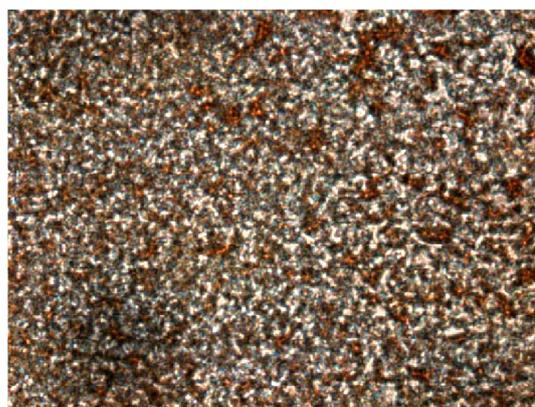
(a)



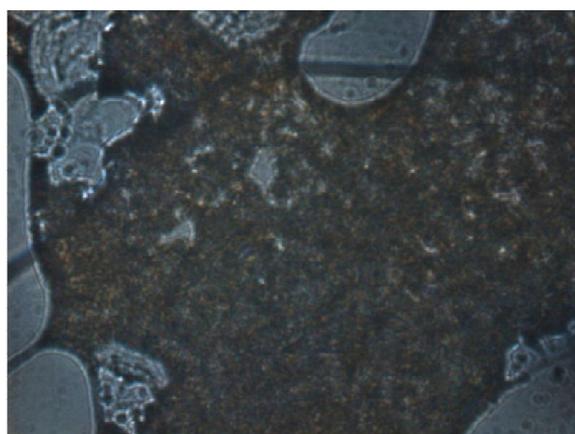
(b)



(c)

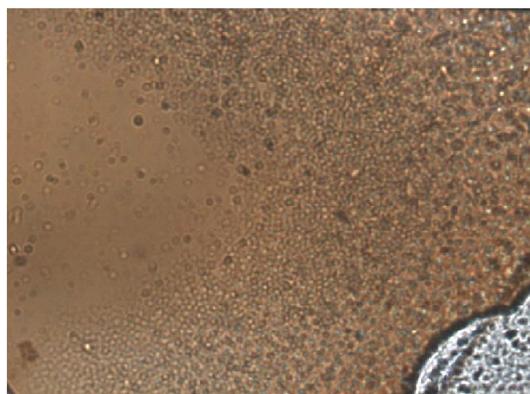


(d)

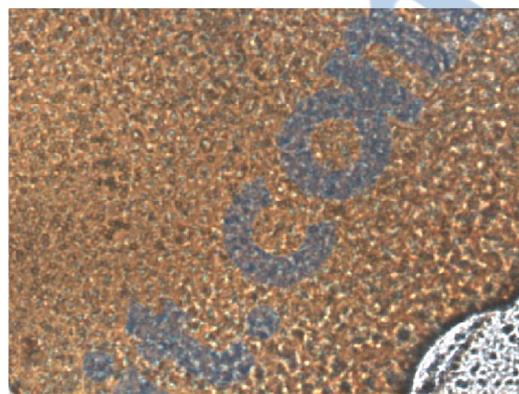


(e)

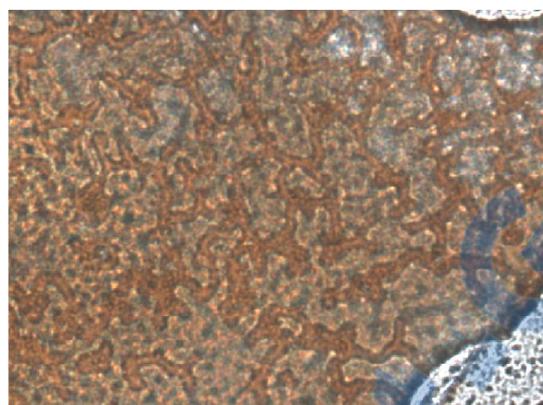
Figure 50. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 14b lors du 2ème refroidissement (a) à 232°C (b) à 230°C (c) à 228°C (d) à 220°C (X20) (e) à 216 Solide.

Composé 14b

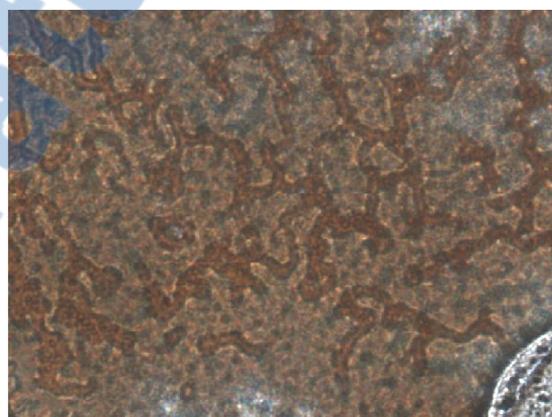
(a)



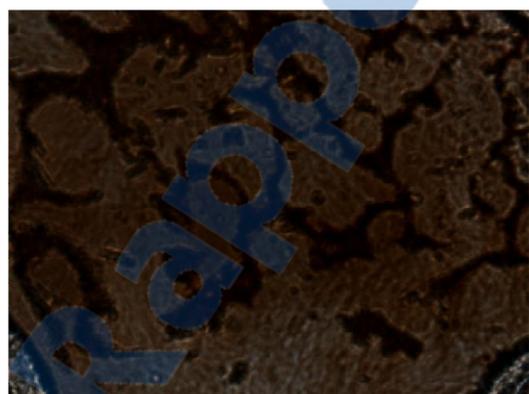
(b)



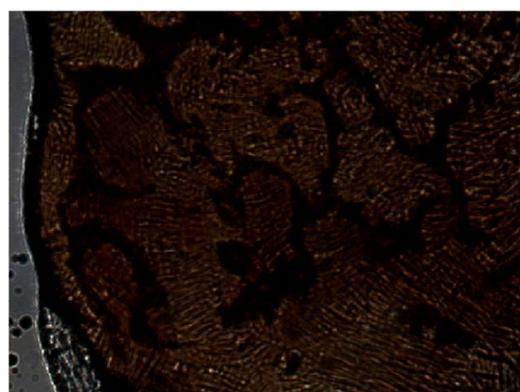
(c)



(d)

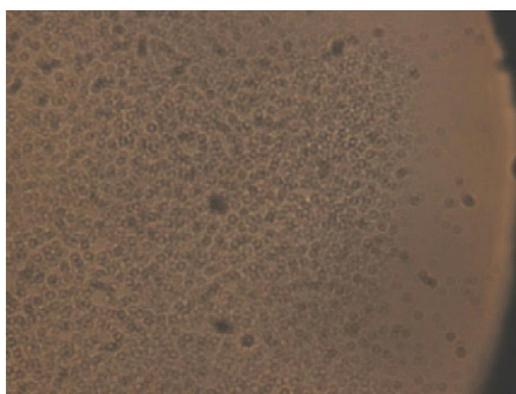


(e)

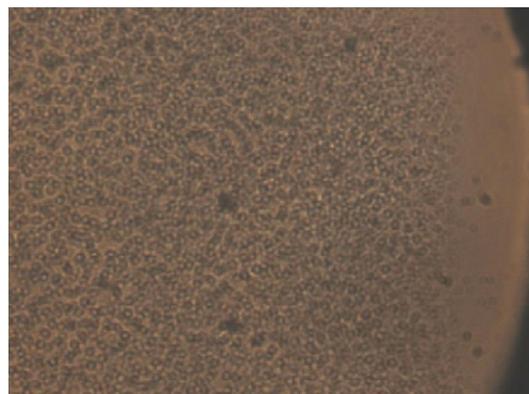


(f)

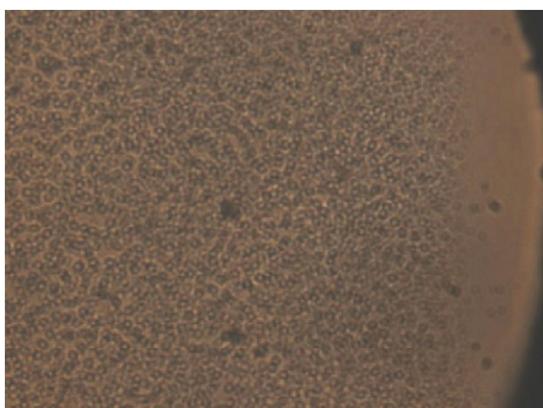
Figure 51. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 14c lors du 1er refroidissement (a) à 235°C (b) à 233°C (c) à 229°C (d) à 227°C (e) à 214 Solide (f) 2eme cristallisation à 43°C.

Composé 14d

(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 52. Textures caractéristiques des mésophases présentées par le composé 14d lors du 2ème refroidissement (a) à 228°C (b) à 226°C (c) à 223°C (d) à 218°C (e) à 210 (f) à 205 Solide.

III.5.2. Résultats de la DSC :

L'analyse thermique à balayage différentiel a été conduite sur l'ensemble des produits présentant un comportement mésomorphe en MOP.

Le programme thermique utilisé est le suivant:

- 1 : Equilibrage à 20,00 ° C
- 2 : Rampe 10,00 ° C / min jusqu'à 200,00 ° C (ou 300°C)
- 3 : Isotherme pendant 2,00 min
- 4 : Rampe 10,00 ° C / min jusqu'à 20,00 ° C
- 5 : Isotherme pendant 2,00 min
- 6 : Rampe 5,00 ° C / min jusqu'à 200,00 ° C (ou 300°C)
- 7 : Isotherme pendant 2,00 min
- 8 : Rampe 5,00 ° C / min jusqu'à 20,00 ° C
- 9 : Isotherme pendant 2,00 min

Les tableaux suivants regroupent les températures de transition et les enthalpies correspondantes à chaque transition. Nous présentons uniquement les données de la deuxième rampe.

Tableau 25. Résultats thermiques des molécules de la série 1 obtenus par DSC

Produits	X	Températures de transition (°C) [enthalpies de transition ΔH J/g]
11a	OC ₈ H ₁₇	<i>chauffage</i> : Cr (64.43) [93.66 J/g] I <i>refroidissement</i> : Cr(55.64) [ND] I
11b	OC ₁₀ H ₂₁	<i>chauffage</i> : Cr (48.15) [8.54]CL(85.06) [65.94] I <i>refroidissement</i> : Cr (NO)CL(88.03) [2.37] I
11c	OC ₁₂ H ₂₅	<i>chauffage</i> : Cr (72) [ND]CL (79.5)[2.78] I <i>refroidissement</i> : Cr [NO]CL (78.98)[2.69] I
11d	OC ₁₄ H ₂₉	<i>chauffage</i> : Cr (43.05) [48.04]* CL1 (78.32) [55.48] CL2 (96.71) [97.28] I <i>refroidissement</i> : Cr (NO) Cr'(NO)CL(94.40) [3.53] I *Pic exothermique
11e	MeO	<i>chauffage</i> : Cr (81.26) [11.76] I <i>refroidissement</i> : Cr (NO)I aucun pic n'est observé
11f	NO ₂	<i>chauffage</i> : Cr (75.44) [28.94]* Cr' (97.94) [11.21] Cr''(141.97) [43.57] L <i>refroidissement</i> : Cr (34.19) [2.17]* Cr' (92.84) [14.11] Cr''(136.38) [45.17] L
11g	Br	<i>chauffage</i> : Cr (72.27) [8.372]* Cr' (94.92) [63.20] L <i>refroidissement</i> : Cr (76.38) [64.48] L (Cr NO Cr')

Tableau 26. Résultats thermiques des molécules de la série 2 obtenus par DSC

Produits	R	Températures de transition (°C) [enthalpies de transition ΔH J/g]
12a	OC ₈ H ₁₇	<i>chauffage</i> : Cr (132.10) [2.849]CL(176.52) [31.56] I <i>refroidissement</i> : Cr (128.51)[27.09]CL(187) [ND]I
12b	OC ₁₀ H ₂₁	En cours
12c	OC ₁₂ H ₂₅	<i>chauffage</i> : Cr (141.73) [20.81]CL(256) [ND] I <i>refroidissement</i> : Cr (125.17)[25.06]CL(233)[ND]I
12d	OC ₁₄ H ₂₉	En cours

Tableau 27. Résultats thermiques des molécules de la série 3 caractérisé par DSC

Produits	R	Températures de transition (°C) [enthalpie de transition ΔH J/g]
14a	OC ₈ H ₁₇	<i>chauffage :</i> Cr (97.95) [7.39]CL(148.08) [24.00] CL(219.83)[70.15]L <i>refroidissement:</i> dégradation
14b	OC ₁₀ H ₂₁	<i>1^{er} cycle chauffage :</i> Cr (119.77) [13.93] Cr' (214.89) [a]CL(227.34) [b] I a+b= 78.77 <i>refroidissement:</i> Ph1 (45.37) [7.296] Ph2 (153.8) [11.61]Ph3(192.21) [23.99] I Ph1, Ph 2 et Ph3 doivent être des cristallisations dans des formes différentes (la phase CL monotrope) Reproductibilité sur deux cycles
14c	OC ₁₂ H ₂₅	<i>cycle chauffage :</i> Cr (141.32) [34.17] Cr' (216.97) [a]CL(230) [b] I (a+b = 54.07) <i>refroidissement:</i> Cr (98.01) [21.11] Cr' (159.58) [8.922] Ph (194.86) [17.38] I (hystérese trop importante 30°/chauffage !)
14d	OC ₁₄ H ₂₉	En cours

Nous donnons à titre d'exemple les thermogrammes des produits 11b, 11d et 12c

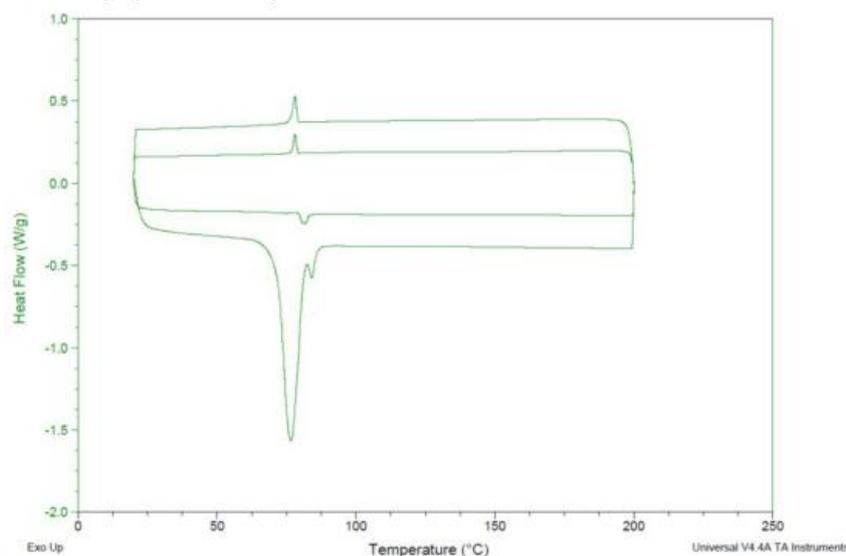


Figure 53. Thermogramme du composé 11b (superposition des deux cycles de refroidissement et de chauffage)

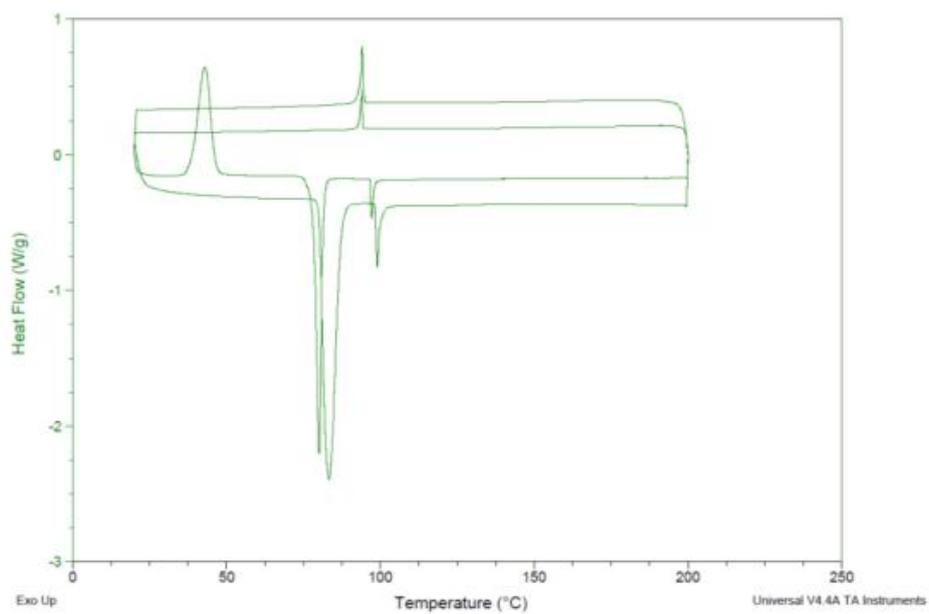


Figure 54. Thermogramme du composé 11d (superposition des deux cycles de refroidissement et de chauffage)

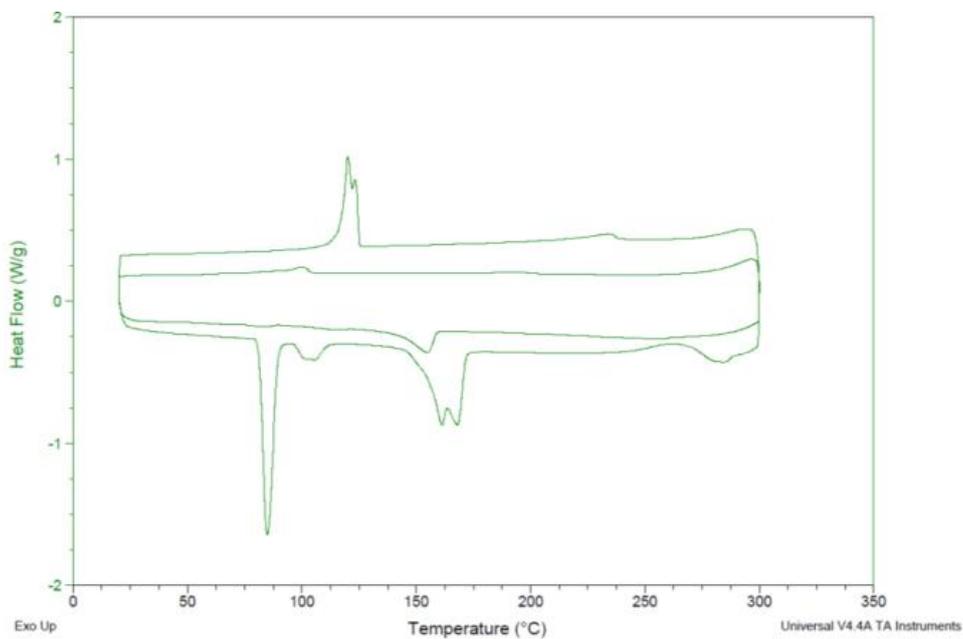


Figure 55. Thermogramme du composé 12c (superposition des deux cycles de refroidissement et de chauffage)

Partie expérimentale

IV .1. Généralités :

- **Chromatographies**
 - *Chromatographie sur couche mince (CCM)*

Les CCM ont été effectuées sur des couches minces (0.2 mm d'épaisseur). Phase stationnaire : gel de silice 60 F₂₅₄ (+ indicateur de fluorescence). Après élution dans un éluant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm) ou l'iode.

- *Chromatographie sur colonne*

Phase stationnaire : Gel de silice 60 A, diamètre des grains 0.040 - 0.063 mm (230 - 400 mesh ASTM) (Merck, Darmstadt). La nature de l'éluant et les proportions des mélanges utilisés sont décrites dans la partie expérimentale de chaque produit.

- **Points de fusion :**

Les points de fusion ont été identifiés en utilisant un banc Kofler.

- **Spectroscopie infrarouge (IR)**

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre IR à transformée de Fourier **JASCO-4200**, sur des pastilles d'échantillons de produits mélangés au bromure de potassium (KBr). Les fréquences de vibration sont exprimées en cm⁻¹.

- **La résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les analyses RMN ont été effectuées avec un spectromètre Brüker pour les spectres ¹H, ¹³C à 300 MHz. La fréquence de mesure ainsi que le solvant utilisé sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Le standard interne est le TMS ($\delta = 0.00$ ppm). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre croissant et les constantes de couplage *J* sont données en Hz. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations *s* (singulet), *d* (doublet), *t* (triplet), *q* (quadruplet), *m* (multiplet), *dd* (doublet dédoublé), *tt* (triplet détriplé).

- *Solvants*

Les solvants pour les différentes réactions, extractions, chromatographies sur colonne et recristallisations sont utilisés tel qu'ils sont reçus.

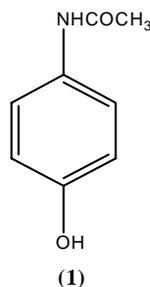
Pour toutes les réactions sous atmosphère inerte, des solvants secs sont nécessaires. Les solvants sont **distillés** sur un agent desséchant adéquat.

- Le dichlorométhane (CH_2Cl_2) sur le dichlorure de calcium (CaCl_2).

- Le tétrahydrofurane (THF) sur l'hydroxyde de potassium (KOH).

IV.2. Modes opératoires et caractérisations spectroscopiques :

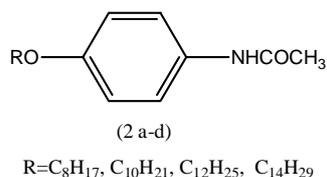
IV.2.1. Synthèse du N-(4-hydroxyphényl)acétamide (1).



Dans un ballon, on mélange (9.16 mmol) de 4-aminophénol avec 1.1 ml d'anhydride acétique et 3 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à reflux pendant 5 heures (la réaction est contrôlée par ccm). Le mélange est mis dans un bain de glace jusqu'à la formation de cristaux. Le solide obtenu est filtré, lavé avec un minimum d'eau froide puis recristallisé dans un mélange d'eau distillée/méthanol (1/1) pour donner le N-(4-hydroxyphényl)acétamide sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 86% et une température de fusion $T_f = 172^\circ\text{C}$ (170°C dans la littérature)

- *Analyse infrarouge* : Les bandes caractéristiques sont : $\nu_{\text{N-H}}$ à 3243cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ à 1656cm^{-1} , $\nu_{\text{O-H}}$ à 3300cm^{-1}

IV.2.2. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (2a-d).

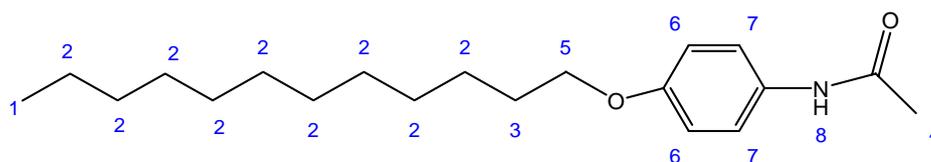


On fait réagir (9.92 mmol) de N-(4-hydroxyphényl)acétamide avec (14.6 mmol) de 1-bromoalcane (alcane= octane, décane, dodécane, tétradécane) en présence de (19 mmol) de K₂CO₃ dans 30 ml de butanone. Le mélange réactionnel est soumis à agitation pendant 48h sous reflux. Après arrêt de la réaction, le mélange est filtré, lavé 2 à 3 fois avec la butanone chaude. Le filtrat est évaporé puis purifié par recristallisation dans l'heptane.

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)	Aspect physique
2a	C ₈ H ₁₇	87	89	Cristaux blanc
2b	C ₁₀ H ₂₁	86	92	Cristaux blanc
2c	C ₁₂ H ₂₅	85	94	Cristaux blanc
2d	C ₁₄ H ₂₉	93	98	Cristaux blanc

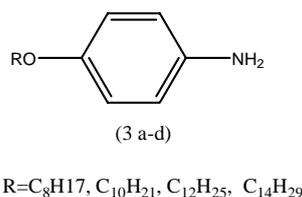
- **Analyse infrarouge** : ν_{N-H} à 3312cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ à 1640cm^{-1}
- **RMN¹H** (CDC₁₃, δ (ppm), J (Hz)) :

A titre d'exemple nous présentons les données RMN du N-(4-(dodécyloxy)phényl)acétamide.



0.92 (H₁, 3H, t, ³J₁₂=6,70) ; 1.31 (H₂, 18H, m) ; 1.45 (H₃, 2H, m) ; 1.79 (H₄, 3H, s) ; 3.90 (H₅, 2H, t, ³J₃₅=6.60) ; 6.70 (H₆, 2H, d, ³J₆₇=9.00) ; 6.77 (H₇, 2H, d, ³J₇₆=9.00) ; 7.30 (H₈, 1H, s).

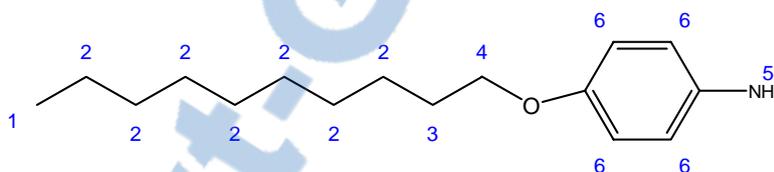
IV.2.3. Synthèse des 4-(alkyloxy)benzénamine (3 a-d) :



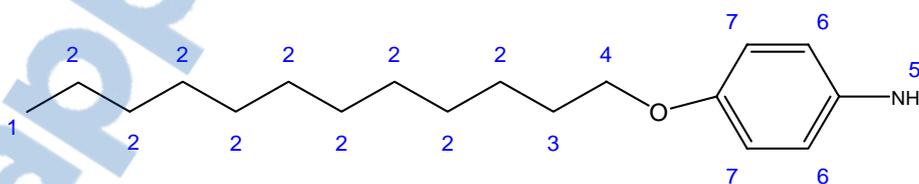
Dans un ballon bicol, on met (6.15 mmol) de N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide et 21 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à reflux ensuite, on ajoute goutte à goutte 11 ml d'acide chlorhydrique concentré 37%. La réaction est laissée pendant 48h à une température de 110°C. Après arrêt de la réaction, on ajoute au mélange une solution de NaOH (1M) jusqu'à pH basique. Le précipité formé est filtré puis lavé abondamment à l'eau distillée.

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)	Aspect physique
3a	C ₈ H ₁₇	90	40	Solide marron
3b	C ₁₀ H ₂₁	94	52	Solide marron
3c	C ₁₂ H ₂₅	92	58	Solide marron
3d	C ₁₄ H ₂₉	91	60	Solide marron

- **Analyse infrarouge** : Les bandes caractéristiques sont : ν_{C-O} à 1155cm^{-1} , ν_{N-H} primaire à 3347cm^{-1} (symétrique).
- **RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz))** : les données RMN du 4-(décyloxy)benzèneamine et du 4-(dodécyloxy)benzèneamine sont données à titre d'exemple.



0.88 (H₁, 3H, t, ³J₁₂=6.69); 1.27 (H₂, 14H, m); 1.73 (H₃, 2H, tt, ³J₃₂=7.36, ³J₃₄=6.52); 3.87 (H₄, 2H, t, ³J₄₃=6.52); 4.72 (H₅, 2H, s); 6.72 (H₆, 4H, m).

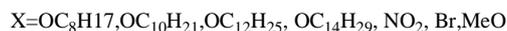


0.88 (H₁, 3H, t, ³J₁₂=6.69); 1.29 (H₂, 18H, m); 1.74 (H₃, 2H, tt, ³J₃₂=7.36, ³J₃₄=6.52); 3.88 (H₄, 2H, t, ³J₄₃=6.60); 4.00 (H₅, 2H, s); 6.64 (H₆, 2H, d, ³J₆₇=8.80); 6.74 (H₇, 2H, d, ³J₇₆=8.80).

IV.2.4. synthèse des azides (4 a-g)



(4 a-d)



On place dans un ballon bicol, muni d'une agitation magnétique, (4.52 mmol) de p-X-benzènamine ($X = \text{OC}_8\text{H}_{17}, \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, \text{OC}_{12}\text{H}_{25}, \text{OC}_{14}\text{H}_{29}, \text{NO}_2, \text{Br}, \text{MeO}$), 2.8 ml d'eau distillée et 2.8 ml d'HCl à 35%. Le tout est placé dans un bain de glace et la température est maintenue entre 0-5°C. Le mélange est agité pendant 20-30 min. On ajoute alors goutte à goutte, (4.78 mmoles) de NaNO_2 dissous dans 1ml d'eau distillée et on laisse le mélange sous agitation pendant 20 min, puis on additionne (4.46 moles) de NaN_3 dissous dans 1ml d'eau distillée. On remarque une effervescence. Une forte agitation est maintenue pendant 1heure.

Dans le cas où $X = \text{OC}_8\text{H}_{17}, \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, \text{OC}_{12}\text{H}_{25}, \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$, le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite quatre fois avec l'éther diéthylique. L'ensemble des phases organiques est séché sous Na_2SO_4 , le solvant est évaporé et le produit obtenu est purifié par flash chromatographie sur colonne en utilisant l'hexane comme éluant.

Dans le cas où $X = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{MeO}$, on filtre le mélange réactionnel et le solide obtenu est recristallisé dans l'éther.

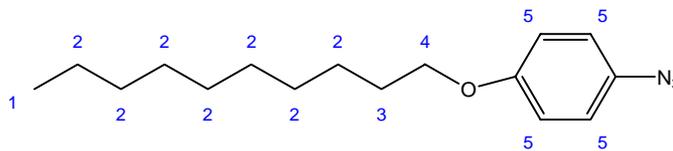
Produits	X	Rendement (%)	T _f (°C)	Aspect physique
4a	OC_8H_{17}	81	/	Huile jaune
4b	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	78	/	Huile jaune
4c	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	92	/	Huile jaune
4d	$\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$	80	/	Huile marron
4e	MeO	82	40	Solide noir
4f	NO_2	90	70	Solide beige
4g	Br	90	<25	Solide jaune

- **Données infrarouge: KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$).**

Une forte bande caractéristique de la fonction azide est observée à $\nu = 2111 \text{cm}^{-1}$

- RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz))

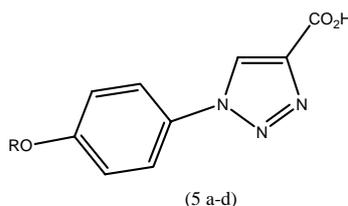
1-azido-4-(décyloxy)benzène :



0.88 (H_1 , 3H, t, $^3J_{12}=6.75$) ; 1.27 (H_2 , 14H, m) ; 1.77 (H_3 , 2H, tt, $^3J_{23}=6.72$, $^3J_{34}=6.58$) ; 3.92 (H_4 , 2H, t, $^3J_{34}=6.58$) ; 6.93 (H_5 , 4H, m).

IV.2.5. Synthèse des 1H-[1,2,3]-triazole-4-acides carboxyliques

a) $X = \text{OC}_8\text{H}_{17}$, $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ (réaction par voie classique) :



$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$

Dans un monocol, on mélange 1 équivalent (4 mmol) de 1-azido-4-(alkyloxy)benzène (4 a-d) et 1.1 équivalent (4.4 mmol) d'acide propargylique dans 5 ml d'acétone. Après 24 heures d'agitation sous 60°C , le solvant est évaporé et le résidu obtenu est lavé avec l'éther diéthylique. Le solide obtenu correspond à l'isomère anti souhaité.

Il est possible de récupérer l'isomère syn après évaporation du filtrat et lavage du résidu lavé avec de l'hexane.

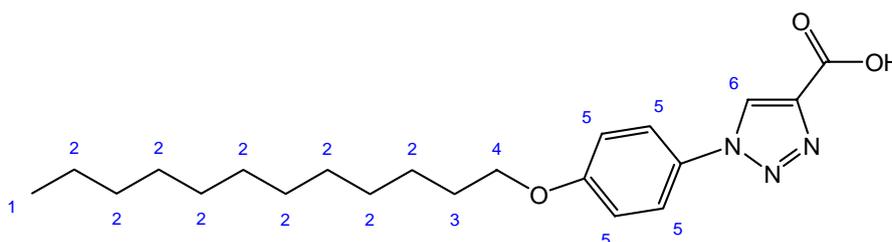
Produits(Anti/syn)	X	Rdt total (%)	Rapport anti/syn	T_f ($^\circ\text{C}$)	Aspect physique
5a/5'a	OC_8H_{17}	72	62/38	190/70	Solide jaune/marron
5b/5'b	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	88	59/41	170 /68	Solide gris/marron
5c/5'c	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	68	68/32	165 /74	Solide blanc/marron
5d/5'd	$\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$	60	72/28	180/78	Solide blanc/marron

- **Données infrarouge: KBr ($\nu=cm^{-1}$).**

Les bandes caractéristiques sont : ν_{O-H} à $3420cm^{-1}$, ν_{C-H} à $3010cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ à $1603cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ à $1691cm^{-1}$, ν_{C-O} à $1315cm^{-1}$.

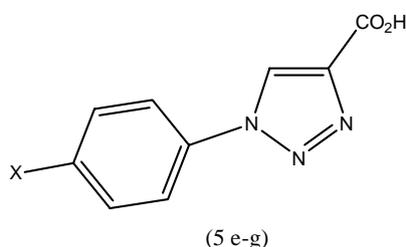
- **RMN 1H (DMSO, δ (ppm), J (Hz))**

1-(4-dodécyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (anti)



0.85 (H₁, 3H, t, $^3J_{12}=6,75$) ; 1.22 (H₂, 18H, m) ; 1.72 (H₃, 2H, tt, $^3J_{23}=6,33$, $^3J_{34}=7,04$) ; 4.02 (H₄, 2H, t, $^3J_{34}=6,33$) ; 7.92 (H₅, 4H, m) ; 8.86 (H₆, 1H, s).

b) $X=NO_2, MeO, Br$ (réaction par la méthode de Click-chemistry) :



$X=NO_2, MeO, Br$

Dans un ballon, on fait réagir un mélange équimolaire (6.7 mmol) de p-X arylazide ($X=NO_2, Br, MeO$) et (0.47g, 6,71 mmol) d'acide propargylique dans 26 ml d'un mélange eau/éthanol 1:1. On ajoute par la suite, (0.12g, 0.67mmol) d'iodure de cuivre (CuI) et une quantité catalytique de triéthylamine. Le tout est soumis à agitation à 70 °C pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est filtré et lavé avec l'éthanol, le résidu obtenu correspond à l'isomère anti.

Produits	X	Rendement (%)	T _f (°C)	Aspect physique
5e	MeO	70	210	Solide beige
5f	NO ₂	69	218	Solide jaune
5g	Br	80	200	Solide vert

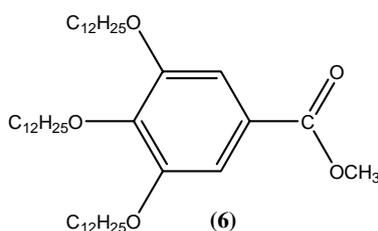
- **Données infrarouge: KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$).**

Les bandes caractéristiques sont : $\nu_{\text{O-H}}$ à 3375cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ à $2972\text{-}3090 \text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}}$ à 1553cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ à 1693cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O}}$ à 1314cm^{-1} .

- **Spectre RMN ¹H :** les données RMN des p-(X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (X= NO₂, Br, MeO) sont décrites dans la référence⁶⁰.

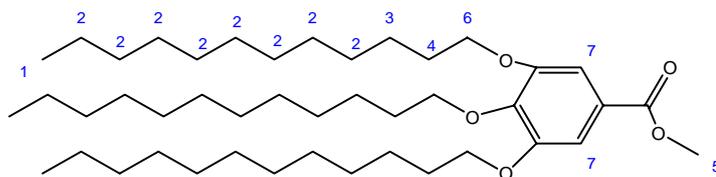
IV.3. Synthèse des molécules de la série 1:

IV.3.1. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de méthyle (6) :



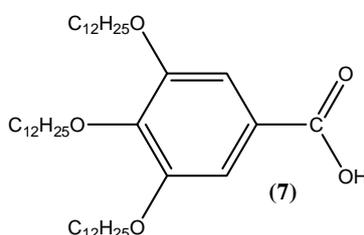
(24.9g, 120 mmol) de carbonate de potassium sont additionnés à une solution de 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (5.52g, 30 mmol) dans 200 ml de DMF à température ambiante. Après agitation pendant 2 heures à 60°C on ajoute goutte à goutte (22.43g, 90 mmol) de 1-bromododécane (C₁₂H₂₅Br). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à la même température pendant 8 heures. Le mélange est refroidi à TA, versé dans 1 litre de mélange eau/glace. Le solide obtenu est isolé par filtration puis recristallisé dans l'acétone pour donner le composé (6) sous forme d'un solide beige avec un rendement de 85%.

- RMN^1H ($CDCl_3$, δ (ppm), J (Hz))



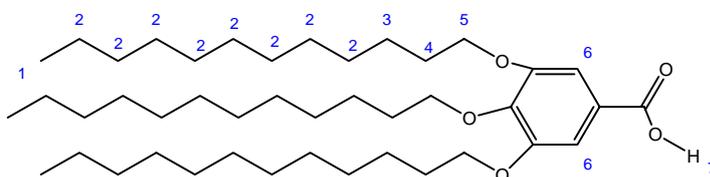
0,89 (H_1 , 9H, t, $^3J_{12}=6,34$) ; 1,27 (H_2 , 48H, m) ; 1,47 (H_3 , 6H, m) ; 1,79 (H_4 , 6H, m); 3,88 (H_5 , 3H, s); 4,00 (H_6 , 6H, m); 7,24(H_7 , 2H, s).

IV.3.2. Synthèse de l'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque (7) :



A une solution de 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de méthyle (7.81g, 15mmol) dans l'éthanol on ajoute (1.68g, 30mmol) de KOH. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à reflux pendant 2 heures. Il est par la suite refroidi à température ambiante, versé sur 1 litre d'eau distillée puis acidifié avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (1N) jusqu'à pH=1: un précipité blanc est formé. Le solide est isolé par filtration pour donner le composé (7) avec un rendement de 90%.

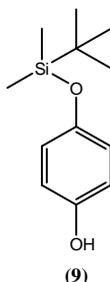
- RMN^1H ($CDCl_3$, δ (ppm), J (Hz))



0,89 (H_1 , 9H, t, $^3J_{12}=6,34$) ; 1,27 (H_2 , 48H, m) ; 1,47 (H_3 , 6H, m) ; 1,79 (H_4 , 6H, m); 4,00(H_5 , 6H, m); 7,30 (H_6 , 2H, s); 10,93(H_7 , 1H, s).

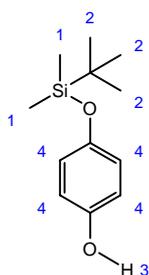
IV.3.3. Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-hydroxyphényle:

IV.3.3.1. Protection de l'hydroquinone :



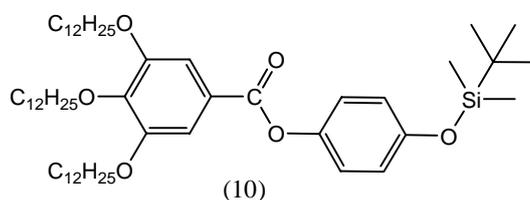
Dans un ballon monocol, on solubilise l'hydroquinone (3.3g, 30mmol) dans 30 ml de DMF. On ajoute par la suite, (4.5g, 30mmol) de chlorure de tert-butyl diméthyl silane (TBDMSCl), (3.1g, 45mmol) d'imidazole et 50 ml de DMF. Le mélange est soumis à agitation pendant toute une nuit à température ambiante. Le mélange réactionnel est versé dans un mélange eau/ éther diéthylique. La phase organique est séparée, lavée avec une solution saturée en NaCl, puis séchée sur Na₂SO₄. Après filtration, le filtrat est évaporé et le solide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne on utilisant comme éluant (10% d'acétate d'éthyle dans l'hexane) pour donner l'hydroquinone protégé sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 55%.

- *RMN*¹*H* (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz))



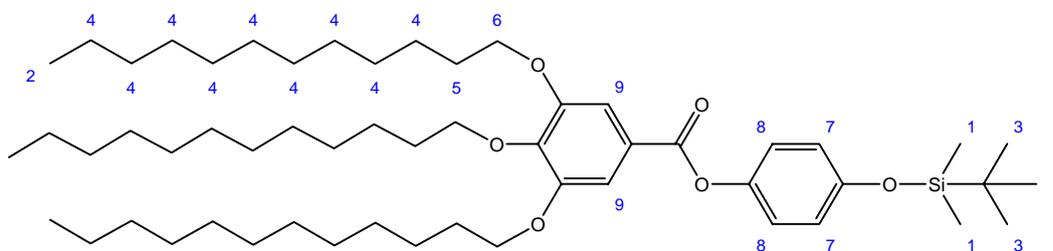
0.17(H₁, 6H, s); 0.98 (H₂, 9H, s); 4.59 (H₃, 1H, s); 6.72 (H₄, 4H, 2s).

IV.3.3.2.Synthèse du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl)diméthylsilyloxy)phenyl :



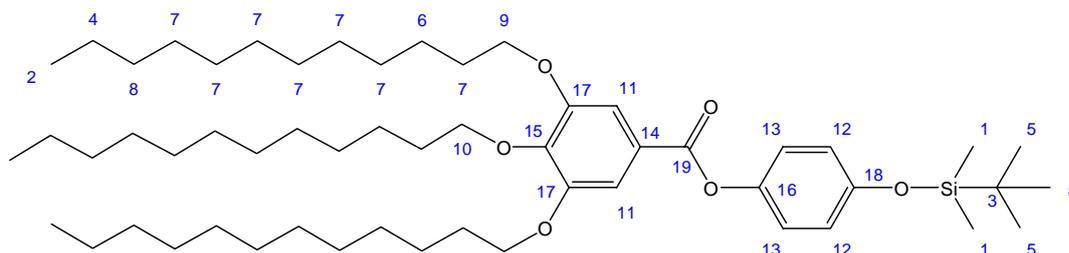
Dans un ballon bicol, on mélange un équivalent (4.4mmol) d'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque (12), 1.1 équivalent (4.8mmol) d'hydroquinone protégée, 1.1 eq (4.8mmol) de DCC et 0.1 eq (0.44mmol) de DMAP. Le tout est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane distillé sec. Le mélange est soumis à agitation pendant 48 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel obtenu est filtré, lavé avec le dichlorométhane puis le filtrat est évaporé et purifié par chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant le dichlorométhane. Le produit final (15) est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de coloration jaune avec un rendement de 81%.

▪ **RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz))**



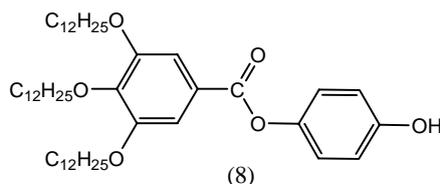
0.24 (H_1 , 6H, s); 0.91 (H_2 , 9H, t, $^3J_{24}=6.83$); 1.02 (H_3 , 9H, s); 1.30 (H_4 , 54H, m); 1.80 (H_5 , 6H, m); 4.00 (H_6 , 6H, t, $^3J_{65}=6.42$); 6.90 (H_7 , 2H, d, $^3J_{78}=8.95$) ; 7.00 (H_8 , 2H, d, $^3J_{87}=8.95$) ; 7.43 (H_9 , 2H, s).

▪ **RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ (ppm)).**



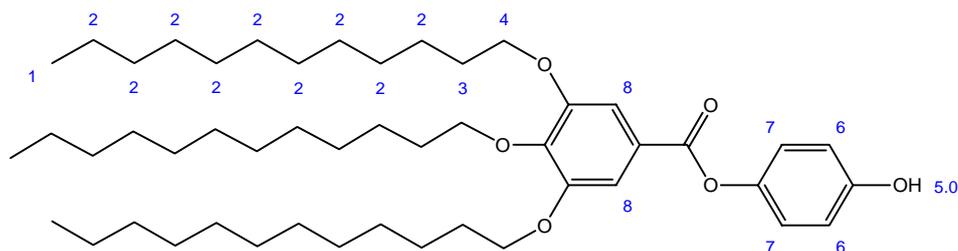
0.4 (C_1); 14.16 (C_2); 18.19 (C_3); 22.7 (C_4); 25.67 (C_5); 26.12 (C_6); 29.32 (C_7); 31.97 (C_8); 69.18 (C_9); 73.55 (C_{10}); 108.41 (C_{11}); 120.62 (C_{12}); 122.43 (C_{13}); 124.07 (C_{14}); 142.08 (C_{15}); 144.9 (C_{16}); 152.93 (C_{17}); 153.29 (C_{18}); 165.29 (C_{19}).

IV.3.3.3. Déprotection du 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl)diméthylsilyloxyphényle :



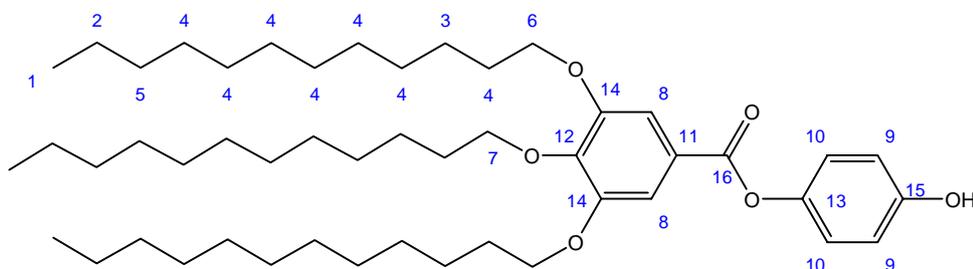
Dans un ballon, on mélange (1mmol, 0.865g) de 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoate de 4-(tert-butyl)diméthylsilyloxyphényle (**10**) avec 3ml de méthanol, puis on ajoute (0.1mmol, 11 μL) de chlorure d'acétyle. Le mélange est soumis à agitation à température ambiante pendant 5 jours (La réaction est contrôlée par ccm). On ajoute par la suite 20ml de dichlorométhane, 1ml de NaHCO_3 (10%) et 10 ml d'eau. La phase organique est séparée puis séchée sous Na_2SO_4 . Le produit est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant le dichlorométhane puis l'acétate d'éthyle comme éluants pour donner le composé (**8**) sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 65%.

▪ **RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)) :**



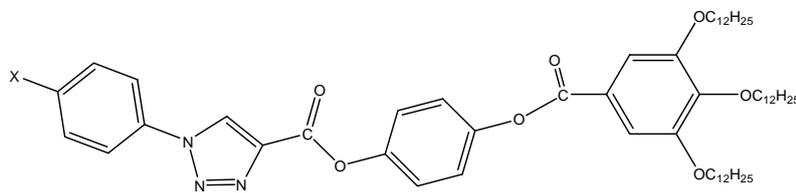
0.89 (H₁, 9H, t, ³J₁₂=6.79); 1.28 (H₂, 54H, m); 1.82 (H₃, 6H, m); 4.00 (H₄, 6H, t, ³J₄₃=6.5); 6.00 (H₅, 1H, s); 6.82 (H₆, 2H, d, ³J₆₇=8.85); 7.00 (H₇, 2H, d, ³J₇₆=8.85); 7.42 (H₈, 2H, s).

▪ **RMN ¹³C (CDCl₃, δ (ppm)).**



14.15 (C₁); 22.72(C₂); 18.19; 26.72 (C₃); 29.73 (C₄); 31.95 (C₅); 69.22 (C₆); 73.64 (C₇); 106.43 (C₈); 116.18 (C₉); 122.57 (C₁₀); 123.88(C₁₁); 142.83 (C₁₂); 144.24(C₁₃); 152.9 (C₁₄); 153.63 (C₁₅); 165.88 (C₁₆).

IV.4.4. Synthèse du 4-(3,4-bis(dodécyloxy)-5-(tridécyloxy)benzoyloxy)phényl 1-(4-bromophényl)-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (11 a-g).



(11a-g)

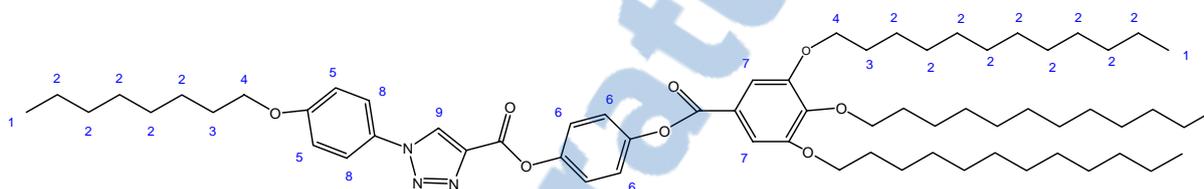
X=C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, NO₂, MeO, Br

Dans un ballon, on mélange un équivalent (0.11mmol) de triazole acide (5 a-g), 1.1 équivalent (0.12mmol) de composé (13), 1.1 eq (0.12mmol) de DCC et 0.1 eq (0.01mmol) de DMAP. Le tout est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane distillé puis soumis à agitation pendant 2 à 3 jours à température ambiante sous azote. Le mélange réactionnel obtenu est filtré et lavé avec le dichlorométhane. Le filtrat est évaporé puis le résidu est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (20/0.5).

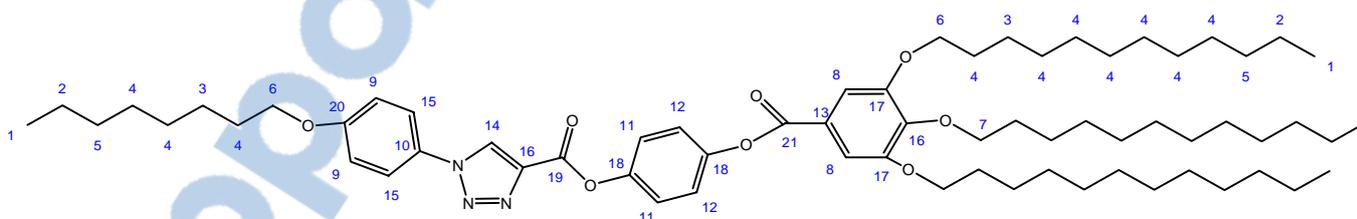
Produits	X	Rendement (%)	Aspect physique
11a	OC ₈ H ₁₇	38	Solide jaune
11b	OC ₁₀ H ₂₁	50	Solide jaune
11c	OC ₁₂ H ₂₅	55	Solides blanc
11d	OC ₁₄ H ₂₉	46	Solide jaune
11e	MeO	43	Solide jaune
11f	NO ₂	58	Solide jaune
11g	Br	40	Solide blanc

▪ *RMN* (CDCl₃, δ (ppm), *J* (Hz))

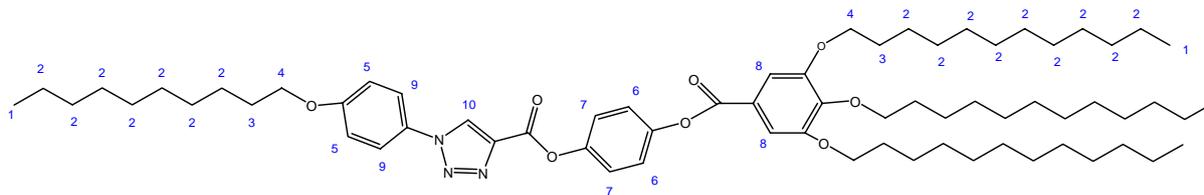
1) *X*=OC₈H₁₇



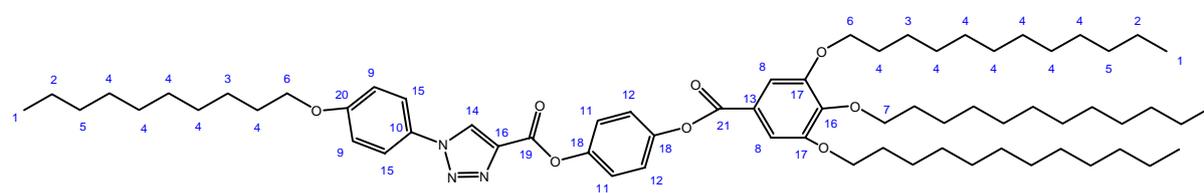
*RMN*¹*H* : 0.89 (H₁, 12H, t, ³J₁₂=8.04); 1.28 (H₂, 64H, m); 1.87 (H₃, 8H, m); 4.07 (H₄, 8H, t, ³J₄₃=6.67); 7.00 (H₅, 2H, d, ³J₅₈=9.07); 7.20 (H₆, 4H, m); 7.43 (H₇, 2H, s); 7.70 (H₈, 2H, d, ³J₈₅=9.03); 8.60 (H₉, 1H, s).



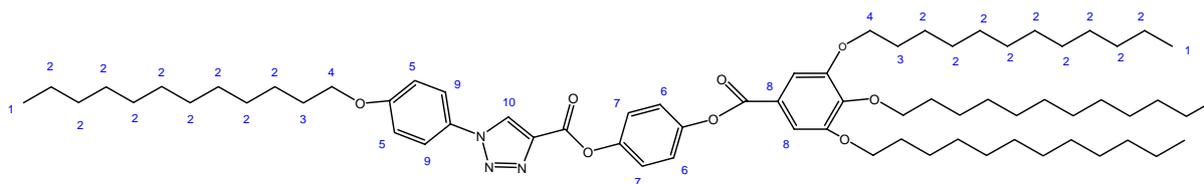
*RMN*¹³*C* : 14.15 (C₁); 22.72(C₂); 26.10 (C₃); 29.66 (C₄); 31.95 (C₅); 69.23 (C₆); 73.00 (C₇); 106.49 (C₈); 115.49 (C₉); 122;40 (C₁₀); 122.60(C₁₁); 122.83 (C₁₂); 123.60(C₁₃); 126.44 (C₁₄); 129.34 (C₁₅); 139.65 (C₁₆) ; 143.02 (C₁₇); 147.61 (C₁₈); 148.7(C₁₉); 156.19 (C₂₀); 164.88(C₂₁).

2) $X=OC_{10}H_{21}$ 

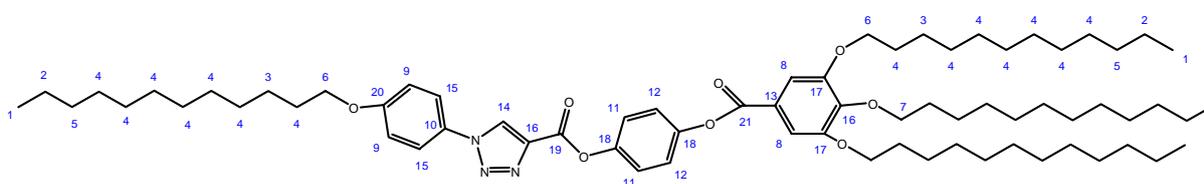
RMN 1H : 0.89 (H₁, 12H, t, $^3J_{12}=8.04$); 1.34 (H₂, 68H, m); 1.86 (H₃, 8H, m); 4.06 (H₄, 8H, t, $^3J_{43}=6.67$); 7.06 (H₅, 2H, d, $^3J_{59}=9.07$); 7.28 (H₆, 2H, d, $^3J_{67}=9.18$); 7.35 (H₇, 2H, d, $^3J_{76}=9.20$); 7.42 (H₈, 2H, s); 7.68 (H₉, 2H, d, $^3J_{95}=9.03$); 8.61 (H₁₀, 1H, s).



RMN ^{13}C : 14.15 (C₁); 22.72(C₂); 26.10 (C₃); 29.66 (C₄); 31.95 (C₅); 68.55 (C₆); 73.60 (C₇); 106.49 (C₈); 115.48 (C₉); 122.48 (C₁₀); 122.61(C₁₁); 122.82 (C₁₂); 123.65(C₁₃); 126.43 (C₁₄); 129.34 (C₁₅); 139.65 (C₁₆) ; 143.02 (C₁₇); 147.61 (C₁₈); 148.7(C₁₉); 158.98 (C₂₀); 164.88(C₂₁).

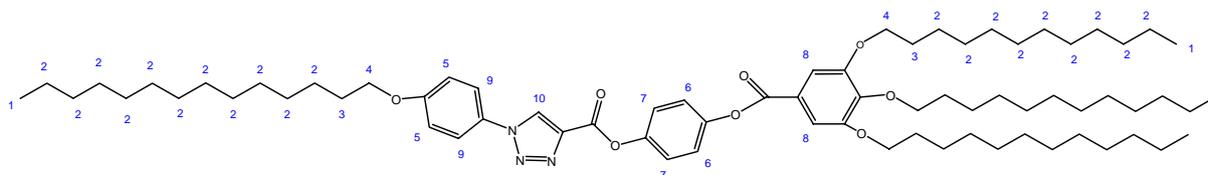
3) $X=OC_{12}H_{25}$ 

RMN 1H : 0.90 (H₁, 12H, t, $^3J_{12}=8.04$); 1.28 (H₂, 72H, m); 1.87 (H₃, 8H, m); 4.07 (H₄, 8H, t, $^3J_{43}=6.67$); 7.05 (H₅, 2H, d, $^3J_{59}=9.07$); 7.28 (H₆, 2H, d, $^3J_{67}=9.16$); 7.35 (H₇, 2H, d, $^3J_{76}=9.18$); 7.42 (H₈, 2H, s); 7.68 (H₉, 2H, d, $^3J_{95}=9.03$); 8.60 (H₁₀, 1H, s).

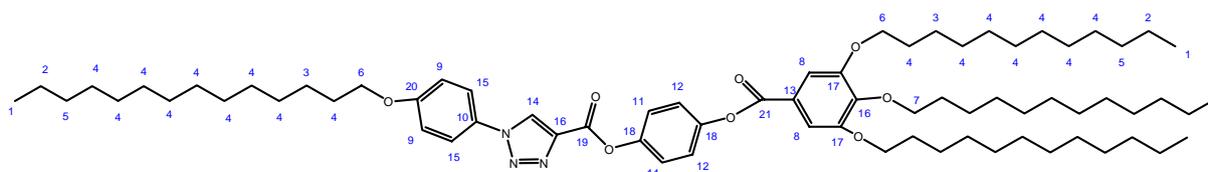


RMN ^{13}C : 14.15 (C₁); 22.72(C₂); 26.10 (C₃); 29.66 (C₄); 31.95 (C₅); 69.23 (C₆); 73.00 (C₇); 106.49 (C₈); 115.49 (C₉); 122;40 (C₁₀); 122.60(C₁₁); 122.83 (C₁₂); 123.60(C₁₃); 126.44 (C₁₄); 129.34 (C₁₅); 139.65 (C₁₆) ; 143.02 (C₁₇); 147.61 (C₁₈); 148.7(C₁₉); 156.19 (C₂₀); 164.88(C₂₁).

4) $X = \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$

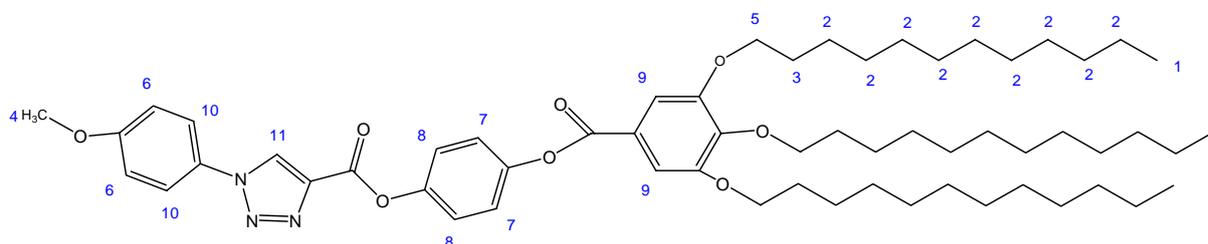


RMN ^1H : 0.90 (H₁, 12H, t, $^3\text{J}_{12}=8.04$); 1.28 (H₂, 76H, m); 1.86 (H₃, 8H, m); 4.07 (H₄, 8H, t, $^3\text{J}_{43}=6.67$); 7.06 (H₅, 2H, d, $^3\text{J}_{59}=9.07$); 7.28 (H₆, 2H, d, $^3\text{J}_{67}=9.19$); 7.34 (H₇, 2H, d, $^3\text{J}_{76}=9.17$); 7.43 (H₈, 2H, s); 7.68 (H₉, 2H, d, $^3\text{J}_{95}=9.03$); 8.60 (H₁₀, 1H, s).

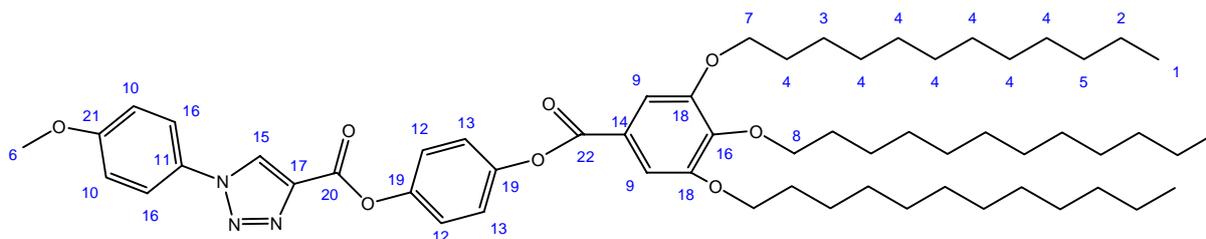


RMN ^{13}C : 14.15 (C₁); 22.72(C₂); 26.10 (C₃); 29.66 (C₄); 31.95 (C₅); 69.24 (C₆); 73.60 (C₇); 106.49 (C₈); 115.49 (C₉); 122;40 (C₁₀); 122.60(C₁₁); 122.83 (C₁₂); 123.60(C₁₃); 126.44 (C₁₄); 129.34 (C₁₅); 139.65 (C₁₆) ; 143.02 (C₁₇); 147.61 (C₁₈); 148.7(C₁₉); 156.19 (C₂₀); 164.88(C₂₁).

5) $X = \text{MeO}$

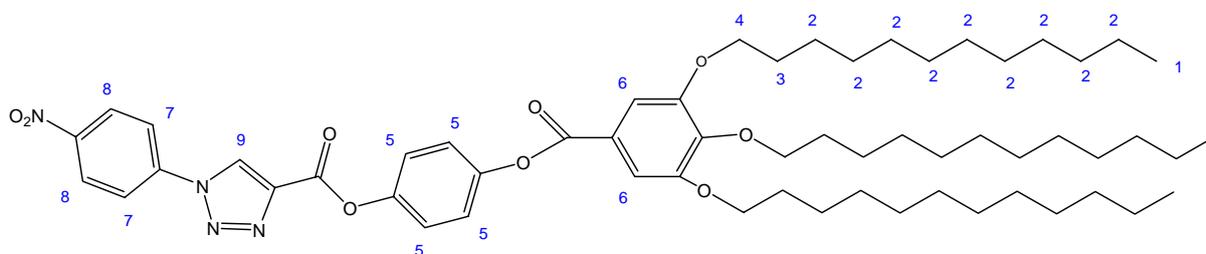


RMN ^1H : 0.91 (H₁, 9H, t, $^3\text{J}_{12}=6.66$); 1.28 (H₂, 54H, m); 1.86 (H₃, 6H, m); 3.91 (H₄, 3H, s); 4.07 (H₅, 6H, t, $^3\text{J}_{53}=6.85$); 7.07 (H₆, 2H, d, $^3\text{J}_{6\ 10}=9.09$); 7.28 (H₇, 2H, d, $^3\text{J}_{78}=9.19$); 7.34 (H₈, 2H, d, $^3\text{J}_{87}=9.20$); 7.42 (H₉, 2H, s); 7.70 (H₁₀, 2H, d, $^3\text{J}_{10\ 6}=9.07$); 8.61 (H₁₀, 1H, s).

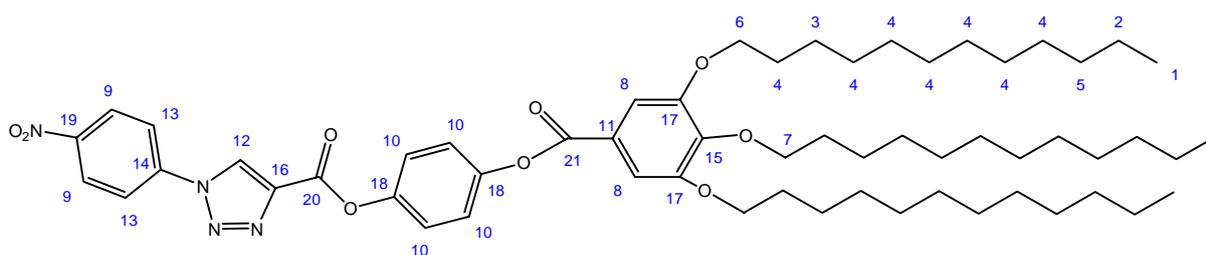


RMN ^{13}C : 14.15 (C₁); 22.70(C₂); 26.10 (C₃); 29.70 (C₄); 31.90 (C₅); 55.70 (C₆); 69.24 (C₇); 73.61 (C₈); 106.49 (C₉); 115.03 (C₁₀); 122;50 (C₁₁); 122.60(C₁₂); 122.83 (C₁₃); 123.64(C₁₄); 126.46 (C₁₅); 139.70 (C₁₆); 143.02 (C₁₇) ; 148.02 (C₁₈); 148.56 (C₁₉); 152.96 (C₂₀); 160.52 (C₂₁); 164.02(C₂₂).

6) X = NO₂

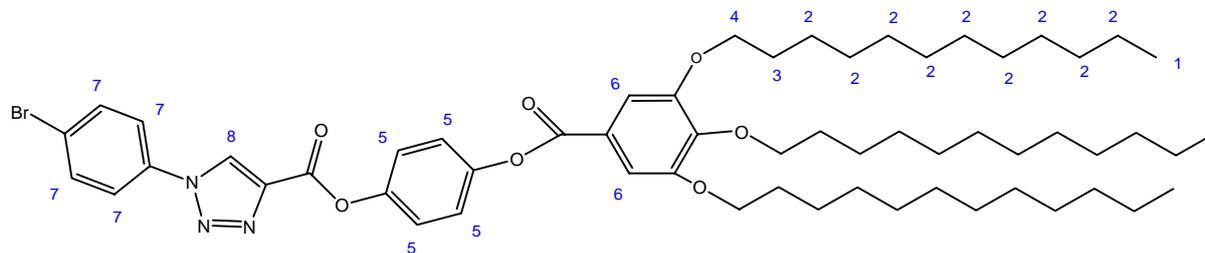


RMN ^1H : 0.9 (H₁, 9H, t, $^3\text{J}_{12}=6.63$); 1.28 (H₂, 54H, m); 1.86 (H₃, 6H, m); 4.07 (H₄, 6H, t, $^3\text{J}_{43}=6.36$); 7.30 (H₅, 4H, m); 7.43 (H₆, 2H, s); 8.00 (H₇, 2H, d, $^3\text{J}_{78}=7.07$); 8.46 (H₈, 2H, d, $^3\text{J}_{87}=9.18$); 8.87 (H₉, 1H, s).



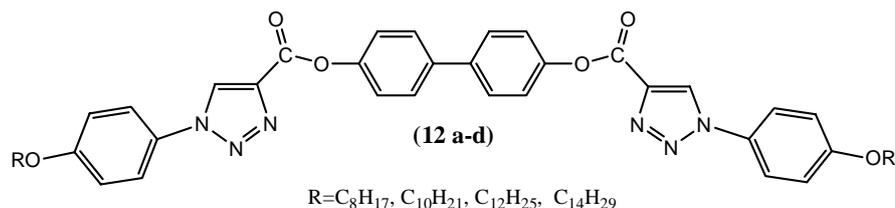
RMN ^{13}C : 14.11 (C₁); 22.69(C₂); 26.09 (C₃); 29.64 (C₄); 31.93 (C₅); 69.29 (C₆); 73.61 (C₇); 106.59 (C₈); 121.09 (C₉); 122;47 (C₁₀); 123.55(C₁₁); 125.74 (C₁₂); 126.44(C₁₃); 140.00 (C₁₄); 140.65 (C₁₅); 143.17 (C₁₆) ; 147.93 (C₁₇); 148.95 (C₁₈); 153.01(C₁₉); 158.46 (C₂₀); 164.88(C₂₁).

7) X = Br



RMN ^1H : 0.90 (H₁, 9H, t, $^3\text{J}_{12}=6.66$); 1.28 (H₂, 54H, m); 1.85 (H₃, 6H, m); 4.07 (H₄, 6H, t, $^3\text{J}_{43}=6.43$); 7.30 (H₅, 4H, m); 7.42 (H₆, 2H, s); 7.74 (H₇, 4H, d, $^3\text{J}=10.00$); 8.66 (H₈, 1H, s).

IV.4. Synthèse des molécules de la série 2 : les bis(phényl(1-alkoxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carboxylate) (12 a-d)



- 1^{ère} Stratégie –méthode de « Steglich »

Dans un ballon, sont introduit 1 éq (0.15mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényl, 2 éq (0.3mmol) des p-(alkoxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5 a-d), 1.1éq (0.16mmol) de DCC et une quantité catalytique de DMAP et du dichlorométhane distillé sec. La réaction se fait à reflux sous azote pendant 2 - 3 jours. Le solide obtenu est alors filtré et lavé avec du dichlorométhane. Le filtrat est évaporé et purifié par chromatographie sur colonne dans le dichlorométhane/acétate d'éthyle (20/1) suivi par une recristallisation dans l'hexane.

Produits	R	Rendement (%)	Aspect physique
12a	OC ₈ H ₁₇	27	Solide blanc cassé
12b	OC ₁₀ H ₂₁	ND	ND
12c	OC ₁₂ H ₂₅	30	Solide blanc
12d	OC ₁₄ H ₂₉	35	Solide jaune

- 2^{ème} Stratégie:

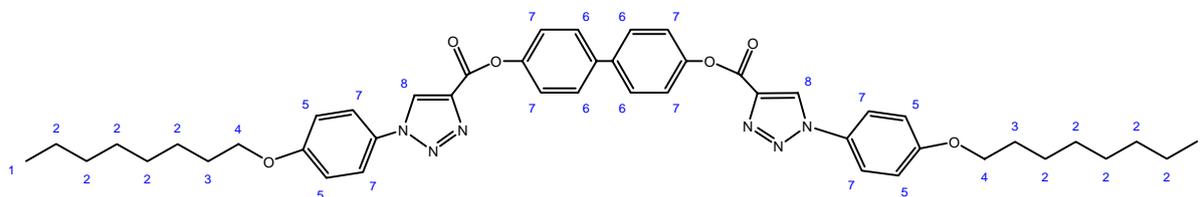
1éq (0.25mmol) des p-(alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5a-d) et 10éq (2.5mmol) de dichlorure de thionyle (SOCl₂) sont agités à 85°C sous atmosphère d'azote pendant 5-6 heures. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé pour donner le chlorure d'acide quantitativement. Il est utilisé comme tel pour conduire la suite des réactions. On ajoute alors (0.72mmol) de triéthylamine dans 1ml de dichlorométhane distillé sec et l'ensemble dans un bain de glace et soumis à agitation sous atmosphère d'azote. Lorsque le mélange devient homogène, on ajoute alors goutte à goutte (0.125mmol) 4,4'-dihydroxybiphényl solubilisé dans 0.5ml de dichlorométhane distillé. Le mélange est porté à reflux à 40°C pendant 2-3 jours.

Une fois la réaction est arrêtée on ajoute de l'eau distillée puis la phase organique est extraite, lavée avec une solution d'HCl 1M (3 fois) puis avec l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchée sous MgSO₄. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est purifié par chromatographie sur colonne (éluant: dichlorométhane/acétate d'éthyle : 20/1).

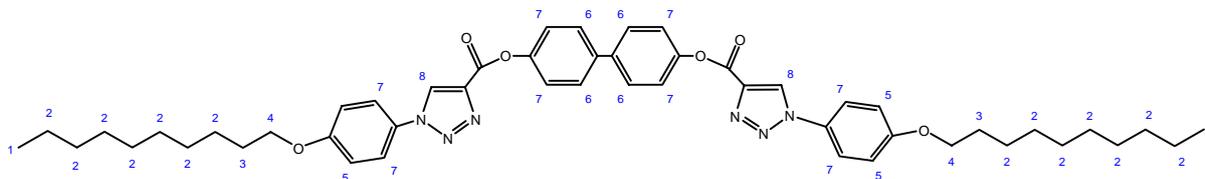
Produits	R	Rendement (%)	Aspect physique
12a	OC ₈ H ₁₇	56	Solide blanc
12b	OC ₁₀ H ₂₁	48	Solide blanc
12c	OC ₁₂ H ₂₅	61	Solide blanc
12d	OC ₁₄ H ₂₉	40	Solide blanc

- RMN (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)).

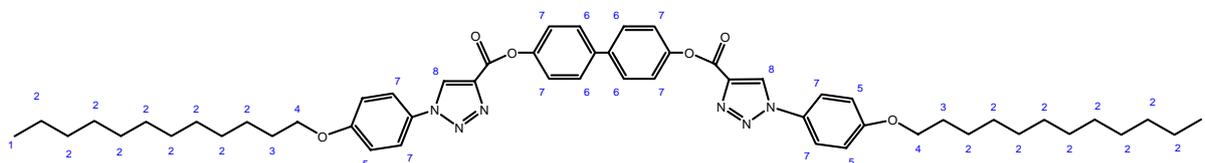
- 1) R= OC₈H₁₇



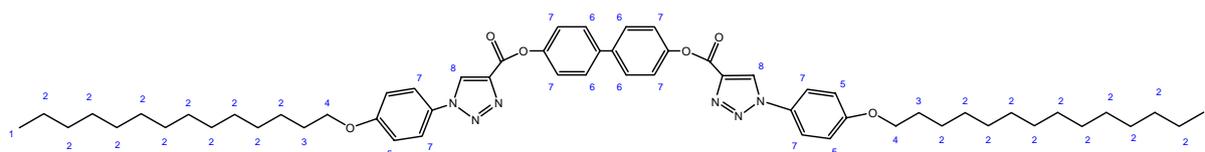
RMN ¹H : 0.92 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.71); 1.32 (H₂, 20H, m); 1.85 (H₃, 4H, m); 4.07 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.58); 7.06 (H₅, 4H, d, ³J₅₇=9.04); 7.39 (H₆, 4H, d, ³J₆₇=8.65); 7.72 (H₇, 8H, m); 8.61 (H₈, 2H, s).

2) $R = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ 

RMN^1H : 0.91 (H_1 , 6H, t, $^3J_{12}=6.71$); 1.30 (H_2 , 28H, m); 1.85 (H_3 , 4H, m); 4.05 (H_4 , 4H, t, $^3J_{43}=6.58$); 7.09 (H_5 , 4H, d, $^3J_{57}=9.04$); 7.39 (H_6 , 4H, d, $^3J_{67}=8.65$); 7.69 (H_7 , 8H, m); 8.61 (H_8 , 2H, s).

3) $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ 

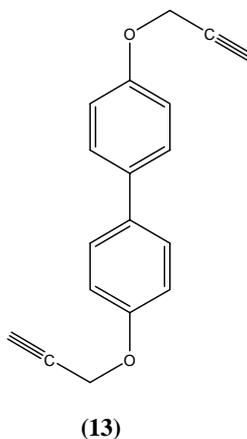
RMN^1H : 0.90 (H_1 , 6H, t, $^3J_{12}=6.71$); 1.29 (H_2 , 36H, m); 1.87 (H_3 , 4H, m); 4.05 (H_4 , 4H, t, $^3J_{43}=6.58$); 7.09 (H_5 , 4H, d, $^3J_{57}=9.04$); 7.36 (H_6 , 4H, d, $^3J_{67}=8.65$); 7.69 (H_7 , 8H, m, $^3J_{76}=9.17$); 8.61 (H_8 , 2H, s).

4) $R = \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ 

RMN^1H : 0.90 (H_1 , 6H, t, $^3J_{12}=6.71$); 1.28 (H_2 , 44H, m); 1.85 (H_3 , 4H, m); 4.04 (H_4 , 4H, t, $^3J_{43}=6.58$); 7.06 (H_5 , 4H, d, $^3J_{57}=9.04$); 7.34 (H_6 , 4H, d, $^3J_{67}=8.65$); 7.72 (H_7 , 8H, m); 8.62 (H_8 , 2H, s).

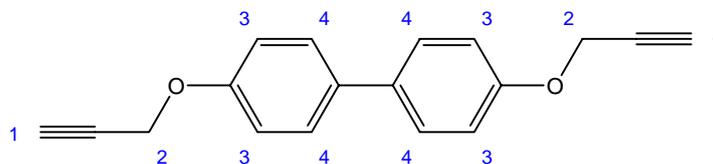
IV.5. Synthèse des molécules de la série « 3 » :

IV.6.1. synthèse de l'alcyne (13):



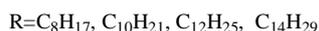
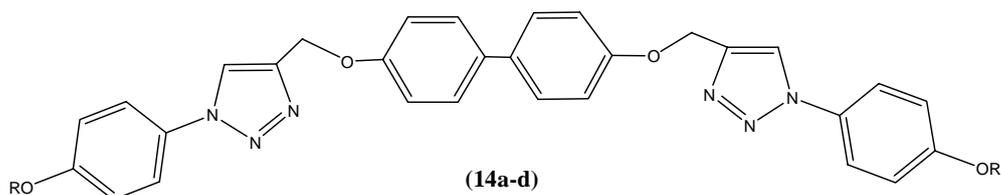
Dans un bicol, on solubilise 1 éq (5.3mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényl dans le minimum de DMF puis on ajoute 2 éq (10.6mmol) de NaH. La réaction est soumise à agitation pendant 2h à température ambiante sous azote. Après que la solution soit refroidie à 0°C, on ajoute lentement 2 éq (10.6mmol) de bromure de propargyle via une seringue. La réaction est laissée sous agitation pendant 48 h. On additionne par la suite l'eau distillée. Le précipité formé est alors filtré, lavé à l'eau puis recristallisé, si nécessaire, dans l'éthanol. Le composé (13) est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 93% ($T_f = 176^\circ\text{C}$).

- *RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$, δ (ppm), J (Hz)).*



2.85(H_1 , 2H, s) ; 4.83(H_2 , 4H, s) ; 7.07(H_3 , 4H, d, $^3J_{34}=8.61$) ; 7.56(H_4 , 4H, d, $J=8.62$).

IV.5.2. Synthèse des produits finaux de la série « 3 » (14 a-d):

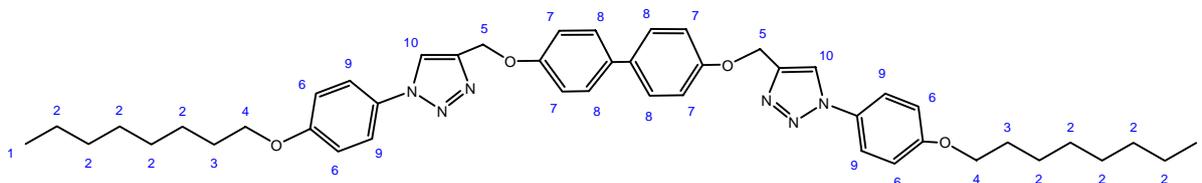


Dans un ballon, on fait réagir 2éq (0.76mmol) de 1-azido-4-(alkyloxy)benzène (4 a-d) et 1éq (0.38mmol) de composé (13) dans 15ml d'un mélange eau/éthanol (1:1). On ajoute par la suite, (0.076mmol) d'iodure de cuivre (CuI) et une quantité catalytique de triéthylamine. Le tout est soumis à agitation à 70 °C pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est filtré et le solide est lavé avec l'éthanol puis purifié par flash chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant l'acétone puis le dichlorométhane.

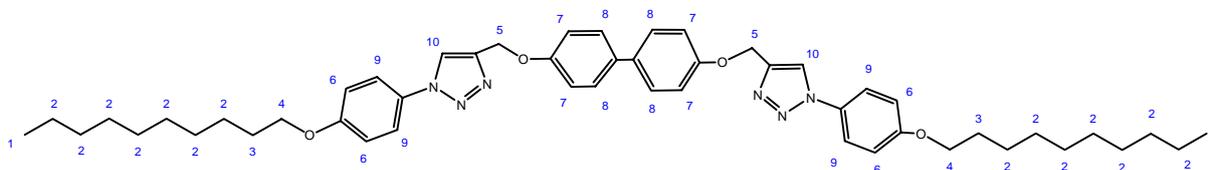
Tableau 1 résultats de synthèse des produits finaux de la série « 3 » (19a-d)

Produits	R	Rendement (%)	Aspect physique
14a	OC ₈ H ₁₇	77	Solide marron
14b	OC ₁₀ H ₂₁	56	Solide vert
14c	OC ₁₂ H ₂₅	75	Solide beige
14d	OC ₁₄ H ₂₉	66	Solide jaune

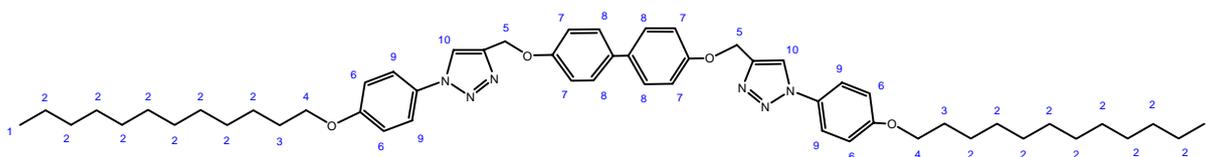
- *RMN* (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)).

1) R = OC₈H₁₇

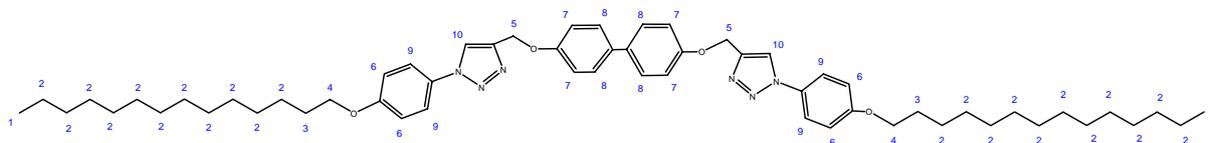
*RMN*¹H : 0.91 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.33); 1.31 (H₂, 20H, m); 1.83 (H₃, 4H, m); 4.02 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.90); 5.35 (H₅, 4H, s); 7.00 (H₆, 4H, d, ³J₆₉=9.02); 7.11 (H₇, 4H, d, ³J₇₈=8.40); 7.50 (H₈, 4H, d, ³J₈₇=8.35); 7.62 (H₉, 4H, d, ³J₉₆=8.91); 7.99 (H₁₀, 2H, s).

2) $R = OC_{10}H_{21}$ 

RMN ¹H : 0.91 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.33); 1.31 (H₂, 28H, m); 1.83 (H₃, 4H, m); 4.03 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.9); 5.35 (H₅, 4H, s); 7.03 (H₆, 4H, d, ³J₆₉=8.80); 7.11 (H₇, 4H, d, ³J₇₈=8.57); 7.52 (H₈, 4H, d, ³J₈₇=8.52); 7.64 (H₉, 4H, d, ³J₉₆=8.82); 7.96 (H₁₀, 2H, s).

3) $R = OC_{12}H_{25}$ 

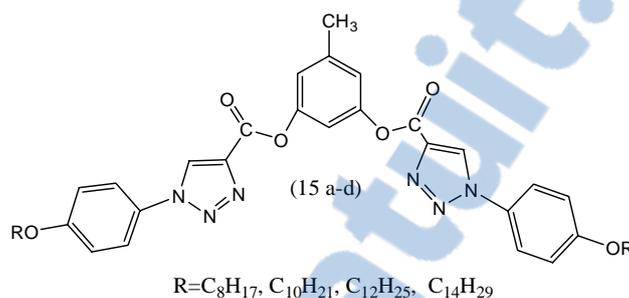
RMN ¹H : 0.91 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.33); 1.30 (H₂, 36H, m); 1.83 (H₃, 4H, m); 4.03 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.9); 5.35 (H₅, 4H, s); 7.01 (H₆, 4H, d, ³J₆₉=7.59); 7.11 (H₇, 4H, d, ³J₇₈=7.64); 7.49 (H₈, 4H, d, ³J₈₇=7.96); 7.64 (H₉, 4H, d, ³J₉₆=7.55); 7.96 (H₁₀, 2H, s).

4) $R = OC_{14}H_{29}$ 

RMN ¹H : 0.91 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.33); 1.31 (H₂, 44H, m); 1.84 (H₃, 4H, m); 4.04 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.9); 5.35 (H₅, 4H, s); 7.03 (H₆, 4H, d, ³J₆₉=8.95); 7.10 (H₇, 4H, d, ³J₇₈=8.68); 7.50 (H₈, 4H, d, ³J₈₇=8.64); 7.61 (H₉, 4H, d, ³J₉₆=8.90); 7.96 (H₁₀, 2H, s).

IV.6. synthèse des molécules de la série 4 :

IV.6.1. Synthèse des diester 3,5-bis[(4-Alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy)]-5-méthylphényle. (15a-d)



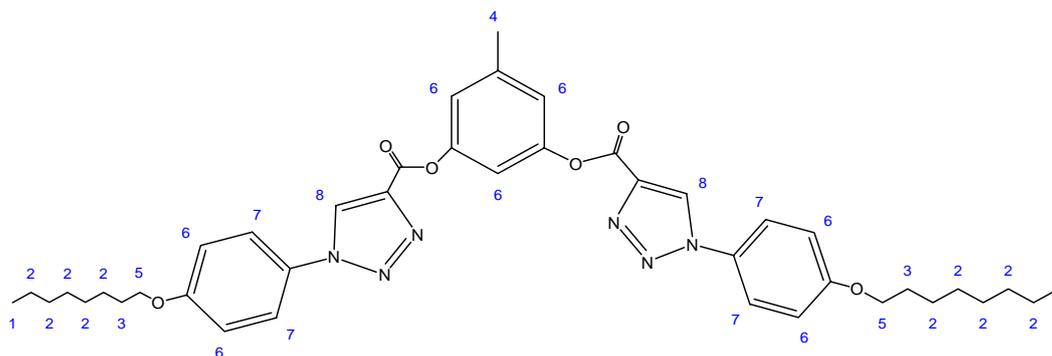
Dans un ballon, on mélange 2éq (0.85 mmol) de 1-(4-alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-acide carboxylique (5 a-d), 1éq (0.425 mmol) d'orcinol, (1.25 mmol) de DCC et (0.08 mmol) de DMAP. Le tout est solubilisé dans le minimum de dichlorométhane anhydre. Le mélange est soumis à agitation pendant 48 heures à température ambiante sous azote.

Le mélange réactionnel obtenu est filtré, lavé avec le dichlorométhane. Le filtrat est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant dichlorométhane/acétate d'éthyle (20/1).

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)	Aspect physique
15a	OC ₈ H ₁₇	52	146	Solide blanc
15b	OC ₁₀ H ₂₁	55	150	Solide blanc
15c	OC ₁₂ H ₂₅	62	152	Solide blanc
15d	OC ₁₄ H ₂₉	45	156	Solide blanc

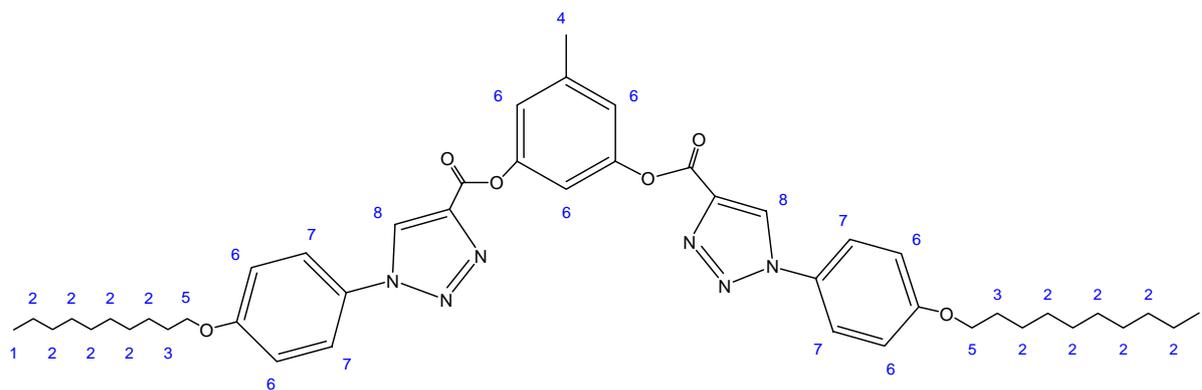
▪ **RMN¹H (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz))**

- ✓ 3,5-bis[(4-octyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy)]-5-méthylphényle.



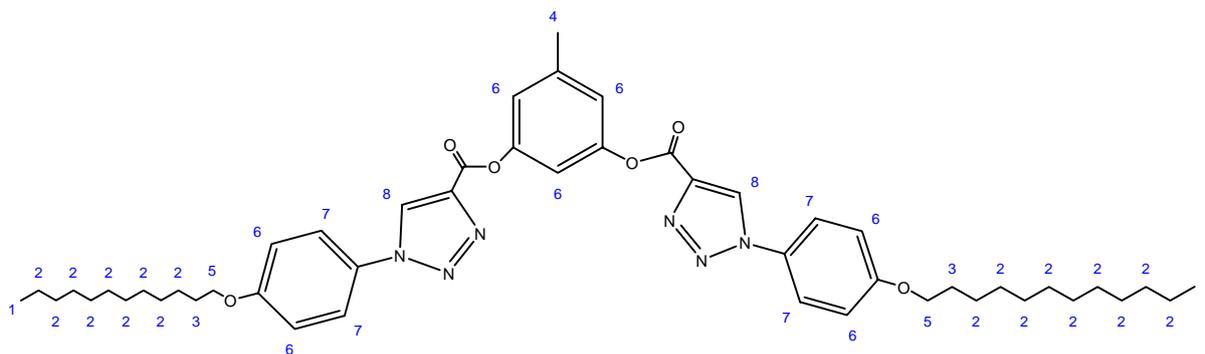
0.89 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.67); 1.31 (H₂, 20H, m); 1.82 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=6.79, ³J₂₃=6.47); 2.43 (H₄, 3H, s); 4.01 (H₅, 4H, t, ³J₅₃=6.47); 7.06 (H₆, 7H, m); 7.68 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.99); 8.58 (H₈, 2H, s).

✓ 3,5-bis[(4-décyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy]-5-méthylphényle:



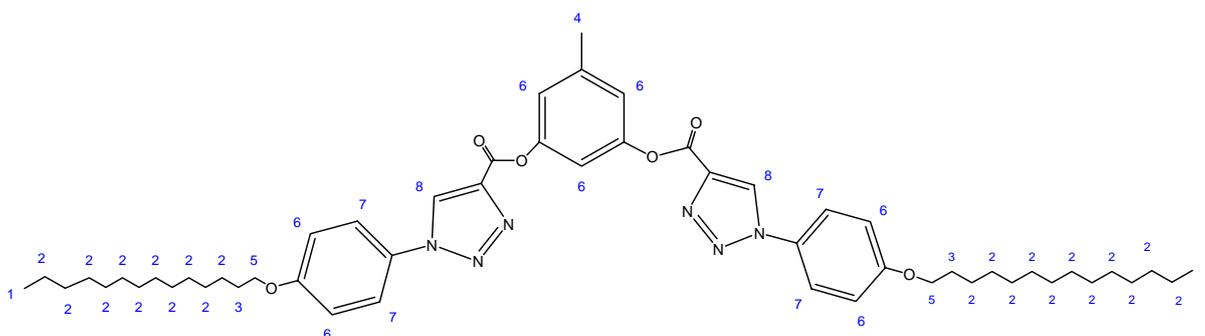
0.88 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.41); 1.28 (H₂, 28H, m); 1.82 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=7.12, ³J₂₃=6.49); 2.41 (H₄, 3H, s); 4.04 (H₅, 4H, t, ³J₅₃=6.49); 7.08 (H₆, 7H, m); 7.68 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.94); 8.59 (H₈, 2H, s).

✓ 3,5-bis[(4-dodécyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy]-5-méthylphényle.



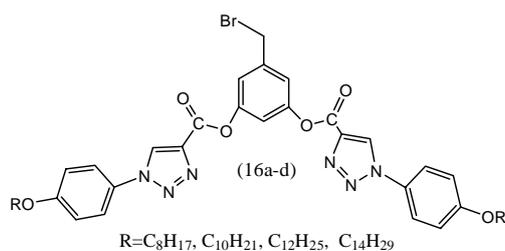
0.90 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.32); 1.28 (H₂, 36H, m); 1.84 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=6.51, ³J₂₃=6.57); 2.45 (H₄, 3H, s); 4.02 (H₅, 4H, t, ³J₅₃=6.51); 7.05 (H₆, 7H, m); 7.7 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.98); 8.58 (H₈, 2H, s).

✓ 3,5-bis[(4-tétradécyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy]-5-méthylphényle.



0.87 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.37); 1.25 (H₂, 44H, m); 1.78 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=7.04, ³J₂₃=6.42); 2.17 (H₄, 3H, s); 4.02 (H₅, 4H, t, ³J₅₃=6.42); 7.03 (H₆, 7H, m); 7.60 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.96); 8.56 (H₈, 2H, s).

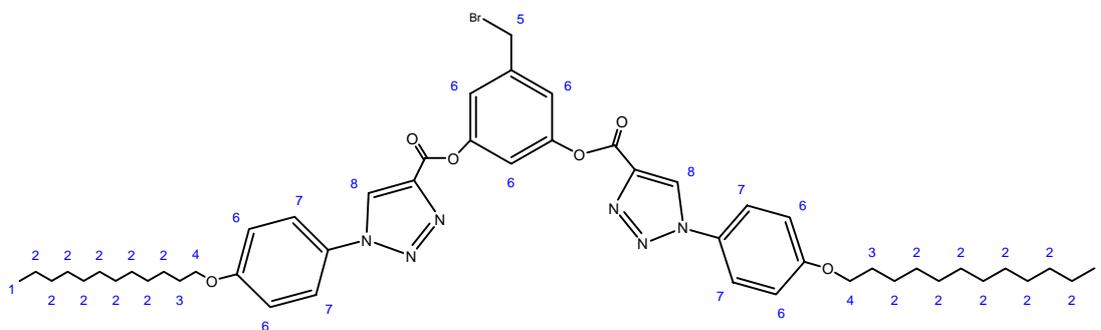
IV.6.2. synthèse des 3,5-bis[(4-Alkyloxyphényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbonyloxy]-5-bromoéthylphényle:(16a-d)



Dans un ballon bicol, on mélange (14mmol) de composé (6a-d), (16.9mmol) de NBS et (0.3mmol) de peroxyde de benzoyle (BPO fraîchement préparé) dans 200ml de CCl₄ distillé. Le mélange est porté à reflux sous atmosphère inerte jusqu'à la disparition de la coloration orange. Le mélange est par la suite, filtré et lavé avec CCl₄. Après évaporation du solvant le solide est récupéré.

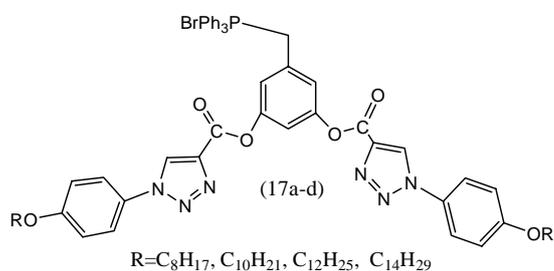
Produits	R	Rendement (%)	Aspect physique
16a	OC ₈ H ₁₇	18	Solide jaune
16b	OC ₁₀ H ₂₁	ND	ND
16c	OC ₁₂ H ₂₅	47	Solide jaune
16d	OC ₁₄ H ₂₉	20	Solide jaune

▪ **RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz))**



0.90 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.32); 1.28 (H₂, 36H, m); 1.84 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=6.51, ³J₂₃=6.57); 4.02 (H₄, 4H, t, ³J₄₃=6.51); 4.6 (H₅, 2H, s); 7.05 (H₆, 7H, m); 7.7 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.36); 8.58 (H₈, 2H, s).

IV.6.3. synthèse des ylures de triphényl phosphoniums (17a-d)



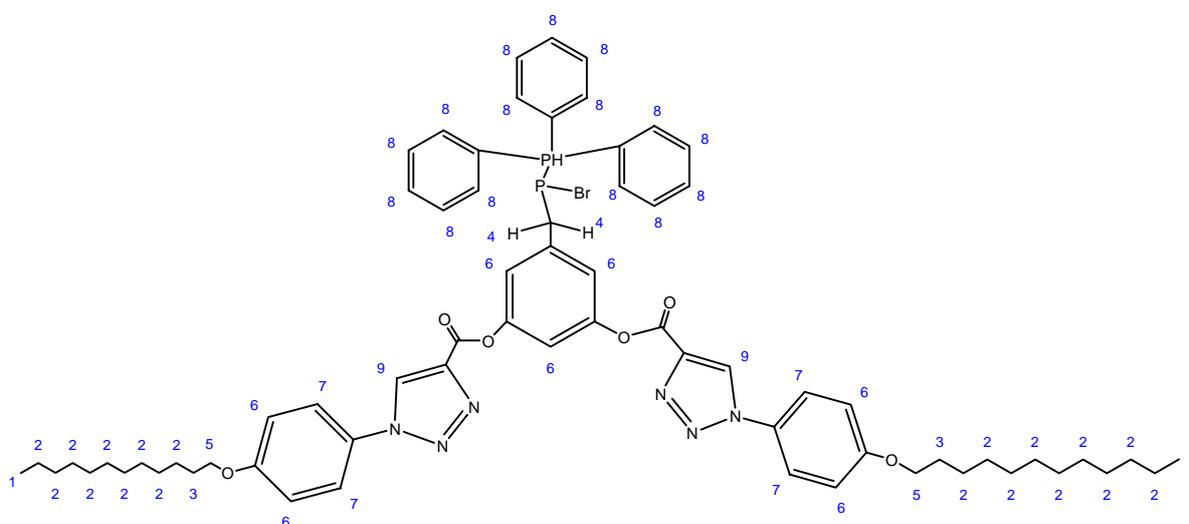
Le produit (16c) est porté à ébullition avec (0.34 mmol) de triphénylphosphine dans 3.4ml de xylène pendant 24heures à une température 137-140°C. Le sel de phosphonium obtenu est

purifié par chromatographie sur colonne on utilisant le dichlorométhane et le méthanol comme éluant.

Tableau 2 résultats de synthèse des ylures de triphényl phosphoniums (protocole 2)

Produits	R	Rendement (%)	T _f (°C)
17c	OC ₁₂ H ₂₅	30	160

- *RMN*¹H (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)).



0.90 (H₁, 6H, t, ³J₁₂=6.32); 1.28 (H₂, 36H, m); 1.84 (H₃, 4H, tt, ³J₃₅=6.51, ³J₂₃=6.57); 2.74 (H₄, 2H, s); 4.02 (H₅, 4H, t, ³J₅₃=6.51); 7.05 (H₆, 7H, m); 7.70 (H₇, 4H, d, ³J₇₆=8.36); 8.01 (H₈, 15H, m); 8.58 (H₉, 2H, s).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été de synthétiser de nouveaux dérivés portant des unités hétérocycliques de type [1,2,3]-triazole et d'étudier leurs propriétés mésomorphes.

Pour y arriver, nous avons synthétisé en premier lieu les synthons de départ: les aryles azides, et les *p*-(X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-acides carboxyliques avec X=NO₂, MeO, Br, C_nH_{2n+1} avec n=8,10,12,14. La réaction de ces acides avec l'acide 3,4,5-tris(dodécyloxy)benzoïque a permis d'accéder aux molécules de la série 1. L'estérification de deux moles d'acide triazolique et une mole de bisphénol donne les composés de la série 2. Une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre les aryles azides et l'alcyne 4,4'-(prop-2-ynyloxy)bisphényl conduit aux molécules de la série 3. La synthèse des monomères de la série 4 n'a pas été concluante.

L'évaluation du comportement mésomorphe des molécules synthétisées a été réalisé par microscopie optique en lumière polarisée MOP et par calorimétrie différentielle à balayage DSC.

Pour les molécules tétracaténares de la série 1 on note qu'un allongement de la chaîne alkyloxy en bout de chaîne favorise l'état cristal liquide. Toutefois nous avons été surpris de noter que pour une chaîne en OC₈H₁₇ aucun mésomorphisme n'a été observé et cela malgré la présence de 3 chaînes OC₁₂H₂₅ à l'autre extrémité du mésogène. Il serait intéressant de préparer d'autres mésogènes hexacaténares (à la place d'une chaîne OC₈, on aura 3 chaînes) pour favoriser l'empilement cristal liquide. La présence d'un groupement polaire de type Br, NO₂ ou MeO n'a induit aucune mésophase.

La comparaison des séries 2 et 3 montre qu'un connecteur ester entre le triazole et le corps central engendre des mésophases stables sur une large gamme thermique par rapport à un connecteur OCH₂.

Des analyses DRX sont en cours de réalisation afin de valider le type de mésophases obtenues.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, V. M. J., *Polym. Mater* 2007, 17, 483.
2. Jeff, L., *Archives of natural history* 2004, 31, 214.
3. Reinitzer, F., *Monatsh. Chem* 1888, 9, 435.
4. Lehman, O., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1889, 462.
5. Friedel, G., *Ann. Phys* 1922, 18, 273.
6. Heilmeyer, G.; Helfrich, W., *Appl. Phys. Lett.* 1970, 16, 155.
7. Detlef, P.; Kazuaki, T., *J. Mater. Chem* 2004, 14, 1219.
8. Carsten, T., *J. Mater. Chem* 1998, 8, 1485.
9. Guerra, S. thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2012.
10. Kiliç, M.; çianar, Z., *Theo Chem* 2007, 53.
11. Kumar, S., *chemistry of discotic liquid crystals*. Taylor & Francis Group: 2011; p. 11.
12. Cristiano, R. thèse de doctorat, universidade federal de santa catarina, 2008.
13. Tentillier, N. Thèse de doctorat, l'université des sciences et de la technologie de Lille, 2003.
14. Sackmann, H.; Demus, D., *Mol. Cryst. Liq* 1966, 2, 81.
15. Kuo, H.; Tsai, S. L.; Lee, G. H.; Sheu, H. S., *Tetrahedron* 2012, 1.
16. Manai, M. thèse de doctorat, Université de Tunis 2006.
17. Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B.; Suresh, K., *pramana* 1977, 9, 471.
18. Billard, J.; Dubois, J.; Tinh, N. H.; Zann, A., *Nouv. J. Chem* 1978, 2, 535.
19. Levelut, A., *phys.lett* 1979, 40, L81.
20. Backer, H.; Vanderbaan, S., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1937, 56, 1175.
21. Bushby, J. R.; Lozman, R. O., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, 7, 343.
22. Kumar, S., *Chem. Soc. Rev* 2006, 35, 83.
23. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F., *Chem.Int. Edition* 2007, 46, 4832.
24. Kubo, K.; Mori, A.; Ujiie, S.; Tscherske, C., *J.Oleo.Sci* 2004, 53, 575.
25. (a) Nguyen, H.; Destrade, C.; Malthécte, J., *Adv. Mater* 1997, 9, 375; (b) Malthête, J.; Nguyen, H. T.; Destrade, C., *Liq. Cryst* 1993, 13, 171.
26. Nguyen, H. T.; Destrade, C.; Malthête, J., *J. Liq. Cryst* 1990, 8, 797.
27. Barberá, J.; Díaz, E. W.; Dahrouch, M. R.; Elgueta, E. Y.; Parra, M. L.; Quan, B., *Supramol. Chem.* 2013, 26, 373.
28. Acierno, D.; Brostom, W.; Collyer, A., *liquid crystal polymers: from structures to applications*. Elsevier Applied Science: 1992.
29. Krone, V.; Reck, B.; Ringsdorf, H. 1986.
30. Silong, S.; Lutfor, M. R.; AbRahman, M. Z.; Yunus, W. M. Z. W.; Haron, M. J.; Ahmad, M. B.; WanYusoff, W. M. D., *J.Appl.Polym.Sci* 2002, 86, 2653.
31. (a) Li, M.; Auroy, P.; Keller, P., *Liq. Cryst.* 2000, 11, 1497; (b) Li, M.; Auroy, P.; Keller, P., *Macromolecules* 2003, 36, 2284.
32. Jeremy, W.; Tongfeng, Z.; Christopher, L.; Dyer, J. D., *Liq. Cryst* 2014, 41, 721.
33. (a) Fuchs, K.; Katscher, E. E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* 1929, 62, 2381; (b) Tschierske, C.; Curr, O., *Colloid. Inter. Sci* 2002, 7, 355; (c) Filho, A. A. M.; Laverde, J.; Fujiwara, F. Y., *Langmuir* 2003, 19, 1127; (d) Tam, S. W. C.; Huang, L. *Chem. Com* 2008, 1, 957; (e) Goodby, J.; Opin, C., *Colloid. Inter. Sci* 2002, 7, 326.
34. Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H., *J. Mater. Chem* 1996, 6, 1231.
35. (a) Wolfgang, W.; Hajnalka, N.; Ulrike, D.; Gerhard, P.; Siegmar, D.; Alexei, E.; Horst, K., *J. Mater. Chem* 2001, 11, 2748; (b) Matthias, L.; Jens, S., *Beilstein J.Org.Chem* 2009, 5, 73; (c) Stanislaw, W.; Janusz, C.; Marta, W. A.; Monika, M.; Danuta, O.; Legrand, C.; Redouane, D., *Ferroelectrics - Physical Effects*. 2011; p. 654.
36. Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W., *Adv. Mater* 1999, 11, 707.
37. Yelamaggad, V. C.; Mathews, M.; Nagamani, S. A.; Rao, D. S.; Prasad, S. K.; Findeisenb, S.; Wolfgang, W., *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 284.

38. Chalapathi, P. V.; Srinivasulu, M.; Pisipati, V.; Satyanarayana, C.; Potukuchi, D. M., *Physica B* 2011, 2081.
39. Nelida, G.; Maria, J. C.; Forcen, P.; Serrano, J. L.; Blanca, R. M., *New J. Chem* 2009, 33 2007.
40. Zhu, X.; Ge, Z.; Wu, T. X.; Wu, S. T., *J. Disp. Tech.* 2005, 1, 15.
41. Goodby, J., *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1855.
42. Hans, V., *Dtsch. Chem. Ges* 1888, 21, 2751.
43. Finely, K. T., *The chemistry of heterocyclic compounds*. John Wiley&Sons: 1980.
44. Mignani, S.; Zhou, Y.; Lecourt, T.; Micouin, L., *Topics in Heterocyclic Chemistry (click triazoles)*. Springer: 2012.
45. (a) Fan, W.; Katritzky, A., *Comprehensive heterocyclic chemistry II*. Oxford, E. S., Ed. 1996; (b) Zhang, Z. Y.; Liu, Y.; Yang, S. Y.; Chen, M. Q., *Chem.J.Chin.Univ* 1991, 12, 1344.
46. (a) Genin, M.; Allwine, D.; Anderson, D.; Barbachyn, M.; Emmert, D.; Garmon, S.; raber, D., *J.Med.Chem* 2000, 43, 953; (b) Willner, D.; Jelenevsky, A.; Cheney, L., *J.Med.Chem* 1972, 15, 948.
47. Gregory, W.; Britelli, D.; Wang, C. J.; Wuonola, M.; Mcripley, R.; Eustice, D.; Eberly, V.; Bartholomew, P.; Slee, A.; Forbes, M., *J.Med.Chem* 1989, 32, 1673.
48. (a) Dong, H. S.; Wei, K.; Wang, Q. L.; Quan, B., *Synth.Commun* 2001, 31, 81; (b) Holla, B. S.; Mahalinga, M.; Karthikeyan, M. S.; Poojary, B.; Akberali, P. M.; Kumari, N. S., *Eur. J. Med. Chem* 2005, 40, 1173.
49. Dong, H. S.; Wei, K.; Wang, Q. L.; Quan, B., *Synth.Commun* 2001, 31, 81.
50. Holla, B. S.; Mahalinga, M.; Karthikeyan, M. S.; Poojary, B.; Akberali, P. M.; Kumari, N. S., *Eur. J. Med. Chem* 2005, 40, 1173.
51. (a) Alvarez, R.; Velazquez, S.; San, F.; Aquaro, S.; Perno, C. F.; Karlesson, A.; Balzarini, J.; Camarasa, M. J., *J. Med. Chem* 1994, 37, 4185; (b) Clercq, E. D., *Med. Res. Rev* 2002, 22, 531.
52. Brockunie, L. L.; Parmee, E. R.; Ok, H. O.; Candelore, M. R.; Cascieri, M. A.; Colwell, L. F.; Deng, L.; Feeney, W. P.; Forest, M. J.; Hom, G. J.; MacIntyre, D. E.; Tota, L.; Wyvratt, M. J.; Fisher, M. H.; Weber, A. E., *Bioorg. Med. Chem. Lett* 2000, 10, 2111.
53. Bochis, R. J.; Chabala, J. C.; Harris, E.; Peterson, L. H.; Barash, L.; Beattie, T.; Brown, J. E.; Graham, D. W.; Waksmunski, F. S.; Tischler, M.; Joshua, H.; Smith, J., *J. Med. Chem* 1991, 34, 2843.
54. Buckle, D. R.; Rockell, C., *J. Med. Chem* 1984, 27, 223.
55. Martini, C.; Marrucci, W.; Lucacchini, A.; Biagi, G.; Livi, O., *J. Pharm. Sci* 1988, 77, 977.
56. (a) Norris, P.; Horton, D.; Levine, B. R., *Heterocycles* 1996, 43, 2643; (b) Pearson, W. H.; Bergmeier, S. C.; Chytra, J. A., *Synthesis* 1990, 2643.
57. Kohn, E. C.; Liotta, L. A., *Perspectives in Cancer Research* 1995, 55, 1856.
58. (a) Shen, J.; Woodward, R.; Kedenburg, J. P.; Liu, X.; Chen, M. Q.; Fang, L.; Sun, D.; Wang, P. G., *J. Med. Chem* 2008, 51, 7417; (b) Hou, J.; Feng, C.; Li, Z.; Fang, Q.; Wang, H.; Gu, G.; Shi, Y.; Liu, P.; Xu, F.; Yin, Z.; Shen, J.; Wang, P., *Eur. J. Med. Chem* 2011, 46, 3190.
59. (a) Gallardo, H.; Bortoluzzi, F. E. A.; Conte, G., *Liq. Cryst* 2005, 32, 667; (b) Conte, G.; Fly, F.; Gallardo, H., *Liq. Cryst* 2005, 32, 1213; (c) Conte, G.; Cristiano, R., *Synth Commun* 2006, 36, 951; (d) Cristiano, R.; Santos, D. M. P. d. O.; Conte, G.; Gallardo, H., *Liq. Cryst* 2006, 33, 997; (e) Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Santos, D. M. P. D. O., *Liq. Cryst* 2008, 35, 719.
60. (a) Srividhya, D.; Manjunathan, S.; Thirumaran, S.; Saravanan, C.; Senthil, S., *J. Mol. Struc* 2009, 927, 7; (b) Srividhya, D.; Manjunathan, S.; Thirumaran, S., *E-J. Chem* 2009, 6, 928.
61. (a) Benbayer, C.; Kheddami, N.; Saïdi-Besbes, S.; Givenchy, E. T.; Guittard, F.; Grelet, E.; Safer, A. M.; Dourdour, A., *J.Mol.struct.* 2013, 1034, 22; (b) Benbayer, C.; Saïdi-Besbes, S.; Grelet, E.; Dourdour, A., *Liq. Cryst* 2013, 40, 1520.
62. (a) Beltràn, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Gimenez, R., *Org.Lett* 2010, 12, 1404; (b) Beltràn, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, a. R., *J. Mater. Chem* 2012, 22, 7797.
63. (a) Ryu, M. H.; Choi, J. W.; Cho, B. K., *J. Mater. Chem* 2010, 20, 1806; (b) Park, S.; Ryu, M. H.; Shin, T. J.; Cho, B. K., *Soft.matter* 2014, 10, 5804.
64. (a) Choi, J.-W.; Han, J. H.; Ryu, M. H.; Cho, B. K., *Bull. Korean. Chem. Soc* 2011, 32, 781; (b) Kyuwon, H.; Byoung-Ki, C., *Soft.matter* 2014, 10, 7588.
65. Gimeno, N.; Rapun, R. M.; Conde, S. R.; Serrano, J. L.; Folcia, C.; Pericàs, M.; Ros, B., *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 16791.

65. Kheddem, N. mémoire de magister, Université d'Oran, 2012.
66. Noelting, E.; Michel, O., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1893, 26, 86.
67. Benbayer, C. mémoire de magister, Université d'Oran, 2010.
68. (a) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Inter. Ed* 2001, 40, 2004; (b) Evans, R. A., *Austr. J. of Chem* 2007, 60 (6), 384.
69. Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 210.
70. Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M., *J. Org. Chem* 2002, 67, 3057.
71. Lim, G. S.; Jung, B. M.; Lee, S. J.; Song, H. H.; Kim, C.; Chang, J. Y., *Chem. Mater* 2007, 19, 460.
72. Sang, H. S.; Tew, G. N.; Chang, J. Y., *Soft Matter* 2006, 2, 886.
73. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M., *Protective groups in organic synthesis*. Wiley New York: 1991.
74. Lehmann, M.; Jahr, M., *Org. Lett* 2006, 8, 721.
75. Muthiah, N.; Inbasekaran, M.; Stoil, K.; Ypsilanti, D., U. S. Patent 1989, 6.
76. Neises, B.; Steglich, W., *Chem. Int. Ed. Engl* 1978, 17 (7), 522.
77. (a) Jimenez, M.; Consuelo, M.; Dietrich, B.; Christiane, S.; Jean, P., *Chem. Eur. J* 2002, 8, 1456; (b) Hasenknopf, B.; Lehn, M. J., *Helv. Chim. Acta* 1996, 79, 1643.
78. (a) Chen, X.; Tenneti, K. K.; Li, C. Y.; Bai, Y.; Zhou, R.; Wan, X.; Fan, X.; Zhou, Q.-F., *Macromolecules* 2006, 39 (2), 517; (b) Yu, Z.; Tu, H.; Wan, X.; Chen, X.; Zhou, Q. F., *J. Polym. Sci* 2003, 41, 1454; (c) Zhang, D.; Liu, Y. X.; Wan, X. H.; Zhou, Q. F., *Macromolecules* 1999, 32, 5183.
79. Chen, X.; Tenneti, K. K.; Li, C. Y.; Bai, Y.; Zhou, R.; Xinghe, F.; Feng, Z. Q., *Macromolecules* 2006, 39 (2), 517.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse de nouveaux mésogènes comportant un ou deux hétérocycles [1,2,3]-triazolique diversement substitués et à d'étudier leurs propriétés mésomorphes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à étudier l'effet de l'allongement du corps rigide sur le comportement cristal liquide et comparer les propriétés mésomorphes de ses nouveaux composés avec ceux décrites précédemment au laboratoire (série1), et comprendre l'effet que peut avoir l'espaceur entre les hétérocycles [1,2,3]-triazolique et l'unité centrale (biphénole) sur le comportement mésomorphe de ses molécules. Pour cela deux types d'espaceur ont été utilisés un de type ester (série 2) et l'autre est un groupement méthylèneoxy (série 3)

L'ensemble des molécules a été caractérisé par une technique classique : RMN puis par microscopie en lumière polarisée (MOP) et par Calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Mots clés :

[1,2,3]-Triazole; Cycloaddition Dipolaire [1,3]; Cristal Liquide; Mésophases; Mésomorphe; Click Chemistry; Lyotrope; Thermotrope; Polycaténaire; Microscopie En Lumière Polarisée.