

Synthèse des *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl-2-bromoacétamides, précurseurs de structure bicaténaire mixte

Frédéric Guittard*, Aimé Cambon

Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis,
Faculté des sciences, BP N° 71, 06108 Nice Cedex 2, France

(reçu le 28 mars 1995, accepté le 25 septembre 1995)

Summary – Synthesis of *N*-(2-*F*-alkylethyl)-*N*-alkyl-2-bromoacetamides, precursors of bisegmented compounds containing fluorocarbon/hydrocarbon tails. In this paper we report the synthesis of new bisegmented intermediates (containing a perfluorocarbon tail and one hydrocarbon) which have been obtained readily and with good yields. Cationic amphiphiles have been obtained from these precursors and their surface properties have been evaluated. Furthermore, a new series of compounds incorporating a rigid core have been synthesized. These exhibit the main characteristics for their application as thermotropic liquid crystal materials.

bisegmented fluorinated hydrocarbon / amphiphile / surface tension / liquid crystal / 4,4'-bipyridyl / 4,4'-biphenyl / perfluoroalkyl compound

Introduction

Parmi les surfactants, les composés perfluorés ont des propriétés uniques qui proviennent du groupement perfluorocarboné. Ces surfactants possèdent des avantages considérables par rapport à leurs homologues hydrocarbonés. Par exemple, ils donnent des tensions de surface plus basses dans un système aqueux, ils sont efficaces à des concentrations plus faibles, ils sont stables vis à vis d'agents acides, alcalins, oxydants et réducteurs, ainsi qu'à des températures élevées. La recherche a été initialement axée sur des mélanges binaires de surfactants fluorocarbonés et de surfactants hydrocarbonés car de telles combinaisons possèdent des propriétés spécifiques. Dans ces systèmes, c'est le surfactant fluoré qui réduit la tension de surface, tandis que le surfactant hydrocarboné diminue la tension interfaciale. Les mélanges de surfactants fluorés et de surfactants hydrocarbonés sont d'un grand intérêt théorique pour étudier la formation et la structure de micelles. Les groupements fluorocarbonés ne sont pas uniquement hydrophobes mais sont également oléophobes. Cependant dans des mélanges de surfactants, la phobicité mutuelle entre les parties fluorées et hydrocarbonées provoque un comportement non idéal, et dans quelques systèmes une démixion [1]. En raison des problèmes de solubilité, la recherche s'est orientée vers la formation de surfactants bicaténaires mixtes c'est à dire incorporant une chaîne perfluorée et une chaîne hydrocarbonée dans la même molécule [2-4]. Ces surfactants peuvent être utilisés dans diverses applications telles que l'adsorption, le mouillage, la so-

lubilisation, l'émulsification, la formation de mousse, de cristaux liquides...

Nous avons conçu de nouveaux amphiphiles à doubles chaînes représentés schématiquement par la figure 1, constitués d'une chaîne perfluoroalkylée (R_F) et d'une chaîne hydrocarbonée (R_H) (i), d'un connecteur ($NC(O)$) et d'un espaceur (CH_2) (ii), et d'une tête (ammoniums, ou dérivés du 1,1'-biphényle-4,4'-diol) (iii).

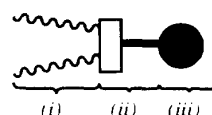


Fig 1

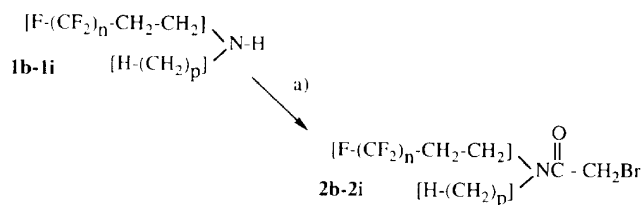
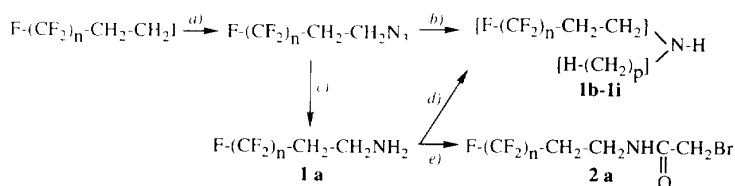
Leur originalité est le greffage des chaînes R_F et R_H sur le même atome issu du connecteur. Dans ce but, de nouveaux précurseurs ont été synthétisés, ce sont des halogénures bicaténaires mixtes. Leurs homologues décrits dans la littérature sont des halogénures monocaténaires perfluorés de formule (I) $R_F-CH(X)CH_2-Q-CH_2Br$ dans laquelle le couple de paramètres (X, Q) est égal à ($OH, OC(O)$) [5], ($Br, OC(O)$) [6], (H, S) [7], ($H, SC(O)$), ($H, OC(O)$), ($H, NHC(O)$) [8]. A notre connaissance, des surfactants mixtes contenant des chaînes R_F et R_H attachées à l'atome d'azote de la fonction amide correspondant au connecteur, n'ont jamais été synthétisés. Dans ce travail, la synthèse, les caractérisations de ces composés et l'évaluation de leurs propriétés de surface sont décrites.

* Correspondance et tirés à part

Tableau I. Rendements, caractéristiques physiques et chimiques des bromures d'acétamide **2b-2i**.

Composé ^a	<i>n/p</i>	Rdt ^b	$[n]^{20}$	Formule brute ^c	SM (70 eV), <i>m/z</i> (%)
2b	6/1	78	1,3830	C ₁₁ H ₉ F ₁₃ NOBr (498,1)	497,499 (M ⁺ , 32); 418 (M ⁺ -Br, 62); 404 (10); 376 (10); 164,166 (18); 119 (13); 69 (23); 44 (100)
2c	6/2	78	1,3851	C ₁₂ H ₁₁ F ₁₃ NOBr (512,1)	511,513 (M ⁺ , 62); 432 (M ⁺ -Br, 100); 418 (7); 390 (26); 42 (22)
2d	6/3	84	1,3874	C ₁₃ H ₁₃ F ₁₃ NOBr (526,1)	525,527 (M ⁺ , 17); 446 (M ⁺ -Br, 40); 432 (5); 404 (10); 376 (100); 119 (6); 69 (9)
2e	6/4	85	1,3904	C ₁₄ H ₁₅ F ₁₃ NOBr (540,2)	539,541 (M ⁺ , 18); 460 (M ⁺ -Br, 35); 446 (<1); 376 (21); 119 (7); 69 (17); 42 (22)
2f	6/8	86	1,4012	C ₁₈ H ₂₃ F ₁₃ NOBr (596,3)	595,597 (M ⁺ , 10); 516 (M ⁺ -Br, 12); 502 (9); 376 (20); 119 (2); 69 (18); 43 (100)
2g	6/12	84	1,4095	C ₂₂ H ₃₁ F ₁₃ NOBr (652,4)	651,653 (M ⁺ , 23); 572 (M ⁺ -Br, 14); 558 (12); 376 (10); 119 (14); 69 (22); 43 (100)
2h	4/4	79	1,4039	C ₁₂ H ₁₅ F ₉ NOBr (440,2)	439,441 (M ⁺ , 28); 360 (M ⁺ -Br, 16); 346 (3); 376 (11); 69 (28); 43 (100)
2i	8/4	81	1,3817	C ₁₆ H ₁₅ F ₁₇ NOBr (640,2)	639,641 (M ⁺ , 41); 560 (M ⁺ -Br, 36); 546 (<1); 376 (17); 119 (9); 69 (31); 43 (100)

^a pour **2a** voir [8, 13]; ^b rendements à partir de **1b-1i**; ^c microanalyses satisfaisantes : C ± 0.35, H ± 0.06, F ± 0.34. $[n]^{20}$: indice de réfraction.

**Fig 2.** a) BrCH₂CO₂H/DCC/CHCl₃, 1,5 h, temp amb; *n* = 4, 6, 8; *p* = 1, 2, 3, 4, 8, 12.**Fig 3.** a) NaN₃, H₂O, aliquat 336 [9]; c) Ni Raney, N₂H₄ [10, 11]; b) THF, PΦ₃, MeI puis KOH 2% dans l'eau [12]; d) H(CH₂)_{p-1}CHO, MeOH puis NaBH₄ [12]; e) BrCH₂C(O)Br, Et₂O, pyridine [8].

Résultats et discussion

Les bromures bicaténaires mixtes **2b-2i** sont obtenus par l'action, à température ambiante, de l'acide bromoacétique sur les *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkylamines en présence de dicyclohexylcarbodiimide dans un solvant tel que le chloroforme pour un temps de réaction ne dépassant pas une heure et demi (fig 2).

Dans ces conditions expérimentales, la formation des *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl-2-bromoacétamides s'est effectuée facilement, dans des conditions douces et avec des rendements de 78 à 86% (tableau I) à partir des amines secondaires. Ces amines **1b-1i** ont été obtenues à partir des iodures de 2-*F*-alkyléthyle selon la figure 3.

Les *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl-2-bromoacétamides ainsi obtenus **2b-2i** présentent les intérêts suivants :

- ils ont une bonne réactivité avec des agents nucléophiles tels que les amines tertiaires,
- ils peuvent être utilisés comme précurseurs de surfactants ou pour la préparation de vésicules artificielles.

Les structures synthétisées possèdent la propriété de relier chimiquement par le même atome deux chaînes de nature différente (perfluoroalkylée/hydrocarbonée). La grande diversité des éléments structuraux confère à ces précurseurs un avenir certain dans tout type d'application nécessitant la présence de ces deux chaînes tel que le domaine des «Agents Formant des Films Flottants». Nous avons choisi d'évaluer leur potentialité dans la formation de surfactants et de cristaux liquides.

Nouveaux amphiphiles cationiques bicaténaires mixtes 3a-3f

Une nouvelle série d'amphiphiles bicaténaires mixtes obtenue à partir des intermédiaires **2f**, **2h** vient compléter un travail précédemment élaboré à partir des 2-*F*-alkyléthyl-2-bromoacétamides [13]. Les ammoniums quaternaires **3a-3f** (tableau II) ont été préparés par substitution nucléophile de l'atome de brome en α du carbonyle des intermédiaires **2f**, **2h** par des amines tertiaires diversement substituées (fig 4).

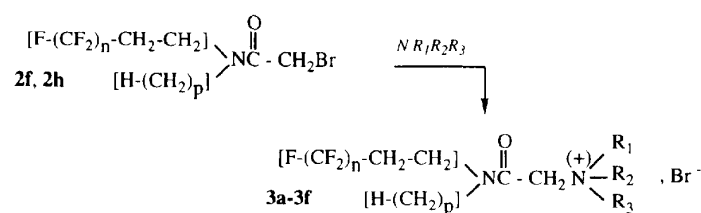
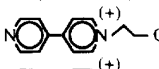
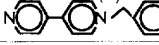


Fig 4

Tableau II. Rendements et tensions superficielles de solutions aqueuses (0,1% en masse) des composés **3a-3f**.

Composé	valeur de n/p	N R ₁ R ₂ R ₃	Rdt (%)	γ_s (mN · m ⁻¹)
3a	4/4	N(CH ₃) ₂ (CH ₂ Φ)	82	18,7
3b	4/4	N(CH ₃)(C ₂ H ₄ OH) ₂	79	18,3
3c	4/4	N(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	76	19,7
3d	4/4	N(CH ₂ CH ₃) ₃	77	18,9
3e	6/8	 , Br ⁻	74	†
3f	6/8	 , Br ⁻	75	†

(†) peu solubles dans l'eau.

La synthèse de ces composés est réalisée dans l'éther éthylique anhydre ou dans le chloroforme. Les sels d'ammonium sont alors obtenus généralement sous forme d'une huile ou d'une pâte très hygroscopique. On peut aussi remarquer qu'ils sont généralement solubles dans des solvants peu usuels pour des ammoniums, tel que le chloroforme. Les rendements de ces réactions sont élevés (tableau II) et peuvent s'expliquer par la présence d'un seul groupement méthylène, entre le brome et le carbonyle de la fonction amide, évitant alors toute réaction d'élimination bien connue sur les iodures de 2-*F*-alkyléthyle [14]. La structure générale de ces nouveaux amphiphiles synthétisés est composée de deux chaînes (perfluoroalkylée et hydrocarbonée), d'un connecteur (NC(O)), d'un espaceur (CH₂) et d'une tête (groupement ammonium). Elle leur confère à la fois un caractère fluorophile (chaîne perfluoroalkylée), lipophile (chaîne hydrocarbonée) et hydrophile (groupement ammonium). Ces amphiphiles bicaténaires mixtes sont susceptibles de former des membranes bicouches. Les composés **3e** et **3f** sont potentiellement de nouveaux matériaux disponibles pour l'étude de l'influence du caractère ionique sur le mésomorphisme [15]. D'autre part, excepté ces composés peu solubles dans l'eau (**3e**, **3f**), les amphiphiles ainsi obtenus présentent des tensions de surface relativement faibles (inférieures à 20 mN · m⁻¹) caractéristiques des tensio-actifs perfluorés.

Synthèse de matériaux cristaux liquides thermotropes 4a-4i

L'étude de cristaux liquides à partir d'alkyles fluorés comme groupements terminaux présente un intérêt tout particulier. Il a semblé intéressant d'étudier systématiquement les caractéristiques cristal liquides de quelques nouveaux matériaux contenant des chaînes linéaires hydrocarbonée et fluorocarbonée afin de rechercher une

relation entre la structure et le caractère mésogène. En effet ces matériaux bicaténaires mixtes ont reçu peu d'attention dans le passé [16, 17]. Nous avons donc choisi de synthétiser des composés susceptibles de présenter un mésomorphisme thermotrope. Il est bien connu que la présence d'éléments structuraux essentiels tels que des chaînes flexibles, un segment central rigide et une tête régit la plus grande partie des cristaux liquides thermotropes. Le choix du groupement rigide revêt une importance particulière puisque que c'est cet élément qui engendrera les propriétés mésomorphes.

La plupart des cristaux liquides synthétisés depuis plus de 50 ans contiennent des cycles aromatiques et/ou aliphatiques connectés par l'intermédiaire d'un élément central. Ces connecteurs sont le plus souvent constitués d'une fonction chimique telle que N=CH, C(Cl)=CH, N(O)=N, C(O)-O ... [18]. Seuls certains composés cristaux liquides ont trouvé une application commerciale importante dans les matériaux d'affichage. En effet, la plupart de ces groupements chimiques précédemment cités, confère au système moléculaire des propriétés indésirables. Une alternative intéressante est la suppression de ces groupements chimiques conduisant à des systèmes polycycliques directement liés entre eux. Le principal avantage est la stabilité de la structure : il n'existe pas d'espaceur entre les cycles pouvant engendrer une possibilité de dégradation ou d'instabilité chimique lors des cycles thermiques [19]. C'est l'une des principales propriétés pour une application potentielle dans le domaine électrooptique. Parmi l'ensemble des structures répondant à ce critère, les biphenyles sont d'excellents mésogènes car leurs dérivés ont fait preuve dans le passé de propriétés mésomorphes remarquables [20].

Nous avons donc choisi de coupler les bromoacétamides bicaténaires mixtes, décrits dans ce travail, à un dérivé du 1,1'-biphényle-4,4'-diol. Dans ce but, nous avons réalisé la synthèse de dérivés correspondant au 4'-méthoxy-1,1'-biphényle-4-ol incorporant des chaînes R_F et R_H. Le procédé de synthèse de cette réaction est décrit dans la figure 5.

Dès lors, nous avons obtenu de nouveaux matériaux qui présentent toutes les caractéristiques pour être évalués dans le domaine des cristaux liquides. Ces composés synthétisés possèdent les caractéristiques structurales suivantes (fig 6) : (i) un groupement méthoxy comme tête; (ii) un segment rigide (résidu biphenyle); (iii) deux chaînes principales : l'une hydrocarbonée, l'autre fluorocarbonée qui sont liées au même atome; (iv) un connecteur liant les chaînes et l'unité rigide.

La partie hydrocarbonée semble nécessaire pour obtenir une mésophase. En effet, dans les systèmes cristal

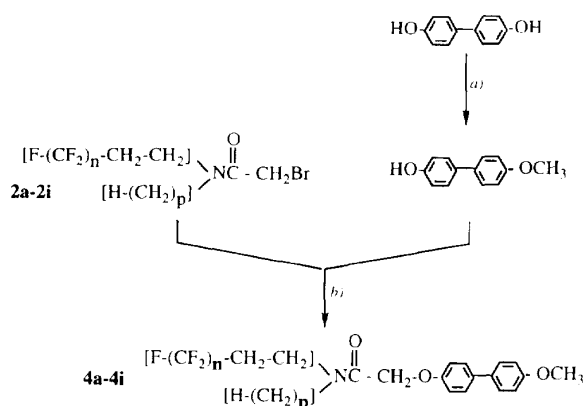


Fig 5. a) Me_2SO_4 , NaOH 10% dans l'eau [21]; b) : MeOH/NaOH aq. 8-12 h reflux.

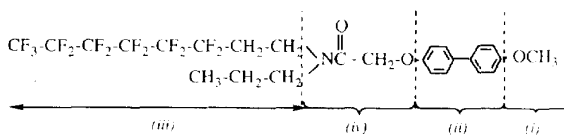


Fig 6. Exemple pour $n = 6$ et $p = 3$.

liquide thermotropes, le remplacement d'une chaîne hydrocarbonée par une chaîne hautement fluorée a, parfois, un effet négatif sur le comportement mésomorphe. Quelques composés contenant une chaîne fluorée ne montrent aucune caractéristique mésomorphe par rapport à des analogues non fluorés [22, 23]. Cependant, il a été démontré que la fluoration partielle de la chaîne aliphatique permet de conserver le caractère cristal liquide tout en augmentant la stabilité de la phase smectique [24]. Nous avons étudié la variation des points de fusion enregistrés en fonction de la variation des chaînes hydrocarbonée et fluorée (fig 7).

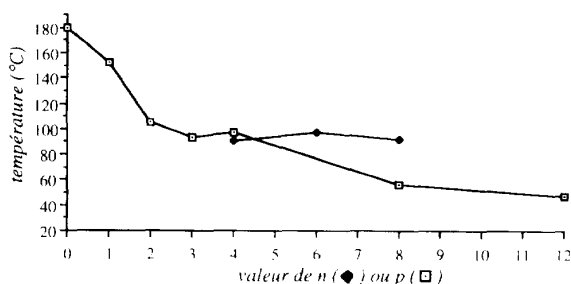


Fig 7. Variation du point de fusion en fonction de la valeur de p (n valeur constante et égale à 6) et de la valeur de n (p valeur constante et égale à 4).

D'après les résultats, nous pouvons noter que les points de fusion diminuent lorsque la chaîne hydrocarbonée augmente (valeur de n constante et égale à 6). Par opposition, la diminution de la chaîne fluorée (valeur de p constante et égale à 4) n'affecte pas les points de fusion de ces produits. Les structures obtenues présentent une large gamme de température ce qui laisse la possibilité de les utiliser dans des mélanges eutectiques.

L'évaluation de ces composés montre qu'ils possèdent un comportement cristal liquide singulier de type smectique. A titre d'exemple, la figure 8 représente le spectre obtenu par microcalorimétrie différentielle à balayage du composé **4b** lors d'une montée en température. Le pic à 144,3°C correspond à la transition cristal-cristal liquide et le second à celle entre le cristal liquide et l'isotrope. L'observation de ce domaine monomorphe de 7°C a été confirmé par l'analyse en microscopie optique en lumière polarisée (fig 9). L'ensemble des autres structures font actuellement l'objet de travaux au sein de notre laboratoire.

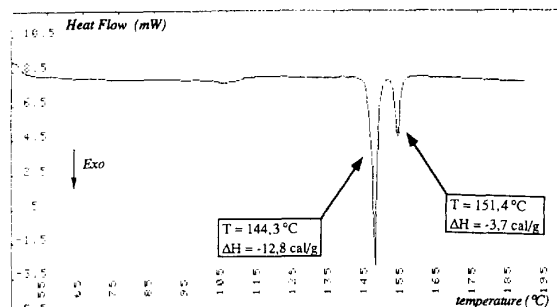


Fig 8. Spectre DSC du composé **4b** ($n = 6$, $p = 1$), lors du chauffage à une vitesse de balayage de $2^{\circ}/\text{mn}$.

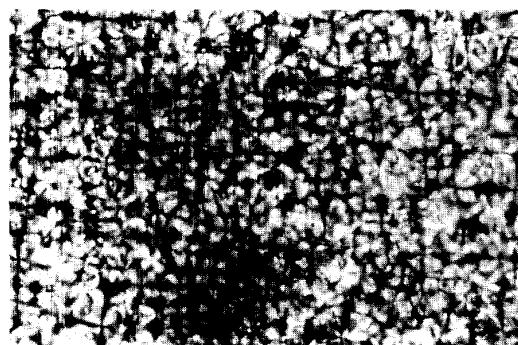


Fig 9. Photographie en lumière polarisée du composé **4b**; $T = 151^{\circ}\text{C}$.

Conclusion

Dans ce travail nous avons rapporté la synthèse d'un nouvel intermédiaire bromé en série *F*-alkylée. Il présente la caractéristique remarquable d'associer deux chaînes de longueur variable et de nature différente (R_F/R_H) reliées par un même atome. Afin d'en étudier l'intérêt fondamental dans des travaux futurs, nous avons choisi comme support d'étude les surfactants et les cristaux liquides. Ce nouveau précurseur a permis l'obtention de molécules tensio-actives bicaténaïres mixtes ayant une très bonne activité de surface en solution aqueuse mais aussi la synthèse de matériaux mésomorphes originaux. Cependant, un travail supplémentaire est nécessaire dans le but d'établir si la spécificité de ces chaînes peut affecter la nature de la mésophase.

Tableau III. Données spectrales des bromoacétamides **2b-2i**.

N°	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm) (J en Hz)	RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_3\text{F}$) δ (ppm) ^a
2b	2,42 (m, CH_2); 3,12 (s, CH_3); 3,68 (t, CH_2 , $J = 7,3$); 3,86 (s, CH_2);	81,3 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,4 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2c	1,29 (t, CH_3 , $J = 7,1$); 2,47 (m, CH_2); 3,44 (q, CH_2 , $J = 7,1$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,85 (s, CH_2);	81,3 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,3 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2d	0,98 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,69 (m, CH_2); 2,46 (m, CH_2); 3,31 (t, CH_2 , $J = 7,7$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,86 (s, CH_2);	81,4 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,4 (m, CF_2); 123,4-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,7 (m, CF_2);
2e	0,93 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,35 (m, CH_2); 1,63 (m, CH_2); 2,42 (m, CH_2); 3,34 (t, CH_2 , $J = 7,6$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,86 (s, CH_2);	81,4 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,4 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2f	0,89 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,22-1,65 (m, 12H); 2,42 (m, CH_2); 3,33 (t, CH_2 , $J = 7,7$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,85 (s, CH_2);	81,3 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,3 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2g	0,90 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,21-1,68 (m, 20H); 2,42 (m, CH_2); 3,32 (t, CH_2 , $J = 7,7$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,85 (s, CH_2);	81,3 (m, CF_3); 114,5 (m, CF_2); 122,3 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2h	0,98 (t, CH_3 , $J = 7,2$); 1,35 (m, CH_2); 1,64 (m, CH_2); 2,42 (m, CH_2); 3,34 (t, CH_2 , $J = 7,6$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,86 (s, CH_2);	81,6 (m, CF_3); 114,8 (m, CF_2); 124,9 (m, CF_2); 126,6 (m, CF_2);
2i	0,98 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,35 (m, CH_2); 1,64 (m, CH_2); 2,42 (m, CH_2); 3,34 (t, CH_2 , $J = 7,6$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 3,86 (s, CH_2);	81,3 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,4 (m, 6F, CF_2); 123,2-123,9 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2);

^a δ négatif, à partir de CCl_3F comme référence interne.

Partie expérimentale

Matériel

La synthèse des composés perfluoroalkylés tels que les *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkylamines [12] et 2-*F*-alkyléthyl-2-bromoacétamides [8, 13] est décrite dans de précédents travaux. L'acide bromoacétique, le 1,1'-biphényle-4,4'-diol, le 4,4'-bipyridine, les amines tertiaires et le dicyclohexylcarbodiimide (DCC), ont été fournis par la société Aldrich et sont utilisés sans purification supplémentaire. Les points de fusion, obtenus à l'aide d'un appareil Büchi-Tottoli, ne sont pas corrigés. Les indices de réfraction ont été déterminés avec un réfractomètre de type 2 WA-J Abbe. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker IFS 45 à température ambiante à partir de pastilles KBr pour les échantillons solides et de films pour les liquides. Les spectres RMN du ^1H (Me_4Si utilisé comme référence) et du ^{19}F (CFCl_3 comme référence interne) ont été enregistrés à partir d'un spectromètre Bruker AC 200 MHz à partir de solutions (5-10%) de l'échantillon dissous dans du chloroforme ou du méthanol deutérié. Les spectres de masse ont été obtenus à partir d'un spectromètre Nermag-Ribermag R 10-10C. La tension superficielle des solutions de tensioactifs à 0,1% en masse dans l'eau distillée, a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre Prolabo, tensimat N3. Les textures mésomorphes ont été observées au moyen d'un microscope optique en lumière polarisée (Olympus BH-2) équipé d'une plaque chauffante (Mettler modèle FP52). Les transitions de phase ont été déterminées avec un microcalorimètre différentiel à balayage (DSC-Setaram 111) avec une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{mn}$ ainsi que par la microscopie optique décrite précédemment.

Synthèse

• Préparation des *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl-2-bromoacétamides **2b-2i**

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont placés 10 mmol de *N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkylamine, 12 mmol d'acide bromoacétique et 2,47 g

(12 mmol) de DCC dans 30 mL de chloroforme anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 h à 1,5 h. Après filtration du dérivé urée le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits **2b-2i** sont obtenus sous forme de liquide incolore après chromatographie sur colonne: éluant CH_2Cl_2 (tableaux I et III).

• Préparation des bromures de [*N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl carbamoylméthyl] trialkyl ammonium **3a-3d**

Dans un ballon, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont placés le composé **2h** (1 mmol) et une amine tertiaire (1,1 mmol) en solution dans de l'éther éthylique ou du chloroforme (4 mL). Le mélange réactionnel est maintenu à reflux entre 18 à 36 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est purifié par recristallisation dans un mélange éther-hexane ou sur colonne (éluant hexane/acétate d'éthyle 7:3). Les produits **3a-3d** sont séchés sous vide.

3a. IR : ν (cm^{-1}) 3 092, 1 680, 1 100-1 200.

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) en ppm, $J(\text{Hz})$: 0,98 (t, CH_3 , $J = 7,2$); 1,35 (m, CH_2); 1,64 (m, CH_2); 2,42 (m, CH_2); 3,34 (t, CH_2 , $J = 7,6$); 3,38 (s, 2 CH_3); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 4,21 (s, CH_2); 4,9 (s, CH_2); 7,6 (m, 5H_{arom}).

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) : 81,6 (m, CF_3); 114,8 (m, CF_2); 124,9 (m, CF_2); 126,6 (m, CF_2).

• Préparation du dibromure de 4-[*N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl carbamoylméthyl]-4'-(2-hydroxyéthyl) bipyridinium **3e** et du dibromure de 4-[*N*-(2-*F*-alkyléthyl)-*N*-alkyl carbamoylméthyl]-4'-benzyl bipyridinium **3f**

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont placés en quantité équimolaire, dans 12 mL de DMF, 3 mmol du composé **2f** et du bromure de 4,4'-bipyridinium monoalkylé par le 2-bromoéthanol ou le bromure de benzyle. Le mélange réactionnel est agité 10 à 12 heures à 85°C . Le produit est filtré après addition à température ambiante d'éther éthylique. Les composés obtenus sous forme de solides ou de pâtes sont recristallisés dans un mélange méthanol/éther.

3e. RMN ^1H ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$) en ppm, $J(\text{Hz})$: 0,98 (t, CH_3 , $J = 7,4$); 1,22-1,65 (m, 12H); 2,42 (m, CH_2); 3,33 (t, CH_2 , $J = 7,7$); 3,60 (t, CH_2 , $J = 7,4$); 4,14 (t, CH_2); 4,92 (t, CH_2); 6,05 (s, CH_2); 8,76 9,24 et 9,29 (m, 4H, 2H, 2H).

RMN ^{19}F ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CFCl}_3$) : 81,3 (m, CF_3); 114,6 (m, CF_2); 122,3 (m, CF_2); 123,3-124,0 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2).

• *Préparation des N-alkyl-N-(2-F-alkyléthyl)-2-[(4'-méthoxy-1,1'-biphényl-4-yl)oxy]acétamides 4a-4i*

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, est ajouté le N-2-F-alkyléthyl-N-alkyl bromoacétamide (1 mmol) en solution dans le méthanol, au 4'-méthoxy-1,1'-biphényle-4-ol préalablement dissous dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (10%). Le mélange réactionnel est maintenu à reflux entre 9 et 15 h, puis filtré à température ambiante et lavé avec du méthanol chaud ou/et purifié sur colonne (éluant : CH_2Cl_2) pour donner respectivement les composés **4a-4i** (Rdt : 58 à 71%).

4a. T_{fus} : 178-180°C.

IR : ν (cm^{-1}) 3 250-1 100, 3 020, 1 660, 1 645, 1 200-1 120.

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) en ppm, $J(\text{Hz})$: 2,42 (t, CH_2 , $J_{\text{H-F}} = 18,8$, $J_{\text{H-H}} = 6,6$); 3,70 (t, CH_2 , $J = 6,6$); 3,84 (s, CH_3); 4,52 (s, CH_2); 6,93-7,51 (8H_{arom} et NH).

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) : 81,2 (m, CF_3); 114,5 (m, CF_2); 122,3 (m, CF_2); 123,3-124,1 (m, 4F, CF_2); 126,6 (m, CF_2).

Anal calc pour $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{F}_{13}\text{NO}_3$ (603,4) : C 45,78; H 3,01; F 40,93; N 2,32. Tr : C 46,09; H 3,12; F 40,77; N 2,53.

SM (70 eV) m/z (%) : 603, M^+ (6,8), 213 (4,3), 200 (100), 185 (15,0), 183 (3,9), 169 (3,2), 77 (2,0), 69 (5,2).

Remerciements

Nous remercions la Société Atochem pour la fourniture des iodures de 2-F-alkyléthyle et pour son aide matérielle et Dr D Brunel pour l'enregistrement du spectre DSC.

Références

- Ogino K, Abe M, Eds, in *Mixed Surfactant Systems*, Surfactant Science Series, Dekker, New York, 1993, vol 46
- Abenin PS, Szönyi F, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1991) 55, 1
- Guo W, Li Z, Fung BM, O'rear EA, Harwell JH, *J Phys Chem* (1992) 96, 6738
- Kunitake T, *Angew Chem Int Ed Engl* (1992) 31, 709 et références citées
- Ayari A, Szönyi S, Rouvier E, Cambon A, *Bull Soc Chim Fr* (1992) 129, 315
- Nasreddine M, Szönyi S, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1994) 66, 293
- Marty F, Bollens E, Rouvier E, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1990) 48, 239
- Sismondi A, Joncheray L, Abenin PS, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1992) 59, 127
- Szönyi F, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1989) 42, 59
- Szönyi F, Guennouni F, Cambon A, (Atochem), Brevet Fr 86 14 718 (1986)
- Szönyi F, Guennouni F, Cambon A, *J Fluorine Chem* (1991) 55, 85
- Guennouni F, Thèse de doctorat, Nice (1992)
- Sismondi A, Abenin PS, Cambon A, (Atochem), Brevet Fr 88 17240 (1988)
- Rondestedt CS Jr, Thayer GL Jr, *J Org Chem* (1977) 42, 2680; Brace NO, Marshall LW, Pinson CJ, Wingerden GV, *J Org Chem* (1984) 49, 2361; Waskselman C, Lantz A, in *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*, Eds Banks RE, Smart BE, Tatlow JC, Plenum, New York, 1994, p 188
- Kato T, Wilson PG, Fujishima A, Fréchet MJM, *Chem Lett* (1990), 2003
- Viney C, Twieg RJ, Gordon BR, Rabolt JF, *Mol Cryst Liq Cryst* (1991) 198, 285 et références citées
- Tournilhac F, Bosio L, Nicoud JF, Simon J, *Chem Phys Lett* (1988) 145, 452
- Koden M, Hayashi S, Nishimura K, Kusabayashi S, Takenaka S, *Mol Cryst Liq Cryst* (1984) 106, 31
- Gray GW, Harrison KJ, Nash JA, *Electron lett* (1973) 9, 130
- Dubois JC, Zann A, *J Phys colloq* (1976) 37, C3-35
- Alphen JV, *Recl Trav Chim Pays-Bas* (1931) 50, 657
- Demus D, Demus H, *Flussige Kristall in Tabellen*, Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig (1976), 57
- Fialkov Yu A, Moklyachuk LI, Kremlev MM, Yagupolski LM, *Zh Org Khim* (1980) 16, 1476
- Janulis EP, Osten DW, Radcliffe MD, Novack JC, Tristani-Kendra M, Epstein KA, Keyes M, Johnson GC, Savu PM, Spawn TD, *Liquid Crystal Materials, Devices, and Application* (1992) 1665, 146 et références citées