

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

**NOUVEAUX MATERIAUX MESOMORPHES DU  
FERROCENE PERALKYLE**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

**Marjorie Séverac**

Chimiste diplômée de l'Université Paul Sabatier Toulouse III  
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Mai 2004

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Nouveaux matériaux mésomorphes du  
ferrocène peralkylé**

**Mme Marjorie SEVERAC**

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse),  
G. Süss-Fink, et D. Guillon (Strasbourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 7 mai 2004

La doyenne:



Martine Rahier

A ma famille  
A mes amis

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de Neuchâtel, sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre août 2000 et mai 2004.

Pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe, pour sa confiance, sa disponibilité et pour toutes les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eu tout au long de ces quatre années de thèse, je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Robert Deschenaux.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon de l'Université de Strasbourg et le Prof. Georg Süss-Fink de l'Université de Neuchâtel, membres du jury de thèse, pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger mon travail.

Je souhaite remercier également le Dr. Bertrand Donnio du Groupe des Matériaux Organiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg pour les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur mes dendrimères.

Mes remerciements s'adressent aussi à Floriane Codoni, mon apprentie pendant une année, pour son travail efficace sur le chapitre des dendrimères.

Je tiens à remercier également l'ensemble de mes collègues, ceux du début de thèse (déjà partis vers d'autres horizons), comme ceux qui restent aujourd'hui. Merci pour tous les bons moments, tous les fous rires que nous avons eu ensemble.

Je remercie Maria-Thérèse pour son soutien et tous ses bons conseils scientifiques au début de ma thèse.

Merci à David et Stéphane pour leur aide précieuse (lecture, correction et aide informatique) lors de la rédaction de cette thèse.

Merci à Anton (alias Antonovitch) et Boris (le Bulgare), mes collègues de labo, pour les cours de karaté et d'anglais...Mais surtout pour leur gentillesse.

Merci à toutes les personnes dont j'ai fait la connaissance au sein de l'institut (Nathalie, Gaétan, Jessica, Anne, Laurette, Sabine, Jérôme, Eva, Laura, Gilles, Gaël, Marie-Eve, Maurice, Ludwig...) et qui ont rendu ces quatre années inoubliables.

Merci à mes amis de France et d'ailleurs (Anouck, Carole, Paméla, Katel, Laurent, Rosi, Rolf, Ursulla,...) sur lesquels je peux toujours compter. Je remercie tout particulièrement Anouck, ma meilleure amie, qui a toujours été à l'autre bout du fil.

Merci enfin à toute ma famille pour leur amour et leur soutien.

Liste des abréviations :

AcOEt	Acétate d'éthyle
Bn	Benzyl
18C6	18-crown-6
CCM	Chromatographie sur couche mince
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CM	Composé modèle
Col <sub>h</sub>	Phase colonnaire hexagonale
Col <sub>r</sub>	Phase colonnaire rectangulaire
Cr	Phase cristalline
d	Distance interlamellaire
DAB	Dendrimère poly(propylèneimine)
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
ΔH	Variation d'enthalpie
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluènesulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
Et <sub>3</sub> N	Triéthylamine
Fc	Ferrocène
G1	Dendrimère de première génération
G2	Dendrimère de deuxième génération
G3	Dendrimère de troisième génération
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique
I	Liquide isotrope
L	Longueur moléculaire
LDA	Lithiumdiisopropylamine
M	Monomère
Mn	Nombre moyen de molécules d'une certaine masse
Mw	Masse moléculaire moyenne
N	Phase nématique
OMFcdiol	Octaméthylferrocène-1,1'-(5-hydroxypentyl)
ox	Composé oxydé
PAMAM	Dendrimère poly(amidoamine)
Pf	Point de fusion
4-Ppy	4-pyrrolidinopyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S <sub>A</sub>	Phase smectique A
S <sub>C</sub>	Phase smectique C
S <sub>X</sub>	Phase smectique non identifiée
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TBDMSCl	Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
TFA	Acide trifluoroacétique
T <sub>g</sub>	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
X	Mésophase

<b>1</b>	<b><i>Introduction</i></b>	<b>3</b>
<b>1.1</b>	<b>Les cristaux liquides thermotropes</b>	<b>4</b>
1.1.1	Définition	4
1.1.2	Mésophases	5
1.1.2.1	Phases contenant des mésogènes calamitiques	5
1.1.2.2	Phases contenant des mésogènes discotiques	6
<b>1.2</b>	<b>Polymères cristaux liquides</b>	<b>7</b>
1.2.1	Polymères linéaires mésomorphes	8
1.2.1.1	Polymères à unités mésomorphes calamitiques	9
1.2.1.2	Polymères à unités mésomorphes discotiques	14
1.2.1.3	Les polysiloxanes	15
1.2.2	Polymères linéaires mésomorphes du ferrocène	17
1.2.3	Elastomères cristaux liquides	23
<b>1.3</b>	<b>Les Dendrimères</b>	<b>24</b>
1.3.1	Les dendrimères cristaux liquides	25
1.3.1.1	Les dendrimères de Percec	26
1.3.1.2	Dendrimères PAMAM et DAB	27
1.3.1.3	Dendrimères carbosilanes mésomorphes	30
1.3.1.4	Dendrimères liquides-cristallins contenant du fullerène	31
1.3.2	Métalldendrimères	33
1.3.2.1	Ferrocène au cœur d'une structure dendritique	33
1.3.2.2	Ferrocène à la périphérie d'une structure dendritique	35
1.3.2.3	Dendrimères cristaux liquides du ferrocène	39
<b>1.4</b>	<b>Cristaux liquides du ferrocène perméthylé</b>	<b>41</b>
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>2</b>	<b><i>But du travail</i></b>	<b>44</b>
<b>3</b>	<b><i>Monomères et composés modèles mésomorphes contenant un ferrocène peralkylé</i></b>	<b>46</b>
	<b><i>Essais de polymérisation et synthèse d'un élastomère</i></b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthèses</b>	<b>49</b>
3.2.1	Synthèse du dérivé de l'octaméthylferrocène	49
3.2.2	Synthèse des unités mésogènes 1 à 6	50
3.2.2.1	Unité mésogène 1	50
3.2.2.2	Unité mésogène 2	50
3.2.2.3	Unité mésogène 3	52
3.2.2.4	Unité mésogène 4	53
3.2.2.5	Unité mésogène 5	54
3.2.2.6	Unité mésogène 6	55
3.2.3	Synthèse des monomères	56
3.2.4	Synthèse des composés modèles	57
3.2.4.1	A partir des monomères M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub> , M <sub>3</sub> , et M <sub>4</sub>	57
3.2.4.2	A partir des unités mésogènes 5 et 6	59
3.2.5	Essais de polymérisation	60
3.2.6	Synthèse d'un élastomère	63
<b>3.3</b>	<b>Propriétés mésomorphes</b>	<b>63</b>
3.3.1	Unités mésogènes	63
3.3.2	Monomères M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub> , M <sub>3</sub> et M <sub>4</sub>	68
3.3.3	Composés modèles CM <sub>1</sub> à CM <sub>6</sub>	69
3.3.4	Organisation moléculaire	71
<b>3.4</b>	<b>Oxydation des monomères et composés modèles</b>	<b>74</b>
3.4.1	Synthèse	75
3.4.2	Propriétés mésomorphes	76

3.4.2.1	Monomères oxydés	76
3.4.2.2	Composés modèles oxydés	77
3.4.2.3	Organisation moléculaire	79
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>80</b>
<b>4</b>	<b><i>Dendrimères à cœur octaméthylferrocène</i></b>	<b>82</b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>83</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthèses</b>	<b>84</b>
4.2.1	Synthèse de la première série de dendrimères	84
4.2.1.1	Unité mésogène 36	84
4.2.1.2	Dendrimère de première génération 38	86
4.2.1.3	Dendrimère de deuxième génération 40	89
4.2.2	Synthèse de la deuxième série de dendrimères	91
4.2.2.1	Unité mésogène 37	91
4.2.2.2	Dendrimère de première génération 39	94
4.2.2.3	Dendrimère de deuxième génération 41	96
4.2.2.4	Dendrimère de troisième génération 77	99
<b>4.3</b>	<b>Propriétés mésomorphes</b>	<b>102</b>
4.3.1	Unités mésogènes	102
4.3.2	Dendrimères	103
4.3.3	Organisation moléculaire de 39 et 41	104
<b>4.4</b>	<b>Oxydation des dendrimères</b>	<b>109</b>
4.4.1	Synthèse	109
4.4.2	Propriétés mésomorphes	111
4.4.3	Organisation moléculaire de 79 et 81	112
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>113</b>
<b>5</b>	<b><i>Conclusion et perspectives</i></b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b><i>Partie expérimentale</i></b>	<b>117</b>
<b>6.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>118</b>
6.1.1	Méthodes analytiques et équipements	118
6.1.2	Qualité des solvants et des gaz	120
6.1.3	Qualité des produits chimiques	121
<b>6.2</b>	<b>Synthèse</b>	<b>122</b>
<b>7</b>	<b><i>Bibliographie</i></b>	<b>178</b>
<b>8</b>	<b><i>Annexes</i></b>	<b>183</b>

# 1 Introduction

La matière se présente en général sous trois états différents : solide, liquide et gazeux. Cependant, il existe un état intermédiaire appelé état liquide-cristallin. Les cristaux liquides sont des fluides anisotropes, partiellement ordonnés, qui se situent entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope.

Depuis leur découverte en 1888, par le botaniste Friedrich Reinitzer<sup>1</sup> avec l'aide du cristallographe Otto Lehmann, les cristaux liquides ont eu un attrait scientifique croissant dans de nombreux domaines comme la chimie,<sup>2</sup> la physique,<sup>3</sup> ou encore la biologie.<sup>4,5</sup> Ils touchent ainsi des milieux comme la cosmétologie, les détergents, l'optoélectronique, ou les biomatériaux (reconnaissance intercellulaire, traitement bactériologique).

## 1.1 Les cristaux liquides thermotropes

### 1.1.1 Définition

Les matériaux liquides-cristallins sont divisés en deux catégories, les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes (Figure 1.1).

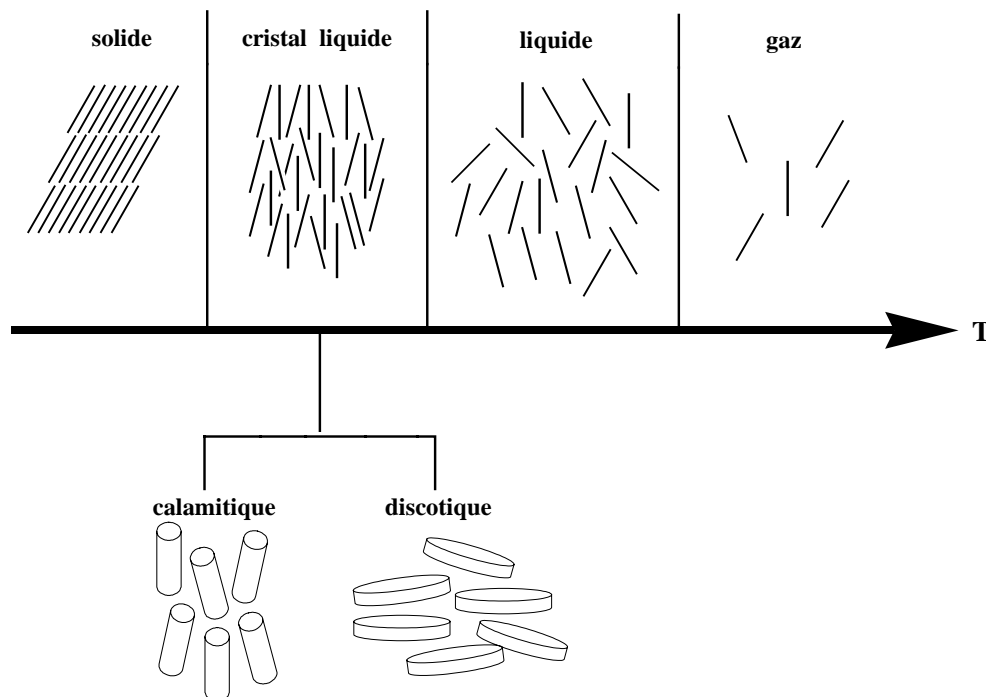


Figure 1.1 Représentation schématique des différents états de la matière.

Dans le cas des cristaux liquides thermotropes, l'apparition d'une mésophase est liée à un changement de température. La transition solide-mésophase est alors appelée « point de fusion » et la transition mésophase-liquide isotrope, « point de clarification ou isotropisation ». On distingue également un composé dit monotrope pour lequel la phase liquide-cristalline ne se développe qu'au refroidissement, d'un composé énantiotrope pour lequel la phase se forme à la fois au chauffage et au refroidissement.

Pour les cristaux liquides lyotropes, le mésomorphisme est dû à l'action combinée d'un solvant et de la température.

Dans ce travail nous ne nous intéresserons qu'aux cristaux liquides thermotropes.

## 1.1.2 Mésophases

Les cristaux liquides thermotropes se distinguent par la forme des molécules qui les constituent. Ces molécules peuvent être de forme allongée dans le cas de cristaux liquides à mésogènes calamitiques, ou en forme de disque pour les cristaux liquides à mésogènes discotiques (Figure 1.1).

### 1.1.2.1 Phases contenant des mésogènes calamitiques

Un mésogène calamitique est constitué d'un cœur rigide, le plus souvent comprenant des groupements phényles ou biphényles, et de chaînes flexibles aux périphéries (chaînes alkyles ou alkoxyles). De nombreuses variations de cette représentation générale ont été réalisées donnant un large éventail de composés mésogènes (Figure 1.2).

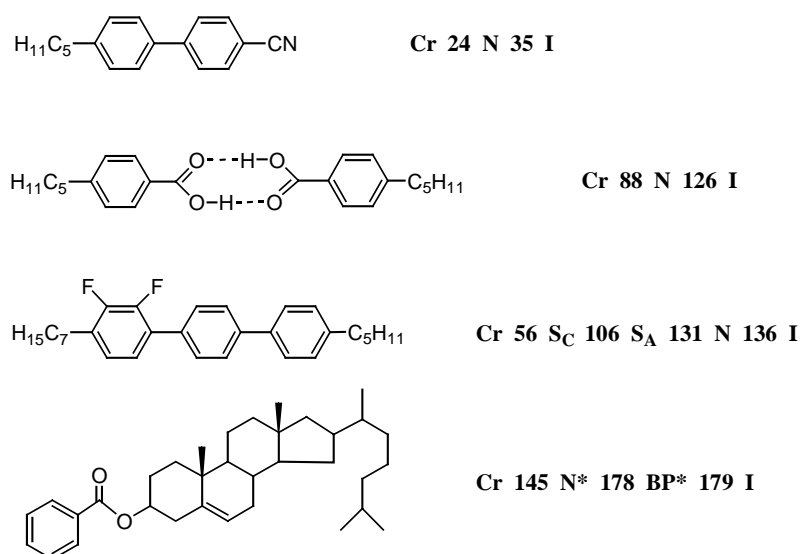


Figure 1.2 Exemples de mésogènes calamitiques.<sup>4</sup>

La plupart des cristaux liquides présente un polymorphisme dans lequel chaque mésophase se caractérise par un degré d'ordre. Ceci permet une classification des différents types de phases.

La phase la plus désordonnée est la phase nématique. Les molécules possèdent une orientation préférentielle selon un vecteur directeur  $\vec{n}$ , parallèle à leur axe longitudinal (Figure 1.3). Elle présente des textures optiques de type schlieren ou homéotrope.

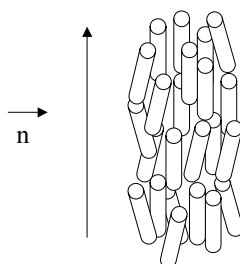


Figure 1.3 Représentation de l'organisation d'une phase nématique.

Dans le cas des phases smectiques (ou lamellaires désordonnées) telles que la phase smectique A, l'axe longitudinal de la molécule est en moyenne perpendiculaire au plan des couches (Figure 1.4 a). Alors que dans celui d'une phase smectique C, les molécules sont inclinées à l'intérieur des couches (Figure 1.4 b). Le type de textures observées est :

-pour la phase smectique A, des textures de type homéotrope et/ou contenant des coniques focales.

-pour la phase smectique C, des textures contenant des coniques focales brisées et/ou du schlieren.

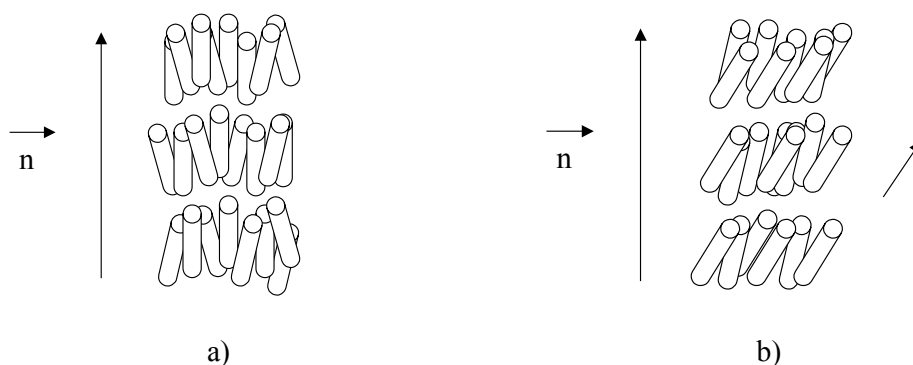


Figure 1.4 Représentation de l'organisation a) d'une phase  $S_A$ , b) d'une phase  $S_C$ .

Il existe d'autres types de phases smectiques qui diffèrent entre elles, soit par un ordre de position des molécules au sein de chaque couche ( $S_B$  hexatique,  $S_F$  ou  $S_I$ ), soit par une corrélation entre couches ( $S_B$  cristalline,  $S_E$ ,  $S_G$  ou  $S_H$ ).

### 1.1.2.2 Phases contenant des mésogènes discotiques

Les mésogènes discotiques ont un cœur rigide et plat en forme de disque, entouré d'un certain nombre d'unités flexibles. De nombreuses variations de cette représentation ont été observées (Figure 1.5).

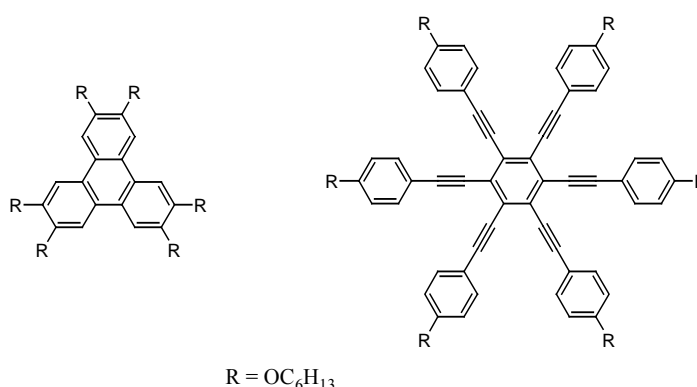


Figure 1.5 Exemples de mésogènes discotiques.

Les phases contenant des mésogènes discotiques se divisent en deux groupes : les phases nématiques et les phases colonnaires. La phase nématique discotique ( $N_D$ ) est la phase la plus désordonnée. Les molécules possèdent une orientation préférentielle selon un vecteur directeur  $\vec{n}$  (Figure 1.6).

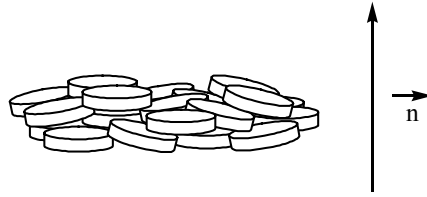


Figure 1.6 Représentation schématique d'une phase nématique discotique.

Les phases colonnaires, quant à elles, résultent de l'empilement de disques. Ces colonnes forment un réseau bidimensionnel donnant naissance à plusieurs types d'arrangements : un réseau hexagonal dans la phase colonnaire hexagonale ( $Col_h$ ) (Figure 1.7 a), ou un réseau oblique dans la phase colonnaire oblique ( $Col_{ob}$ ) ou dans la phase colonnaire rectangulaire ( $Col_r$ ) (Figure 1.7 b).

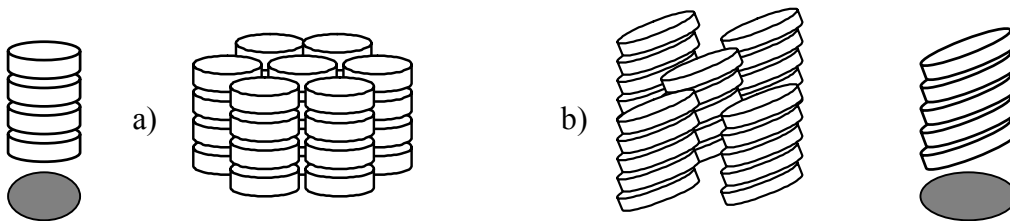


Figure 1.7 Représentation schématique d'une phase a) colonnaire hexagonale et b) colonnaire rectangulaire.

## 1.2 Polymères cristaux liquides

Les polymères mésomorphes sont le résultat de l'association d'une chaîne polymérique et de groupements mésogènes. Suivant la disposition des motifs mésogènes dans le polymère, on distingue trois catégories de polymères liquides-cristallins :

- Les polymères linéaires (ou à chaîne principale) constitués de groupes mésogènes et de segments flexibles alternant le long de la chaîne polymérique. L'unité mésomorphe doit être bifonctionnelle (une fonction à chaque extrémité) et anisotrope pour permettre la polymérisation et la création de phases (Figure 1.8).

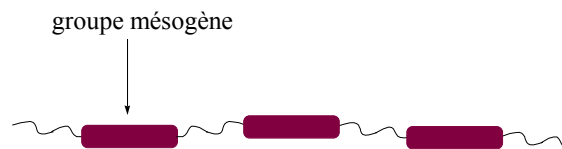
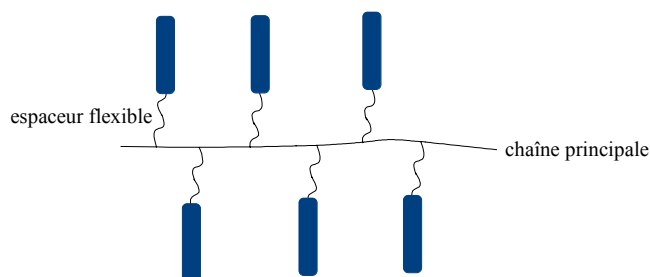


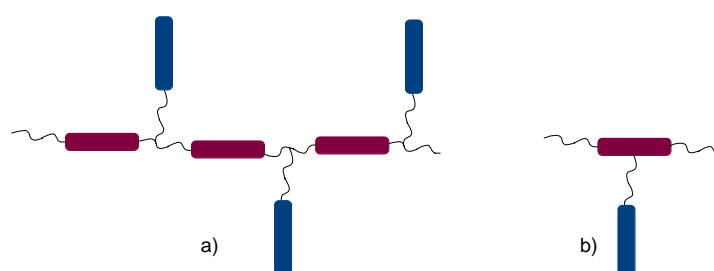
Figure 1.8 Représentation d'un polymère à chaîne principale.

- Les polymères à chaînes latérales dans lesquels les mésogènes sont fixés sur un squelette polymérique par l'intermédiaire d'un espaceur flexible. Les unités mésomorphes (le plus souvent calamitiques,<sup>6</sup> mais il en existe aussi de types discotiques<sup>7</sup>) sont fixées de manière pendante et sont espacées invariablement sur le squelette : (Figure 1.9)



**Figure 1.9 Représentation d'un polymère à chaîne latérale.**

- Et enfin, les polymères combinés qui sont des systèmes associant les caractéristiques des deux cas précédents. Les groupes mésogènes latéraux peuvent être attachés via un espaceur au squelette<sup>8</sup> (Figure 1.10 a), lequel comprend des mésogènes dans sa chaîne principale, ou être attachés à une unité mésogène<sup>9</sup> (Figure 1.10 b) :



**Figure 1.10 Représentation de polymères combinés.**

Outre ces trois grandes familles de polymères, il est important de mentionner les élastomères mésomorphes dont l'architecture de base est celle des polymères à chaîne latérale ou des polymères combinés, présentés précédemment, mais qui possèdent également l'élasticité du caoutchouc (systèmes réticulés).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux polymères à chaînes principales et aux élastomères.

### 1.2.1 Polymères linéaires mésomorphes

Les polymères linéaires sont connus pour posséder des températures d'isotropisation très élevées.<sup>10</sup> En effet, si les mésogènes sont directement liés entre eux, le polymère sera rigide et intraitable. De ce fait, il est difficile d'observer une texture liquide-cristalline à cause de sa viscosité et de sa décomposition souvent fréquente avant l'isotropisation.

Par contre, si des espaceurs longs et flexibles sont introduits entre les groupes mésogènes, les polymères deviennent semi-flexibles et sont capables de présenter des phases liquides-cristallines thermotropes à des températures plus basses.<sup>11</sup>

L'étude systématique des polymères linéaires mésomorphes n'a pas commencé avant les années 70. Le résultat le plus significatif était que ces polymères présentaient des propriétés mécaniques exceptionnelles et pouvaient être utilisés comme fibre de renfort.<sup>12</sup> Ils possèdent également une bonne stabilité thermique, une faible inflammabilité, ainsi qu'une bonne résistance chimique.

Les polymères liquides-cristallins linéaires peuvent être construits à base d'unités mésomorphes calamitiques ou discotiques. Les plus courants sont les polymères contenant des unités calamitiques.

### 1.2.1.1 Polymères à unités mésomorphes calamitiques

Dans la famille des polyéthers, les poly(aryl éther cétones) ont été récemment étudiés pour une utilisation dans la technologie aérospatiale et pour des applications électroniques. Le seul problème vient du fait qu'ils présentent encore des températures de fusion élevées.<sup>12</sup> Il est bien connu que les polymères mésomorphes thermotropes possèdent des températures de fusion plus faibles que leurs homologues non liquides-cristallins. C'est pourquoi des groupes de chercheurs ont essayé de synthétiser des poly(aryl éther cétones) mésomorphes.

Bennett et Farris ont décrit en 1994 les premiers poly(aryl éther cétones) liquides-cristallins thermotropes.<sup>13</sup> Ces matériaux ont un potentiel d'application en tant que fibres ou en thermoplastie.

Plus récemment, Wu et coll. ont publié de nouveaux poly(aryl éther cétones) mésomorphes contenant des groupements phényles. Ils ont synthétisé des copolymères basés sur un monomère *tert*-butylhydroquinone<sup>14</sup> (Figure 1.11 a) ou une hydroquinone substituée par un aromatique halogéné<sup>15</sup> (Figure 1.11 b).

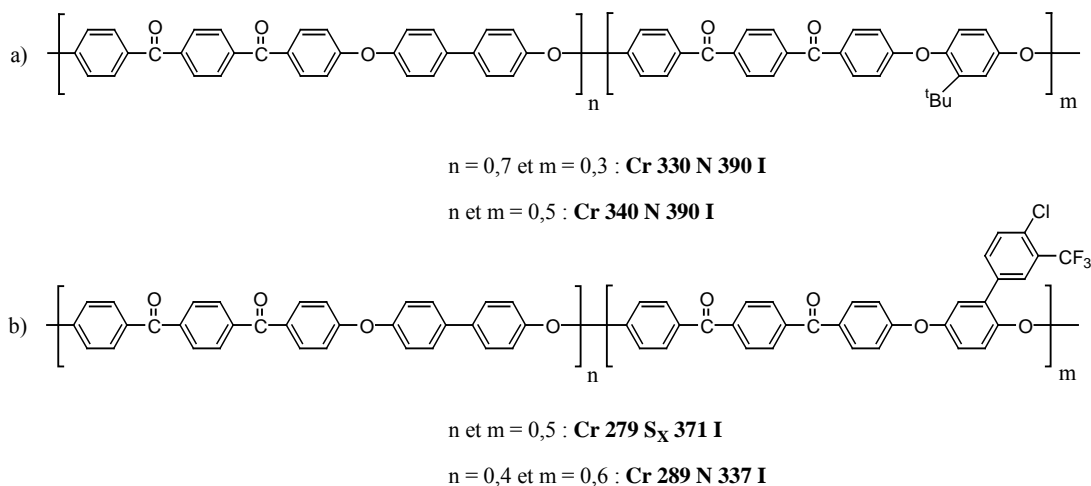


Figure 1.11 Poly(aryl éther cétones) décrits par Wu et coll.<sup>14,15</sup>

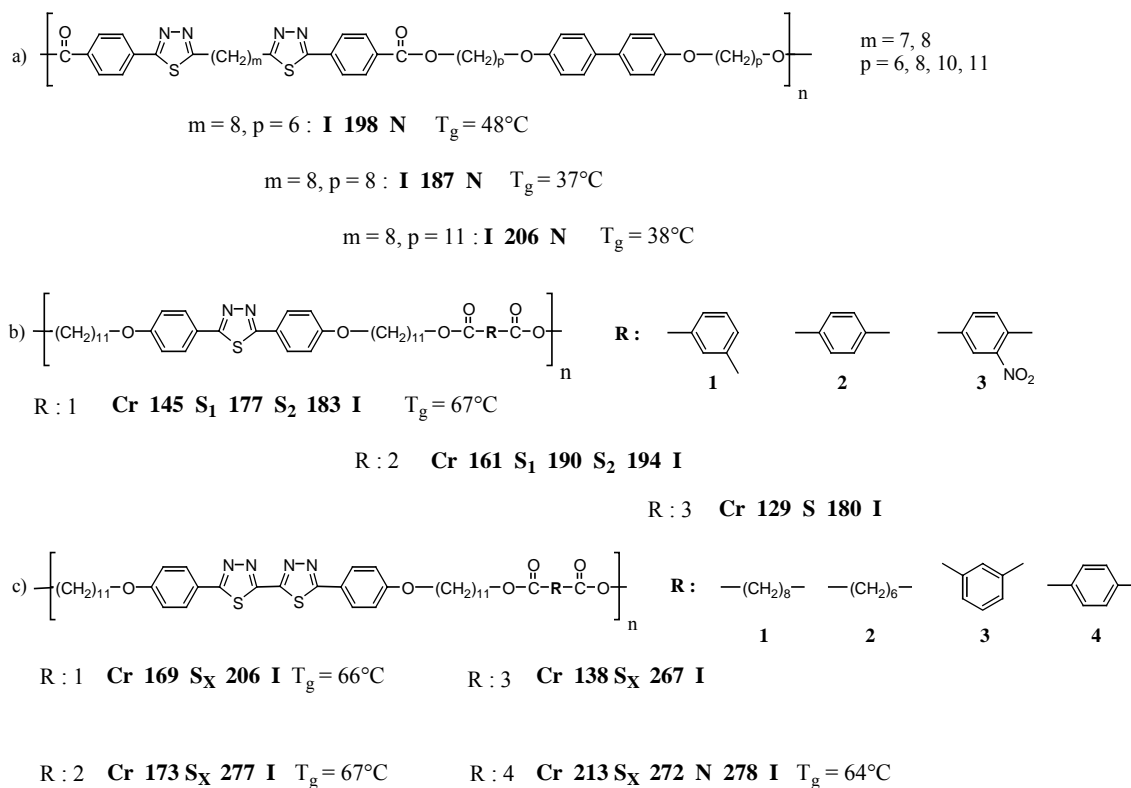
Les copolymères contenant 30% et 50% molaires de *tert*-butylhydroquinone (Figure 1.11 a) ont développé une phase nématique, alors que ceux contenant l'hydroquinone substituée par un aromatique halogéné (Figure 1.11 b) ont présenté deux comportements différents. Le copolymère comprenant 60% molaires de l'hydroquinone substituée présente une phase nématique, alors que celui comprenant 50% molaires a développé une phase smectique. Les copolymères, dans chaque cas, possèdent une bonne stabilité thermique.

Depuis quelques années, les polymères ayant des structures  $\pi$ -conjuguées ont attiré l'attention des chercheurs pour des applications en électroluminescence. En effet, ces composés présentent un spectre d'absorption et d'émission à une longueur d'onde bien définie.

Sato a préparé une série de polyesters semi-rigides thermotropes contenant dans leur chaîne principale des groupes biphenyles<sup>16</sup> (Figure 1.12 a), un analogue terphényle<sup>17</sup> (Figure 1.12 b) ou un analogue quaterphényle<sup>18</sup> (Figure 1.12 c) du 1,3,4-thiadiazole. Il a montré non

seulement que ces composés développaient des phases nématiques et smectiques, mais aussi qu'ils présentaient des propriétés électroluminescentes en solution et à l'état solide.

Ce genre de polyesters a un potentiel incontestable pour une utilisation dans des dispositifs organiques électroluminescents.



**Figure 1.12** Polyesters contenant dans leur chaîne principale des groupes a) biphényle, b) un analogue terphényle, c) un analogue quaterphényle du 1,3,4-thiadiazole.<sup>16-18</sup>

Les liaisons hydrogènes intermoléculaires ont une importance cruciale dans la formation et la stabilisation des phases liquides-cristallines. Dans le cas de poly(ester amides), les liaisons hydrogènes amide-amide et amide-ester peuvent affecter la longueur de la chaîne, la conformation, l'arrangement moléculaire du polymère et surtout les propriétés liquides-cristallines. En effet, il existe de nombreux cas de poly(ester amides) qui, à cause du trop grand nombre de liaisons intermoléculaires amide-amide, ne sont pas mésomorphes (la densité d'empilement des chaînes est trop élevée).<sup>19</sup>

Cependant, Sudha a pu montrer que la liaison hydrogène (Figure 1.13) induisait une augmentation de la stabilité de la phase, nématique dans son cas.<sup>20</sup> La stabilité thermique de ses composés augmente avec le poids moléculaire.

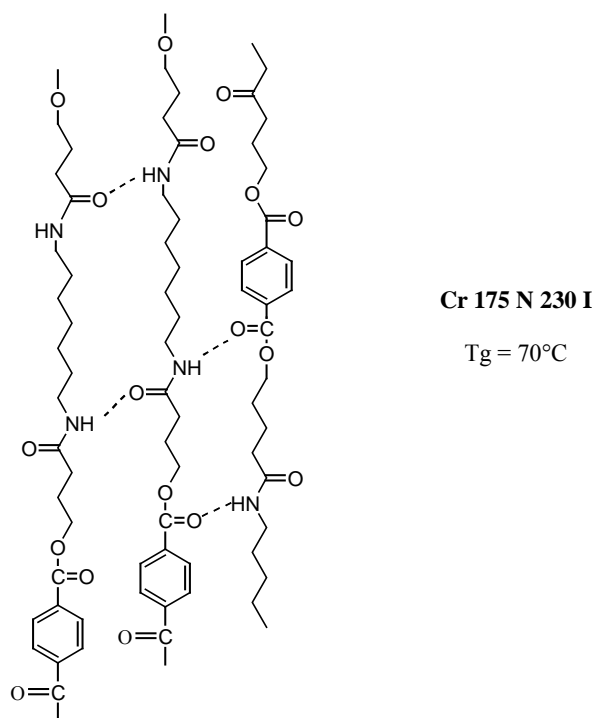


Figure 1.13 Liaisons hydrogènes dans un poly(ester amide).<sup>20</sup>

Contrairement aux polymères conventionnels à liaisons covalentes, les polymères à chaînes associées par liaisons hydrogènes n'ont été étudiés que depuis peu.<sup>21</sup> Avec de telles liaisons, le mésomorphisme peut être induit par la combinaison de deux ou plusieurs composés non liquides-cristallins, ou bien le caractère mésomorphe d'un composé peut être modifié par l'addition d'un second.

Dans le domaine des polymères à chaînes latérales, des unités stilbazoles ont été greffées par liaisons hydrogènes sur des pendants aromatiques ayant une fonction acide.<sup>22,23</sup>

En 1993, Lehn<sup>24</sup> a décrit la synthèse d'un polymère linéaire obtenu par liaisons hydrogènes entre deux espèces chirales (Figure 1.14). La première contient deux unités 2,6-diamino-pyridine reliées par une chaîne dérivée de l'acide tartrique (**TP**<sub>2</sub>), et la seconde comporte deux unités d'uracil liées à un dérivé de l'acide tartrique (**TU**<sub>2</sub>).

**TP**<sub>2</sub> et **TU**<sub>2</sub> prises séparément ne présentent aucun mésomorphisme, par contre un mélange des deux (**TP**<sub>2</sub> + **TU**<sub>2</sub>) développe une phase colonnaire hexagonale sur un large domaine de températures. Sur la base de ces résultats, Lehn a synthétisé le polymère correspondant (**TP**<sub>2</sub>, **TU**<sub>2</sub>)<sub>n</sub> qui présente également une phase colonnaire hexagonale.

Selon la configuration du dérivé de l'acide tartrique, il a observé un arrangement différent dans les colonnes : configuration L- ou D-, structure à hélice  
configuration M-, structure en zig zag.

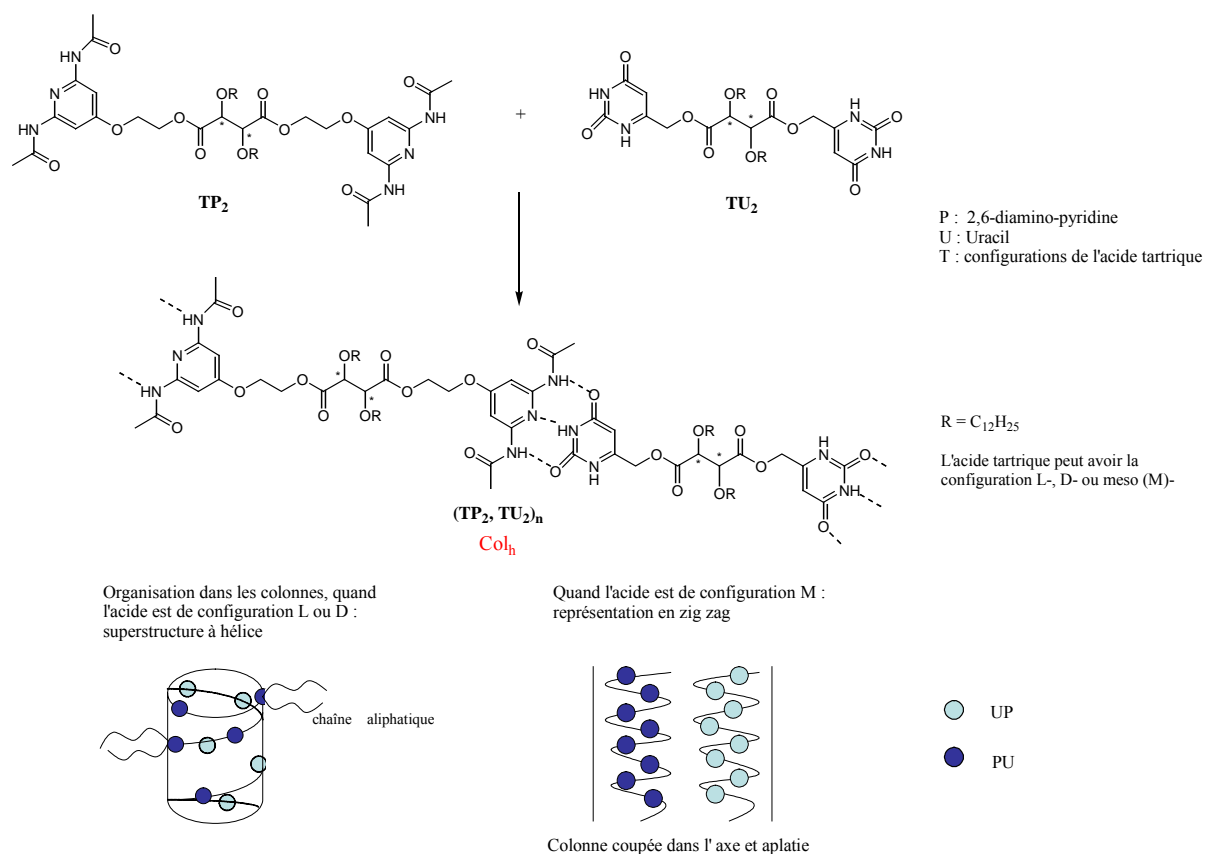


Figure 1.14 Polymères à liaisons hydrogènes de Lehn.

Peu de temps après, Griffin et *coll.*<sup>25</sup> ont synthétisé une classe de polymères mésomorphes à chaînes associées par liaisons hydrogènes entre des diacides et des unités bispyridyles, sachant qu'aucun des composés de départ n'étaient liquides-cristallins (Figure 1.15). Tous ces composés présentent une phase nématique, et pour le premier cas, une phase smectique monotrope supplémentaire.

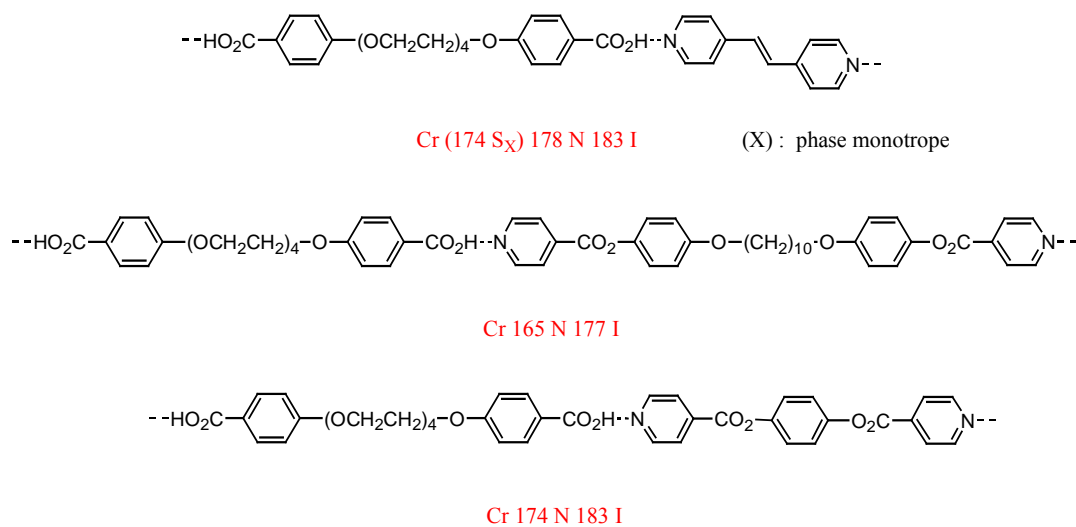


Figure 1.15 Polymères à liaisons hydrogènes de Griffin et *coll.*<sup>25</sup>

Ainsi, ces liaisons hydrogènes sont capables de servir d'agent de mésomorphisme et de générer la polymérisation de la chaîne principale. En effet, si les entités de départ ne sont pas mésomorphes, les polymères le sont.

Plus récemment, Griffin et *coll.* ont utilisé un nouveau type de diacide et étudié la stabilité thermique du polymère **P<sub>1</sub>** ainsi obtenu.<sup>26</sup> Celui-ci présente une phase smectique A monotrope, et il est stable thermiquement (jusqu'à 165°C). De même, ils ont synthétisé deux séries de copolymères (**P<sub>2</sub>** et **P<sub>3</sub>**).<sup>27</sup> Suivant le pourcentage d'acide adipique, les copolymères présentent une phase smectique monotrope ou des phases smectiques et nématiques monotropes (Figure 1.16).

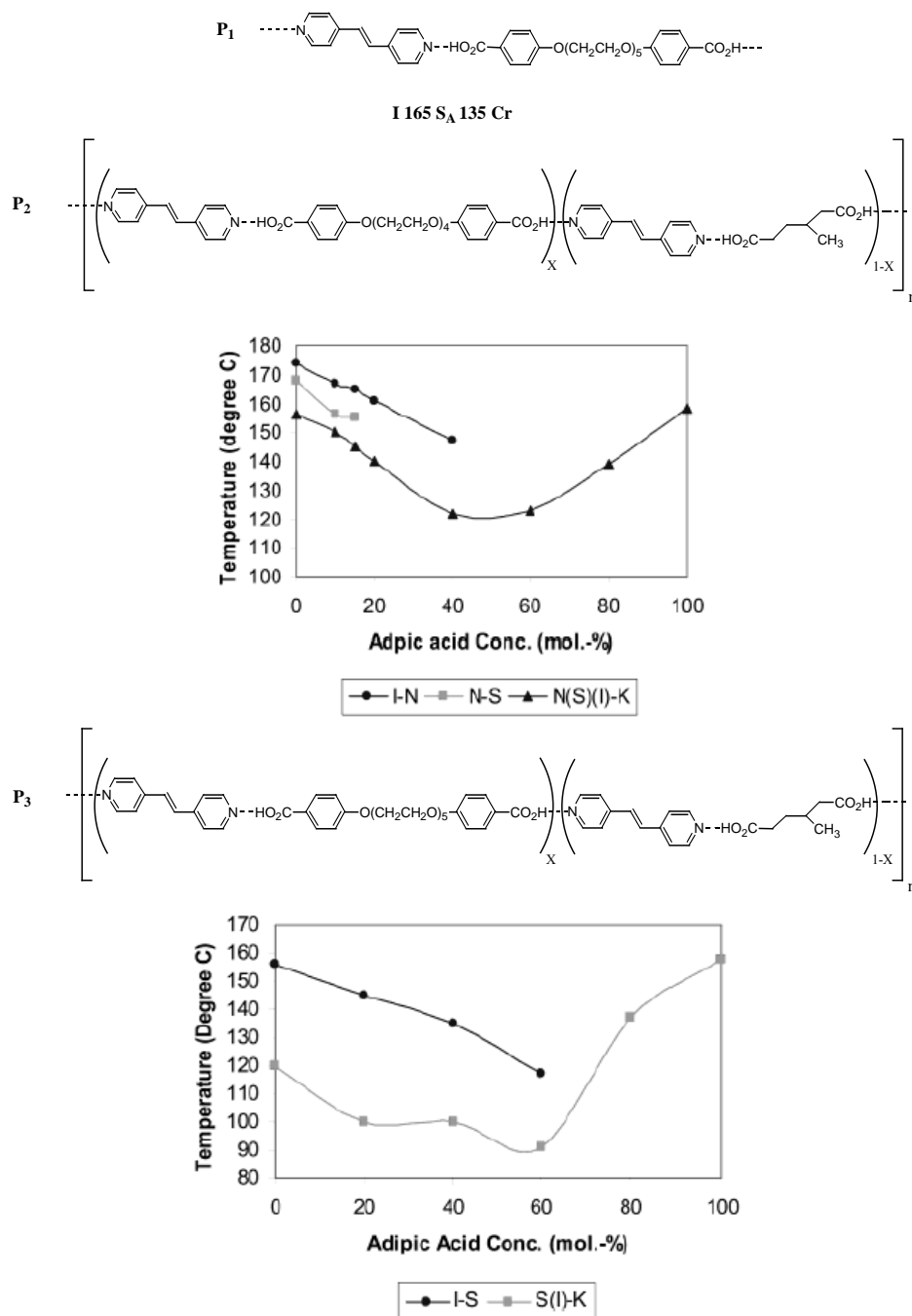


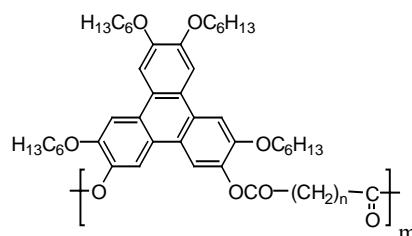
Figure 1.16 Polymère et copolymères à liaisons hydrogènes de Griffin et *coll.*<sup>26,27</sup>

Ces quelques exemples montrent toute la diversité des polymères linéaires mésomorphes contenant des unités calamitiques. Il existe aussi, mais en plus petit nombre, des polymères liquides-cristallins linéaires construits à base d'unités mésomorphes discotiques.

### 1.2.1.2 Polymères à unités mésomorphes discotiques

Des études récentes ont montré que l'utilisation de mésogènes discotiques donnait lieu à des matériaux présentant des propriétés photoconductrices et semi-conductrices, et qu'ils avaient un potentiel d'application dans les dispositifs électroniques.<sup>28</sup> Cependant, très peu de polymères mésomorphes linéaires contenant des mésogènes discotiques ont été décrits.<sup>29-31</sup>

Wan a récemment synthétisé des copolyesters contenant des unités triphénylènes et des espaceurs polyméthylènes, et en a étudié les propriétés liquides-cristallines.<sup>32</sup> Les trois polymères obtenus présentent une phase colonnaire hexagonale très stable sur un large domaine de températures. Il a aussi montré que la température d'isotropisation diminuait quand la longueur de l'espaceur augmentait et que l'organisation dans les colonnes dépendait également de celui-ci (Figure 1.17).



**P1** n = 8 : Cr 56 Col<sub>h</sub> 211 I

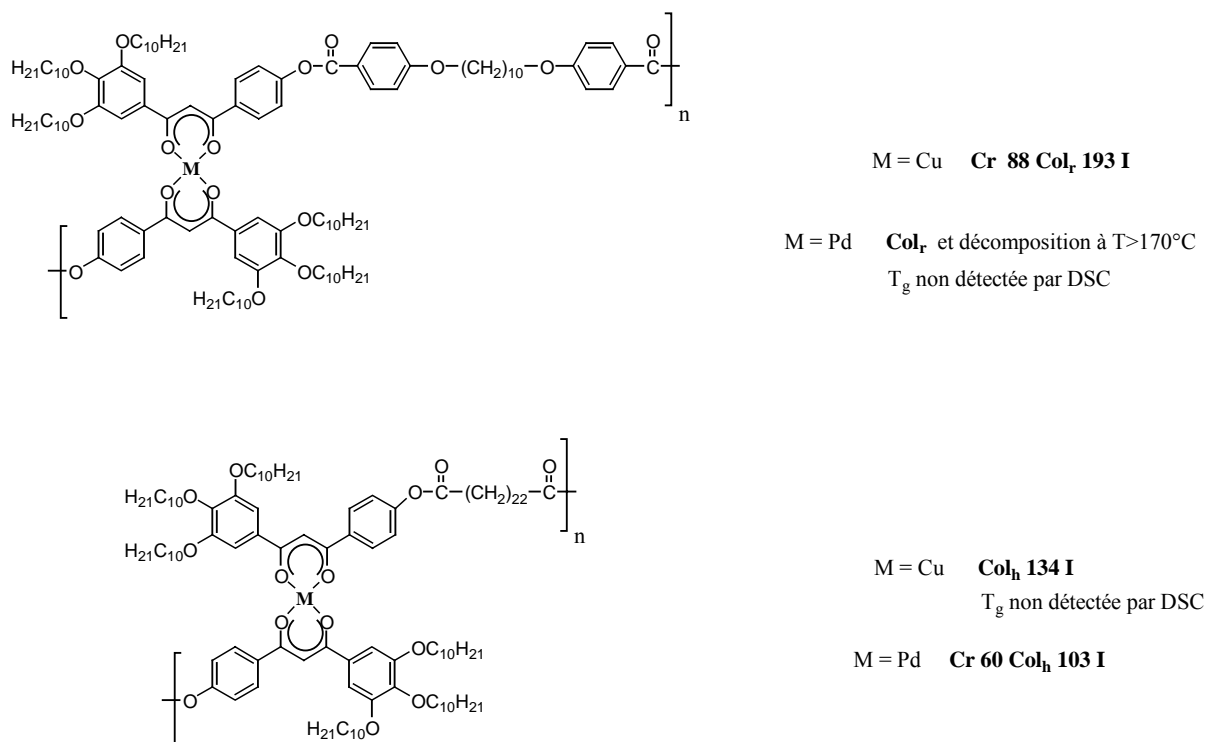
**P2** n = 10 : Cr 40 Col<sub>h</sub> 198 I

**P3** n = 12 : Cr 25 Col<sub>h</sub> 162 I

**Figure 1.17** Copolyesters de Wan.<sup>32</sup>

La chimie de coordination a permis une expansion considérable du domaine des cristaux liquides discotiques. En effet, les polymères contenant des métallomésogènes (cristaux liquides contenant un métal) constituent une nouvelle classe de polymères mésomorphes et la présence de métaux dans le réseau polymérique peut apporter de nouvelles propriétés physiques. Les complexes métalliques de phthalocyanine sont généralement utilisés pour la préparation de ce genre de polymères discotiques.<sup>33,34</sup>

Cependant, Oriol et *coll.* ont tenté une nouvelle approche, en utilisant des complexes de  $\beta$ -dicétones.<sup>35</sup> Ils ont synthétisé deux polymères, un plus flexible que l'autre, et ont complexé du cuivre et du palladium. Il s'est avéré que le plus flexible des deux polymères développait une phase colonnaire hexagonale, alors que le plus rigide présentait une phase colonnaire rectangulaire (Figure 1.18). Une étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer la nature des phases et a montré que les unités discotiques s'arrangeaient en colonnes perpendiculairement à l'axe de la chaîne polymérique.



**Figure 1.18 Métallomésogènes mésomorphes discotiques de Oriol et coll.<sup>35</sup>**

Intéressons nous maintenant aux polymères qui présentent des propriétés différentes du fait de leurs espaceurs : les polysiloxanes.

### 1.2.1.3 Les polysiloxanes

Les espaceurs polysiloxanes sont connus pour être beaucoup plus flexibles que les espaceurs polyméthylènes ou poly(éthylèneoxyde). Ceci est dû à la structure plus encombrante des unités siloxanes qui réduit l'empilement des chaînes et les forces intermoléculaires entre les chaînes du polymère. Les polysiloxanes sont donc des polymères à faibles températures de transition (en comparaison avec leurs analogues polyméthylènes).

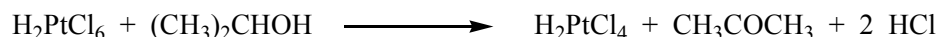
De nombreuses études ont été réalisées sur ce point dès 1981 par Ringsdorf<sup>36,37</sup> puis par Jo,<sup>38</sup> Griffin,<sup>39</sup> ou encore Diaz.<sup>40</sup>

Cependant, l'introduction d'espaceurs polysiloxanes diminue la température de fusion, au point que certains polymères ne peuvent être obtenus à l'état solide cristallin (à cause de leur viscosité). En effet, certains polymères développent des mésophases à température ambiante.<sup>36,41</sup>

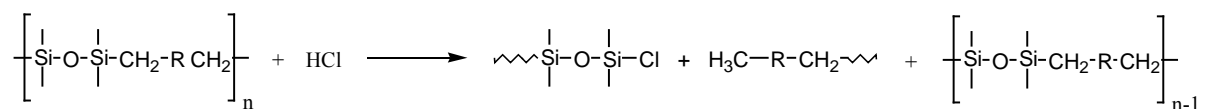
Les polysiloxanes à chaîne latérale sont les plus répandus. Ils ont été décrits pour la première fois en 1980 par Finkelmann<sup>42</sup> et depuis ils n'ont cessé d'être étudiés. Ce sont des composés présentant des propriétés et des applications très variées comme par exemple en chromatographie gazeuse,<sup>43</sup> en électrooptique<sup>44</sup> ou encore en optique non linéaire.<sup>45</sup>

Les polysiloxanes sont obtenus par réaction d'hydrosilylation (réaction d'addition d'un Si-H sur une double liaison), mais dans le cas des polysiloxanes linéaires, ce n'est qu'en 1994<sup>46</sup> que le premier polysiloxane à haut poids moléculaire a été synthétisé. En effet, jusqu'à cette année-là, seuls des oligomères avaient été obtenus. Le problème résidait dans le choix du catalyseur. De nombreux groupes avaient utilisé H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en solution dans l'isopropanol.

Cependant, ils ont découvert que ce catalyseur avait la capacité de générer HCl suivant cette réaction :



Or, HCl peut causer la désilylation des liaisons Si-C, et entraîner la scission du polymère, favorisant l'obtention d'oligomères.



Depuis, d'autres conditions ont été mises au point : changement du solvant de réaction (toluène)<sup>47</sup> ou du catalyseur. Par exemple,  $\text{Cp}_2\text{PtCl}_2$ <sup>48</sup> a été utilisé, mais le plus fréquent reste le catalyseur de Karstedt :  $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O})_2$ .<sup>46,49-51</sup>

Horn a synthétisé et caractérisé des polysiloxanes contenant, dans leur chaîne principale, une unité calamitique, la 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPPD).<sup>52</sup> Les DPPD sont connues pour leur propriété de chromophore et les matériaux contenant un dérivé du DPPD peuvent être utilisés en électroluminescence. Horn a obtenu un polymère, dans lequel s'alternent les unités DPPD et les unités polydiméthylsiloxanes, qui développe une phase nématique sur un large domaine de températures (Figure 1.19 a). Le deuxième polymère possède une unité de DPPD à chaque extrémité du polydiméthylsiloxane, et présente une phase smectique (Figure 1.19 b). Des études préliminaires de ces deux composés ont montré qu'ils avaient un bon potentiel en vue d'une utilisation en électroluminescence, leur maximum d'émission se situant aux environs de 490 nm.

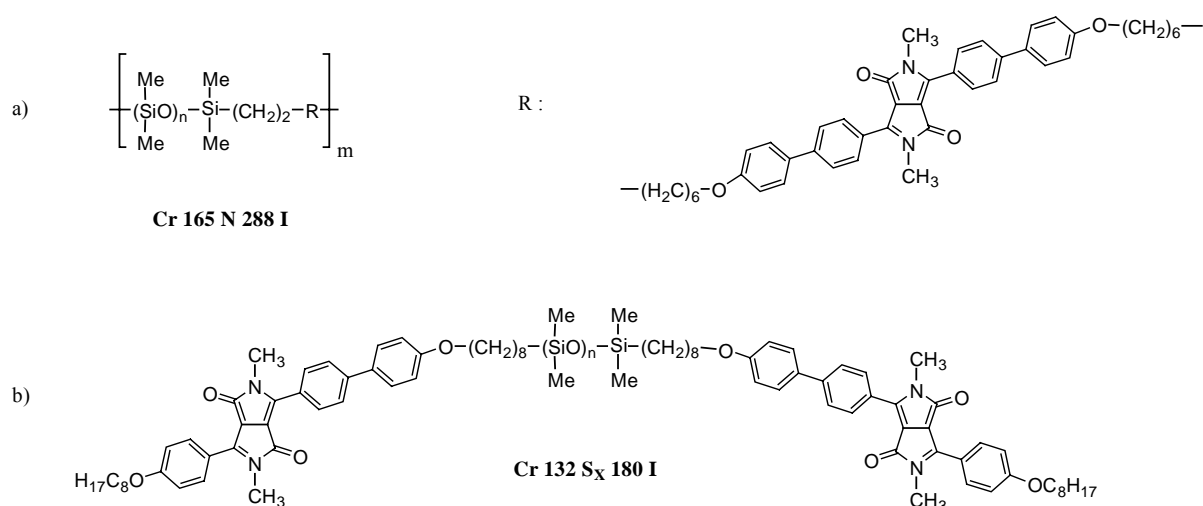
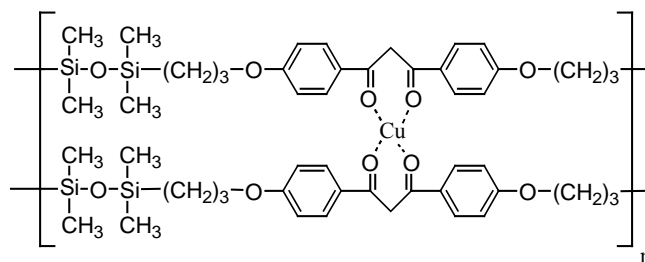
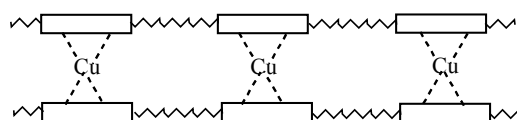


Figure 1.19 Polysiloxanes électroluminescents de Horn.<sup>52</sup>

Zhang et *coll.* ont décrit en 2001 un polymère contenant des métallomésogènes linéaires à unité discotique possédant une bonne solubilité ainsi qu'une bonne capacité à former des films.<sup>48</sup> Ce polysiloxane contient des unités  $\beta$ -dicétones complexées par du cuivre, et développe une phase colonnaire rectangulaire (Figure 1.20).



Cr 70 Col, 125 I

Figure 1.20 Polymère de Zhang et coll.<sup>48</sup>

Nous avons pu observer deux utilisations des polysiloxanes linéaires : en électroluminescence et pour la formation de films. Ces applications dépendent principalement de la nature de la chaîne siloxane et de la capacité à contrôler les propriétés physiques du polymère en introduisant certains groupements fonctionnels le long de la chaîne polymérique.

## 1.2.2 Polymères linéaires mésomorphes du ferrocène

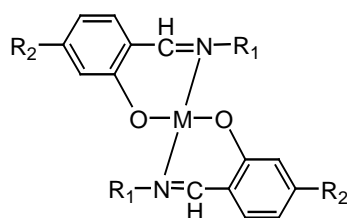
L'introduction de métaux fournit aux cristaux liquides de nouvelles propriétés physiques, ainsi que la possibilité de toucher à une nouvelle chimie :

- nouveau motif structural basé sur la large variété de géométries que l'on peut rencontrer en chimie organométallique,
- propriétés physiques : couleur, polarisabilité ou magnétisme...

Les polymères contenant des métallomésogènes combinent les propriétés des métallomésogènes (propriétés physiques du métal et ordre moléculaire des cristaux liquides) avec les propriétés des polymères (matériaux à synthèse assez facile, stabilisation de l'ordre liquide-cristallin par polymérisation).

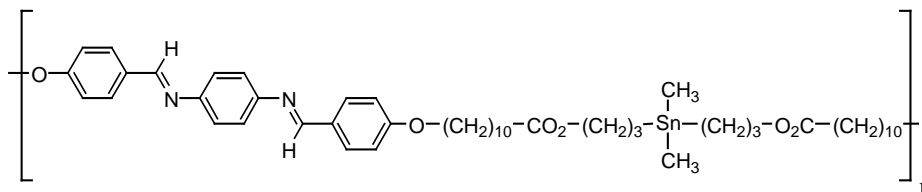
Beaucoup d'exemples de polymères contenant des métallomésogènes concernent les polymères linéaires, du fait de la géométrie des complexes. En effet, pour synthétiser des systèmes polymériques à chaînes latérales, les monomères métallomésogènes doivent être substitués de manière non symétrique.

Les complexes de métaux de transition de salicylaldimine (Figure 1.21) ont une structure appropriée pour obtenir des polymères thermotropes. Ceux basés sur le cuivre (II) ont été largement étudiés,<sup>53</sup> mais depuis 1998 des complexes de salicylaldimine de nickel (II), de palladium (II) ou encore d'oxyde de vanadium (II) ont été décrits.<sup>54</sup>

Figure 1.21 Représentation d'un complexe métallique de salicylaldimine.<sup>53,54</sup>

Les complexes de  $\beta$ -dicétones<sup>35,55</sup> ou ceux de bipyridines<sup>56</sup> donnent également des polymères liquides-cristallins thermotropes.

Une approche différente peut être envisagée afin d'obtenir des polymères contenant des métallomésogènes linéaires. Elle consiste à introduire le métal directement dans la chaîne organique, mais il existe très peu d'exemples concluants (Figure 1.22).<sup>57</sup>



Cr 87 S<sub>E</sub> 123 S<sub>2</sub> 129 S<sub>3</sub> 141 S<sub>C</sub> 183 I

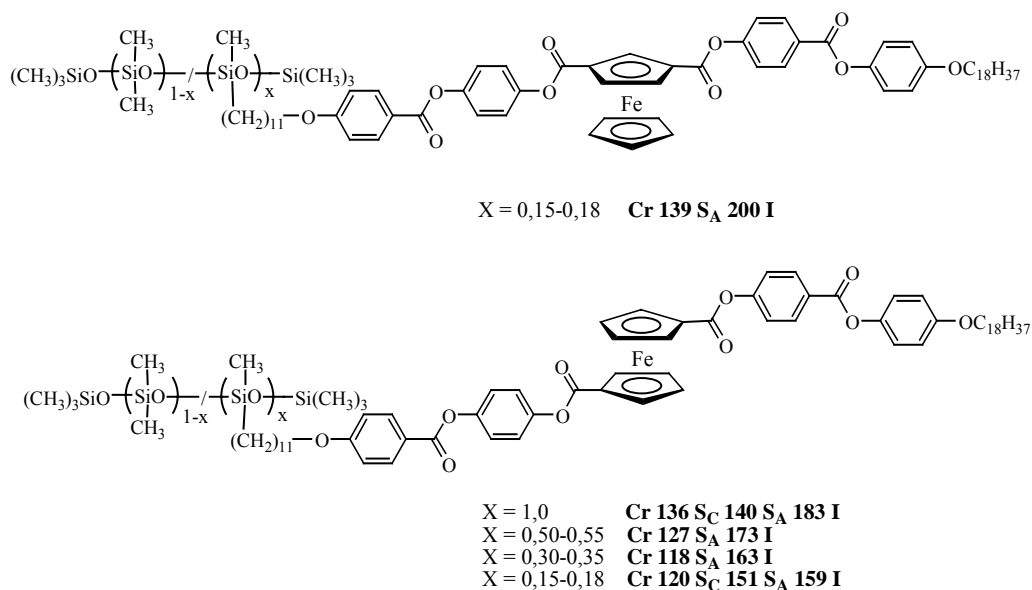
Figure 1.22 Polymère mésomorphe contenant un métal dans sa chaîne organique.<sup>57</sup>

Une grande variété de polymères contenant du ferrocène a été synthétisée par polymérisation radicalaire,<sup>58</sup> anionique,<sup>59</sup> par ouverture de cycles<sup>60</sup> ou encore par polycondensation.<sup>61</sup> De plus, l'unité ferrocényle insérée dans une chaîne polymérique peut donner des propriétés spéciales au composé telles que celle d'absorbant de rayons ultraviolet, d'antioxydant, ou des propriétés d'oxydoréduction.

Les cristaux liquides du ferrocène sont intéressants car ils présentent une grande stabilité thermique, un excellent caractère aromatique, ils sont solubles dans la majorité des solvants organiques et la structure tridimensionnelle du ferrocène offre de multiples possibilités pour la synthèse de dérivés (substitution en positions 1,2, 1,3, et 1,1'). Cependant, il n'existe que quelques publications concernant les polymères mésomorphes du ferrocène.

Les premiers polymères à chaînes latérales contenant du ferrocène ont été synthétisés par Deschenaux et *coll.* en 1994.<sup>62</sup> Ces polysiloxanes substitués en positions 1,1' et 1,3 développent des phases smectiques énantiotropes et sont stables thermiquement.

En 1998, Deschenaux et *coll.* ont étudié l'effet de l'espaceur polysiloxane sur les propriétés liquides-cristallines du polymère contenant un ferrocène substitué en positions 1,1'.<sup>63</sup> Il s'est avéré que tous les polysiloxanes présentent des phases smectiques énantiotropes sur de grandes plages de températures, et que plus l'espaceur est long plus les températures d'isotropisation diminuent (Figure 1.23). Ces polymères ont aussi une bonne résistance thermique (pas de décomposition observée jusqu'à 250°C).



**Figure 1.23 Polysiloxanes à chaîne latérale de Deschenaux et coll.<sup>63</sup>**

Ils ont également synthétisé, à partir de 1996, deux séries de polyméthacrylates mésomorphes ayant l'unité ferrocényle substituée en positions 1,1',<sup>64</sup> ou trisubstituée (Figure 1.24).<sup>65</sup> Dans le deuxième cas, le polymère développe une phase smectique A et une phase smectique C, toutes deux énantiotropes et il présente une bonne stabilité thermique.

Ils ont ensuite utilisé les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène, en oxydant ce polymère avec de l'iode, afin d'étudier les possibles modifications sur le mésomorphisme (dus aux interactions électrostatiques).<sup>66</sup> Le polymère oxydé développe alors une phase nématique énantiotrope (Figure 1.24 b). Ce résultat confirme l'utilisation possible du ferrocène pour la conception de polymères liquides-cristallins commutables.

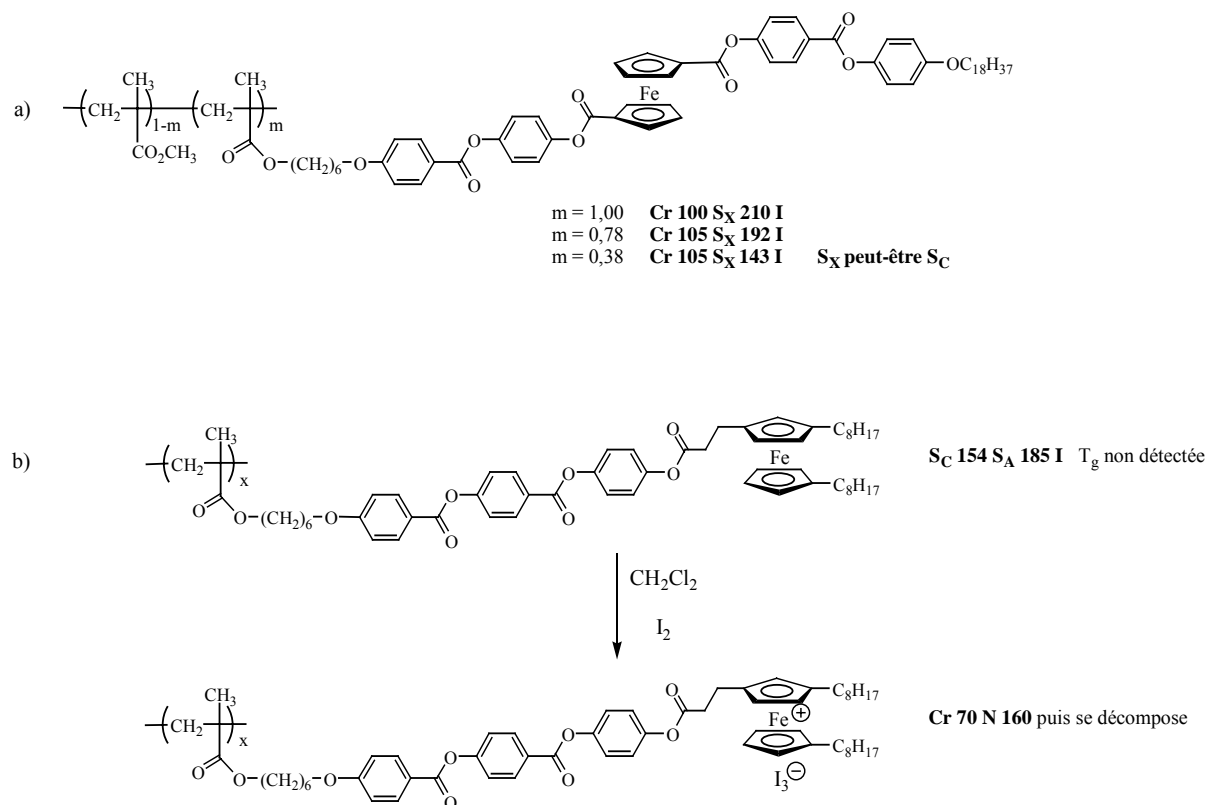


Figure 1.24 Polyméthacrylates synthétisés par Deschenaux et coll.<sup>64-66</sup>

Quant aux polymères linéaires contenant des métallomésogènes du ferrocène, les premiers polyesters ont été synthétisés par Lenz et coll.<sup>67</sup> en 1989. Ils développent des phases nématiques et ont des températures de transition élevées.

Plus récemment, Senthil et Kannan ont synthétisé et caractérisé une série de polyesters contenant du ferrocène.<sup>61</sup> La stabilité thermique de ces polymères ainsi que les températures de transition diminuent quand la longueur de l'espaceur polyméthylène augmente. À partir d'une chaîne à huit carbones, les polymères développent une phase nématique, alors que de deux à six CH<sub>2</sub>, ils présentent une phase non déterminée (Figure 1.25).

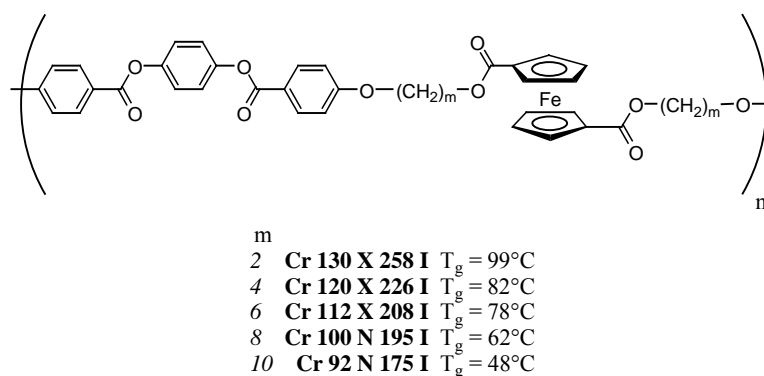


Figure 1.25 Polyesters de Senthil et Kannan.<sup>61</sup>

Senthil et Kannan ont également décrit une série de polyesters liquides-cristallins phosphorés contenant du ferrocène.<sup>68-71</sup> Ils ont voulu combiner les propriétés du ferrocène avec celles des esters de phosphate qui sont connus pour avoir une bonne flexibilité. Tous ces polymères (Figure 1.26) présentent une bonne stabilité thermique qui augmente avec

l'encombrement et l'aromaticité du groupe pendent sur le phosphate. Ils possèdent également de faibles températures de transition qui diminuent quand la longueur de l'espaceur polyméthylène augmente. Ils développent, comme dans le cas précédent, des phases nématiques et des phases non identifiées.

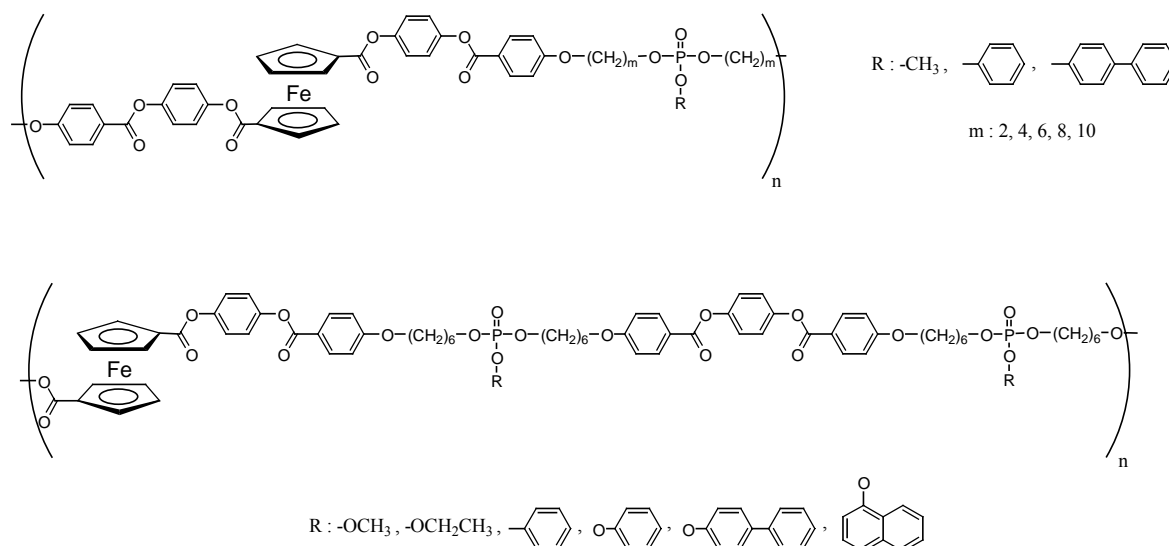


Figure 1.26 Polyesters contenant du ferrocène et des esters de phosphate.<sup>68-71</sup>

Dans le cadre de sa thèse, Marendaz a synthétisé deux séries de polyesters dans lesquelles le ferrocène est substitué en positions 1,3 pour la première série et en positions 1,1' pour la seconde. Ces polyesters ne sont pas stables thermiquement et se décomposent au dessus de  $200^\circ\text{C}$ . De plus, seule la série de polymères ayant le ferrocène substitué en positions 1,3 présente des propriétés mésomorphes. Ils développent des phases nématiques entre  $180$  et  $200^\circ\text{C}$ .<sup>72</sup> La substitution du ferrocène joue donc un rôle sur le mésomorphisme.

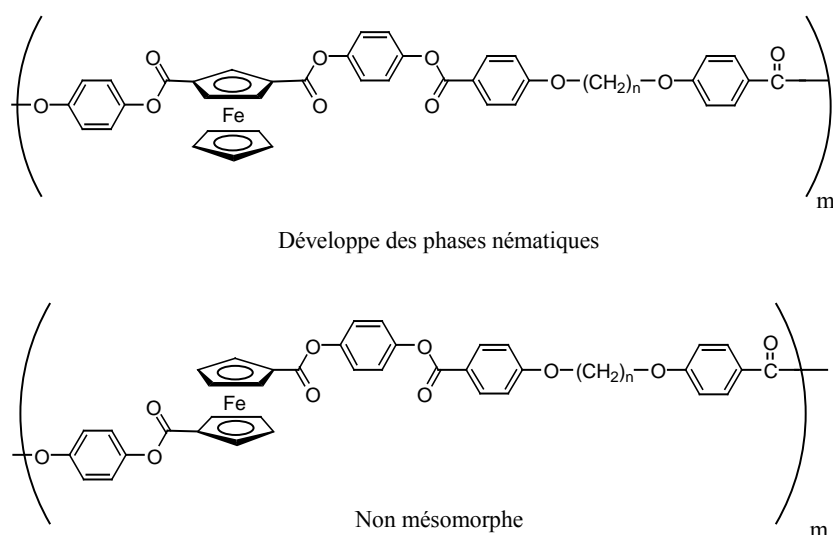


Figure 1.27 Polyester contenant du ferrocène, structures isomériques en position 1,3 et en position 1,1' de Marendaz.<sup>72</sup>

Even,<sup>73</sup> quant à lui, a synthétisé une série de trois polymères dans laquelle il modifie le nombre de cycles aromatiques et la longueur de l'espaceur polyméthylène (Figure 1.28 a).

Ces polysiloxanes présentent une bonne stabilité thermique. Il est à noter qu'il faut un espaceur à huit carbones pour observer des phases liquides-cristallines. L'étude par diffraction des rayons X de ces composés a permis de confirmer le type de phase : une phase smectique C, et d'en proposer une organisation supramoléculaire (Figure 1.28 b).

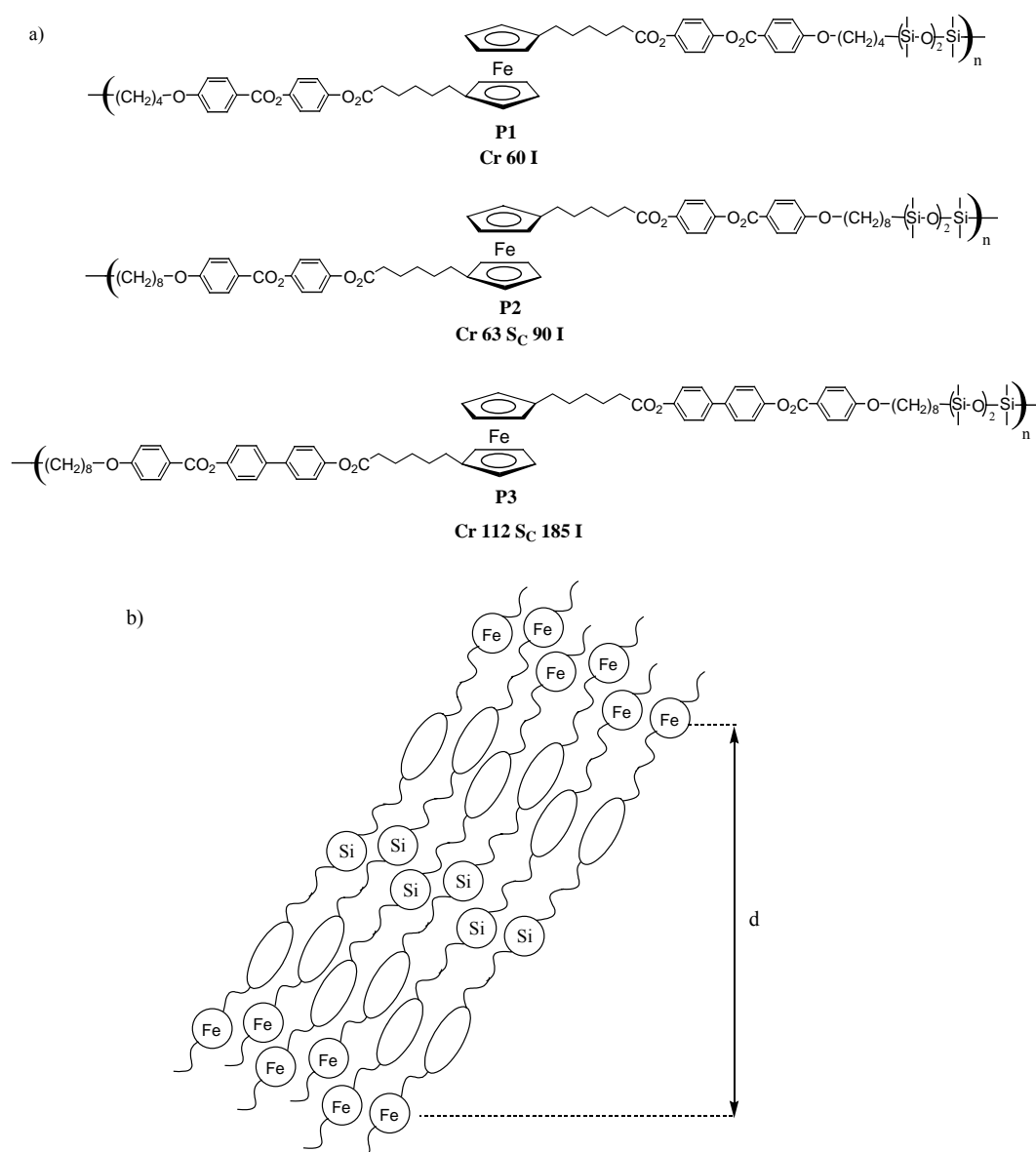


Figure 1.28 a) Série de trois polysiloxanes et b) organisation moléculaire dans la phase S<sub>C</sub>.<sup>73</sup>

Il a également utilisé les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène, en oxydant le polymère **P2**, afin d'étudier les possibles modifications, dues à la présence de cet anion et donc aux interactions électrostatiques, sur le mésomorphisme. Le polymère oxydé développe deux types de phases, qui n'ont pas pu être identifiées, et possède une plage mésomorphe différente du polymère réduit. Il présente une température de transition vitreuse à 13°C et contrairement à son précurseur, il ne développe pas de phase cristalline.

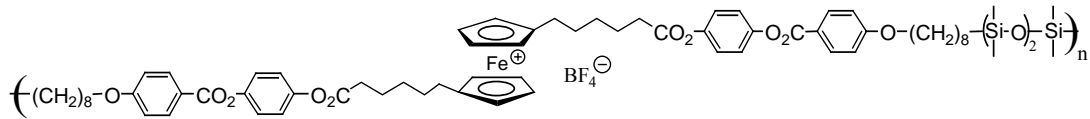
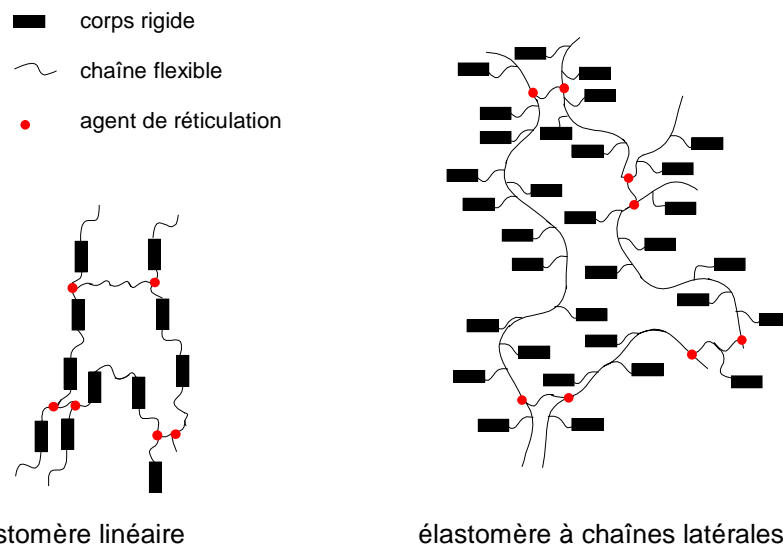
Cr 13 M<sub>1</sub>102 M<sub>2</sub>140 I

Figure 1.29 Polysiloxane oxydé.

### 1.2.3 Elastomères cristaux liquides

Les élastomères cristaux liquides combinent à la fois l'élasticité des réseaux polymériques avec les propriétés des cristaux liquides. En effet, ils se composent de deux sous systèmes : les groupes mésogènes qui s'auto-assemblent pour donner les propriétés mésomorphes, et la faible densité de réticulation des chaînes polymériques qui apporte l'élasticité.

Depuis la synthèse du premier élastomère liquide-cristallin en 1981,<sup>74</sup> qui est basé sur une chaîne polysiloxane, de nombreux élastomères ont été décrits. Cela comprend les élastomères à chaînes latérales polyacrylates et polyméthacrylates, et ce travail a été étendu aux élastomères linéaires ainsi qu'aux élastomères combinés (Figure 1.10).<sup>75</sup>



élastomère linéaire

élastomère à chaînes latérales

Figure 1.30 Représentation schématique d'élastomères linéaire et à chaînes latérales.

Ce sont des matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine des capteurs et des 'actuators'.<sup>76</sup> De même, des groupes ont synthétisé des élastomères mésomorphes se comportant comme un muscle.<sup>77</sup> En effet, ils ont montré que la tension et la pression exercées par un élastomère mésomorphe à chaînes latérales lors de la transition nématique-isotrope, pouvaient être comparées à celle d'un muscle.

### 1.3 Les Dendrimères

L'architecture dendritique est sûrement une des topologies les plus répandues sur notre planète. Dans le monde biologique, le motif dendritique peut être observé dans les arbres, les champignons (moisissure), ou encore les neurones.

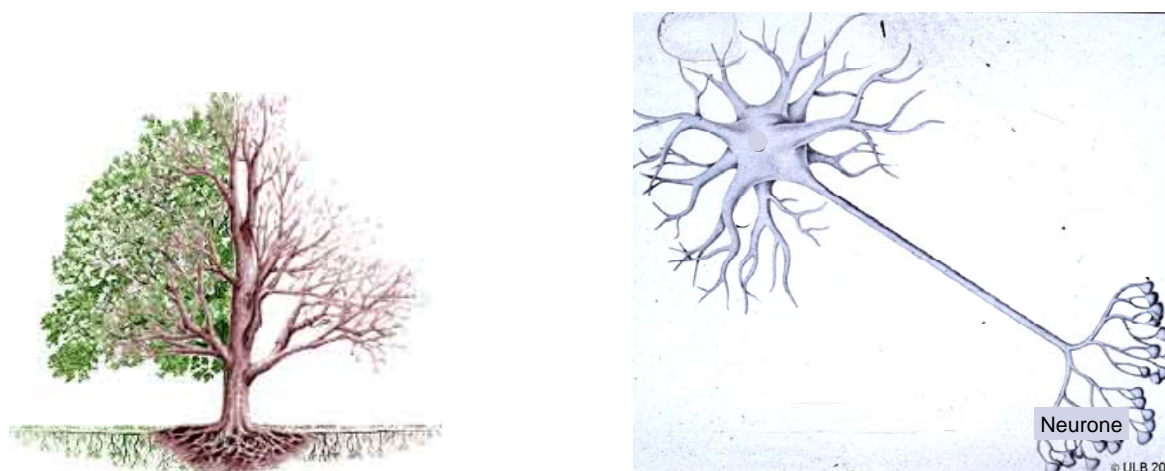


Figure 1.31 Représentation de l'architecture dendritique dans un arbre et un neurone.

Les dendrimères sont des molécules arborescentes de structure bien définie et de taille nanoscopique, qui se caractérisent par une structure ramifiée partant du cœur vers la périphérie. Ils présentent ainsi un grand nombre de groupements terminaux identiques et comme la croissance du dendrimère s'effectue dans les trois directions de l'espace, ces macromolécules prennent progressivement une forme globulaire (Figure 1.32).

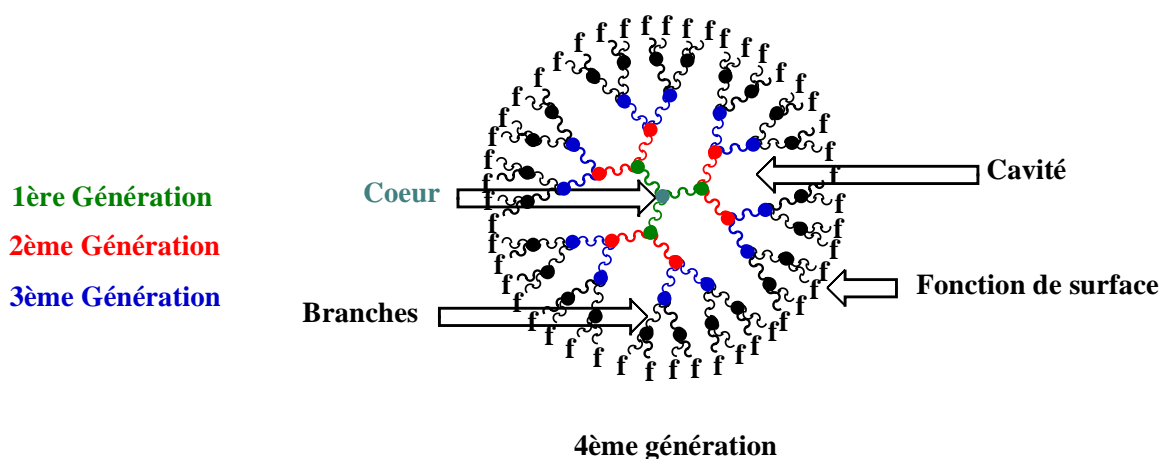


Figure 1.32 Représentation schématique d'un dendrimère.

En 2002, Tomalia et Fréchet ont présenté l'histoire des dendrimères, leur découverte et leur évolution.<sup>78</sup>

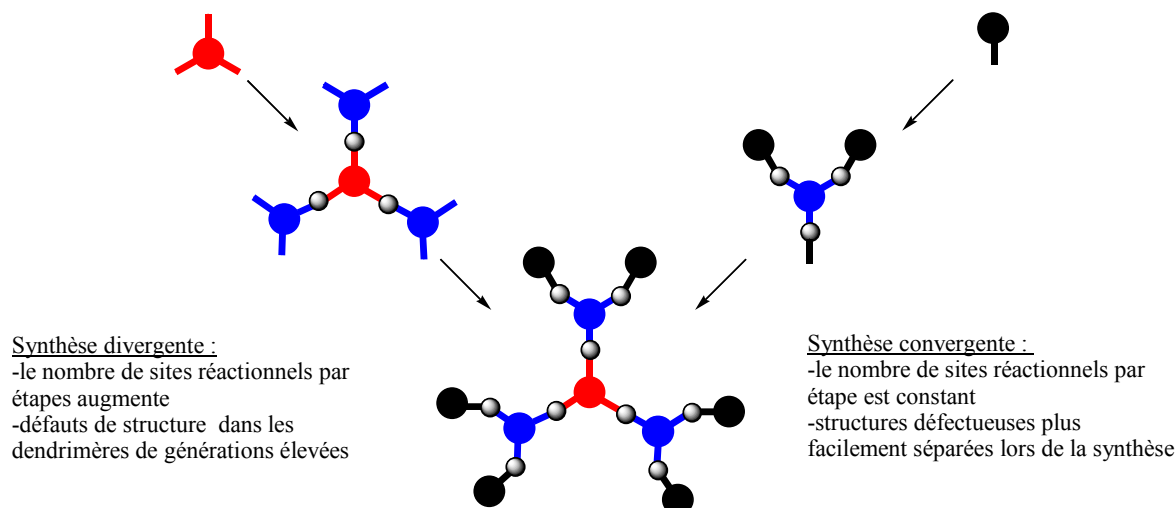
Bien que le premier dendrimère ait été conceptualisé par Flory dans les années 40, c'est en 1978 que Vögtle propose la première synthèse divergente en cascade amenant à des amines ramifiées de faible poids moléculaire.

Par la suite, Tomalia et *coll.* ont mis au point une stratégie de synthèse divergente permettant de construire un dendrimère PAMAM de onzième génération. Cette méthodologie originale reste une des plus appréciée des fabricants de dendrimères.

A partir du travail de Vögtle, Mülhaupt et Meijer développent de vrais dendrimères poly(propylèneimine) ou DAB, toujours selon une synthèse divergente. Cette méthode de synthèse consiste à faire croître le dendrimère étape par étape en partant du cœur vers la périphérie (Figure 1.33). Cependant, elle implique la réalisation d'un nombre de plus en plus grand de réaction à la surface du dendrimère, ce qui peut causer des défauts statistiques dans les branches.

Une autre méthode de synthèse des dendrimères a été développée en 1990 par Fréchet et *coll.* sur des dendrimères polyéthers, c'est la méthode convergente. Par la suite, Miller synthétisa des polyesters aromatiques, alors que Hawker démontra la souplesse de cette méthode en préparant des dendrimères possédant des fonctions différentes en périphérie.

La méthode convergente progresse de la périphérie vers le cœur (Figure 1.33). Elle limite la quantité de défauts dans la structure par un plus petit nombre de sites réactionnels à chaque étape. Par contre, elle est parfois limitée par l'encombrement stérique et par l'accès difficile au cœur. C'est pourquoi certaines architectures dendritiques complexes ne peuvent être obtenues que par combinaison de ces deux méthodes.<sup>78</sup>



**Figure 1.33** Représentation du développement d'un dendrimère par méthodes divergente et convergente.

Les dendrimères présentent un grand potentiel pour des domaines d'application comme : la catalyse,<sup>79</sup> les dispositifs photoniques<sup>80</sup> (diode émettant de la lumière, capteurs fluorescents, ...), les matériaux qui s'organisent à l'interface de deux solvants ou encore la fonctionnalisation de surfaces.<sup>81</sup>

L'élaboration de matériaux dendritiques possédant de nouvelles propriétés telles que des propriétés liquides-cristallines a suscité un grand intérêt parmi les groupes de recherche.<sup>82</sup>

### 1.3.1 Les dendrimères cristaux liquides

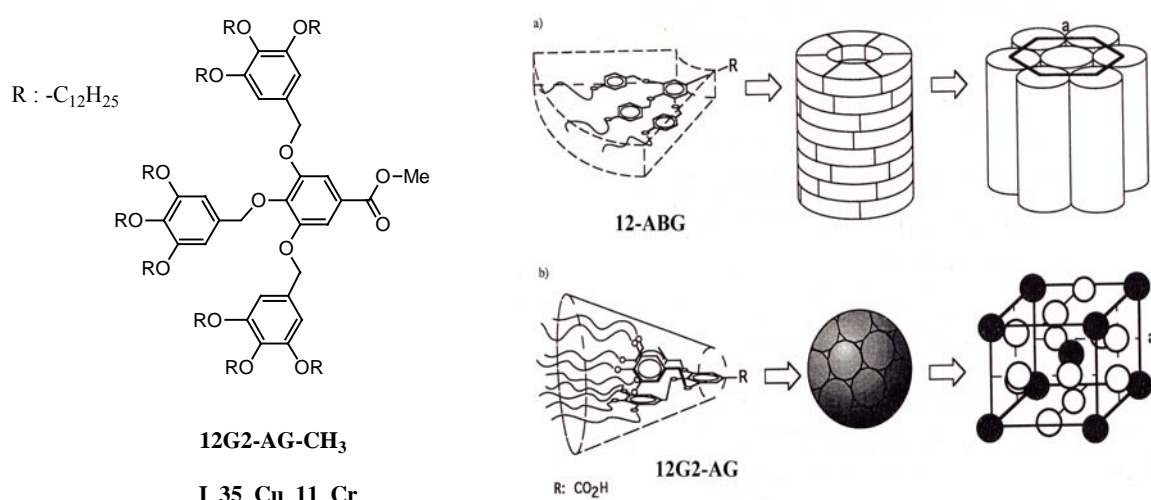
De nombreux types de dendrimères ont été décrits dans la littérature tels que les dendrimères de Percec, les PAMAM (poly(amidoamine)) et les DAB (poly(propylèneimine)), ou encore les dendrimères carbosilanes de Shibaev. Selon la génération et les groupes mésogènes utilisés, des phases nématiques, smectiques ou colonnaires ont été observées.

### 1.3.1.1 Les dendrimères de Percec

Percec et *coll.*<sup>83</sup> ont élaboré une stratégie de synthèse leur permettant de prévoir la structure bien définie des dendrimères à l'état liquide-cristallin. Cette étude est basée sur l'auto-assemblage de monodendrons de forme plate ou conique en dendrimères supramoléculaires qui développent des phases colonnaires ou cubiques.

En fait, tout dépend de la substitution des groupements benzyléthers externes. S'ils sont monosubstitués (en position 4) par une chaîne alkyle (**12-ABG**), il y a libre rotation de la liaison benzyléther et les monodendrons peuvent s'emboîter dans des structures plates. Dans ce cas, une fois les monodendrons assemblés, ils observent une phase colonnaire.

Par contre, si les groupements benzyléthers externes sont trisubstitués (en positions 3, 4, et 5) (**12G2-AG**), ils n'observent qu'une rotation limitée qui entraîne les benzyles externes à se positionner à peu près perpendiculairement au benzyle interne. Ceci favorise une structure conique du monodendron. Une phase cubique est alors obtenue (Figure 1.34).



**Figure 1.34** Génération 2 du polybenzyléther de Percec donnant une phase cubique et représentation schématique de l'auto-assemblage dans le cas de **12-ABG** et de **12G2-AG**.<sup>83</sup>

En 2003, Percec et *al.* ont décrit la synthèse d'un dendrimère obtenu par association de deux dendrons de première génération : un avec une fonction acide et un à fonction amine.<sup>84</sup> Ils observent un auto-assemblage des dendrimères de première génération ainsi obtenus. Ils forment alors des cylindres supramoléculaires qui s'organisent en colonnes pour donner une phase colonnaire hexagonale.

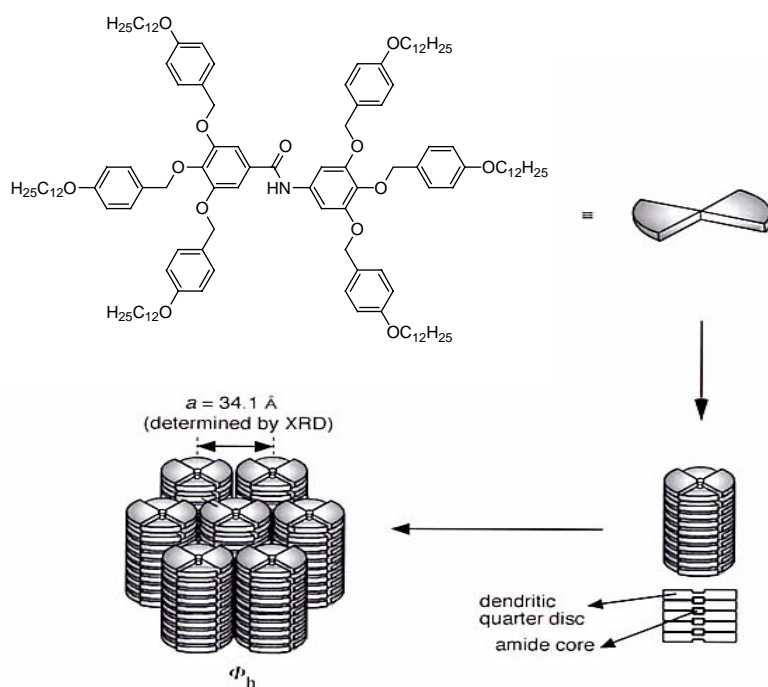


Figure 1.35 Représentation schématique de l'auto-assemblage du dendrimère de Percec.<sup>84</sup>

Ce concept, basé sur l'association de deux dendrons à l'architecture identique, pourra être étendu à d'autre système, en associant deux dendrons de générations ou de formes différentes.

### 1.3.1.2 Dendrimères PAMAM et DAB

En 1998, Meijer et *coll.* ont décrit deux séries de dendrimères DAB fonctionnalisés par des groupements mésogènes cyanobiphényles à la périphérie.<sup>85</sup> Tous les dendrimères développent une phase  $S_A$ . L'étude par diffraction des rayons X a permis de proposer l'organisation moléculaire de ces dendrimères dans la phase  $S_A$ . En fait, les groupes mésogènes pointent perpendiculairement de part et d'autre du corps dendritique situé dans le plan des couches (Figure 1.36).

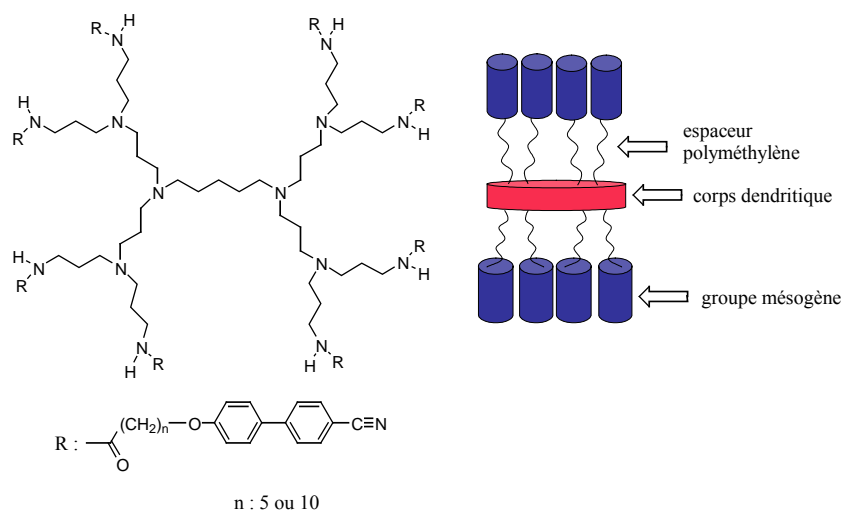


Figure 1.36 Dendrimères DAB de Meijer et son organisation moléculaire dans la phase  $S_A$ .<sup>85</sup>

Plus récemment, ils ont utilisé un nouveau groupe mésogène périphérique : une unité oligo(p-phénylènevinylène) (OPV) (Figure 1.37).<sup>86</sup> Ils ont synthétisé les dendrimères de la première à la cinquième génération, et ont pu observer la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires amide-amide. Les interactions, dues aux liaisons hydrogènes, augmentent avec la génération à cause de la proximité de plus en plus étroite des OPV. Tous les dendrimères sont liquides-cristallins sur de grandes plages de températures. L'organisation moléculaire est la même que dans l'exemple précédent : corps dendritique dans le plan des couches et groupements mésogènes perpendiculaires de part et d'autre du plan.

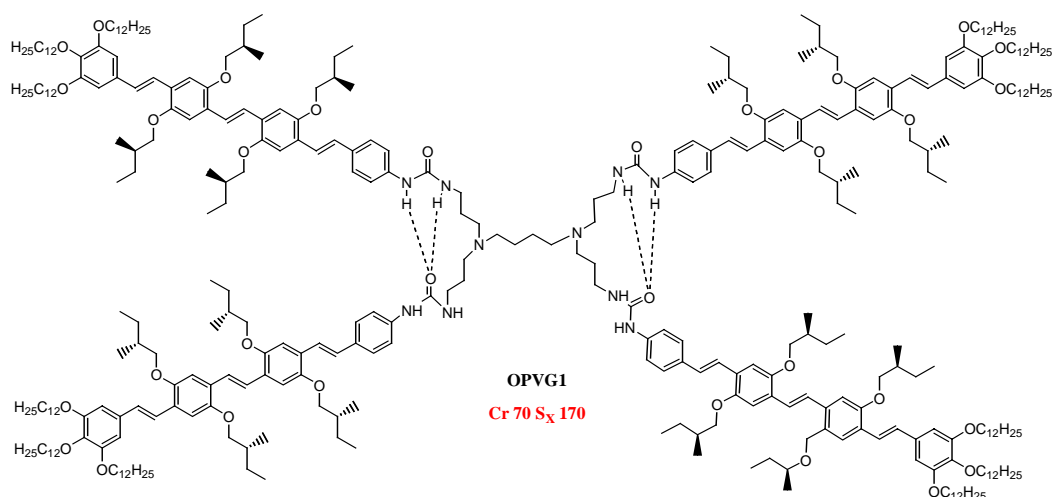


Figure 1.37 Dendrimère DAB-OPV de Meijer.<sup>86</sup>

Les groupes de Serrano et Barberá ont synthétisé un grand nombre de dendrimères dérivés des PAMAM et des DAB. Ils sont capables, aujourd'hui, de faire une corrélation entre la structure du dendrimère et l'organisation moléculaire obtenue.<sup>87,88</sup>

Suivant la substitution des groupes aromatiques terminaux, ils ont observé de nombreux types de phases allant de la phase nématique à des phases colonnaires.

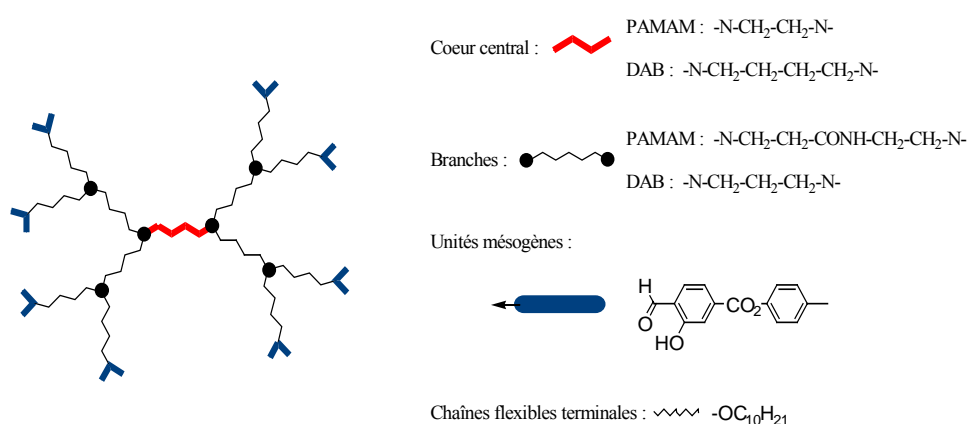
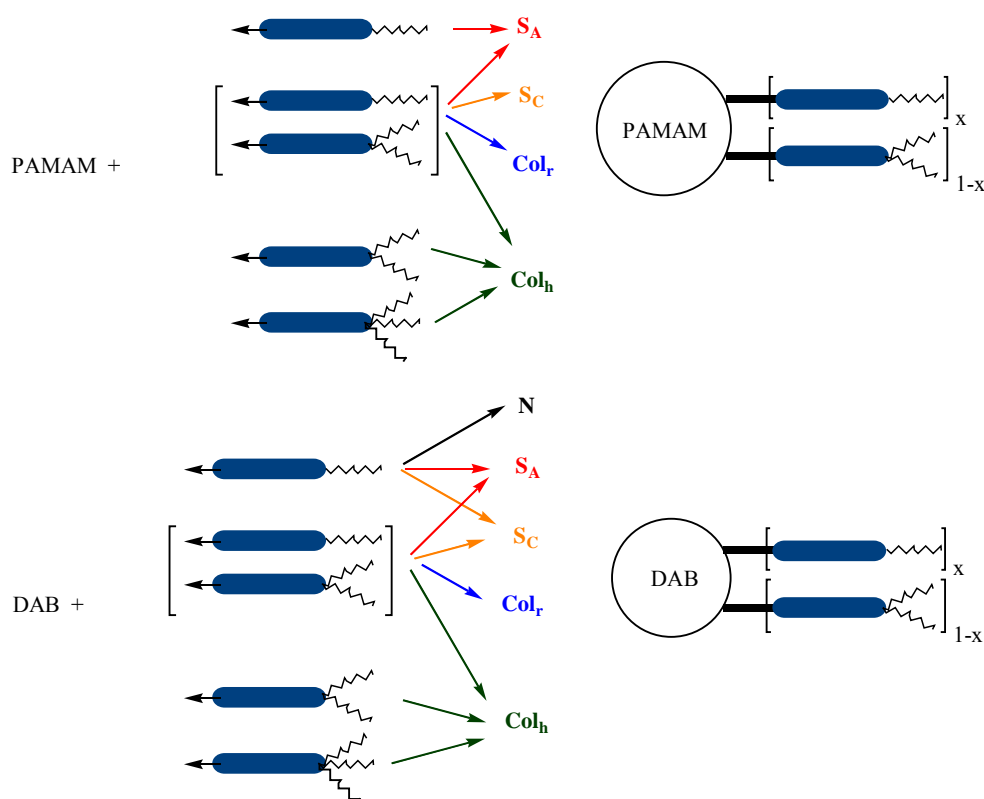


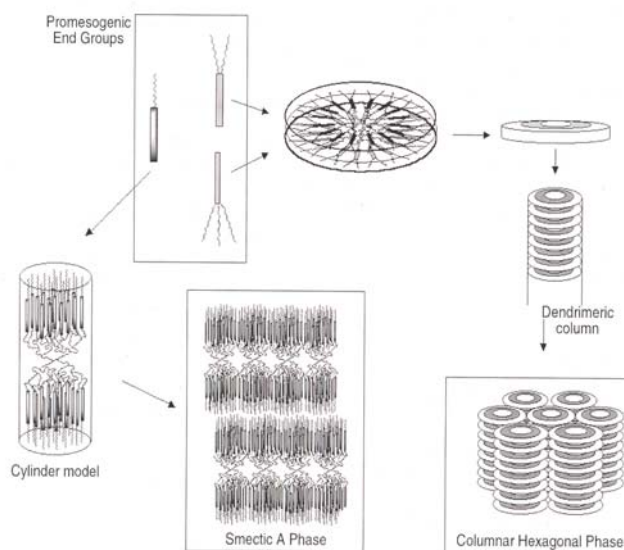
Figure 1.38 Représentation schématique de dendrimères dérivés des PAMAM et des DAB.<sup>87</sup>



**Figure 1.39** Types de mésophases obtenues suivant le groupe mésogène utilisé .<sup>87,88</sup>

En ce qui concerne les dérivés de dendrimères PAMAM, si le mésogène terminal est monosubstitué, ils observent seulement des phases smectiques A, quelque soit la génération du dendrimer. Par contre, s'il est constitué de mésogènes mono- et disubstitués, alors les codendrimères peuvent développer des phases smectiques (lorsque le pourcentage de mésogènes disubstitués est faible), et des phases colonnaires (à partir de 50% de mésogènes disubstitués dans le dendrimer). Enfin, dans le cas de dendrimères comportant uniquement des mésogènes di- ou trisubstitués, ils observent des phases colonnaires hexagonales, ceci étant dû à l'encombrement généré par les mésogènes terminaux (Figure 1.40).<sup>87</sup>

Dans le cas des dérivés de dendrimères DAB, ils obtiennent quasiment les mêmes résultats, à part pour les dendrimères possédant des mésogènes terminaux monosubstitués. En effet, à partir de la deuxième génération, les dendrimères présentent à la fois une phase smectique A et une phase smectique C, alors que la première génération développe une phase nématique.<sup>87</sup>



**Figure 1.40** Organisation moléculaire des dendrimères dérivés des PAMAM et des DAB dans les phases smectique A et colonnaire hexagonale.<sup>88</sup>

### 1.3.1.3 Dendrimères carboxilanes mésomorphes

Shibaev et *coll.* ont présenté, en 2000, une étude du rôle de la génération sur les propriétés thermiques des dendrimères mésomorphes carboxilanes (Figure 1.41).<sup>89</sup>

Pour les faibles générations du dendrimère, il n'y a pas d'influence significative de l'architecture du dendrimère. En effet, de la première à la quatrième génération, seulement des phases smectiques sont observées. Cela implique que le dendrimère change de forme et que les groupes mésogènes pointent perpendiculairement de part et d'autre du corps dendritique situé dans le plan (comme dans les exemples précédents). Cependant, l'enthalpie de la transition smectique-liquide isotrope diminue quand la génération augmente, ce qui induit une architecture de plus en plus rigide et sphérique. Ceci est dû à l'augmentation des interactions intramoléculaires entre les groupements mésogènes terminaux (plus la génération augmente, plus il y a de mésogènes terminaux et l'encombrement généré par ceux-ci induit une forme sphérique). Pour la cinquième génération, ils observent une phase smectique A à basse température, et une phase colonnaire rectangulaire puis hexagonale à plus hautes températures. Avec l'augmentation de la température, le dendrimère carboxilane prend d'avantage une forme sphérique, favorisant la formation de colonnes. Chaque colonne consiste en l'empilement de molécules ellipsoïdales, allongées dans la direction perpendiculaire à l'axe des colonnes.

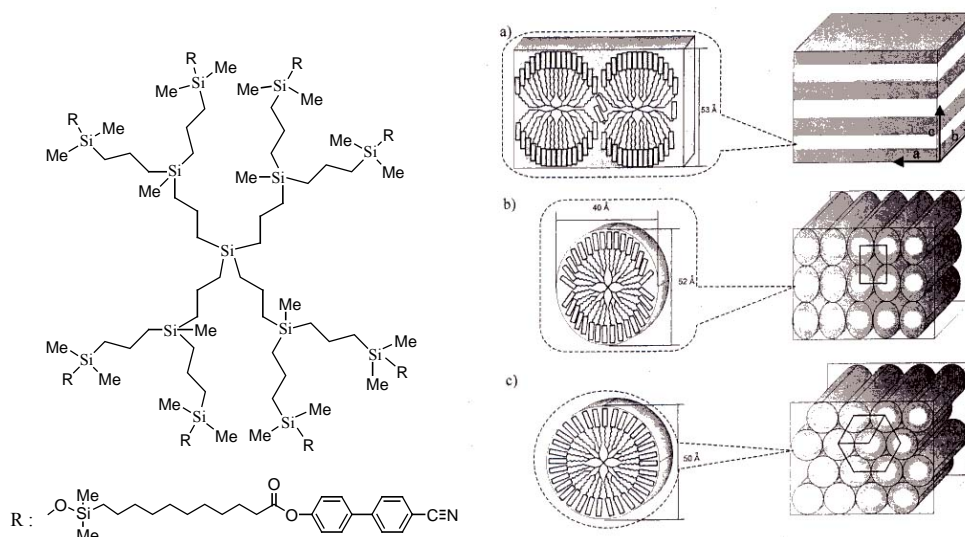


Figure 1.41 Dendrimère carboxilane de Shibaev et organisation moléculaire.<sup>89</sup>

Shibaev a décrit, en 2001, le premier dendrimère mésomorphe photosensible (Figure 1.42).<sup>90</sup> Il développe une phase smectique A, et présente un comportement photochimique intéressant en solution diluée et dans la phase liquide-cristalline (film fin). En effet, sous irradiation UV, ce dendrimère subit une isomérisation (E-Z) de la double liaison dans les deux cas (en solution et sur un film). Il observe également une photocycloaddition [2+2], mais seulement pour le dendrimère sur film, amenant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

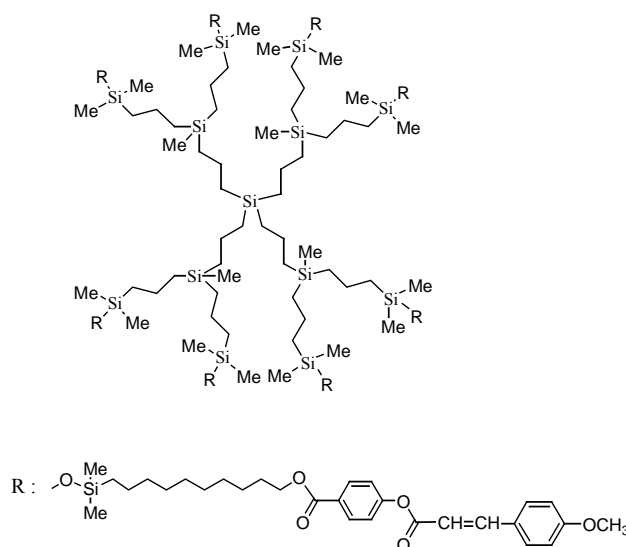


Figure 1.42 Dendrimère photosensible de Shibaev.<sup>90</sup>

### 1.3.1.4 Dendrimères liquides-cristallins contenant du fullerène

Deschenaux et al. ont synthétisé et décrit, depuis 1996, un grand nombre de dendrimères mésomorphes contenant du fullerène. Ils ont réussi à contourner la tendance de ce matériau à diminuer le caractère liquide-cristallin, du fait de sa taille et de sa forme, en utilisant des architectures dendritiques appropriées. Les dendrimères développent en général une phase

smectique A. L'organisation moléculaire dans la phase smectique A dépend de la génération du dendrimère. En effet, pour les faibles générations du dendrimère, l'organisation est déterminée par des facteurs stériques. Les cyanobiphényles d'une même molécule pointent dans la même direction et les fullerènes s'arrangent en bicouche.

Pour les hautes générations, le fullerène ne représente qu'une faible partie du dendrimère, ainsi l'organisation est gouvernée par les unités mésogènes (ici, cyanobiphényles). Les branches s'étendent, perpendiculairement au plan des couches, de part et d'autre du C<sub>60</sub> situé au centre (Figure 1.43).<sup>82,91</sup>

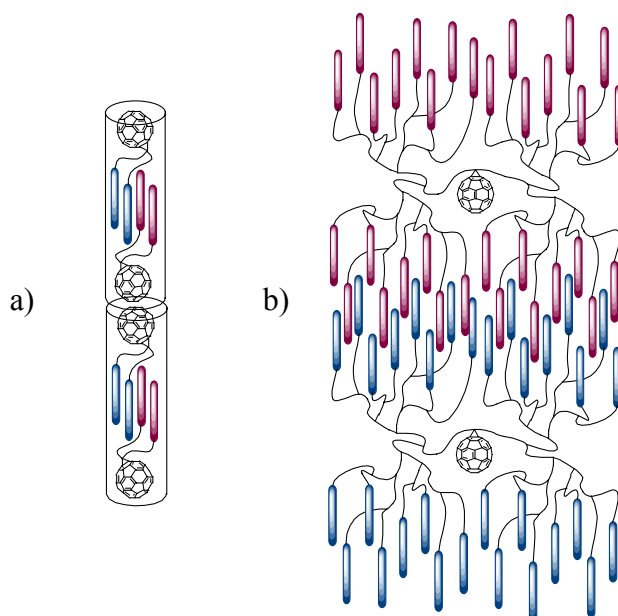
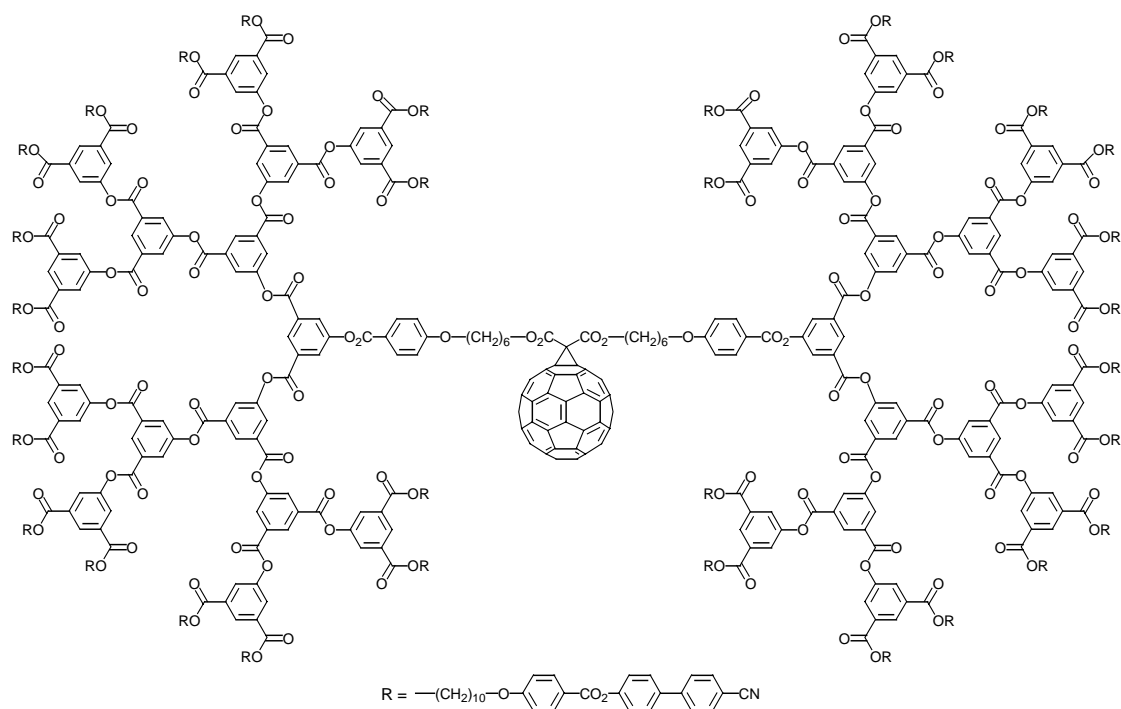


Figure 1.43 Exemple de dendrimère contenant du fullerène et organisations pour a) les faibles générations et b) les hautes générations.<sup>91</sup>

Nous avons montré, avec ces quelques exemples, que des phases lamellaires aussi bien que colonnaires peuvent être obtenues en faisant varier la nature chimique du groupe mésogène terminal, le corps dendritique, ainsi que la génération. D'autres modifications de la structure rendent possible le développement de nouveaux matériaux mésomorphes possédant des propriétés physiques intéressantes, tels que les métallodendrimères.

### 1.3.2 Métallodendrimères

Les dendrimères contenant des métaux sont appelés métallodendrimères. Les métallodendrimères sont des espèces supramoléculaires possédant des propriétés physiques, optiques, électrochimiques, photochimiques, biologiques, ou catalytiques. La littérature nous offre de nombreux exemples de dendrimères contenant des métaux au cœur, dans les branches ou encore à la périphérie.<sup>92</sup>

Nous allons nous intéresser tout particulièrement aux métallodendrimères contenant du ferrocène.

#### 1.3.2.1 Ferrocène au cœur d'une structure dendritique

Cardona et Kaifer ont été les premiers à publier des exemples de dendrimères à cœur ferrocénylé. Récemment, ils ont synthétisé et caractérisé deux séries de nouveaux dendrimères contenant un ferrocène monosubstitué (Figure 1.44). Ils ont démontré l'effet de la taille du dendron sur les propriétés électrochimiques du ferrocène, ainsi que sur sa capacité à se complexer dans une  $\beta$ -cyclodextrine. Le processus électrochimique est un processus d'oxydation réversible à un électron.

Avec un dendrimère de troisième génération, la taille du dendron est suffisante pour isoler le ferrocène des effets environnementaux et donc de la surface de l'électrode. Ainsi, la taille du dendrimère peut entraver le processus de transfert d'électron avec l'électrode. De même, elle va gêner la complexation du ferrocène avec une  $\beta$ -cyclodextrine.<sup>93</sup>

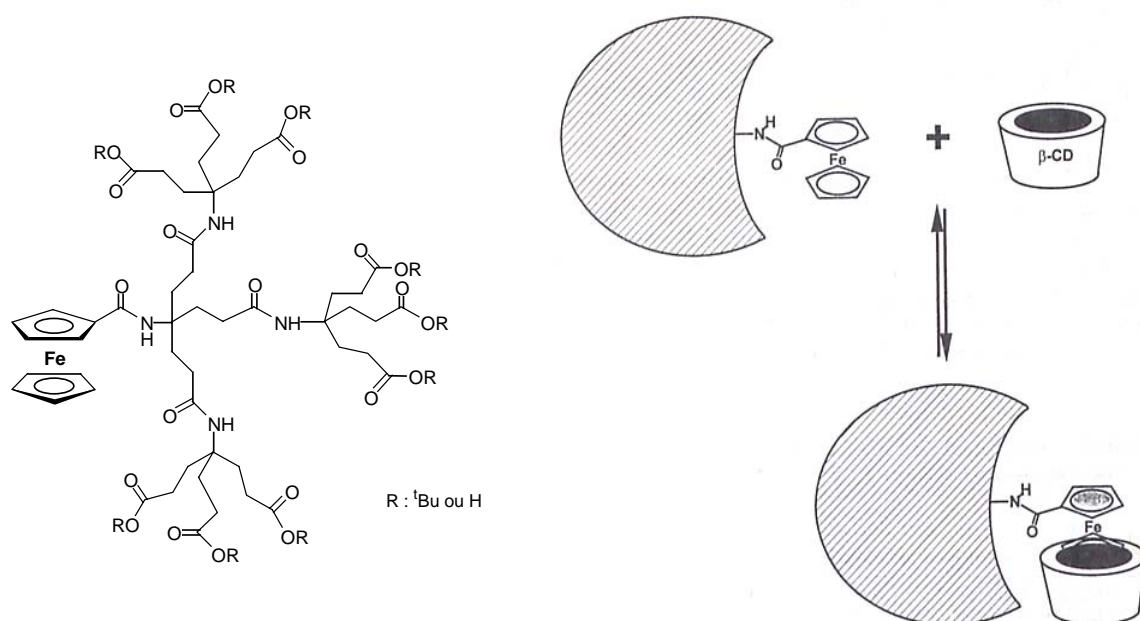


Figure 1.44 Dendrimères de Cardona et Kaifer et exemple de complexation dans une  $\beta$ -cyclodextrine.<sup>93</sup>

Toujours dans le cadre de dendrimères contenant une unité ferrocényle monosubstituée, Wang et *coll.* ont décrit des dendrimères phénylacétylènes (Figure 1.45) et réalisé une étude électrochimique sur les trois générations (G1, G2, G4).<sup>94</sup> Ils observent des potentiels allant de 70 mV pour la première génération à 99 mV pour la quatrième génération et la voltamétrie cyclique présente une séparation des pics de plus en plus larges quand la génération augmente.

Ils arrivent à la conclusion que le transfert d'électron ralentit avec la génération. En effet, leur dendrimère de quatrième génération enrobe le ferrocène et cela affecte le transfert d'électron entre le ferrocène et l'électrode.

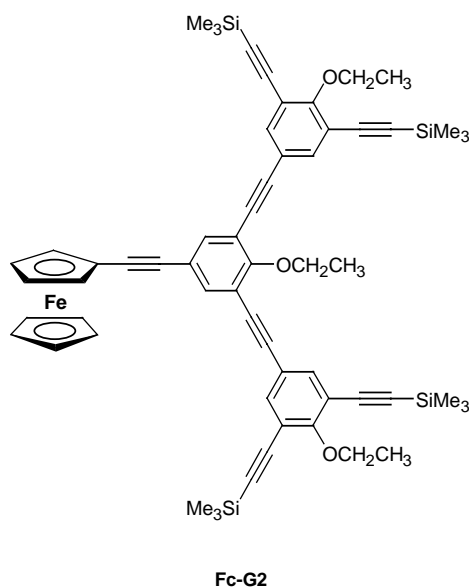


Figure 1.45 Dendrimère phénylacétylène de Wang et *coll.*<sup>94</sup>

Enfin en 2002, Credi et *coll.* ont développé des dendrimères carbohydrates au ferrocène mono- et disubstitué (Figure 1.46).<sup>95</sup> Cette structure dendritique affecte les propriétés du ferrocène, en lui conférant une solubilité dans l'eau et en influençant son comportement d'oxydoréduction.

Ils ont essayé de complexer les dendrimères dans des  $\beta$ -cyclodextrines. Ainsi, en milieu aqueux, dans le cas des dendrimères à unité ferrocényle monosubstituée, seul le ferrocène est protégé car le dendron se trouve à l'extérieur de la  $\beta$ -cyclodextrine. Par contre, dans le cas des dendrimères au ferrocène substitué en positions 1,1', aucune complexation n'est observée.

De nouveau, la taille du dendron joue un rôle prépondérant. En effet, le transfert d'énergie entre une espèce luminescente à l'état excité :  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et leurs dendrimères a été testé. Ils en ont conclu que le nombre de substituants sur le ferrocène ainsi que la génération du dendrimère jouaient un rôle crucial dans la protection du ferrocène contre des interactions éventuelles avec le solvant, une électrode, voire l'association avec un complexe.

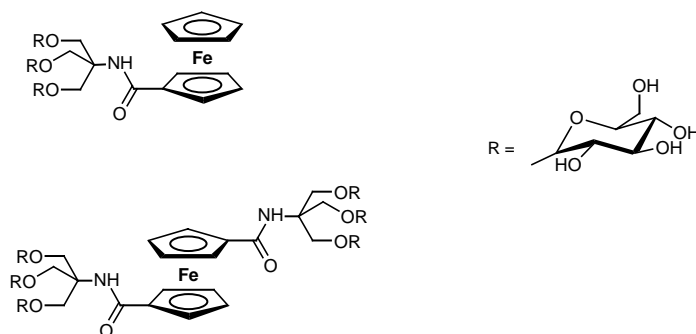


Figure 1.46 Dendrimères carbohydrates de Credi et *coll.*<sup>95</sup>

### 1.3.2.2 Ferrocène à la périphérie d'une structure dendritique

Cuadrado et *coll.* ont construit une nouvelle famille de dendrimères organométalliques contenant des unités ferrocényles. En 1997, ils ont décrit la synthèse et les propriétés d'oxydoréduction du premier dendrimère carbosilane contenant du ferrocène en périphérie. Ils poursuivent leurs objectifs (étendre cette méthode de synthèse convergente à de nouveaux matériaux) en synthétisant un dendrimère à cœur siloxane cyclique (Figure 1.47).<sup>96</sup> Les études de voltamétrie cyclique en solution ont révélé la présence de deux processus d'oxydoréduction bien séparés. Ceci indique une communication électronique entre les ferrocènes à travers le silyle. En effet, la différence observée est due à l'interaction électronique entre les deux sites métalliques, l'oxydation des quatre ferrocènes restant est plus difficile.

Un aspect intéressant de ce dendrimère résulte dans sa capacité à modifier la surface d'une électrode. En effet, à l'état oxydé, le dendrimère précipite en solution ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ce qui se traduit par un film électroactif détectable qui reste de manière persistante à la surface de l'électrode.

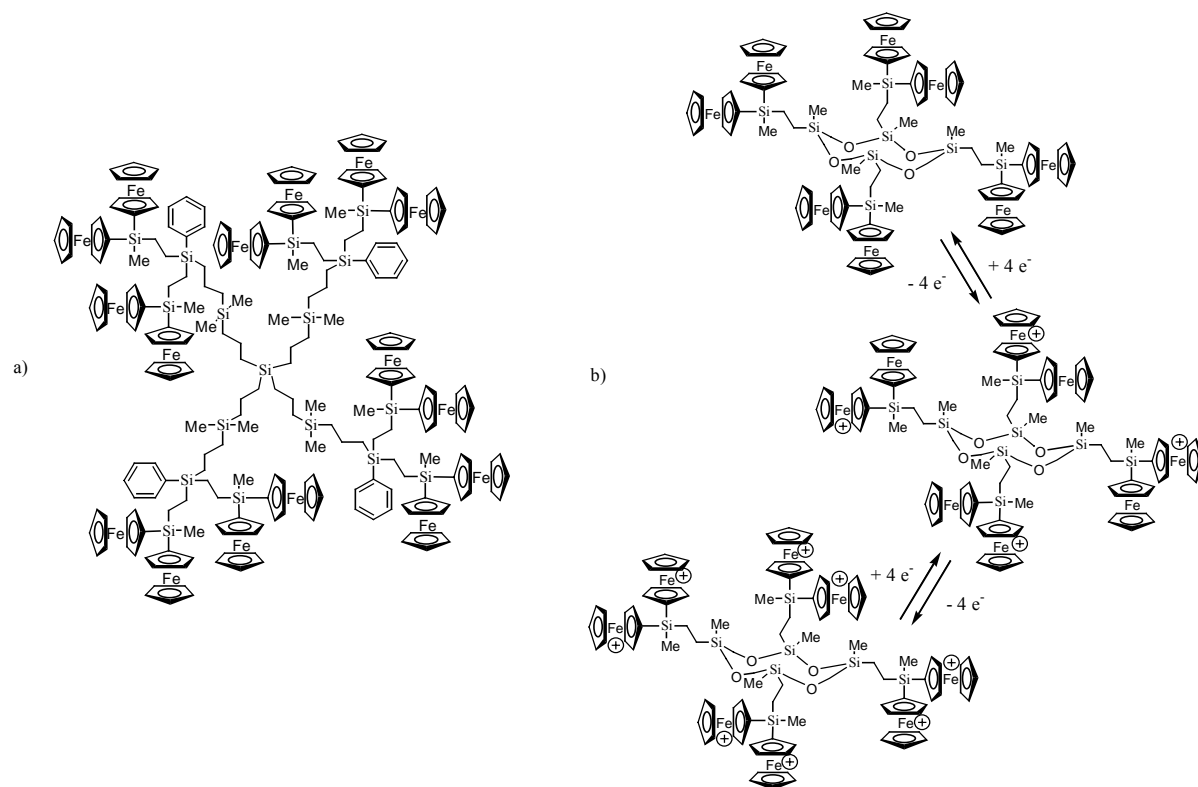


Figure 1.47 Dendrimères a) carbosilane et b) à cœur siloxane cyclique de Cuadrado et *coll.*<sup>96</sup>

Astruc et *coll.* se sont penchés sur l'étude de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des dendrons contenant des unités amidoferrocényles ou silylferrocényles en périphérie.<sup>97</sup> Ce type de nanoparticules reconnaît sélectivement des anions, tels que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ou encore  $\text{ATP}^{2-}$ , grâce au déplacement du potentiel d'oxydoréduction du ferrocène lors de l'introduction d'un anion dans le milieu. Ce déplacement est d'autant plus grand que la génération du dendrimère augmente. Le dendrimère contenant des unités silylferrocényles (Figure 1.48) présente un avantage : son oxydation est totalement réversible. Cependant, le déplacement du potentiel d'oxydoréduction provoqué par l'addition d'un anion est moins grand que dans le cas du dendrimère à unités amidoferrocényles.

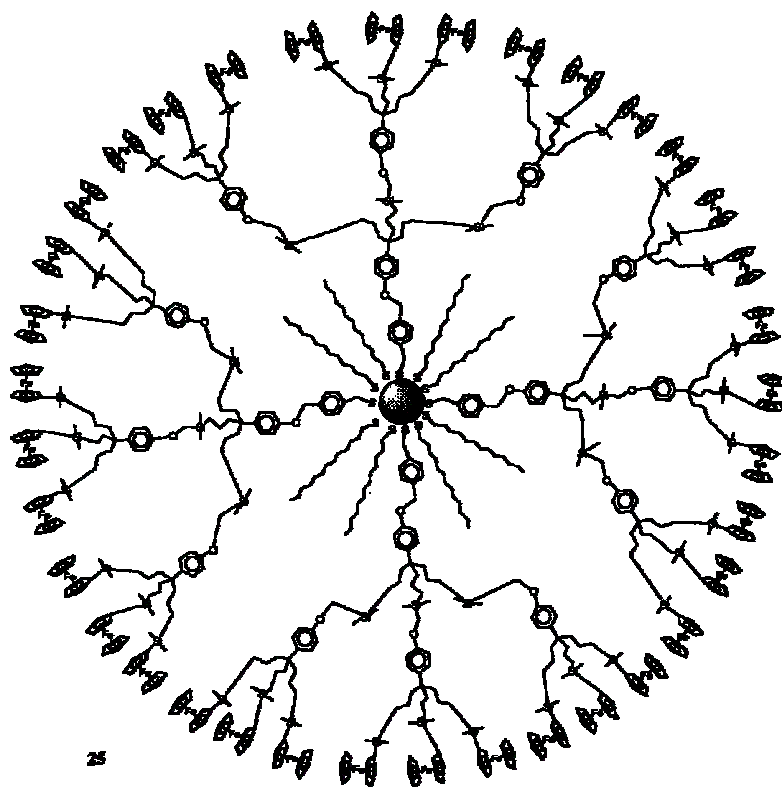


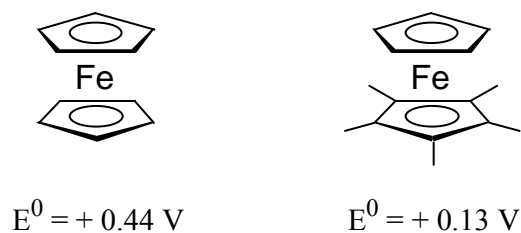
Figure 1.48 Nanoparticule d'or à unités silylferrocényle d'Astruc et coll.<sup>97</sup>

Pour le dosage d'anions, des électrodes à base de ces nanoparticules d'or ont été fabriquées. Le résultat est très satisfaisant. Elles reconnaissent les anions cités précédemment et ces électrodes modifiées sont en plus réutilisables.

En utilisant, encore une fois, le potentiel d'oxydoréduction du ferrocène, Astruc a synthétisé le premier dendrimère contenant des unités ferrocényles pentaméthylés capable de reconnaître un anion (Figure 1.49).<sup>98</sup> Il a synthétisé des dendrimères DAB jusqu'à la cinquième génération sur lesquels il a fait réagir de 4 à 64 équivalents (selon la génération) de chlorure d'acyle du ferrocène pentaméthylé.

Ce type de dendrimère reconnaît  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  plus nettement que son analogue non méthylé. Il observe également un léger effet de la génération du dendrimère sur le déplacement du potentiel lors de mesures dans le DMF.

Le ferrocène pentaméthylé possède un potentiel plus faible que le ferrocène. Il s'oxyde donc plus facilement. C'est donc un composé plus sensible au milieu (conditions acides) et donc à un possible effet de la structure dendritique.



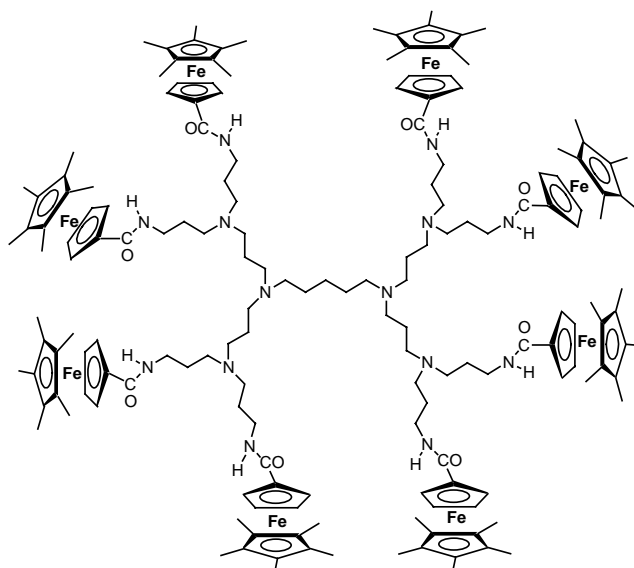
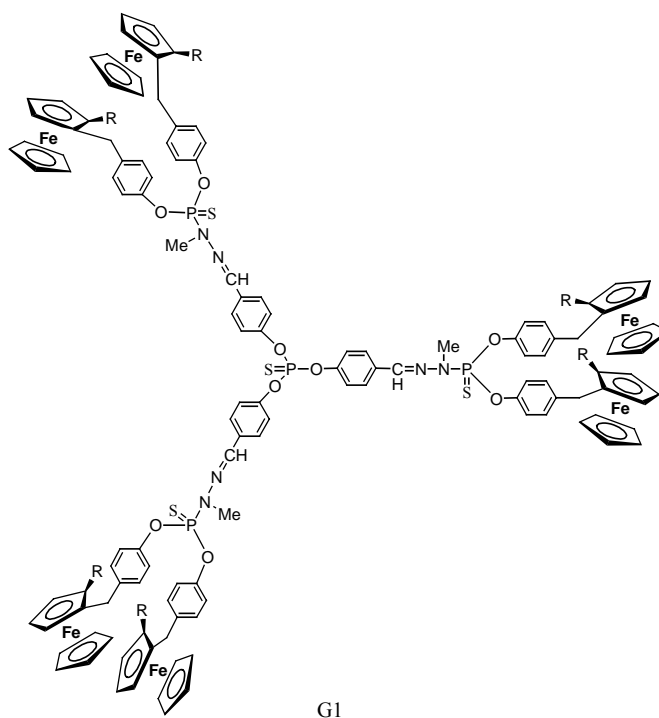


Figure 1.49 Métalodendrimère contenant un ferrocène pentaméthylé d'Astruc.<sup>98</sup>

Dans le groupe de Majoral, un des centres d'intérêt est l'étude de dendrimères phosphorés. En 2001, Majoral et *coll.* ont décrit la synthèse de nouveaux dendrimères chiraux contenant du ferrocène en périphérie (Figure 1.50).<sup>99</sup> Les études électrochimiques effectuées sur ces dendrimères ont montré un seul processus d'oxydoréduction. Cela implique que tous les ferrocènes s'oxydent indépendamment les uns des autres. De plus, ils n'observent aucun effet de la génération du dendrimère sur les propriétés d'oxydoréduction. L'étude des propriétés optiques de ce composé a montré que les rotations, spécifique et molaire, dépendent seulement du nombre de stéréogènes et non de la génération.



R : Me, Ph<sub>2</sub>P, Ph<sub>2</sub>PBH<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>PBH<sub>2</sub>CN

Figure 1.50 Dendrimère phosphoré de première génération de Majoral.<sup>99</sup>

Toujours dans le domaine des dendrimères phosphorés, Sengupta a synthétisé en 2003 un dendrimère à cœur cyclotriphosphazène (Figure 1.51).<sup>100</sup> Les douze ferrocènes sont électrochimiquement équivalents. Il observe également la précipitation du composé oxydé dans le dichlorométhane et son dépôt sur la cathode.

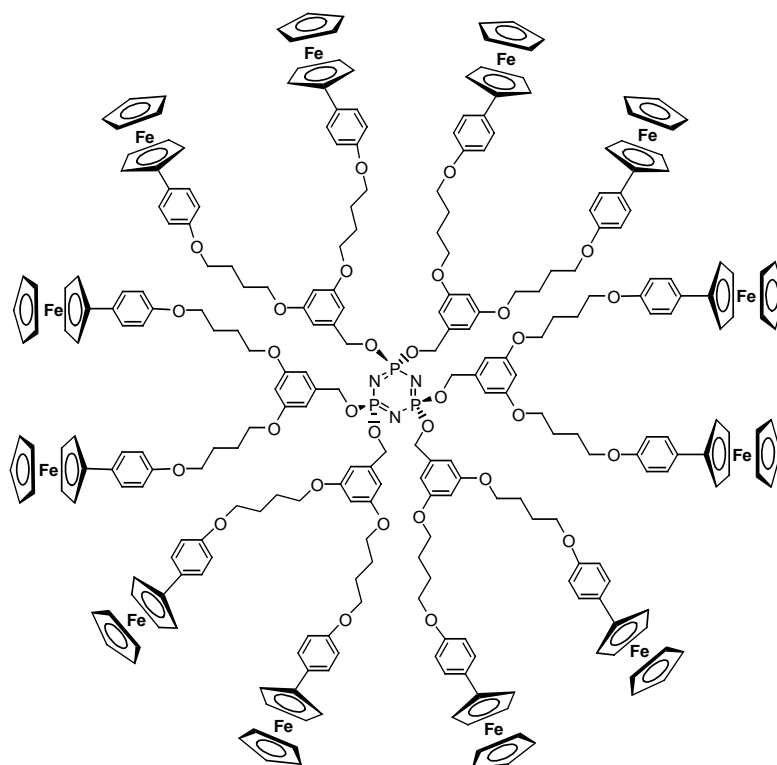


Figure 1.51 Dendrimère cyclotriphosphazène de Sengupta.<sup>100</sup>

### 1.3.2.3 Dendrimères cristaux liquides du ferrocène

Le premier dendrimère mésomorphe du ferrocène a été synthétisé par Deschenaux et *coll.* en 1997. Il s'agit d'un dendrimère de première génération à cœur arylester qui développe une phase smectique A et possède une bonne stabilité thermique.<sup>101</sup>

Plus tard, en 2001, ils décrivent la synthèse d'un dendrimère de deuxième génération contenant douze unités ferrocényles (Figure 1.52).<sup>102</sup> Le cholestérol est utilisé comme promoteur liquide-cristallin. Ce dendrimère développe également une phase smectique A et présente un potentiel de 930 mV.

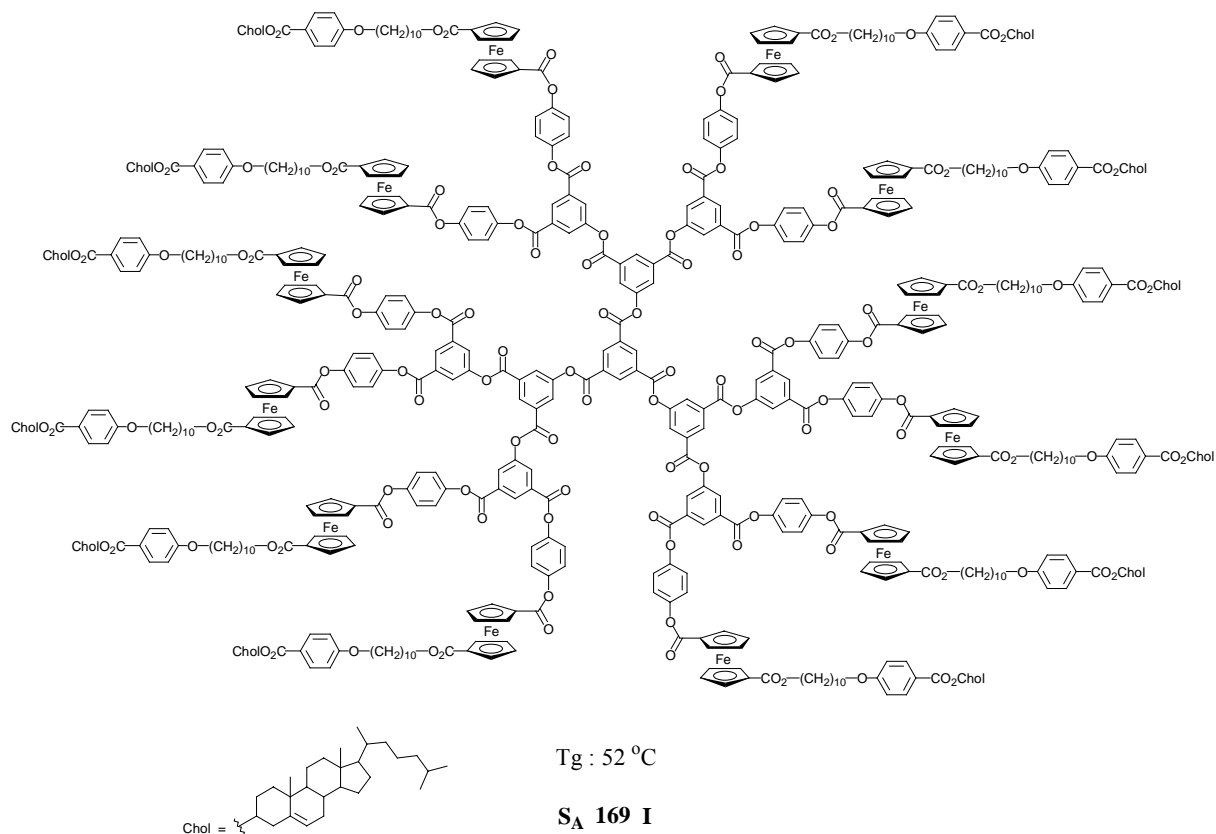


Figure 1.52 Dendrimère de deuxième génération synthétisé par Deschenaux et *coll.*<sup>102</sup>

En 1999, Deschenaux et *coll.* ont synthétisé un dendrimère mésomorphe contenant à la fois du ferrocène et du fullerène (Figure 1.53).<sup>103</sup> Ce dendrimère de deuxième génération présente une phase smectique A.

La présence de fullerène et de ferrocène dans un tel composé ouvre la porte au développement de dendrimères mésomorphes commutables et au transfert photo-induit d'électrons.

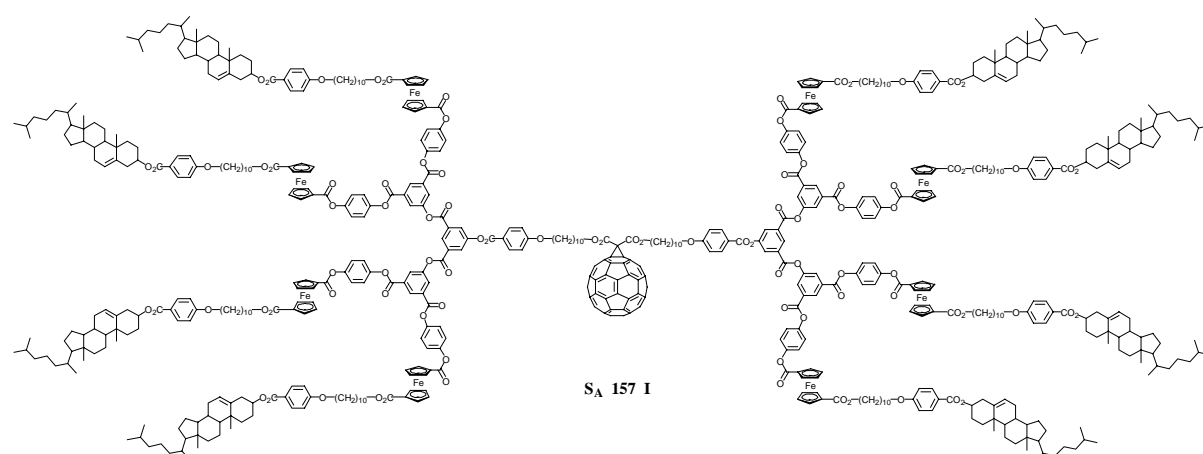


Figure 1.53 Dendrimère de deuxième génération contenant du fullerène et du ferrocène de Deschenaux et *coll.*<sup>103</sup>

Enfin, en 2003, Deschenaux et *coll.* ont publié un dendrimère mésomorphe du ferrocène à coeur arylester possédant 12 ferrocènes à sa périphérie (Figure 1.54).<sup>104</sup> Il diffère de celui décrit en 2001 par la position des ferrocènes et la nature du groupement mésogène.

Ce dendrimère (de deuxième génération) développe une phase smectique mais aucune texture typique n'a été obtenue au microscope à lumière polarisée. Seule l'étude par diffraction des rayons X a établi la nature smectique de cette phase.

Au cours de sa thèse, Vilches a synthétisé ce dendrimère de la première à la troisième génération.<sup>105</sup> La première génération présente des phases smectique C, smectique A et nématique. Son oxydation par NOBF<sub>4</sub> n'a pas donné le résultat escompté, puisque le dendrimère oxydé est instable thermiquement.

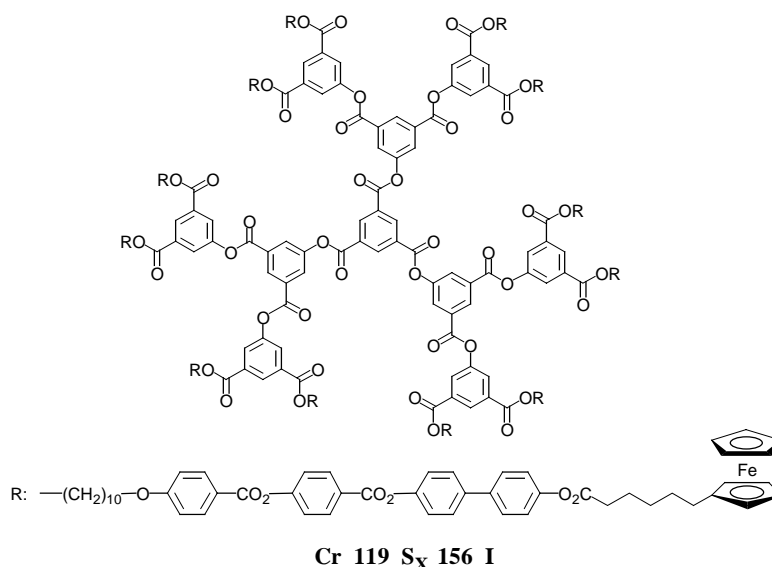
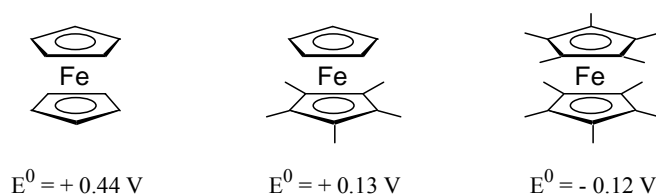


Figure 1.54 Dendrimère de deuxième génération contenant du ferrocène à sa périphérie de Deschenaux et *coll.*<sup>104</sup>

#### 1.4 Cristaux liquides du ferrocène perméthylé

L'introduction de groupes donneurs d'électrons sur le ferrocène induit une diminution de son potentiel d'oxydoréduction.



Le décaméthylferrocène est une molécule relativement riche en électrons qui a l'avantage d'être résistante vis à vis des réactions de substitution et d'hydrolyse. Il a été largement utilisé pour la préparation de complexes de transfert de charge, en particulier par Miller et *coll.*<sup>106</sup>

Il existe peu d'exemples dans la littérature de composés mésomorphes dérivés du ferrocène perméthylé.

En 1995, Zentel et *coll.* décrivent la synthèse de copolyesters contenant soit du ferrocène soit du ferrocène perméthylé.<sup>107</sup> Parmi tous les exemples cités, seul le copolymère contenant le ferrocène perméthylé (Figure 1.55) présente des propriétés liquides-cristallines.

En effet, il développe une phase smectique B ainsi qu'une phase smectique A, toutes deux énantiotropes. Cependant, il faut noter que la quantité de ferrocène incorporé dans le copolymère n'est que de 9%.

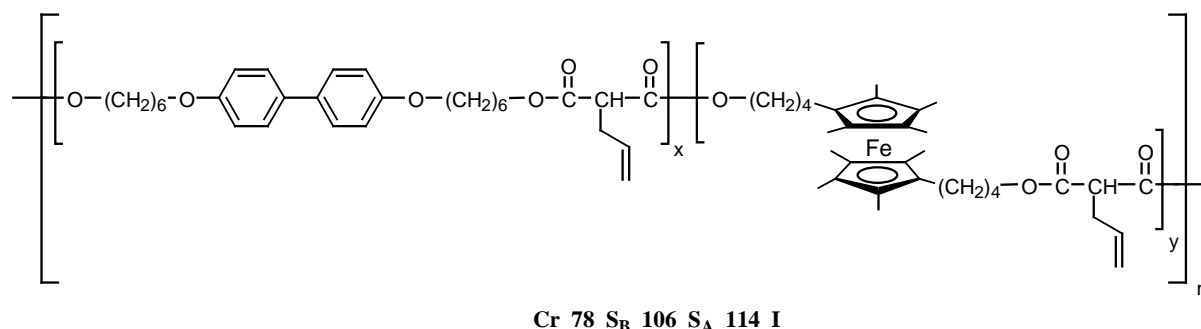
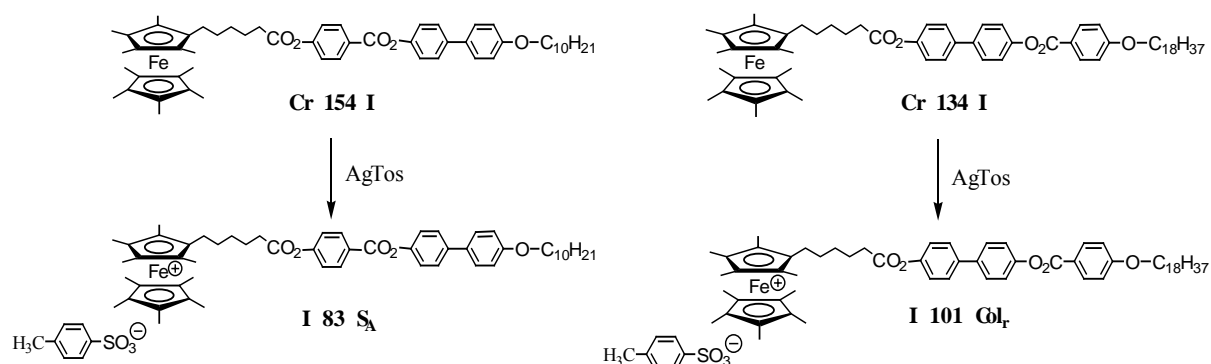


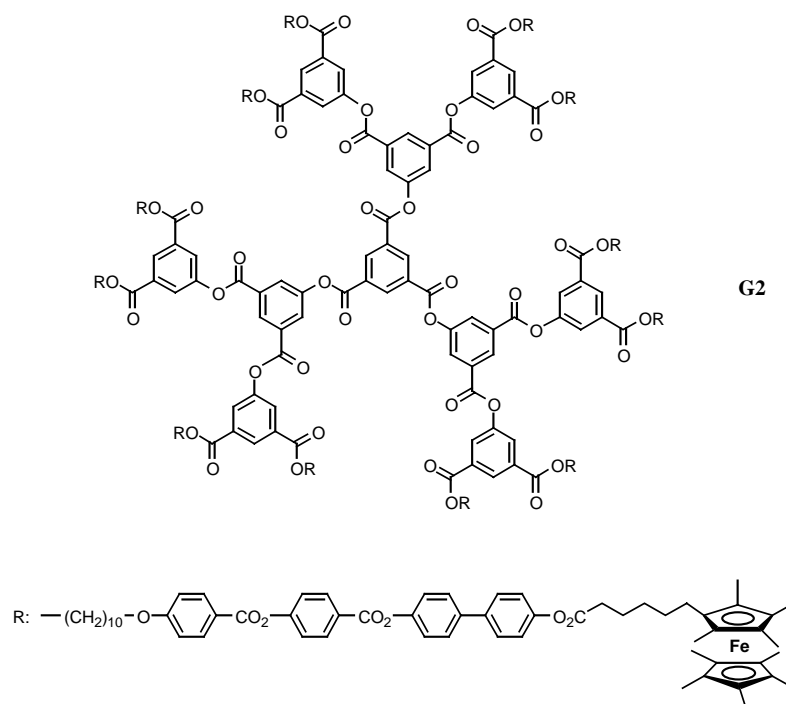
Figure 1.55 Polymère mésomorphe de Zentel et *coll.*<sup>107</sup>

En 1999, Deschenaux et *coll.* ont démontré que le couple ferrocène-ferrocénium perméthylé est capable de donner des cristaux liquides commutables.<sup>108</sup> En effet, ils ont pu modifier les propriétés liquides-cristallines de leurs composés par oxydation chimique. Ainsi, des composés non-mésomorphes développent des phases smectiques ou colonnaires après oxydation par le tosylate d'argent.



Enfin, en 2001, au cours de sa thèse, Vilches a synthétisé les premiers dendrimères mésomorphes contenant du ferrocène perméthylé en périphérie.<sup>105</sup> Ces dendrimères présentent une bonne stabilité thermique et développent une phase nématique énantiotrope (le domaine mésomorphe augmentant avec la génération).

L'oxydation de ces composés a entraîné une modification des phases : de nématique à smectique. Selon le contre-anion utilisé, elle observe des températures d'isotropisation différentes et des domaines liquides-cristallins plus ou moins grands.



**Figure 1.57 Premier dendrimère mésomorphe contenant du ferrocène perméthylé.<sup>105</sup>**

## 1.5 Conclusion

Ces dernières années, des composés aux propriétés et aux applications variées ont été développés, que se soit dans le domaine des polymères ou celui des dendrimères. L'apport du caractère liquide-cristallin à de tels composés a suscité un grand intérêt parmi les groupes de recherche. Ils ont pu établir une corrélation entre la structure de ces macromolécules et l'organisation supramoléculaire.

Dans le cas des polymères, les propriétés liquides-cristallines peuvent être modulées en fonction du type de polymère (polyéther, polyester, polysiloxane) et du groupe mésogène utilisé (calamitique ou discotique). En ce qui concerne les dendrimères, le mésomorphisme peut être contrôlé en faisant varier le groupe mésogène, le corps dendritique, ainsi que la génération du dendrimère. Dans ce cas, l'organisation moléculaire dépend surtout de la génération du dendrimère et des interactions entre les groupements mésogènes périphériques.

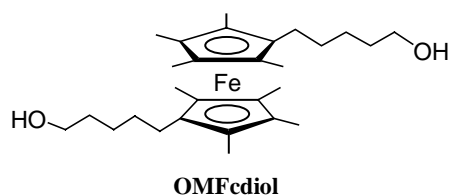
De nombreuses structures contenant du ferrocène ont été synthétisées afin d'exploiter les propriétés d'oxydoréduction pour des applications comme détecteurs d'ions par exemple. Le ferrocène permet généralement de modifier les propriétés mésomorphes en fonction de l'état d'oxydation, qu'il soit présent dans un polymère ou dans un dendrimère. Aussi, les composés obtenus dans ces cas, sont d'un grand intérêt pour une application dans le domaine des matériaux commutables.

Les travaux sur le ferrocène perméthylé n'en sont encore qu'à leur début. Le peu de publications dans ce domaine montre qu'il reste de nombreuses propriétés et applications à découvrir.

## **2 But du travail**

Le but de cette thèse est l'étude de nouveaux matériaux du ferrocène peralkylé. Ce travail est divisé en deux parties :

Dans la première partie, notre objectif a été de synthétiser des polysiloxanes mésomorphes contenant, dans leurs chaînes principales, le ferrocène perméthylé. Pour le réaliser, nous avons préparé des monomères et composés modèles afin d'en étudier les relations structure/propriétés mésomorphes. Ces composés nous permettent ainsi d'envisager les propriétés des polysiloxanes correspondants. La méthode de polymérisation choisie est la polyaddition de monomères bifonctionnels faisant intervenir une réaction d'hydrosilylation entre une fonction vinylique (présente sur le monomère) et une fonction silane. Nous avons également réalisé la synthèse d'un élastomère par réaction d'hydrosilylation entre un monomère et un copolysiloxane, afin d'en observer le comportement liquide-cristallin. Notre objectif a été ensuite d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction de l'**OMFcdiol** pour modifier les propriétés liquides-cristallines des différents composés (monomères, composés modèles, polymères).



Dans la deuxième partie, notre objectif a été de synthétiser des dendrimères mésomorphes possédant au centre de leur édifice un ferrocène peralkylé. Pour ce travail, nous nous sommes basés sur les travaux de Vilches,<sup>105</sup> qui a obtenu les premiers dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé, et sur les travaux de Schweissguth,<sup>108</sup> qui a mis en évidence l'influence des propriétés d'oxydoréduction du ferrocène sur les propriétés mésomorphes. Nous avons synthétisé, par une méthode convergente, des dendrons arylesters possédant à leurs périphéries des unités mésogènes chirales, et nous les avons estérifiés avec l'**OMFcdiol** pour obtenir deux séries de dendrimères jusqu'à la deuxième génération. Ces mésogènes chiraux ont été choisis dans le but d'obtenir si possible des mésophases chirales. Notre objectif a été ensuite d'oxyder les dendrimères avec un sel d'argent afin d'étudier l'influence de l'oxydation du ferrocène sur les propriétés mésomorphes des dendrimères.

### **3 Monomères et composés modèles mésomorphes contenant un ferrocène peralkylé**

**Essais de polymérisation et synthèse d'un élastomère**

### 3.1 Introduction

L'objectif premier de ce chapitre est l'incorporation du ferrocène perméthylé dans l'architecture de polymères linéaires et/ou d'élastomères. Malheureusement, ce but n'a pas été atteint dans le cas des polymères linéaires. Cependant, nous avons synthétisé des composés modèles qui nous permettent de subodorer les propriétés mésomorphes des polymères attendus.

Les propriétés d'oxydoréduction de l'unité ferrocényle et la structure du groupement mésogène nous ont permis d'induire ou de modifier les propriétés liquides-cristallines des monomères et des composés modèles, comme cela a été montré dans l'introduction (chap I, 1.2.2). Nous avons ainsi modifié la position des groupements aromatiques et l'orientation de la fonction ester de la partie mésomorphe afin d'en étudier l'influence sur le mésomorphisme.

Le choix de synthétiser des polysiloxanes vient du fait que se sont des polymères à basses températures de transition et possédant une bonne stabilité thermique.

La première partie de ce travail a été la synthèse d'un dérivé de l'octaméthylferrocène (**OMFcdiol**) qui nous servira tout au long de cette thèse (Figure 3.1).

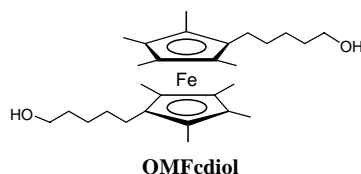


Figure 3.1 Dérivé de l'octaméthylferrocène.

Nous avons également synthétisé des unités mésogènes contenant ou non une insaturation, dans le but d'étudier l'influence de la double liaison sur les propriétés liquides-cristallines des monomères et des composés modèles qui en découleront (Figure 3.2).

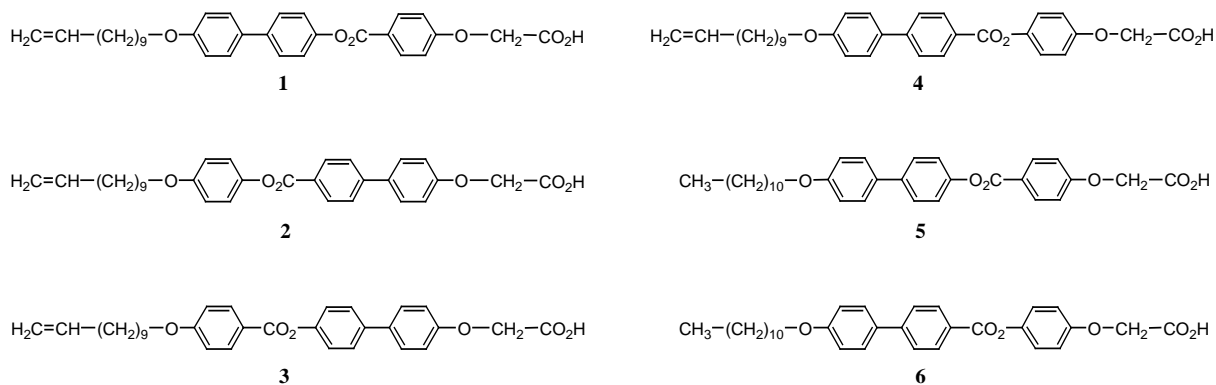
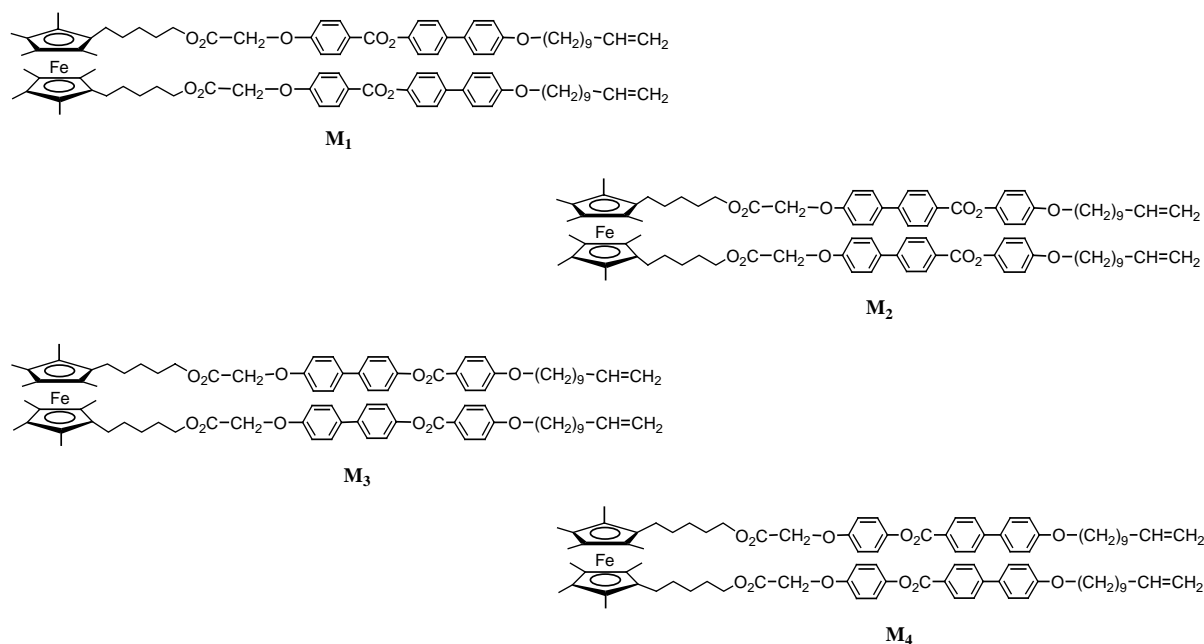
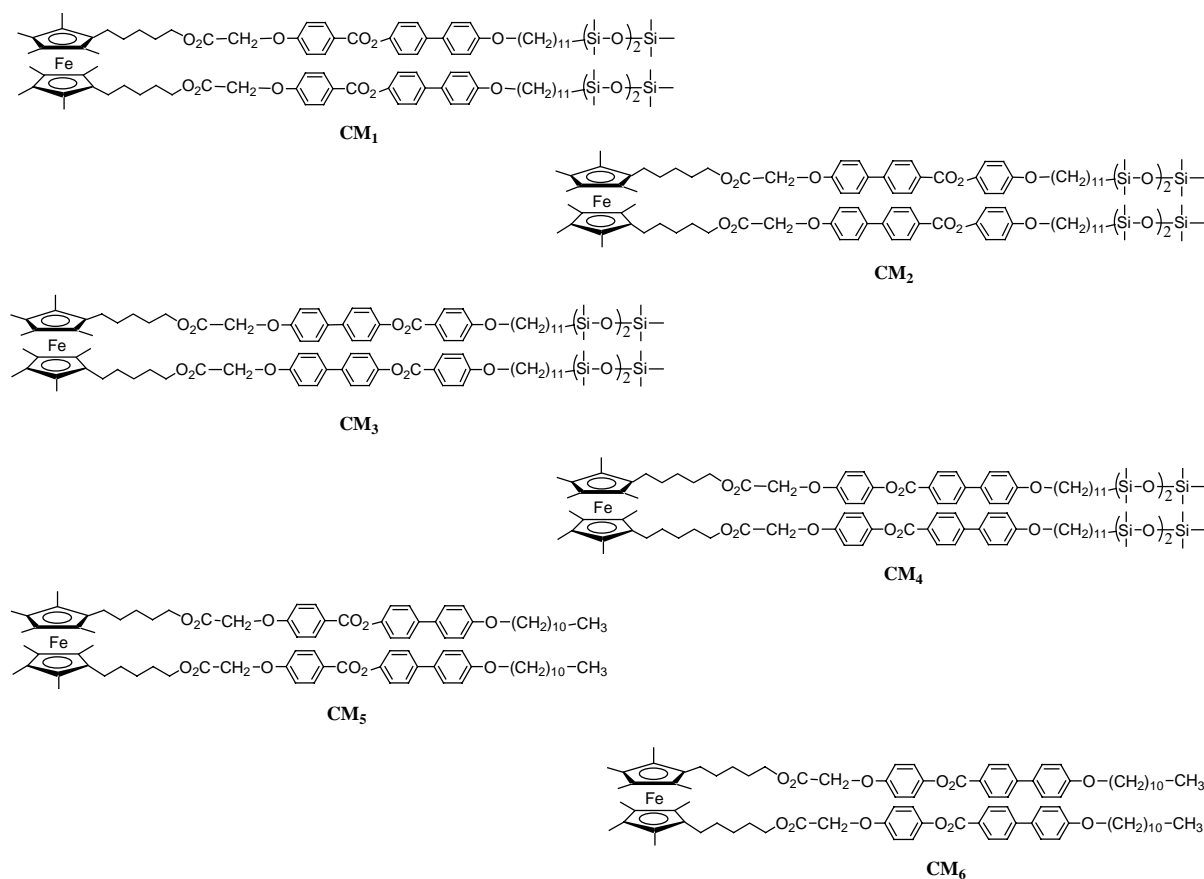


Figure 3.2 Unités mésogènes 1 à 6.

Nous avons ensuite synthétisé, à partir des unités mésogènes 1 à 4, une série de monomères : **M<sub>1</sub>**, **M<sub>2</sub>**, **M<sub>3</sub>**, et **M<sub>4</sub>** (Figure 3.3).


 Figure 3.3 Monomères **M<sub>1</sub>**, **M<sub>2</sub>**, **M<sub>3</sub>**, **M<sub>4</sub>**.

Enfin, les composés modèles **CM<sub>1</sub>**, **CM<sub>2</sub>**, **CM<sub>3</sub>**, et **CM<sub>4</sub>** ont été obtenus à partir des monomères **M<sub>1</sub>**, **M<sub>2</sub>**, **M<sub>3</sub>**, et **M<sub>4</sub>** par une réaction d'hydrosilylation avec le 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane (Figure 3.4). Les composés modèles **CM<sub>5</sub>** et **CM<sub>6</sub>** sont, quant à eux, synthétisés à partir des unités mésomorphes **5** et **6**.


 Figure 3.4 Composés modèles **CM<sub>1</sub>**, **CM<sub>2</sub>**, **CM<sub>3</sub>**, **CM<sub>4</sub>**, **CM<sub>5</sub>** et **CM<sub>6</sub>**.

La seconde partie de ce travail a été d'oxyder les monomères et les composés modèles avec du tosylate d'argent, afin d'étudier l'évolution des propriétés mésomorphes.

## 3.2 Synthèses

### 3.2.1 Synthèse du dérivé de l'octaméthylferrocène

Pour obtenir le dérivé de l'octaméthylferrocène, nous avons choisi d'utiliser la méthode de synthèse proposée par Vilches,<sup>105</sup> tout en modifiant les conditions de l'avant-dernière étape (Schéma 3.1).

Le 2-bromo-2-butène est traité avec du lithium métallique et de la 6-caprolactone pour former l'intermédiaire **7**. L'ajout d'acide *p*-toluènesulfonique monohydraté permet la cyclisation de l'intermédiaire et conduit à **8**. La fonction hydroxy de **8** est ensuite protégée par un groupement benzyle en présence d'hydrure de sodium. La déprotonation de **9** avec du LDA dans le THF sec à -78°C, suivie de l'addition de FeCl<sub>2</sub> à -60°C, permet d'obtenir **10** avec un rendement pouvant aller de 25 à 60%. Pour cette réaction, il faut toujours vérifier la pureté de **9**, car il se décompose lentement au réfrigérateur, la pureté du LDA (il ne doit pas être hydraté), et du THF sec. Enfin, **10** est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène.

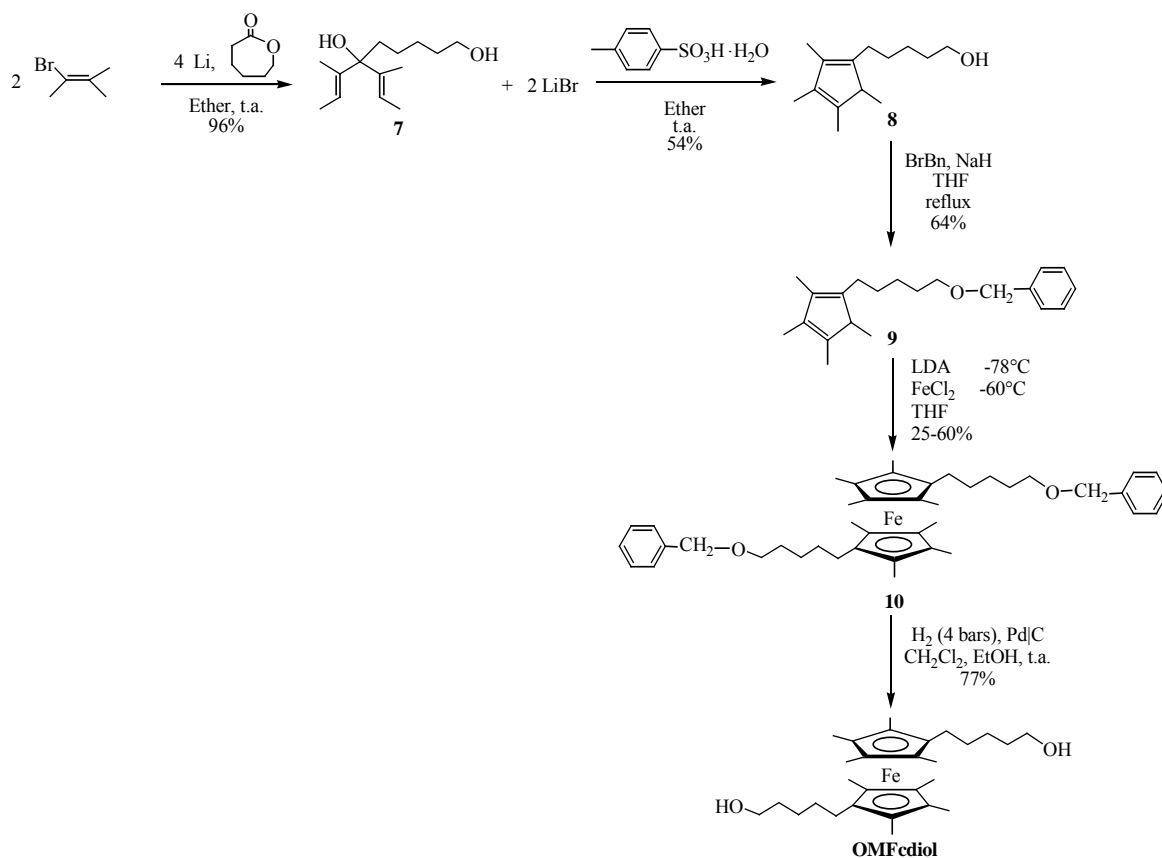


Schéma 3.1

Le potentiel d'oxydoréduction de l'octaméthylferrocène est de 0,01V (SCE dans CH<sub>3</sub>CN / 0,1M [n-Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>). Ceci explique la difficulté d'utilisation du dérivé de

l'octaméthylferrocène en synthèse car il s'oxyde assez facilement lorsque le milieu est acide. Par exemple, les réactions dans le dichlorométhane exigent que le solvant soit passé préalablement sur alumine basique, les colonnes de silice doivent être traitées auparavant avec de la triéthylamine. Il est donc plus simple d'introduire le dérivé de l'octaméthylferrocène (**OMFcdiol**) lors de la dernière étape, afin d'éviter au maximum les pertes par oxydation.

### 3.2.2 Synthèse des unités mésogènes 1 à 6

#### 3.2.2.1 Unité mésogène 1

L'éthérisation entre le 4-hydroxybenzoate de benzyle et le bromoacétate de *tert*-butyle, en présence de  $K_2CO_3$  et de l'éther couronne 18C6, conduit au composé **11**.<sup>105</sup> La réaction du 4,4'-dihydroxybiphényle avec le 11-bromo-1-undécène, en présence de NaH, donne le produit **13**.<sup>109</sup> Après déprotection du composé **11** par hydrogénation catalytique, **12**<sup>105</sup> est estérifié avec **13** en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, ce qui conduit à **14**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **14** permet d'éliminer le groupe *tert*-butyle de la fonction ester et ainsi d'obtenir **1** (Schéma 3.2).

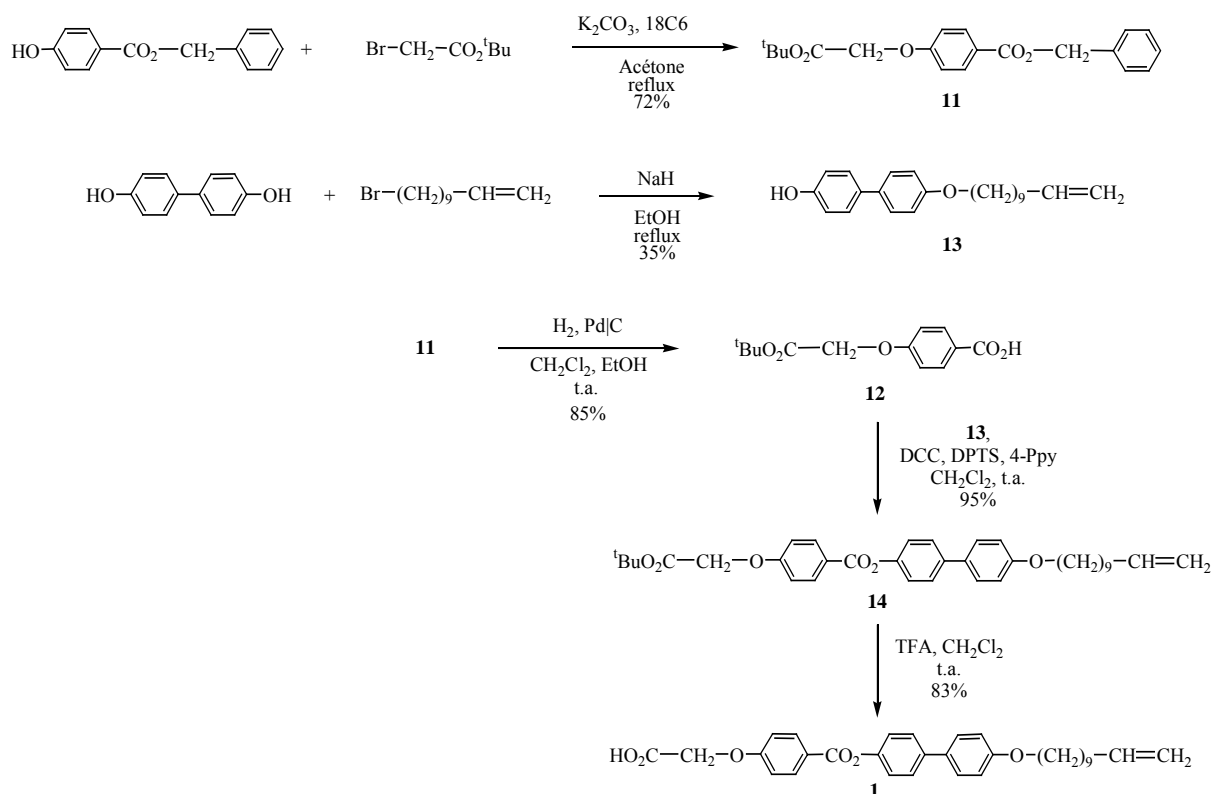


Schéma 3.2

#### 3.2.2.2 Unité mésogène 2

L'éthérisation entre l'hydroquinone et le 11-bromo-1-undécène, en présence de NaH, conduit au composé **15**. L'acide 4-hydroxy-4'-biphénylcarboxylique est traité avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSCl) afin de protéger ses deux fonctions actives (**16**). L'action de l'acide acétique permet la déprotection de la fonction ester de **16** et conduit à

**17**,<sup>110</sup> lequel est estérifié avec **15** en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS pour obtenir **18**. Le groupe TBDMS est ensuite éliminé par l'action du fluorure de tétrabutylammonium dans le THF technique. L'éthérisation de **19** avec le bromoacétate de *tert*-butyle en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de l'éther couronne 18C6 conduit au composé **20**. L'acide trifluoroacétique élimine le groupe *tert*-butyle de la fonction ester et conduit à **2** (Schéma 3.3).

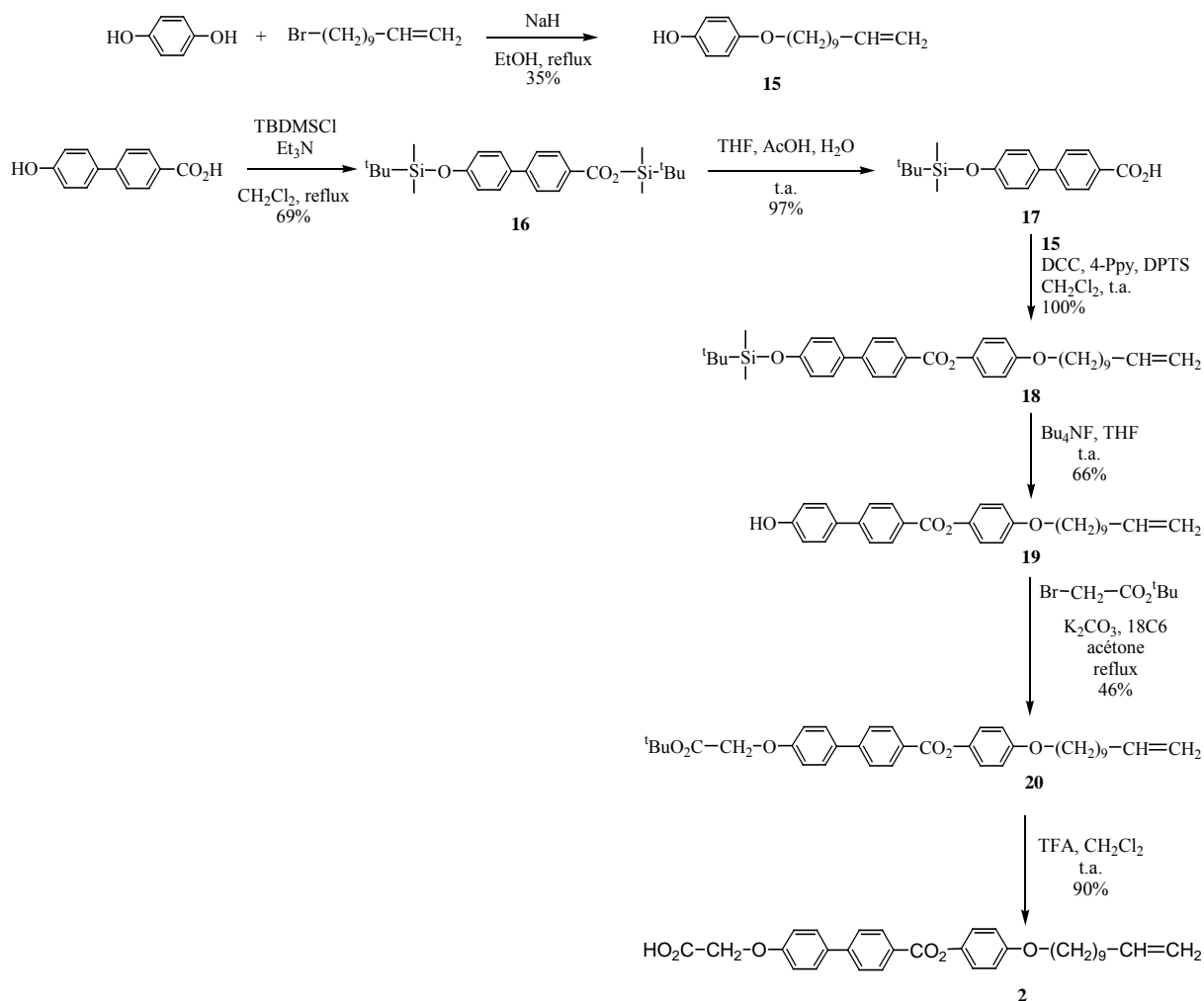


Schéma 3.3

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de **2** est présenté à la Figure 3.5. Nous observons six doublets dans la zone des protons aromatiques (entre 8,00 et 6,40 ppm). Les protons vinyliques portés par les carbones 25 et 26 résonnent, sous la forme de deux multiplets, entre 5,60 et 4,50 ppm. Les protons en C<sub>2</sub> apparaissent sous forme de singulet à 4,32 ppm. Le triplet à 3,62 ppm correspond aux protons en C<sub>16</sub>, quant au reste des protons aliphatiques, ils résonnent entre 1,85 et 0,80 ppm.

Un agrandissement de la zone entre 5,60 et 4,50 ppm est proposé à la Figure 3.6. Le multiplet centré à 5,46 ppm correspond au signal du proton en C<sub>25</sub>, quant à celui centré à 4,62 ppm, il correspond aux protons en C<sub>26</sub> du système vinylique.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des autres unités mésogènes insaturées ressemblent à celui-ci, avec quelques variations au niveau des déplacements dans la zone des protons aromatiques, ainsi que pour les signaux des méthyles en α de la fonction acide et de la fonction phénoxy.

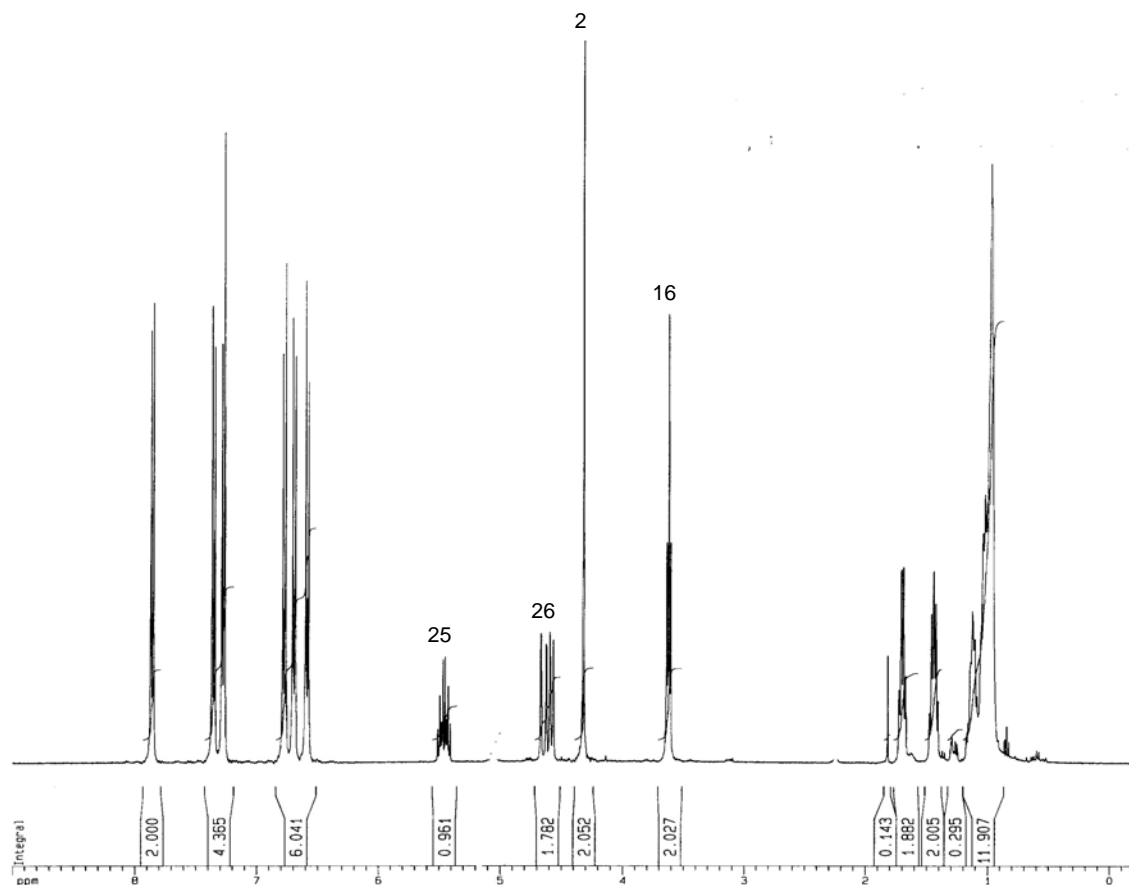
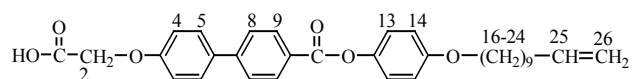


Figure 3.5 Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{d}_6\text{-DMSO}$ , 400 MHz) de **2**.

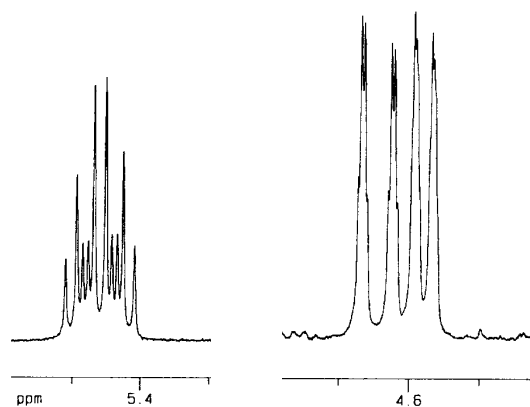


Figure 3.6 Agrandissements des multiplets caractéristiques des protons vinyliques.

### 3.2.2.3 Unité mésogène 3

La fonction hydroxy du 4-(hydroxy)benzoate de méthyle est protégée par un groupement benzyle en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un mélange DMF/THF : 4/1, pour obtenir

**21**,<sup>111,112</sup> lequel est saponifié pour conduire à **22**.<sup>111</sup> L'éthérisation entre le 4,4'-dihydroxybiphényle et le bromoacétate de *tert*-butyle, en présence de NaH, permet d'obtenir **23** qui est estérifié avec **22** pour donner le composé **24**. Celui-ci est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène pour conduire au produit **25**. L'éthérisation de **25** avec le 11-bromo-1-undécène en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de l'éther couronne 18C6 conduit au composé **26**. Enfin, l'action de l'acide trifluoroacétique sur **26** permet d'éliminer le groupe *tert*-butyle (Schéma 3.4).

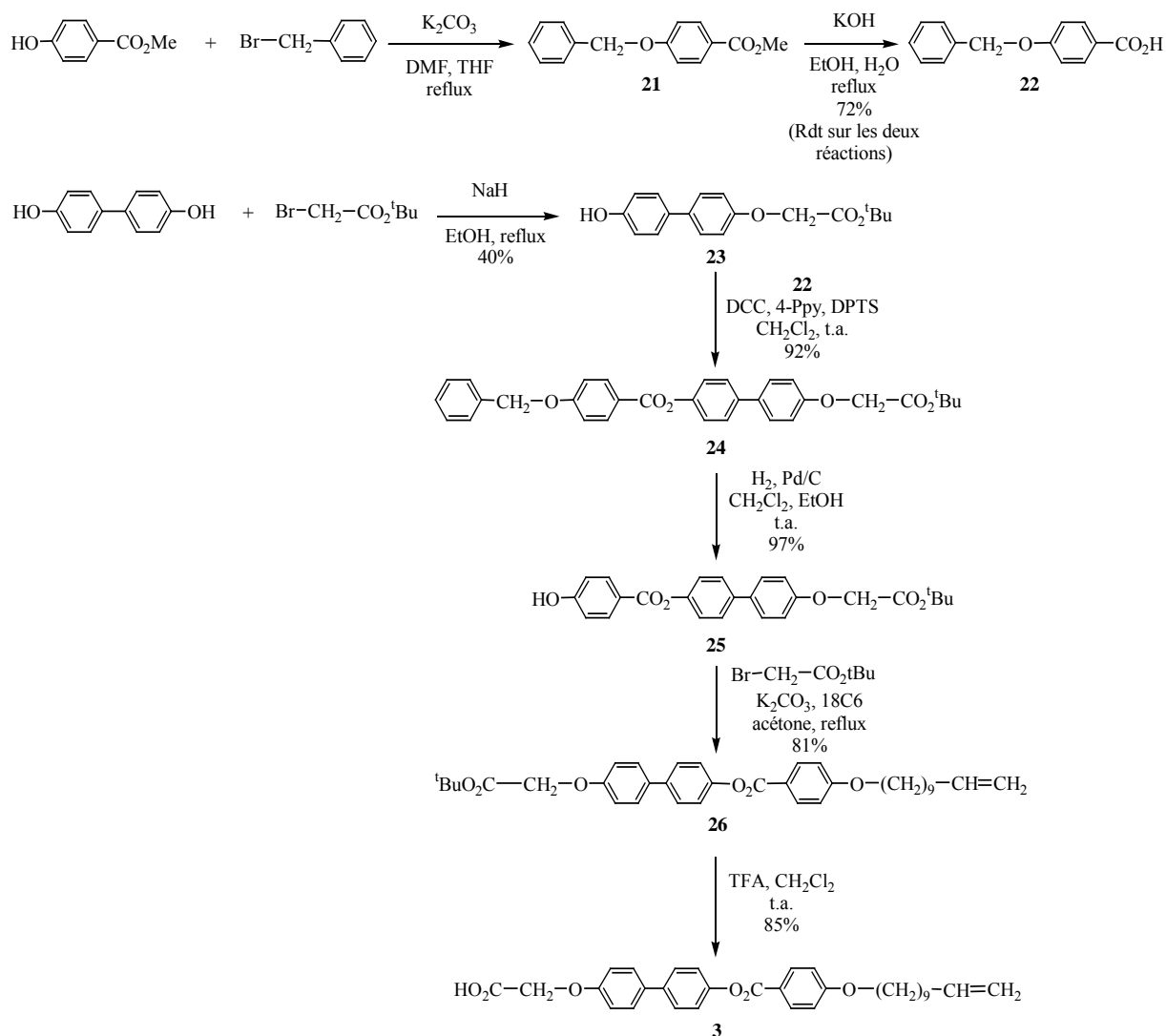


Schéma 3.4

### 3.2.2.4 Unité mésogène 4

L'éthérisation entre l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique et le 11-bromo-1-undécène en présence de KOH conduit au composé **27**.<sup>44,113</sup> L'éthérisation de l'hydroquinone monobenzylée avec le bromoacétate de *tert*-butyle dans l'acétone donne le produit **28**, qui est déprotégé par hydrogénation catalytique pour obtenir **29**.<sup>114</sup> L'estérification de **27** avec **29**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au composé **30**. L'acide trifluoroacétique élimine le groupe *tert*-butyle et donne **4** (Schéma 3.5).

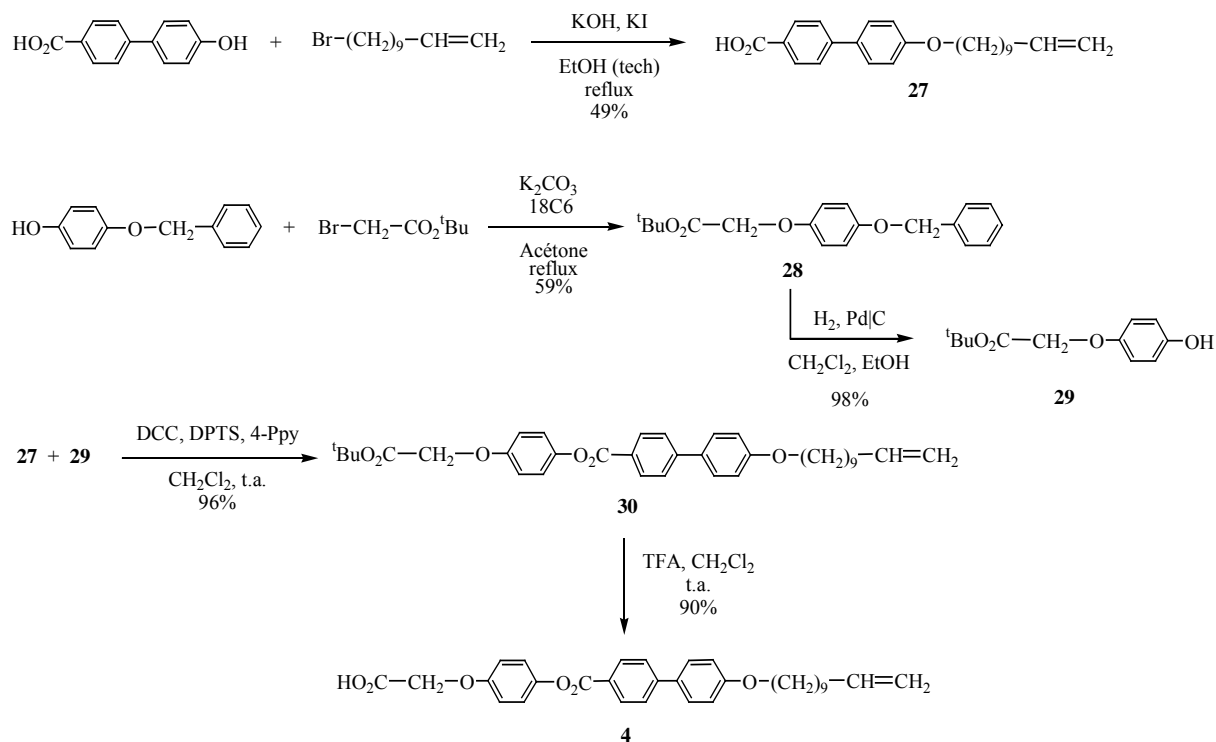


Schéma 3.5

### 3.2.2.5 Unité mésogène 5

L'éthérisation du 4,4'-dihydroxybiphényle avec le bromoundécane, en présence de NaH, donne le produit **31**.<sup>115</sup> Ce dernier réagit ensuite avec **12**, lors d'une estérification dans le dichlorométhane avec de la DCC, de la 4-Ppy et du DPTS, ce qui conduit au composé **32**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **32** élimine le groupe *tert*-butyle et donne **5** (Schéma 3.6).

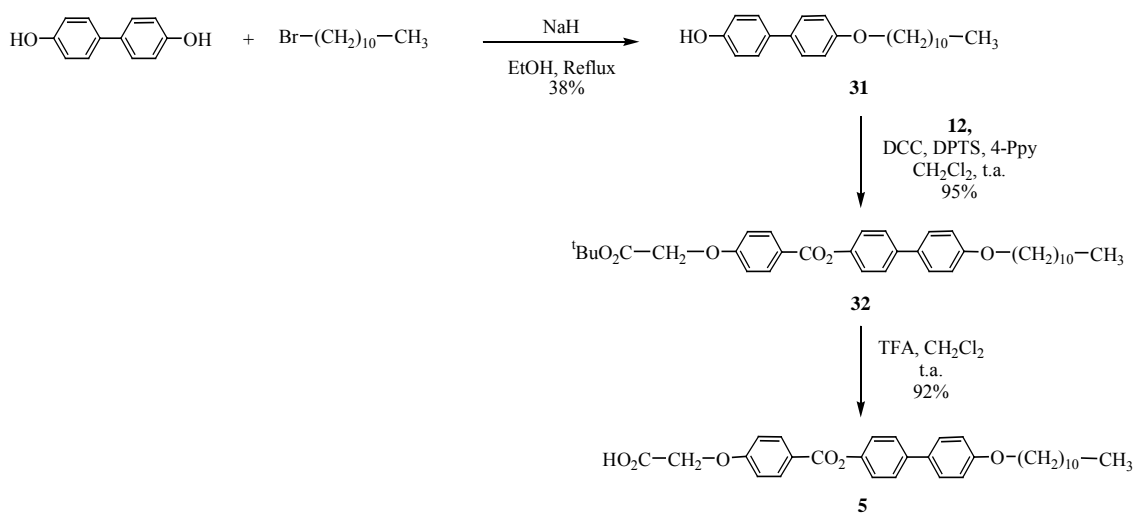


Schéma 3.6

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de **5** est présenté à la Figure 3.7. Les protons aromatiques apparaissent sous la forme de six doublets entre 8,00 et 6,40 ppm. Les protons en C<sub>2</sub>

résonnent sous la forme d'un singulet à 4,30 ppm. Le triplet à 3,58 ppm correspond aux protons en C<sub>16</sub>, quant au reste des protons aliphatiques, ils apparaissent entre 1,50 et 0,40 ppm.

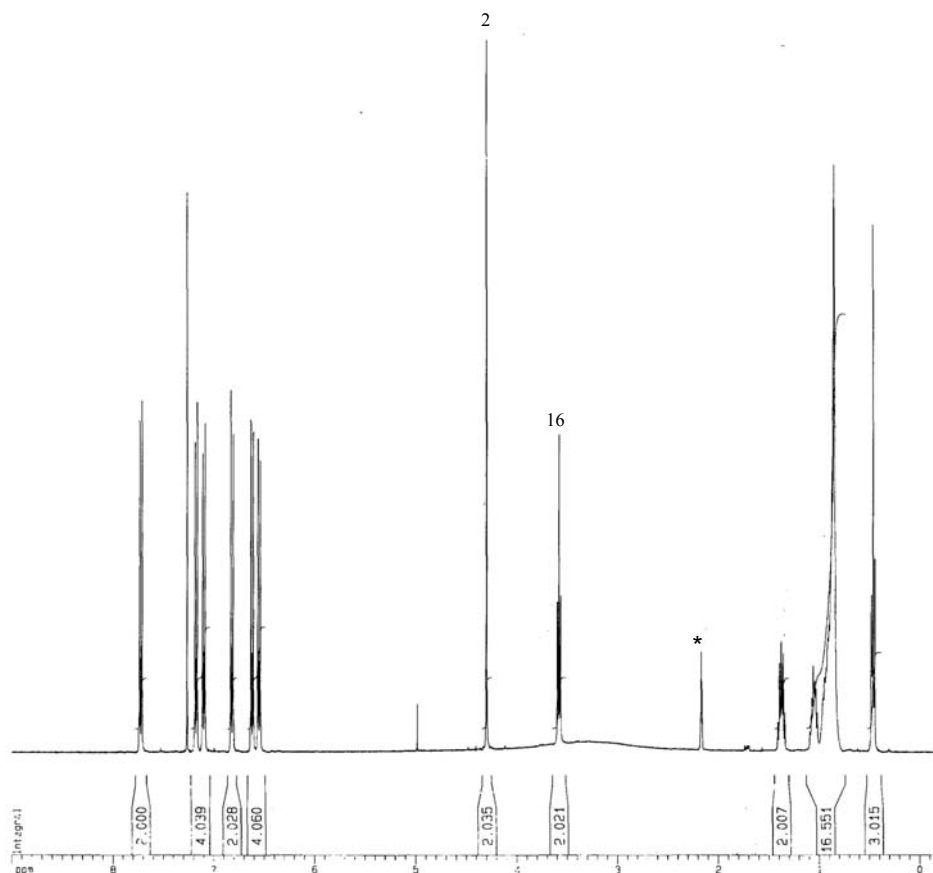
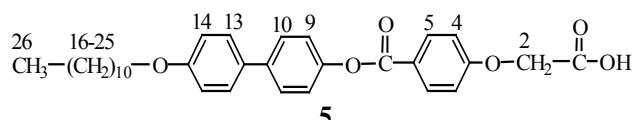


Figure 3.7 Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> + d<sub>6</sub>-DMSO, 400 MHz) de 5. \* Correspond au DMSO deutéré.

### 3.2.2.6 Unité mésogène 6

L'éthérisation entre l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique et le bromoundécane, en présence de KOH, conduit au composé **33**. L'estérification de **33** avec **29**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, donne le produit **34**. L'acide trifluoroacétique élimine le groupe *tert*-butyle et donne **6** (Schéma 3.7).

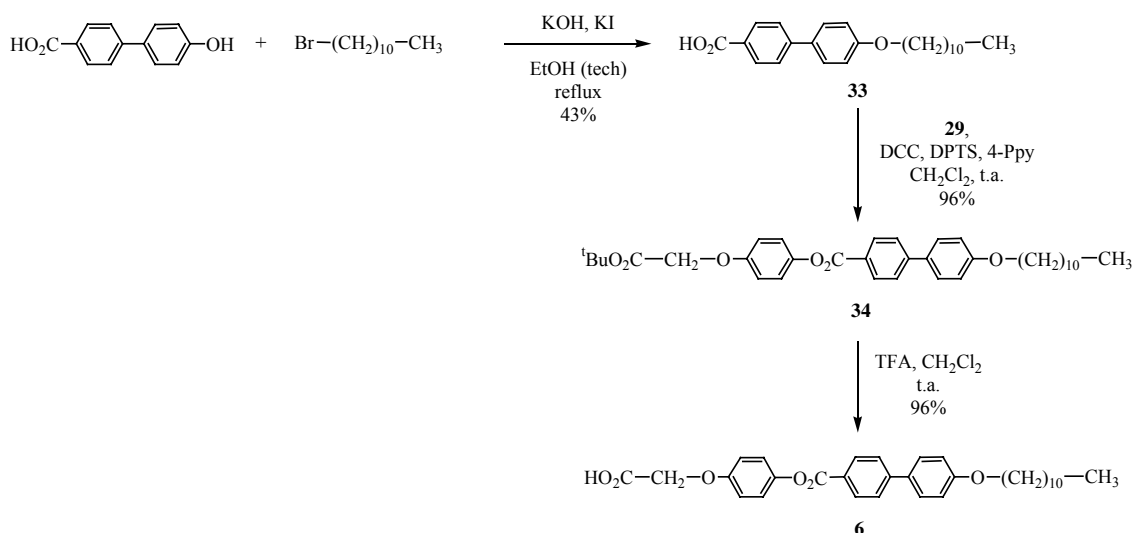


Schéma 3.7

### 3.2.3 Synthèse des monomères

Tous les monomères ont été synthétisés de la même manière, c'est à dire par estérification de l'OMFdiol avec deux équivalents des unités mésogènes **1** à **4**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, ce qui conduit aux monomères **M<sub>1</sub>**, **M<sub>2</sub>**, **M<sub>3</sub>**, et **M<sub>4</sub>**, respectivement (Schéma 3.8).

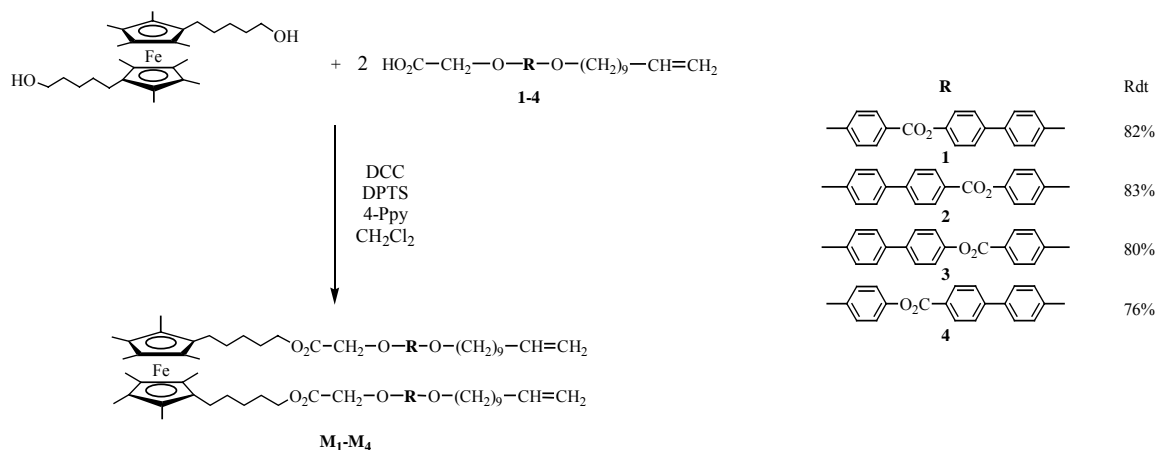


Schéma 3.8

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du monomère **M<sub>2</sub>** est présenté à la Figure 3.8. Nous pouvons observer six doublets dans la zone des protons aromatiques (entre 8,30 et 6,80 ppm). Les protons vinyliques, portés par les carbones 30 et 31, apparaissent sous la forme de deux multiplets entre 6,00 et 4,80 ppm. Les protons en C<sub>7</sub> résonnent, sous la forme d'un singulet, à 4,68 ppm. Le triplet à 4,22 ppm correspond aux protons en C<sub>5</sub> et celui à 3,97 ppm aux protons en C<sub>21</sub>. Le reste des protons aliphatiques résonne entre 2,10 et 1,00 ppm. Les groupements méthyles sur le ferrocène apparaissent sous la forme d'un singulet à 1,68 ppm.

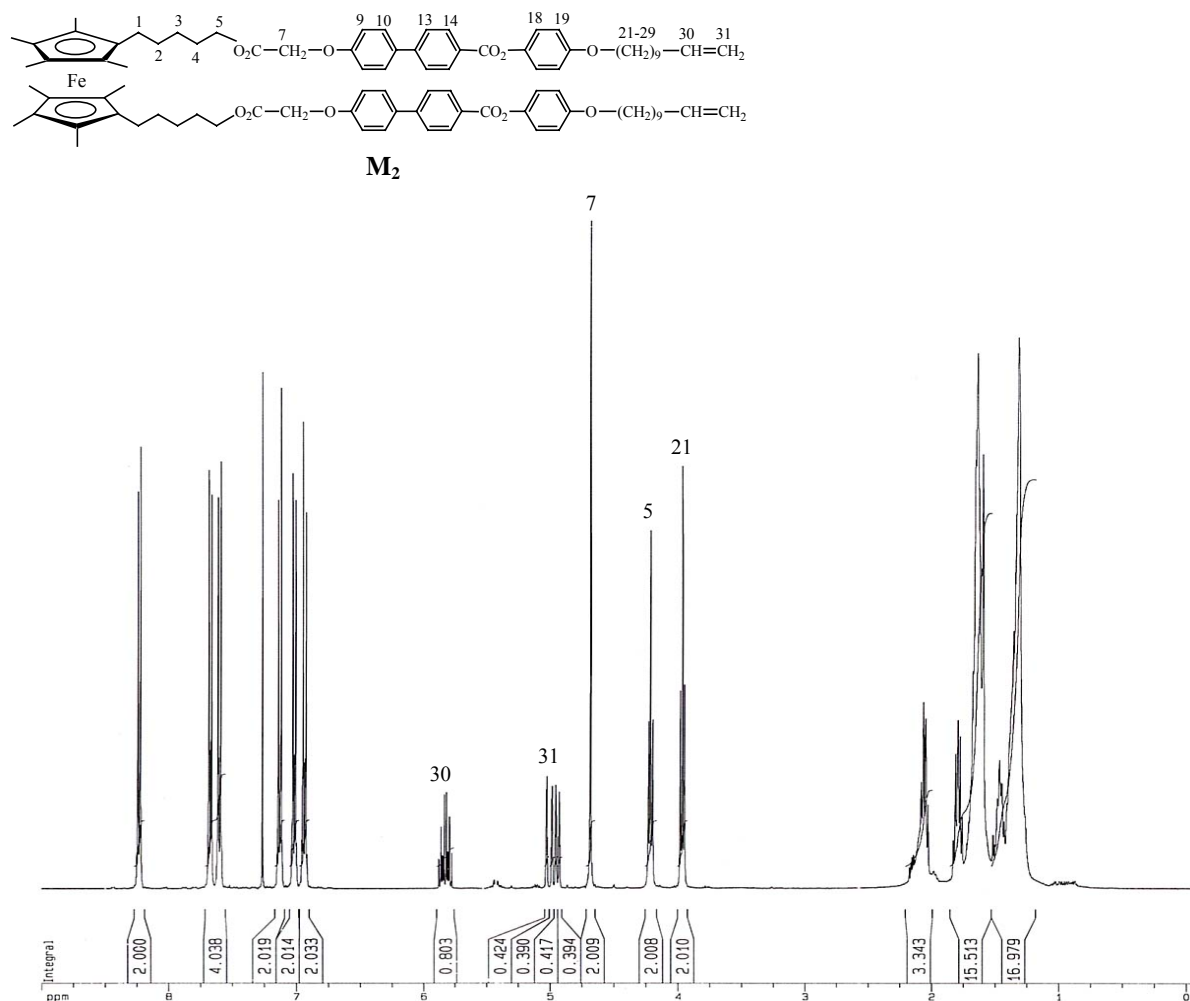
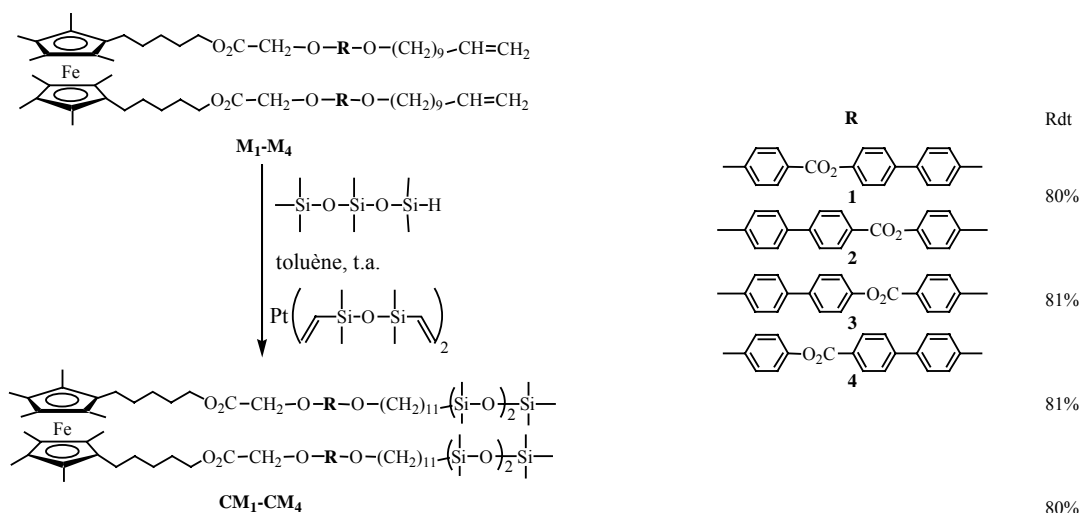


Figure 3.8 Spectre RMN  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) du monomère  $M_2$ .

### 3.2.4 Synthèse des composés modèles

#### 3.2.4.1 A partir des monomères $M_1$ , $M_2$ , $M_3$ , et $M_4$

Les composés modèles  $CM_1$ ,  $CM_2$ ,  $CM_3$ , et  $CM_4$  sont obtenus par réaction d'hydrosilylation entre les monomères  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , et  $M_4$  et cinq équivalents de 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane en présence du catalyseur de Karstedt. La réaction est réalisée dans le toluène à température ambiante (Schéma 3.9).



**Schéma 3.9**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé modèle **CM<sub>2</sub>** est présenté à la Figure 3.9. Nous observons six doublets dans la zone des protons aromatiques (entre 8,30 et 6,90 ppm). Le singulet à 4,80 ppm ainsi que les deux triplets à 4,20 et 4,00 ppm correspondent aux protons en C<sub>7</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>21</sub>, respectivement. Le reste des signaux entre 2,00 et 1,30 ppm correspondent aux protons aliphatiques et aux méthyles du ferrocène. Le multiplet à 0,57 ppm correspond au CH<sub>2</sub> (31) en  $\alpha$  du siloxane et les trois singulets entre 0,15 et 0,00 ppm aux groupements méthyles sur les silyles. Un agrandissement du multiplet est présenté à la Figure 3.9.

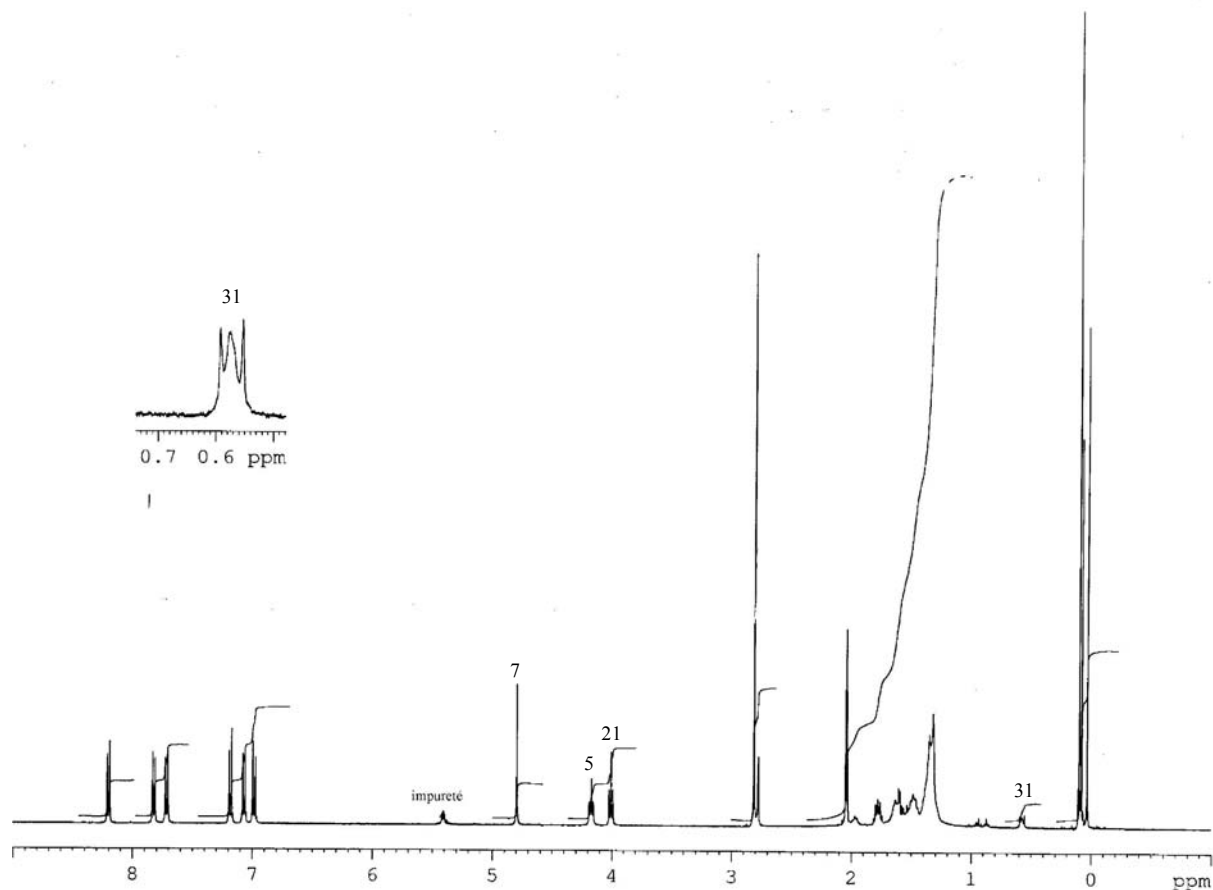
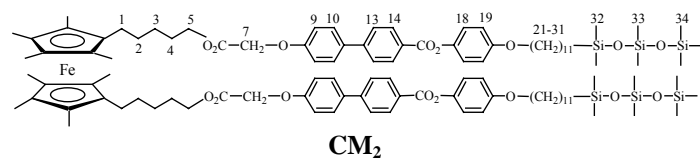


Figure 3.9 Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{d}_6$ -acétone, 400 MHz) du composé modèle  $\text{CM}_2$  et un agrandissement du signal du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du Si. Le singulet à 2,84 ppm indique la présence d'eau dans le solvant et le multiplet à 2,09 ppm correspond au signal de l'acétone deutérée.

### 3.2.4.2 A partir des unités mésogènes 5 et 6

Les composés modèles  $\text{CM}_5$  et  $\text{CM}_6$  sont obtenus par estérification de l'OMFcdiol avec deux équivalents de 5 et 6, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS (Schéma 3.10).

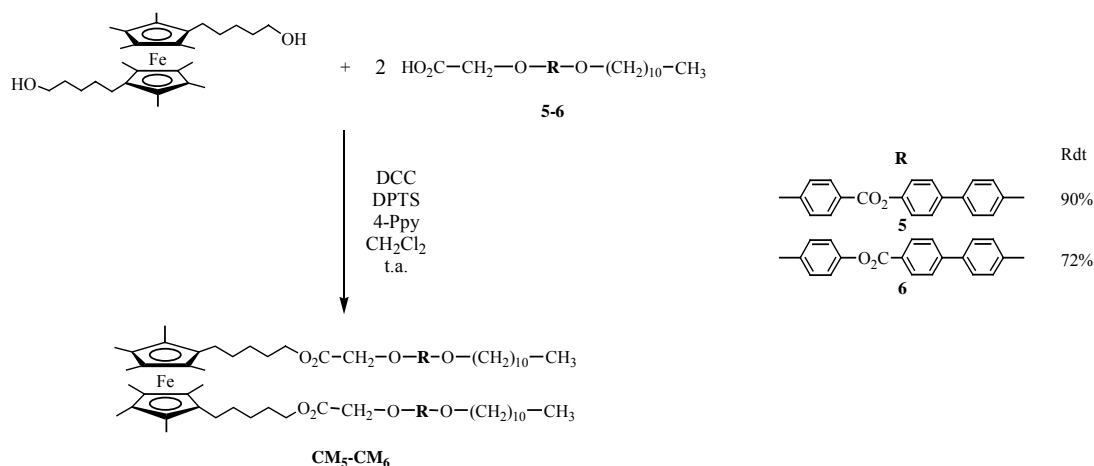
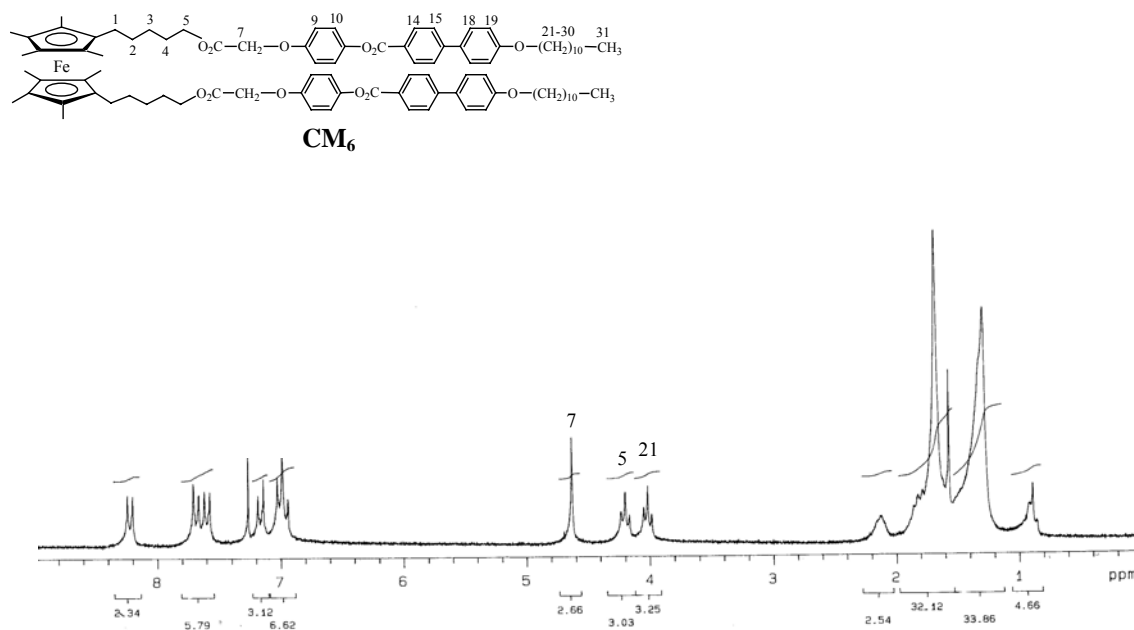


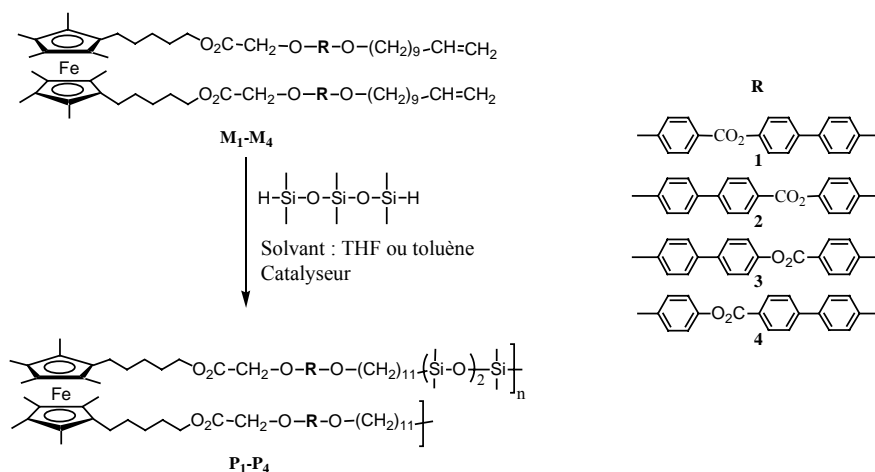
Schéma 3.10

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de **CM<sub>6</sub>** est présenté ci-dessous (Figure 3.10). Les protons aromatiques résonnent sous la forme de six doublets entre 8,40 et 6,80 ppm. Les protons en C<sub>7</sub> apparaissent sous la forme d'un singulet à 4,64 ppm. Le triplet à 4,21 ppm correspond aux protons en C<sub>5</sub> et le triplet à 4,02 ppm à ceux en C<sub>21</sub>. Le reste des protons aliphatiques et les groupements méthyles du ferrocène résonnent entre 2,20 et 0,80 ppm.

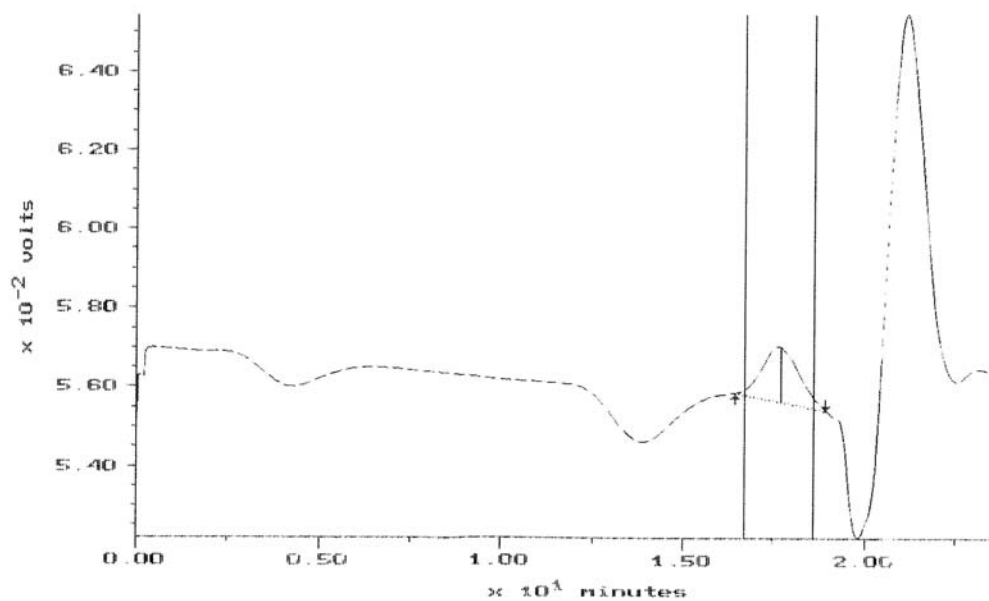

 Figure 3.10 Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) du composé modèle **CM<sub>6</sub>**.

### 3.2.5 Essais de polymérisation

La polyaddition repose sur une réaction d'hydrosilylation entre un équivalent de monomère et un équivalent de 1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane en présence de catalyseur (le dichloro(1,5-cyclooctadiène) de platine (II), ou le catalyseur de Karstedt) (Schéma 3.11).



Even<sup>73</sup> utilisait le dichloro(1,5-cyclooctadiène) de platine (II), comme catalyseur, pour les réactions de polymérisation. Nous avons donc réalisé cette réaction dans les mêmes conditions (PtCl<sub>2</sub>COD et THF) avec nos monomères, à 50 et 70°C, en laissant sous agitation plusieurs jours. A chaque fois, la solution a bruni (dégradation) et les tests effectués par GPC révèlent la présence de plusieurs produits dont celui de départ en grande quantité (pic le plus intense sur la Figure 3.11) et d'oligomères de poids moléculaires d'environ 3000 g/mol.

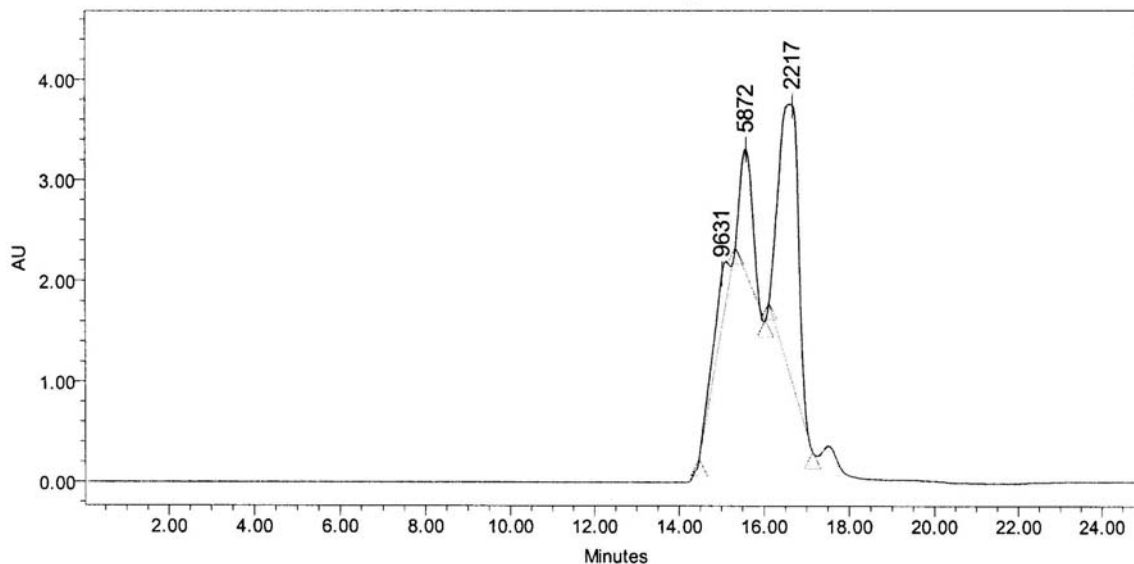


**Figure 3.11** Chromatogramme GPC obtenu par réflectométrie lors d'un essai de polymérisation à 50°C sur trois jours.

Nous avons ensuite changé les conditions, en effectuant cette réaction dans le toluène en présence du catalyseur de Karstedt,

- à température ambiante pendant 2 et 3 jours.
- à 50°C pendant 5 jours.
- à température ambiante pendant 3 jours, en ajoutant du catalyseur tous les jours et en chauffant la dernière nuit à 50°C.

Le résultat le plus intéressant est obtenu avec les dernières conditions, car le chromatogramme GPC montre qu'il ne reste plus de produit de départ (pas de pic après 20 minutes sur la Figure 3.12). Il y a également, dans ce cas, beaucoup d'oligomères que nous avons essayé de séparer sur colonne de gel Bio-Beads, mais sans résultat.



Résultats obtenus par GPC

Oligomères	Temps de rétention (min)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	Polydispersité
1	15,03	10284	10509	1,02
2	15,59	5697	5757	1,01
3	16,69	2379	2439	1,03

**Figure 3.12** Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV pour le dernier essai de polymérisation.

Even a synthétisé trois polymères linéaires possédant du ferrocène dans leur chaîne principale. Ces trois polymères sont différents de par la longueur de l'espaceur ou le nombre d'aromatiques (chap I, 1.2.2, Fig 1.28).<sup>73</sup> Cependant, le résultat le moins bon a été obtenu pour le polymère **P3** qui contient trois aromatiques dans sa chaîne principale. En effet, il possède une valeur de M<sub>n</sub> de 9200 et de M<sub>w</sub> de 16100, en comparaison à un M<sub>n</sub> d'environ 15000 et à un M<sub>w</sub> d'environ 22000 pour les deux autres.

Ici, nous sommes dans le même cas, avec trois aromatiques dans la chaîne (Schéma 3.11), mais avec un ferrocène peralkylé. Nous avons eu beaucoup de difficultés à réaliser cette polyaddition.

Nous savons que le ferrocène perméthylé est un produit très sensible. Peut-être que dans notre cas, seulement une température de 70°C dégrade nos composés (monomères et oligomères), et cela se traduit par le changement de couleur de la solution du jaune au marron, que nous avons observé.

### 3.2.6 Synthèse d'un élastomère

Nous avons greffé le monomère  $M_2$  sur un copolysiloxane par réaction d'hydrosilylation en présence du catalyseur de Karstedt (Schéma 3.12). La réaction a lieu dans le toluène. Après avoir chauffé à 50°C pendant 4 heures, un gel se forme et prend en masse autour de l'aimant qui ne peut plus agiter.

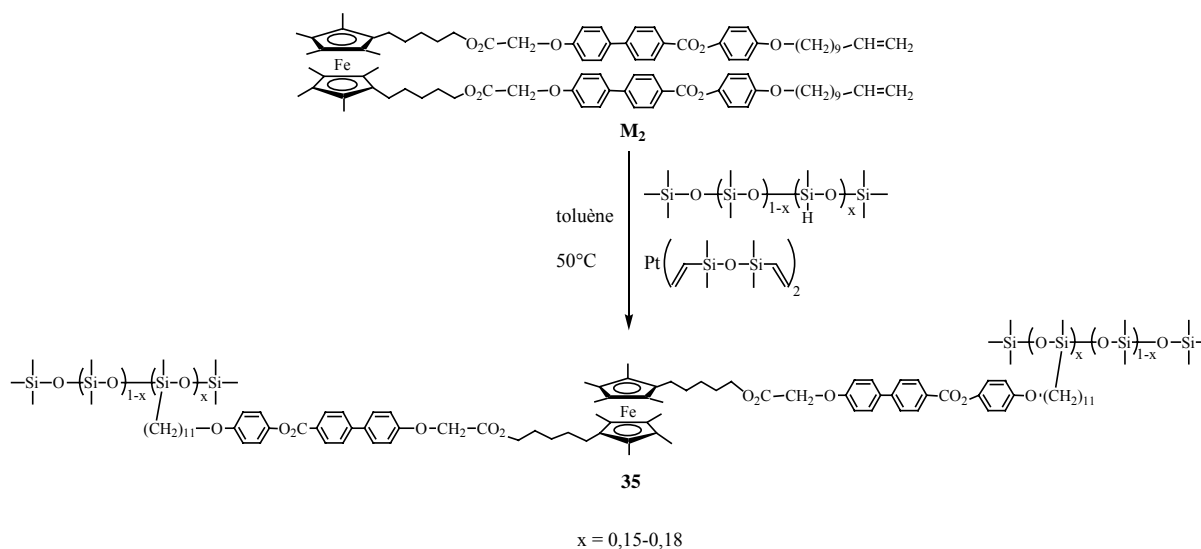


Schéma 3.12

Les observations au microscope à lumière polarisée de ce produit n'ont malheureusement rien donné. C'est un composé visqueux, qui ne présente pas de phases liquides-cristallines et qui carbonise sur la plaque chauffante. Il passe de la couleur jaune, à l'orange, au rouge pour finir noir. Nous n'avons donc pas poursuivi dans cette voie.

## 3.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des unités mésogènes, monomères et composés modèles ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de leurs textures.

### 3.3.1 Unités mésogènes

Les températures de transition des composés **1** à **6** sont présentées dans le Tableau 3.1. Toutes ces unités mésogènes se dégradent légèrement au fur et à mesure des cycles de chauffage-refroidissement. Ainsi, les valeurs des températures de transitions et des enthalpies seront présent au premier chauffage.

Tableau 3.1 Températures de transition de phases et enthalpies des unités mésogènes 1 à 6.

Unités mésogènes	Transitions	T(°C) <sup>a</sup>	ΔH(KJ/mol) <sup>a</sup>
<b>1</b>	Cr→S <sub>C</sub>	163	41,6
	S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub>	215	0,3
	S <sub>A</sub> →I	235	15,8
<b>2</b>	Cr→S <sub>C</sub>	186	27,2
	S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub>	206	0,2
	S <sub>A</sub> →I	230	9,6
<b>3</b>	Cr→S <sub>C</sub>	190	26,6
	S <sub>C</sub> →N	205	1,5
	N→I	212	4,0
<b>4</b>	Cr→S <sub>A</sub>	188	33,7
	S <sub>A</sub> →N	207	4,6
	N→I	211	4,3
<b>5</b>	Cr→S <sub>C</sub>	168	30,7
	S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub>	226	0,2
	S <sub>A</sub> →I	243	11,6
<b>6</b>	Cr→S <sub>X</sub>	190	33,3
	S <sub>X</sub> →S <sub>C</sub>	207	1,0
	S <sub>C</sub> →N/S <sub>C</sub>	214	3,0
	N/S <sub>C</sub> →I	218	6,5

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au premier chauffage. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. S<sub>C</sub> : phase smectique C. N : phase nématique. I : liquide isotrope. S<sub>X</sub> : phase smectique non identifiée.

Les composés **1**, **2** et **5** présentent une phase smectique C et une phase smectique A, toutes deux énantiotropes. La transition S<sub>C</sub>→S<sub>A</sub> est une transition du second ordre qui souvent n'apparaît pas sur le thermogramme. Dans notre cas, nous observons, à chaque fois, un endotherme. Le thermogramme obtenu pour **1** est présenté à la Figure 3.13.

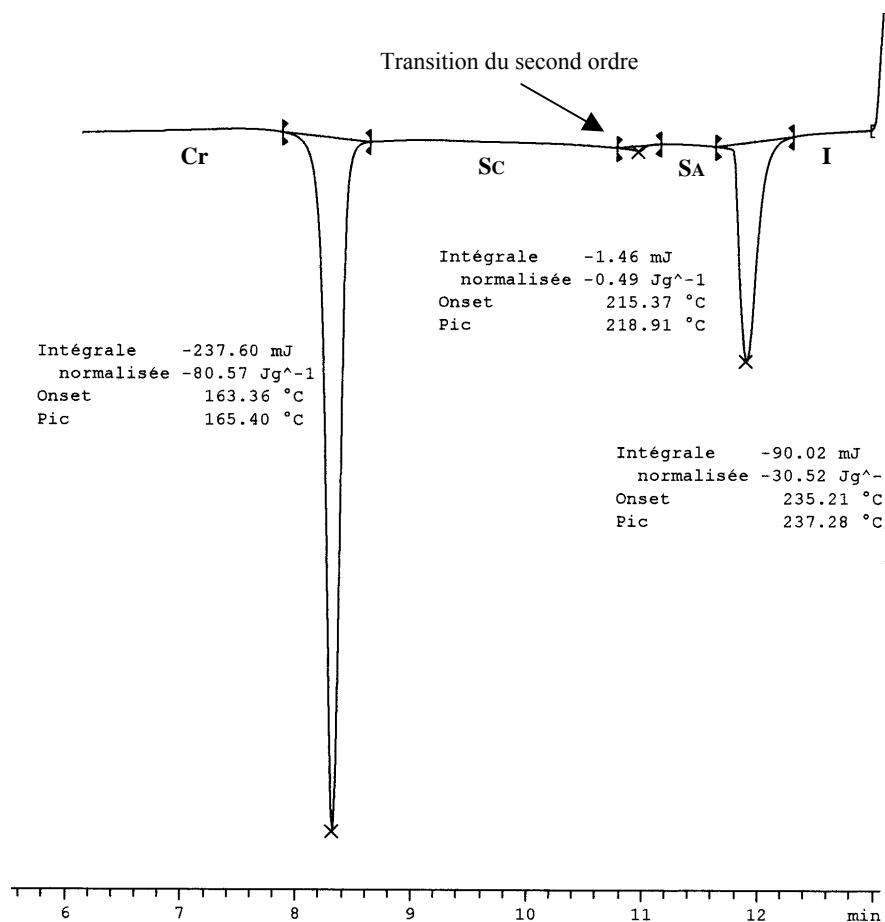


Figure 3.13 Thermogramme obtenu pour 1 lors du premier chauffage (20°C / min).

Les phases smectiques A développent des coniques focales ainsi que des zones homéotropes (80% de la texture). Ces zones homéotropes se transforment en une texture de type schlieren dans la phase smectique C (Figure 3.14).

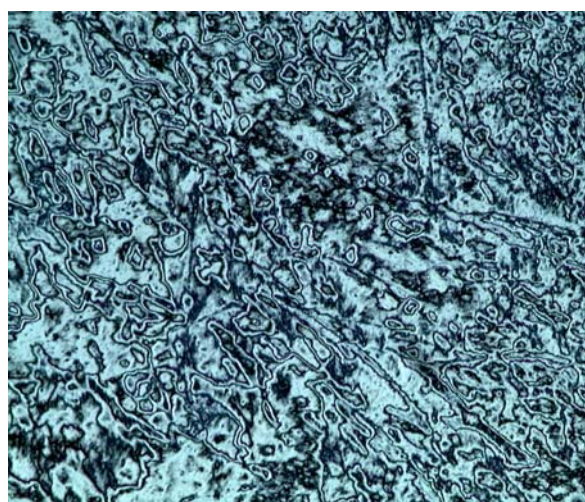


Figure 3.14 Texture Schlieren de la phase smectique C de 1 à 163°C (X 100).

Le composé **3** développe une phase smectique C suivie d'une phase nématique. Ces deux phases présentent une texture de type schlieren et une 'transition bar' est observée au microscope lorsqu'on passe d'une phase à l'autre.

Le produit **4** développe une phase smectique A (Figure 3.15) et une phase nématique (Figure 3.16).



Figure 3.15 Texture à coniques focales de la phase smectique A de 4 à 184°C (X 100).

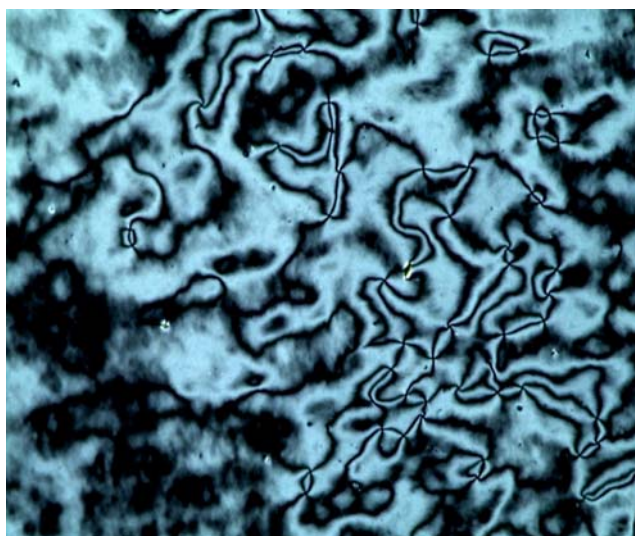


Figure 3.16 Texture Schlieren de la phase nématique de 4 à 212°C (X 100).

Enfin, **6** présente trois phases énantiotropes, une phase smectique non identifiée (Figure 3.17 gauche), une phase smectique C et un mélange de phase nématique et smectique C. Ce mélange se traduit par le développement de coniques focales brisées et de zone nématique de type schlieren (Figure 3.17 droite). Comme la plage de températures de ce système binaire est faible, la coexistence de ces deux phases a lieu pour des raisons cinétiques ou thermodynamiques, mais en aucun cas à cause de la légère décomposition du produit. Dans la phase smectique C, les coniques focales sont majoritaires.

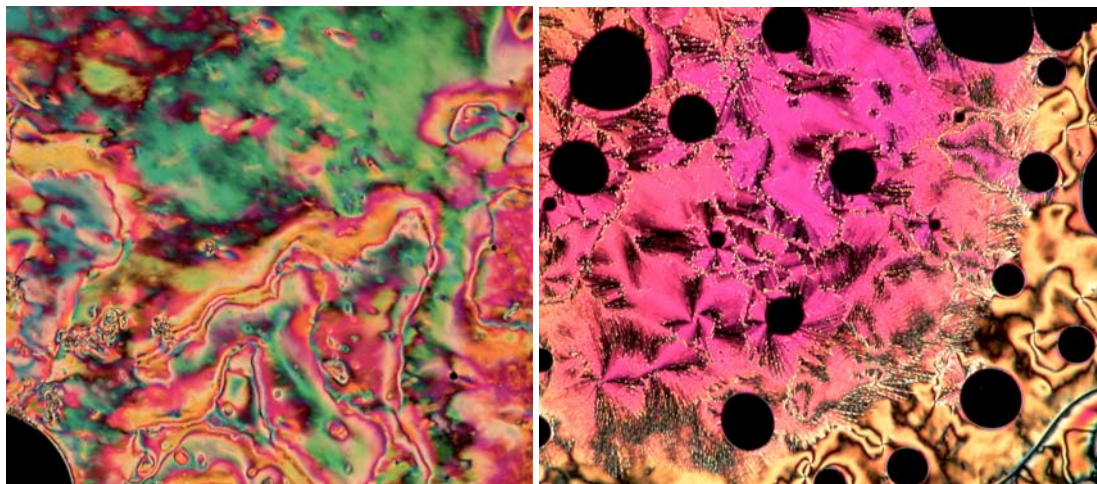


Figure 3.17 Textures de la phase smectique à 200°C et du mélange nématique/smectique C à 219°C de **6** (X 100).

Les résultats présentés dans le Tableau 3.1 montrent que les températures d'isotropisation des unités mésogènes sont assez élevées. Ces produits se dégradent petit à petit après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement. Cette dégradation se traduit par un décalage des endothermes correspondants aux différentes transitions (liquide isotrope-mésophase, mésophase-mésophase et mésophase-cristal) au fur et à mesure des cycles, ainsi qu'à une diminution d'intensité des endothermes (Figure 3.18).

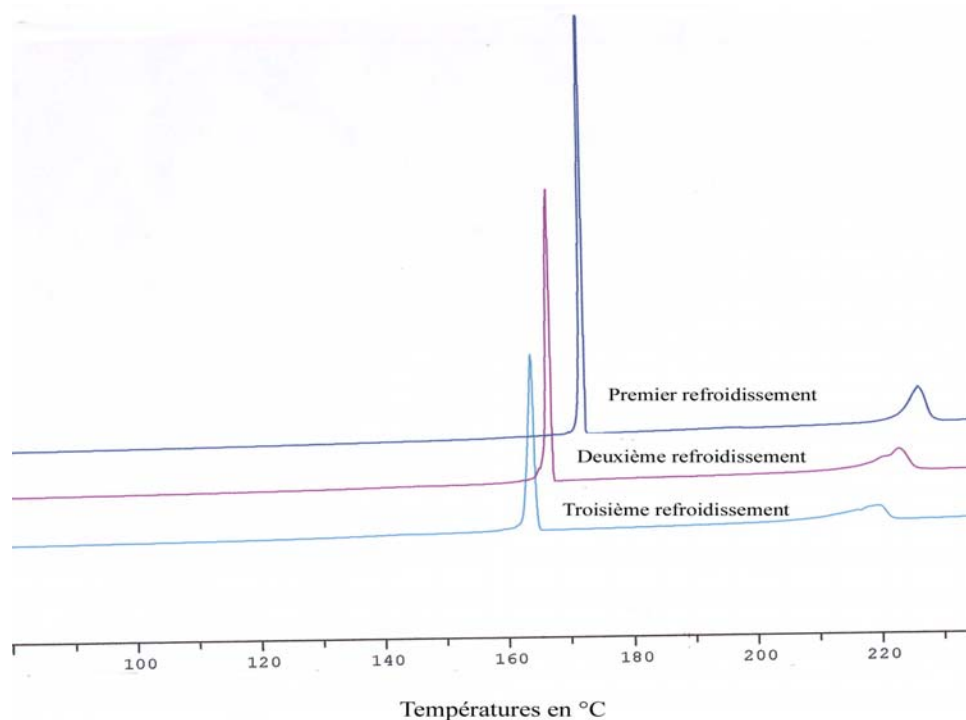


Figure 3.18 Thermogrammes obtenus pour **2** (trois refroidissements à 10°C / min).

De plus, si l'on compare les températures d'isotropisation, celles des chaînes saturées **5** et **6** sont plus élevées que celles des chaînes insaturées correspondantes **1** et **4**.

Enfin, les résultats obtenus montrent que la position des groupements aromatiques ne joue pas un rôle prépondérant, par contre l'orientation de la fonction ester modifie davantage les propriétés liquides-cristallines des composés. En effet, les mésophases et les températures d'isotropisation changent. Comparons, par exemple, **2** et **3**. La température d'isotropisation de **2** est plus élevée que celle de **3**, et les phases présentées par **2** sont une phase  $S_C$  et une phase  $S_A$ , alors que **3** développe une phase  $S_C$  et une phase N.

Deschenaux et *coll.* ont démontré l'influence de l'orientation de l'ester sur les propriétés mésomorphes en 1993.<sup>116</sup> Ils observent des températures d'isotropisation et des mésophases différentes pour leurs composés suivant l'orientation de l'ester. Nous avons une influence similaire avec nos unités mésogènes.

### 3.3.2 Monomères $M_1$ , $M_2$ , $M_3$ et $M_4$

Les températures de transition des monomères  $M_1$  à  $M_4$  sont présentées dans le Tableau 3.2. Les composés  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  présentent tous les trois des phases monotropes. Une phase smectique non identifiée pour  $M_1$  (Figure 3.19), une phase nématique et une phase smectique C pour  $M_2$ , une phase smectique A pour  $M_3$ .

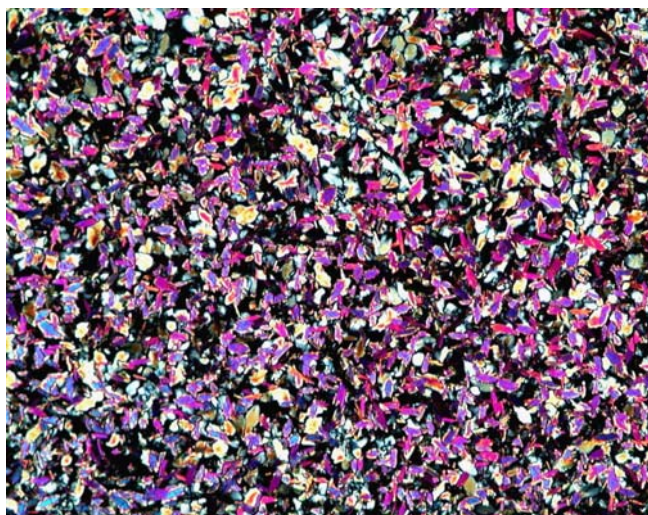


Figure 3.19 Texture de la phase smectique de  $M_1$  à 103°C (X 100).

Le monomère  $M_4$  développe, quant à lui, au chauffage une phase smectique A énantiotrope et au refroidissement une phase smectique A et une phase smectique C monotrope. Tous les monomères sont stables thermiquement sur leurs plages liquides-cristallines.

**Tableau 3.2 Températures de transition de phases et enthalpies des monomères.**

Monomères	Transitions	T(°C)	$\Delta H(KJ/mol)$
<b>M<sub>1</sub></b>	(I→S <sub>X</sub> )	108 <sup>b,c</sup>	14,5 <sup>b</sup>
	(S <sub>X</sub> →Cr)	102 <sup>b,c</sup>	9,0 <sup>b</sup>
<b>M<sub>2</sub></b>	(I→N)	99 <sup>b,c</sup>	4,1 <sup>b</sup>
	(N→S <sub>C</sub> )	97 <sup>b,c</sup>	6,6 <sup>b</sup>
	(S <sub>C</sub> →Cr)	88 <sup>b,c</sup>	40,3 <sup>b</sup>
<b>M<sub>3</sub></b>	(I→S <sub>A</sub> )	113 <sup>b,c</sup>	14,7 <sup>b</sup>
	(S <sub>A</sub> →Cr)	91 <sup>b,c</sup>	22,6 <sup>b</sup>
<b>M<sub>4</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	124 <sup>a</sup>	11,0 <sup>a</sup>
	(S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub> )	121 <sup>b,c</sup>	0,1 <sup>b</sup>
	S <sub>A</sub> →I	130 <sup>a</sup>	14,3 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. <sup>b</sup> Déterminée par DSC au premier refroidissement. <sup>c</sup> Transition monotrope. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. S<sub>C</sub> : phase smectique C. N : phase nématique. I : liquide isotrope. S<sub>X</sub> : phase smectique non identifiée.

Les composés obtenus possèdent des températures d'isotropisation plus basses que celles observées pour les unités mésogènes **1** à **4**.

L'incorporation du ferrocène perméthylé dans les unités mésomorphes modifie voire diminue le mésomorphisme. En effet, moins de mésophases sont observées. Ceci est dû à son caractère non mésomorphe et à l'encombrement qu'il génère dans l'espace. Cependant, le choix et l'association appropriés de parties rigides et flexibles nous ont permis de créer et de modifier les propriétés liquides-cristallines de ces composés

### 3.3.3 Composés modèles CM<sub>1</sub> à CM<sub>6</sub>

Les températures de transition des composés modèles **CM<sub>1</sub>** à **CM<sub>6</sub>** sont présentées dans le Tableau 3.3.

Les observations au microscope à lumière polarisée et les analyses par DSC confirment le comportement mésomorphe de **CM<sub>1</sub>**, **CM<sub>2</sub>**, **CM<sub>4</sub>**, **CM<sub>5</sub>** et **CM<sub>6</sub>**. Enfin, le composé modèle **CM<sub>3</sub>** n'est pas mésomorphe.

**Tableau 3.3** Températures de transition de phases et enthalpies des composés modèles CM<sub>1</sub> à CM<sub>6</sub>.

Composés modèles	Transitions	T(°C)	ΔH(KJ/mol)
CM <sub>1</sub>	Cr→S <sub>A</sub>	94 <sup>a</sup>	39,5 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	108 <sup>a</sup>	7,3 <sup>a</sup>
CM <sub>2</sub>	Cr→S <sub>C</sub>	92 <sup>a</sup>	31,1 <sup>a</sup>
	S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub>	100 <sup>d</sup>	0,4 <sup>d</sup>
	S <sub>A</sub> →I	105 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>
CM <sub>3</sub>	Cr→I	105 <sup>a</sup>	58,0 <sup>a</sup>
CM <sub>4</sub>	(I→X)	89 <sup>b,c</sup>	10,4 <sup>b</sup>
	(X→Cr)	85 <sup>b,c</sup>	32,8 <sup>b</sup>
CM <sub>5</sub>	(I→N)	109 <sup>b,c</sup>	8,2 <sup>b</sup>
	(N→X)	108 <sup>b,c</sup>	7,0 <sup>b</sup>
	(X→Cr)	95 <sup>b,c</sup>	22,4 <sup>b</sup>
CM <sub>6</sub>	Cr→S <sub>A</sub>	126 <sup>a</sup>	75,9 <sup>a</sup>
	(S <sub>C</sub> →S <sub>A</sub> )	118 <sup>b,c</sup>	0,1 <sup>b</sup>
	S <sub>A</sub> →I	130 <sup>a</sup>	16,1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. <sup>b</sup> Déterminée par DSC au premier refroidissement. <sup>c</sup> Transition monotrope. <sup>d</sup> Déterminée par DSC au premier chauffage. X : mésophase. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. S<sub>C</sub> : phase smectique C. N : phase nématique. I : liquide isotrope.

CM<sub>1</sub> développe une phase smectique A énantiotrope, alors que CM<sub>2</sub> présente une phase smectique A et une phase smectique C.

Le thermogramme de CM<sub>4</sub> présente deux pics ayant quelques degrés d'écart (89°C pour le premier et 85°C pour le second) (Figure 3.20), de ce fait, au microscope nous avons eu beaucoup de difficulté à observer une texture qui nous permette d'identifier la phase.

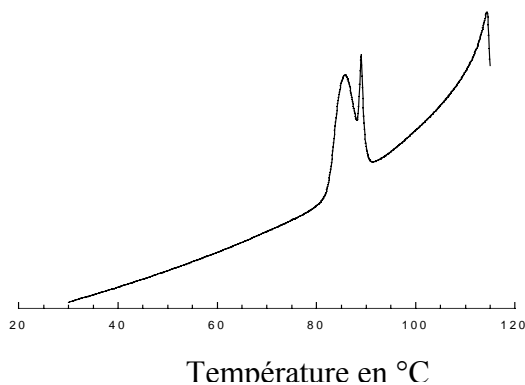


Figure 3.20 Thermogramme obtenu lors du premier refroidissement de  $CM_4$  ( $5^\circ C / min$ ).

Dans le cas de  $CM_5$ , les observations réalisées au microscope à lumière polarisée nous ont permis d'identifier la phase nématique grâce à une texture homéotrope. Cependant, des cristaux commencent à se former assez rapidement, ce qui nous a empêché d'identifier le type de texture développée par la seconde phase, détectée cependant par DSC, avant la cristallisation.

Enfin,  $CM_6$  développe deux phases smectiques, une phase smectique A énantiotrope et une phase smectique C monotrope.

Les résultats présentés dans le Tableau 3.3 montrent l'influence des groupements siloxanes sur les propriétés liquides-cristallines et sur les températures d'isotropisation des composés modèles  $CM_1$  à  $CM_4$ . La plus grande différence de température est observée pour  $CM_4$  et est de  $32^\circ C$  (par rapport à  $M_4$ ).

Les groupements siloxanes induisent une perte du mésomorphisme dans le cas de  $CM_3$  et une modification des propriétés mésomorphes dans les autres cas. Les mésophases sont énantiotropes pour  $CM_1$  et  $CM_2$ , et sont différentes des phases monotropes de  $M_1$  et  $M_2$ . Quant à  $CM_4$ , il ne présente plus qu'un type de phase par rapport à  $M_4$  qui en développait deux.

L'influence de la double liaison sur les propriétés liquides-cristallines de  $CM_5$  et  $CM_6$  n'est pas flagrante. En effet, si l'on compare  $M_1$  et  $CM_5$ , les deux développent des phases monotropes, différentes il est vrai, mais dans un domaine de températures comparable. Par contre,  $M_4$  et  $CM_6$  présentent les mêmes propriétés liquides-cristallines et des températures de transitions de phases similaires.

### 3.3.4 Organisation moléculaire

Nous pouvons proposer une organisation moléculaire de ces composés, même si nous n'avons pas réalisé d'étude par diffraction des rayons X, en nous basant sur les résultats obtenus précédemment dans le groupe.<sup>73,105</sup>

Pour les monomères  $M_1$  à  $M_4$  et les composés modèles  $CM_5$  et  $CM_6$ , les groupements mésogènes peuvent pointer de part et d'autre du ferrocène (trans), ou du même côté (cis). Les longueurs moléculaires  $L$ , de ces composés en conformation trans et cis, ont été déterminées par simulation à l'aide du logiciel HyperChem. Ces longueurs sont d'environ  $76,21 \text{ \AA}$  (Figure 3.21) pour les monomères et  $76,26 \text{ \AA}$  (Figure 3.22) pour les composés  $CM_5$  et  $CM_6$ , en conformation trans.

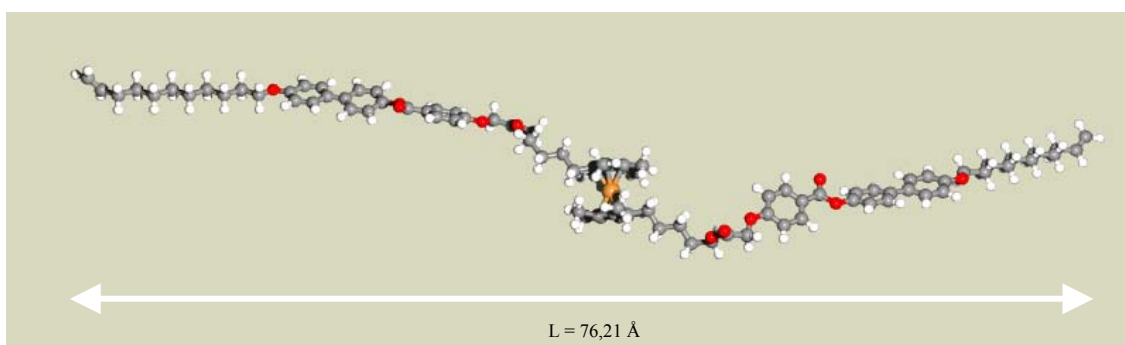


Figure 3.21 Conformation trans du monomère  $M_1$  simulé par le logiciel HyperChem.

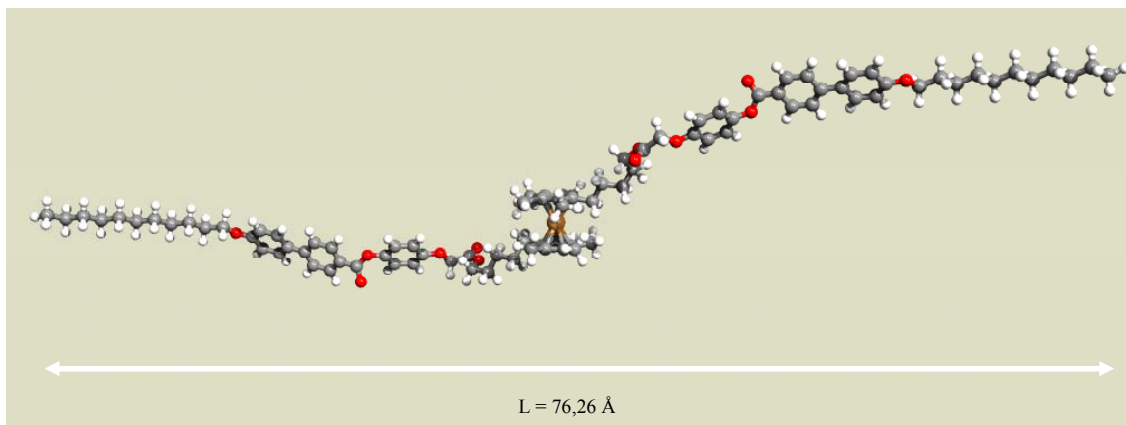


Figure 3.22 Conformation trans du composé modèle  $CM_6$  simulé par le logiciel HyperChem.

Par contre,  $L$  vaut 42,13 Å (Figure 3.23) pour les monomères et 42,03 Å (Figure 3.24) pour les composés  $CM_5$  et  $CM_6$ , en conformation cis.

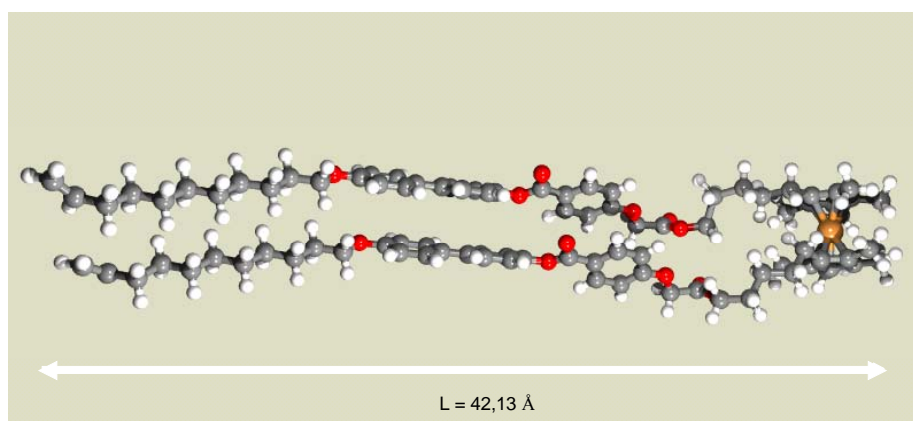


Figure 3.23 Conformation cis du monomère  $M_1$  simulé par le logiciel HyperChem.

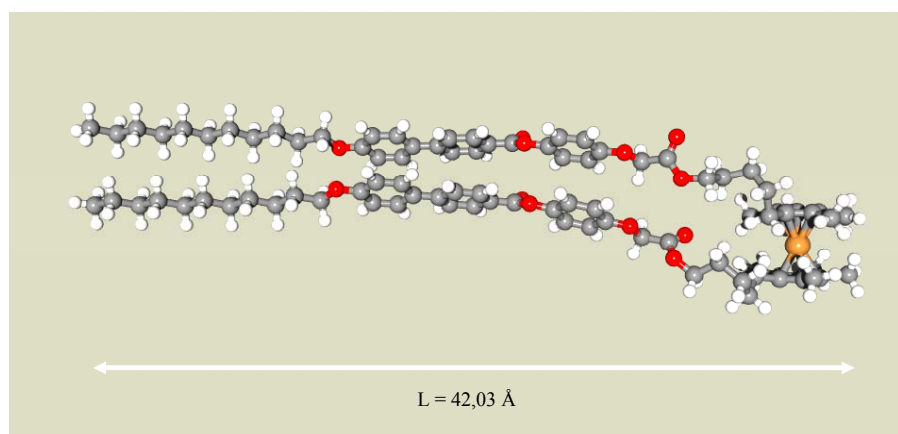


Figure 3.24 Conformation cis du composé modèle  $CM_6$  simulé par le logiciel HyperChem.

Ces valeurs nous donnent une idée de la longueur moléculaire des composés. Nous proposons trois organisations moléculaires, pour ces monomères et composés  $CM_5$  et  $CM_6$ , dans les phases smectiques (Figure 3.25). Il ne faut pas oublier que le dérivé de l'octaméthylferrocène est volumineux, donc que c'est sûrement lui qui va gouverner

l'organisation et favoriser un de ces trois cas. Il ne faut pas négliger non plus les interactions intramoléculaires entre les chaînes.

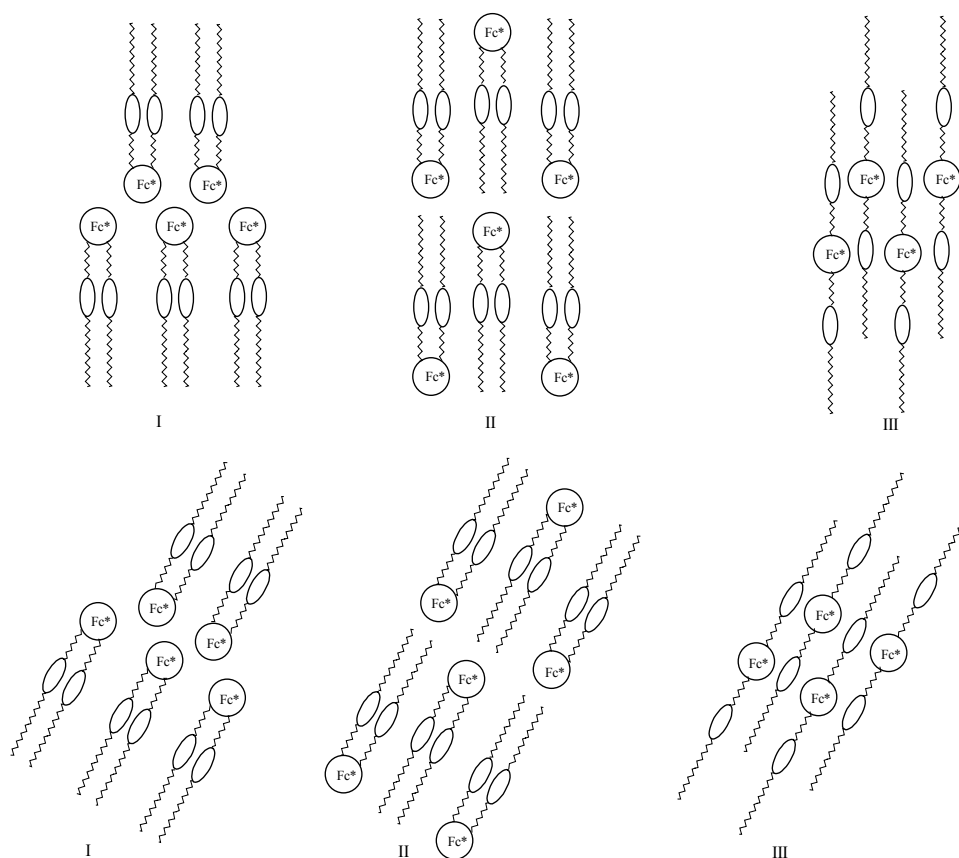


Figure 3.25 Exemples d'organisation moléculaire des monomères, de  $CM_5$  et  $CM_6$  dans une phase smectique A et une phase smectique C.

Sachant que l'aire transversale projetée d'une chaîne aliphatique est de  $22,5 \text{ \AA}^2$  et que celle du ferrocène est le double, les couches de ferrocène ne doivent pas être interpénétrées par des chaînes aliphatiques. Les organisations de type I et II sont donc plus probables que celle de type III. D'ailleurs, Even proposait pour ces monomères un arrangement du type I. Les ferrocènes peralkylés adoptent une conformation cis dans l'organisation moléculaire pour des raisons de minimisation d'aire moléculaire et d'interaction entre les mésogènes et entre les ferrocènes peralkylés.

En ce qui concerne les composés modèles  $CM_1$  à  $CM_4$ , les unités siloxanes sont plus volumineuses que des unités  $(CH_2)_n$ . Elles doivent engendrer une gêne empêchant un bon empilement des chaînes. Ainsi, cela risque de favoriser une organisation moléculaire avec les mésogènes de part et d'autre du ferrocène. La longueur moléculaire  $L$  de ces composés a été également déterminée par simulation à l'aide du logiciel HyperChem. La valeur de  $L$  est d'environ  $91,28 \text{ \AA}$  (Figure 3.26).

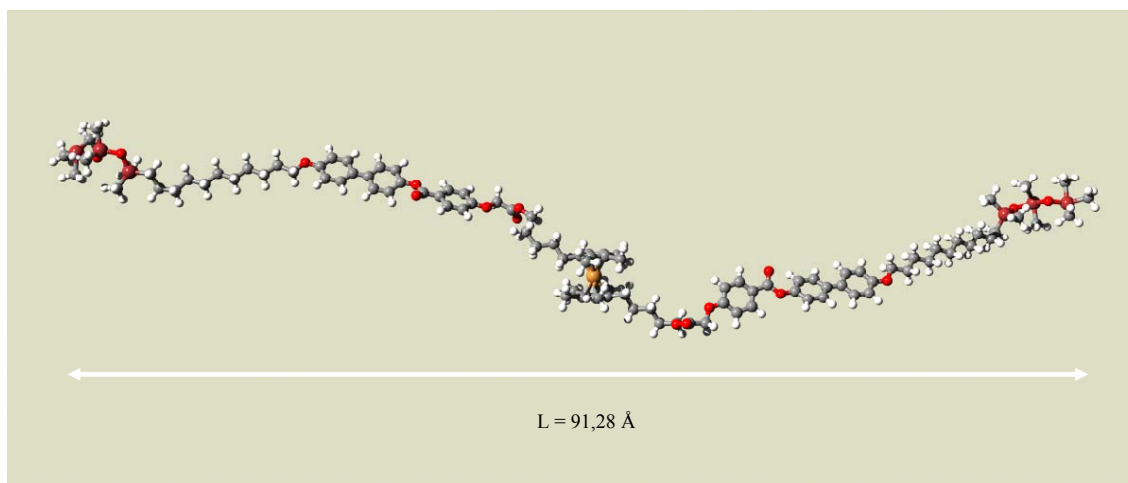


Figure 3.26 Composé modèle  $CM_1$  simulé par le logiciel HyperChem

Nous proposons deux organisations moléculaires, pour ces composés modèles  $CM_1$  à  $CM_4$ , dans les phases smectiques.

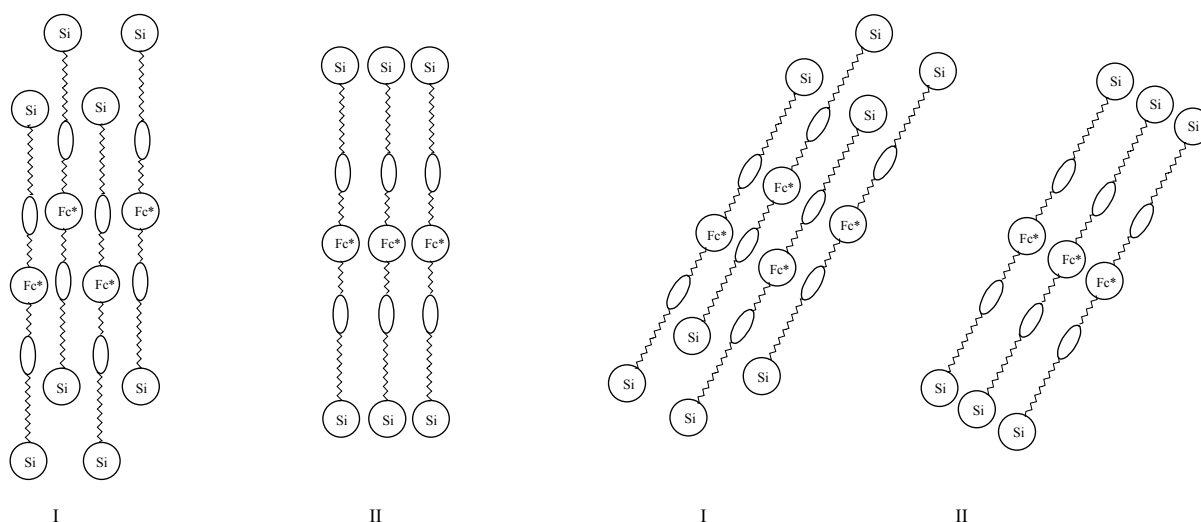


Figure 3.27 Exemples d'organisation moléculaire des composés modèles  $CM_1$  à  $CM_4$  dans la phase smectique A et smectique C.

L'aire transversale projetée des groupements siloxane est d'environ  $43 \text{ \AA}^2$  et est semblable à celle du ferrocène. Les groupements siloxane et le ferrocène doivent être organisés en couche sans interpénétration des chaînes aliphatiques. L'organisation de type II est donc plus probable que celle de type I. D'ailleurs, Even donnait une organisation de type II pour ces composés modèles.

### 3.4 Oxydation des monomères et composés modèles

Les monomères et composés modèles présentent tous, à l'exception de  $CM_3$ , des propriétés mésomorphes à l'état réduit. L'objectif suivant a été d'observer quels changements l'oxydation de l'unité ferrocényle provoque sur les propriétés mésomorphes et si elle peut engendrer du mésomorphisme dans le cas de  $CM_3$ .

### 3.4.1 Synthèse

Le potentiel de l'**OMFcdiol** permet une oxydation chimique aisée avec des sels d'argent comme le tosylate d'argent par exemple. Dans ce cas, l'oxydation est totale, l'argent précipite et est éliminé par filtration sur une colonne de célite. La purification sur colonne de silice est exclue car le composé oxydé y reste accroché.

Les monomères (Schéma 3.13) et composés modèles (Schéma 3.14) sont dissous dans du dichlorométhane, mis en présence de tosylate d'argent, et le mélange est agité à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Tous les produits oxydés synthétisés ont été récupérés par précipitation.

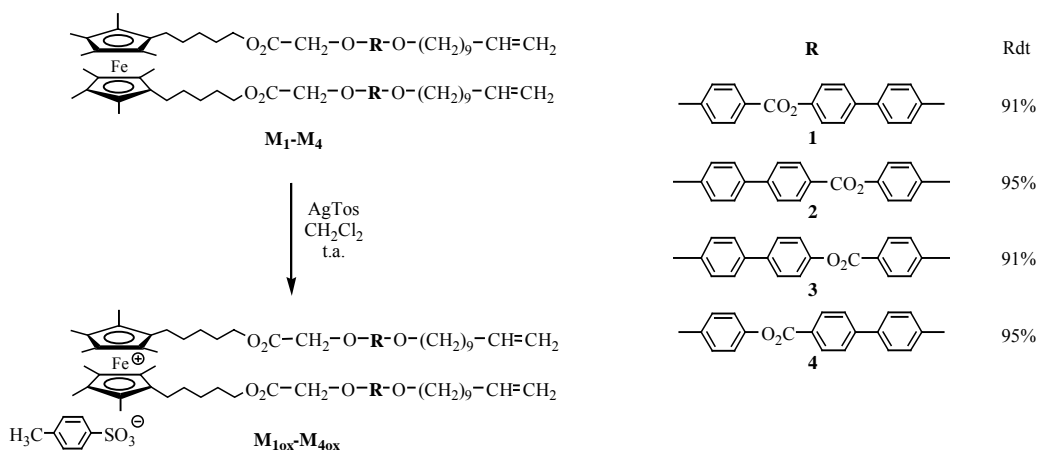
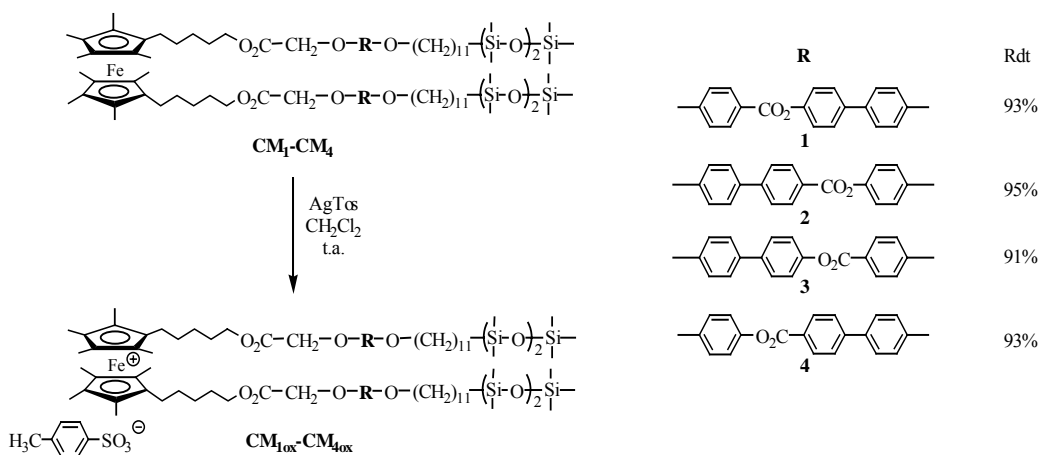


Schéma 3.13 Oxydation des monomères.



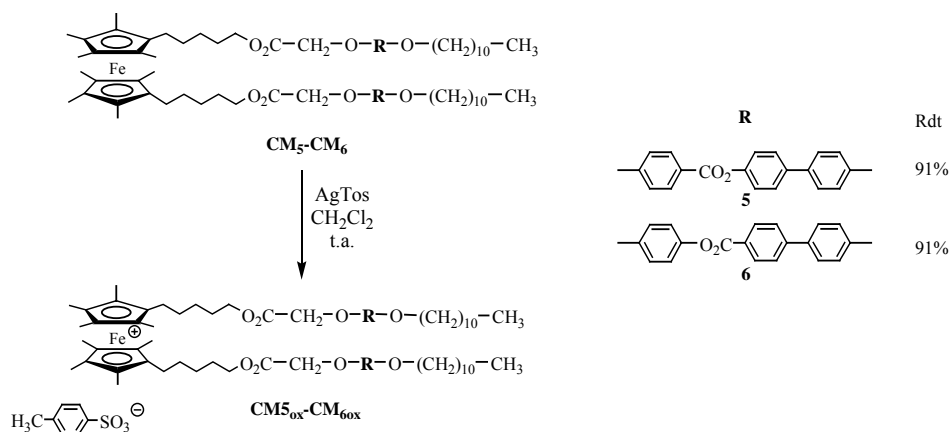


Schéma 3.14 Oxydation des composés modèles.

### 3.4.2 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des monomères et composés modèles oxydés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

#### 3.4.2.1 Monomères oxydés

Les températures de transition des monomères oxydés sont présentées dans le Tableau 3.4. Tous les composés développent une phase smectique A, qu'elle soit énantiotrope pour  $M_{1ox}$ ,  $M_{3ox}$  et  $M_{4ox}$ , ou monotrope pour  $M_{2ox}$ . Les phases smectiques A développent des coniques focales ainsi que des zones homéotropes (80% de la texture). Ce sont des produits qui ont tendance à geler dans leur phase lors du refroidissement.

Tableau 3.4 Températures de transition de phases et enthalpies des monomères oxydés.

Monomères oxydés	Transitions	T(°C)	$\Delta H(KJ/mol)$
$M_{1ox}$	Cr $\rightarrow$ S <sub>A</sub>	82 <sup>a</sup>	7,9 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> $\rightarrow$ I	111 <sup>a</sup>	15,0 <sup>a</sup>
$M_{2ox}$	(I $\rightarrow$ S <sub>A</sub> )	104 <sup>b,c</sup>	3,5 <sup>b</sup>
	T <sub>g</sub>	38 <sup>b</sup>	
$M_{3ox}$	Cr $\rightarrow$ S <sub>A</sub>	61 <sup>a</sup>	7,6 <sup>a</sup>

<b>M<sub>4ox</sub></b>	S <sub>A</sub> →I	95 <sup>a</sup>	6,0 <sup>a</sup>
	Cr→S <sub>A</sub>	57 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	108 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. <sup>b</sup> Déterminée par DSC au premier refroidissement. <sup>c</sup> Transition monotrope. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. I : liquide isotrope. T<sub>g</sub> : température vitreuse.

L'effet de l'oxydation sur les monomères est présenté dans le Tableau 3.4. Elle entraîne, en général, une diminution de la température d'isotropisation des composés par rapport à leurs précurseurs réduits. Cette baisse est bien marquée dans le cas des monomères **M<sub>3ox</sub>** (45°C plus bas) et **M<sub>4ox</sub>** (25°C plus bas). De plus, les phases sont stables sur des plages de températures plus grandes que dans le cas des monomères réduits.

Dans tous les cas, une modification des propriétés mésomorphes est observée, du fait de la présence de cet anion et des effets électrostatiques. En effet, cela se traduit par les changements suivants :

Monomères réduits	Monomères oxydés
<b>M<sub>1</sub></b> S <sub>X</sub> monotrope	<b>M<sub>1ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>M<sub>2</sub></b> N et S <sub>C</sub> monotropes	<b>M<sub>2ox</sub></b> S <sub>A</sub> monotrope
<b>M<sub>3</sub></b> S <sub>A</sub> monotrope	<b>M<sub>3ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>M<sub>4</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope et S <sub>C</sub> monotrope	<b>M<sub>4ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope

Ceci montre que l'oxydation chimique de l'entité ferrocényle permet de modifier l'organisation moléculaire des monomères. Deschenaux et *coll.* ont déjà montré que l'oxydation modifiait le mésomorphisme, en synthétisant un polymère réduit développant deux phases smectiques qui sont modifiées en une phase nématique après oxydation.<sup>66</sup> Nous observons une influence similaire de l'oxydation sur nos monomères, même si elle n'est pas aussi flagrante dans la majorité des cas.

### 3.4.2.2 Composés modèles oxydés

Les températures de transition des composés modèles oxydés sont présentées dans le Tableau 3.5. Tous les composés développent une phase smectique A énantiotrope. Ce sont des produits instables, pour la plupart, car ils se décomposent assez rapidement avec la chaleur.

Les composés modèles **CM<sub>2ox</sub>** et **CM<sub>3ox</sub>** se dégradent après le premier chauffage. Dans le cas de **CM<sub>1ox</sub>** et **CM<sub>4ox</sub>**, la dégradation a même lieu avant l'isotropisation. Cela se traduit, au microscope à lumière polarisée, par l'apparition de bulles d'air dans la texture des phases.

En ce qui concerne **CM<sub>5ox</sub>** et **CM<sub>6ox</sub>**, tous deux sont stables après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement.

**Tableau 3.5** Températures de transition de phases et enthalpies des composés modèles.

Composés Modèles oxydés	Transitions	T(°C)	ΔH(KJ/mol)
<b>CM<sub>1ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	161 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	188 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>
<b>CM<sub>2ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	117 <sup>a</sup>	83,0 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	190 <sup>a</sup>	5,2 <sup>a</sup>
<b>CM<sub>3ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	80 <sup>a</sup>	61,3 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	184 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>
<b>CM<sub>4ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	72 <sup>a</sup>	1,2 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> →I	189 <sup>a</sup>	6,6 <sup>a</sup>
<b>CM<sub>5ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	60 <sup>b</sup>	5,2 <sup>b</sup>
	S <sub>A</sub> →I	129 <sup>b</sup>	4,2 <sup>b</sup>
<b>CM<sub>6ox</sub></b>	Cr→S <sub>A</sub>	56 <sup>b</sup>	5,9 <sup>b</sup>
	S <sub>A</sub> →I	119 <sup>b</sup>	4,6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au premier chauffage. <sup>b</sup> déterminé au second chauffage. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. I : liquide isotrope.

Les résultats présentés dans le Tableau 3.5 montrent que les composés modèles **CM<sub>1ox</sub>**, **CM<sub>2ox</sub>**, **CM<sub>3ox</sub>**, et **CM<sub>4ox</sub>** ont une plage mésomorphe plus large et des températures de transition plus élevées que leurs précurseurs réduits. Ce comportement avait déjà été observé par Even lors de l'oxydation de ses composés modèles par NOBF<sub>4</sub>.<sup>73</sup>

Dans le cas de **CM<sub>5ox</sub>** et **CM<sub>6ox</sub>**, l'oxydation entraîne une diminution de la température d'isotropisation ; le comportement est ainsi identique à celui des monomères.

Une modification des propriétés mésomorphes est aussi observée pour les composés modèles, sauf dans le cas de **CM<sub>1ox</sub>** qui garde sa phase smectique A mais sur une plage plus large de températures. Ces modifications se traduisent ainsi :

Composés modèles réduits	Composés modèles oxydés
<b>CM<sub>1</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope	<b>CM<sub>1ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>CM<sub>2</sub></b> S <sub>A</sub> et S <sub>C</sub> énantiotropes	<b>CM<sub>2ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope

<b>CM<sub>3</sub></b> Non mésomorphe	<b>CM<sub>3ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>CM<sub>4</sub></b> X monotrope	<b>CM<sub>4ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>CM<sub>5</sub></b> N et X monotrope	<b>CM<sub>5ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope
<b>CM<sub>6</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope et S <sub>C</sub> monotrope	<b>CM<sub>6ox</sub></b> S <sub>A</sub> énantiotrope

Nous observons une influence de l'oxydation sur nos composés modèles semblable à celle présentée par nos monomères. L'oxydation a même induit des propriétés liquides-cristallines dans le cas de **CM<sub>3</sub>**. Deschenaux *et coll.* ont déjà observé ce comportement avec des composés du ferrocène non-mésomorphes au départ qui développent des phases smectiques ou colonnaires après oxydation par le tosylate d'argent (Chap I, **1.4**, Figure 1.56).<sup>108</sup>

### 3.4.2.3 Organisation moléculaire

Nous pouvons proposer une organisation moléculaire de ces monomères et composés modèles oxydés. Dans ces organisations, nous ne représenterons pas l'anion car à ce niveau de notre étude nous ne savons pas où il se trouve. Nous proposons une organisation moléculaire, pour ces monomères et composés **CM<sub>5</sub>** et **CM<sub>6</sub>** oxydés, dans la phase smectique A. En effet, il est estimé que les molécules s'organisent de manière alternée ou tête-bêche,<sup>117</sup> du fait des répulsions dues aux charges.

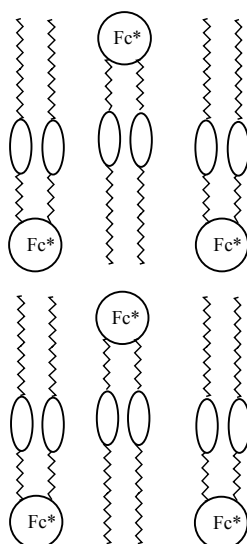


Figure 3.28 Représentation de l'organisation moléculaire dans la phase smectique A des monomères oxydés et de **CM<sub>5ox</sub>** et **CM<sub>6ox</sub>**.

En ce qui concerne les composés modèles oxydés **CM<sub>1ox</sub>**, **CM<sub>2ox</sub>**, **CM<sub>3ox</sub>** et **CM<sub>4ox</sub>**, il faut tenir compte des répulsions électroniques mais aussi de l'encombrement dû aux

groupements siloxanes. Les groupements siloxanes préfèrent former une couche, toujours sans interpénétration des chaînes. C'est pourquoi nous proposons une seule organisation moléculaire.

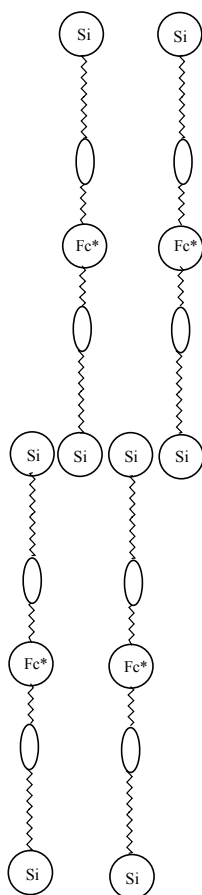


Figure 3.29 Représentation de l'organisation moléculaire dans la phase smectique A de  $CM_1$  à  $CM_4$ .

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une approche synthétique des dérivés symétriques du ferrocène peralkylé, nous permettant d'accéder à des monomères et à des composés modèles. La variation de la position des groupements aromatiques et l'orientation de la fonction ester, ont une grande influence sur les propriétés mésomorphes des composés. En effet, le type et le nombre de mésophases changent suivant la partie mésogène utilisée.

Tous les composés synthétisés sont liquides-cristallins, à part le composé modèle  $CM_3$ . Cependant, une oxydation chimique de celui-ci permet d'induire à nouveau du mésomorphisme. En ce qui concerne les composés réduits du ferrocène, des phases smectiques et nématiques ont été observées.

Le potentiel d'oxydoréduction du dérivé de l'octaméthylferrocène permet d'obtenir facilement des dérivés oxydés. Tous ces dérivés présentent des plages mésomorphes et des températures de transition différentes de celles de leurs précurseurs réduits. Il est intéressant de noter que tous les composés oxydés développent une phase smectique A. Ceci serait dû au caractère ionique des sels de ferrocénium qui influencerait pour une organisation lamellaire, les

molécules s'organisant tête-bêche. Donc, tous ces composés oxydés sont influencés par les interactions électrostatiques.

Les propriétés développées par les composés modèles laissent entrevoir que les polymères attendus présenteraient un mésomorphisme varié, une bonne solubilité, ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

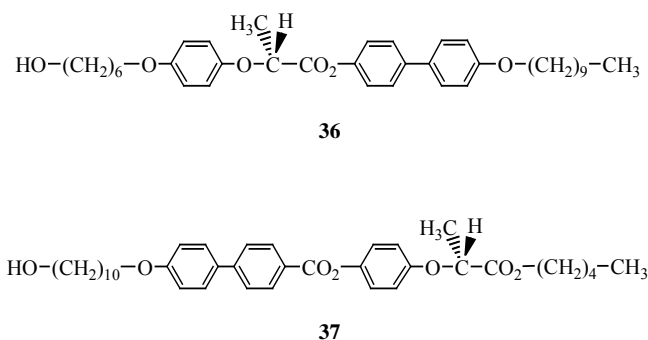
## **4 Dendrimères à cœur octaméthylferrocène**

## 4.1 Introduction

Un des concepts développés dans notre groupe est l'incorporation de ferrocène en périphérie de dendrimères à cœur arylester.<sup>101,102,104</sup> Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (paragraphe 1.4), Vilches est la première à avoir synthétisé des dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé. Ici encore, l'unité ferrocényle est positionnée en périphérie.<sup>105</sup>

L'objectif de ce chapitre est la synthèse de dendrimères possédant un ferrocène peralkylé au centre de leurs architectures. L'introduction de l'octaméthylferrocène (**OMFcdiol**) dans de telles molécules nécessite la synthèse, par une méthode convergente, de dendrons arylester possédant une fonction acide à leur extrémité, afin de permettre l'estérification finale avec l'**OMFcdiol**.

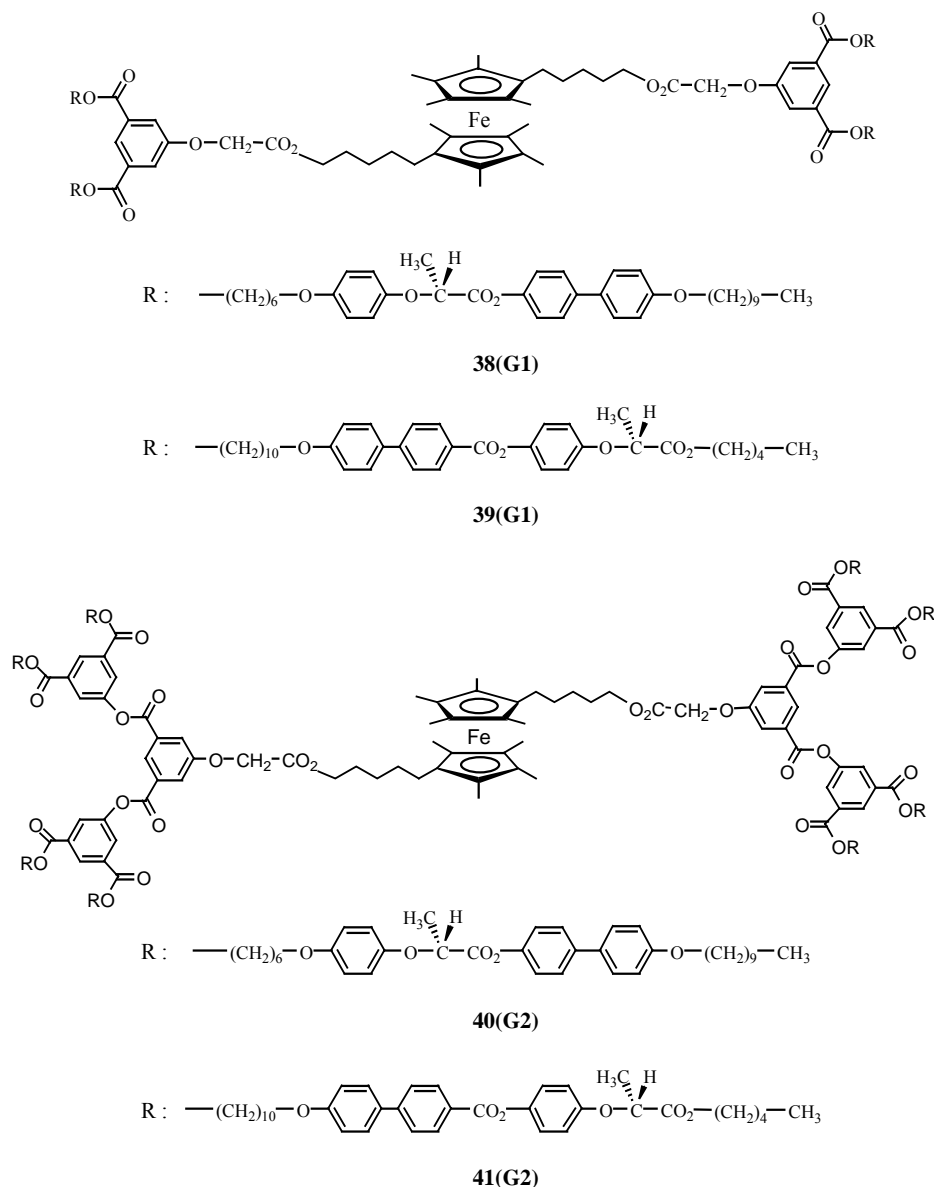
Nous avons synthétisé deux séries de dendrimères jusqu'à la deuxième génération. Ces dendrimères présentent à leur périphérie des unités mésogènes (**36** et **37**) contenant un centre chiral dans le but d'obtenir des mésophases chirales.



**Figure 4.1** Unités mésogènes.

Ces deux mésogènes se différencient par la position des groupements aromatiques, par la position du centre chiral, ainsi que par la longueur des espaceurs flexibles. Le choix de ces deux unités mésogènes est basé sur le travail effectué par Gray et *coll.* en 1992.<sup>118</sup> Ils ont synthétisé une grande variété de dérivés de l'acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque et étudié l'influence de la position du centre chiral sur la formation de la phase cholestérique développée par ces dérivés.

La première partie de ce travail a été la synthèse des unités mésogènes. Ensuite, par une série de réactions d'estérification et de déprotection, nous avons obtenu les dendrons à fonction acide, que nous avons estérifiés avec l'**OMFcdiol** pour conduire aux dendrimères de première (**38** et **39**) et de deuxième générations (**40** et **41**) (Figure 4.2).



**Figure 4.2** Dendrimères de première et deuxième générations.

La seconde partie de ce travail a été l'oxydation de **38**, **39**, **40** et **41** avec le tosylate d'argent, afin d'étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mésomorphes des dendrimères.

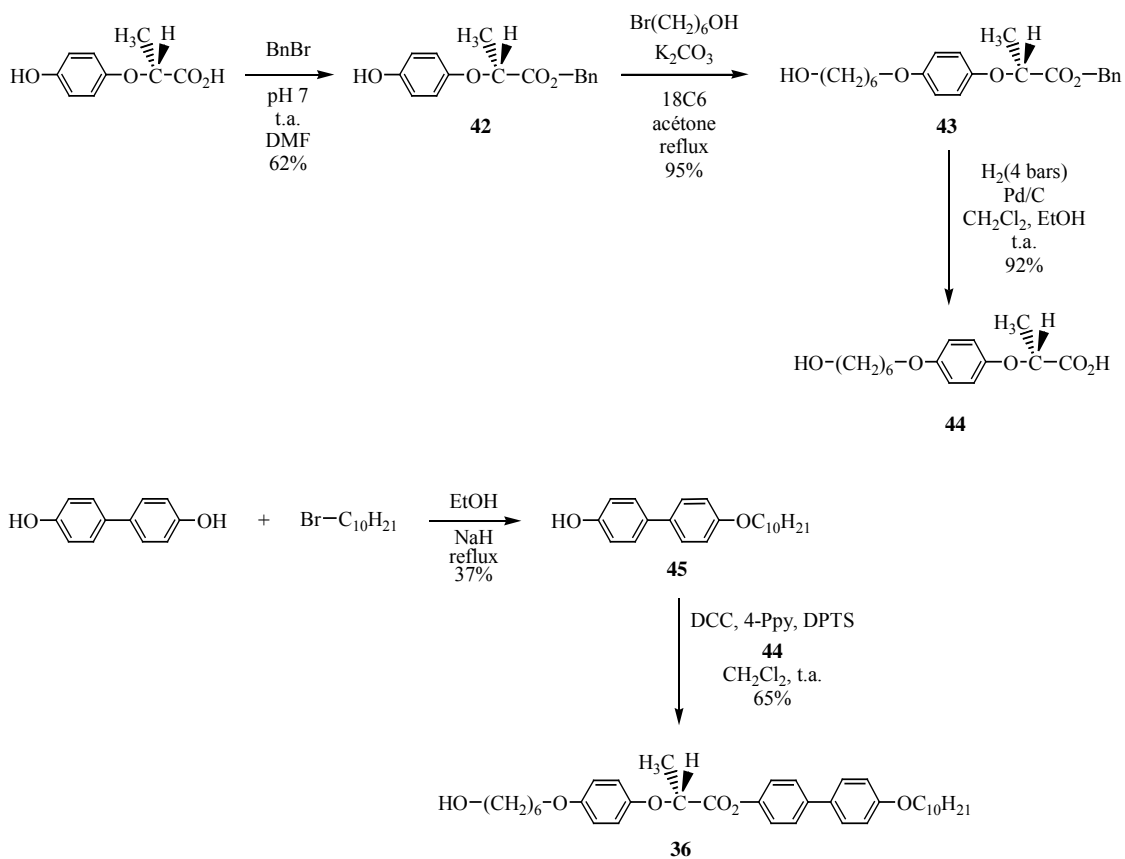
## 4.2 Synthèses

### 4.2.1 Synthèse de la première série de dendrimères

#### 4.2.1.1 Unité mésogène 36

La protection de la fonction acide de l'acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque par un groupement benzyle à température ambiante dans le DMF conduit au composé **42**. L'éthérisation de Williamson de **42** avec le 6-bromohexan-1-ol, en présence de  $K_2CO_3$  et de

18C6, donne **43**, qui est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène pour conduire à **44**. L'éthérisation du 4,4'-dihydroxybiphényle avec le bromodécane, en présence d'hydruide de sodium, donne **45**.<sup>115,119</sup> Enfin, l'estérification entre **44** et **45**, dans le dichlorométhane avec de la DCC, de la 4-Ppy et du DPTS, conduit à l'unité mésogène **36** (Schéma 4.1).



Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **36** est présenté à la Figure 4.3. Nous observons six doublets dans la zone des protons aromatiques (entre 7,55 et 6,80 ppm). Le proton sur le centre chiral  $\text{C}_{20}$  apparaît sous la forme d'un quadruplet à 4,91 ppm. Les triplets à 3,99, 3,93 et 3,66 ppm correspondent aux protons en  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{25}$  et  $\text{C}_{30}$ , respectivement. Les protons en  $\text{C}_1$  apparaissent sous la forme d'un triplet à 0,89 ppm et le reste des protons aliphatiques ainsi que le groupement méthyle sur le centre chiral résonnent entre 2,00 et 1,25 ppm.

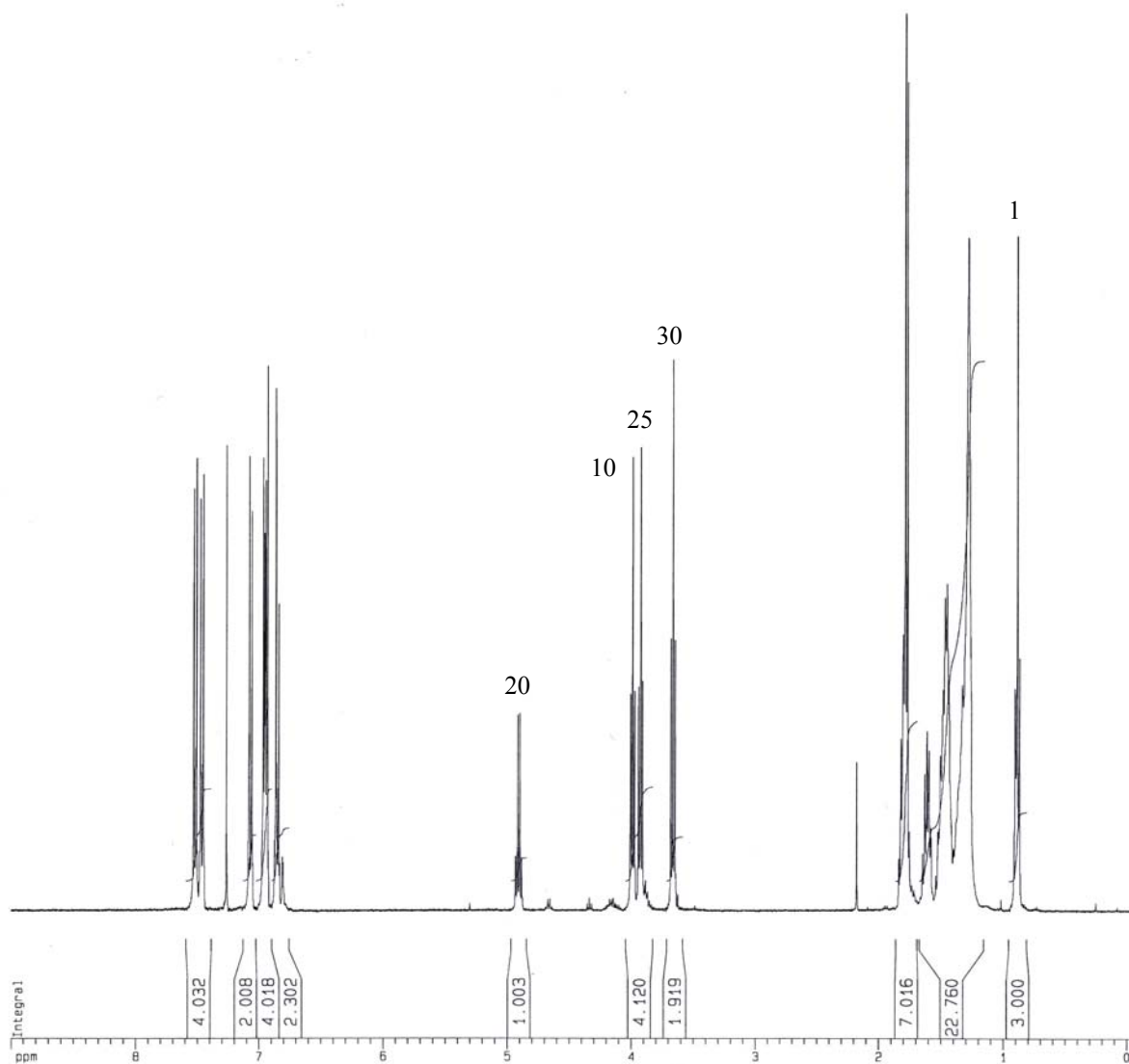
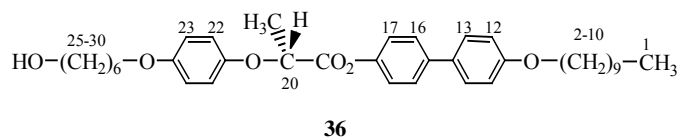


Figure 4.3 Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) de **36**.

#### 4.2.1.2 Dendrimère de première génération **38**

La protection de la fonction alcool du diméthyl-5-hydroxyisophthalate par un groupement benzyle, en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , conduit au produit **46**. Il est ensuite saponifié pour donner l'acide 5-benzoyloxyisophthalique **47** (Schéma 4.2).

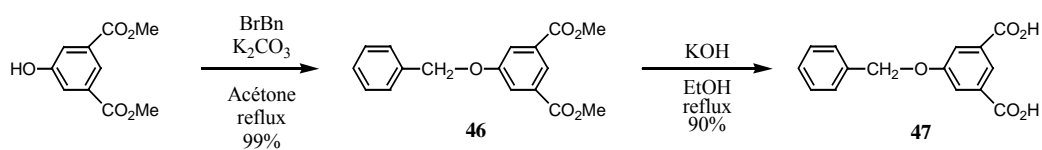


Schéma 4.2

Le dendron de première génération est obtenu suivant le Schéma 4.3. L'estérification de **36** avec **47**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au produit **48**. Après l'hydrogénation catalytique de **48**, permettant d'enlever le groupement benzyle, **49** subit une étherification de Williamson avec le bromoacétate de *tert*-butyle dans l'acétone pour donner **50**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **50** permet d'éliminer le groupe *tert*-butyle et obtenir **51**.

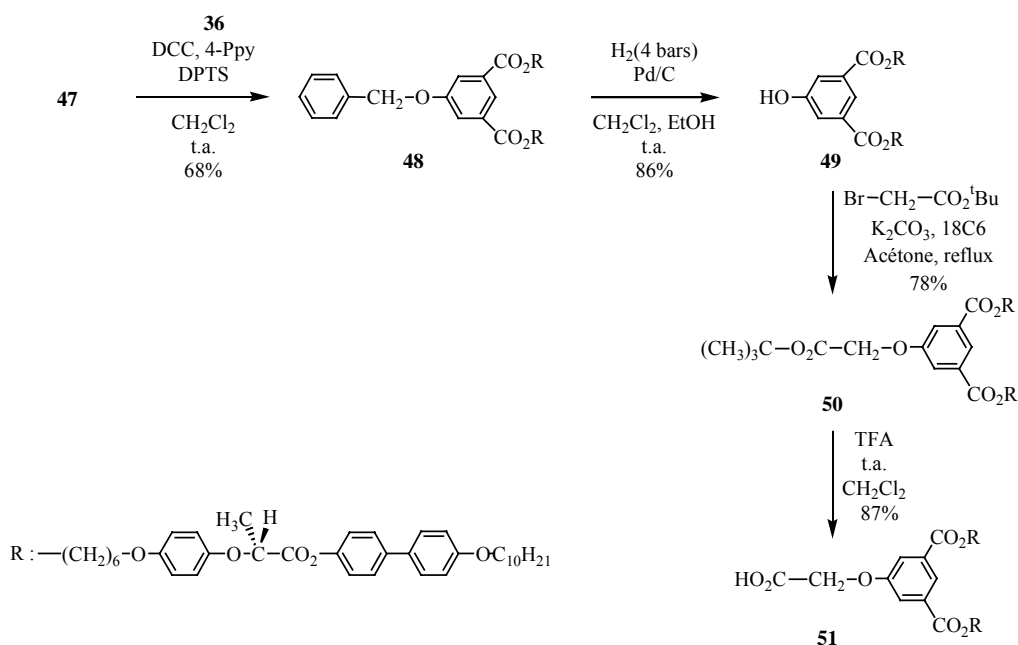


Schéma 4.3

Enfin, l'estérification de deux équivalents du dendron **51** avec l'OMFcdiol, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au dendrimère de première génération **38** (Schéma 4.4).

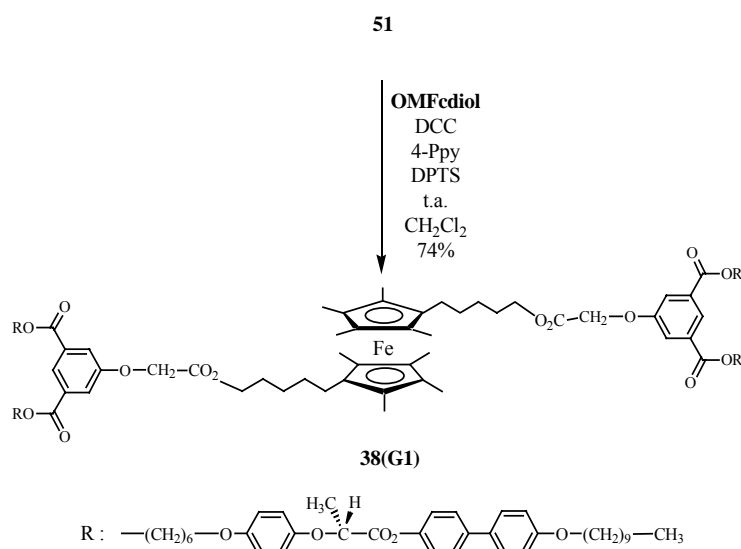


Schéma 4.4

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **38** est présenté à la Figure 4.4. Deux signaux, issus de l'acide isophthalique, sont visibles dans la zone des protons aromatiques. Un triplet à 8,32 ppm et un



## 4.2.1.3 Dendrimère de deuxième génération 40

L'estérification entre **47** et **49**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au produit **52**. Après hydrogénation catalytique de **52**, permettant d'enlever le groupement benzyle, **53** est étherifié avec le bromoacétate de *tert*-butyle dans l'acétone. Cependant, nous n'avons pas obtenu **54** (Schéma 4.5). En effet, une décomposition du dendron est observée par RMN  $^1\text{H}$ .

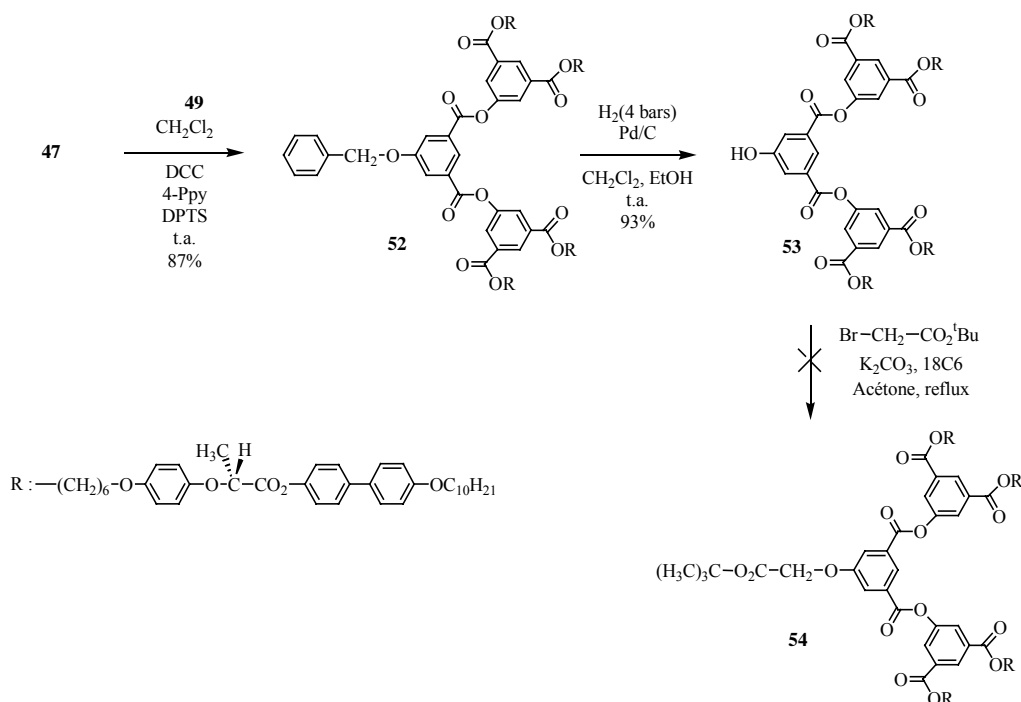
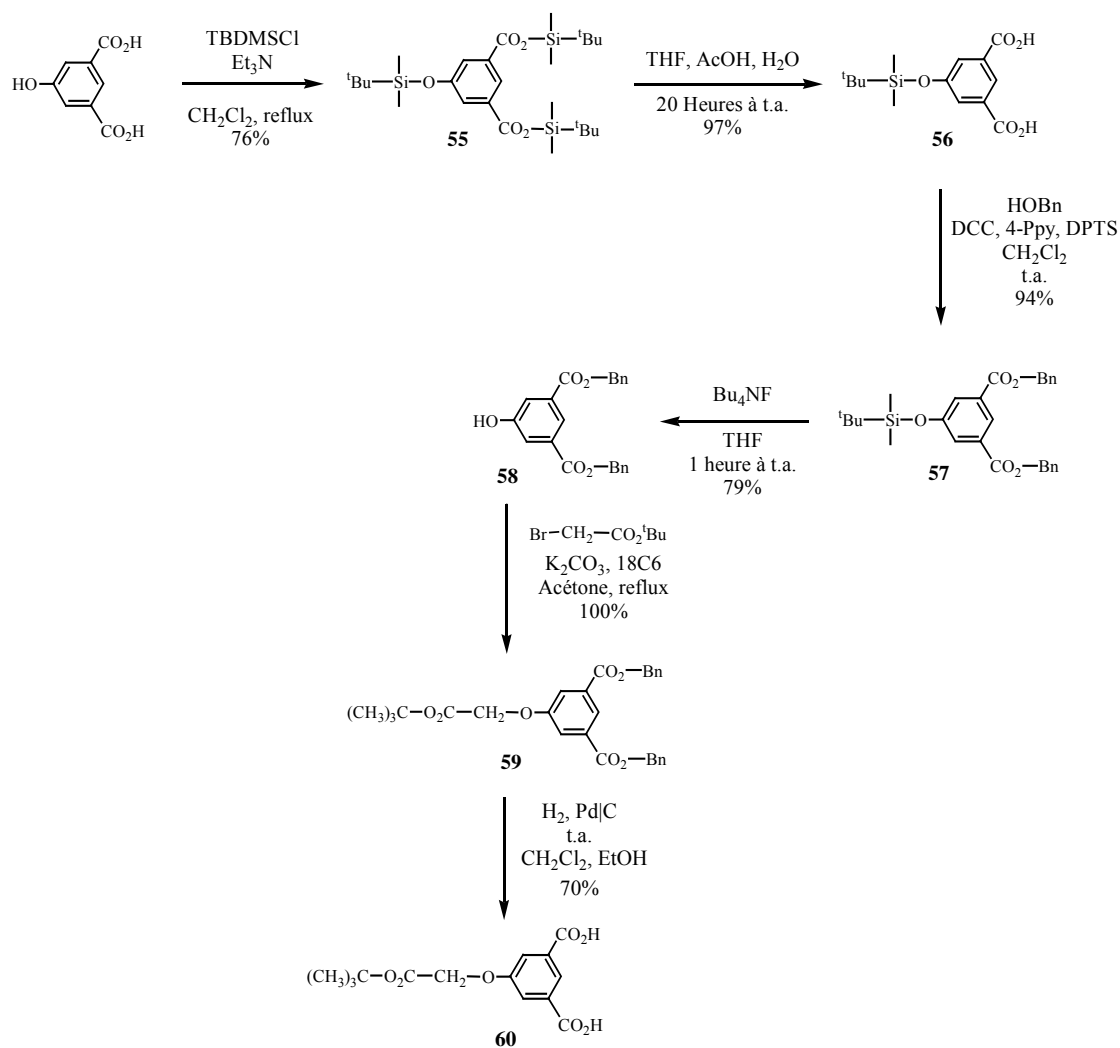
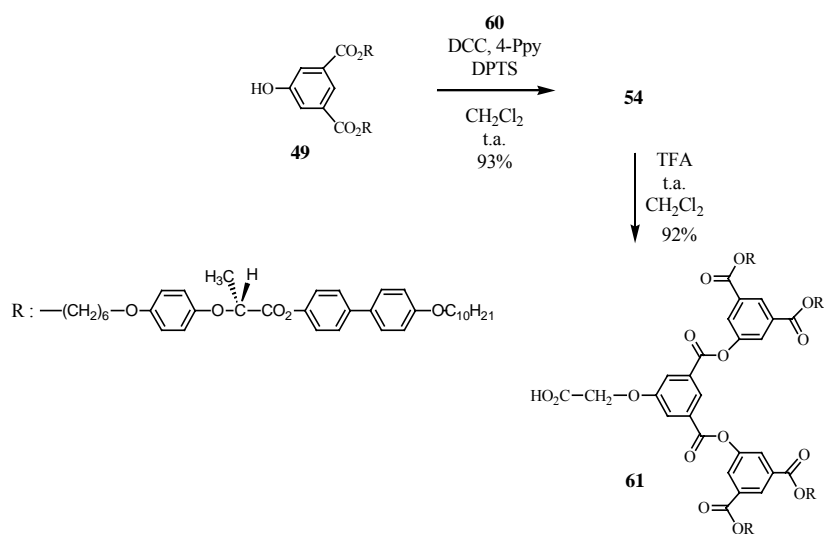


Schéma 4.5

Nous avons alors changé de méthode. Nous avons synthétisé un dérivé de l'acide isophthalique contenant l'unité  $^t\text{Bu-O}_2\text{C-}$ . Ce dérivé est obtenu selon le Schéma 4.6. L'acide 5-hydroxyisophthalique est traité avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSCl) afin de protéger ses trois fonctions actives (**55**). L'action de l'acide acétique permet la déprotection des fonctions ester de **55** et donne **56**,<sup>120</sup> lequel est estérifié avec de l'alcool benzylique en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS pour obtenir **57**. Le groupe TBDMS restant est ensuite éliminé par l'action du fluorure de tétrabutylammonium dans le THF technique. L'étherification de **58** avec le bromoacétate de *tert*-butyle en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et de 18C6 conduit au composé **59**. Enfin, l'hydrogénation catalytique de **59** sous 4 bars d'hydrogène donne **60**.



Le dendron de deuxième génération **61** est obtenu par estérification de **60** avec **49**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, puis par déprotection de **54** à l'aide de l'acide trifluoroacétique (Schéma 4.7).



L'estérification de **61** avec l'**OMFcdiol**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS conduit au dendrimère de deuxième génération **40** (Schéma 4.8).

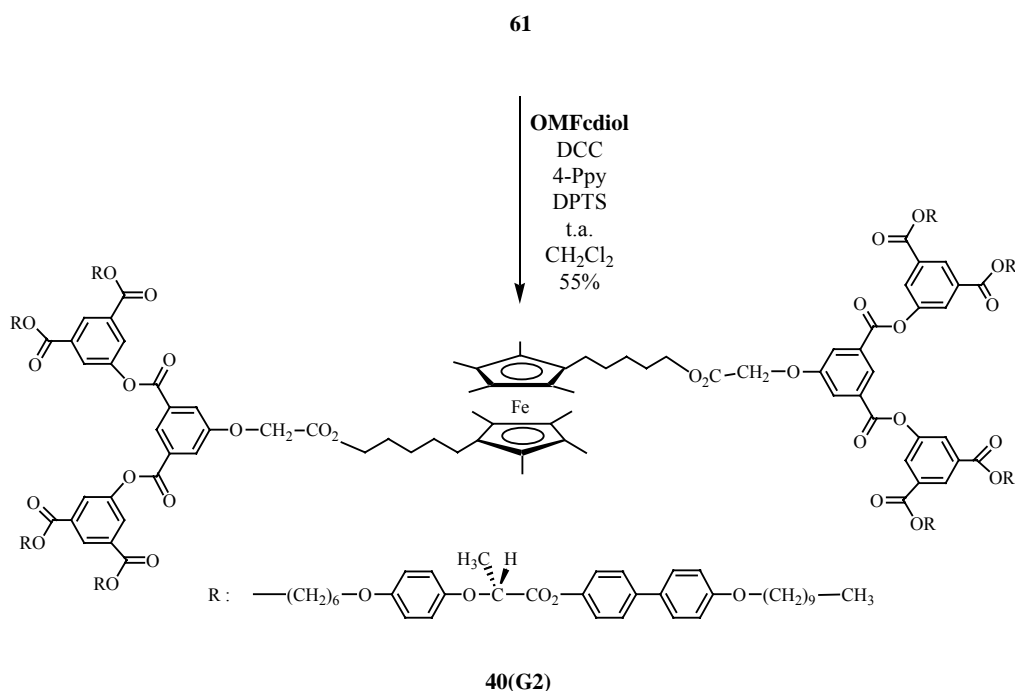


Schéma 4.8

## 4.2.2 Synthèse de la deuxième série de dendrimères

### 4.2.2.1 Unité mésogène 37

La protection des fonctions actives de l'acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque par un groupement benzyle, en présence de  $K_2CO_3$  et de l'éther couronne 18C6, nous conduit au produit **62**. Il est ensuite saponifié pour donner l'acide **63**. L'estérification de **63** avec le pentanol dans le dichlorométhane permet d'obtenir **64**, qui subit ensuite une hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène pour donner **65**. L'éthérisation de Williamson de l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique avec le bromodécane, en présence de NaOH, conduit au composé **66**. Enfin, l'estérification de **65** avec **66** en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS conduit à l'unité mésogène **37** (Schéma 4.9).

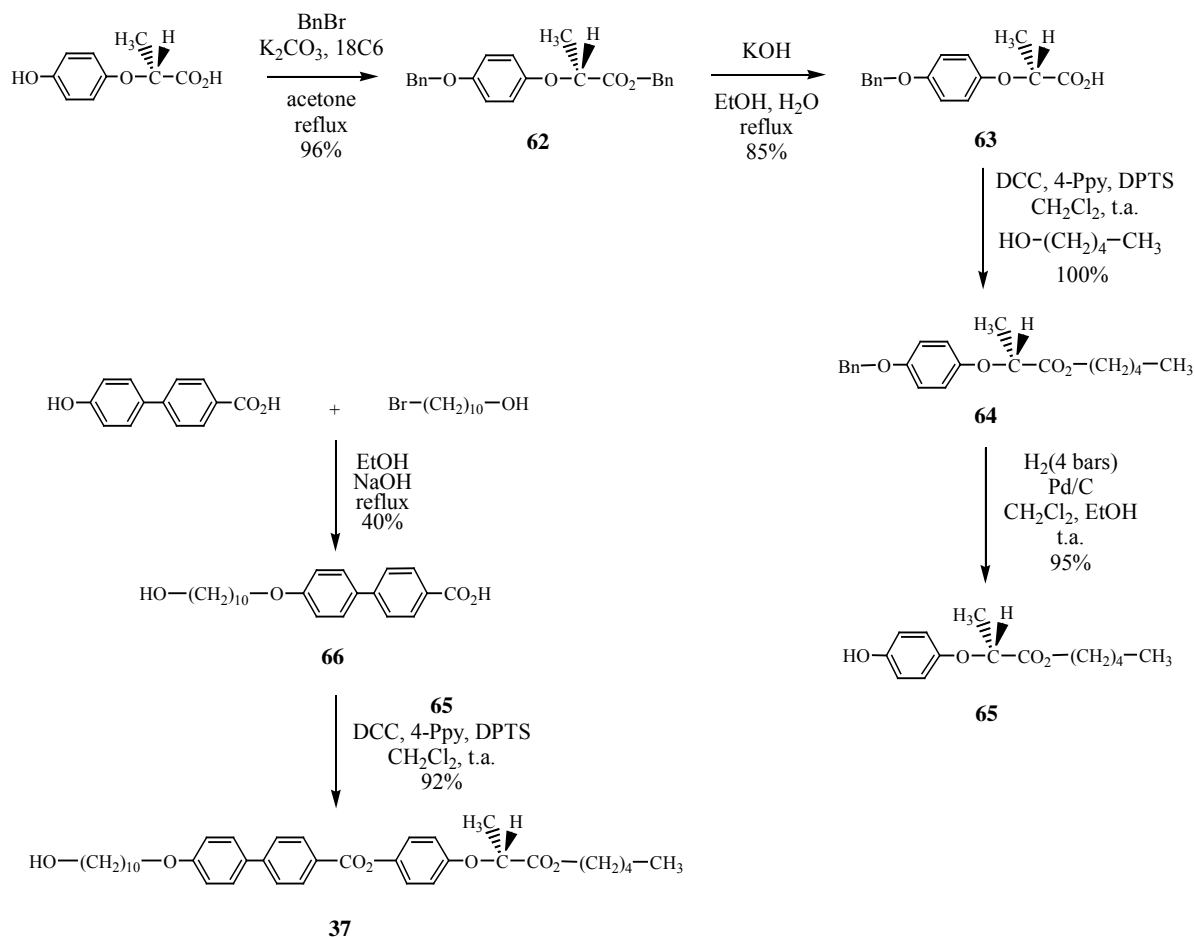
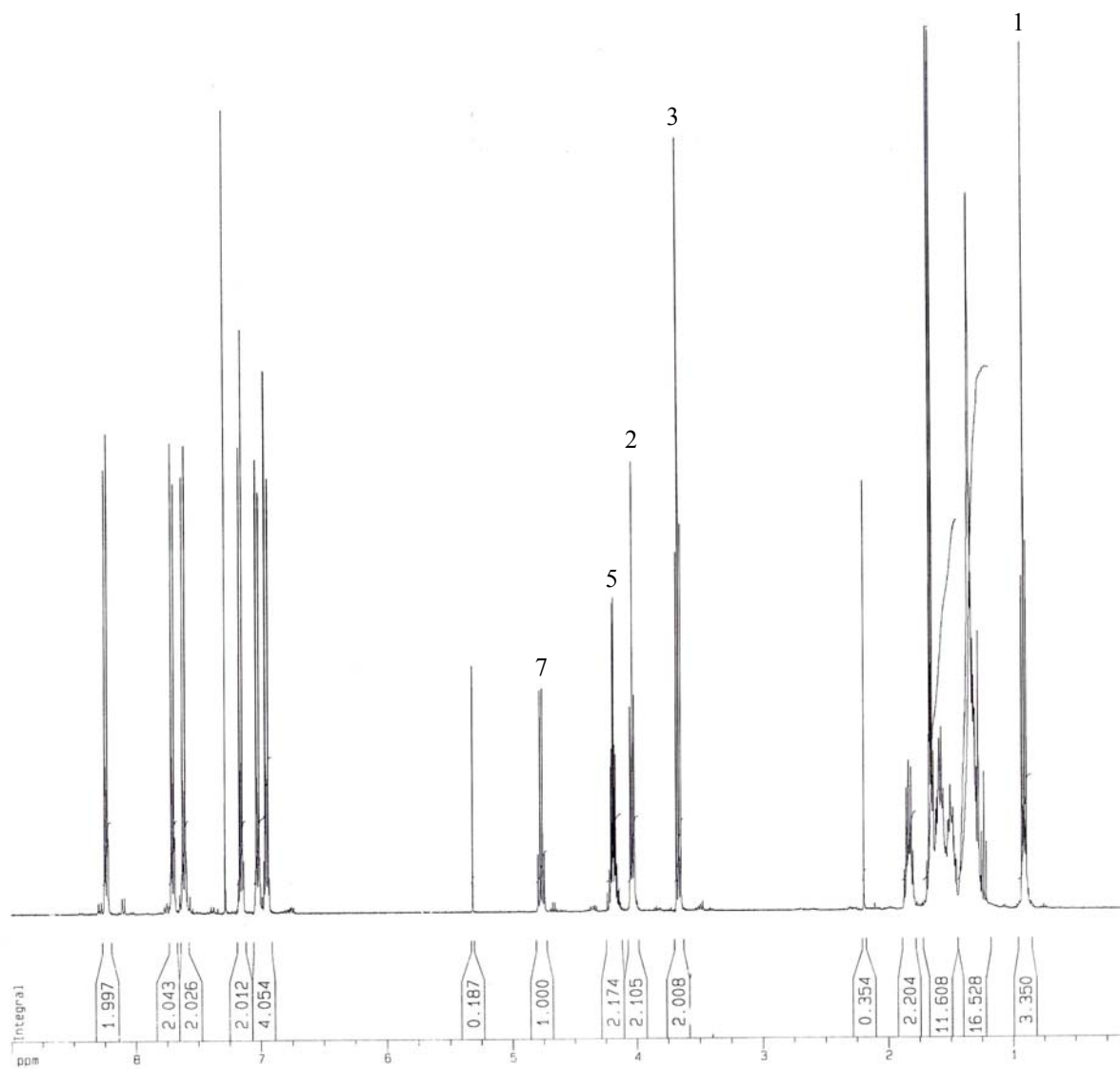
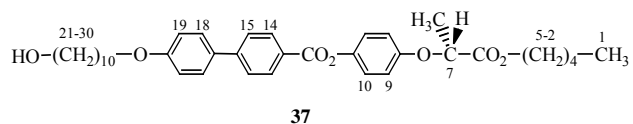


Schéma 4.9

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **37** est présenté à la Figure 4.5. Nous pouvons ainsi observer six doublets dans la zone des protons aromatiques (entre 8,25 et 6,90 ppm). Le proton sur le centre chiral  $\text{C}_7$  apparaît sous la forme d'un quadruplet à 4,75 ppm. Le triplet dédoublé à 4,17 ppm et les triplets à 4,02 et 3,65 ppm correspondent aux protons en  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{21}$  et  $\text{C}_{30}$ , respectivement. Les protons en  $\text{C}_1$  apparaissent sous la forme d'un triplet à 0,89 ppm et le reste des protons aliphatiques ainsi que le groupement méthyle sur le centre chiral résonnent entre 2,00 et 1,20 ppm.



**Figure 4.5** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) de **37**.

Il est à noter que les protons en  $\text{C}_5$  se présentent sous la forme d'un triplet dédoublé. Ils sont ainsi couplés avec les protons en  $\text{C}_4$  et le proton en  $\text{C}_7$  (Figure 4.6).

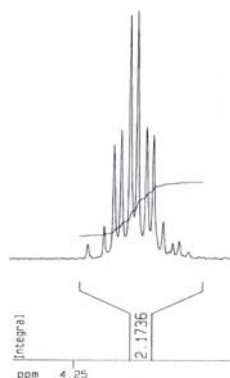


Figure 4.6 Agrandissement du triplet dédoublé des protons en C<sub>5</sub>.

#### 4.2.2.2 Dendrimère de première génération 39

L'estérification de **37** avec **60**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au produit **67**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **67** permet d'éliminer le groupe *tert*-butyle et d'obtenir **68** (Schéma 4.10).

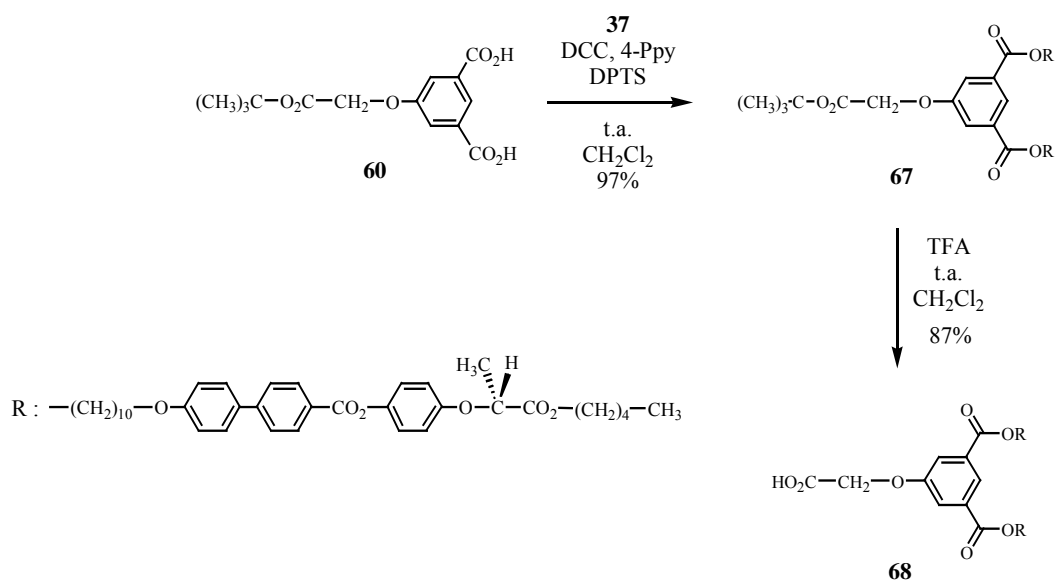


Schéma 4.10

La première génération **39** du dendrimère est obtenue par estérification de deux équivalents du dendron **68** avec l'OMFediol, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS (Schéma 4.11).

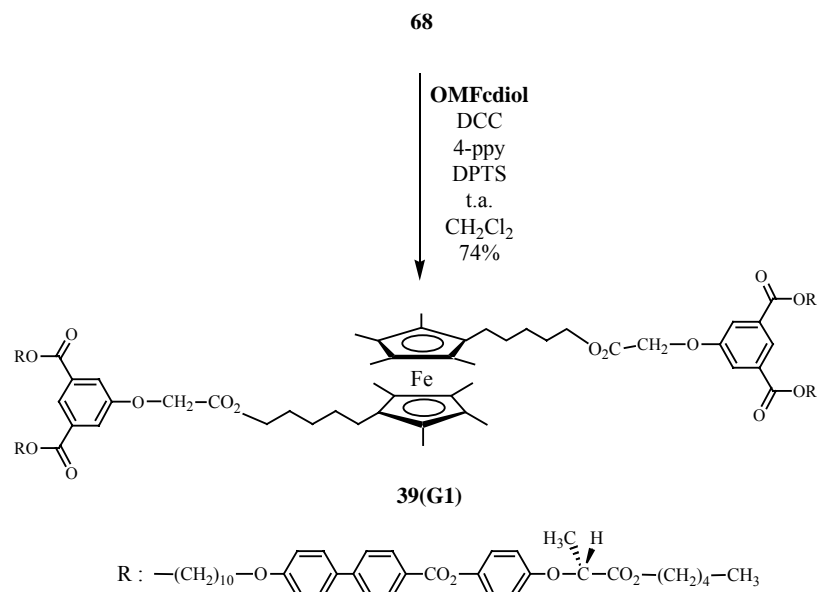
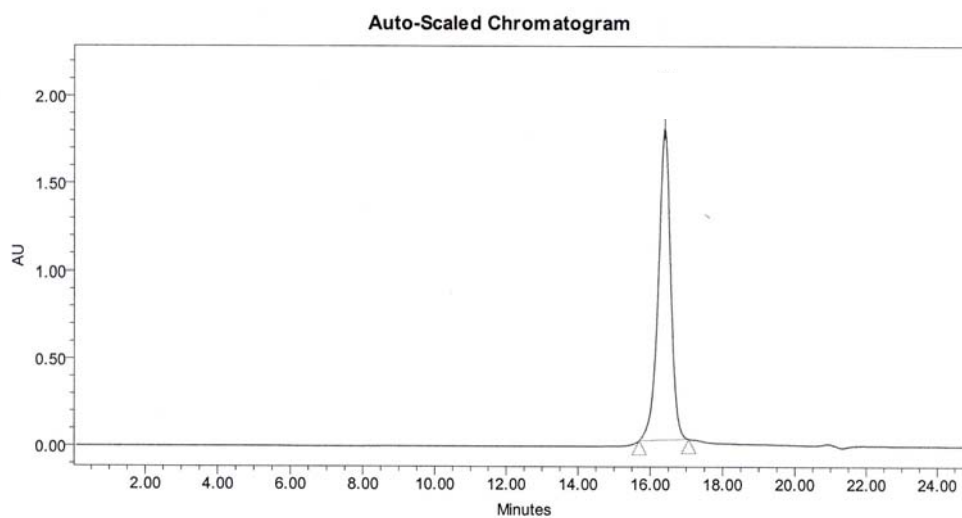


Schéma 4.11

Le spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu pour ce composé est comparable à celui présenté pour **38**. La pureté de **39** est confirmée par GPC (Figure 4.7).



Résultat de la GPC

Temps de rétention (min)	Mn	Mw	Polydispersité
16,42	4855	4972	1,02

Figure 4.7 Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV pour le dendrimère de première génération **39**.

## 4.2.2.3 Dendrimère de deuxième génération 41

L'estérification entre **47** et **37**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au produit **69**. Après hydrogénation catalytique de **69**, permettant d'enlever le groupement benzyle, **70** est estérifié avec **60** dans le dichlorométhane pour donner **71**. Le dendron de deuxième génération **72** est obtenu par déprotection de la fonction acide à l'aide de l'acide trifluoroacétique (Schéma 4.12).

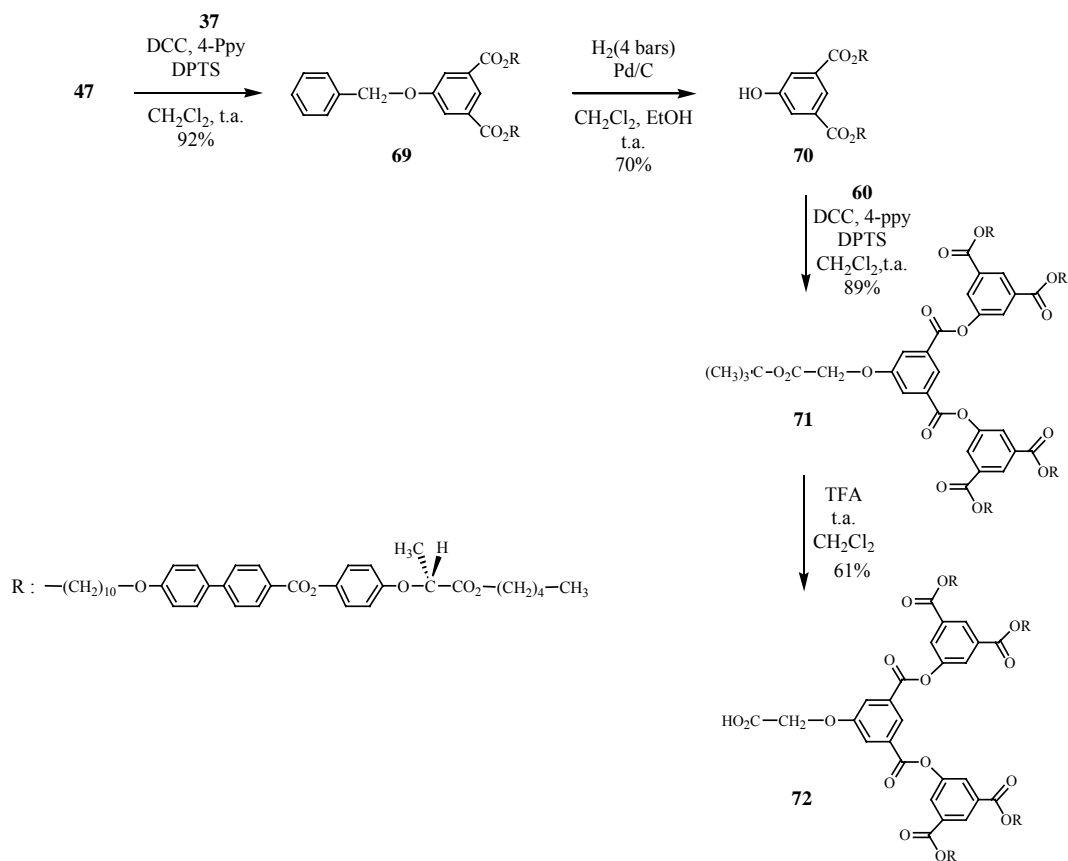
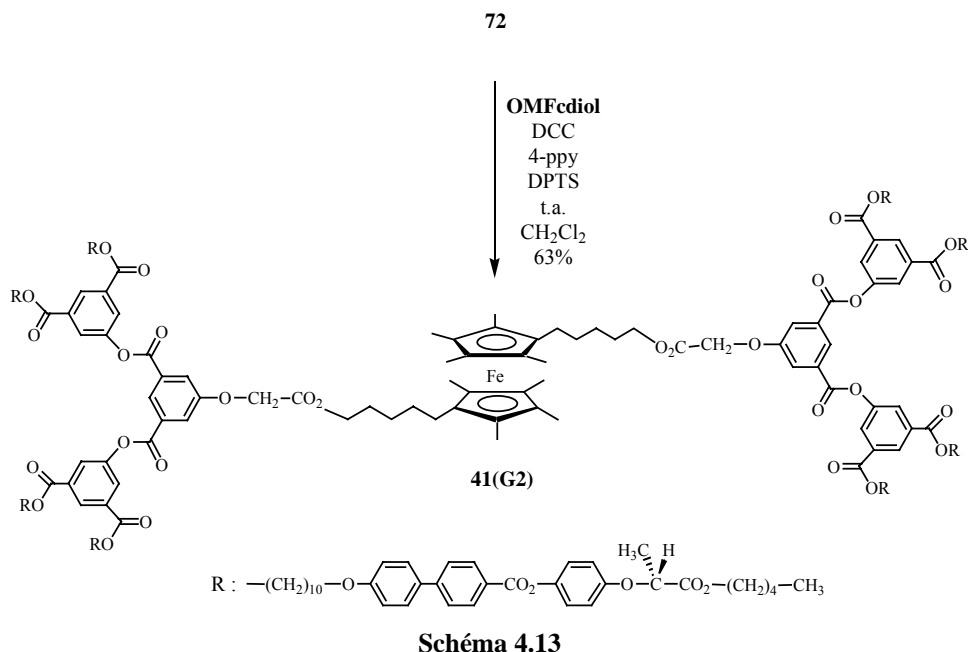
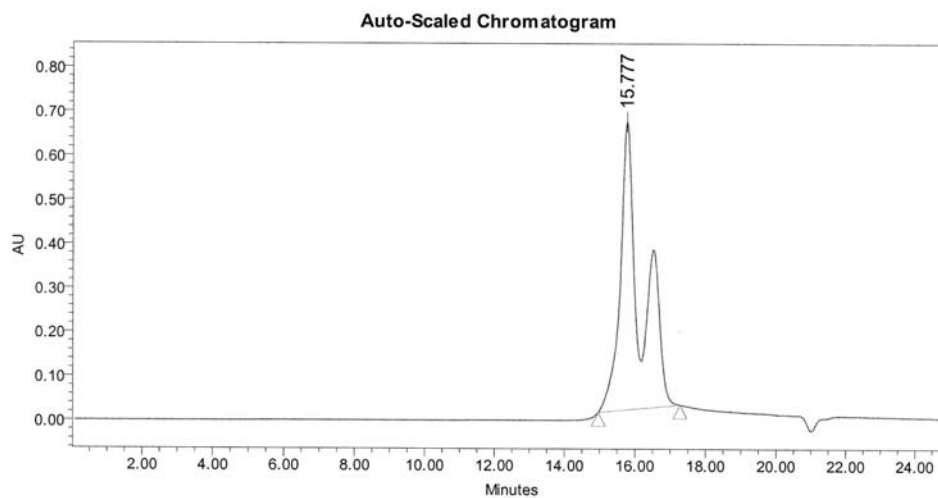


Schéma 4.12

L'estérification de deux équivalents du dendron **72** avec l'OMFcdiol, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au dendrimère de deuxième génération **41** (Schéma 4.13).

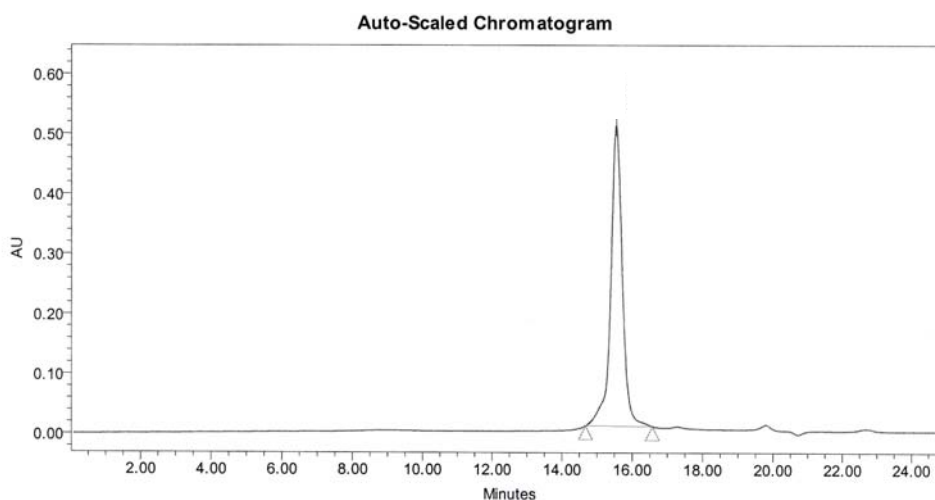


La dernière étape conduit à un mélange de ferrocène monosubstitué et de ferrocène disubstitué (Figure 4.8). Le signal correspondant à notre produit est le plus intense et le premier à sortir (poids moléculaire le plus élevé).



**Figure 4.8** Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV pour la réaction d'estérification de 72 avec l'OMFcdiol.

L'utilisation d'une colonne de gel Bio-Beads, nous a permis de séparer le dendrimère de deuxième génération **41** du produit de monosubstitution, et d'obtenir **41** pur (Figure 4.9).



Résultats de la GPC

Temps de rétention (min)	Mn	Mw	Polydispersité
15,56	9482	9831	1,04

Figure 4.9 Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV après passage sur colonne de gel.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **41** est présenté à la Figure 4.10. Deux signaux supplémentaires sont visibles dans la zone des protons aromatiques, en comparaison au spectre de la première génération. Désormais, nous avons deux triplets (à 8,70 et 8,65 ppm) et deux doublets (à 8,12 et 8,04 ppm) caractéristiques des protons aromatiques du dendrimère à l'architecture arylester. Les autres protons aromatiques apparaissent sous la forme de six doublets entre 8,25 et 6,90 ppm. Le singulet à 4,79 ppm et le quadruplet à 4,77 ppm correspondent aux protons en  $\text{C}_7$  et au proton sur le centre chiral  $\text{C}_{41}$ , respectivement. Les protons en  $\text{C}_{18}$  et  $\text{C}_5$  apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,38 ppm (triplets superposés). Quant aux protons en  $\text{C}_{43}$  et  $\text{C}_{27}$ , ils résonnent à 4,19 et 4,01 ppm. Le reste des protons aliphatiques ainsi que le groupement méthyle sur le centre chiral et les méthyles du ferrocène résonnent entre 2,00 et 1,25 ppm. Enfin, le triplet à 0,91 ppm correspond aux protons en  $\text{C}_{47}$ .

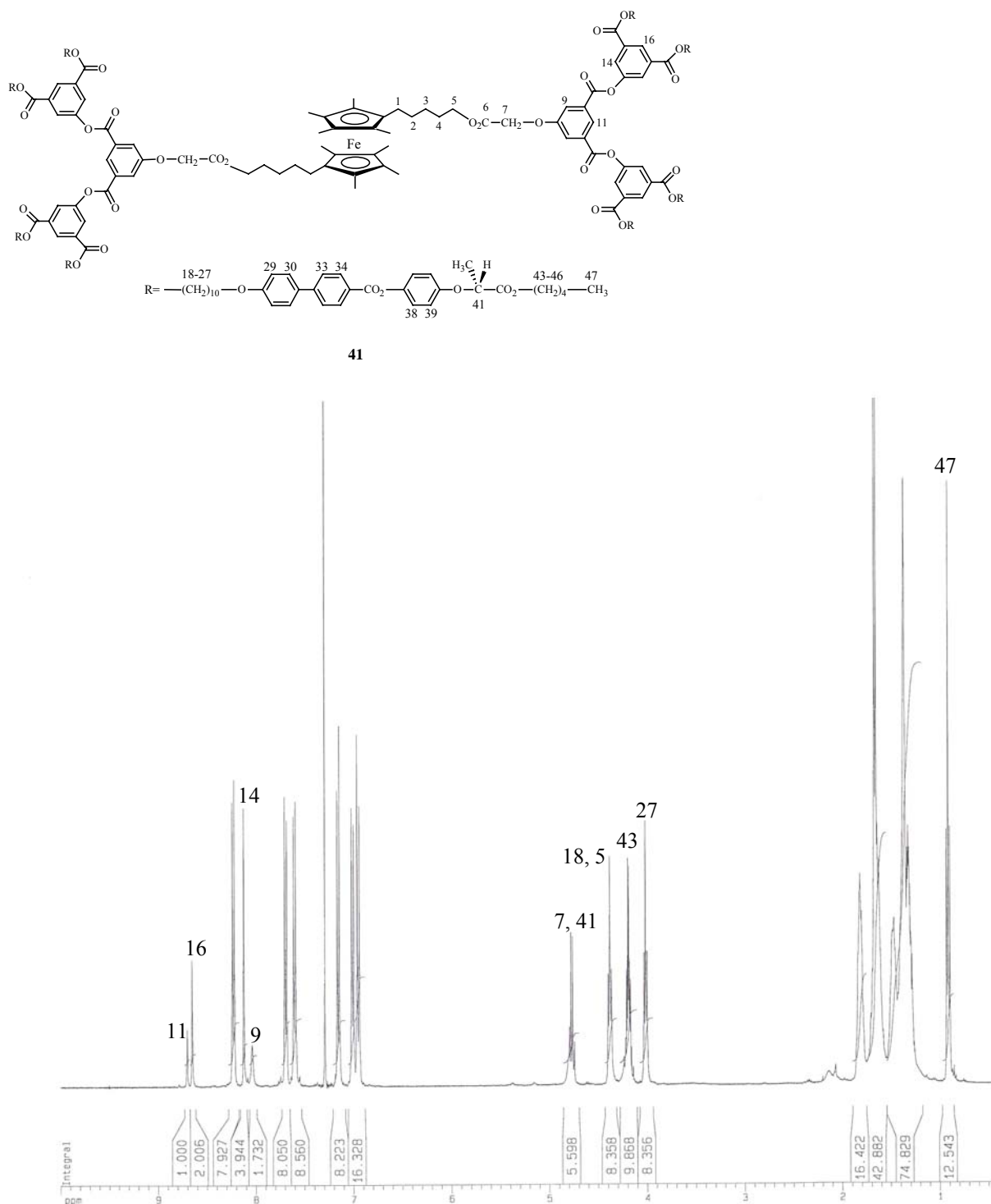


Figure 4.10 Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) de la deuxième génération **41**.

#### 4.2.2.4 Dendrimère de troisième génération **77**

L'estérification de **47** avec **70**, en présence de DCC, 4-Ppy et de DPTS, conduit au produit **73**, qui après hydrogénation catalytique donne **74**. Le dendron de troisième génération **76** est obtenu par estérification de **60** avec **74** dans le dichlorométhane, suivi de la

déprotection de la fonction acide à l'aide de l'acide trifluoroacétique. Enfin, l'estérification de **76** avec l'**OMFediol** conduit au dendrimère de troisième génération **77** (Schéma 4.14).

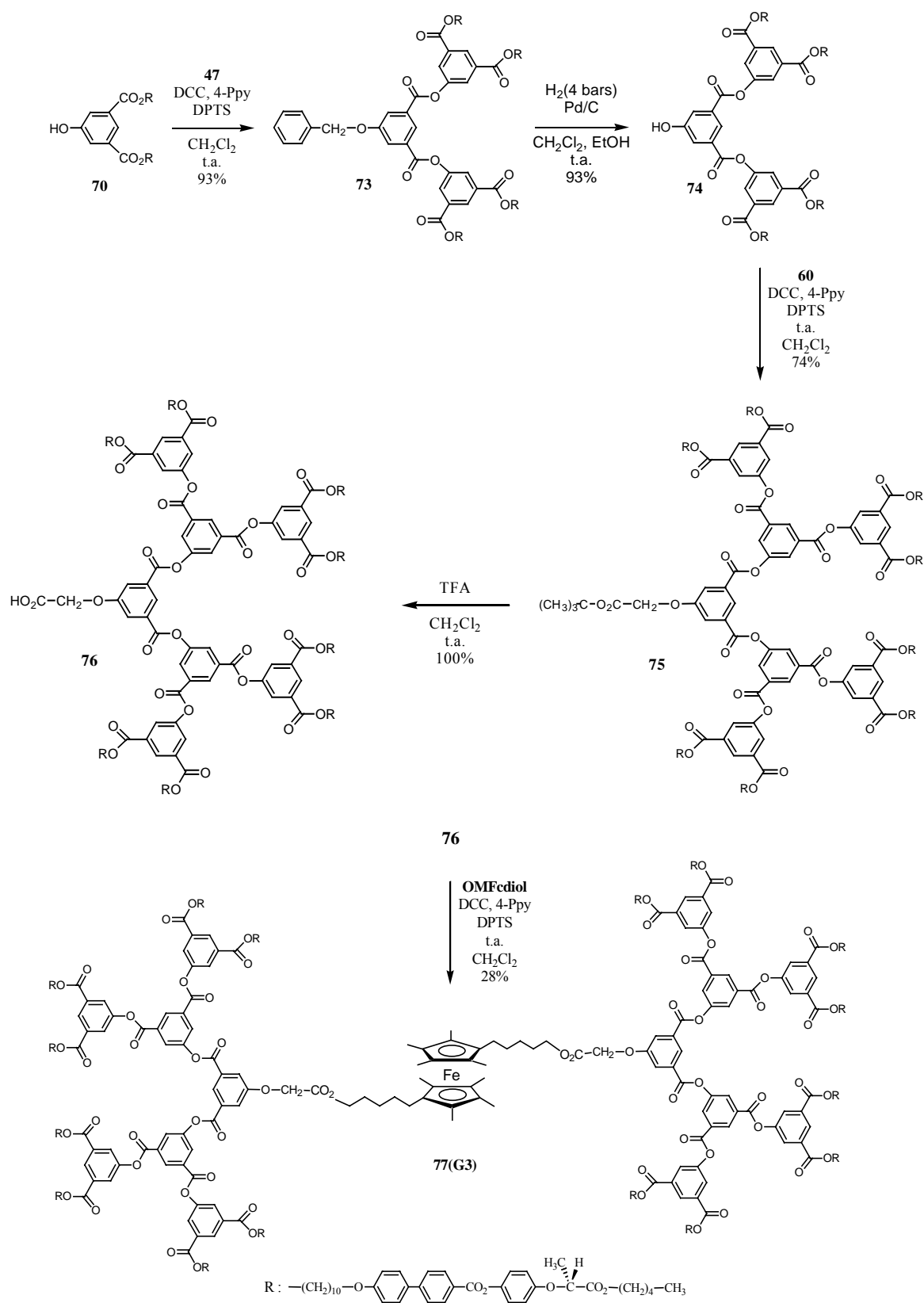


Schéma 4.14

Lors de la dernière étape, nous avons un mélange de ferrocène monosubstitué et de ferrocène disubstitué. Le problème est que la proportion de monosubstitué est beaucoup plus grande que celle de disubstitué (GPC à la Figure 4.11).

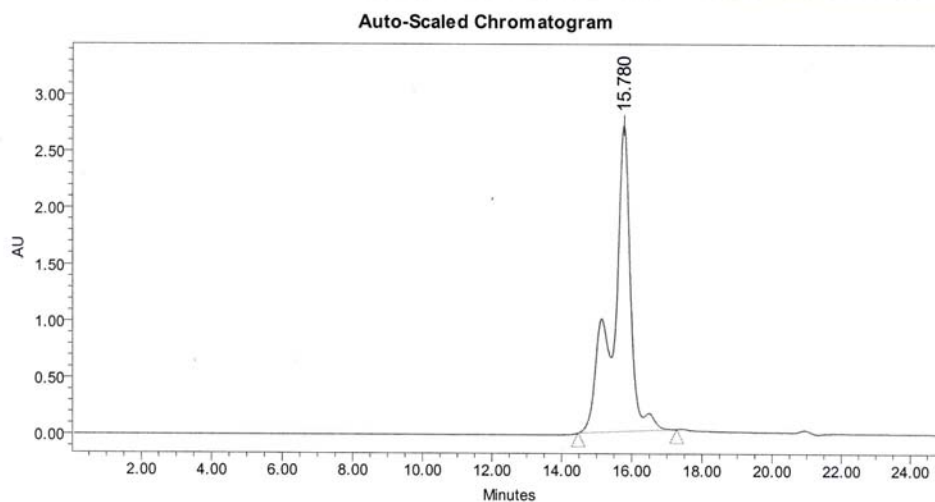
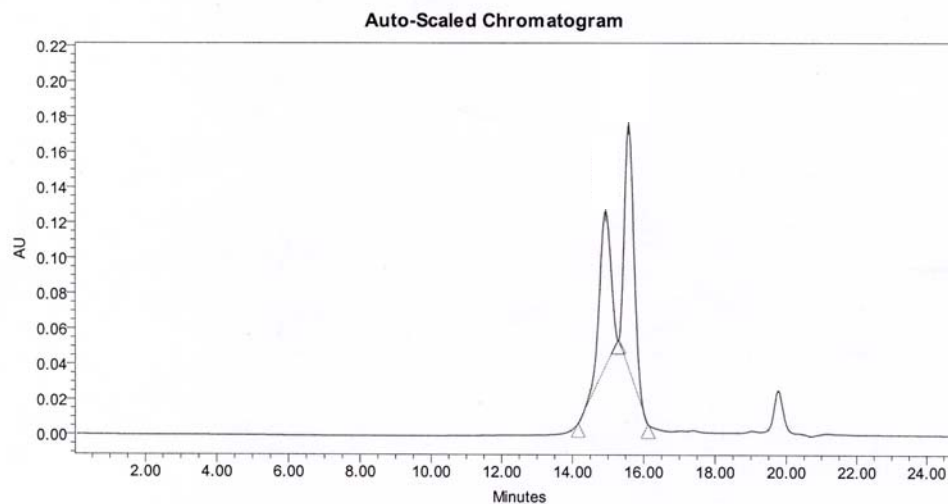


Figure 4.11 Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV pour la réaction d'estérification de 76 avec l'OMFdiol.

Nous avons utilisé une colonne de gel Bio-Bead dans le but de les séparer mais sans succès (Figure 4.12). Ainsi, nous n'avons pas réussi à isoler le dendrimère de troisième génération pur.



Résultats de la GPC

	Temps de rétention (min)	Mn	Mw	Polydispersité
1	14,95	17207	17525	1,02
2	15,60	9106	9212	1,01

Figure 4.12 Chromatogramme GPC obtenu par détecteur UV après plusieurs colonnes de gel.

### 4.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des unités mésogènes, des intermédiaires et des différentes générations de dendrimères ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. En ce qui concerne les produits intermédiaires **48** à **54** et **61**, ils ne sont pas mésomorphes. Par contre, les intermédiaires **67** à **76** développent des phases smectique A.

#### 4.3.1 Unités mésogènes

Les températures de transition des unités mésogènes sont présentées dans le Tableau 4.1. Le composé **36** n'est pas mésomorphe. L'unité mésogène **37** développe une phase smectique A énantiotrope confirmée au microscope à lumière polarisée par la présence de coniques focales et de zones homéotropes (Figure 4.13).

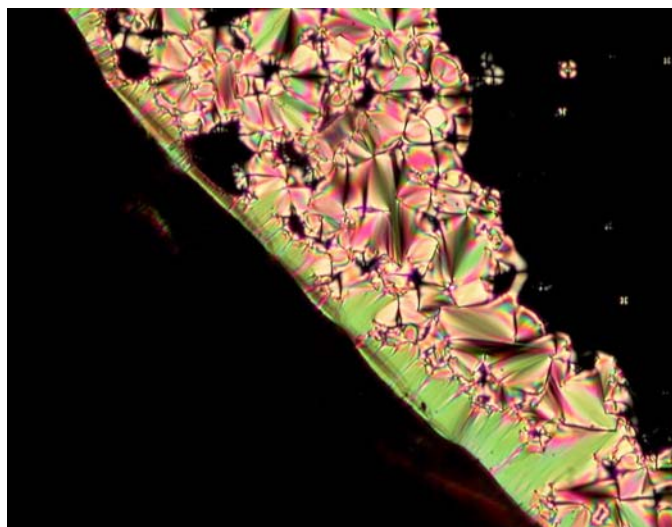


Figure 4.13 Texture de la phase smectique A de **37** à 91°C (X 200).

Tableau 4.1 Températures de transition de phases et enthalpies des unités mésogènes **36** et **37**.

Unités	Transitions	T(°C)	$\Delta H$ (KJ/mol)
<b>36</b>	Cr→I	129 <sup>a</sup>	13,3 <sup>a</sup>
<b>37</b>	Cr→S <sub>A</sub> S <sub>A</sub> →I	74 <sup>a</sup> 108 <sup>a</sup>	17,0 <sup>a</sup> 3,6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. Cr : état cristallin. S<sub>A</sub> : phase smectique A. I : liquide isotrope.

Les deux unités mésogènes diffèrent par la position des aromatiques, celle du centre chiral et par la longueur des espaceurs flexibles. D'après ces résultats (Tableau 4.1), il est préférable de positionner le centre chiral à une extrémité plutôt qu'au centre de la partie rigide, pour obtenir une unité mésomorphe. La simulation de ces deux unités par le logiciel Hyperchem (Figure 4.14) permet de mettre en évidence une plus grande colinéarité de **37** par rapport à **36** et donc des interactions plus grandes entre les unités dans le cas de **37** favorisant l'organisation dans la mésophase.

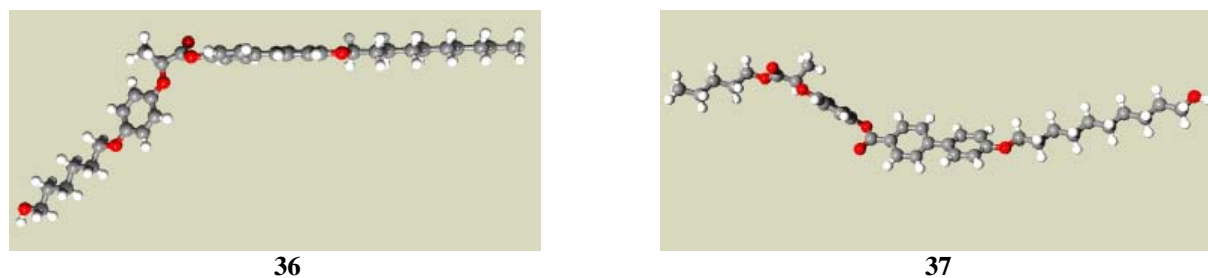


Figure 4.14 Unités mésogènes simulées par le logiciel Hyperchem.

L'unité mésogène **36** a été utilisée pour explorer la possibilité de générer du mésomorphisme en synthétisant des dendrimères.

### 4.3.2 Dendrimères

Les températures de transition des dendrimères de la première et de la seconde série sont présentées dans le Tableau 4.2. Les composés **38** et **40** ne sont pas liquides-cristallins. Dans le cas de **39** et de **41**, tous deux présentent une phase smectique A énantiotrope (Figure 4.15). Les thermogrammes montrent des températures de transition reproductibles et donc une bonne stabilité thermique. Les observations au microscope à lumière polarisée font apparaître une texture possédant de toutes petites coniques focales, ce qui nous a permis d'identifier les phases (smectiques A).

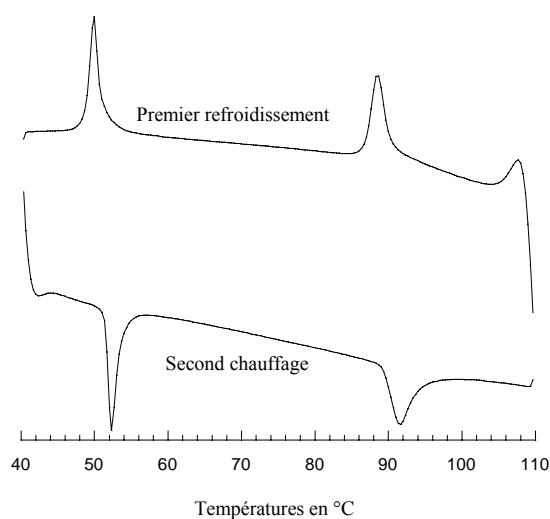


Figure 4.15 Thermogramme obtenu par DSC pour **39**.

Tableau 4.2 Températures de transition de phases et enthalpies des composés **38**, **39**, **40** et **41**.

Dendrimères	Transitions	T(°C)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta H$ par unité mésogène (KJ/mol)
<b>38(G1)</b>	Cr→I	104 <sup>a</sup>	146,0 <sup>a</sup>	36,5
<b>40(G2)</b>	Cr→I	107 <sup>a</sup>	222,0 <sup>a</sup>	27,8
<b>39(G1)</b>	Cr→S <sub>A</sub>	51 <sup>a</sup>	14,8 <sup>a</sup>	3,7
	S <sub>A</sub> →I	90 <sup>a</sup>	15,4 <sup>a</sup>	3,9
<b>41(G2)</b>	Cr→S <sub>A</sub>	78 <sup>a</sup>	69,5 <sup>a</sup>	8,7
	S <sub>A</sub> →I	100 <sup>a</sup>	24,0 <sup>a</sup>	3,0

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. Cr : solide. S<sub>A</sub> : phase smectique A. I : liquide isotrope.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.2 montrent que, dans notre cas, la synthèse de dendrimères à partir de l'unité non mésomorphe **36** ne permet pas d'obtenir des propriétés liquides-cristallines, quelque soit la génération du dendrimère. Ces deux dendrimères présentent des valeurs d'enthalpie élevées. En effet, la transition solide-liquide est une transition aux changements structuraux relativement radicaux et cela se traduit par des énergies de transition élevées.

Pour **39** et **41**, il est à noter que la température d'isotropisation augmente avec la génération du dendrimère, mais que la plage de mésomorphisme diminue. Tous les produits issus de **37** sont mésomorphes et développent des phases smectiques A. Ils présentent également des valeurs d'enthalpie plus faibles que celles de **38** et **40**. Les valeurs d'enthalpie sont proportionnelles aux changements d'ordre structuraux dans les phases et ces changements doivent être plus importants dans le cas de la deuxième génération (transition solide-mésophase). Les variations d'enthalpie de transitions solide-mésophase sont connus pour être plus élevées que celles des transitions mésophase-liquide isotrope (S<sub>A</sub>→I : 4 à 6 KJ/mol).<sup>121</sup>

### 4.3.3 Organisation moléculaire de **39** et **41**

Les mesures de diffraction des rayons X dans la phase smectique A ont été réalisées par le groupe de Daniel Guillon à Strasbourg.

Les diffractogrammes obtenus confirment le mésomorphisme de **39** et **41** ainsi que la structure lamellaire de ces mésophases par l'observation de réflexions dans les rapports 1:2:3, ainsi que d'une bande de réflexion diffuse vers 4,5 Å caractéristique de l'ordre liquide des chaînes fondues. Les résultats obtenus sont donc compatibles avec les observations réalisées au microscope à lumière polarisée.

Cependant, la réflexion fondamentale (001), qui devrait être la plus intense, apparaît à peine sur le diffractogramme que ce soit pour la première ou la deuxième génération du dendrimère. Ceci est dû aux densités électroniques différentes dans la molécule, du fait de l'alternance de segments (Fc\*-chaîne-mésogène-chaîne). Les densités électroniques des

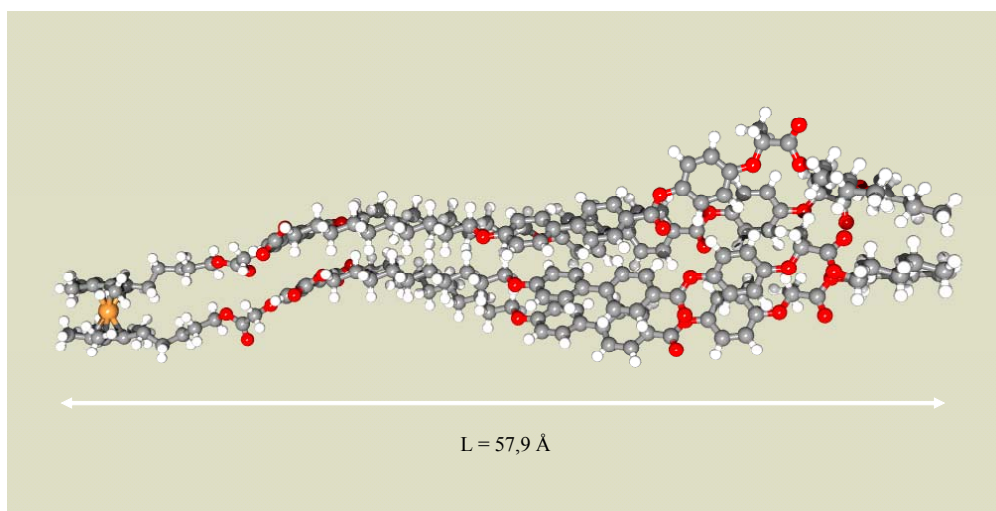
parties aromatiques et du ferrocène étant suffisamment proches, la fondamentale ( $d_{001}$ ) apparaît presque entièrement éteinte, et seulement la demi-périodicité ( $d_{002}$ ) est observée.

La distance interlamellaire et les longueurs moléculaires du dendrimère de première génération sont présentées dans le Tableau 4.3.

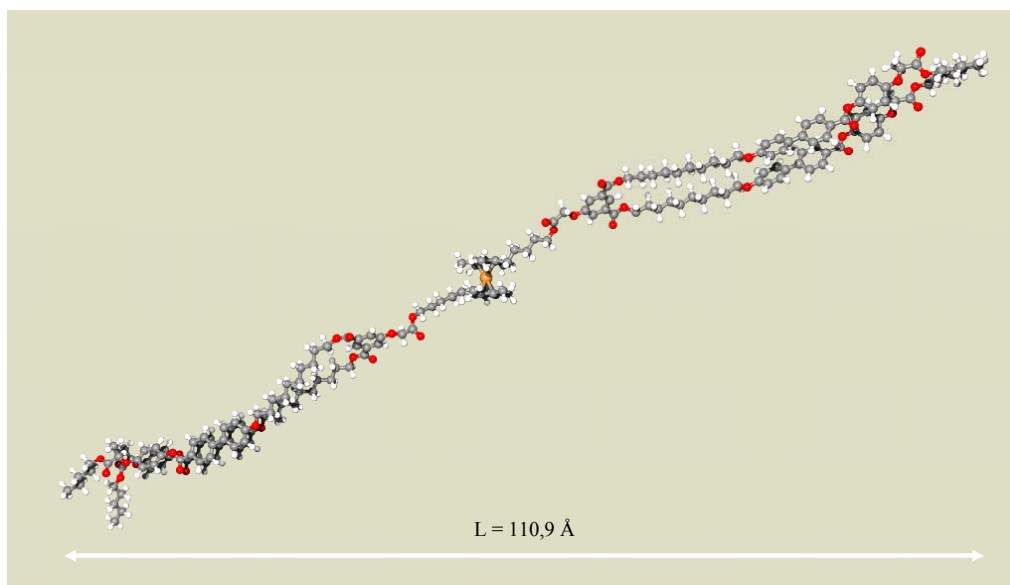
**Tableau 4.3** Distance interlamellaire ( $d$ ) et longueurs moléculaires approximatives ( $L$ ) de **39** en conformations cis et trans.

Dendrimère	$d(\text{Å})$ à $80^\circ\text{C}$	$L(\text{Å})$	$d/L$
<b>39cis</b>	51,6	57,9	0,9
<b>39trans</b>		110,9	0,4

Les longueurs moléculaires de **39** en conformations cis et trans ont été déterminées par simulation à l'aide du logiciel HyperChem.  $L$  vaut environ 57,9 Å pour **39** en conformation cis (Figure 4.16) et environ 110,9 Å en conformation trans (Figure 4.17).



**Figure 4.16** Conformation cis de **39** simulée par le logiciel Hyperchem.



**Figure 4.17 Conformation trans de 39 simulée par le logiciel Hyperchem.**

Le rapport  $d/L$  est inférieur à 1, quelque soit la conformation moléculaire considérée. Les plans smectiques sont donc constitués d'une monocouche de molécules de conformation cis ou trans et il y a interdigitation entre une couche et les couches adjacentes.

A cause des densités électroniques proches, une très forte micro-ségrégation est observée dans la structure lamellaire composée de sous-couches de ferrocène peralkylé et de sous-couches de groupes aromatiques. L'aire projetée du ferrocène peralkylé sur les plans lamellaires est d'environ  $90-100 \text{ \AA}^2$ , ce qui est accord avec l'aire moléculaire calculée :

$$S = V/d = 5650/51,6 = 110 \text{ \AA}^2$$

et qui correspond à l'aire des quatre mésogènes.

L'aire du ferrocène peralkylé donnée ici est une approximation. Cette aire est déduite d'une extrapolation du volume du ferrocène ( $200 \text{ \AA}^3$ ) et de celui des méthyles qui l'entourent ( $10 \times 30 = 300 \text{ \AA}^3$ ). Le volume total est ainsi de  $500 \text{ \AA}^3$  environ. Nous divisons ce volume par la valeur de l'épaisseur ( $5-6 \text{ \AA}$ ) et nous obtenons cette valeur d'aire de  $90-100 \text{ \AA}^2$ .

Nous proposons alors deux modèles, un par conformation, mais celle de gauche semble la plus probable (plus grand accord avec les calculs sur les aires moléculaires).

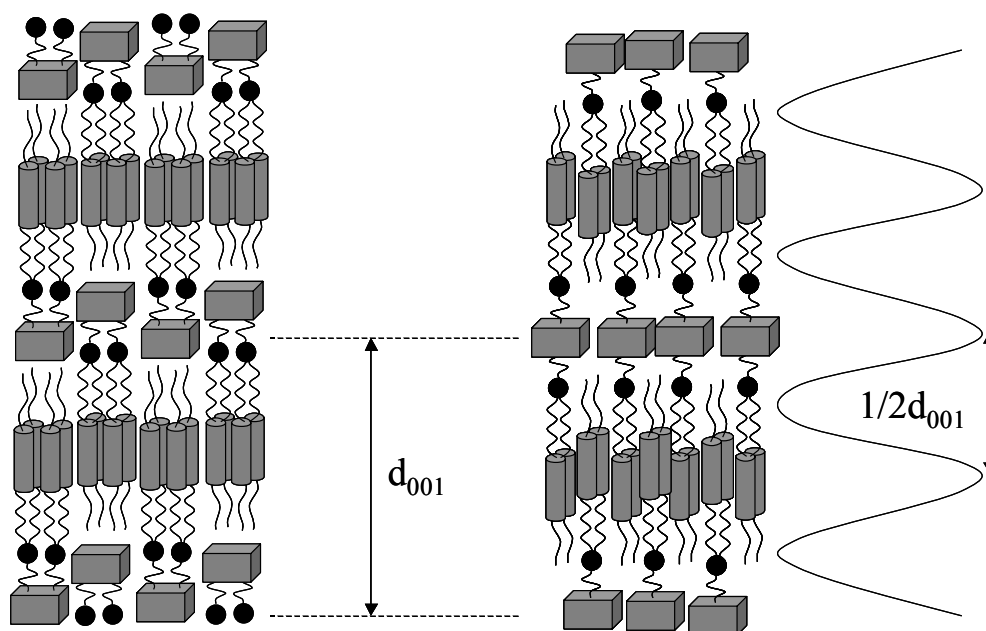


Figure 4.18 Représentations schématiques de l'organisation de **39** dans la phase smectique A.

Pour le dendrimère de deuxième génération, le raisonnement est le même. Cependant, le diffractogramme présente une harmonique du second ordre de faible intensité et une absence totale de la troisième harmonique. Ceci indique que les différentes interfaces doivent être plus diffuses et moins homogènes, faisant ainsi chuter le contraste électronique entre les sous-couches. La distance interlamellaire et les longueurs moléculaires de ce dendrimère sont présentées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Distance interlamellaire ( $d$ ) et longueurs moléculaires approximatives ( $L$ ) de **41** en conformations cis et trans.

Dendrimère	$d(\text{Å})$ à $80^\circ\text{C}$	$L(\text{Å})$	$d/L$
<b>41cis</b>	50,0	59,4	0,8
<b>41trans</b>		117,7	0,4

Les longueurs moléculaires de **41** en conformations cis et trans ont été déterminées par simulation à l'aide du logiciel HyperChem.  $L$  vaut environ 59,4 Å pour **41** en conformation cis (Figure 4.19) et environ 117,7 Å en conformation trans (Figure 4.20).

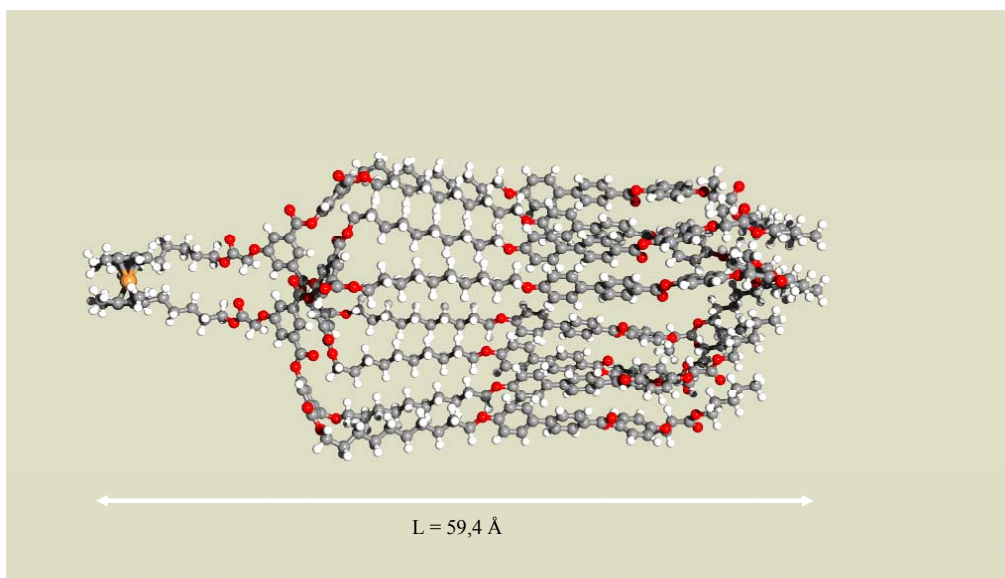


Figure 4.19 Conformation cis de 41 simulée par le logiciel Hyperchem.

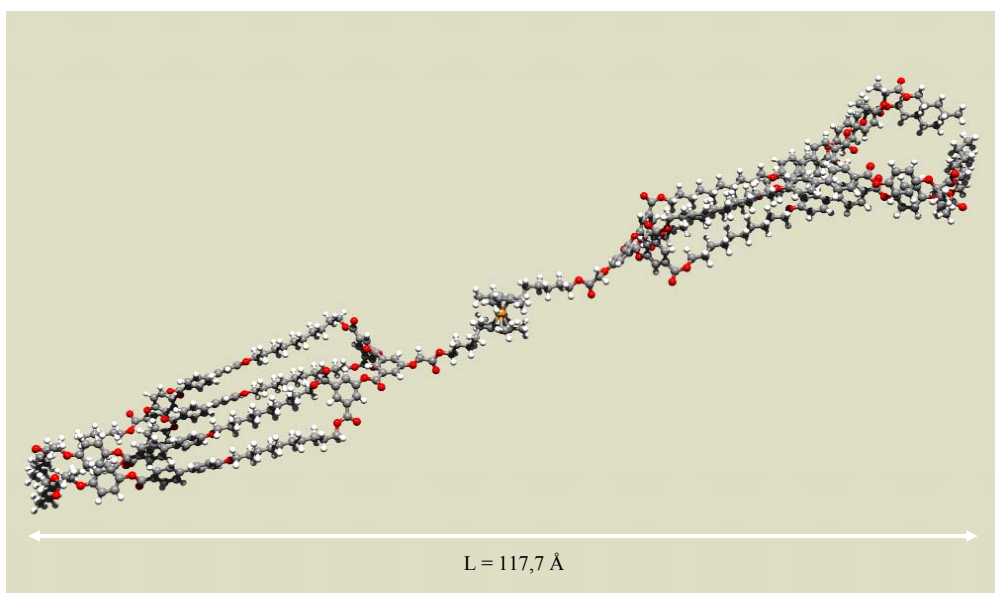


Figure 4.20 Conformation trans de 41 simulée par le logiciel Hyperchem.

Le rapport  $d/L$  est inférieur à 1, quel que soit la conformation moléculaire considérée. Les plans smectiques sont donc constitués d'une monocouche de molécules de conformation cis ou trans et il y a interdigitation entre une couche et les couches adjacentes.

Cependant, l'aire moléculaire de huit mésogènes est le double de celle du ferrocène, ce qui favorise la conformation trans (à cause de l'encombrement). Nous pouvons proposer alors ces deux modèles :

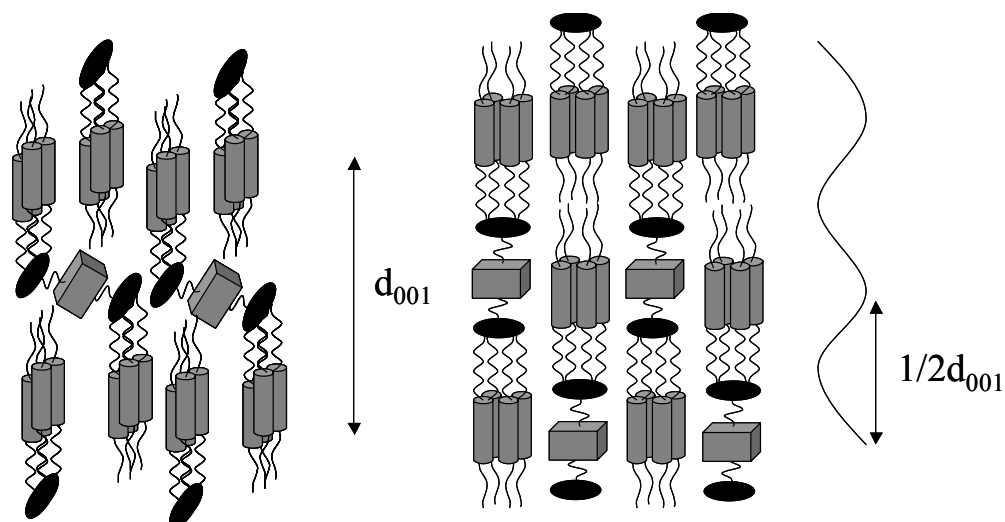


Figure 4.21 Représentations schématiques de l'organisation de 41 dans la phase smectique A.

Le modèle de gauche semble le plus probable car les interactions entre unités mésogènes sont plus nombreuses, et il présente des sous-couches alternées d'aromatiques et d'unité ferrocényle.

## 4.4 Oxydation des dendrimères

### 4.4.1 Synthèse

Les différents dendrimères ont été dissous dans du dichlorométhane, mis en présence de tosylate d'argent et le mélange a été agité à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Ce temps est suffisant pour observer l'oxydation totale des composés (Schéma 4.15 et Schéma 4.16).

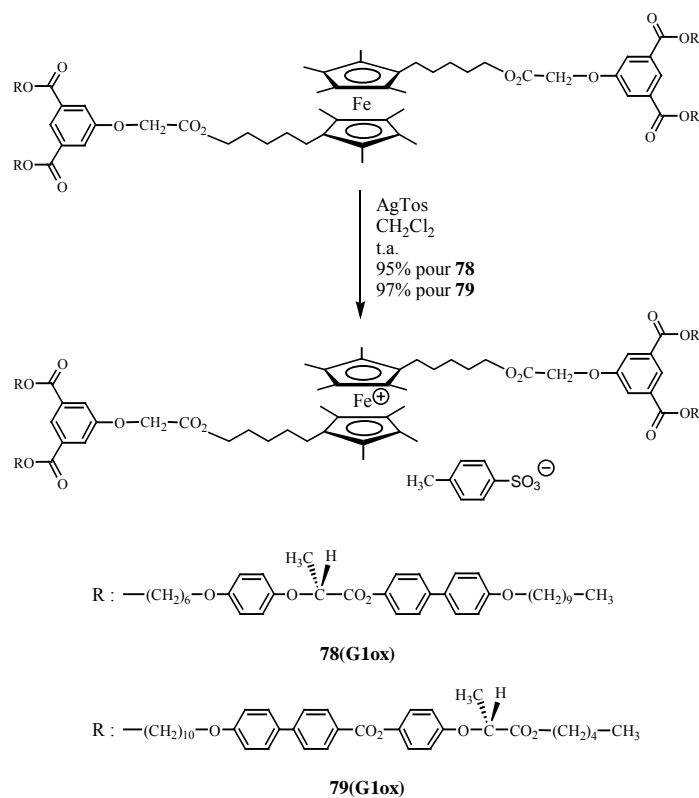


Schéma 4.15 Oxydation des dendrimères de première génération.

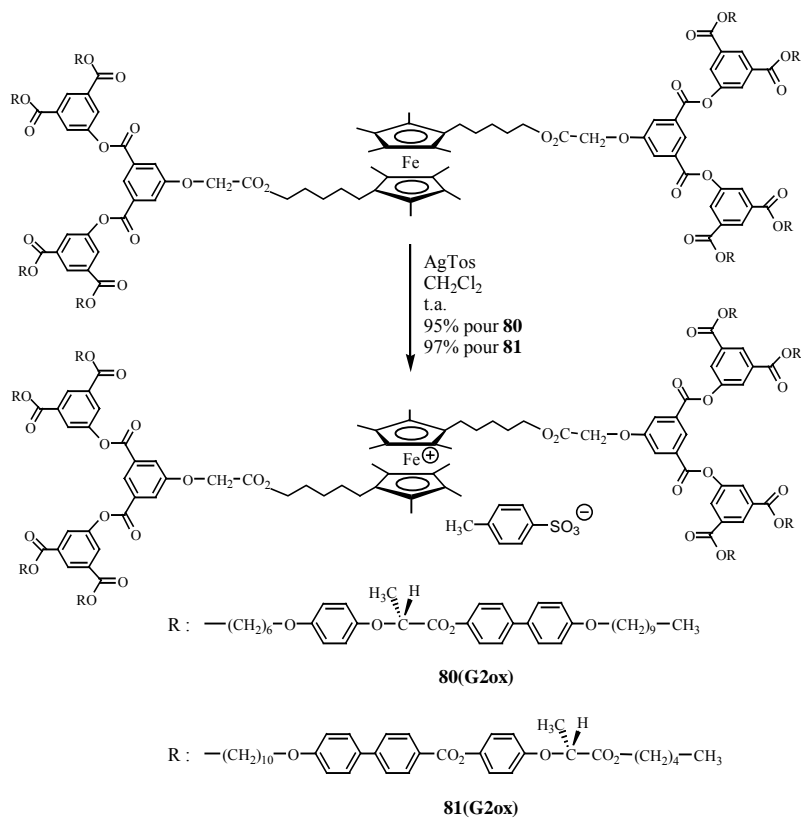


Schéma 4.16 Oxydation des dendrimères de deuxième génération.

Tous les produits ont été récupérés par précipitation.

#### 4.4.2 Propriétés mésomorphes

Les températures de transition de ces composés sont présentées dans le tableau 4.5. Les dendrimères oxydés **78** et **80** ne sont pas mésomorphes. Les composés **79** et **81** développent une phase smectique A énantiotrope dont la texture a été confirmée au microscope à lumière polarisée par la présence de petites coniques focales.

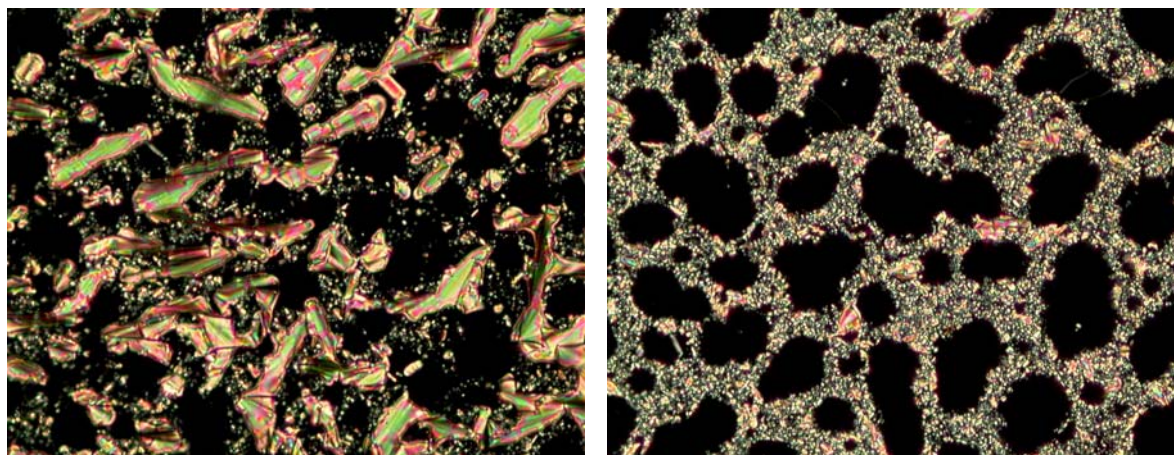


Figure 4.22 Texture de la phase smectique A à 92°C (X 200) et à 90°C (X 100) de **79**.

Tableau 4.5 Températures de transition de phases et enthalpies des dendrimères oxydés.

Dendrimères oxydés	Transitions	T(°C)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta H$ par unité mésogène (KJ/mol)
<b>78(G1ox)</b>	Cr→I	115 <sup>a</sup>	140,0 <sup>a</sup>	35,0
<b>80(G2ox)</b>	Cr→I	112 <sup>a</sup>	210,4 <sup>a</sup>	26,3
<b>79(G1ox)</b>	Cr→S <sub>A</sub>	41 <sup>a</sup>	10,4 <sup>a</sup>	2,6
	S <sub>A</sub> →I	93 <sup>a</sup>	16,6 <sup>a</sup>	4,2
<b>81(G2ox)</b>	Cr→S <sub>A</sub>	80 <sup>a</sup>	45,8 <sup>a</sup>	5,7
	S <sub>A</sub> →I	95 <sup>a</sup>	27,3 <sup>a</sup>	3,4

<sup>a</sup> Déterminée par DSC au second chauffage. Cr : solide. S<sub>A</sub> : phase smectique A. I : liquide isotrope.

L'effet de l'oxydation sur les dendrimères est présenté dans le Tableau 4.5. Elle n'entraîne pas de grandes modifications. Les dendrimères issus de la première unité mésogène restent non mésomorphes, et ceux issus de **37** développent une phase smectique A comme leurs précurseurs réduits mais sur des plages de températures différentes. Un effet similaire est observé sur les valeurs d'enthalpie que pour leurs précurseurs réduits. Les changements d'ordre structuraux sont toujours aussi importants pour **78** et **80**, et plus important pour la deuxième génération que pour la première, lors de la transition solide-mésophase.

Comme nous n'observons pas de véritable modification des propriétés liquides-cristallines, le dendrimère doit donc gouverner l'organisation. La présence de l'ion tosylate et des interactions électrostatiques n'influencent pas l'organisation, à cause de la taille prépondérante du dendrimère.

#### 4.4.3 Organisation moléculaire de **79** et **81**

Les mesures de diffraction des rayons X dans la phase smectique A ont été réalisées par le groupe de Daniel Guillon à Strasbourg.

Les diffractogrammes obtenus confirment le mésomorphisme de **79** et **81** ainsi que la structure lamellaire de ces mésophases. Les mêmes observations, que pour **39** et **41**, ont été faites sur les diffractogrammes des deux dendrimères oxydés.

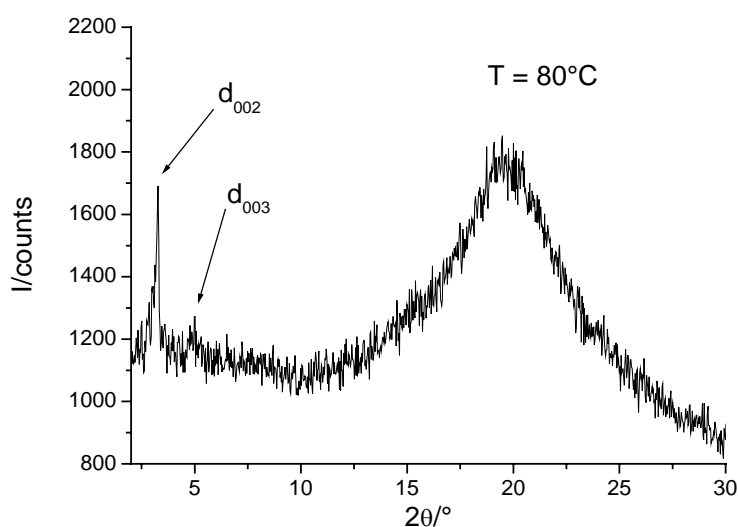


Figure 4.23 Diffractogramme enregistré à 80°C du composé **79**.

La réflexion fondamentale (001) qui devrait être la plus intense apparaît à peine sur le diffractogramme, seulement la demi-périodicité ( $d_{002}=27,0 \text{ \AA}$ ) est observée, ainsi que la bande de réflexion diffuse vers 4,5 Å. Les distances interlamellaires et les longueurs moléculaires de ces dendrimères oxydés sont présentées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 Distances interlamellaires (d) et longueurs moléculaires approximatives (L) de **79** et **81** en conformations cis et trans.

Dendrimère	d(Å) à 80°C	L(Å)	d/L
<b>79cis</b>	54,1	57,9	0,9
<b>79trans</b>		110,9	0,5
<b>81cis</b>	52,5	59,4	0,9
<b>81trans</b>		117,7	0,5

L'oxydation a entraîné une augmentation de la périodicité lamellaire de quelques angströms (environ 3Å), mais les aires moléculaires restent constantes dans les deux cas ; S vaut 110 Å<sup>2</sup> pour **79** et 215 Å<sup>2</sup> pour **81**. Cette augmentation de la périodicité correspond à l'intercalation de l'anion dans la couche des ferrocènes peralkylés (augmentation du volume de la tête polaire). Les organisations moléculaires, que nous pouvons proposer, restent les mêmes que celles présentées pour les dendrimères **39** et **41**, mais avec l'anion qui s'intercale entre les unités ferrocényles.

#### 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé les premiers dendrimères mésomorphes possédant au cœur de leur architecture un ferrocène peralkylé.

La variation de la position des groupements aromatiques et du centre chiral a une grande influence sur les propriétés mésomorphes des composés. En effet, si le centre chiral est au cœur de la chaîne, celle-ci ne présente aucun caractère liquide-cristallin. La synthèse de dendrimères à partir de l'unité **36** ne permet pas d'obtenir de composés mésomorphes, quelque soit la génération du dendrimère, même après oxydation par un sel d'argent.

Tous les composés issus de l'unité mésogène **37** sont liquides-cristallins et développent une phase smectique A énantiotrope, qu'ils soient réduits ou oxydés. Donc, l'oxydation n'a pas entraînée une modification des propriétés liquides-cristallines. L'étude par diffraction des rayons X a confirmé le mésomorphisme et nous a permis de proposer des organisations moléculaires pour les dendrimères réduits et oxydés. Ces organisations nous permettent de comprendre pourquoi des phases smectiques A ont été obtenues.

## **5 Conclusion et perspectives**

Dans cette thèse, nous avons présenté de nouveaux matériaux contenant un ferrocène peralkylé dans leur architecture, et étudié leurs propriétés liquides-cristallines.

Dans une première partie, nous avons synthétisé des monomères et composés modèles présentant une bonne stabilité thermique, ainsi qu'un mésomorphisme varié. La méthode de polyaddition par hydrosilylation n'a cependant pas donné les résultats escomptés, ne nous permettant pas d'accéder aux polysiloxanes voulus. Malgré tout, les composés modèles nous donnent des informations quant aux possibles propriétés des polymères correspondants (bonne solubilité, mésomorphisme varié et bonne stabilité thermique).

Dans une seconde partie, nous avons obtenu, par une méthode convergente, deux séries de dendrimères jusqu'à la deuxième génération. La première série de dendrimères n'est pas mésomorphe quel que soit la génération du dendrimère. Par contre, la deuxième série de dendrimères développe des phases smectiques A. La structure lamellaire de ces phases a été confirmée grâce à une étude par diffraction des rayons X.

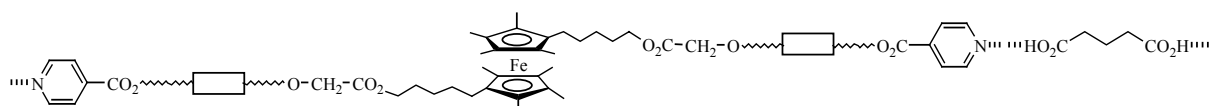
Les propriétés d'oxydoréduction de l'**OMFediol** ont permis l'obtention, par oxydation chimique, de matériaux dérivés du ferrocénium. La comparaison avec leurs homologues réduits nous a permis d'observer une modification des propriétés liquides-cristallines.

Les monomères et les dendrimères oxydés sont des composés stables thermiquement, avec des plages de mésomorphisme différentes de celle de leurs précurseurs réduits. Cependant, les composés modèles oxydés sont des produits instables, qui se dégradent après isotropisation. Ainsi, les polymères oxydés n'auraient pas eu la stabilité thermique escomptée. Il est important de noter que tous ces composés oxydés développent des phases smectiques A.

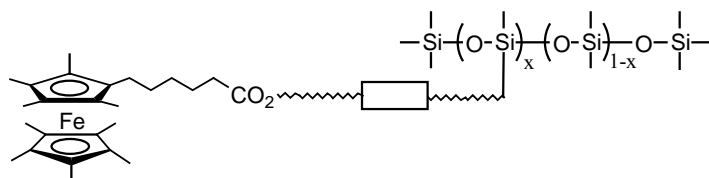
Enfin, nous avons mis en évidence l'influence du ferrocène peralkylé et des dendrons sur l'organisation moléculaire. Pour les monomères et les composés modèles, l'organisation moléculaire est gouvernée par la taille du ferrocène peralkylé et par les interactions électrostatiques une fois les composés oxydés. Par contre, pour les dendrimères, l'organisation moléculaire est régie par la taille du dendron, que le dendrimère soit réduit ou oxydé.

## Perspectives

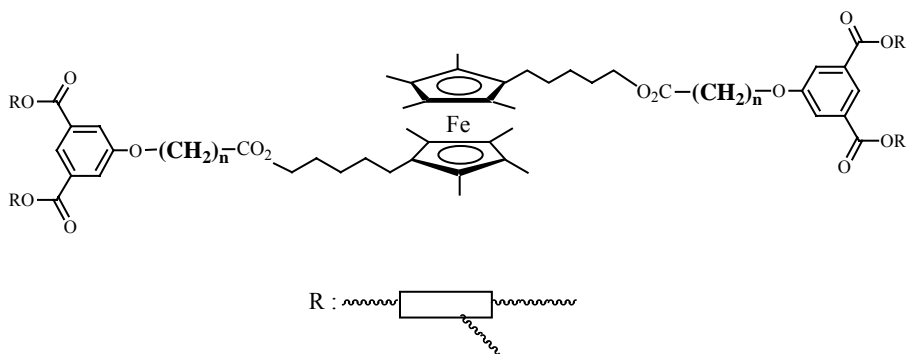
Comme nous avons rencontré des problèmes pour synthétiser des polymères, nous pouvons envisager d'utiliser une autre méthode de polymérisation. Massiot a synthétisé des dérivés mésomorphes du ferrocène par liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes se forment entre un ferrocène possédant un noyau pyridinique terminal et un ferrocène possédant une fonction acide terminale ou un acide chiral. Il serait donc intéressant d'obtenir un polymère linéaire par liaisons hydrogènes entre un dérivé du ferrocène peralkylé possédant un noyau pyridinique terminal et un diacide.



Cependant, nous avons réussi à synthétiser un élastomère par l'intermédiaire d'un copolysiloxane. Nous pourrions alors étendre cette étude aux polymères à chaînes latérales, comme cela a déjà été fait pour les composés du ferrocène.



En ce qui concerne les dendrimères, nous avons rencontré des problèmes de synthèse à la troisième génération. Pour éviter cela, il faudrait synthétiser des dendrimères avec des espaceurs plus long entre l'**OMFcdiol** et les dendrons. De même, il serait intéressant d'utiliser d'autres mésogènes chiraux en périphérie, comme par exemple des mésogènes latéraux, dans le but d'obtenir des phases smectiques C chirales.



## **6 Partie expérimentale**

## 6.1 Généralités

### 6.1.1 Méthodes analytiques et équipements

#### *Chromatographie sur couche mince*

Les chromatographies sur couches minces (ccm) ont été effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F<sub>254</sub> de la société SDS.

#### *Chromatographie sur colonne*

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à l'aide de gel de silice Brunswig 60 Å de granulométrie 63-200 mesh. La quantité de silice utilisée correspond généralement à 50 à 100 fois la masse de produit à purifier.

Pour certains produits, la méthode de purification a été la chromatographie par perméation de gel avec une phase stationnaire Bio-Beads S-X3 (200-400 mesh) ou S-X1 (200-400 mesh) préparée dans du THF technique. Ce gel permet la séparation de masses moléculaires entre 0 et 2000 pour S-X3 et entre 600 et 14000 pour S-X1.

#### *Résonance magnétique nucléaire (RMN)*

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C ont été réalisés sur un appareil Bruker AMX-400 (400MHz) ou Varian GEMINI (200MHz). Les solvants utilisés ont été choisis en fonction de la solubilité des produits analysés et leurs références internes sont : CDCl<sub>3</sub> (δ 7,264 ppm [<sup>1</sup>H] ou δ 77,00 ppm [<sup>13</sup>C]), d<sub>6</sub>-acétone (δ 2,04 ppm [<sup>1</sup>H] ou δ 206,00 ppm [<sup>13</sup>C]) et d<sub>6</sub>-DMSO (δ 2,49 ppm [<sup>1</sup>H] ou δ 39,5 ppm [<sup>13</sup>C]).

La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet) et m (multiplet). Les déplacements (δ) sont exprimés en ppm.

### *Analyses élémentaires*

Les analyses élémentaires sont effectuées par le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie), ainsi que par les laboratoires de microanalyses de l'école Polytechnique Fédérale de Zurich.

### *Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)*

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35°C, d'un détecteur à refractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487. Deux colonnes sont connectées en série, l'une contient une phase stationnaire Styragel HR 2 et l'autre une phase Styragel HR 4. Le solvant d'élution est le THF de qualité HPLC. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 µl. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower (Waters).

### *Microscopie à lumière polarisée*

Les observations par microscopie à lumière polarisée ont été réalisées sur un microscope Axioskop Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 qui est raccordée au processeur Linkam TMS 93. Les photos sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z et traitées par le programme Photoshop.

### *Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)*

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Les échantillons (2-4 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et sous atmosphère d'hélium. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics. Les points de fusion sont également mesurés par cette méthode.

### *Diffraction des rayons X*

Les résultats de l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus avec trois montages différents. Dans les trois cas, la chambre utilisée est traversée par un faisceau linéaire Cu-K $\alpha_1$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) issu d'un générateur à tube scellé et focalisé par un monochromateur (900W) à lame de quartz courbée. Dans le premier montage, une géométrie de type Guinier en

transmission est utilisée, alors qu'une géométrie de type Debye-Scherrer et une géométrie à film plan ont été utilisées dans le deuxième et le troisième montage, respectivement. Dans tous les cas, les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre. L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé dans le premier cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à 80 Å et température de l'échantillon contrôlée à 0,3°C près), dans le second cas avec un compteur courbe modèle CPS 120 de Inel (périodicité jusqu'à 60 Å et température de l'échantillon contrôlée à 0,05°C près), et dans le troisième cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à 350 Å et température de l'échantillon contrôlée à 0,01°C près).

### 6.1.2 Qualité des solvants et des gaz

Les solvants utilisés pour les synthèses ont été séchés et distillés préalablement selon les méthodes suivantes :

Le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est séché sur  $\text{MgSO}_4$  et distillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Le THF est séché sur KOH et distillé sur potassium et benzophénone.

L'éther et le toluène sont distillés sur NaH.

Pour les autres solvants, ils sont de provenance différentes :

Acétone : Fluka, puriss. p.a

ou SdS, purex pour analyse

Ethanol : Fluka, puriss. p.a

ou Merck, absolu p.a.

Diméthylformamide : SdS, 99,8%

Tous les solvants deutérés proviennent des 'Cambridge Isotope Laboratories'.

Les solvants techniques utilisés pour les traitements, les précipitations et les recristallisations proviennent de REACTOLAB SA.

Les gaz tels que l'argon (Ar type 46), l'azote (N type 45) et l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) sont de la maison Carbagas.

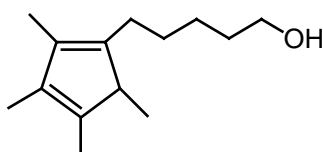
## 6.1.3 Qualité des produits chimiques

Substances	Abréviations	Qualité
Acide p-hydroxybenzoïque		Fluka, puriss ~99%
Acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque		Aldrich, 98%
Acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique		Aldrich, 99%
Acide 5-hydroxyisophthalique		Acros, 99%
Acide p-toluènesulfonique monohydraté		Fluka, puriss.p.a.
Acide trifluoroacétique	TFA	Fluka, puriss.p.a.
Alcool benzylique	HOBn	Riedel-de-Haën, p.a.
Bromoacétate de tert-butyle		Fluka, purum ≥97%
2-bromo-2-butène (cis et trans)		Aldrich, 98%
Bromodécane		Fluka, 97%
Bromodécanol		Produit de synthèse
6-bromo-1-hexanol		Fluka, purum 97%
1-bromopentane		Fluka, purum ~98%
Bromoundécane		Fluka, purum ~97%
11-bromo-1-undécène		Aldrich, ~95%
Bromure de benzyle	BrBn	Fluka, purum >98%
6-caprolactone monomère		Fluka, purum ≥99%
Carbonate de potassium	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Technique
Catalyseur de Karstedt : Pt(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		Aldrich, en solution dans le
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	Technique
Chlorure de fer(II) anhydre	FeCl <sub>2</sub>	Riedel-de-Haën
Chlorure de tert-butyl diméthylsilyle	TBDMSCl	Fluka, purum ≥95%
N,N-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka, puriss ~99%
4,4'-dihydroxybiphényle		Fluka, 98%
Diméthyl-5-hydroxyisophthalate		Fluka, purum ≥97%
Ether-couronne (18-crown-6)	18C6	Fluka, purum ~99%
Fluorure de tétrabutylammonium	TBAF	Fluka, purum ~1M dans THF
1,1,3,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane		Gelest, 90%
1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane		Fluka, purum 97%
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	Technique
Hydroquinone		Fluka, puriss ~99%
Hydroquinone monobenzylé		Fluka, purum ~99%
4-hydroxybenzoate de méthyle		Fluka, puriss 99%
4-hydroxybenzoate de benzyle		Fluka, purum 98%
Hydruure de sodium	NaH	Fluka, purum
Lithium	Li	Aldrich, 98%
Lithium diisopropylamine	LDA	Fluka, ~2M dans THF, heptane
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka, puriss
Pentan-1-ol		Fluka, puriss.p.a.
4-pyrrolidinopyridine	4-Ppy	Aldrich, 98%
Sulfate de magnésium	MgSO <sub>4</sub>	Technique
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Technique
Tosylate d'argent anhydre	AgTos	Fluka, purum >96%
Triéthylamine	Et <sub>3</sub> N	Fluka, puriss.p.a.

## 6.2 Synthèse

Réactifs préparés selon la littérature :

Substances	Références
<b>11</b>	105
<b>12</b>	105
<b>17</b>	110
<b>21</b>	111
<b>22</b>	111
<b>27</b>	44,113
<b>45</b>	119
<b>56</b>	120



**8**

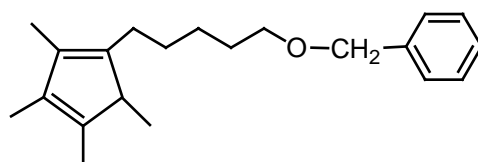
a)

Dans un tricol de 500 ml, placé sous atmosphère inerte, du 2-bromo-2-butène (35,00 g, 0,26 mol), purifié préalablement sur une colonne d'alumine basique, est ajouté goutte à goutte à un mélange de lithium (3,60 g, 0,52 mol) et d'éther sec (20 ml). Lors de la formation à la surface du lithium de petites bulles, 210 ml d'éther sec sont additionnés et le reste de 2-bromo-2-butène est ajouté à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure, puis une solution de 6-caprolactone monomère (14,80 g, 0,13 mol) dans 15 ml d'éther sec est ajoutée goutte à goutte en maintenant une forte agitation. A la fin du léger reflux, le mélange réactionnel est versé sur une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,50 l). La phase organique est séparée et la phase aqueuse traitée avec de l'acide chlorhydrique pour arriver à un pH=9. Cette phase aqueuse est extraite trois fois avec de

l'éther ; les phases organiques sont réunies, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées à sec par évaporation du solvant. (28,21 g, 96%)

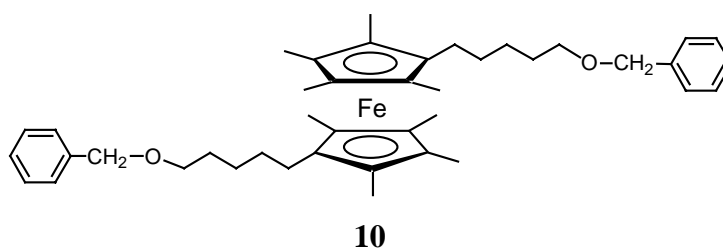
**b)**

L'huile jaune précédemment obtenue est additionnée goutte à goutte à un mélange d'acide *p*-toluènesulfonique monohydraté (2,28 g, 0,01 mol) et d'éther sec (60 ml) sous atmosphère inerte (maintenir un léger reflux). Après une heure d'agitation, le mélange est lavé avec une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ . La phase organique est séparée, et la phase aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant éliminé par évaporation. La purification du produit brut par colonne de silicagel (hexane/AcOEt : 2/1) donne une huile jaune claire (14,10 g, 54%). **RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  3,64 (t, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ); 2,80-2,00 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ); 1,80-1,70 (3s, 9H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 1,50 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 1,30 (quint, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 0,99 (dd, 3H,  $^3J=7,3$  Hz, isomère cis et trans de  $\text{CH}_3\text{-CH}$ )

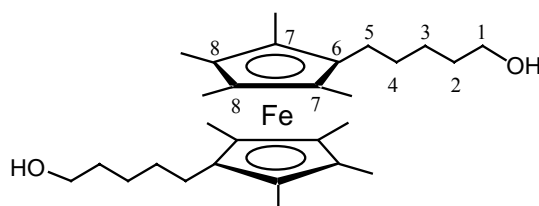


**9**

Une solution de **8** dans du THF sec (10 ml) est additionné goutte à goutte à une suspension de NaH (2,94 g, 0,07 mol, pureté : 55%) dans du THF sec (10 ml) sous atmosphère inerte. Une fois le dégagement d'hydrogène terminé, une solution de bromure de benzyle (13,80 g, 0,07 mol) dans 5 ml de THF sec, est ajoutée goutte à goutte et le mélange est laissé à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, de l'eau et de l'éther sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et évaporées à sec. Le résidu est traité sur colonne de silicagel (hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 2/1) pour donner une huile jaune (12,74 g, 64%). **RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  7,36 (m, 5H, H-arom.); 4,53 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ -arom.); 3,50 (t, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 2,80-2,00 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ); 1,90-1,80 (3s, 9H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 1,69 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 1,44 (quint, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1,00 (dd, 3H,  $^3J=7,3$  Hz, isomère cis et trans de  $\text{CH}_3\text{-CH}$ )

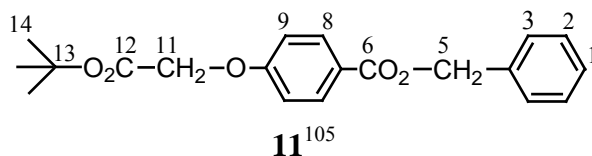


Dans un tricol, sous atmosphère d'argon, sont introduits 4,00 g de **9** (0,01 mol) et du THF sec (40 ml). Le mélange est refroidi à  $-78^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un bain d'azote liquide. A cette température, du LDA (8,00 ml, 0,02 mol) est ajouté goutte à goutte, puis à  $-50^{\circ}\text{C}$  du  $\text{FeCl}_2$  (1,00 g, 7,75 mmol) est additionné. La solution est laissée sous agitation jusqu'à remontée de la température à température ambiante. Ensuite de l'eau et de l'éther sont ajoutés, la solution est filtrée sur silice. Les phases sont séparées et la phase aqueuse éliminée. La phase organique est lavée deux fois avec de l'eau, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée et évaporée à sec. Le résidu est traité sur colonne de gel et recristallisé dans le méthanol (1,12 à 2,64 g, 25 à 60%). Solide jaune. **PF** :  $53^{\circ}\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  7,34 (m, 10H, H-arom.); 4,54 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -arom.); 3,51 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ -O); 1,46 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 1,70-1,00 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ )

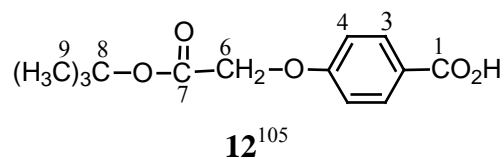


### Octaméthylferrocène-1,1'-[5-hydroxypentyl] : OMFc diol

Du Pd/C (0,20 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **10** (1,00 g, 1,54 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (traité préalablement sur alumine basique) (20 ml) et quelques ml d'éthanol. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant éliminé. Le résidu solide est purifié par colonne de silicagel (hexane/acétone : 2/1). (0,55 mg, 77%) solide jaune. **PF** :  $105^{\circ}\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  3,64 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_1\text{H}_2$ ); 2,13 (t, 4H,  $^3\text{J}=7,7$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 1,67 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 1,58 (quint, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 1,41-1,25 (m, 8H,  $\text{C}_{3\rightarrow 4}\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  83,78 ( $\text{C}_6$ ); 79,77 ( $\text{C}_7$ ); 79,13 ( $\text{C}_8$ ); 63,37 ( $\text{C}_1$ ); 33,18 ( $\text{C}_2$ ); 30,91 ( $\text{C}_3$ ); 26,40 ( $\text{C}_4$ ); 25,61 ( $\text{C}_5$ ); 9,82 ( $\text{CH}_3$ )

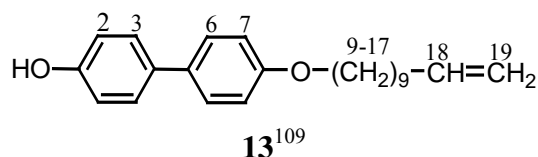


Sous atmosphère inerte, 5,00 g (0,02 mol) de 4-hydroxybenzoate de benzyle et 3,40 ml (0,02 mol) de bromoacétate de *tert*-butyle sont dissous dans 100 ml d'acétone. Du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,05 g, 0,04 mol) et du 18C6 (0,17 g, 0,66 mmol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 21 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, et lavé trois fois avec une solution : H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub> NaCl (1/1). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et un solide blanc est obtenu (5,40 g, 72%). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,04 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>8</sub>H); 7,40 (m, 5H, C<sub>1,2,3</sub>H); 6,91 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>9</sub>H); 5,34 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,57 (s, 2H, C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>); 1,48 (s, 9H, C<sub>14</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,65 (C<sub>6</sub>); 167,75 (C<sub>12</sub>); 162,65 (C<sub>10</sub>); 135,19 (C<sub>4</sub>); 132,45 (C<sub>8</sub>); 128,99 (C<sub>2</sub>); 128,37 (C<sub>1</sub>); 127,88 (C<sub>3</sub>); 123,25 (C<sub>7</sub>); 115,21 (C<sub>9</sub>); 83,27 (C<sub>13</sub>); 66,95 (C<sub>5</sub>); 65,93 (C<sub>11</sub>); 28,42 (C<sub>14</sub>)



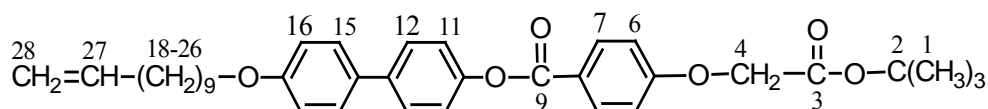
Du Pd/C (1,08 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **11** (5,40 g, 0,02 mol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (100 ml) et de l'éthanol (10 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant est évaporé à sec. Un solide blanc est obtenu (3,37 g, 85%). **PF** : 128°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,09 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>3</sub>H); 6,95 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>4</sub>H); 4,60 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 1,50 (s, 9H, C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,23 (C<sub>1</sub>); 167,75 (C<sub>7</sub>); 162,67 (C<sub>5</sub>); 132,77 (C<sub>3</sub>); 122,95 (C<sub>2</sub>); 114,71 (C<sub>4</sub>); 83,27 (C<sub>8</sub>); 65,93 (C<sub>6</sub>); 28,42 (C<sub>9</sub>)



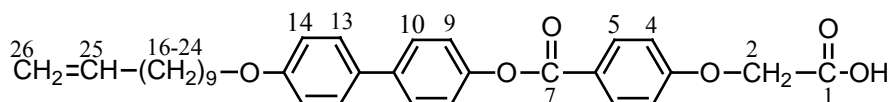
A une solution de 4,4'-dihydroxybiphényle (2,00 g, 0,01 mol) et de 11-bromo-1-undécène (2,40 ml, 0,01 mol) dans de l'éthanol (20 ml) est additionné 0,26 g de NaH (0,01 mol). Le mélange, sous atmosphère inerte, est chauffé à 80°C pendant 8 heures, et laissé revenir à température ambiante, toute une nuit, sous agitation. Le précipité obtenu est filtré et lavé avec

une solution d'HCl diluée (2 N) puis avec de l'eau. Du produit précipite en phase aqueuse, il est récupéré et le résidu est purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Solide blanc (1,27 g, 35%). **PF** : 135°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** : δ 7,50 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>3</sub>H); 7,44 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>6</sub>H); 6,97 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>7</sub>H); 6,91 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>2</sub>H); 5,83 (m, 1H, C<sub>18</sub>H); 4,97 (m, 2H, C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>); 2,08-1,30 (m, 16H, C<sub>10</sub>→<sub>17</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** : δ 158,64 (C<sub>8</sub>); 156,90 (C<sub>1</sub>); 139,37 (C<sub>18</sub>); 133,70 (C<sub>4</sub>); 132,53 (C<sub>5</sub>); 127,83 (C<sub>6</sub>); 127,62 (C<sub>3</sub>); 115,95 (C<sub>2</sub>); 115,09 (C<sub>7</sub>); 114,18 (C<sub>19</sub>); 68,07 (C<sub>9</sub>); 33,99 (C<sub>17</sub>); 30,97-28,19 (série de s, C<sub>10</sub>→<sub>15</sub>); 26,30 (C<sub>16</sub>).



14

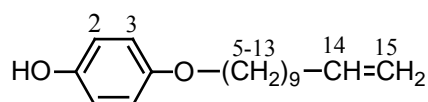
Dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec sont dissous 1,70 g de **12** (6,70 mmol) et 1,80 g de **13** (5,20 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (1,32 g, 6,24 mmol), de la 4-Ppy (0,12 g, 0,80 mmol) et du DPTS (0,80 g, 2,60 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). (2,85 g, 95%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> (572,74) : calculé (%C 75,50; %H 7,74), trouvé (%C 75,57; %H 7,84). **PF** : 86°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,21 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>7</sub>H); 7,61 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>12</sub>H); 7,53 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,27 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>11</sub>H); 7,02 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>6</sub>H); 7,00 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>16</sub>H); 5,85 (m, 1H, C<sub>27</sub>H); 5,00 (m, 2H, C<sub>28</sub>H<sub>2</sub>); 4,64 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>); 2,12 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>26</sub>H<sub>2</sub>); 1,83 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=7 Hz, C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>); 1,53 (s, 9H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>); 1,50-1,30 (m, 12H, C<sub>20</sub>→<sub>25</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 167,70 (C<sub>3</sub>); 165,26 (C<sub>9</sub>); 162,53 (C<sub>5</sub>); 159,18 (C<sub>17</sub>); 150,32 (C<sub>10</sub>); 139,64 (C<sub>27</sub>); 139,04 (C<sub>13</sub>); 133,18 (C<sub>14</sub>); 132,74 (C<sub>7</sub>); 128,51 (C<sub>15</sub>); 128,11 (C<sub>12</sub>); 123,13 (C<sub>8</sub>); 122,37 (C<sub>11</sub>); 115,22 (C<sub>6</sub>); 114,82 (C<sub>16</sub>); 114,57 (C<sub>28</sub>); 83,26 (C<sub>2</sub>); 68,50 (C<sub>18</sub>); 65,96 (C<sub>4</sub>); 34,23 (C<sub>26</sub>); 30,13-29,35 (série de s, C<sub>19</sub>→<sub>24</sub>); 28,46 (3C<sub>1</sub>); 26,48 (C<sub>25</sub>)



1

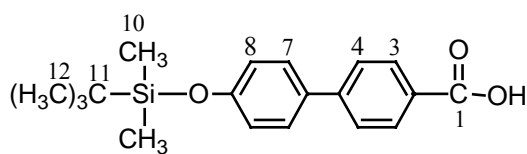
Dans un ballon sont introduits 2,00 g de **14** (4,90 mmol), de l'acide trifluoroacétique (18,70 ml, 0,24 mol) et du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (100 ml). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (2,10 g, 83%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> (516,63) : calculé (%C 74,40; %H 7,02), trouvé (%C 74,00; %H 7,02). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 7,88 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>5</sub>H); 7,31 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>10</sub>H); 7,24 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>13</sub>H); 6,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>9</sub>H); 6,76 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>4</sub>H); 6,69

(d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>14</sub>H); 5,53 (m, 1H, C<sub>25</sub>H); 4,68 (m, 2H, C<sub>26</sub>H<sub>2</sub>); 4,44 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 3,72 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>); 1,76 (q, 2H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>24</sub>H<sub>2</sub>); 1,53 (quint, 2H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>17</sub>H<sub>2</sub>); 1,22-1,00 (m, 12H, C<sub>18→23</sub>H<sub>2</sub>). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO) :**  $\delta$  170,26 (C<sub>1</sub>); 164,89 (C<sub>7</sub>); 162,41 (C<sub>3</sub>); 158,94 (C<sub>15</sub>); 150,06 (C<sub>8</sub>); 139,30 (C<sub>25</sub>); 138,58 (C<sub>11</sub>); 132,59 (C<sub>12</sub>); 132,42 (C<sub>5</sub>); 128,16 (C<sub>13</sub>); 127,69 (C<sub>10</sub>); 122,59 (C<sub>6</sub>); 122,24 (C<sub>9</sub>); 115,05 (C<sub>4</sub>); 114,71 (C<sub>14</sub>); 114,40 (C<sub>26</sub>); 68,21 (C<sub>16</sub>); 65,17 (C<sub>2</sub>); 33,93 (C<sub>24</sub>); 29,79-29,00 (série de s, C<sub>17→22</sub>); 26,17 (C<sub>23</sub>).

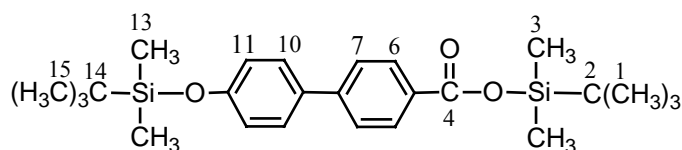


## 15

Du NaH (0,60 g, 0,01 mol) est additionné à une solution d'hydroquinone (3,00 g, 0,03 mol) et de 11-bromo-1-undécène (5,00 ml, 0,02 mol) dans de l'éthanol (30 ml). Le mélange, sous atmosphère inerte, est chauffé à 80°C pendant 8 heures, et laissé revenir à température ambiante, toute une nuit, sous agitation. Une solution d'HCl diluée (2 N) est ajoutée afin d'acidifier le milieu. Le solvant est évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que de l'eau. Le résidu en phase aqueuse est redissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et un solide blanc est obtenu (2,10 g, 35%). **PF :** 63°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  6,77 (d, 4H,  $^3J=6,3$  Hz, C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H); 5,82 (m, 1H, C<sub>14</sub>H); 4,98 (m, 2H, C<sub>15</sub>H<sub>2</sub>); 4,77 (bosse, 1H, OH); 3,90 (t, 2H,  $^3J=6,6$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 2,04 (q, 2H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>); 1,75 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>); 1,5-1,3 (m, 12H, C<sub>6→11</sub>H<sub>2</sub>). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  153,24 (C<sub>4</sub>); 149,32 (C<sub>1</sub>); 139,22 (C<sub>14</sub>); 115,97 (C<sub>3</sub>); 115,61 (C<sub>2</sub>); 114,10 (C<sub>15</sub>); 68,74 (C<sub>5</sub>); 33,79 (C<sub>13</sub>); 29,50-26,00 (série de s, C<sub>6→12</sub>).

17<sup>110</sup>

a)

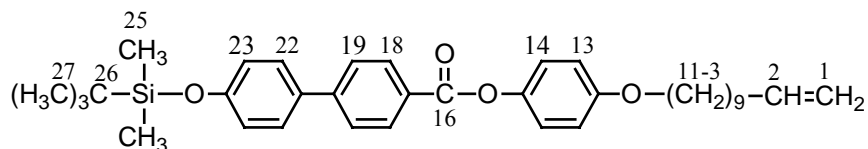


16

Dans un ballon sous atmosphère inerte, de l'acide 4-hydroxy-4'-biphénylcarboxylique (2,37 g, 0,01 mol) et du TBDMSCl (5,00 g, 0,03 mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (100 ml). 4,6 ml de triéthylamine (0,03 mol) sont ajoutés et le montage est placé sous flux d'argon pendant 5 minutes. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 5 heures. Après le refroidissement de la solution, 100 ml d'eau sont ajoutés et les phases séparées. La phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et un solide blanc est obtenu (3,40 g, 69%). **PF** : 97°C. **RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,08 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 7,62 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,51 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 6,93 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 1,05 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ); 1,02 (s, 9H,  $\text{C}_{15}\text{H}_3$ ); 0,40 (s, 6H,  $\text{C}_3\text{H}_3$ ); 0,25 (s, 6H,  $\text{C}_{13}\text{H}_3$ ).

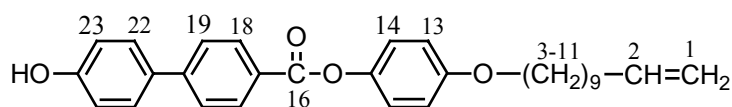
b)

Le composé **16** est dissous dans du THF (30 ml). De l'acide acétique concentré (90 ml) ainsi que de l'eau (jusqu'à ce que la solution se trouble mais avant précipitation) sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 20 heures. Le produit est précipité en ajoutant de l'eau, filtré et séché dans l'étuve. Un solide blanc est obtenu (2,30 g, 97%). **PF** : 252°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,86 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}$ ); 7,40 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 7,30 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 6,70 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}$ ); 0,79 (s, 9H,  $\text{C}_{12}\text{H}_3$ ); 0,02 (s, 6H,  $\text{C}_{10}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  167,79 ( $\text{C}_1$ ); 155,38 ( $\text{C}_9$ ); 144,28 ( $\text{C}_5$ ); 132,40 ( $\text{C}_6$ ); 129,68 ( $\text{C}_3$ ); 128,50 ( $\text{C}_2$ ); 127,69 ( $\text{C}_7$ ); 125,77 ( $\text{C}_4$ ); 119,94 ( $\text{C}_8$ ); 25,12 ( $\text{C}_{12}$ ); 17,65 ( $\text{C}_{11}$ ); -4,92 ( $\text{C}_{10}$ )



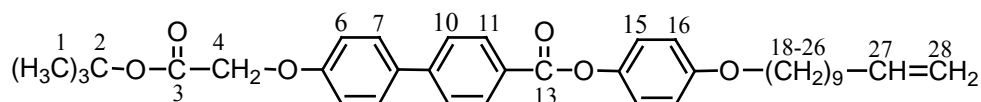
18

Dans un ballon sont introduits 2,25 g de **17** (6,90 mmol) et 1,50 g de **15** (5,70 mmol) puis du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (60 ml). Sont alors ajoutés de la DCC (1,42 g, 6,84 mmol), de la 4-Ppy (0,13 g, 0,86 mmol) et du DPTS (0,84 g, 2,85 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec et le résidu purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (3,15 g, 100%). **PF** : 95°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,24 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,69 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 7,55 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}$ ); 7,14 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 6,96 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 6,95 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 5,84 (m, 1H,  $\text{C}_2\text{H}$ ); 4,99 (m, 2H,  $\text{C}_1\text{H}_2$ ); 3,97 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}_2$ ); 2,06 (q, 2H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ); 1,80 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ ); 1,60-1,10 (m, 12H,  $\text{C}_{4\rightarrow 9}\text{H}_2$ ); 1,03 (s, 9H,  $\text{C}_{27}\text{H}_3$ ); 0,26 (s, 6H,  $\text{C}_{25}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  165,50 ( $\text{C}_{16}$ ); 156,85 ( $\text{C}_{24}$ ); 156,21 ( $\text{C}_{12}$ ); 145,84 ( $\text{C}_{20}$ ); 144,28 ( $\text{C}_{15}$ ); 139,21 ( $\text{C}_2$ ); 132,80 ( $\text{C}_{21}$ ); 130,62 ( $\text{C}_{18}$ ); 128,36 ( $\text{C}_{22}$ ); 127,67 ( $\text{C}_{19}$ ); 126,61 ( $\text{C}_{17}$ ); 122,39 ( $\text{C}_{14}$ ); 120,56 ( $\text{C}_{13}$ ); 115,08 ( $\text{C}_{23}$ ); 114,11 ( $\text{C}_1$ ); 68,39 ( $\text{C}_{11}$ ); 33,79 ( $\text{C}_3$ ); 29,50-26,00 (série de s,  $\text{C}_{4\rightarrow 10}$ ); 25,67 ( $\text{C}_{27}$ ); 18,24 ( $\text{C}_{26}$ ); - 4,37 ( $\text{C}_{25}$ ).



19

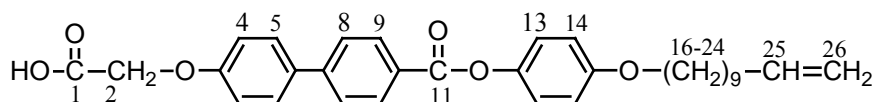
A une solution de **18** (3,02 g, 5,50 mmol) dans du THF technique est additionné goutte à goutte 1,70 ml (5,50 mmol) de fluorure de tétrabutylammonium. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. De l'eau et du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont alors ajoutés et les phases séparées. La phase aqueuse est lavée au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques sont réunies, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées par évaporation du solvant. Le résidu est purifié immédiatement par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (1,69 g, 66%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (458,60) : calculé (%C 78,57; %H 7,47), trouvé (%C 78,41; %H 7,49). **PF** : 171°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,25 (d, 2H,  $^3J=8,3$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,69 (d, 2H,  $^3J=8,3$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 7,58 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}$ ); 7,15 (d, 2H,  $^3J=8,9$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 6,96 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 6,95 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 5,84 (m, 1H,  $\text{C}_2\text{H}$ ); 5,00 (m, 2H,  $\text{C}_1\text{H}_2$ ); 3,98 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}_2$ ); 2,08 (q, 2H,  $^3J=7$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ); 1,81 (quint, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ ); 1,50-1,30 (m, 12H,  $\text{C}_{4\rightarrow 9}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  165,97 ( $\text{C}_{16}$ ); 157,30 ( $\text{C}_{12}$ ); 156,41 ( $\text{C}_{24}$ ); 146,15 ( $\text{C}_{20}$ ); 144,69 ( $\text{C}_{15}$ ); 139,66 ( $\text{C}_2$ ); 132,93 ( $\text{C}_{21}$ ); 131,09 ( $\text{C}_{18}$ ); 129,08 ( $\text{C}_{22}$ ); 128,15 ( $\text{C}_{17}$ ); 127,01 ( $\text{C}_{19}$ ); 122,81 ( $\text{C}_{14}$ ); 116,30 ( $\text{C}_{23}$ ); 115,53 ( $\text{C}_{13}$ ); 114,54 ( $\text{C}_1$ ); 68,85 ( $\text{C}_{11}$ ); 34,22 ( $\text{C}_3$ ); 31,36-29,34 (série de s,  $\text{C}_{4\rightarrow 10}$ ).



20

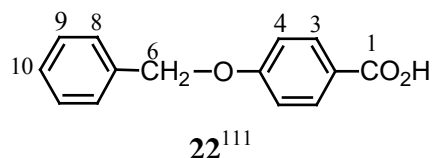
Dans un tricol sous atmosphère inerte, 1,50 g de **19** (3,30 mmol) et 0,60 ml de bromoacétate de *tert*-butyle (3,90 mmol) sont dissous dans 30 ml d'acétone. Du  $K_2CO_3$  (0,90 g, 6,60 mmol) et du 18C6 (0,03 g, 0,14 mmol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du  $CH_2Cl_2$  et lavé trois fois avec une solution :  $H_2O/H_2O_{sat} NaCl$  (1/1). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et le solvant évaporé. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $CH_2Cl_2$ ) et un solide blanc est obtenu (0,87 g, 46%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{36}H_{44}O_6$  (572,74) : calculé (%C 75,50; %H 7,74), trouvé (%C 75,45; %H 7,79). **PF** : 85°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  8,23 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $C_{11}H$ ); 7,68 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $C_{10}H$ ); 7,60 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_7H$ ); 7,13 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_{15}H$ ); 7,01 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_6H$ ); 6,94 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_{16}H$ ); 5,83 (m, 1H,  $C_{27}H$ ); 4,98 (m, 2H,  $C_{28}H_2$ ); 4,58 (s, 2H,  $C_4H_2$ ); 3,97 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $C_{18}H_2$ ); 2,06 (q, 2H,  $^3J=6,8$  Hz,  $C_{26}H_2$ ); 1,79 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{19}H_2$ ); 1,51 (s, 9H,  $C_1H_3$ ); 1,50-1,30 (m, 12H,  $C_{20-25}$ ).

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  167,82 ( $C_3$ ); 165,45 ( $C_{13}$ ); 158,21 ( $C_5$ ); 156,86 ( $C_{17}$ ); 145,59 ( $C_9$ ); 144,25 ( $C_{14}$ ); 139,21 ( $C_{27}$ ); 133,11 ( $C_8$ ); 130,64 ( $C_{11}$ ); 128,45 ( $C_7$ ); 127,82 ( $C_{12}$ ); 126,65 ( $C_{10}$ ); 122,38 ( $C_{15}$ ); 115,08 ( $C_6$ ); 115,03 ( $C_{16}$ ); 114,11 ( $C_{28}$ ); 82,53 ( $C_2$ ); 68,39 ( $C_{18}$ ); 65,66 ( $C_4$ ); 33,79 ( $C_{26}$ ); 30,00-28,80 (série de s,  $C_{19-25}$ ); 28,04 ( $C_1$ ).

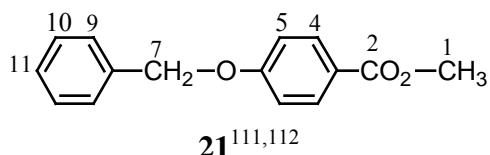


2

Dans 40 ml de  $CH_2Cl_2$  sec sont dissous 0,79 g de **20** (1,40 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (5,30 ml, 0,07 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (0,64 g, 90%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{32}H_{36}O_6$  (516,63) : calculé (%C 74,40; %H 7,02), trouvé (%C 74,00; %H 6,93). **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,86 (d, 2H,  $^3J=8,3$  Hz,  $C_9H$ ); 7,36 (d, 2H,  $^3J=8,3$  Hz,  $C_8H$ ); 7,28 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_5H$ ); 6,77 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_4H$ ); 6,69 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $C_{13}H$ ); 6,59 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_{14}H$ ); 5,46 (m, 1H,  $C_{25}H$ ); 4,62 (m, 2H,  $C_{26}H_2$ ); 4,32 (s, 2H,  $C_2H_2$ ); 3,62 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $C_{16}H_2$ ); 1,69 (q, 2H,  $^3J=6,8$  Hz,  $C_{24}H_2$ ); 1,44 (quint, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $C_{17}H_2$ ); 1,15-0,80 (m, 12H,  $C_{18-23}H_2$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  169,68 ( $C_1$ ); 164,41 ( $C_{11}$ ); 157,43 ( $C_3$ ); 155,94 ( $C_{15}$ ); 144,62 ( $C_7$ ); 143,32 ( $C_{12}$ ); 138,22 ( $C_{25}$ ); 131,87 ( $C_6$ ); 129,74 ( $C_9$ ); 127,56 ( $C_5$ ); 126,80 ( $C_{10}$ ); 125,73 ( $C_8$ ); 121,58 ( $C_4$ ); 114,25 ( $C_{13}$ ); 114,15 ( $C_{14}$ ); 113,37 ( $C_{26}$ ); 67,47 ( $C_{16}$ ); 64,17 ( $C_2$ ); 32,85 ( $C_{24}$ ); 28,60-25,00 (série de s,  $C_{17-23}$ ).



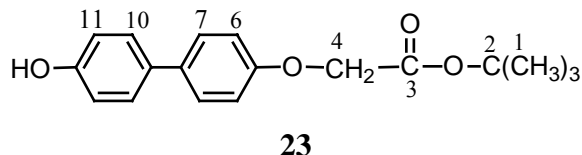
a)



Sous atmosphère inerte, 50,00 g de 4-(hydroxy)benzoate de méthyle (0,33 mol) et 54,40 g de  $K_2CO_3$  sont mis en présence de DMF sec (200 ml) et de THF sec (50 ml) et agités à 80°C pendant 15 minutes. 67,50 g (0,33 mol) de bromure de benzyle sont alors ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome et la solution est laissée sous agitation pendant une nuit à 120°C. Après refroidissement, la solution est transvasée dans un bain de glace sous forte agitation et le composé précipite (précipité blanc). Il est filtré, lavé avec de l'eau et il est mis à sécher à l'étuve. Le solide est recristallisé dans l'éthanol. **PF** : 94°C. **RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,00 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,2 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,40 (m, 5H, C<sub>9,10,11</sub>H); 7,00 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,2 Hz, C<sub>5</sub>H); 5,12 (s, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 3,88 (s, 3H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>).

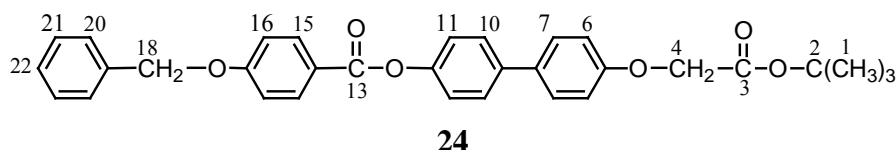
b)

Le composé **21** et 92,00 g de KOH sont dissous dans 600 ml d'éthanol et 150 ml d'eau. La solution est portée à reflux et laissée sous agitation une nuit. Après refroidissement, la solution est transvasée dans un bêcher contenant de la glace sous agitation, le milieu est acidifié et le précipité filtré. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol. (54,26 g, 72% sur les deux réactions). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 7,56 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>3</sub>H); 6,98 (m, 5H, C<sub>8,9,10</sub>H); 6,59 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>4</sub>H); 4,73 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 166,88 (C<sub>1</sub>); 161,20 (C<sub>5</sub>); 135,34 (C<sub>7</sub>); 130,67 (C<sub>3</sub>); 127,60 (C<sub>9</sub>); 127,12 (C<sub>10</sub>); 126,55 (C<sub>8</sub>); 122,54 (C<sub>2</sub>); 113,35 (C<sub>4</sub>); 68,93 (C<sub>6</sub>).

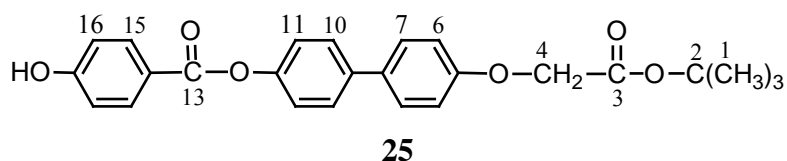


De l'hydruure de sodium (NaH) (0,70 g, 0,03 mol) est additionné à une solution, sous atmosphère inerte, de 4,4'-dihydroxybiphényle (5,00 g, 0,03 mol) et de bromoacétate de *tert*-butyle (4,60 ml, 0,03 mol) dans de l'éthanol (50 ml). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 8 heures, et laissé toute une nuit sous agitation à température ambiante. Une solution d'HCl diluée (2 N) est ajoutée afin d'acidifier le milieu. Le solvant est évaporé, jusqu'à ce qu'il ne

reste que de l'eau. Le résidu en phase aqueuse est redissous dans de l'éther et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Acétone}$  : 10/1) et un solide blanc est obtenu (3,20 g, 40%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (300,35) : calculé (%C 71,98; %H 6,71), trouvé (%C 71,92; %H 6,68). **PF** :  $96^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  7,43 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,38 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 6,93 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 6,86 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 4,57 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 1,52 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  168,54 ( $\text{C}_3$ ); 156,80 ( $\text{C}_5$ ); 154,98 ( $\text{C}_{12}$ ); 134,36 ( $\text{C}_9$ ); 133,04 ( $\text{C}_8$ ); 127,87 ( $\text{C}_{10}$ ); 127,66 ( $\text{C}_7$ ); 115,61 ( $\text{C}_{11}$ ); 114,76 ( $\text{C}_6$ ); 82,73 ( $\text{C}_2$ ); 65,71 ( $\text{C}_4$ ); 28,01 ( $\text{C}_1$ ).

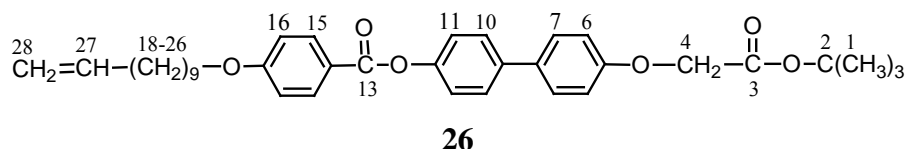


Dans un ballon sont introduits 1,50 g de **23** (5,00 mmol) et 1,37 g de **22** (6,00 mmol) ainsi que du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30 ml). Sont alors ajoutés de la DCC (1,24 g, 6,00 mmol), de la 4-Ppy (0,11 g, 0,75 mmol) et du DPTS (0,74 g, 2,50 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (2,34 g, 92%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (510,59) : calculé (%C 75,28; %H 5,92), trouvé (%C 75,42; %H 5,98). **PF** :  $152^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,20 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,60 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,54 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,43 (m, 5H,  $\text{C}_{20,21,22}\text{H}$ ); 7,27 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 7,10 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}$ ); 7,00 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 5,19 (s, 2H,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 4,59 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 1,54 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  168,43 ( $\text{C}_3$ ); 165,37 ( $\text{C}_{13}$ ); 163,46 ( $\text{C}_{17}$ ); 157,92 ( $\text{C}_5$ ); 150,52 ( $\text{C}_{12}$ ); 138,75 ( $\text{C}_{19}$ ); 136,54 ( $\text{C}_9$ ); 134,29 ( $\text{C}_8$ ); 132,77 ( $\text{C}_{15}$ ); 129,15 ( $\text{C}_{21}$ ); 128,70 ( $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{22}$ ); 128,62 ( $\text{C}_7$ ); 128,21 ( $\text{C}_{10}$ ); 127,92 ( $\text{C}_{20}$ ); 122,43 ( $\text{C}_{11}$ ); 115,33 ( $\text{C}_6$ ); 115,12 ( $\text{C}_{16}$ ); 82,87 ( $\text{C}_2$ ); 70,60 ( $\text{C}_{18}$ ); 66,18 ( $\text{C}_4$ ); 28,49 ( $\text{C}_1$ ).

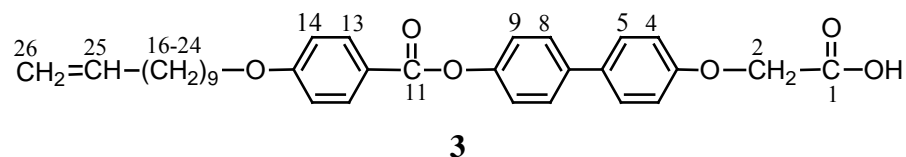


Du Pd/C (0,76 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **24** (3,77 g, 6,10 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (100 ml) et de l'éthanol (10 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec. Un solide blanc est obtenu (3,00 g, 97%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (420,46) : calculé (%C 71,42; %H 5,75), trouvé (%C 71,29; %H 5,80). **PF** :  $279^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  9,64 (s, OH); 7,84 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,36 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,31 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,02 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 6,75 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 6,72 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{-H}$ ); 4,36 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 1,30 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO) :**  $\delta$  167,36 ( $\text{C}_3$ ); 164,56 ( $\text{C}_{13}$ ); 162,13 ( $\text{C}_{17}$ ); 156,90 ( $\text{C}_5$ ); 149,62 ( $\text{C}_{12}$ ); 137,46 ( $\text{C}_9$ ); 133,09 ( $\text{C}_8$ ); 131,80 ( $\text{C}_{15}$ ); 127,53 ( $\text{C}_7$ ); 127,04 ( $\text{C}_{10}$ ); 121,58 ( $\text{C}_{11}$ ); 119,53 ( $\text{C}_{14}$ ); 115,05 ( $\text{C}_{16}$ ); 114,34 ( $\text{C}_6$ ); 81,79 ( $\text{C}_2$ ); 65,07 ( $\text{C}_4$ ); 27,48 ( $\text{C}_1$ ).

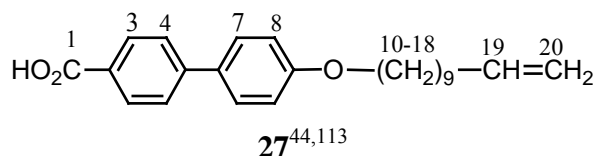


Dans 20 ml d'acétone et sous atmosphère inerte sont dissous 0,79 g de **25** (1,55 mmol) et du 11-bromo-1-undécène (0,40 ml, 1,86 mmol). Du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,50 g, 3,10 mmol) et du 18C6 (0,02 g, 0,13 mmol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé trois fois avec une solution :  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_{\text{sat NaCl}}$  (1/1). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et un solide blanc est obtenu (0,72 g, 81%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_6$  (572,74) : calculé (%C 75,50; %H 7,74), trouvé (%C 75,34; %H 7,77). **PF** : 82°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  8,18 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,6 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,54 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,27 (d, 2H,  $^3\text{J}=9$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 7,00 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}$ ); 6,99 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 5,84 (m, 1H,  $\text{C}_{27}\text{H}$ ); 4,99 (m, 2H,  $\text{C}_{28}\text{H}_2$ ); 4,59 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 4,07 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 2,07 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}_2$ ); 1,84 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}_2$ ); 1,53 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ); 1,50-1,20 (m, 12H,  $\text{C}_{20-25}\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  168,42 ( $\text{C}_3$ ); 165,46 ( $\text{C}_{13}$ ); 163,96 ( $\text{C}_{17}$ ); 157,89 ( $\text{C}_5$ ); 150,54 ( $\text{C}_{12}$ ); 139,63 ( $\text{C}_{27}$ ); 138,71 ( $\text{C}_9$ ); 134,31 ( $\text{C}_8$ ); 132,71 ( $\text{C}_{15}$ ); 128,62 ( $\text{C}_7$ ); 128,19 ( $\text{C}_{10}$ ); 122,45 ( $\text{C}_{11}$ ); 121,92 ( $\text{C}_{14}$ ); 115,31 ( $\text{C}_6$ ); 114,71 ( $\text{C}_{16}$ ); 114,57 ( $\text{C}_{28}$ ); 82,87 ( $\text{C}_2$ ); 68,73 ( $\text{C}_{18}$ ); 66,17 ( $\text{C}_4$ ); 34,22 ( $\text{C}_{26}$ ); 30,00-29,30 (série de s,  $\text{C}_{19-25}$ ); 28,48 ( $\text{C}_1$ ).

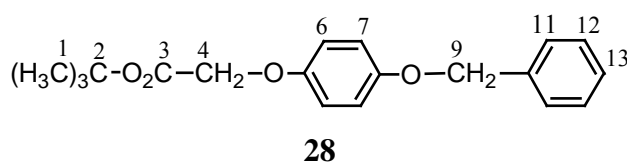


Dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 1,03 g de **26** (1,80 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (6,90 ml, 0,09 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (0,79 g, 85%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (516,63) : calculé (%C 74,40; %H 7,02), trouvé (%C 74,00; %H 6,87). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO) :**  $\delta$  7,92 (d, 2H,  $^3\text{J}=9$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 7,36 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}$ ); 7,31 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}$ ); 7,02 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,79 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 6,77 (d, 2H,  $^3\text{J}=9$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 5,59 (m, 1H,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 4,74 (m, 2H,  $\text{C}_{26}\text{H}_2$ ); 4,43 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 3,84 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}_2$ ); 1,82 (q, 2H,  $^3\text{J}=7$  Hz,  $\text{C}_{24}\text{H}_2$ ); 1,60 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ ); 1,30-1,00 (m, 12H,  $\text{C}_{18-23}\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -**

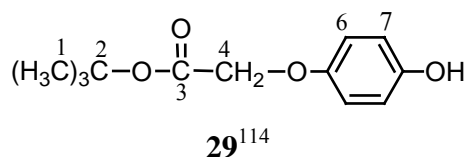
**DMSO**) :  $\delta$  170,22 (C<sub>1</sub>); 164,36 (C<sub>11</sub>); 162,99 (C<sub>15</sub>); 156,94 (C<sub>3</sub>); 149,53 (C<sub>10</sub>); 138,55 (C<sub>25</sub>); 137,58 (C<sub>7</sub>); 133,03 (C<sub>6</sub>); 131,66 (C<sub>13</sub>); 127,55 (C<sub>5</sub>); 127,06 (C<sub>8</sub>); 121,53 (C<sub>9</sub>); 120,75 (C<sub>12</sub>); 114,38 (C<sub>4</sub>); 113,78 (C<sub>14</sub>); 113,62 (C<sub>26</sub>); 67,74 (C<sub>16</sub>); 64,54 (C<sub>2</sub>); 33,17 (C<sub>24</sub>); 28,90-25,00 (série de s, C<sub>17</sub>→23).



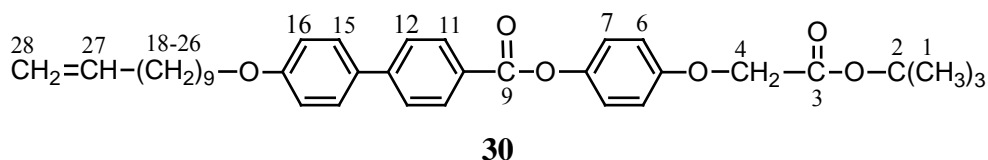
Du KOH (1,30 g, 0,02 mol) et du KI (0,08 g, 0,40 mmol) sont introduits dans un tricol et mis en présence d'éthanol technique. De l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (2,00 g, 0,01 mol) est alors ajouté et le mélange est porté à reflux pendant une heure. 2,46 ml (0,01 mol) de 11-bromo-1-undécène sont additionnés goutte à goutte et la solution est laissée à reflux pendant 20 heures. C'est alors qu'une solution à 10% de KOH est ajoutée et le reflux est maintenu encore deux heures. Après refroidissement du mélange, la solution est versée sur un bain de glace puis acidifiée avec HCl (6N). Un précipité blanc se forme, il est filtré et recristallisé dans l'acide acétique. (1,69 g, 49%). **PF** : 120°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** :  $\delta$  7,83 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,3 Hz, C<sub>3</sub>H); 7,38 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,3 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,33 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>7</sub>H); 6,74 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>8</sub>H); 5,56 (m, 1H, C<sub>19</sub>H); 4,72 (m, 2H, C<sub>20</sub>H<sub>2</sub>); 3,77 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 1,80 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>); 1,56 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>); 1,27-0,90 (m, 12H, C<sub>12</sub>→17H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** :  $\delta$  168,56 (C<sub>1</sub>); 159,56 (C<sub>9</sub>); 145,07 (C<sub>5</sub>); 139,36 (C<sub>19</sub>); 132,30 (C<sub>6</sub>); 130,50 (C<sub>3</sub>); 129,23 (C<sub>2</sub>); 128,46 (C<sub>7</sub>); 126,48 (C<sub>4</sub>); 115,16 (C<sub>8</sub>); 114,42 (C<sub>20</sub>); 68,29 (C<sub>10</sub>); 33,98 (C<sub>18</sub>); 29,7-26,00 (série de s, C<sub>11</sub>→17).



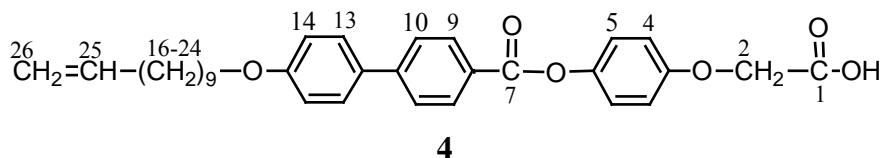
Dans 60 ml d'acétone et sous atmosphère inerte, 3,00 g (0,02 mol) d'hydroquinone monobenzylée et 2,60 ml (0,02 mol) de bromoacétate de *tert*-butyle sont dissous. Du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,14 g, 0,03 mol) et du 18C6 (0,12 g, 0,23 mmol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 23 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé trois fois avec une solution : H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub> NaCl (1/1). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et une huile incolore est obtenue (2,60 g, 55%). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  7,37 (m, 5H, C<sub>11, 12, 13</sub>H); 6,91 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,3 Hz, C<sub>7</sub>H); 6,85 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,3 Hz, C<sub>6</sub>H); 5,02 (s, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>); 4,47 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 1,49 (s, 9H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>).



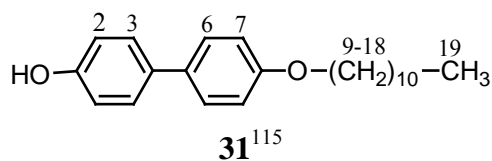
Du Pd/C (0,48 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **28** (2,40 g, 7,00 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec. Un solide blanc est obtenu (1,68 g, 98%). **PF** : 93°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 6,76 (m, 4H, C<sub>6</sub>, <sub>7</sub>H); 4,46 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 1,48 (s, 9H, C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 169,12 (C<sub>3</sub>); 152,35 (C<sub>5</sub>); 150,76 (C<sub>8</sub>); 116,49 (C<sub>6</sub>); 116,25 (C<sub>7</sub>); 82,91 (C<sub>2</sub>); 66,97 (C<sub>4</sub>); 28,45 (C<sub>1</sub>).



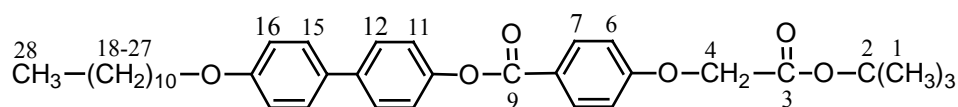
Dans un monocol sont introduits 0,31 g de **29** (1,34 mmol) et 0,59 g de **27** (1,60 mmol) ainsi que du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml). Sont alors ajoutés de la DCC (0,33 g, 1,60 mmol), de la 4-Ppy (0,03 g, 0,20 mmol) et du DPTS (0,20 g, 0,67 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). (0,74 g, 96%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> (572,74) : calculé (%C 75,50; %H 7,74), trouvé (%C 75,51; %H 7,80). **PF** : 82°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,22 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>11</sub>H); 7,69 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>12</sub>H); 7,60 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,16 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>7</sub>H); 7,00 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>16</sub>H); 6,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>6</sub>H); 5,82 (m, 1H, C<sub>27</sub>H); 4,98 (m, 2H, C<sub>28</sub>H<sub>2</sub>); 4,53 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>); 2,04 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>26</sub>H<sub>2</sub>); 1,82 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>); 1,51 (s, 9H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>); 1,50-1,30 (m, 12H, C<sub>20</sub>→<sub>25</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 167,90 (C<sub>3</sub>); 165,34 (C<sub>9</sub>); 159,53 (C<sub>17</sub>); 155,62 (C<sub>5</sub>); 145,90 (C<sub>13</sub>); 145,13 (C<sub>8</sub>); 139,19 (C<sub>27</sub>); 131,95 (C<sub>14</sub>); 130,64 (C<sub>11</sub>); 128,35 (C<sub>15</sub>); 127,47 (C<sub>10</sub>); 126,55 (C<sub>12</sub>); 122,55 (C<sub>7</sub>); 115,40 (C<sub>6</sub>); 114,95 (C<sub>16</sub>); 114,11 (C<sub>28</sub>); 82,44 (C<sub>2</sub>); 68,12 (C<sub>18</sub>); 66,20 (C<sub>4</sub>); 33,78 (C<sub>26</sub>); 29,50-28,90 (série de s, C<sub>19</sub>→<sub>24</sub>); 28,03 (C<sub>1</sub>); 26,00 (C<sub>25</sub>).



Dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,32 g de **30** (0,56 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (2,20 ml, 0,03 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (0,26 g, 90%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (516,63) : calculé (%C 74,40; %H 7,02), trouvé (%C 74,08; %H 6,98). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  8,21 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,72 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,4$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,62 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 7,16 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}$ ); 7,02 (d, 2H,  $^3\text{J}=9$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 6,99 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 5,82 (m, 1H,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 4,98 (m, 2H,  $\text{C}_{26}\text{H}_2$ ); 4,63 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 4,03 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}_2$ ); 2,05 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_{24}\text{H}_2$ ); 1,82 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ ); 1,52-1,27 (m, 12H,  $\text{C}_{18\rightarrow 23}\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  169,77 ( $\text{C}_1$ ); 164,36 ( $\text{C}_7$ ); 158,72 ( $\text{C}_{15}$ ); 154,79 ( $\text{C}_3$ ); 144,95 ( $\text{C}_{11}$ ); 144,16 ( $\text{C}_6$ ); 138,25 ( $\text{C}_{25}$ ); 130,80 ( $\text{C}_9$ ); 129,78 ( $\text{C}_{12}$ ); 127,48 ( $\text{C}_{13}$ ); 126,50 ( $\text{C}_8$ ); 125,64 ( $\text{C}_{10}$ ); 121,78 ( $\text{C}_5$ ); 114,48 ( $\text{C}_4$ ); 114,17 ( $\text{C}_{14}$ ); 113,38 ( $\text{C}_{26}$ ); 67,22 ( $\text{C}_{16}$ ); 64,63 ( $\text{C}_2$ ); 32,88 ( $\text{C}_{24}$ ); 28,58-28,00 (série de s,  $\text{C}_{17\rightarrow 22}$ ); 25,12 ( $\text{C}_{23}$ ).

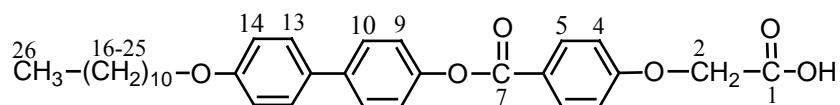


A une solution de 4,4'-dihydroxybiphényle (2,00 g, 0,01 mol) et de bromoundécane (2,50 ml, 0,01 mol) dans 20 ml d'éthanol, sous atmosphère inerte, est additionné 0,26 g de NaH (0,01 mol). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 8 heures, et laissé toute une nuit sous agitation, à température ambiante. Une solution d'HCl diluée (2 N) est ajoutée afin d'acidifier le milieu. Le solvant est évaporé, jusqu'à ce qu'il ne reste que de l'eau. Le résidu en phase aqueuse est redissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Un solide blanc est obtenu (1,38 g, 38%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (340,50) : calculé (%C 81,13; %H 9,47), trouvé (%C 81,00; %H 9,74). **PF** : 153°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,24 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}$ ); 7,18 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 6,73 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_2\text{H}$ ); 6,69 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 3,79 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_2$ ); 1,60 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ ); 1,30-1,00 (m, 14H,  $\text{C}_{11\rightarrow 18}\text{H}_2$ ); 0,69 (t, 3H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  158,26 ( $\text{C}_8$ ); 156,72 ( $\text{C}_1$ ); 133,77 ( $\text{C}_4$ ); 132,23 ( $\text{C}_5$ ); 127,83 ( $\text{C}_3$ ); 127,68 ( $\text{C}_6$ ); 116,08 ( $\text{C}_2$ ); 114,97 ( $\text{C}_7$ ); 68,31 ( $\text{C}_9$ ); 32,12-22,91 (série de s,  $\text{C}_{10\rightarrow 18}$ ); 14,41 ( $\text{C}_{19}$ ).



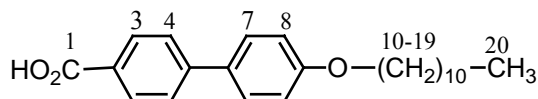
32

Dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 1,16 g de **12** (4,60 mmol) et 1,30 g de **31** (3,82 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,95 g, 4,60 mmol), de la 4-Ppy (0,09 g, 0,57 mmol) et du DPTS (0,56 g, 1,92 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / un peu d'hexane puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (2,08 g, 95%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_6$  (574,76) : calculé (%C 75,36; %H 7,91), trouvé (%C 75,52; %H 7,99). **PF** : 96°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,18 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,58 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{12}\text{H}$ ); 7,51 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,24 (d, 2H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 6,99 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 6,97 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}$ ); 4,62 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 4,00 (t, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 1,80 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}_2$ ); 1,51 (s, 9H,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ); 1,40-1,20 (m, 16H,  $\text{C}_{20-27}\text{H}_2$ ); 0,90 (t,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  167,26 ( $\text{C}_3$ ); 164,82 ( $\text{C}_9$ ); 162,07 ( $\text{C}_5$ ); 158,73 ( $\text{C}_{17}$ ); 149,86 ( $\text{C}_{10}$ ); 138,60 ( $\text{C}_{13}$ ); 132,72 ( $\text{C}_{14}$ ); 132,30 ( $\text{C}_7$ ); 128,07 ( $\text{C}_{15}$ ); 127,67 ( $\text{C}_{12}$ ); 122,69 ( $\text{C}_8$ ); 121,91 ( $\text{C}_{11}$ ); 114,77 ( $\text{C}_{16}$ ); 114,37 ( $\text{C}_6$ ); 82,83 ( $\text{C}_2$ ); 68,07 ( $\text{C}_{18}$ ); 65,52 ( $\text{C}_4$ ); 31,88-29,20 (série de s,  $\text{C}_{19-27}$ ); 28,00 ( $\text{C}_1$ ); 14,10 ( $\text{C}_{28}$ ).



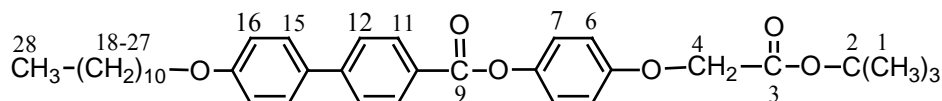
5

Dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 1,17 g de **32** (2,04 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (8,00 ml, 0,10 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (0,98 g, 92%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6$  (518,65) : calculé (%C 74,11; %H 7,38), trouvé (%C 74,06; %H 7,33). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,73 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}$ ); 7,18 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,10 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 6,82 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,62 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 6,55 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 4,30 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 3,58 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}_2$ ); 1,38 (quint, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ ); 1,06 (quint, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 1,00-0,83 (m, 14H,  $\text{C}_{19-25}\text{H}_2$ ); 0,46 (t, 3H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  168,96 ( $\text{C}_1$ ); 163,59 ( $\text{C}_7$ ); 161,21 ( $\text{C}_3$ ); 157,72 ( $\text{C}_{15}$ ); 148,84 ( $\text{C}_8$ ); 137,30 ( $\text{C}_{11}$ ); 131,28 ( $\text{C}_{12}$ ); 131,17 ( $\text{C}_5$ ); 126,91 ( $\text{C}_{13}$ ); 126,42 ( $\text{C}_{10}$ ); 121,29 ( $\text{C}_6$ ); 121,06 ( $\text{C}_9$ ); 113,85 ( $\text{C}_{14}$ ); 113,52 ( $\text{C}_4$ ); 66,96 ( $\text{C}_{16}$ ); 63,94 ( $\text{C}_2$ ); 30,79-21,00 (série de s,  $\text{C}_{17-25}$ ); 13,15 ( $\text{C}_{26}$ ).



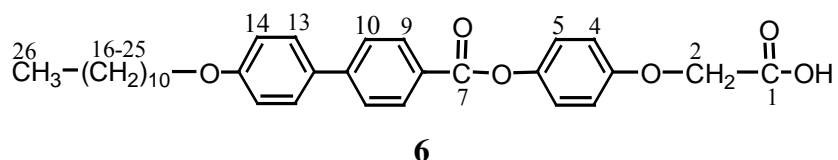
33

Du KOH (1,30 g, 0,02 mol) et du KI (0,08 g, 0,40 mmol) sont introduits dans un tricol et mis en présence d'éthanol technique. De l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (2,00 g, 0,01 mol) est alors ajouté et le mélange est porté à reflux pendant une heure. 2,50 ml (0,01 mol) de bromoundécane sont additionnés goutte à goutte et la solution est laissée à reflux pendant 20 heures. C'est alors qu'une solution à 10% de KOH est ajoutée et le reflux est maintenu encore deux heures. Après refroidissement du mélange, la solution est versée sur un bain de glace puis acidifiée avec HCl (6N). Un précipité blanc se forme, il est filtré et recristallisé dans l'acide acétique. (1,49 g, 43%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{24}H_{32}O_3$  (368,52) : calculé (%C 78,22; %H 8,75), trouvé (%C 77,93; %H 8,40). **PF** : 167°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,72 (d, 2H,  $^3J=8,3$  Hz,  $C_3H$ ); 7,29 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $C_4H$ ); 7,24 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $C_7H$ ); 6,65 (d, 2H,  $^3J=8,7$  Hz,  $C_8H$ ); 3,67 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $C_{10}H_2$ ); 1,47 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{11}H_2$ ); 1,14 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{12}H_2$ ); 1,10-0,90 (m, 14H,  $C_{13-19}H_2$ ); 0,54 (t, 3H,  $^3J=6,6$  Hz,  $C_{20}H_3$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  167,40 ( $C_1$ ); 158,49 ( $C_9$ ); 143,97 ( $C_5$ ); 131,16 ( $C_6$ ); 129,41 ( $C_3$ ); 128,18 ( $C_2$ ); 127,39 ( $C_7$ ); 125,39 ( $C_4$ ); 114,11 ( $C_8$ ); 67,22 ( $C_{10}$ ); 30,90-21,00 (série de s,  $C_{11-19}$ ); 13,34 ( $C_{20}$ ).

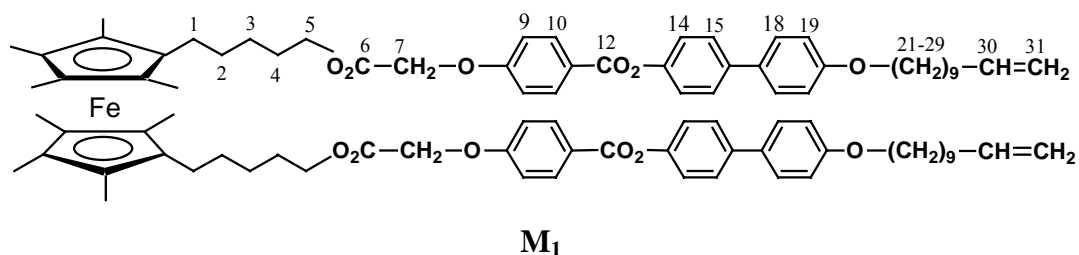


34

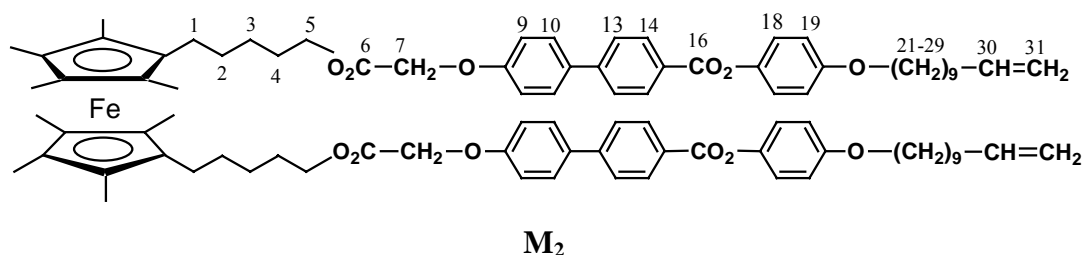
Dans 50 ml de  $CH_2Cl_2$  sec sont dissous 0,51 g de **29** (2,30 mmol) et 1,00 g de **33** (2,71 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,56 g, 2,71 mmol), de la 4-Ppy (0,05 g, 0,34 mmol) et du DPTS (0,33 g, 1,13 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $CH_2Cl_2$ ). (1,26 g, 96%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{36}H_{46}O_6$  (574,76) : calculé (%C 75,23; %H 8,07), trouvé (%C 75,27; %H 8,29). **PF** : 90°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  8,22 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $C_{11}H$ ); 7,69 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $C_{12}H$ ); 7,60 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_{15}H$ ); 7,16 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_7H$ ); 7,00 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_{16}H$ ); 6,96 (d, 2H,  $^3J=9$  Hz,  $C_6H$ ); 4,53 (s, 2H,  $C_4H_2$ ); 4,01 (t, 2H,  $^3J=6,6$  Hz,  $C_{18}H_2$ ); 1,82 (quint, 2H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{19}H_2$ ); 1,51 (s, 9H,  $C_1H_3$ ); 1,5-1,28 (m, 16H,  $C_{20-27}H_2$ ); 0,90 (t, 3H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{28}H_3$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  167,90 ( $C_3$ ); 165,35 ( $C_9$ ); 159,54 ( $C_{17}$ ); 155,61 ( $C_5$ ); 145,90 ( $C_{13}$ ); 145,12 ( $C_8$ ); 131,93 ( $C_{14}$ ); 130,64 ( $C_{11}$ ); 128,34 ( $C_{15}$ ); 127,45 ( $C_{10}$ ); 126,54 ( $C_{12}$ ); 122,55 ( $C_7$ ); 115,39 ( $C_6$ ); 114,94 ( $C_{16}$ ); 82,45 ( $C_2$ ); 68,13 ( $C_{18}$ ); 66,18 ( $C_4$ ); 32,00-22,50 (série de s,  $C_1$  et  $C_{19-27}$ ); 14,11 ( $C_{28}$ ).



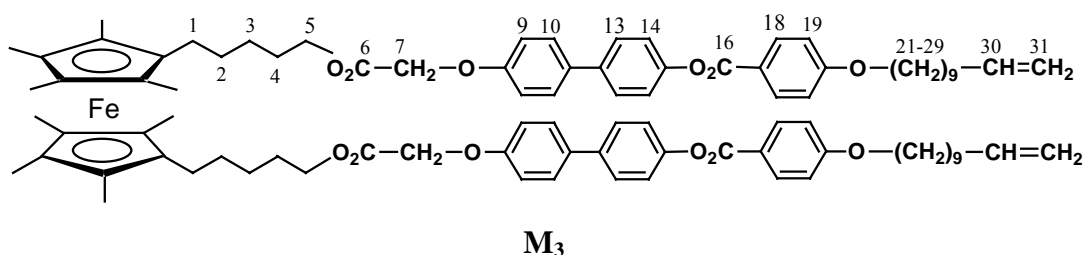
Dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 1,00 g de **34** (1,74 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (6,80 ml, 0,09 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone. (0,86 g, 96%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6$  (518,65) : calculé (%C 74,11; %H 7,38), trouvé (%C 74,17; %H 7,37). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,79 (d, 2H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,30 (d, 2H,  $^3J=8,4$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,21 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 6,74 (d, 2H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 6,60 (d, 2H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 6,57 (d, 2H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}$ ); 4,20 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 3,61 (t, 2H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}_2$ ); 1,38 (quint, 2H,  $^3J=6,9$  Hz,  $\text{C}_{17}\text{H}_2$ ); 1,06 (quint, 2H,  $^3J=7$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 1,00-0,85 (m, 14H,  $\text{C}_{19\rightarrow 25}\text{H}_2$ ); 0,48 (t, 3H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  169,52 ( $\text{C}_1$ ); 164,12 ( $\text{C}_7$ ); 158,51 ( $\text{C}_{15}$ ); 154,59 ( $\text{C}_3$ ); 144,72 ( $\text{C}_{11}$ ); 143,93 ( $\text{C}_6$ ); 130,55 ( $\text{C}_{12}$ ); 129,58 ( $\text{C}_9$ ); 127,28 ( $\text{C}_8$ ); 126,28 ( $\text{C}_{13}$ ); 125,44 ( $\text{C}_{10}$ ); 121,60 ( $\text{C}_5$ ); 114,26 ( $\text{C}_4$ ); 114,00 ( $\text{C}_{14}$ ); 67,01 ( $\text{C}_{16}$ ); 64,41 ( $\text{C}_2$ ); 30,76-21,55 (série de s,  $\text{C}_{17\rightarrow 25}$ ); 13,15 ( $\text{C}_{26}$ ).



Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,73 g, 1,55 mmol) et **1** (1,69 g, 3,30 mmol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (50 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,78 g, 3,70 mmol), de la 4-Ppy (0,07 g, 0,50 mmol) et du DPTS (0,46 g, 1,55 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / EtOAc /  $\text{Et}_3\text{N}$  : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est alors obtenue (1,88 g, 82%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{O}_{12}\text{Fe}$  (1467,75) : calculé (%C 75,29 ; %H 7,83), trouvé (%C 75,12 ; %H 7,90). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,20 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,60 (d, 4H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,53 (d, 4H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,26 (d, 4H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 7,02 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,99 (d, 4H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 5,84 (m, 2H,  $\text{C}_{30}\text{H}$ ); 5,00 (m, 4H,  $\text{C}_{31}\text{H}_2$ ); 4,74 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,27 (t, 4H,  $^3J=6,2$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,02 (t, 4H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}_2$ ); 2,07 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_{29}\text{H}_2$ ); 1,83 (quint, 4H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}_2$ ); 1,67-1,36 (m, 64H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $23\rightarrow 28\text{H}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  168,70 ( $\text{C}_6$ ); 165,18 ( $\text{C}_{12}$ ); 162,38 ( $\text{C}_8$ ); 159,18 ( $\text{C}_{20}$ ); 150,28 ( $\text{C}_{13}$ ); 139,65 ( $\text{C}_{30}$ ); 139,06 ( $\text{C}_{16}$ ); 133,15 ( $\text{C}_{17}$ ); 132,77 ( $\text{C}_{10}$ ); 128,51 ( $\text{C}_{18}$ ); 128,11 ( $\text{C}_{15}$ ); 123,34 ( $\text{C}_{11}$ ); 122,34 ( $\text{C}_{14}$ ); 115,22 ( $\text{C}_9$ ); 114,84 ( $\text{C}_{19}$ ); 114,54 ( $\text{C}_{31}$ ); 83,80-79,15 (3s, C-Cp); 68,51 ( $\text{C}_{21}$ ); 66,08 ( $\text{C}_5$ ); 65,62 ( $\text{C}_7$ ); 34,23 ( $\text{C}_{29}$ ); 29,94-29,00 (série de s,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $22\rightarrow 27$ ); 26,47 ( $\text{C}_{28}$ ); 9,84 ( $\text{CH}_3$ ).

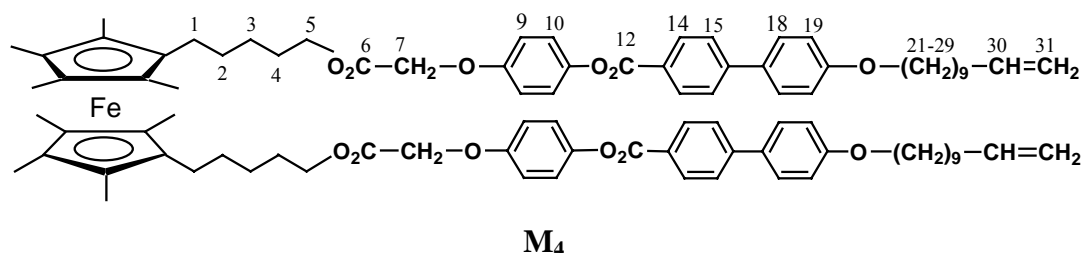


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,30 g, 0,06 mmol) et **2** (0,66 g, 0,10 mmol) sont dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,32 g, 0,10 mmol), de la 4-Ppy (28,40 mg, 0,02 mmol) et du DPTS (0,19 g, 0,06 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,79 g, 83%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>92</sub>H<sub>114</sub>O<sub>12</sub>Fe (1467,75) : calculé (%C 75,29 ; %H 7,83), trouvé (%C 75,00 ; %H 7,82). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>14</sub>H); 7,68 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>13</sub>H); 7,60 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>10</sub>H); 7,13 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>9</sub>H); 6,94 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>19</sub>H); 5,83 (m, 2H, C<sub>30</sub>H); 4,93 (m, 4H, C<sub>31</sub>H<sub>2</sub>); 4,68 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,22 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 3,97 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 2,05 (q, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>29</sub>H<sub>2</sub>); 1,80 (quint, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,63 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 1,50-1,00 (m, 40H, C<sub>1→4</sub> et 23→28H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 169,23 (C<sub>6</sub>); 165,88 (C<sub>16</sub>); 158,54 (C<sub>8</sub>); 157,30 (C<sub>20</sub>); 145,93 (C<sub>12</sub>); 144,67 (C<sub>17</sub>); 139,65 (C<sub>30</sub>); 133,77 (C<sub>11</sub>); 131,10 (C<sub>14</sub>); 128,94 (C<sub>10</sub>); 128,33 (C<sub>15</sub>); 127,10 (C<sub>13</sub>); 122,81 (C<sub>18</sub>); 115,52 (C<sub>9</sub> et C<sub>19</sub>); 114,54 (C<sub>31</sub>); 83,75-79,05 (3s, C-Cp); 68,83 (C<sub>21</sub>); 65,93 (C<sub>5</sub>); 65,80 (C<sub>7</sub>); 34,23 (C<sub>29</sub>); 29,94-29,00 (série de s, C<sub>1→4</sub> et 22→27); 26,45 (C<sub>28</sub>); 9,87 (CH<sub>3</sub>).

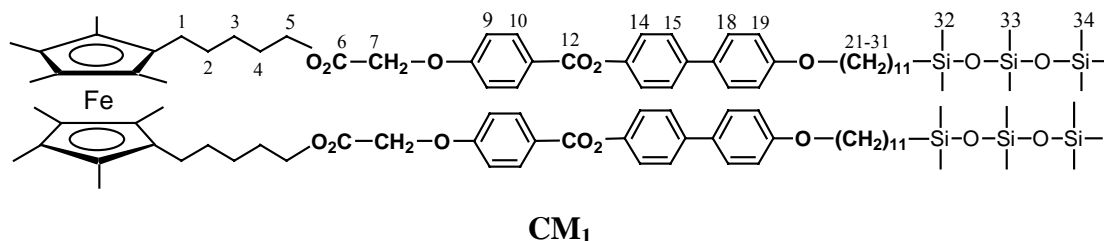


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,30 g, 0,06 mmol) et **3** (0,66 g, 0,10 mmol) sont dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,32 g, 0,10 mmol), de la 4-Ppy (28,40 mg, 0,02 mmol) et du DPTS (0,19 g, 0,06 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,74 g, 80%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>92</sub>H<sub>114</sub>O<sub>12</sub>Fe (1467,75) : calculé (%C 75,29 ; %H 7,83), trouvé (%C 75,00 ; %H 7,75). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,16 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,57 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>13</sub>H); 7,52 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>10</sub>H); 7,25 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>14</sub>H); 6,98 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>9</sub>H); 6,98 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>19</sub>H); 5,82 (m, 2H, C<sub>30</sub>H); 4,94 (m, 4H, C<sub>31</sub>H<sub>2</sub>); 4,67 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,21 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>);

4,05 (t, 4H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 2,05 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>29</sub>H<sub>2</sub>); 1,83 (quint, 4H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,64 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 1,50-1,00 (m, 40H, C<sub>1→4</sub> et 23→28H<sub>2</sub>). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  169,39 (C<sub>6</sub>); 165,44 (C<sub>16</sub>); 163,97 (C<sub>20</sub>); 157,81 (C<sub>8</sub>); 150,60 (C<sub>15</sub>); 139,62 (C<sub>30</sub>); 138,63 (C<sub>12</sub>); 134,53 (C<sub>11</sub>); 132,71 (C<sub>18</sub>); 128,66 (C<sub>10</sub>); 128,19 (C<sub>13</sub>); 122,47 (C<sub>14</sub>); 121,92 (C<sub>17</sub>); 115,39 (C<sub>9</sub>); 114,71 (C<sub>31</sub>); 114,57 (C<sub>19</sub>); 83,78-79,13 (3s, C-Cp); 68,74 (C<sub>21</sub>); 65,89 (C<sub>5</sub> et C<sub>7</sub>); 34,25-25,00 (série de s, C<sub>1→4</sub> et 22→29); 9,90 (CH<sub>3</sub>).

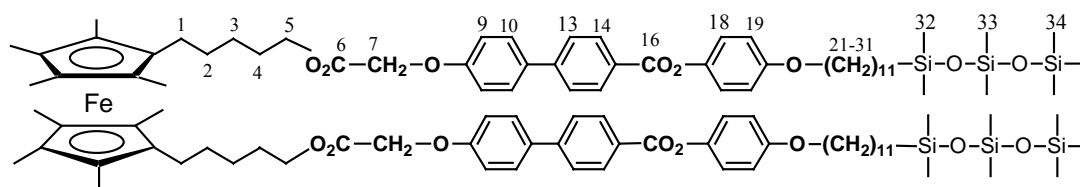


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,30 g, 0,06 mmol) et **4** (0,66 g, 0,10 mmol) sont dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,32 g, 0,10 mmol), de la 4-Ppy (28,40 mg, 0,02 mmol) et du DPTS (0,19 g, 0,06 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,72 g, 76%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>92</sub>H<sub>114</sub>O<sub>12</sub>Fe (1467,75) : calculé (%C 75,29; %H 7,83), trouvé (%C 75,21; %H 7,84). **RMN  $^1H$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  8,23 (d, 4H,  $^3J=8,6$  Hz, C<sub>14</sub>H); 7,69 (d, 4H,  $^3J=8,6$  Hz, C<sub>15</sub>H); 7,60 (d, 4H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>18</sub>H); 7,17 (d, 4H,  $^3J=9,1$  Hz, C<sub>10</sub>H); 7,01 (d, 4H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>19</sub>H); 6,97 (d, 4H,  $^3J=9,1$  Hz, C<sub>9</sub>H); 5,83 (m, 2H, C<sub>30</sub>H); 4,93 (m, 4H, C<sub>31</sub>H<sub>2</sub>); 4,64 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,21 (t, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 4H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 2,05 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>29</sub>H<sub>2</sub>); 1,83 (quint, 4H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,64 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 1,50-1,00 (m, 40H, C<sub>1→4</sub> et 23→28H<sub>2</sub>). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  169,31 (C<sub>6</sub>); 165,76 (C<sub>12</sub>); 159,99 (C<sub>20</sub>); 155,97 (C<sub>8</sub>); 146,36 (C<sub>16</sub>); 145,73 (C<sub>11</sub>); 139,63 (C<sub>30</sub>); 132,36 (C<sub>17</sub>); 131,10 (C<sub>14</sub>); 128,80 (C<sub>18</sub>); 127,86 (C<sub>13</sub>); 126,99 (C<sub>15</sub>); 123,08 (C<sub>10</sub>); 115,92 (C<sub>9</sub>); 115,40 (C<sub>19</sub>); 114,57 (C<sub>31</sub>); 83,77-79,10 (3s, C-Cp); 68,56 (C<sub>21</sub>); 66,33 (C<sub>7</sub>); 65,90 (C<sub>5</sub>); 34,25-25,00 (série de s, C<sub>1→4</sub> et 22→29); 9,90 (CH<sub>3</sub>).

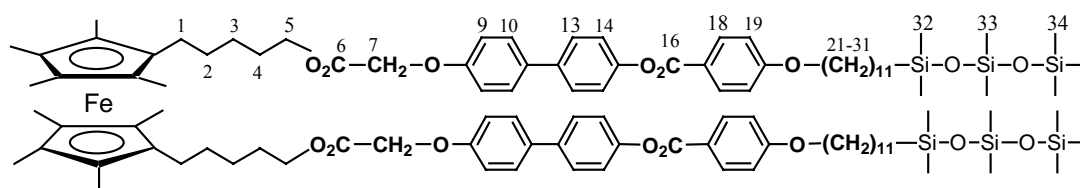


Dans un schlenk sous atmosphère inerte, **M<sub>1</sub>** (0,20 g, 1,35.10<sup>-4</sup> mol) et le catalyseur de Karstedt Pt(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (2  $\mu$ l) sont dissous dans du toluène sec et laissés sous agitation à température ambiante 15 minutes. Du 1,1,3,3,5,5,5-heptaméthylsiloxane (0,30 g, 6,80.10<sup>-4</sup>

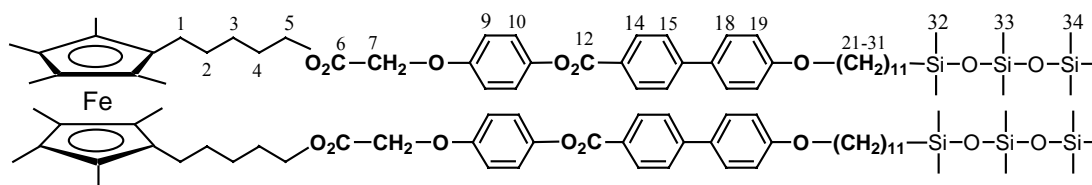
mol) est alors ajouté et le mélange reste sous agitation à température ambiante pendant 18 heures. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est passé sur une mini colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ) et enfin concentré. (0,20 g, 80%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{106}\text{H}_{158}\text{O}_{16}\text{FeSi}_6$  (1912,85) : calculé (%C 66,56; %H 8,33), trouvé (%C 66,55; %H 8,29). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{d}_6$ -acétone)** :  $\delta$  8,17 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,70 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,62 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,34 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 7,14 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,04 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 4,90 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,19 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,06 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}_2$ ); 2,30-1,50 (m, 52H,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $22\rightarrow 30\text{H}_2$ ); 1,35 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 0,60 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_{31}\text{H}_2$ ); 0,12 (s, 18H,  $\text{C}_{34}\text{H}_3$ ); 0,10 (s, 12H,  $\text{C}_{32}\text{H}_3$ ); 0,06 (s, 12H,  $\text{C}_{33}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{d}_6$ -acétone)** :  $\delta$  168,44 ( $\text{C}_6$ ); 164,56 ( $\text{C}_{12}$ ); 162,91 ( $\text{C}_8$ ); 159,38 ( $\text{C}_{20}$ ); 150,65 ( $\text{C}_{13}$ ); 138,69 ( $\text{C}_{16}$ ); 132,75 ( $\text{C}_{17}$ ); 132,39 ( $\text{C}_{10}$ ); 128,28 ( $\text{C}_{18}$ ); 127,67 ( $\text{C}_{15}$ ); 122,95 ( $\text{C}_{11}$ ); 122,61 ( $\text{C}_{14}$ ); 115,22 ( $\text{C}_9$ ); 115,03 ( $\text{C}_{19}$ ); 83,80-79,10 (3s, C-Cp); 68,13 ( $\text{C}_{21}$ ); 65,28 ( $\text{C}_7$ ); 65,18 ( $\text{C}_5$ ); 33,69 ( $\text{C}_{30}$ ); 33,00-22,50 (série de s,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $22\rightarrow 29$ ); 18,40 ( $\text{C}_{31}$ ); 9,40 ( $\text{CH}_3$ ); 0,99 (3s,  $\text{CH}_3\text{-Si}$ ).

**CM<sub>2</sub>**

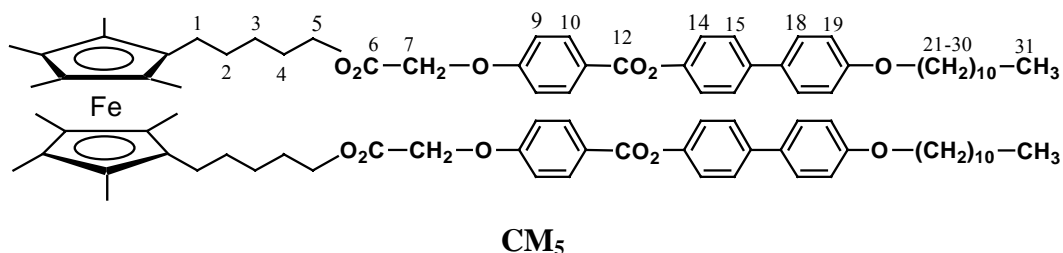
**CM<sub>2</sub>** (0,21 g, 81%) est préparé comme **CM<sub>1</sub>** à partir de **M<sub>2</sub>** (0,20 g,  $1,35 \cdot 10^{-4}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{106}\text{H}_{158}\text{O}_{16}\text{FeSi}_6$  (1912,85) : calculé (%C 66,56; %H 8,33), trouvé (%C 66,38; %H 8,40). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{d}_6$ -acétone)** :  $\delta$  8,20 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 7,80 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 7,72 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,18 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,07 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,99 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 4,80 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,20 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,00 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}_2$ ); 1,78 (quint, 4H,  $^3\text{J}=6,4$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}_2$ ); 1,69-1,40 (m, 48H,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $23\rightarrow 30\text{H}_2$ ); 1,35 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 0,57 (t, 4H,  $^3\text{J}=7$  Hz,  $\text{C}_{31}\text{H}_2$ ); 0,11 (s, 18H,  $\text{C}_{34}\text{H}_3$ ); 0,08 (s, 12H,  $\text{C}_{32}\text{H}_3$ ); 0,03 (s, 12H,  $\text{C}_{33}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{d}_6$ -acétone)** :  $\delta$  169,34 ( $\text{C}_6$ ); 165,63 ( $\text{C}_{16}$ ); 159,55 ( $\text{C}_8$ ); 157,86 ( $\text{C}_{20}$ ); 146,30 ( $\text{C}_{12}$ ); 145,39 ( $\text{C}_{17}$ ); 133,42 ( $\text{C}_{11}$ ); 131,33 ( $\text{C}_{14}$ ); 129,20 ( $\text{C}_{10}$ ); 128,85 ( $\text{C}_{15}$ ); 127,43 ( $\text{C}_{13}$ ); 123,43 ( $\text{C}_{18}$ ); 116,02 ( $\text{C}_9$ ); 115,76 ( $\text{C}_{19}$ ); 83,78-79,15 (3s, C-Cp); 68,93 ( $\text{C}_{21}$ ); 65,79 ( $\text{C}_7$ ); 65,50 ( $\text{C}_5$ ); 34,14-23,90 (série de s,  $\text{C}_{1\rightarrow 4}$  et  $22\rightarrow 30$ ); 18,86 ( $\text{C}_{31}$ ); 9,61 ( $\text{CH}_3$ ); 1,91-0,37 (3s,  $\text{CH}_3\text{-Si}$ ).

**CM<sub>3</sub>**

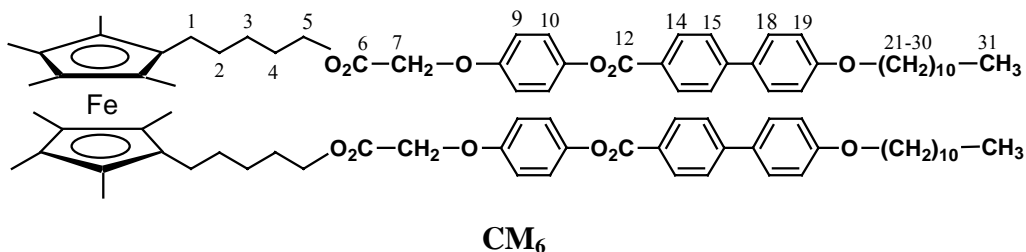
**CM<sub>3</sub>** (0,21 g, 81%) est préparé comme **CM<sub>1</sub>** mais à partir de **M<sub>3</sub>** (0,20 g,  $1,35 \cdot 10^{-4}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $C_{106}H_{158}O_{16}FeSi_6$  (1912,85) : calculé (%C 66,56; %H 8,33), trouvé (%C 66,73; %H 8,20). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** :  $\delta$  8,15 (d, 4H,  $^3J=9$  Hz, C<sub>18</sub>H); 7,70 (d, 4H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>13</sub>H); 7,63 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz, C<sub>10</sub>H); 7,34 (d, 4H,  $^3J=8,7$  Hz, C<sub>14</sub>H); 7,12 (d, 4H,  $^3J=9$  Hz, C<sub>19</sub>H); 7,05 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz, C<sub>9</sub>H); 4,79 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,19 (t, 4H,  $^3J=6,6$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,15 (t, 4H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,89-1,30 (m, 48H, C<sub>1-4</sub> et 22-30H<sub>2</sub>); 1,35 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 0,60 (t, 4H,  $^3J=7$  Hz, C<sub>31</sub>H<sub>2</sub>); 0,12 (s, 18H, C<sub>34</sub>H<sub>3</sub>); 0,10 (s, 12H, C<sub>32</sub>H<sub>3</sub>); 0,06 (s, 12H, C<sub>33</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** :  $\delta$  169,44 (C<sub>6</sub>); 165,16 (C<sub>16</sub>); 164,57 (C<sub>20</sub>); 158,76 (C<sub>8</sub>); 151,32 (C<sub>15</sub>); 138,87 (C<sub>12</sub>); 134,22 (C<sub>11</sub>); 132,90 (C<sub>18</sub>); 128,78 (C<sub>10</sub>); 128,24 (C<sub>13</sub>); 127,11 (C<sub>14</sub>); 122,41 (C<sub>17</sub>); 115,86 (C<sub>9</sub>); 115,33 (C<sub>19</sub>); 83,75-79,13 (3s, C-Cp); 69,04 (C<sub>21</sub>); 65,81 (C<sub>7</sub>); 65,46 (C<sub>5</sub>); 34,14-23,90 (série de s, C<sub>1-4</sub> et 22-30); 18,86 (C<sub>31</sub>); 9,75 (CH<sub>3</sub>); 1,91-0,37 (3s, CH<sub>3</sub>-Si).

**CM<sub>4</sub>**

**CM<sub>4</sub>** (0,20 g, 80%) est préparé comme **CM<sub>1</sub>** mais à partir de **M<sub>4</sub>** (0,20 g,  $1,35 \cdot 10^{-4}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $C_{106}H_{158}O_{16}FeSi_6$  (1912,85) : calculé (%C 66,56; %H 8,33), trouvé (%C 66,73; %H 8,18). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** :  $\delta$  8,22 (d, 4H,  $^3J=8,4$  Hz, C<sub>14</sub>H); 7,85 (d, 4H,  $^3J=8,3$  Hz, C<sub>15</sub>H); 7,73 (d, 4H,  $^3J=8,7$  Hz, C<sub>18</sub>H); 7,24 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz, C<sub>10</sub>H); 7,08 (d, 4H,  $^3J=8,7$  Hz, C<sub>19</sub>H); 7,03 (d, 4H,  $^3J=8,9$  Hz, C<sub>9</sub>H); 4,77 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,18 (t, 4H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,08 (t, 4H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,82 (quint, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,70-1,40 (m, 48H, C<sub>1-4</sub> et 23-30H<sub>2</sub>); 1,34 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 0,60 (t, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>31</sub>H<sub>2</sub>); 0,12 (s, 18H, C<sub>34</sub>H<sub>3</sub>); 0,10 (s, 12H, C<sub>32</sub>H<sub>3</sub>); 0,06 (s, 12H, C<sub>33</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** :  $\delta$  168,96 (C<sub>6</sub>); 165,12 (C<sub>12</sub>); 160,21 (C<sub>20</sub>); 156,29 (C<sub>8</sub>); 146,12 (C<sub>16</sub>); 145,63 (C<sub>11</sub>); 131,93 (C<sub>17</sub>); 130,88 (C<sub>14</sub>); 128,70 (C<sub>18</sub>); 128,05 (C<sub>13</sub>); 126,83 (C<sub>15</sub>); 123,08 (C<sub>10</sub>); 115,59 (C<sub>9</sub>); 115,41 (C<sub>19</sub>); 83,77-79,14 (3s, C-Cp); 68,20 (C<sub>21</sub>); 65,67 (C<sub>7</sub>); 65,01 (C<sub>5</sub>); 30-26,00 (série de s, C<sub>1-4</sub> et 22-30); 18,40 (C<sub>31</sub>); 9,40 (CH<sub>3</sub>); 1,45-(-0,09) (3s, CH<sub>3</sub>-Si).

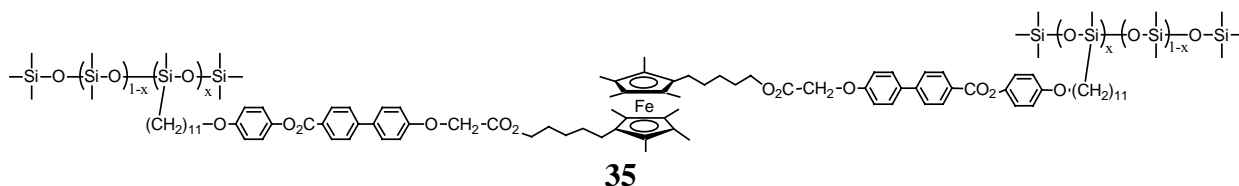


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,40 g, 0,85 mmol) et **5** (0,88 g, 1,70 mmol) sont dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,42 g, 2,04 mmol), de la 4-Ppy (0,04 g, 0,26 mmol) et du DPTS (0,25 g, 0,85 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (1,12 g, 90%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>92</sub>H<sub>118</sub>O<sub>12</sub>Fe (1471,78) : calculé (%C 75,08 ; %H 8,08), trouvé (%C 75,22 ; %H 7,93). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,20 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>10</sub>H); 7,60 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,53 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,26 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>14</sub>H); 7,02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>9</sub>H); 6,99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>19</sub>H); 4,74 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,27 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,83 (quint, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,67-1,36 (m, 72H, CH<sub>3</sub>, C<sub>1→4</sub> et 23→30H<sub>2</sub>); 0,5 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>31</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 168,70 (C<sub>6</sub>); 165,18 (C<sub>12</sub>); 162,38 (C<sub>8</sub>); 159,18 (C<sub>20</sub>); 150,28 (C<sub>13</sub>); 139,06 (C<sub>16</sub>); 133,15 (C<sub>17</sub>); 132,77 (C<sub>10</sub>); 128,51 (C<sub>18</sub>); 128,11 (C<sub>15</sub>); 123,34 (C<sub>11</sub>); 122,34 (C<sub>14</sub>); 115,22 (C<sub>19</sub>); 114,84 (C<sub>9</sub>); 83,75-79,00 (3s, C-Cp); 68,51 (C<sub>21</sub>); 66,08 (C<sub>5</sub>); 65,62 (C<sub>7</sub>); 29,94-29,00 (série de s, C<sub>1→4</sub> et 22→30); 9,84 (CH<sub>3</sub>); 13,15 (C<sub>31</sub>).

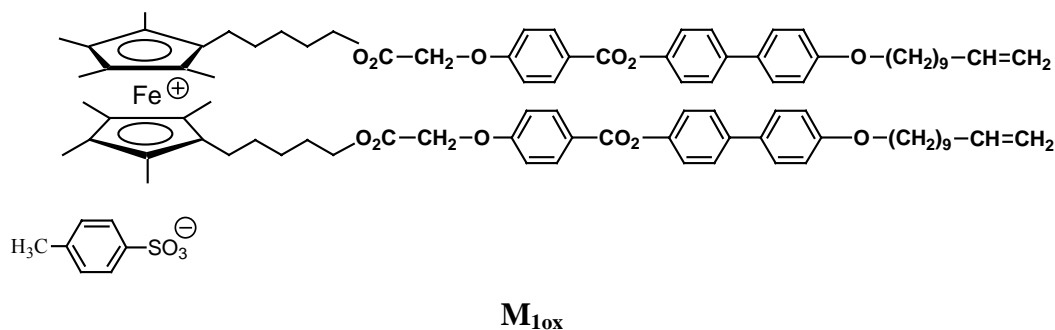


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,30 g, 0,06 mmol) et **6** (0,66 g, 1,40.10<sup>-4</sup> mol) sont dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,32 g, 1,40.10<sup>-4</sup> mol), de la 4-Ppy (3,00 mg, 1,80.10<sup>-5</sup> mol) et du DPTS (0,19 g, 0,06 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,67 g, 72%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>92</sub>H<sub>118</sub>O<sub>12</sub>Fe (1471,78) : calculé (%C 75,08 ; %H 8,08), trouvé (%C 75,08 ; %H 7,94). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>14</sub>H); 7,69 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,60 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,17 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>9</sub>H); 7,01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>19</sub>H); 6,97 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>10</sub>H); 4,64 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,21 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,02 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,83 (quint, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,64 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 1,50-1,00 (m, 48H, C<sub>1→4</sub> et 23→30H<sub>2</sub>); 0,48 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>31</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 169,31 (C<sub>6</sub>); 165,76 (C<sub>12</sub>);

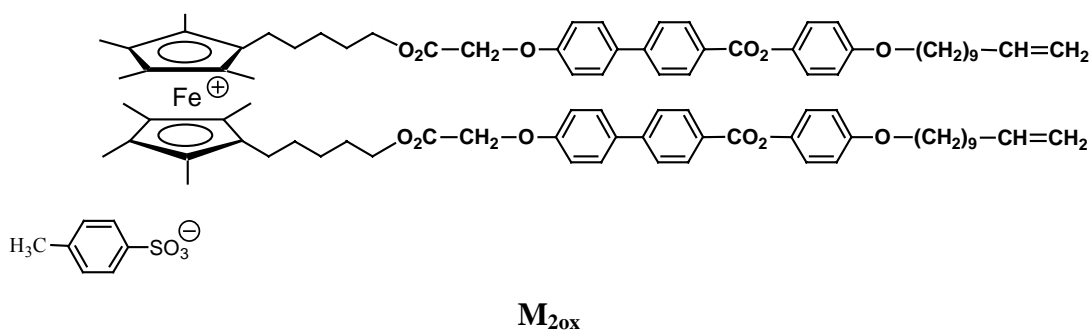
159,99 (C<sub>20</sub>); 155,97 (C<sub>8</sub>); 146,36 (C<sub>16</sub>); 145,73 (C<sub>11</sub>); 132,36 (C<sub>17</sub>); 131,10 (C<sub>14</sub>); 128,80 (C<sub>13</sub>); 127,86 (C<sub>18</sub>); 126,99 (C<sub>15</sub>); 123,08 (C<sub>10</sub>); 115,92 (C<sub>9</sub>); 115,40 (C<sub>19</sub>); 83,78-79,05 (3s, C-Cp); 68,56 (C<sub>21</sub>); 66,33 (C<sub>7</sub>); 65,90 (C<sub>5</sub>); 34,25-25,00 (série de s, C<sub>1</sub>→4 et 22→30); 9,90 (CH<sub>3</sub>); 13,15 (C<sub>31</sub>).



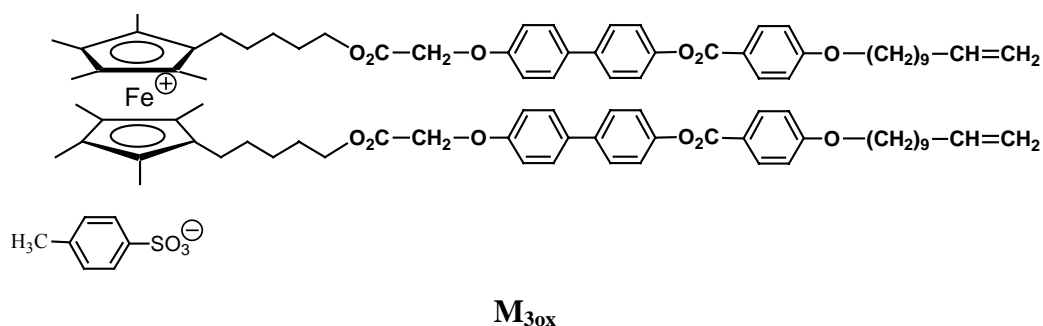
Dans un schlenk sec et sous atmosphère inerte, une solution de (15-18%)-méthylhydro-(82-85%)-diméthylsiloxane copolymère (0,04 g) est ajouté à une solution de **M**<sub>2</sub> (0,08 g, 5,59.10<sup>-5</sup> mol) dans du toluène sec. Le catalyseur de karstedt Pt(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (5 µl) est alors additionné et le mélange reste sous agitation à 50°C pendant 4 heures. Le solide visqueux obtenu est lavé avec différents solvants afin d'éliminer les restes de produits de départ, filtré et séché à la pompe.



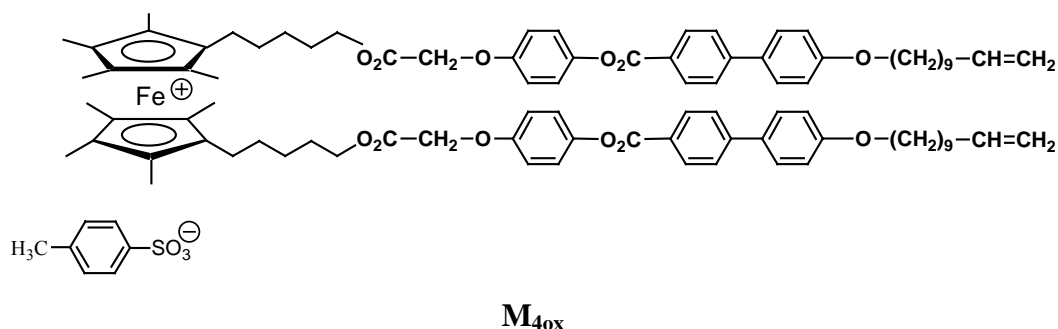
Le composé **M**<sub>1</sub> (0,10 g, 6,81.10<sup>-5</sup> mol) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le tosylate d'argent (0,02 g, 7,50.10<sup>-5</sup> mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant est évaporé à sec. Le résidu vert obtenu est redissous dans un peu de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité à l'aide d'hexane. Il est filtré ensuite sur Millipore (0,10 g, 91%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>99</sub>H<sub>121</sub>O<sub>15</sub>FeS (1638,98) : calculé (%C 72,55; %H 7,44), trouvé (%C 72,75; %H 7,60).



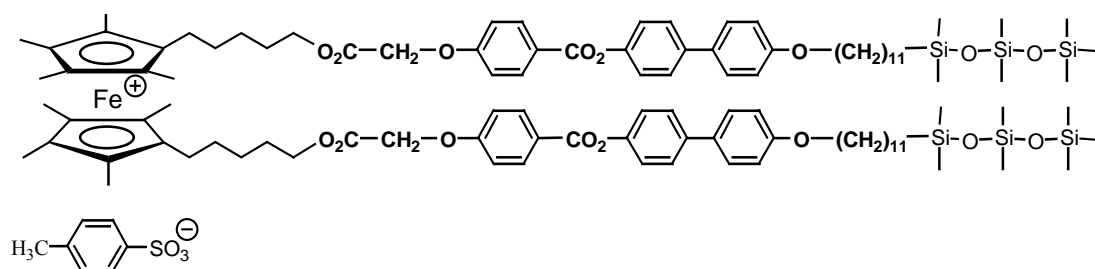
Le produit  $\mathbf{M}_{2ox}$  (0,11 g, 95%) est préparé comme  $\mathbf{M}_{1ox}$  mais à partir du composé  $\mathbf{M}_2$  (0,10 g,  $6,81 \cdot 10^{-5}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $C_{99}H_{121}O_{15}FeS$  (1638,98) : calculé (%C 72,55; %H 7,44), trouvé (%C 72,20; %H 7,48).



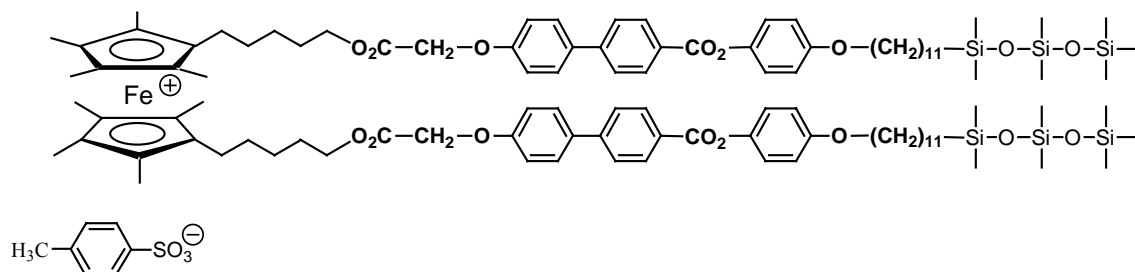
Le produit  $\mathbf{M}_{3ox}$  (0,10 g, 91%) est préparé comme  $\mathbf{M}_{1ox}$  mais à partir du composé  $\mathbf{M}_3$  (0,10 g,  $6,81 \cdot 10^{-5}$  mol). Le résidu vert est par la suite passé sur colonne de gel et de l'AcOEt est ajouté afin de le faire précipiter lors de l'évaporation. **Analyse élémentaire** pour  $C_{99}H_{121}O_{15}FeS$  (1638,98) : calculé (%C 72,55; %H 7,44), trouvé (%C 72,15; %H 7,50).



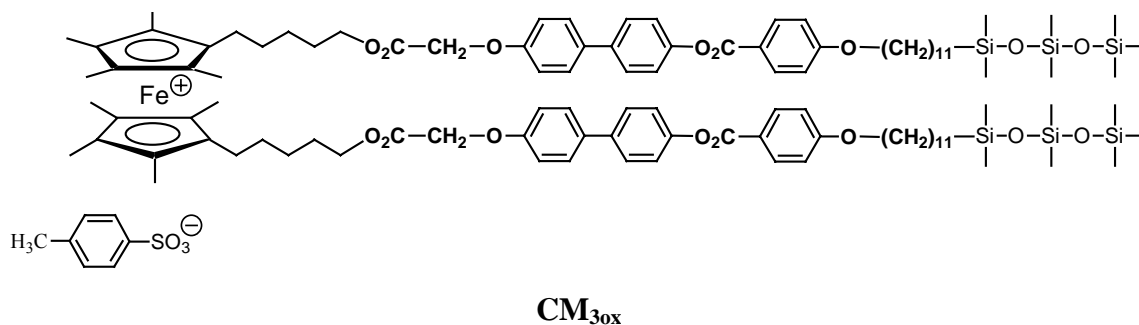
De manière identique au composé  $\mathbf{M}_{3ox}$ , le composé  $\mathbf{M}_{4ox}$  (0,11 g, 95%) est obtenu à partir de  $\mathbf{M}_4$  (0,10 g,  $6,81 \cdot 10^{-5}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $C_{99}H_{121}O_{15}FeS$  (1638,98) : calculé (%C 72,55; %H 7,44), trouvé (%C 72,00; %H 7,60).

**CM<sub>10x</sub>**

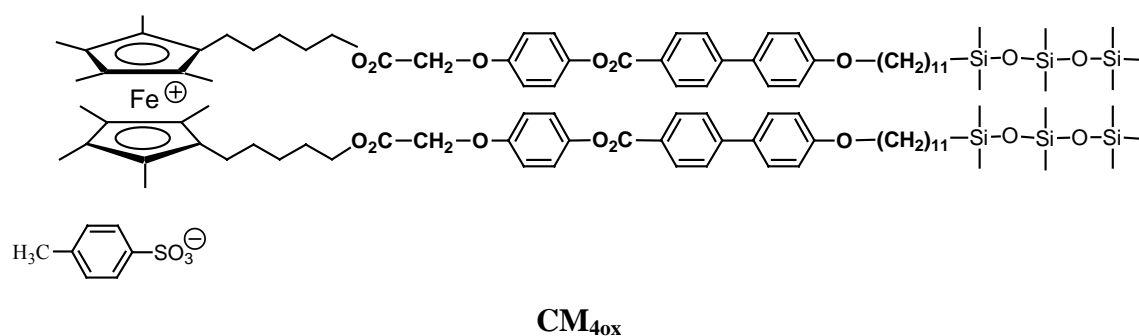
Le composé **CM<sub>1</sub>** (0,10 g,  $5,23 \cdot 10^{-5}$  mol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tosylate d'argent ( $0,02$  g,  $5,75 \cdot 10^{-5}$  mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant est évaporé à sec. Le résidu vert obtenu est passé sur colonne de gel et concentré. Il est ensuite séché à la pompe en chauffant à l'aide d'un bain d'huile à  $40^\circ\text{C}$  ( $0,102$  g, 93%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{113}\text{H}_{165}\text{O}_{19}\text{FeSi}_6\text{S}$  (2084,08) : calculé (%C 65,13; %H 7,98), trouvé (%C 65,14; %H 8,00).

**CM<sub>20x</sub>**

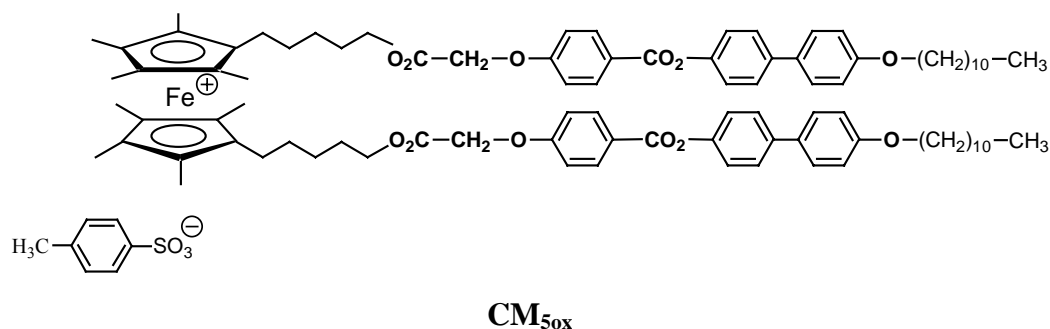
De manière identique à **CM<sub>10x</sub>**, **CM<sub>20x</sub>** ( $0,105$  g, 95%) est obtenu à partir de **CM<sub>2</sub>** ( $0,10$  g,  $5,23 \cdot 10^{-5}$  mol). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{113}\text{H}_{165}\text{O}_{19}\text{FeSi}_6\text{S}$  (2084,08) : calculé (%C 65,13; %H 7,98), trouvé (%C 65,15; %H 7,88).



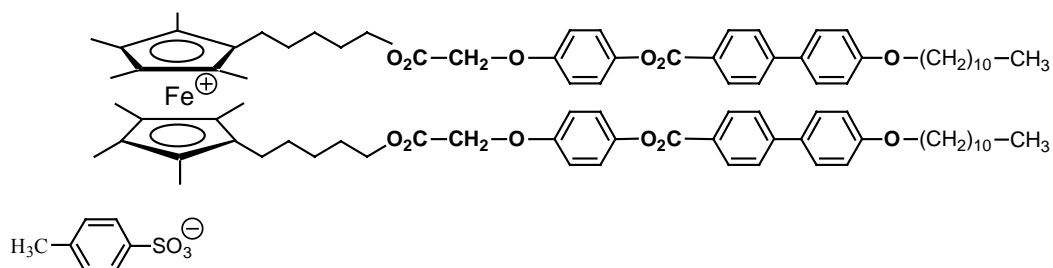
De manière identique à **CM<sub>10x</sub>**, le composé **CM<sub>30x</sub>** (0,10 g, 91%) est obtenu à partir de **CM<sub>3</sub>** (0,10 g,  $5,23 \cdot 10^{-5}$  mol). **Analyse élémentaire** pour C<sub>113</sub>H<sub>165</sub>O<sub>19</sub>FeSi<sub>6</sub>S (2084,08) : calculé (%C 65,13; %H 7,98), trouvé (%C 65,55; %H 8,00).



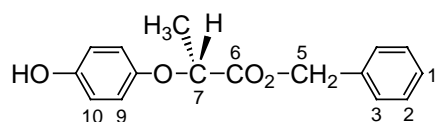
Même méthode de préparation que pour **CM<sub>10x</sub>** afin d'obtenir le composé **CM<sub>40x</sub>** (0,10 g, 93%) à partir de **CM<sub>4</sub>** (0,10 g,  $5,23 \cdot 10^{-5}$  mol). **Analyse élémentaire** pour C<sub>113</sub>H<sub>165</sub>O<sub>19</sub>FeSi<sub>6</sub>S (2084,08) : calculé (%C 65,13; %H 7,98), trouvé (%C 65,22; %H 8,03).



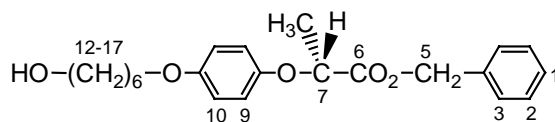
De manière identique à **CM<sub>10x</sub>**, le composé **CM<sub>50x</sub>** (0,10 g, 91%) est obtenu à partir de **CM<sub>5</sub>** (0,10 g,  $6,79 \cdot 10^{-5}$  mol). Le résidu vert obtenu est séché à la pompe. **Analyse élémentaire** pour C<sub>99</sub>H<sub>125</sub>O<sub>15</sub>FeS (1643,01) : calculé (%C 72,37; %H 7,67), trouvé (%C 71,91; %H 7,85).

**CM<sub>60x</sub>**

De la même manière que **CM<sub>50x</sub>**, **CM<sub>60x</sub>** (0,10 g, 91%) est obtenu à partir de **CM<sub>6</sub>** (0,10 g,  $6,79 \cdot 10^{-5}$  mol). Le résidu vert obtenu est séché à la pompe. **Analyse élémentaire** pour  $C_{99}H_{125}O_{15}FeS$  (1643,01) : calculé (%C 72,37; %H 7,67), trouvé (%C 72,18; %H 7,83).

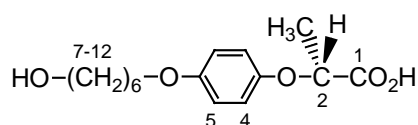
**42**

De l'acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque (5,00 g, 27,00 mmol) est dissous dans du méthanol technique (50 ml). Le pH est alors ajusté à 7, à l'aide d'une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  à 20% et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Du DMF (10 ml) est ensuite ajouté et du bromure de benzyle (4,70 g, 27,00 mmol) dilué dans 7 ml de DMF est additionné goutte à goutte en 30 minutes. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après concentration de la solution, 20 ml d'eau sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées sur  $Na_2SO_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Une huile est obtenue (4,65 g, 62%) **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  7,32 (m, 5H, C<sub>1,2,3</sub>H); 6,71 (m, 4H, C<sub>9,10</sub>H); 5,19 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,71 (q, 1H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>7</sub>H); 1,60 (d, 3H,  $^3J=6,8$  Hz, CH<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  172,65 (C<sub>6</sub>); 151,34 (C<sub>8</sub>); 150,48 (C<sub>11</sub>); 135,19 (C<sub>4</sub>); 128,53 (C<sub>2</sub>); 128,37 (C<sub>1</sub>); 128,18 (C<sub>3</sub>); 116,62 (C<sub>9</sub>); 116,05 (C<sub>10</sub>); 73,54 (C<sub>7</sub>); 66,95 (C<sub>5</sub>); 18,53 (CH<sub>3</sub>).

**43**

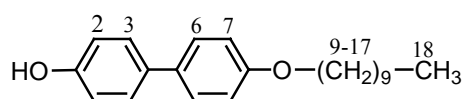
Dans un ballon sous atmosphère inerte, 1,00 g de **42** (3,70 mmol) et du 6-bromo-1-hexanol (0,60 ml, 4,40 mmol) sont dissous dans 100 ml d'acétone. Du  $K_2CO_3$  (1,02 g, 7,40 mmol) et du 18C6 (0,03 g, 0,14 mmol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du  $CH_2Cl_2$  et la solution est lavée trois fois avec une solution :  $H_2O/H_2O_{sat}$

NaCl (1/1). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther : 9/1) et une huile est obtenue (1,30 g, 95%). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 7,32 (m, 5H, C<sub>1,2,3</sub>H); 6,78 (m, 4H, C<sub>9,10</sub>H); 5,18 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 6,70 (q, 1H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>7</sub>H); 3,90 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>); 3,66 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>17</sub>H<sub>2</sub>); 1,77 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>); 1,60 (quint + d, 5H, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>); 1,50-1,30 (m, 4H, C<sub>15</sub> et C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,27 (C<sub>6</sub>); 153,93 (C<sub>8</sub>); 151,48 (C<sub>11</sub>); 135,35 (C<sub>4</sub>); 128,51 (C<sub>2</sub>); 128,31 (C<sub>1</sub>); 128,17 (C<sub>3</sub>); 116,45 (C<sub>9</sub>); 115,29 (C<sub>10</sub>); 73,51 (C<sub>7</sub>); 68,31 (C<sub>12</sub>); 66,76 (C<sub>5</sub>); 62,83 (C<sub>17</sub>); 32,63 (C<sub>14</sub>); 29,27 (C<sub>13</sub>); 25,85 (C<sub>16</sub>); 25,50 (C<sub>15</sub>); 18,55 (CH<sub>3</sub>).



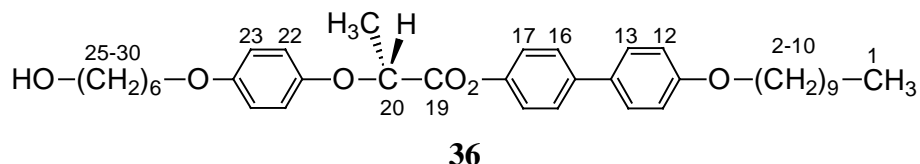
44

Du Pd/C (0,20 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **43** (1,00 g, 2,70 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé. Une huile est obtenue (0,70 g, 92%). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 6,83 (m, 4H, C<sub>4,5</sub>H); 4,69 (q, 1H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, C<sub>2</sub>H); 3,90 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 3,70 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>); 1,76 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>); 1,62 (quint + d, 5H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>); 1,50-1,30 (m, 4H, C<sub>10</sub> et C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 176,08 (C<sub>1</sub>); 154,18 (C<sub>3</sub>); 151,10 (C<sub>6</sub>); 116,64 (C<sub>4</sub>); 115,46 (C<sub>5</sub>); 73,29 (C<sub>2</sub>); 68,33 (C<sub>7</sub>); 62,88 (C<sub>12</sub>); 32,49 (C<sub>9</sub>); 29,22 (C<sub>8</sub>); 25,82 (C<sub>11</sub>); 25,45 (C<sub>10</sub>); 18,42 (CH<sub>3</sub>).

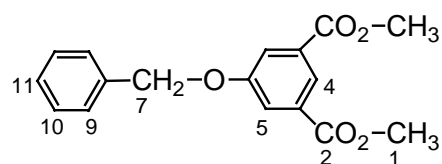
45<sup>115,119</sup>

A une solution de 4,4'-dihydroxybiphényle (2,00 g, 0,01 mol) et de bromodécane (2,23 ml, 0,01 mol) dans 20 ml d'éthanol est additionné 0,26 g de NaH (0,01 mol). Le mélange, sous atmosphère inerte, est chauffé à 80°C pendant 8 heures, et laissé toute une nuit sous agitation, à température ambiante. Une solution d'HCl diluée (2 N) est ajoutée afin d'acidifier le milieu. Le solvant est évaporé, jusqu'à ce qu'il ne reste que de l'eau. Le résidu en phase aqueuse est redissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Un solide blanc est obtenu (1,31 g, 37%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (326,48) : calculé (%C 80,94; %H 9,26), trouvé (%C 80,86; %H 9,31). **PF** : 144°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 7,39 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>3</sub>H); 7,33 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>6</sub>H); 6,88 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>2</sub>H); 6,85 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>7</sub>H); 3,93 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>); 1,74 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 1,42 (quint, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>); 1,33-1,00 (m,

12H, C<sub>12</sub>→<sub>17</sub>H<sub>2</sub>); 0,84 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO) :** δ 157,88 (C<sub>8</sub>); 156,07 (C<sub>1</sub>); 133,45 (C<sub>4</sub>); 132,14 (C<sub>5</sub>); 127,52 (C<sub>6</sub>); 127,37 (C<sub>3</sub>); 115,64 (C<sub>7</sub>); 114,54 (C<sub>2</sub>); 67,93 (C<sub>9</sub>); 32,00-22,53 (série de s, C<sub>10</sub>→<sub>17</sub>); 13,99 (C<sub>18</sub>).

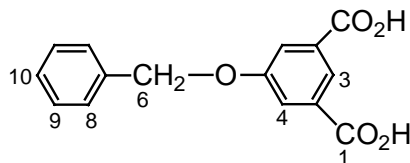


Dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 1,09 g de **44** (3,86.10<sup>-3</sup> mol) et 1,15 g de **45** (3,50.10<sup>-3</sup> mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (1,09 g, 4,10.10<sup>-3</sup> mol), de la 4-Ppy (0,10 g, 0,15.10<sup>-3</sup> mol) et du DPTS (0,83 g, 2,08.10<sup>-3</sup> mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther : 9/1) puis recristallisé dans l'acétone (1,36 g, 65%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> (590,80) : calculé (%C 75,22; %H 8,53), trouvé (%C 74,93; %H 8,53). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ 7,52 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>16</sub>H); 7,46 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>13</sub>H); 7,07 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>17</sub>H); 6,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>12</sub>H); 6,94 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>22</sub>H); 6,85 (d, 2H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>23</sub>H); 4,91 (q, 1H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>20</sub>H); 3,99 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 3,93 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>25</sub>H<sub>2</sub>); 3,66 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 1,80 (quint, 4H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>26</sub> et <sub>9</sub>H<sub>2</sub>); 1,78 (d, 3H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, CH<sub>3</sub>); 1,65-1,25 (m, 20H, C<sub>2</sub>→<sub>8</sub> et <sub>27</sub>→<sub>29</sub>H<sub>2</sub>); 0,89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ 171,59 (C<sub>19</sub>); 159,24 (C<sub>11</sub>); 154,60 (C<sub>21</sub>); 151,94 (C<sub>24</sub>); 149,57 (C<sub>18</sub>); 139,41 (C<sub>15</sub>); 132,93 (C<sub>14</sub>); 128,49 (C<sub>13</sub>); 128,10 (C<sub>16</sub>); 121,83 (C<sub>17</sub>); 117,11 (C<sub>22</sub>); 115,85 (C<sub>23</sub>); 115,22 (C<sub>12</sub>); 74,20 (C<sub>20</sub>); 68,79 (C<sub>25</sub>); 68,52 (C<sub>10</sub>); 63,32 (C<sub>30</sub>); 33,10-23,10 (série de s, C<sub>2</sub>→<sub>9</sub> et C<sub>26</sub>→<sub>29</sub>); 19,08 (CH<sub>3</sub>); 14,54 (C<sub>1</sub>).



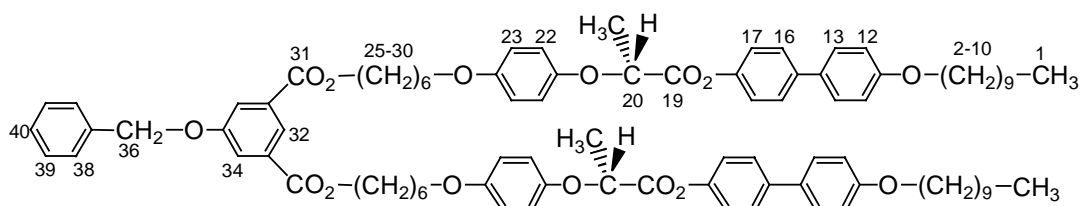
Sous atmosphère inerte, 5,00 g de diméthyl-5-hydroxyisophthalate (0,02 mol) et du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,60 g, 0,05 mol) sont mis en suspension dans l'acétone (100 ml). Le mélange est porté à reflux et le bromure de benzyle (4,07 g, 0,02 mol) est additionné goutte à goutte. Après une nuit d'agitation à reflux, la solution est versée sur de la glace et acidifiée jusqu'à pH 2. Le précipité ainsi obtenu est filtré et passé sur colonne de silice (hexane/AcOEt : 2/1). Un solide blanc est obtenu (7,05 g, 99%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (300,31) : calculé (%C 67,99; %H 5,37), trouvé (%C 67,87; %H 5,39). **PF :** 95°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-acétone) :** δ 8,20 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,83 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>5</sub>H); 7,56-7,34 (m, 5H, C<sub>9</sub>, <sub>10</sub>, <sub>11</sub>H); 5,28 (s, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 3,93 (s, 3H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, d<sub>6</sub>-acétone) :** δ

165,75 (C<sub>2</sub>); 159,46 (C<sub>6</sub>); 137,07 (C<sub>8</sub>); 132,45 (C<sub>3</sub>); 128,91 (C<sub>10</sub>); 128,40 (C<sub>11</sub>); 128,04 (C<sub>9</sub>); 122,78 (C<sub>4</sub>); 120,14 (C<sub>5</sub>); 70,56 (C<sub>7</sub>); 52,27 (C<sub>1</sub>).



47

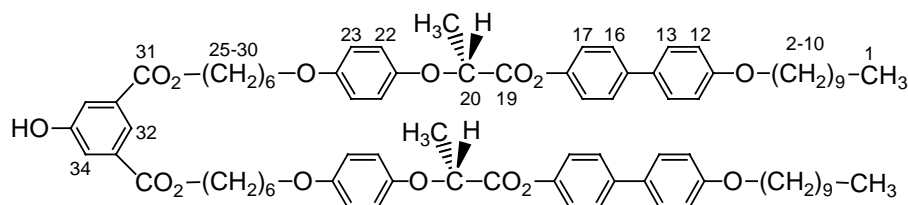
Dans 500 ml d'éthanol, 7,05 g de **46** (0,02 mol) sont dissous et du KOH (26,30 g, 0,46 mol) est ajouté. Le tout est porté à reflux pendant 18 heures. Le solide obtenu est filtré, mis en suspension dans de l'eau, acidifié jusqu'à un pH de 2 et filtré à nouveau. Un solide blanc est obtenu (5,73 g, 90%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (272,26) : calculé (%C 66,17; %H 4,44), trouvé (%C 66,24; %H 4,42). **PF** : 271°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** : δ 8,31 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>3</sub>H); 7,88 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,57-7,34 (m, 5H, C<sub>8,9,10</sub>H); 5,31 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, d<sub>6</sub>-acétone)** : δ 166,14 (C<sub>1</sub>); 159,45 (C<sub>5</sub>); 137,19 (C<sub>7</sub>); 132,77 (C<sub>2</sub>); 128,89 (C<sub>9</sub>); 128,37 (C<sub>10</sub>); 128,04 (C<sub>8</sub>); 123,44 (C<sub>3</sub>); 120,35 (C<sub>4</sub>); 70,53 (C<sub>6</sub>).



48

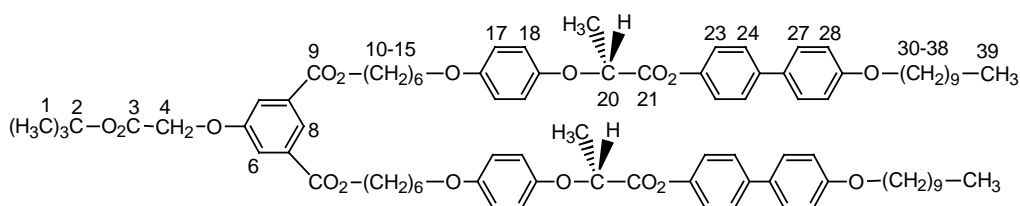
Dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 0,19 g de **47** (7,05.10<sup>-4</sup> mol) et 1,00 g de **36** (1,69.10<sup>-3</sup> mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (0,35 g, 1,69.10<sup>-3</sup> mol), de la 4-Ppy (0,03 g, 2,12.10<sup>-5</sup> mol) et du DPTS (0,21 g, 7,05.10<sup>-4</sup> mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/un peu d'éther) (0,68 g, 68%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>89</sub>H<sub>108</sub>O<sub>15</sub> (1417,82) : calculé (%C 75,40; %H 7,70), trouvé (%C 75,38; %H 7,71). **PF** : 104°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,30 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>32</sub>H); 7,83 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>34</sub>H); 7,51 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>16</sub>H); 7,46 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>13</sub>H); 7,45-7,32 (m, 5H, C<sub>38,39,40</sub>H); 7,07 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>17</sub>H); 6,95 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>12</sub>H); 6,93 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>22</sub>H); 6,84 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,2 Hz, C<sub>23</sub>-H); 5,15 (s, 2H, C<sub>36</sub>H<sub>2</sub>); 4,89 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>20</sub>H); 4,35 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 3,99 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>25</sub>H<sub>2</sub>); 3,93 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 1,85-1,28 (m, 54H, C<sub>2</sub>→<sub>9</sub> et <sub>26</sub>→<sub>29</sub>H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 171,55 (C<sub>19</sub>); 166,12 (C<sub>31</sub>); 159,24 (C<sub>11</sub>); 159,14 (C<sub>35</sub>); 154,59 (C<sub>21</sub>); 151,95 (C<sub>24</sub>); 149,58 (C<sub>18</sub>); 139,41 (C<sub>15</sub>); 136,48 (C<sub>37</sub>); 132,93 (C<sub>14</sub>); 132,53 (C<sub>33</sub>); 129,11 (C<sub>39</sub>); 128,98 (C<sub>40</sub>); 128,70 (C<sub>38</sub>); 128,48 (C<sub>13</sub>); 128,09 (C<sub>16</sub>); 128,05 (C<sub>32</sub>); 121,83 (C<sub>17</sub>); 120,46 (C<sub>34</sub>); 117,13 (C<sub>22</sub>); 115,85 (C<sub>23</sub>); 115,22 (C<sub>12</sub>); 74,21 (C<sub>20</sub>); 70,93 (C<sub>36</sub>); 68,73

(C<sub>25</sub>); 68,52 (C<sub>10</sub>); 65,82 (C<sub>30</sub>); 32,31-23,10 (série de s, C<sub>2→9</sub> et C<sub>26→29</sub>); 19,06 (CH<sub>3</sub>); 14,52 (C<sub>1</sub>).



49

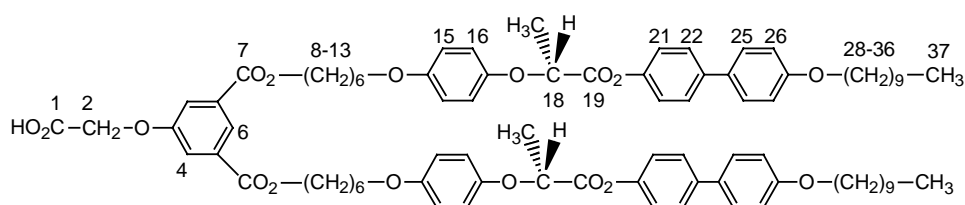
Du Pd/C (0,19 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **48** (0,96 g, 0,06 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec. Le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,77 g, 86%). **Analyse élémentaire** C<sub>82</sub>H<sub>102</sub>O<sub>15</sub> (1327,70) : calculé (%C 74,18; %H 7,74), trouvé (%C 73,99; %H 7,78). **PF** : 148°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 8,11 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>32</sub>H); 7,66 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>34</sub>H); 7,47 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>16</sub>H); 7,41 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>13</sub>H); 7,02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>17</sub>H); 6,90 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>12</sub>H); 6,88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,2 Hz, C<sub>22</sub>H); 6,79 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,2 Hz, C<sub>23</sub>H); 4,85 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>20</sub>H); 4,28 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 3,94 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, C<sub>25</sub>H<sub>2</sub>); 3,87 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 1,80-1,06 (m, 54H, C<sub>2→9</sub> et C<sub>26→29</sub>H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,83 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 171,54 (C<sub>19</sub>); 166,37 (C<sub>31</sub>); 159,21 (C<sub>11</sub>); 157,95 (C<sub>35</sub>); 154,54 (C<sub>21</sub>); 151,86 (C<sub>24</sub>); 149,52 (C<sub>18</sub>); 139,33 (C<sub>15</sub>); 132,81 (C<sub>14</sub>); 132,27 (C<sub>33</sub>); 128,42 (C<sub>13</sub>); 128,03 (C<sub>16</sub>); 122,03 (C<sub>32</sub>); 121,82 (C<sub>17</sub>); 121,27 (C<sub>34</sub>); 117,05 (C<sub>22</sub>); 115,81 (C<sub>23</sub>); 115,19 (C<sub>12</sub>); 74,10 (C<sub>20</sub>); 68,69 (C<sub>10</sub>); 68,47 (C<sub>25</sub>); 65,53 (C<sub>30</sub>); 32,26-23,03 (série de s, C<sub>2→9</sub> et C<sub>26→29</sub>); 19,04 (CH<sub>3</sub>); 14,50 (C<sub>1</sub>).



50

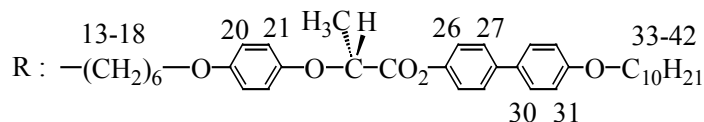
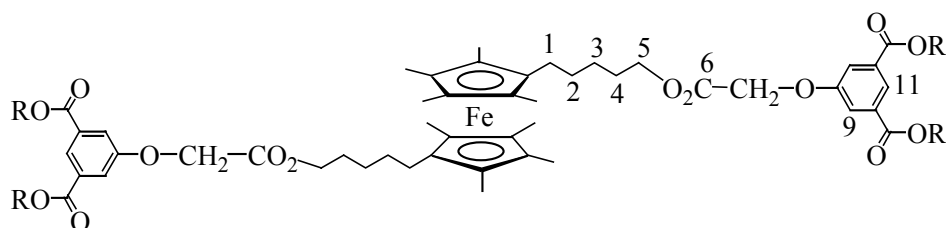
Sous atmosphère inerte, 0,60 g de **49** ( $4,52 \cdot 10^{-4}$  mol) et du bromoacétate de *tert*-butyle (0,08 ml,  $5,42 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous dans 30 ml d'acétone. Du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,12 g,  $9,04 \cdot 10^{-4}$  mol) et du 18C6 (4,00 mg,  $0,14 \cdot 10^{-4}$  mol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé trois fois avec une solution : H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub> NaCl (1/1). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther : 9/1) et une poudre est obtenue (0,51 g, 78%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>O<sub>17</sub> (1441,84) : calculé (%C 73,30; %H 7,83),

trouvé (%C 73,12; %H 7,86). **PF** : 100°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,32 (t, 1H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}$ ); 7,75 (d, 2H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 7,51 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{24}\text{H}$ ); 7,46 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{27}\text{H}$ ); 7,07 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 6,95 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}$ ); 6,93 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 6,84 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{17}\text{H}$ ); 4,90 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_{20}\text{H}_2$ ); 4,60 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 4,35 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ ); 3,99 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}_2$ ); 3,93 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,4$  Hz,  $\text{C}_{30}\text{H}_2$ ); 1,85-1,28 (m, 63H,  $\text{C}_{31\rightarrow38}$  et  $11\rightarrow14\text{H}_2$ ,  $\text{C}_1\text{H}_3$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,89 (t, 6H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{39}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,58 ( $\text{C}_{21}$ ); 167,75 ( $\text{C}_3$ ); 165,93 ( $\text{C}_9$ ); 159,24 ( $\text{C}_{29}$ ); 158,32 ( $\text{C}_5$ ); 154,59 ( $\text{C}_{19}$ ); 151,94 ( $\text{C}_{16}$ ); 149,57 ( $\text{C}_{22}$ ); 139,40 ( $\text{C}_{25}$ ); 132,93 ( $\text{C}_{26}$ ); 132,59 ( $\text{C}_7$ ); 128,48 ( $\text{C}_{27}$ ); 128,10 ( $\text{C}_{24}$ ); 124,16 ( $\text{C}_8$ ); 121,83 ( $\text{C}_{23}$ ); 120,21 ( $\text{C}_6$ ); 117,11 ( $\text{C}_{18}$ ); 115,84 ( $\text{C}_{17}$ ); 115,22 ( $\text{C}_{28}$ ); 83,25 ( $\text{C}_2$ ); 74,20 ( $\text{C}_{20}$ ); 68,72 ( $\text{C}_{30}$ ); 68,51 ( $\text{C}_{15}$ ); 66,24 ( $\text{C}_4$ ); 65,86 ( $\text{C}_{10}$ ); 32,30-23,10 (série de s,  $\text{C}_{31\rightarrow38}$  et  $\text{C}_{11\rightarrow14}$ ); 19,08 ( $\text{CH}_3$ ); 14,74 ( $\text{C}_1$ ); 14,53 ( $\text{C}_{39}$ ).



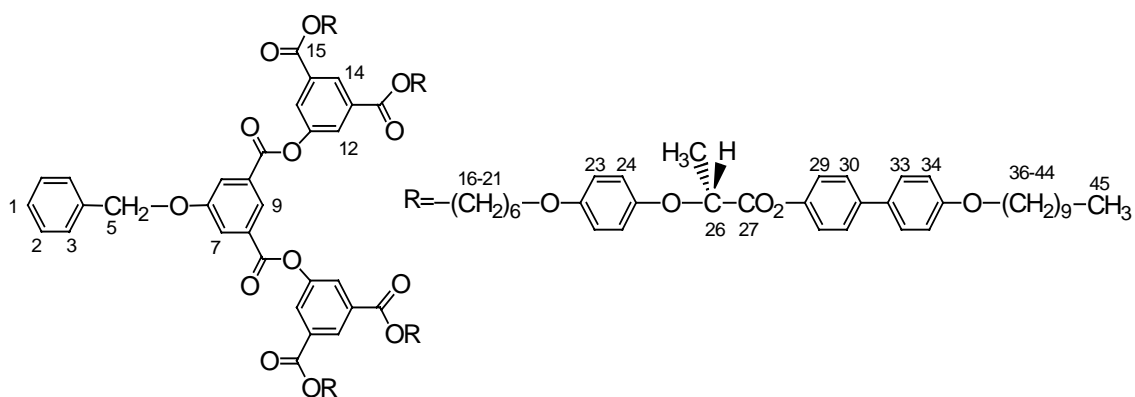
51

Dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,30 g de **50** ( $2,08 \cdot 10^{-4}$  mol) et de l'acide trifluoroacétique (0,80 ml, 0,01 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,25 g, 87%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{17}$  (1385,74) : calculé (%C 72,81; %H 7,56), trouvé (%C 72,57; %H 7,57). **PF** : 144°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  8,15 (t, 1H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 7,63 (d, 2H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 7,38 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}$ ); 7,33 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 6,93 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}$ ); 6,81 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}$ ); 6,78 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,2$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}$ ); 6,70 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,3$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 4,77 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 4,55 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 4,21 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}_2$ ); 3,85 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}_2$ ); 3,79 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,4$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}_2$ ); 1,69-1,14 (m, 54H,  $\text{C}_{9\rightarrow12}$  et  $29\rightarrow36\text{H}_2$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,75 (t, 6H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{37}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $d_6$ -DMSO)** :  $\delta$  171,39 ( $\text{C}_{19}$ ); 170,47 ( $\text{C}_1$ ); 165,74 ( $\text{C}_7$ ); 159,12 ( $\text{C}_{27}$ ); 158,24 ( $\text{C}_3$ ); 154,44 ( $\text{C}_{17}$ ); 151,73 ( $\text{C}_{14}$ ); 149,43 ( $\text{C}_{20}$ ); 139,18 ( $\text{C}_{23}$ ); 132,61 ( $\text{C}_{24}$ ); 132,47 ( $\text{C}_5$ ); 128,30 ( $\text{C}_{25}$ ); 127,89 ( $\text{C}_{22}$ ); 124,06 ( $\text{C}_6$ ); 121,77 ( $\text{C}_{21}$ ); 120,05 ( $\text{C}_4$ ); 116,95 ( $\text{C}_{16}$ ); 115,71 ( $\text{C}_{15}$ ); 115,14 ( $\text{C}_{26}$ ); 73,95 ( $\text{C}_{18}$ ); 68,58 ( $\text{C}_{28}$ ); 68,37 ( $\text{C}_{13}$ ); 66,04 ( $\text{C}_2$ ); 65,70 ( $\text{C}_8$ ); 32,14-22,90 (série de s,  $\text{C}_{9\rightarrow12}$  et  $\text{C}_{29\rightarrow36}$ ); 18,94 ( $\text{CH}_3$ ); 14,43 ( $\text{C}_{37}$ ).



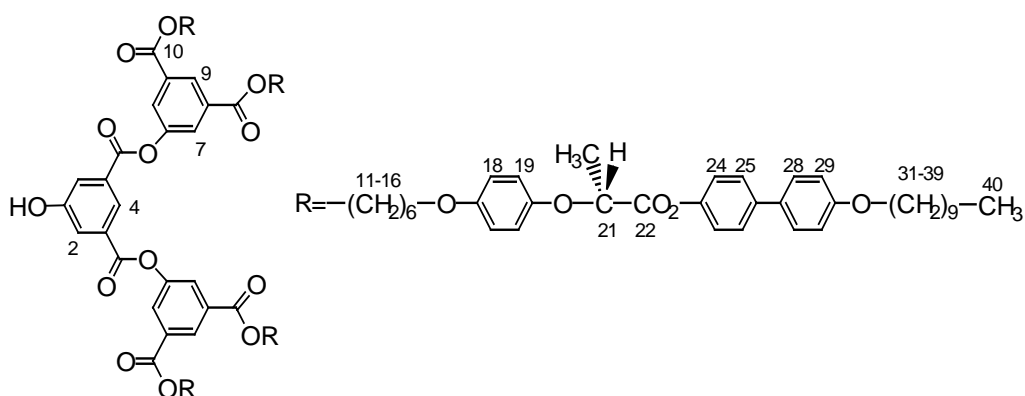
## 38

Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,02 g,  $4,25 \cdot 10^{-5}$  mol) et **51** (0,14 g,  $1,02 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,22 g,  $1,02 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (2,00 mg,  $1,28 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,01 g,  $4,25 \cdot 10^{-5}$  mol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 20 minutes. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / EtOAc /  $\text{Et}_3\text{N}$  : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,10 g, 74%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{196}\text{H}_{250}\text{O}_{34}\text{Fe}$  (3205,96) : calculé (%C 73,43 ; %H 7,86), trouvé (%C 73,32 ; %H 7,90). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,30 (t, 2H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 7,77 (d, 4H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,51 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{27}\text{H}$ ); 7,45 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{30}\text{H}$ ); 7,06 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}$ ); 6,95 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_{31}\text{H}$ ); 6,93 (d, 8H,  $^3\text{J}=9,2$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}$ ); 6,84 (d, 8H,  $^3\text{J}=9,2$  Hz,  $\text{C}_{20}\text{H}$ ); 4,89 (q, 4H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz;  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 4,74 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,33 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}_2$ ); 4,27 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 3,88 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 3,92 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,4$  Hz,  $\text{C}_{33}\text{H}_2$ ); 1,85-1,29 (m, 148H,  $\text{C}_{1 \rightarrow 4}$ ,  $14 \rightarrow 17$  et  $34 \rightarrow 41$   $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3^{\text{Cp}}$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,88 (t, 12H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{42}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,56 ( $\text{C}_{24}$ ); 168,44 ( $\text{C}_6$ ); 165,86 ( $\text{C}_{12}$ ); 159,24 ( $\text{C}_{32}$ ); 158,23 ( $\text{C}_8$ ); 154,58 ( $\text{C}_{22}$ ); 151,94 ( $\text{C}_{19}$ ); 149,57 ( $\text{C}_{25}$ ); 139,39 ( $\text{C}_{28}$ ); 132,91 ( $\text{C}_{29}$ ); 132,66 ( $\text{C}_{10}$ ); 128,48 ( $\text{C}_{30}$ ); 128,09 ( $\text{C}_{27}$ ); 123,89 ( $\text{C}_{11}$ ); 121,83 ( $\text{C}_{26}$ ); 120,26 ( $\text{C}_9$ ); 117,11 ( $\text{C}_{21}$ ); 115,82 ( $\text{C}_{20}$ ); 115,21 ( $\text{C}_{31}$ ); 83,38-78,14 (3s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 74,19 ( $\text{C}_{23}$ ); 68,71 ( $\text{C}_{33}$ ); 68,51 ( $\text{C}_{18}$ ); 66,08 ( $\text{C}_7$  et  $\text{C}_5$ ); 65,89 ( $\text{C}_{13}$ ); 32,31-23,10 (série de s,  $\text{C}_{1 \rightarrow 4}$ ,  $14 \rightarrow 17$ ,  $\text{C}_{34 \rightarrow 41}$  et  $\text{CH}_3^{\text{Cp}}$ ); 19,07 ( $\text{CH}_3$ ); 14,53 ( $\text{C}_{42}$ ).



52

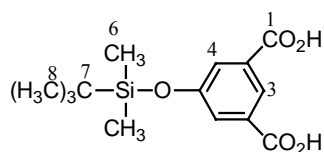
Dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, 0,05 g de **47** ( $1,83 \cdot 10^{-4}$  mol) et 0,56 g de **49** ( $4,22 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (0,09 g,  $4,41 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (8,00 mg,  $5,51 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,05 g,  $1,83 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /un peu d'éther) (0,44 g, 87%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{179}\text{H}_{212}\text{O}_{33}$  (2891,62) : calculé (%C 74,35; %H 7,39), trouvé (%C 74,21; %H 7,43). **PF** :  $104^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,66 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 8,65 (t, 2H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 8,12 (d, 4H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_{12}\text{H}$ ); 8,09 (d, 2H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 7,52 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{30}\text{H}$ ); 7,47 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{33}\text{H}$ ); 7,45-7,36 (m, 5H,  $\text{C}_{1, 2, 3}\text{H}$ ); 7,08 (d, 8H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_{29}\text{H}$ ); 6,96 (d, 8H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{34}\text{H}$ ); 6,94 (d, 8H,  $^3J=8,7$  Hz,  $\text{C}_{24}\text{H}$ ); 6,85 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 5,24 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,91 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz;  $\text{C}_{26}\text{H}$ ); 4,39 (t, 8H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}_2$ ); 4,00 (t, 8H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}_2$ ); 3,94 (t, 8H,  $^3J=6,4$  Hz,  $\text{C}_{36}\text{H}_2$ ); 1,88-1,22 (m, 108H,  $\text{C}_{17 \rightarrow 20}$  et  $37 \rightarrow 44\text{H}_2$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,90 (t, 12H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{45}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,54; 165,31; 164,06; 159,24; 159,14; 154,57; 151,94; 151,08; 149,57; 139,39; 132,91; 132,53; 131,32; 129,21; 128,88; 128,74; 128,47; 128,08; 127,49; 121,83; 120,46; 117,12; 115,82; 115,22; 78,14; 74,20; 70,93; 68,71; 68,52; 66,11; 65,82; 32,31; 29,98; 29,81; 29,73; 29,68; 29,02; 26,46; 26,21; 24,01; 23,08; 19,06; 14,52.



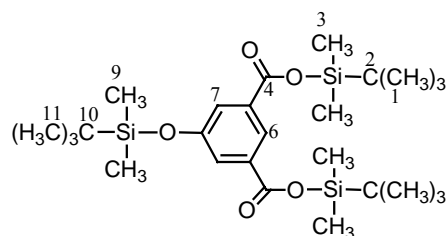
53

Du Pd/C (0,06 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **52** (0,30 g,  $1,04 \cdot 10^{-4}$  mol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur

d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec. (0,27 g, 93%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{172}H_{206}O_{33}$  (2801,50) : calculé (%C 73,74; %H 7,41), trouvé (%C 73,56; %H 7,50). **PF** : 106°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  8,63 (t, 2H,  $^4J=1,5$  Hz,  $C_9H$ ); 8,53 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz,  $C_4H$ ); 8,07 (d, 4H,  $^4J=1,5$  Hz,  $C_7H$ ); 7,82 (d, 2H,  $^4J=1,5$  Hz,  $C_2H$ ); 7,51 (d, 8H,  $^3J=8,7$  Hz,  $C_{25}H$ ); 7,45 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_{28}H$ ); 7,07 (d, 8H,  $^3J=8,7$  Hz,  $C_{24}H$ ); 6,94 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $C_{29}H$ ); 6,91 (d, 8H,  $^3J=9,2$  Hz,  $C_{19}H$ ); 6,81 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz,  $C_{18}H$ ); 4,90 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz;  $C_{21}H_2$ ); 4,38 (t, 8H,  $^3J=6,5$  Hz,  $C_{11}H_2$ ); 3,98 (t, 8H,  $^3J=6,6$  Hz,  $C_{16}H_2$ ); 3,91 (t, 8H,  $^3J=6,4$  Hz,  $C_{31}H_2$ ); 1,84-1,27 (m, 108H,  $C_{12-15}$  et  $32-39H_2$  et  $CH_3$ ); 0,88 (t, 12H,  $^3J=6,7$  Hz,  $C_{40}H_3$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  171,82; 165,31; 164,01; 159,24; 157,95; 154,59; 151,82; 151,08; 149,52; 139,45; 132,91; 132,88; 131,18; 128,48; 128,11; 127,47; 121,81; 121,27; 117,13; 115,83; 115,22; 78,22; 74,20; 68,67; 68,53; 66,16; 32,31; 29,98; 29,81; 29,73; 29,59; 28,96; 26,46; 26,29; 26,18; 23,09; 19,06; 14,53.

**56**<sup>120</sup>

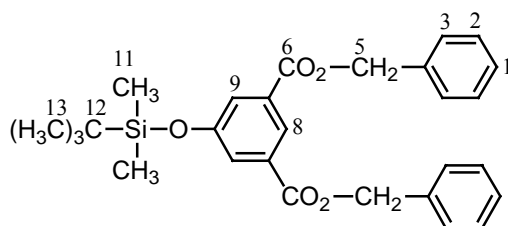
a)

**55**

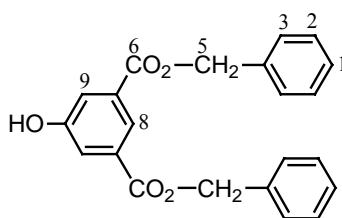
Sous atmosphère inerte, de l'acide 5-hydroxyisophthalique (1,51 g,  $8,30 \cdot 10^{-3}$  mol) et du TBDMSCl (5,00 g, 0,03 mol) sont dissous dans du  $CH_2Cl_2$  sec (100 ml). De la triéthylamine (4,60 ml, 0,03 mol) est ajoutée, et un flux d'argon est laissé pendant 5 minutes avant de porter le mélange à reflux pendant 5 heures. Après le refroidissement de la solution, 100 ml d'eau sont ajoutés et les phases séparées. La phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $CH_2Cl_2$ ) et un solide blanc est obtenu (3,30 g, 76%). **PF** : 45°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  8,30 (t, 1H,  $^4J=1,5$  Hz,  $C_6H$ ); 7,71 (d, 2H,  $^4J=1,4$  Hz,  $C_7H$ ); 1,05 (s, 18H,  $C_1H_3$ ); 1,01 (s, 9H,  $C_{11}H_3$ ); 0,40 (s, 12H,  $C_3H_3$ ); 0,25 (s, 6H,  $C_{10}H_3$ ).

b)

Le composé **55** est dissous dans du THF (10 ml). De l'acide acétique concentré (80 ml) est ajouté ainsi que de l'eau (jusqu'à ce que la solution se trouble mais avant précipitation). La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 20 heures. Le produit est précipité en ajoutant de l'eau, filtré et séché dans l'étuve. Un solide blanc est obtenu (1,75 g, 97%). **PF**: 270°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 8,18 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>3</sub>H); 7,57 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>4</sub>H); 0,79 (s, 9H, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>); 0,20 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub> + un peu d<sub>6</sub>-DMSO)** : δ 167,79 (C<sub>1</sub>); 156,38 (C<sub>5</sub>); 133,80 (C<sub>2</sub>); 126,40 (C<sub>3</sub>); 125,23 (C<sub>4</sub>); 26,22 (C<sub>8</sub>); 18,50 (C<sub>7</sub>); - 4,80 (C<sub>6</sub>).

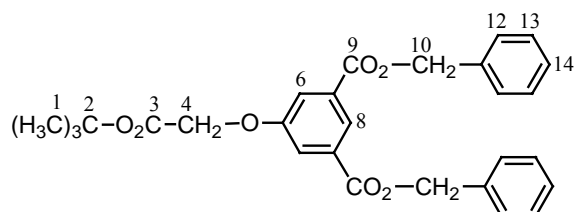
**57**

Dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec sont dissous 1,75 g de **56** (5,90 mmol) et de l'alcool benzylique (1,53 g, 0,01 mol). Sont alors ajoutés de la DCC (2,92 g, 0,01 mol), de la 4-Ppy (0,26 g, 1,79 mmol) et du DPTS (1,74 g, 5,90 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu purifié par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (2,63 g, 94%). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,35 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>8</sub>H); 7,71 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>9</sub>H); 7,40 (m, 10H, C<sub>1,2,3</sub>H); 5,38 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 0,99 (s, 9H, C<sub>13</sub>H<sub>3</sub>); 0,23 (s, 6H, C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 165,87 (C<sub>6</sub>); 156,37 (C<sub>10</sub>); 136,21 (C<sub>4</sub>); 132,25 (C<sub>7</sub>); 129,04 (C<sub>2</sub>); 128,73 (C<sub>1</sub>); 128,58 (C<sub>3</sub>); 125,94 (C<sub>8</sub>); 124,18 (C<sub>9</sub>); 67,41 (C<sub>5</sub>); 26,02 (C<sub>13</sub>); 18,60 (C<sub>12</sub>); - 4,03 (C<sub>11</sub>).

**58**

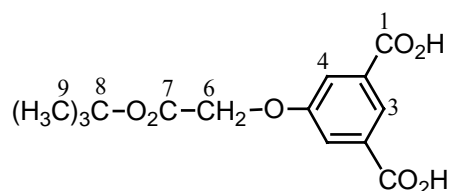
Le composé **57** (2,63 g, 5,52 mmol) est solubilisé dans du THF technique et 1,60 ml (5,52 mmol) de fluorure de tétrabutylammonium sont additionnés goutte à goutte. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. De l'eau (10 ml) et du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) sont alors ajoutés et les phases séparées. La phase aqueuse est lavée au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées par évaporation du solvant. Le résidu est purifié immédiatement par colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (1,58 g, 79%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (362,38) : calculé (%C 72,92; %H 5,01), trouvé (%C 72,79; %H 5,09). **PF** : 110°C. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,37 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>8</sub>H);

7,78 (d, 2H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>9</sub>H); 7,40 (m, 10H, C<sub>1,2,3</sub>H); 5,38 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  165,87 (C<sub>6</sub>); 156,37 (C<sub>10</sub>); 136,21 (C<sub>4</sub>); 132,25 (C<sub>7</sub>); 129,04 (C<sub>2</sub>); 128,73 (C<sub>1</sub>); 128,58 (C<sub>3</sub>); 125,94 (C<sub>8</sub>); 124,18 (C<sub>9</sub>); 67,41 (C<sub>5</sub>).



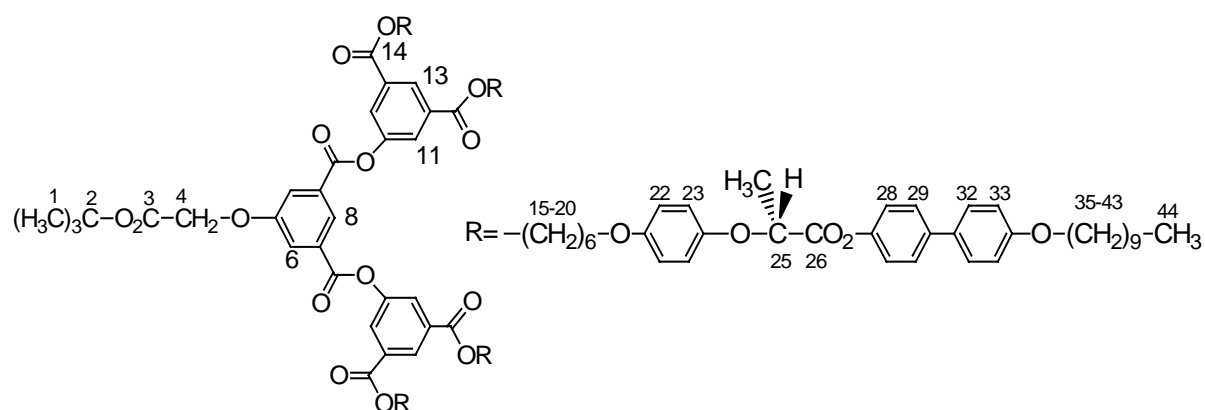
59

Dans un tricol sec et sous atmosphère inerte, 0,40 g de **58** (1,10 mmol) et du bromoacétate de *tert*-butyle (0,21 ml, 1,42 mmol) sont dissous dans 30 ml d'acétone. Du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,32 g, 2,20 mmol) et du 18C6 (9,00 mg, 0,30.10<sup>-4</sup> mol) sont alors ajoutés, et le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est filtré et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé trois fois avec une solution : H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub> NaCl (1/1). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et une huile est obtenue (0,52 g, 100%). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  8,39 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>8</sub>H); 7,77 (d, 2H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>6</sub>H); 7,40 (m, 10H, C<sub>12,13,14</sub>H); 5,37 (s, 4H, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 4,59 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 1,46 (s, 9H, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  167,67 (C<sub>3</sub>); 165,66 (C<sub>9</sub>); 158,37 (C<sub>5</sub>); 136,04 (C<sub>11</sub>); 132,34 (C<sub>7</sub>); 129,05 (C<sub>13</sub>); 128,80 (C<sub>14</sub>); 128,70 (C<sub>12</sub>); 124,46 (C<sub>8</sub>); 120,50 (C<sub>6</sub>); 83,27 (C<sub>2</sub>); 67,58 (C<sub>10</sub>); 66,25 (C<sub>4</sub>); 28,40 (C<sub>1</sub>).



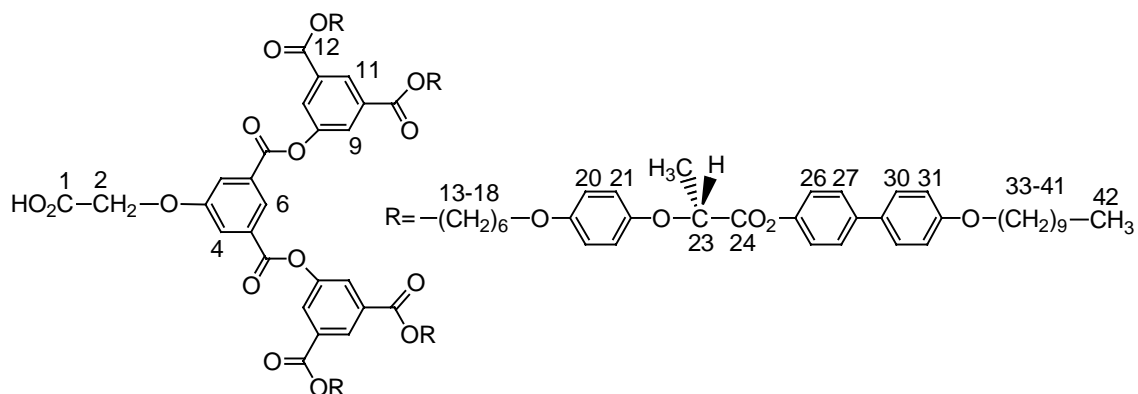
60

Du Pd/C (0,42 g, 40% en masse de produit) est ajouté à une solution de **59** (1,05 g, 2.10<sup>-4</sup> mol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec (0,49 g, 70%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (296,28) : calculé (%C 56,76; %H 5,44), trouvé (%C 56,59; %H 5,60). **PF** : 295°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  8,02 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>3</sub>H); 7,43 (d, 2H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>4</sub>H); 4,33 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 1,20 (s, 9H, C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  166,69 (C<sub>7</sub>); 166,47 (C<sub>1</sub>); 157,07 (C<sub>5</sub>); 132,03 (C<sub>2</sub>); 123,37 (C<sub>3</sub>); 118,95 (C<sub>4</sub>); 81,84 (C<sub>8</sub>); 65,02 (C<sub>6</sub>); 27,26 (C<sub>9</sub>).



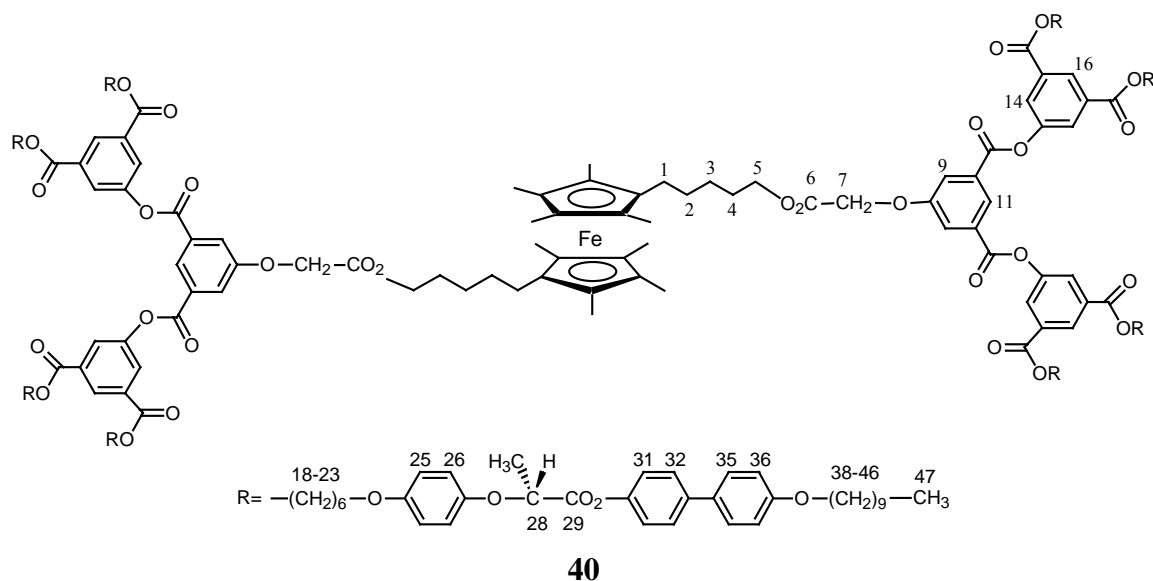
## 54

Dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, 0,061 g de **60** ( $2,05 \cdot 10^{-4}$  mol) et 0,60 g de **49** ( $4,52 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (0,10 g,  $4,94 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (9,00 mg,  $6,18 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,06 g,  $2,05 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 5\%$  d'éther) et recristallisé dans l'acétone (0,56 g, 93%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{178}\text{H}_{216}\text{O}_{35}$  (2915,64) : calculé (%C 73,33; %H 7,47), trouvé (%C 73,11; %H 7,47). **PF** :  $105^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,67 (t, 1H,  $^4\text{J}=1,5$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}$ ); 8,64 (t, 2H,  $^4\text{J}=1,5$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}$ ); 8,10 (d, 4H,  $^4\text{J}=1,5$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 8,00 (d, 2H,  $^4\text{J}=1,5$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 7,51 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{29}\text{H}$ ); 7,46 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{32}\text{H}$ ); 7,07 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}$ ); 6,95 (d, 8H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{33}\text{H}$ ); 6,93 (d, 8H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}$ ); 6,84 (d, 8H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 4,89 (q, 4H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 4,69 (s, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 4,38 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}_2$ ); 3,98 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{20}\text{H}_2$ ); 3,92 (t, 8H,  $^3\text{J}=6,4$  Hz,  $\text{C}_{35}\text{H}_2$ ); 1,99-1,01 (m, 117H,  $\text{C}_{16 \rightarrow 19}$  et  $36 \rightarrow 43\text{H}_2$ ,  $\text{C}_1\text{H}_3$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,89 (t, 12H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{44}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,12; 167,02; 164,85; 163,45; 158,80; 158,44; 154,13; 151,50; 150,59; 149,13; 138,95; 132,50; 132,47; 130,96; 128,04; 128,34; 127,65; 127,04; 121,40; 116,68; 115,39; 114,78; 83,11; 73,75; 68,27; 68,07; 65,91; 65,69; 31,87; 29,68; 29,56; 29,54; 29,38; 29,34; 29,30; 29,25; 28,58; 28,03; 26,03; 25,78; 22,66; 18,64; 14,10.

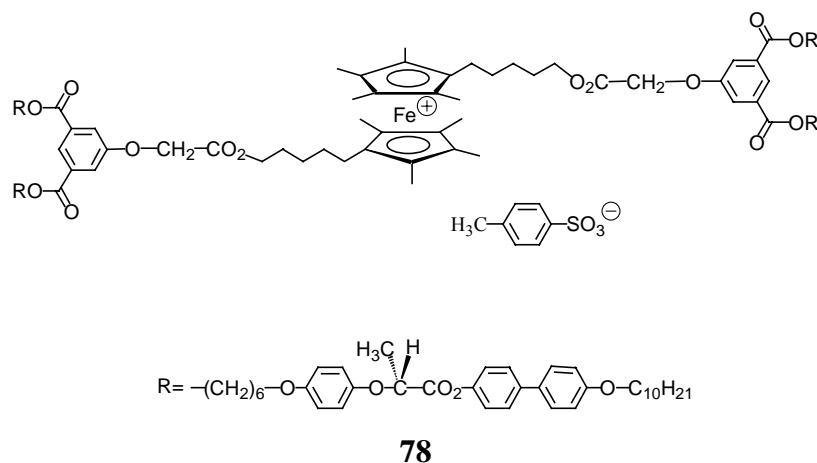


## 61

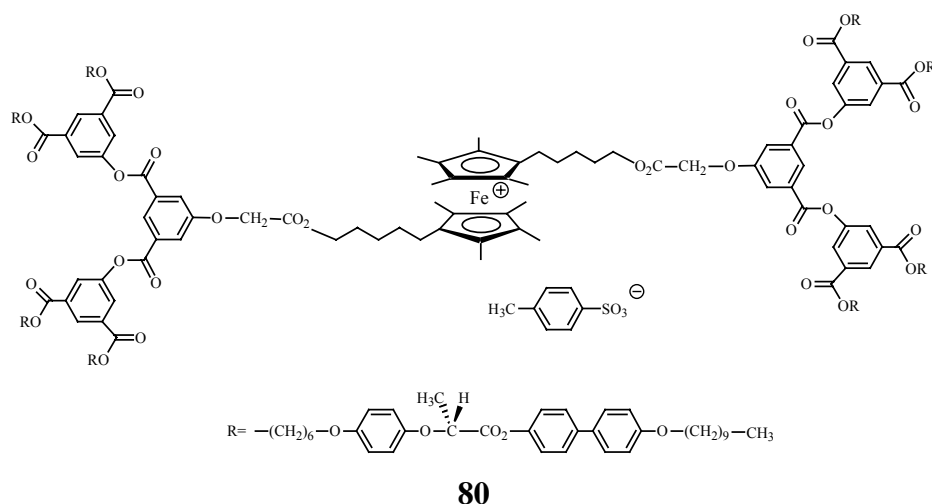
Dans un monocol, 0,50 g de **54** ( $1,71 \cdot 10^{-4}$  mol) et de l'acide trifluoroacétique (0,66 ml, 8,57 mmol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (10ml) et laissés sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant, et le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,45 g, 92%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{174}\text{H}_{208}\text{O}_{35}$  (2859,54) : calculé (%C 73,09; %H 7,33), trouvé (%C 72,74; %H 7,42). **PF** : 110°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,67 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}$ ); 8,63 (t, 2H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 8,09 (d, 4H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,99 (d, 2H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 7,50 (d, 8H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{27}\text{H}$ ); 7,47 (d, 8H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{30}\text{H}$ ); 7,08 (d, 8H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}$ ); 6,93 (d, 8H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{31}\text{H}$ ); 6,91 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_{20}\text{H}$ ); 6,83 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}$ ); 4,84 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz;  $\text{C}_{23}\text{H}$ ); 4,68 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 4,36 (t, 8H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}_2$ ); 4,16 (t, 8H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2$ ); 3,92 (t, 8H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{33}\text{H}_2$ ); 1,95-1,12 (m, 108H,  $\text{C}_{14 \rightarrow 17}$  et  $34 \rightarrow 41\text{H}_2$ , et  $\text{CH}_3$ ); 0,89 (t, 12H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{42}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,17; 167,47; 165,72; 164,32; 158,95; 158,25; 155,73; 151,94; 150,30; 149,15; 139,19; 132,59; 132,37; 130,94; 129,21; 128,37; 127,91; 126,96; 121,98; 116,60; 115,87; 114,36; 73,61; 68,27; 67,94; 65,86; 65,44; 31,84; 29,61; 29,55; 29,38; 29,25; 29,15; 28,61; 28,46; 28,29; 26,45; 25,35; 22,64; 19,04; 14,33.



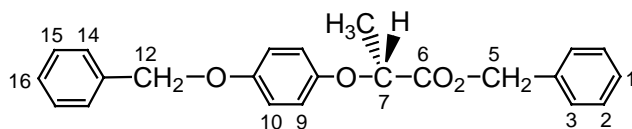
Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,01 g,  $2,98 \cdot 10^{-5}$  mol) et **61** (0,20 g,  $6,99 \cdot 10^{-5}$  mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,02 g,  $7,29 \cdot 10^{-5}$  mol), du 4-Ppy (1,00 mg,  $6,75 \cdot 10^{-6}$  mol) et du DPTS (0,01 g,  $2,98 \cdot 10^{-5}$  mol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé, le résidu purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / EtOAc /  $\text{Et}_3\text{N}$  : 30 / 0,6 / 1) et enfin recristallisé dans l'acétone. On obtient une poudre jaune (0,10 g, 55%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{376}\text{H}_{458}\text{O}_{70}\text{Fe}$  (6153,51) : calculé (%C 73,39; %H 7,50), trouvé (%C 73,00; %H 7,53). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,70 (t, 2H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 8,65 (t, 4H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{H}$ ); 8,10 (d, 8H,  $^4J=1,5$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 8,00 (d, 4H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,53 (d, 16H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{32}\text{H}$ ); 7,49 (d, 16H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{35}\text{H}$ ); 7,06 (d, 16H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{31}\text{H}$ ); 6,95 (d, 16H,  $^3J=8,6$  Hz,  $\text{C}_{36}\text{H}$ ); 6,90 (d, 16H,  $^3J=9,0$  Hz,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 6,85 (d, 16H,  $^3J=9,1$  Hz,  $\text{C}_{26}\text{H}$ ); 4,79 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,77 (q, 8H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}$ ); 4,38 (t, 20H,  $^3J=6,8$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}_2 + \text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,19 (t, 16H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{23}\text{H}_2$ ); 4,00 (t, 16H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{38}\text{H}_2$ ); 1,82-1,25 (m, 256H,  $\text{C}_{1 \rightarrow 4}$ ,  $19 \rightarrow 22$  et  $39 \rightarrow 46\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3^{\text{Cp}}$ ); 0,90 (t, 24H,  $^3J=6,6$  Hz,  $\text{C}_{47}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  171,13; 167,47; 165,73; 164,32; 163,86; 158,95; 155,72; 151,99; 149,29; 145,54; 139,19; 132,36; 131,37; 130,50; 129,47; 129,21; 128,37; 127,91; 127,45; 126,96; 121,99; 120,17; 116,61; 115,87; 114,36; 73,59; 68,52; 66,29; 65,88; 65,44; 31,84; 29,92; 29,67; 29,60; 29,31; 29,25; 28,61; 28,46; 28,29; 26,45; 25,35; 22,65; 19,05; 14,36.



Le composé **38** (30,00 mg,  $9,36 \cdot 10^{-6}$  mol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tosylate d'argent (3,00 mg,  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant évaporé à sec. Le résidu vert obtenu est séché à la pompe (0,03 g, 95%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{203}\text{H}_{257}\text{O}_{37}\text{SFe}$  (3377,19) : calculé (%C 72,20; %H 7,67), trouvé (%C 71,91; %H 7,70).

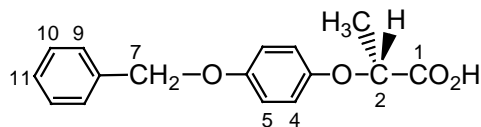


Le composé **40** (50,00 mg,  $8,13 \cdot 10^{-6}$  mol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tosylate d'argent (2,50 mg,  $8,96 \cdot 10^{-6}$  mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant évaporé à sec. Le résidu vert obtenu est séché à la pompe (0,05 g, 97%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{383}\text{H}_{465}\text{O}_{73}\text{SFe}$  (6324,65) : calculé (%C 72,73; %H 7,41), trouvé (%C 72,41; %H 7,39).



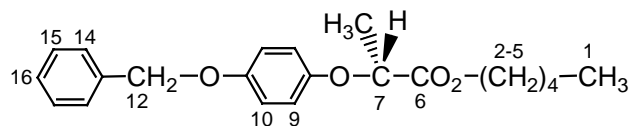
62

De l'acide (R)-2-(4-hydroxyphénoxy)propanoïque (2,00 g, 0,01 mol) et du bromure de benzyle (4,13 g, 1,42 mmol) sont introduits dans un tricol sec et sous atmosphère inerte. Ils sont dissous dans de l'acétone (60 ml) et du  $K_2CO_3$  (6,07 g, 0,04 mol) et du 18C6 (0,87 g, 2,70 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement,  $K_2CO_3$  est filtré et le solvant évaporé. Le résidu est redissous dans du  $CH_2Cl_2$ , et lavé trois fois avec une solution :  $H_2O/H_2O_{sat} NaCl$  (1/1). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et le solvant évaporé à sec. Le résidu est purifié sur colonne de silicagel ( $CH_2Cl_2$ ) et une huile est obtenue (3,83 g, 96%). **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  7,32 (m, 10H,  $C_{1,2,3,14,15,16}H$ ); 6,71 (m, 4H,  $C_{9,10}H$ ); 5,19 (s, 2H,  $C_5H_2$ ); 5,00 (s,  $C_{12}H_2$ ); 4,71 (q, 1H,  $^3J=6,8$  Hz,  $C_7H$ ); 1,60 (d, 3H,  $^3J=6,8$ Hz,  $CH_3$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  172,65 ( $C_6$ ); 151,34 ( $C_8$ ); 150,48 ( $C_{11}$ ); 137,45 ( $C_{13}$ ); 135,19 ( $C_4$ ); 129,00-127,87 (6s,  $C_{1\rightarrow3}$  et  $14\rightarrow16$ ); 116,62 ( $C_9$ ); 116,05 ( $C_{10}$ ); 73,54 ( $C_7$ ); 71,02 ( $C_{12}$ ); 66,95 ( $C_5$ ); 18,53 ( $CH_3$ ).



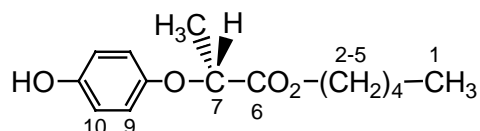
63

Le composé 62 et 2,96 g de KOH sont dissous dans 100 ml d'éthanol et 20 ml d'eau. La solution est portée à reflux et laissée sous agitation une nuit. Après refroidissement, la solution est transvasée dans un bêcher contenant de la glace sous agitation, le milieu est acidifié et le précipité filtré (2,45 g, 85%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{16}H_{16}O_4$  (272,30 g/mol) : calculé (%C 70,58; %H 5,92), trouvé (%C 70,62; %H 5,99). **PF** : 96°C. **RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  7,37 (m, 5H,  $C_{9,10,11}H$ ); 6,92 (d, 2H,  $^3J=9,4$  Hz,  $C_4H$ ); 6,86 (d, 2H,  $^3J=9,4$  Hz,  $C_5H$ ); 5,01 (s, 2H,  $C_7H_2$ ); 4,70 (q, 1H,  $^3J=6,9$  Hz,  $C_2H$ ); 1,63 (d, 3H,  $^3J=6,9$ Hz,  $CH_3$ ). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  176,29 ( $C_1$ ); 154,43 ( $C_6$ ); 151,67 ( $C_3$ ); 137,45 ( $C_8$ ); 128,99 ( $C_{10}$ ); 128,37 ( $C_{11}$ ); 127,88 ( $C_9$ ); 117,14 ( $C_5$ ); 116,31 ( $C_4$ ); 73,72 ( $C_2$ ); 70,99 ( $C_7$ ); 18,78 ( $CH_3$ ).



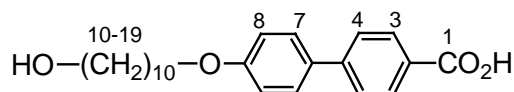
64

Dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,79 g de **63** (2,9 mmol) et 0,29 ml de pentan-1-ol (2,6 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,66 g, 3,20 mmol), de la 4-Ppy (0,06 g, 0,40 mmol) et du DPTS (0,40 g, 1,36 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Une huile est obtenue (0,92 g, 100%). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  7,35 (m, 5H,  $\text{C}_{14,15,16}\text{H}$ ); 6,89 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,3$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,83 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,3$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 5,00 (s, 2H,  $\text{C}_{12}\text{H}_2$ ); 4,67 (q, 1H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 4,14 (td, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}}=3,0$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 1,61 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 1,60 (d, 3H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,29-1,20 (m, 4H,  $\text{C}_{2\rightarrow 3}\text{H}_2$ ); 0,88 (t, 3H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,52 ( $\text{C}_6$ ); 153,56 ( $\text{C}_{11}$ ); 151,87 ( $\text{C}_8$ ); 137,12 ( $\text{C}_{13}$ ); 128,52 ( $\text{C}_{15}$ ); 127,87 ( $\text{C}_{16}$ ); 127,44 ( $\text{C}_{14}$ ); 116,27 ( $\text{C}_{10}$ ); 115,70 ( $\text{C}_9$ ); 73,44 ( $\text{C}_7$ ); 70,53 ( $\text{C}_{12}$ ); 65,27 ( $\text{C}_5$ ); 28,17 ( $\text{C}_4$ ); 27,83 ( $\text{C}_3$ ); 22,20 ( $\text{C}_2$ ); 18,63 ( $\text{CH}_3$ ); 13,91 ( $\text{C}_1$ ).



65

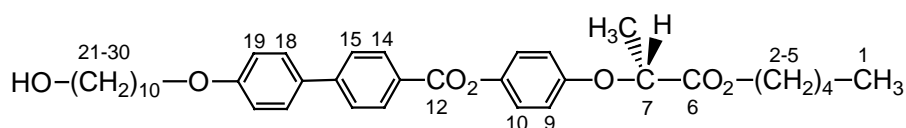
Du Pd/C (0,19 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **64** (0,92 g, 2,69 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation chargé à 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé à sec. Une huile est obtenue (0,65 g, 95%). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  6,77 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,3$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 6,72 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,3$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 4,96 (s, 1H, OH); 4,66 (q, 1H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 4,14 (td, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $^4\text{J}=3,0$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 1,60 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ); 1,59 (d, 3H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,30-1,21 (m, 4H,  $\text{C}_{2\rightarrow 3}\text{H}_2$ ); 0,87 (t, 3H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  173,20 ( $\text{C}_6$ ); 152,05 ( $\text{C}_8$ ); 150,73 ( $\text{C}_{11}$ ); 116,95 ( $\text{C}_{10}$ ); 116,46 ( $\text{C}_9$ ); 73,99 ( $\text{C}_7$ ); 65,82 ( $\text{C}_5$ ); 28,60 ( $\text{C}_4$ ); 28,27 ( $\text{C}_3$ ); 22,64 ( $\text{C}_2$ ); 19,06 ( $\text{CH}_3$ ); 14,33 ( $\text{C}_1$ ).



66

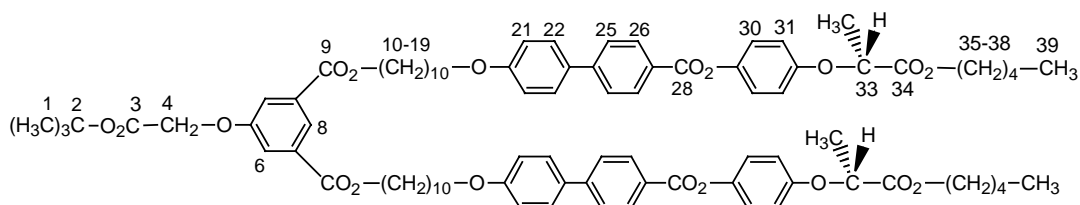
L'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (2,00 g, 9,34 mmol) et 1,20 g de NaOH sont dissous dans 100 ml d'éthanol et 20 ml d'eau. La solution est portée à reflux et du bromodécane (2,20 g, 9,34 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après une nuit à reflux, la

solution est refroidie et est transvasée dans un bûcher contenant de la glace. Le milieu est acidifié et le précipité filtré. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol (1,39 g, 40%). **PF** : 250°C. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  7,84 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,4$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}$ ); 7,40 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,4$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ); 7,35 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 6,80 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz,  $\text{C}_8\text{H}$ ); 3,79 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ ); 3,32 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}_2$ ); 1,55 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}_2$ ); 1,30-0,90 (m, 14H,  $\text{C}_{12\rightarrow 18}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + un peu  $\text{d}_6$ -DMSO)** :  $\delta$  168,60 ( $\text{C}_1$ ); 159,54 ( $\text{C}_9$ ); 145,10 ( $\text{C}_5$ ); 132,30 ( $\text{C}_6$ ); 130,51 ( $\text{C}_3$ ); 129,25 ( $\text{C}_2$ ); 128,46 ( $\text{C}_7$ ); 126,50 ( $\text{C}_4$ ); 115,20 ( $\text{C}_8$ ); 68,28 ( $\text{C}_{10}$ ); 63,10 ( $\text{C}_{19}$ ); 32,50-23,01 (série de s,  $\text{C}_{11\rightarrow 18}$ ).



37

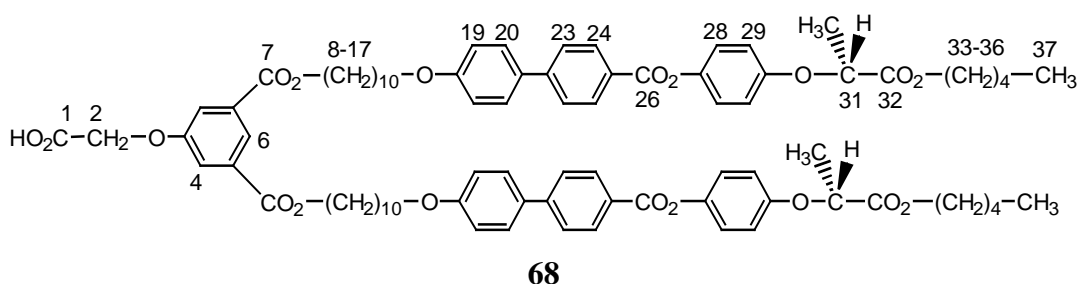
Dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,93 g de **65** (2,52 mmol) et 0,70 g de **66** (2,77 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,62 g, 3,01 mmol), de la 4-Ppy (0,06 g, 0,38 mmol) et du DPTS (0,37 g, 1,26 mmol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 1% éther). Solide blanc (1,40 g, 92%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_7$  (604,78) : calculé (%C 73,48; %H 8,00), trouvé (%C 73,31; %H 7,91). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,22 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,6$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{H}$ ); 7,68 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,7$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{H}$ ); 7,59 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{H}$ ); 7,14 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_{10}\text{H}$ ); 7,00 (d, 2H,  $^3\text{J}=8,9$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{H}$ ); 6,93 (d, 2H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 4,75 (q, 1H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz,  $\text{C}_7\text{H}$ ); 4,17 (td, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $^4\text{J}=3,0$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ); 4,02 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{21}\text{H}_2$ ); 3,65 (t, 2H,  $^3\text{J}=6,6$  Hz,  $\text{C}_{30}\text{H}_2$ ); 1,82 (quint, 2H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}_2$ ); 1,66-1,19 (m, 23H,  $\text{C}_{23\rightarrow 29}$  et  $2\rightarrow 4$ ,  $\text{CH}_3$ ); 0,89 (t, 3H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz,  $\text{C}_1\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,20 ( $\text{C}_6$ ); 165,33 ( $\text{C}_{12}$ ); 159,54 ( $\text{C}_{20}$ ); 155,31 ( $\text{C}_8$ ); 145,90 ( $\text{C}_{16}$ ); 145,13 ( $\text{C}_{11}$ ); 131,96 ( $\text{C}_{17}$ ); 130,66 ( $\text{C}_{14}$ ); 128,36 ( $\text{C}_{18}$ ); 127,50 ( $\text{C}_{13}$ ); 126,55 ( $\text{C}_{15}$ ); 122,56 ( $\text{C}_{10}$ ); 115,87 ( $\text{C}_9$ ); 114,96 ( $\text{C}_{19}$ ); 73,19 ( $\text{C}_7$ ); 68,12 ( $\text{C}_{21}$ ); 65,46 ( $\text{C}_5$ ); 63,06 ( $\text{C}_{30}$ ); 32,77-22,21 (série de s,  $\text{C}_{2\rightarrow 4}$  et  $22\rightarrow 29$ ); 18,62 (s,  $\text{CH}_3$ ); 13,92 ( $\text{C}_1$ ).



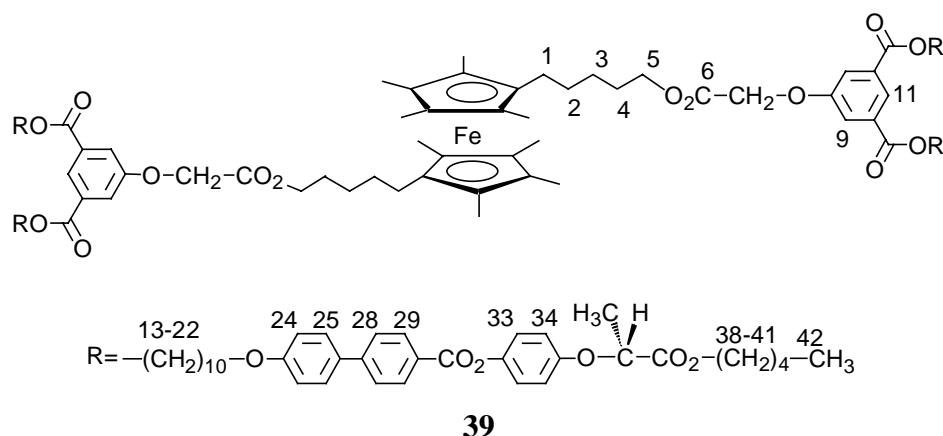
67

Dans un ballon sont introduits, 1,00 g de **37** (1,65 mmol) et 0,23 g de **60** (0,75 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,37 g, 1,80 mmol), de la 4-Ppy (0,04 g, 0,23 mmol) et du DPTS (0,23 g, 0,75 mmol) et le tout est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 heures. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par colonne

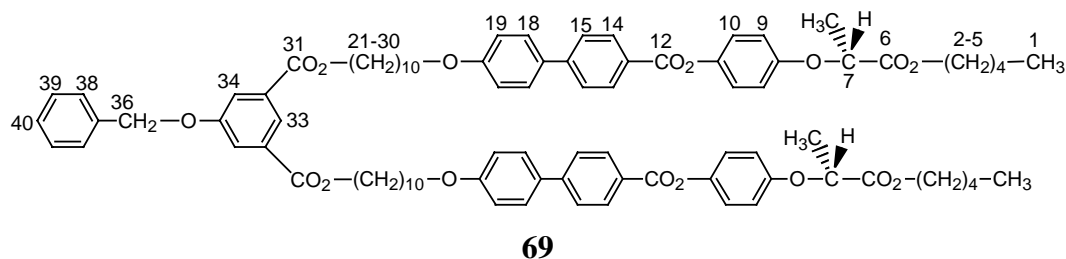
de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 5% éther). Solide blanc (1,11 g, 97%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{88}\text{H}_{108}\text{O}_{19}$  (1469,81) : calculé (%C 71,91; %H 7,41), trouvé (%C 72,05; %H 7,49). Cr·64·S<sub>A</sub>·78·I. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,32 (t, 1H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz, C<sub>8</sub>H); 8,21 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,5$  Hz, C<sub>26</sub>H); 7,75 (d, 2H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz, C<sub>6</sub>H); 7,68 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,5$  Hz, C<sub>25</sub>H); 7,59 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, C<sub>22</sub>H); 7,13 (d, 4H,  $^3\text{J}=9$  Hz, C<sub>30</sub>H); 7,00 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, C<sub>21</sub>H); 6,93 (d, 4H,  $^3\text{J}=9$  Hz, C<sub>31</sub>H); 4,75 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz, C<sub>33</sub>H); 4,61 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 4,33 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $^4\text{J}=3,0$  Hz, C<sub>38</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz, C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>); 1,85-1,19 (m, 59H, C<sub>11</sub>→18 et 35→37, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 6H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz, C<sub>39</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,61 (C<sub>34</sub>); 167,77 (C<sub>3</sub>); 165,96 (C<sub>28</sub>); 165,74 (C<sub>9</sub>); 159,97 (C<sub>20</sub>); 158,29 (C<sub>5</sub>); 155,73 (C<sub>32</sub>); 146,31 (C<sub>24</sub>); 145,55 (C<sub>29</sub>); 132,64 (C<sub>7</sub>); 132,37 (C<sub>23</sub>); 131,07 (C<sub>26</sub>); 128,78 (C<sub>22</sub>); 127,91 (C<sub>27</sub>); 126,97 (C<sub>25</sub>); 124,17 (C<sub>8</sub>); 122,99 (C<sub>30</sub>); 120,17 (C<sub>6</sub>); 116,29 (C<sub>31</sub>); 115,38 (C<sub>21</sub>); 83,25 (C<sub>2</sub>); 73,61 (C<sub>33</sub>); 68,53 (C<sub>19</sub>); 66,23 (C<sub>4</sub>); 66,02 (C<sub>10</sub>); 65,88 (C<sub>38</sub>); 30,11-22,64 (série de s, C<sub>35</sub>→37 et 11→18 et 1); 19,05 (CH<sub>3</sub>); 14,35 (C<sub>39</sub>).



Dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,60 g de **67** (0,40 mmol) et de l'acide trifluoroacétique (1,56 ml, 0,02 mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures, puis le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant. Le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,50 g, 87%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{O}_{19}$  (1413,70) : calculé (%C 71,31; %H 7,13), trouvé (%C 70,91; %H 7,22). I·108·S<sub>A</sub>·87·Cr. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,35 (t, 1H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz, C<sub>6</sub>H); 8,21 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,5$  Hz, C<sub>24</sub>H); 7,78 (d, 2H,  $^4\text{J}=1,4$  Hz, C<sub>4</sub>H); 7,67 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,5$  Hz, C<sub>23</sub>H); 7,58 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, C<sub>20</sub>H); 7,13 (d, 4H,  $^3\text{J}=9$  Hz, C<sub>28</sub>H); 6,99 (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, C<sub>19</sub>H); 6,93 (d, 4H,  $^3\text{J}=9,1$  Hz, C<sub>29</sub>H); 4,77 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 4,75 (q, 2H,  $^3\text{J}=6,8$  Hz, C<sub>31</sub>H); 4,34 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 4H,  $^3\text{J}=6,7$  Hz,  $^4\text{J}=3,0$  Hz, C<sub>33</sub>H<sub>2</sub>); 4,01 (t, 4H,  $^3\text{J}=6,5$  Hz, C<sub>17</sub>H<sub>2</sub>); 1,84-1,19 (m, 50H, C<sub>9</sub>→16 et 34→36, CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 6H,  $^3\text{J}=6,9$  Hz, C<sub>37</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,61 (C<sub>32</sub>); 170,47 (C<sub>1</sub>); 165,96 (C<sub>26</sub>); 165,74 (C<sub>7</sub>); 159,97 (C<sub>18</sub>); 158,24 (C<sub>3</sub>); 155,73 (C<sub>30</sub>); 146,31 (C<sub>22</sub>); 145,55 (C<sub>27</sub>); 132,64 (C<sub>5</sub>); 132,37 (C<sub>21</sub>); 131,07 (C<sub>24</sub>); 128,78 (C<sub>20</sub>); 127,91 (C<sub>25</sub>); 126,97 (C<sub>23</sub>); 124,06 (C<sub>6</sub>); 122,99 (C<sub>28</sub>); 120,17 (C<sub>4</sub>); 116,29 (C<sub>29</sub>); 115,38 (C<sub>19</sub>); 73,95 (C<sub>31</sub>); 68,58 (C<sub>17</sub>); 68,37 (C<sub>8</sub>); 66,04 (C<sub>2</sub>); 65,70 (C<sub>33</sub>); 30,11-22,64 (série de s, C<sub>9</sub>→16 et 34→36); 18,94 (CH<sub>3</sub>); 14,43 (C<sub>37</sub>).

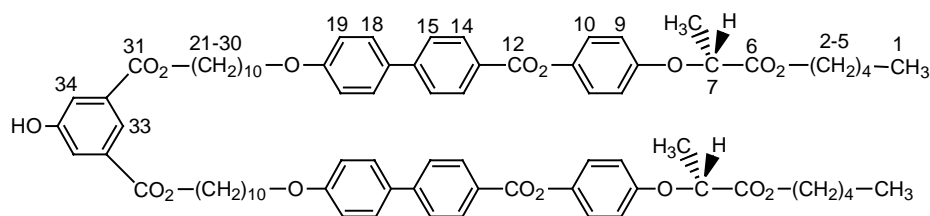


Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,05 g,  $9,56 \cdot 10^{-5}$  mol) et **68** (0,30 g,  $2,12 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,05 g,  $2,29 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (0,004 g,  $2,87 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,03 g,  $9,56 \cdot 10^{-5}$  mol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 20 minutes. Le solvant est évaporé, le résidu purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{EtOAc} / \text{Et}_3\text{N} : 30 / 0,6 / 1$ ) et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,32 g, 100%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{196}\text{H}_{242}\text{O}_{38}\text{Fe}$  (3261,89) : calculé (%C 72,17; %H 7,48), trouvé (%C 72,17; %H 7,52). **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,35 (t, 2H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{H}$ ); 8,21 (d, 8H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{29}\text{H}$ ); 7,77 (d, 4H,  $^4J=1,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}$ ); 7,65 (d, 8H,  $^3J=8,5$  Hz,  $\text{C}_{28}\text{H}$ ); 7,56 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{25}\text{H}$ ); 7,15 (d, 8H,  $^3J=9$  Hz,  $\text{C}_{33}\text{H}$ ); 6,99 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz,  $\text{C}_{24}\text{H}$ ); 6,94 (d, 8H,  $^3J=9,2$  Hz,  $\text{C}_{34}\text{H}$ ); 4,89 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz;  $\text{C}_{36}\text{H}$ ); 4,74 (s, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_2$ ); 4,33 (t, 8H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{13}\text{H}_2$ ); 4,17 (td, 8H,  $^3J=6,7$  Hz,  $^4J=3,0$  Hz,  $\text{C}_{38}\text{H}_2$ ); 3,98 (t, 8H,  $^3J=6,5$  Hz,  $\text{C}_{22}\text{H}_2$ ); 1,85-1,29 (m, 140H,  $\text{C}_{1 \rightarrow 4}$ ,  $14 \rightarrow 21$  et  $39 \rightarrow 41$   $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3^{\text{Cp}}$  et  $\text{CH}_3$ ); 0,88 (t, 12H,  $^3J=6,7$  Hz,  $\text{C}_{42}\text{H}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,56 ( $\text{C}_{37}$ ); 168,44 ( $\text{C}_6$ ); 165,96 ( $\text{C}_{31}$ ); 165,68 ( $\text{C}_{12}$ ); 159,94 ( $\text{C}_{23}$ ); 158,23 ( $\text{C}_8$ ); 155,94 ( $\text{C}_{35}$ ); 146,37 ( $\text{C}_{27}$ ); 145,39 ( $\text{C}_{32}$ ); 132,61 ( $\text{C}_{10}$ ); 132,36 ( $\text{C}_{26}$ ); 130,98 ( $\text{C}_{29}$ ); 128,79 ( $\text{C}_{25}$ ); 127,89 ( $\text{C}_{30}$ ); 126,93 ( $\text{C}_{28}$ ); 124,06 ( $\text{C}_{11}$ ); 122,91 ( $\text{C}_{33}$ ); 120,12 ( $\text{C}_9$ ); 116,21 ( $\text{C}_{34}$ ); 115,38 ( $\text{C}_{24}$ ); 83,38-78,14 (3s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 74,00 ( $\text{C}_{36}$ ); 68,51 ( $\text{C}_{22}$ ); 68,31 ( $\text{C}_{13}$ ); 66,08 ( $\text{C}_7$ ); 65,69 ( $\text{C}_{38}$ ); 32,31-23,10 (série de s,  $\text{C}_{1 \rightarrow 4}$ ,  $14 \rightarrow 21$ ,  $\text{C}_{39 \rightarrow 41}$  et  $\text{CH}_3^{\text{Cp}}$ ); 19,00 ( $\text{CH}_3$ ); 14,43 ( $\text{C}_{42}$ ).



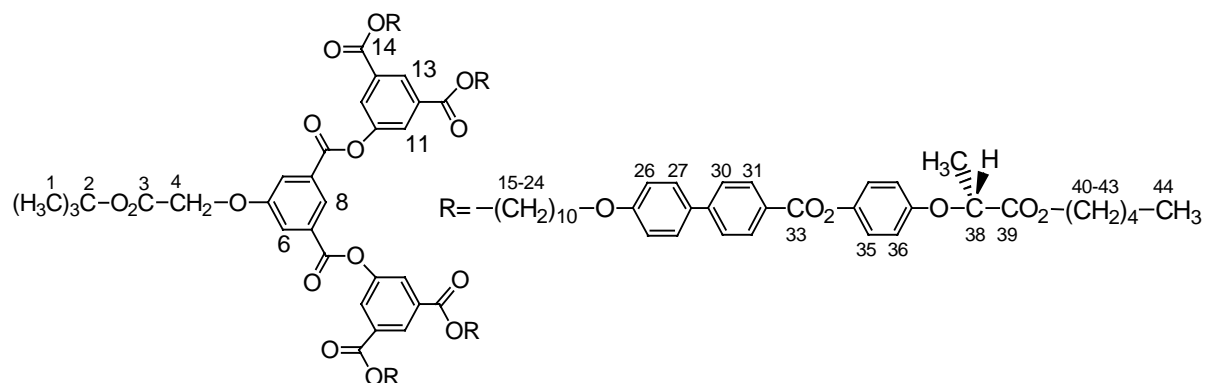
Dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (50 ml) sont dissous 0,21 g de **47** ( $7,71 \cdot 10^{-4}$  mol) et 1,00 g de **37** (1,70 mmol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,37 g, 1,85 mmol), de la 4-Ppy (0,03 g,  $2,31 \cdot 10^{-4}$  mol) et du DPTS (0,22 g,  $7,71 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 5% éther) (1,03 g, 92%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{89}\text{H}_{104}\text{O}_{17}$  (1445,79) : calculé (%C

73,94; %H 7,25), trouvé (%C 73,69; %H 7,14). Cr·75·S<sub>A</sub>·81·I. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,30 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>33</sub>H); 8,21 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>14</sub>H); 7,83 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>34</sub>H); 7,68 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,58 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,41 (m, 5H, C<sub>38,39,40</sub>); 7,14 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>10</sub>H); 6,99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>19</sub>H); 6,93 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>9</sub>H); 5,15 (s, 2H, C<sub>36</sub>H<sub>2</sub>); 4,75 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>7</sub>H); 4,33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, <sup>4</sup>J=3,0 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,85-1,23 (m, 50H, C<sub>22-29</sub> et 2-4, CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,9 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,61 (C<sub>6</sub>); 166,16 (C<sub>31</sub>); 165,74 (C<sub>12</sub>); 159,96 (C<sub>35</sub>); 159,11 (C<sub>20</sub>); 155,73 (C<sub>8</sub>); 146,31 (C<sub>16</sub>); 145,55 (C<sub>11</sub>); 136,48 (C<sub>37</sub>); 132,58 (C<sub>17</sub>); 132,38 (C<sub>32</sub>); 131,07 (C<sub>14</sub>); 129,12 (C<sub>13</sub>); 128,78 (C<sub>18</sub>); 128,72 (C<sub>39</sub>); 128,07 (C<sub>40</sub>); 127,92 (C<sub>38</sub>); 126,97 (C<sub>15</sub>); 124,17 (C<sub>33</sub>); 122,99 (C<sub>10</sub>); 120,42 (C<sub>34</sub>); 116,29 (C<sub>9</sub>); 115,37 (C<sub>19</sub>); 73,61 (C<sub>7</sub>); 68,52 (C<sub>36</sub>); 65,98 (C<sub>21</sub>); 66,02 (C<sub>30</sub>); 65,88 (C<sub>5</sub>); 31,35-22,64 (série de s, C<sub>2-4</sub> et 22-29); 19,05 (CH<sub>3</sub>); 14,35 (C<sub>1</sub>).



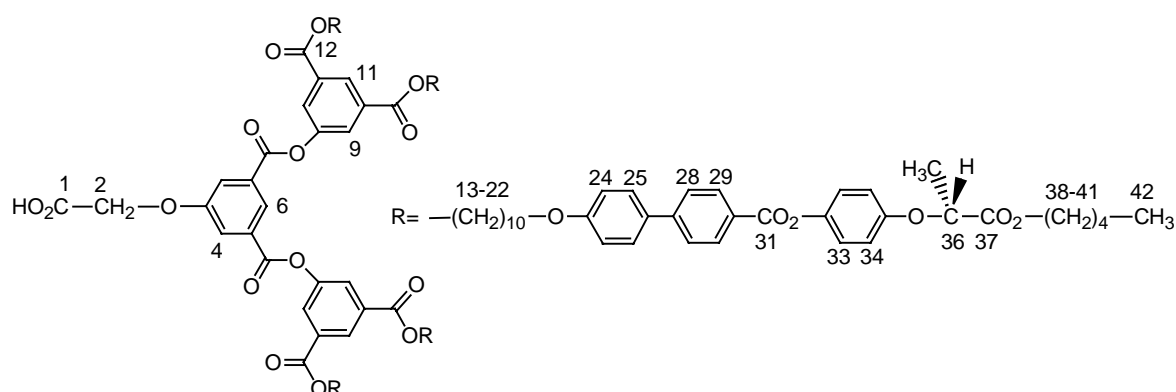
70

Du Pd/C (0,20 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **69** (1,00 g, 0,69 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé. Un solide blanc est obtenu (0,65 g, 70%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>32</sub>H<sub>98</sub>O<sub>19</sub> (1387,66) : calculé (%C 72,65; %H 7,29), trouvé (%C 72,44; %H 7,23). I·99·S<sub>A</sub>·84·Cr. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,25 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>33</sub>H); 8,21 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>14</sub>H); 7,73 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>34</sub>H); 7,67 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,58 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,13 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>10</sub>H); 6,99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,9 Hz, C<sub>19</sub>H); 6,93 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>9</sub>H); 4,75 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>7</sub>H); 4,33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, <sup>4</sup>J=3,0 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,85-1,11 (m, 50H, C<sub>22-29</sub> et 2-4, CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 6H, <sup>3</sup>J=6,9 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,26 (C<sub>6</sub>); 165,80 (C<sub>31</sub>); 165,38 (C<sub>12</sub>); 159,50 (C<sub>35</sub>); 156,09 (C<sub>20</sub>); 155,28 (C<sub>8</sub>); 145,88 (C<sub>16</sub>); 145,10 (C<sub>11</sub>); 132,19 (C<sub>17</sub>); 131,95 (C<sub>32</sub>); 130,64 (C<sub>14</sub>); 128,34 (C<sub>18</sub>); 127,44 (C<sub>13</sub>); 126,53 (C<sub>15</sub>); 122,78 (C<sub>33</sub>); 122,56 (C<sub>10</sub>); 120,68 (C<sub>34</sub>); 115,86 (C<sub>9</sub>); 114,95 (C<sub>19</sub>); 73,16 (C<sub>7</sub>); 68,11 ppm (C<sub>21</sub>); 65,60 (C<sub>30</sub>); 65,48 (C<sub>5</sub>); 31,90-22,20 (série de s, C<sub>2-4</sub> et 22-29); 18,60 (CH<sub>3</sub>); 13,91 (C<sub>1</sub>).



71

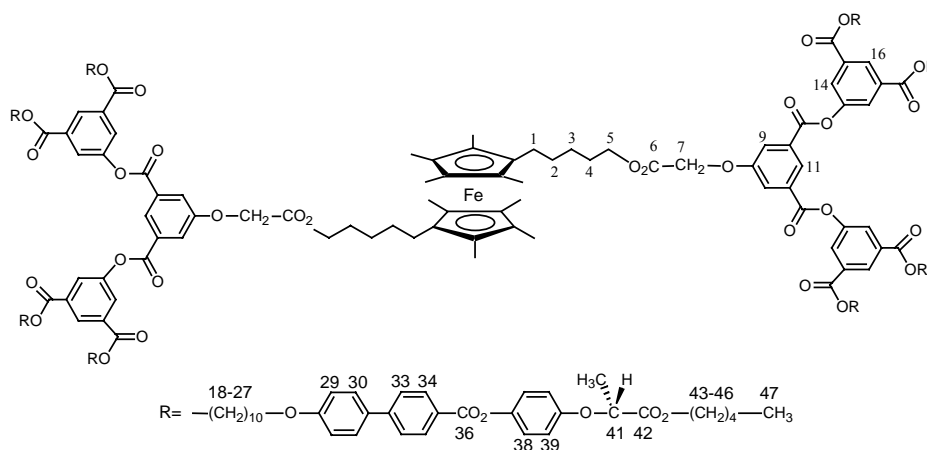
Dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (50 ml), 0,06 g de **60** ( $2,11 \cdot 10^{-4}$  mol) et 0,63 g de **70** ( $4,65 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (0,11 g,  $5,07 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (0,01 g,  $6,34 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,06 g,  $2,11 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 5% d'éther) (0,56 g, 89%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{178}\text{H}_{208}\text{O}_{39}$  (2971,58) : calculé (%C 71,95; %H 7,05), trouvé (%C 71,73; %H 7,09). Cr·78·S<sub>A</sub>·94·I. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,67 (t, 1H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>8</sub>H); 8,63 (t, 2H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>13</sub>H); 8,20 (d, 8H,  $^3J=8,6$  Hz, C<sub>31</sub>H); 8,09 (d, 4H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>11</sub>H); 7,99 (d, 2H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>6</sub>H); 7,67 (d, 8H,  $^3J=8,7$  Hz, C<sub>30</sub>H); 7,58 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>27</sub>H); 7,13 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz, C<sub>35</sub>H); 6,99 (d, 8H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>26</sub>H); 6,93 (d, 8H,  $^3J=9,1$  Hz, C<sub>36</sub>H); 4,74 (q, 4H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>38</sub>H); 4,68 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 4,36 (t, 8H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>15</sub>H<sub>2</sub>); 4,16 (td, 8H,  $^3J=6,7$  Hz,  $^4J=3,1$  Hz, C<sub>40</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 8H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>24</sub>H<sub>2</sub>); 1,94-1,21 (m, 109H, C<sub>16</sub>→<sub>23</sub> et <sub>41</sub>→<sub>43</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 12H,  $^3J=6,9$  Hz, C<sub>44</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,17; 165,30; 164,89; 159,53; 159,14; 155,31; 151,94; 145,87; 145,13; 139,39; 132,57; 131,94; 130,64; 129,21; 128,34; 127,49; 126,53; 122,56; 120,46; 117,12; 115,87; 114,94; 83,25; 73,19; 68,71; 68,10; 65,85; 65,44; 34,91; 30,92; 29,48; 29,42; 29,23; 28,18; 28,04; 27,87; 26,02; 25,93; 25,44; 22,21; 18,62; 13,91.



72

Le produit **71** ( $0,50$  g,  $1,68 \cdot 10^{-4}$  mol) et de l'acide trifluoroacétique ( $0,64$  ml,  $8,41$  mmol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (10ml) et laissés sous agitation à température ambiante pendant

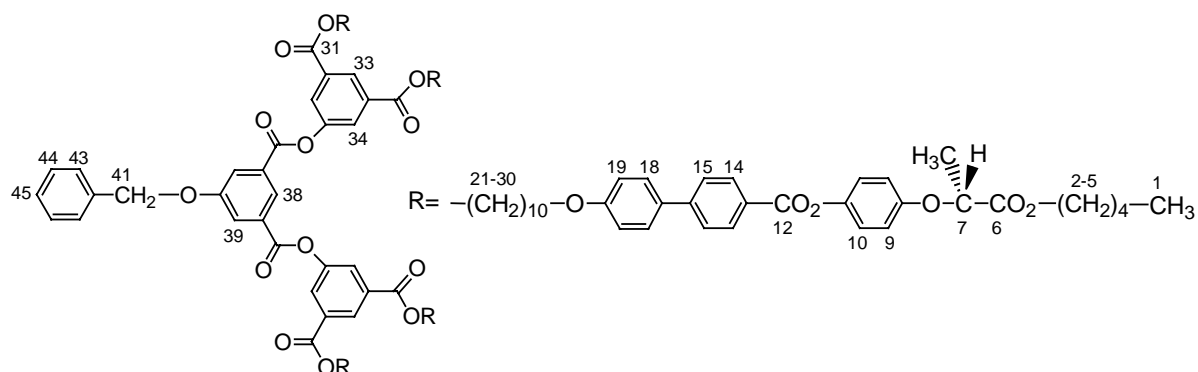
24 heures. Le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant et le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,30 g, 61%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{174}H_{200}O_{39}$  (2915,47) : calculé (%C 71,68; %H 6,91), trouvé (%C 71,41; %H 6,95). Cr-130·S<sub>A</sub>·134·I. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,67 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>6</sub>H); 8,63 (t, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>11</sub>H); 8,20 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>29</sub>H); 8,09 (d, 4H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>9</sub>H); 7,99 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,67 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>28</sub>H); 7,58 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>25</sub>H); 7,13 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9 Hz, C<sub>33</sub>H); 6,98 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>24</sub>H); 6,93 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>34</sub>H); 4,74 (q, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>36</sub>H); 4,68 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 4,36 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>); 4,16 (td, 8H, <sup>3</sup>J=7 Hz, <sup>4</sup>J=4 Hz, C<sub>38</sub>H<sub>2</sub>); 3,99 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>); 1,95-1,12 (m, 100H, C<sub>14</sub>→<sub>21</sub> et <sub>39</sub>→<sub>41</sub>H<sub>2</sub>, et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 12H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>42</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,17; 170,47; 165,72; 165,32; 159,95; 158,25; 155,73; 151,94; 146,30; 145,55; 139,39; 132,99; 132,37; 131,94; 131,07; 129,21; 128,77; 127,91; 126,96; 124,00; 122,98; 120,17; 116,30; 115,87; 115,36; 73,61; 68,71; 66,04; 65,86; 65,44; 31,34; 29,91; 29,85; 29,78; 29,65; 29,05; 28,61; 28,46; 28,29; 26,45; 26,35; 22,64; 19,04; 14,33.



## 41

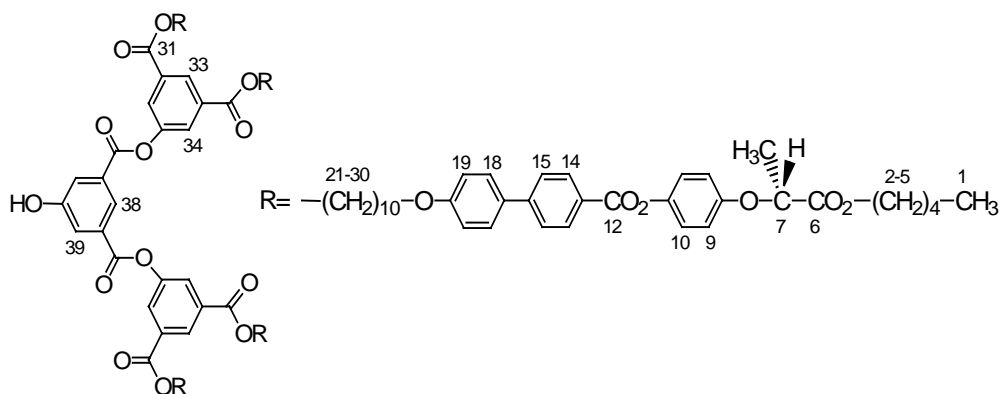
Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,03 g,  $6,62 \cdot 10^{-5}$  mol) et **72** (0,40 g,  $1,45 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,03 g,  $1,59 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (2,94 mg,  $1,98 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,02 g,  $6,62 \cdot 10^{-5}$  mol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé, le résidu purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / EtOAc / Et<sub>3</sub>N : 30 / 0,6 / 1) puis sur gel Bio-Beads et enfin recristallisé dans l'acétone. Une poudre jaune est obtenue (0,25 g, 63%). **Analyse élémentaire** pour  $C_{376}H_{442}O_{78}Fe$  (6265,43) : calculé (%C 72,08; %H 7,11), trouvé (%C 72,13; %H 7,13). **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,70 (t, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>11</sub>H); 8,65 (t, 4H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>16</sub>H); 8,23 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>34</sub>H); 8,12 (d, 8H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>14</sub>H); 8,04 (d, 4H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>9</sub>H); 7,69 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>33</sub>H); 7,60 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>30</sub>H); 7,15 (d, 16H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>38</sub>H); 7,00 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>29</sub>H); 6,95 (d, 16H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>39</sub>H); 4,79 (s, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>); 4,77 (q, 8H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>41</sub>H); 4,38 (t, 20H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,19 (td, 16H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, <sup>4</sup>J=3,4 Hz, C<sub>43</sub>H<sub>2</sub>); 4,01 (t, 16H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>27</sub>H<sub>2</sub>); 1,82-1,25 (m, 240H, C<sub>1</sub>→<sub>4</sub>, <sub>19</sub>→<sub>26</sub> et <sub>44</sub>→<sub>46</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub><sup>cp</sup>); 0,91 (t, 24H, <sup>3</sup>J=6,9 Hz, C<sub>47</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,63; 170,47; 165,73; 165,32; 163,86; 159,95; 155,72; 150,99; 146,29; 145,54; 139,39; 132,36; 132,37; 131,50; 131,07; 129,21; 128,77; 127,91; 127,45; 126,96; 122,99; 120,17;

116,28; 115,87; 115,36; 78,23; 73,59; 68,52; 66,29; 65,88; 65,44; 31,34; 29,92; 29,87; 29,80; 29,67; 29,05; 28,61; 28,46; 28,29; 26,46; 26,35; 22,65; 19,05; 14,36.

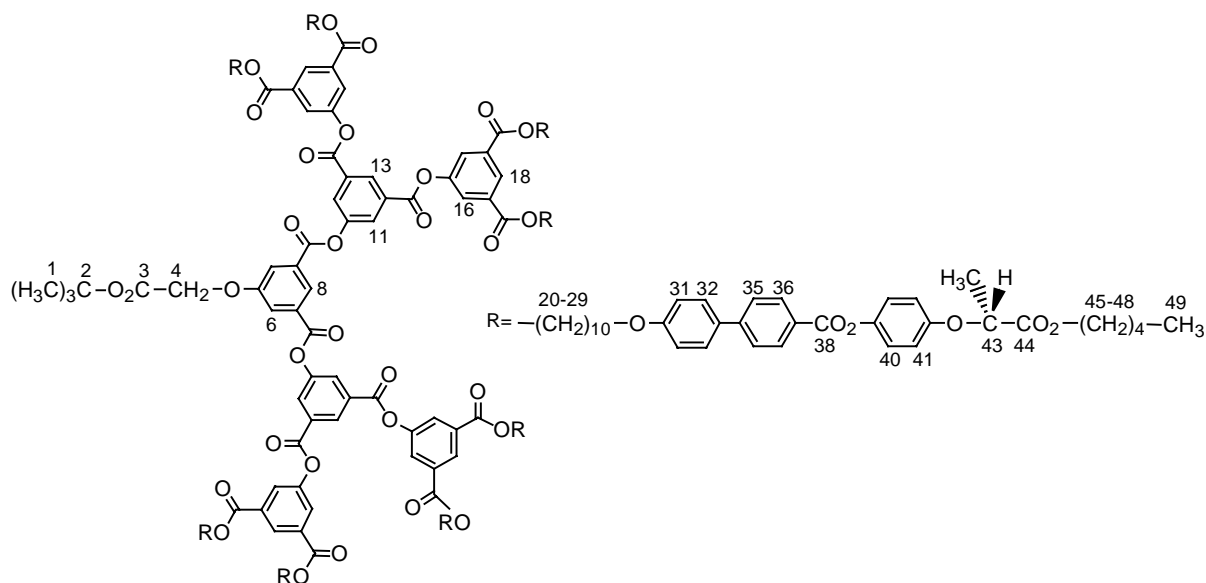


## 73

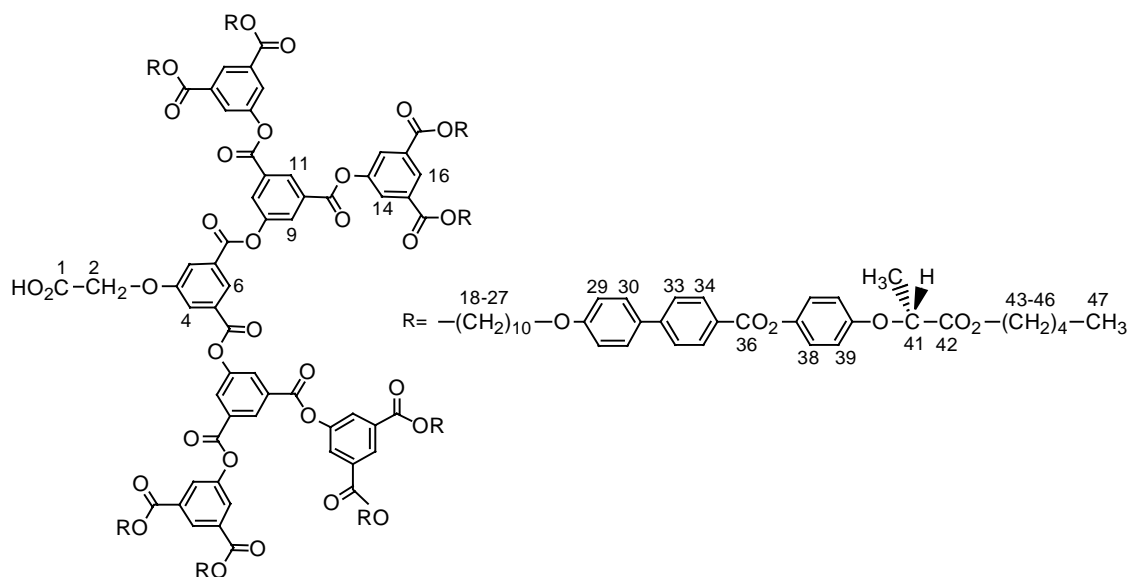
Dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (50 ml), 0,07 g de **47** ( $2,57 \cdot 10^{-4}$  mol) et 0,72 g de **70** ( $5,31 \cdot 10^{-4}$  mol) sont dissous. Sont alors ajoutés de la DCC (0,13 g,  $6,17 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (0,01 g,  $7,71 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,08 g,  $2,57 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 5% d'éther) et recristallisé dans l'acétone (0,66 g, 93%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{179}\text{H}_{204}\text{O}_{37}$  (2947,56) : calculé (%C 72,94; %H 6,98), trouvé (%C 72,90; %H 6,92). Cr·77·S<sub>A</sub>·120·I. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,64 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>38</sub>H); 8,63 (t, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>33</sub>H); 8,20 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>14</sub>H); 8,10 (d, 4H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>34</sub>H); 8,08 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>39</sub>H); 7,67 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,58 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,42 (m, 5H, C<sub>43,44,45</sub>H); 7,13 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>10</sub>H); 6,98 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>19</sub>H); 6,93 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>9</sub>H); 5,23 (s, 2H, C<sub>41</sub>H<sub>2</sub>); 4,74 (q, 4H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz; C<sub>7</sub>H); 4,36 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 8H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, <sup>4</sup>J=3,1 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,83-1,24 (m, 100H, C<sub>22→29</sub> et 2→4H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 12H, <sup>3</sup>J=6,9 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,58; 165,71; 165,32; 164,05; 159,96; 158,25; 155,73; 151,06; 146,30; 145,57; 139,39; 132,99; 132,37; 131,35; 131,06; 129,21; 128,76; 128,05; 127,94; 127,44; 126,95; 124,04; 122,97; 120,46; 116,32; 115,38; 114,94; 73,63; 68,71; 68,53; 66,27; 65,86; 35,33; 31,32; 29,89; 29,84; 29,77; 29,65; 29,05; 28,61; 28,29; 26,45; 26,35; 22,63; 19,03; 14,33.



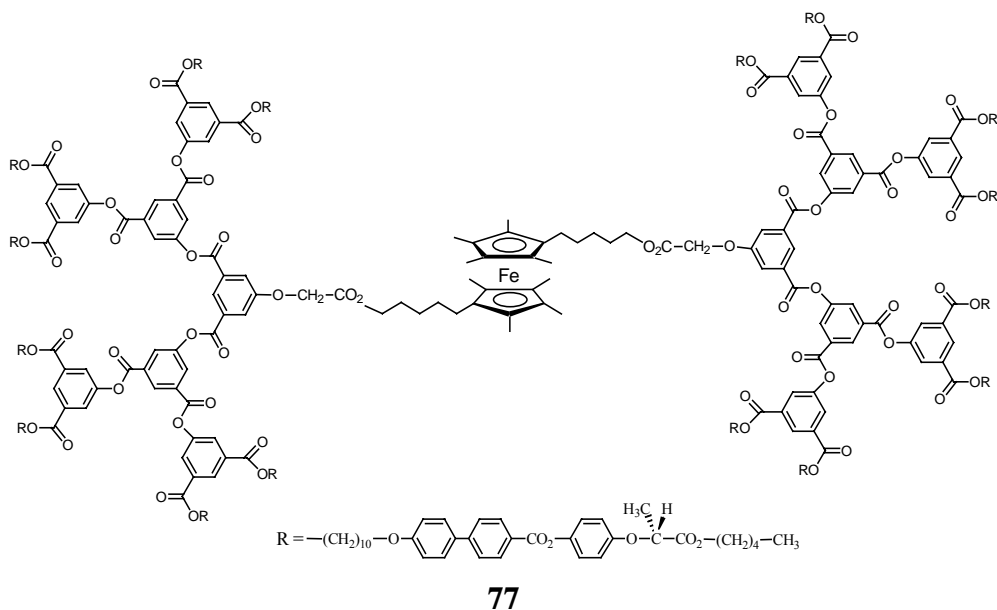
Du Pd/C (0,20 g, 20% en masse de produit) est ajouté à une solution de **73** (1,00 g, 0,34 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) et de l'éthanol (2 ml). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sur célite et le solvant évaporé. Un solide blanc est obtenu, il est recristallisé dans l'acétone (0,92 g, 93%). **Analyse élémentaire** pour C<sub>172</sub>H<sub>198</sub>O<sub>37</sub> (2857,43) : calculé (%C 72,30; %H 6,98), trouvé (%C 72,19; %H 6,96). I:125·S<sub>A</sub>:81·Cr. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 8,62 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>33</sub>H); 8,63 (t, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>38</sub>H); 8,20 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>14</sub>H); 8,09 (d, 4H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>34</sub>H); 7,94 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>39</sub>H); 7,66 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,6 Hz, C<sub>15</sub>H); 7,57 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>18</sub>H); 7,13 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>10</sub>H); 6,98 (d, 8H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>19</sub>H); 6,92 (d, 8H, <sup>3</sup>J=9,1 Hz, C<sub>9</sub>H); 4,74 (q, 4H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>7</sub>H); 4,35 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>30</sub>H<sub>2</sub>); 4,17 (td, 8H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, <sup>4</sup>J=3,2 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>); 4,00 (t, 8H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>21</sub>H<sub>2</sub>); 1,83-1,24 (m, 100H, C<sub>22</sub>→<sub>29</sub> et 2→<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 12H, <sup>3</sup>J=6,9 Hz, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ 172,64; 165,78; 165,34; 164,05; 159,94; 158,24; 155,73; 151,86; 146,31; 145,55; 139,39; 132,96; 132,38; 131,95; 131,07; 129,21; 128,77; 127,90; 127,46; 126,96; 124,10; 122,97; 120,17; 116,32; 115,87; 115,38; 73,62; 68,71; 68,54; 66,27; 65,89; 35,33; 31,33; 29,85; 29,80; 29,71; 29,61; 29,04; 28,61; 28,29; 26,40; 26,34; 22,62; 19,03; 14,32.



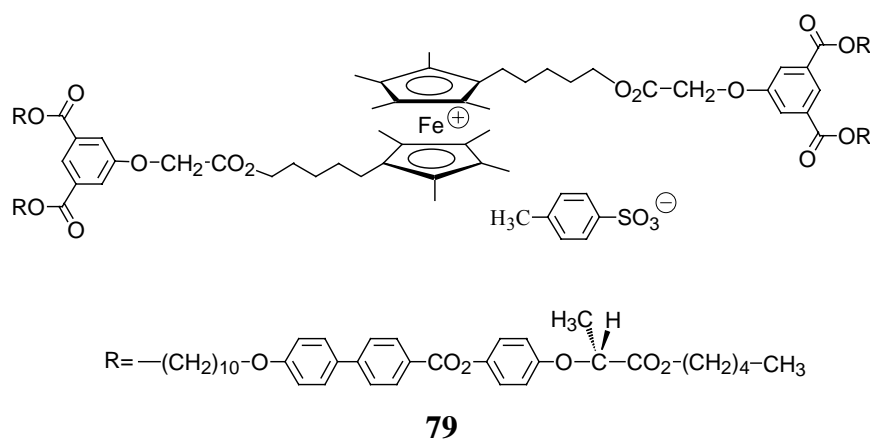
Dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont dissous 0,05 g de **60** ( $1,59 \cdot 10^{-4}$  mol) et 1,00 g de **74** ( $3,50 \cdot 10^{-4}$  mol). Sont alors ajoutés de la DCC (0,08 g,  $3,81 \cdot 10^{-4}$  mol), de la 4-Ppy (0,007 g,  $4,76 \cdot 10^{-5}$  mol) et du DPTS (0,05 g,  $1,59 \cdot 10^{-4}$  mol), et le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 1% d'éther) et recristallisé dans l'acétone (0,70 g, 74%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{470}\text{H}_{408}\text{O}_{79}$  (7320,35) : calculé (%C 71,96; %H 6,88), trouvé (%C 71,83; %H 6,81). I-134·S<sub>A</sub>·132·Cr. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  8,98 (t, 2H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>13</sub>H); 8,72 (t, 1H,  $^4J=1,4$  Hz, C<sub>8</sub>H); 8,63 (t, 4H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>18</sub>H); 8,38 (d, 4H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>11</sub>H); 8,20 (d, 16H,  $^3J=8,6$  Hz, C<sub>36</sub>H); 8,12 (d, 8H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>16</sub>H); 8,03 (d, 2H,  $^4J=1,5$  Hz, C<sub>6</sub>H); 7,66 (d, 16H,  $^3J=8,6$  Hz, C<sub>35</sub>H); 7,56 (d, 16H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>32</sub>H); 7,13 (d, 16H,  $^3J=9$  Hz, C<sub>40</sub>H); 6,97 (d, 16H,  $^3J=8,8$  Hz, C<sub>31</sub>H); 6,92 (d, 16H,  $^3J=9,1$  Hz, C<sub>41</sub>H); 4,74 (q, 8H,  $^3J=6,8$  Hz, C<sub>43</sub>H); 4,69 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); 4,36 (t, 16H,  $^3J=6,7$  Hz, C<sub>20</sub>H<sub>2</sub>); 4,16 (td, 16H,  $^3J=6,7$  Hz,  $^4J=3,3$  Hz, C<sub>45</sub>H<sub>2</sub>); 3,98 (t, 16H,  $^3J=6,5$  Hz, C<sub>29</sub>H<sub>2</sub>); 1,82-1,21 (m, 209H, C<sub>21-28</sub> et 46-48H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 24H,  $^3J=6,9$  Hz, C<sub>49</sub>H<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  172,58; 172,17; 165,69; 165,24; 164,89; 163,28; 159,96; 159,53; 158,44; 155,73; 155,31; 151,94; 150,89; 146,27; 145,56; 145,13; 139,39; 133,06; 132,36; 131,80; 131,05; 129,21; 128,75; 128,34; 127,93; 127,37; 126,94; 124,30; 122,97; 120,46; 117,12; 116,30; 115,87; 115,36; 83,25; 73,63; 73,19; 68,71; 68,52; 66,30; 65,85; 65,44; 34,91; 31,32; 30,92; 29,89; 29,85; 29,78; 29,65; 29,05; 28,61; 28,48; 28,29; 27,87; 26,45; 26,34; 25,93; 25,44; 22,63; 22,21; 19,03; 14,33.



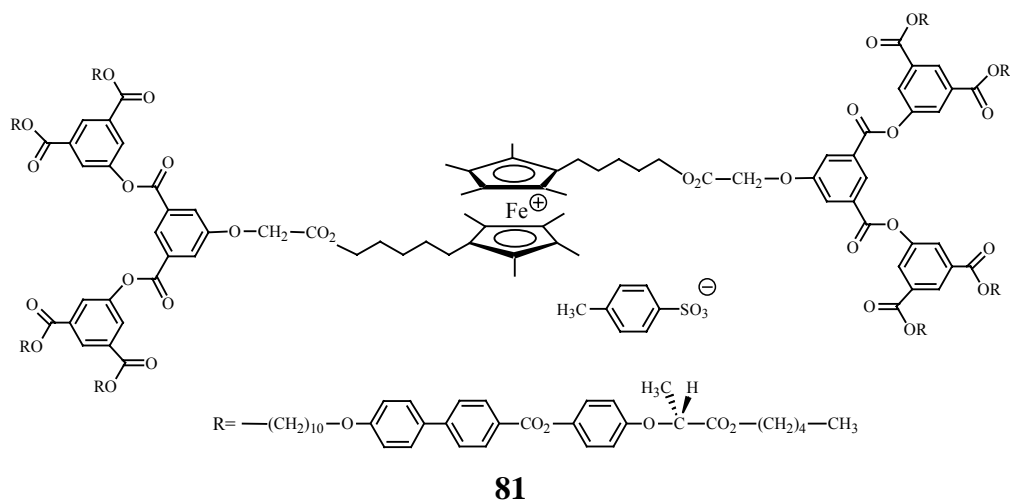
Le composé **75** (0,45 g,  $7,50 \cdot 10^{-5}$  mol) et de l'acide trifluoroacétique (0,29 ml, 3,75 mmol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30ml) et laissés sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé, et par la même le TFA restant, et le résidu est recristallisé dans l'acétone (0,44 g, 100%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{354}\text{H}_{400}\text{O}_{79}$  (5919,00) : calculé (%C 71,83; %H 6,81), trouvé (%C 71,64; %H 6,85). Cr·106·S<sub>A</sub>·139·I. **RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  8,97 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>6</sub>H); 8,72 (t, 2H, <sup>4</sup>J=1,4 Hz, C<sub>11</sub>H); 8,63 (t, 4H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>16</sub>H); 8,38 (d, 4H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>9</sub>H); 8,19 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,3 Hz, C<sub>34</sub>H); 8,11 (d, 8H, <sup>4</sup>J=1,2 Hz, C<sub>14</sub>H); 8,06 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1,5 Hz, C<sub>4</sub>H); 7,66 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,3 Hz, C<sub>33</sub>H); 7,56 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>30</sub>H); 7,13 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,7 Hz, C<sub>29</sub>H); 6,97 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>38</sub>H); 6,92 (d, 16H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, C<sub>39</sub>H); 4,82 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 4,74 (q, 8H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>41</sub>H); 4,36 (t, 16H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>); 4,16 (td, 16H, <sup>3</sup>J=6,4 Hz, <sup>4</sup>J=3,8 Hz, C<sub>43</sub>H<sub>2</sub>); 3,98 (t, 16H, <sup>3</sup>J=6,5 Hz, C<sub>27</sub>H<sub>2</sub>); 1,82-1,26 (m, 200H, C<sub>19</sub>→<sub>26</sub> et <sub>44</sub>→<sub>46</sub>H<sub>2</sub>, et CH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 24H, <sup>3</sup>J=6,8 Hz, C<sub>47</sub>H<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  172,58; 172,21; 165,69; 165,33; 164,82; 162,82; 159,96; 159,50; 158,44; 155,73; 155,29; 151,94; 150,45; 146,27; 145,84; 145,10; 139,39; 133,06; 132,61; 131,91; 131,34; 130,82; 130,63; 128,31; 127,93; 127,45; 126,94; 126,50; 122,55; 120,46; 117,12; 116,30; 115,87; 114,93; 73,63; 73,17; 68,71; 68,08; 66,30; 65,87; 65,48; 34,91; 31,32; 30,91; 29,89; 29,44; 29,39; 29,31; 29,19; 28,60; 28,48; 28,17; 27,85; 26,45; 26,34; 25,99; 25,90; 22,63; 22,20; 18,61; 13,90.



Dans un monocol sec et sous atmosphère inerte, **OMFcdiol** (0,07 g,  $1,49 \cdot 10^{-5}$  mol) et **76** (0,20 g,  $3,38 \cdot 10^{-5}$  mol) sont dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) passé préalablement sur alumine basique. De la DCC (0,008 g,  $3,88 \cdot 10^{-5}$  mol), de la 4-Ppy (0,70 mg,  $4,72 \cdot 10^{-6}$  mol) et du DPTS (0,005 g,  $1,49 \cdot 10^{-5}$  mol) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Le solvant est évaporé, le résidu purifié sur colonne de silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{EtOAc} / \text{Et}_3\text{N} : 30 / 0,6 / 1$ ) puis sur gel Bio-Beads et enfin recristallisé dans l'acétone. Poudre jaune claire (0,05 g, 28%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{736}\text{H}_{842}\text{O}_{158}\text{Fe}$  (12272,50) : calculé (%C 72,03; %H 6,92), trouvé (%C 72,02; %H 6,75).



Le composé **39** (50 mg,  $1,53 \cdot 10^{-5}$  mol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tosylate d'argent (4,70 mg,  $1,68 \cdot 10^{-5}$  mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant est évaporé. Le produit vert obtenu est séché sous le vide de la pompe (0,05 g, 95%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{203}\text{H}_{249}\text{O}_{41}\text{SFe}$  (3433,08) : calculé (%C 71,02; %H 7,31), trouvé (%C 70,81; %H 7,33).



Le composé **41** (70 mg,  $1,12 \cdot 10^{-5}$  mol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tosylate d'argent (3 mg,  $1,07 \cdot 10^{-5}$  mol) est alors additionné et le ballon est placé 5 secondes dans le bain à ultrason. Le mélange est laissé ensuite sous agitation à température ambiante pendant une quinzaine de minutes. Celui-ci est enfin passé sur colonne de célite et le solvant est évaporé. Le produit vert obtenu est séché sous le vide de la pompe (0,07 g, 97%). **Analyse élémentaire** pour  $\text{C}_{383}\text{H}_{449}\text{O}_{81}\text{SFe}$  (6436,62) : calculé (%C 71,47; %H 7,03), trouvé (%C 71,53; %H 6,82).

## **7 Bibliographie**

- (1) Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- (2) Engels, T. ; von Rybinski, W. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1313.
- (3) Bismarck, A. ; Pfaffernoschke, M. ; Song, B. ; Springer, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1893.
- (4) Goodby, J. W. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 25.
- (5) Saminathan, M. ; Thomas, T. ; Shirahata, A. ; Pillai, C. K. S. ; Thomas, T. J. *Nuclei Acids Res.* **2002**, 30, 3722.
- (6) Kozlovsky, M. V. ; Podgornov, F. V. ; Wang, G. ; Haasa, W. *Phys. Stat. Sol. (a)* **2003**, 198, 242.
- (7) Kouwer, P. H. J. ; Jager, W. F. ; Mijs, W. J. ; Picken, S. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 458.
- (8) Zentel, R. ; Reckert, G. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1915.
- (9) Reck, B. ; Ringsdorf, H. ; Gardner, K. ; Starkweather, H. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2511.
- (10) Economy, J. ; Volksen, W. ; Viney, C. ; Geiss, R. ; Siemens, R. ; Karis, T. *Macromolecules* **1988**, 21, 2777.
- (11) Blumstein, A. ; Thomas, O. *Macromolecules* **1982**, 15, 1264.
- (12) Cattanach, J. B. ; Guff, G. ; Cogswell, F. N. *J. Polym. Eng.* **1986**, 6, 345.
- (13) Bennett, G. S. ; Farris, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34, 781.
- (14) Sun, H. ; Na, H. ; Wang, H-F. ; Zhang, W-J. ; Wu, Z-W. ; Yosomiya, R. *Polym. Int.* **2000**, 49, 1539.
- (15) Hu, W. ; Liu, B. ; Wang, D. ; Yang, Y. ; Chen, C. ; Jiang, Z. ; Zhang, W. ; Wu, Z-W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1347.
- (16) Sato, M. ; Yoshinaga, T. ; Koide, N. *Polym. J.* **2000**, 32, 753.
- (17) Sato, M. ; Uemoto, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1220.
- (18) Sato, M. ; Notsu, M. ; Nakashima, S. ; Uemoto, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 681.
- (19) Serrano, P. J. M. ; Gaymans, R. J. ; Aerts, L. *Polymer* **1998**, 39, 2291.
- (20) Sudha, J. D. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* **2000**, 38, 2469.
- (21) Brienne, M-J. ; Gabard, J. ; Lehn, J-M. ; Stibor, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- (22) Araki, K. ; Kato, T. ; Kumar, U. ; Frechet, J. M. J. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 733.
- (23) Kato, T. ; Kihara, H. ; Uryu, T. ; Fujishima, A. ; frechet, J. M. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 6836.
- (24) Lehn, J-M *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1.
- (25) Alexander, C. ; Jariwala, C. P. ; Lee, C. M. ; Griffin, A. C. *Macromol. Symp.* **1994**, 77, 283.
- (26) He, C. ; Donald, A. M. ; Griffin, A. C. ; Waigh, T. ; Windle, A. H. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1998**, 36, 1617.
- (27) Lu, X. ; He, C. ; Griffin, A. C. *Macromolecules* **2003**, 36, 5195.
- (28) Closs, F. ; Siemensmeyer, K. ; Frey, TH. ; Funhoff, D. *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 629.
- (29) Bleyl, I. ; Erdelen, C. ; Etbach, K-H. ; Paulus, W. ; Schmidt, H. W. ; Siemensmeyer, K. ; Haarer, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 149.
- (30) Percec, V. ; Asandei, A. D. ; Chu, P. *Macromolecules* **1996**, 29, 3736.
- (31) Ringsdorf, H. ; Tschirner, P. ; Hermann-Schönherr, O. ; Wendorff, J. H. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1431.
- (32) Wan, W. ; Monobe, H. ; Tanaka, Y. ; Shimizu, Y. *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 571.
- (33) van der Pol, J. F. ; Neeleman, E. ; van Miltenburg, J. C. ; Zwikker, J. W. ; Nolte, R. J. M. ; Drenth, W. *Macromolecules* **1990**, 23, 155.

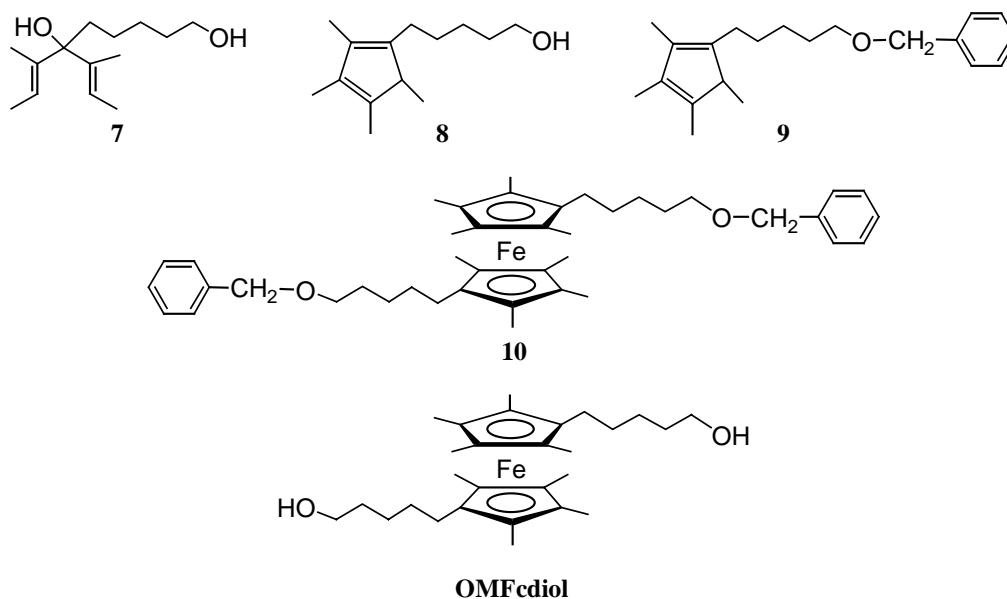
- (34) Msayib, K. ; Makhseed, S. ; McKeown, N. B. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2784.
- (35) Valdebenito, N. ; Oriol, L. ; Barbera, J. ; Diaz, F. ; Serrano, J. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2573.
- (36) Ringsdorf, H. ; Schneller, A. *Br. Polym. J* **1981**, *13*, 43.
- (37) Aguilera, C. ; Bartulin, J. ; Hisgen, B. ; Ringsdorf, H. *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 253.
- (38) Jo, B-W. ; Jin, J-I. ; Lenz, R. W. *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 233.
- (39) Creed, D. ; Griffin, A. C. ; Gross, J. R. D. ; Hoyle, C. E. ; Venkataram, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 57.
- (40) Diaz, F. ; Tagle, L. H. ; Valdebenito, N. ; Aguilera, C. *Polymer* **1993**, *34*, 418.
- (41) Milano, J. C. ; Robert, J. M. ; Vernet, J. L. ; Gallot, B. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 180.
- (42) Finkelmann, H. ; Rehage, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 31.
- (43) Naikwadi, N. P. ; Wadgaonkar, P. P. *J. Chromatogr. A* **1998**, *811*, 97.
- (44) Cooray, N. F. ; Kakimoto, M-A. ; Imai, Y. ; Suzuki, Y. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1592.
- (45) Zhang, S. Y. ; Li, Z. F. ; Cao, S. K. ; Zhang, R. B. *Polym. Adv. Tech* **1996**, *7*, 715.
- (46) Dvornic, P. R. ; Gerov, V. V. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1068.
- (47) Inagaki, T. ; Lee, H. S. ; Skotheim, T. A. ; Okamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1181.
- (48) Xie, P. ; Shen, Z. ; Liu, Y. ; Kong, B. ; Liu, C. ; Zhang, R. ; Fan, Z. ; Bai, R. ; Chung, T-S. ; He, C. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 477.
- (49) Lewis, L. N. ; Sy, K. G. ; Donahue, P. E. *J. Organomet. Chem* **1992**, *427*, 165.
- (50) Liu, X-H. ; Bruce, D. W. ; Manners, I. *J. Organomet. Chem* **1997**, *548*, 49.
- (51) Mehl, G. H. ; Goodby, J. W. *Chem. Commun.* **1999**, 13.
- (52) Horn, M. ; Hepuzer, Y. ; Yagci, Y. ; Bilgin-Eran, B. ; Cernenco, U. ; Harabagiu, V. ; Pinteala, M. ; Simionescu, B. C. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2197.
- (53) Oriol, L. ; Pinol, M. ; Serrano, J. L. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 873.
- (54) Caruso, U. ; Roviello, A. ; Sirigu, A. ; Troise, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1439.
- (55) Hanabusa, K. ; Isogai, T. ; Koyama, T. ; Shirai, H. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 197.
- (56) Yu, S. C. ; Hou, S. ; Chan, W. K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3259.
- (57) Lindau, J. ; Fischer, H. ; Rötz, U. ; Jurkschat, K. ; Kuschel, F. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 477.
- (58) Kuramoto, N. ; Shishido, Y. ; Nagai, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 441.
- (59) Peckham, T. J. ; Massey, J. A. ; Honeyman, C. H. ; Manners, I. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830.
- (60) Jäkke, F. ; Berenbaum, A. ; Lough, A. J. ; Manners, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2762.
- (61) Kannan, P. ; Senthil, S. ; Vijayakumar, R. ; Marimuthu, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3494.
- (62) Deschenaux, R. ; Kosztics, I. ; Scholten, U. ; Guillon, D. ; Ibn-Elhaj, M. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1351.
- (63) Deschenaux, R. ; Jauslin, I. ; Scholten, U. ; Turpin, F. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5647.
- (64) Deschenaux, R. ; Izvolenski, V. ; Turpin, F. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. *Chem. Commun.* **1996**, 439.
- (65) Deschenaux, R. ; Turpin, F. ; Guillon, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3759.
- (66) Turpin, F. ; Guillon, D. ; Deschenaux, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 171.
- (67) Singh, P. ; Rausch, M. D. ; Lenz, R. W. *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 247.
- (68) Senthil, S. ; Kannan, P. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* **2001**, *39*, 2396.
- (69) Senthil, S. ; Kannan, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 831.

- (70) Senthil, S. ; Kannan, P. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* **2002**, *40*, 2256.
- (71) Senthil, S. ; Kannan, P. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1297.
- (72) Deschenaux, R. ; Goodby, J. W. *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- (73) Even, M. *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **2000**.
- (74) Finkelmann, H. ; Kock, H-J. ; Rehage, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 317.
- (75) Zentel, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1437.
- (76) Li, M-H. ; Keller, P. ; Li, B. ; Wang, X. ; Brunet, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 569.
- (77) Thomsen III, D. L. ; Keller, P. ; Naciri, J. ; Pink, R. ; Jeon, H. ; Shenoy, D. ; Ratna, B. R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5868.
- (78) Tomalia, D. A. ; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem* **2002**, *40*, 2719.
- (79) Oosterom, G. E. ; Reek, J. N. H. ; Kamer, P. C. J. ; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828.
- (80) Adronov, A. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- (81) Tully, D. C. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1229.
- (82) Guillon, D. ; Deschenaux, R. *Cur. Op.Sol. Stat. Mat. Sci.* **2002**, *6*, 515.
- (83) Balagurusamy, V. S. K. ; Ungar, G. ; Percec, V. ; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- (84) Percec, V. ; Bera, T. K. ; Glodde, M. ; Fu, Q. ; Balagurusamy, V. S. K. ; Heiney, P. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 921.
- (85) Baars, M. W. P. L. ; Söntjens, S. H. M. ; Fischer, H. M. ; Peerlings, H. W. I. ; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456.
- (86) Precup-Blaga, F. S. ; Schenning, A. P. H. J. ; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 565.
- (87) Marcos, M. ; Omenat, A. ; Serrano, J. L. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 947.
- (88) Barbera, J. ; Donnio, B. ; Gimenez, R. ; Guillon, D. ; Marcos, M. ; Omenat, A. ; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808.
- (89) Ponomarenko, S. A. ; Boiko, N. I. ; Shibaev, V. P. ; Richardson, R. M. ; Whitehouse, I. J. ; Rebrov, E. A. ; Muzafarov, A. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549.
- (90) Boiko, N. ; Zhu, X. ; Bobrovsky, A. ; Shibaev, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1447.
- (91) Dardel, B. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. ; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- (92) Newkome, G. R. ; He, E. ; Moorefield, C. N. *Chem. Rev* **1999**, *99*, 1689.
- (93) Cardona, C. M. ; McCarley, T. D. ; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem* **2000**, *65*, 1857.
- (94) Chi, C. ; Wu, J. ; Wang, X. ; Zhao, X. ; Li, J. ; Wang, F. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3812.
- (95) Ashton, P. R. ; Balzani, V. ; Clemente-Leon, M. ; Colonna, B. ; Credi, A. ; Jayaraman, N. ; Raymo, F. M. ; Stoddart, J. F. ; Venturi, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 673.
- (96) Alonso, B. ; Gonzalez, B. ; Garcia, B. ; Ramirez-Oliva, E. ; Magdalena, Z. ; Casado, C. M. ; Cuadrado, I. *J. Organomet. Chem* **2001**, *637-639*, 642.
- (97) Daniel, M-C. ; Ruiz, J. ; Nlate, S. ; Blais, J-C. ; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2617.
- (98) Ruiz, J. ; Jesus Ruiz Medel, M. ; Daniel, M-C. ; Blais, J-C. ; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2003**, 464.
- (99) Turrin, C-O. ; Chiffre, J. ; Daran, J-C. ; de Montauzon, D. ; Caminade, A-M. ; Manoury, E. ; Balavoine, G. ; Majoral, J-P. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2521.
- (100) Sengupta, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7281.
- (101) Deschenaux, R. ; Serrano, E. ; Levelut, A-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- (102) Chuard, T. ; Deschenaux, R. *Chimia* **2001**, *55*, 139.

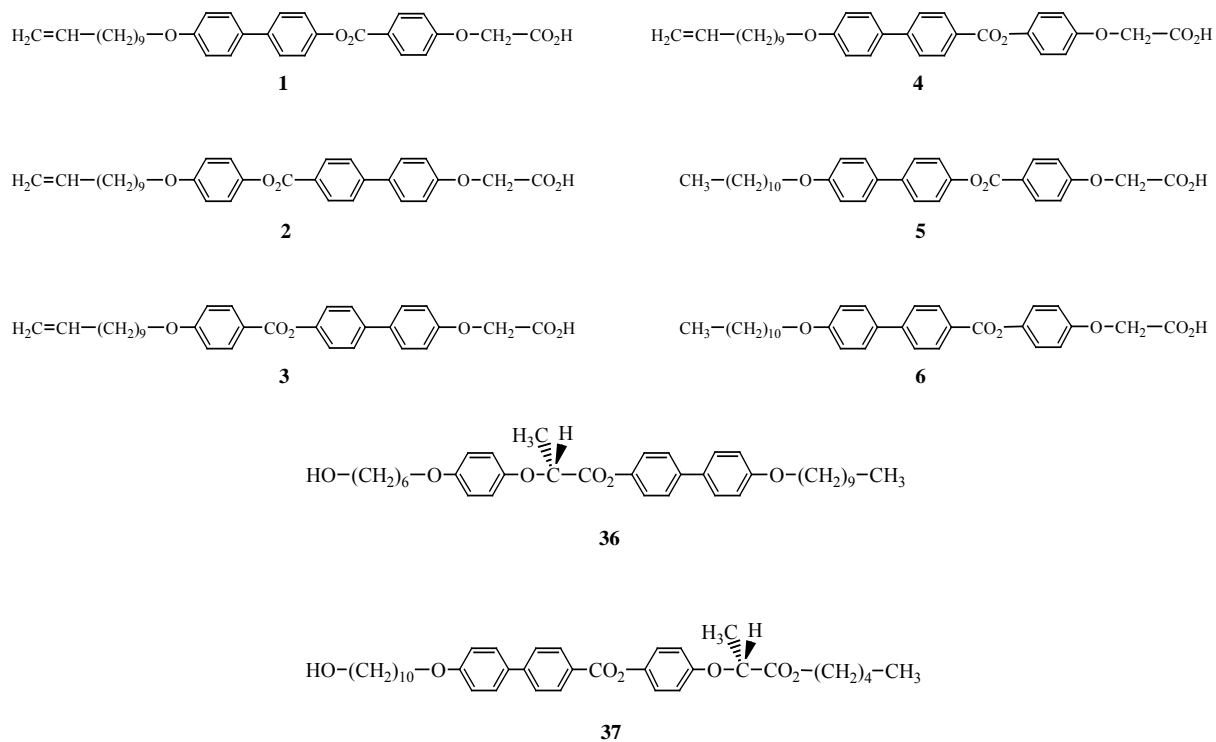
- 
- (103) Dardel, B. ; Deschenaux, R. ; Even, M. ; Serrano, E. *Macromolecules* **1999**, 32, 5193.
- (104) Chuard, T. ; Béguin, M-T. ; Deschenaux, R. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 959.
- (105) Vilches, M-T. *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **2001**.
- (106) Miller, J. S. ; Calabrese, J. C. ; Epstein, A. J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4230.
- (107) Wilbert, G. ; Wiesemann, A. ; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3771.
- (108) Deschenaux, R. ; Schweissguth, M. ; Vilches, M-T. ; Levelut, A-M. ; Hautot, D. ; Long, G. J. ; Luneau, D. *Organometallics* **1999**, 18, 5553.
- (109) Percec, V. ; Rodenhouse, R. *Macromolecules* **1989**, 22, 4408.
- (110) Gopalan, P. ; Li, X. ; Ober, C. K. ; Hawker, C. *Polymer Preprints* **2002**, 43, 110.
- (111) Lewthwaite, R. A. ; Goodby, J. W. ; Toyne, K. J. *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 241.
- (112) Khan, K. M. ; Rahat, S. ; Choudhary, M. I. ; Rahman, A. ; Ghani, U. ; Perveen, S. ; Khatoon, S. ; Dar, A. ; Malik, A. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 559.
- (113) Svensson, M. ; Helgee, B. ; Skarp, K. ; Andersson, G. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 353.
- (114) Newman, M. S. ; Cella, J. A. *J. Org. Chem* **1974**, 39, 214.
- (115) Orzeszko, B. ; Melon-Ksyta, D. ; Orzeszko, A. *Syn. Commun.* **2002**, 32, 3425.
- (116) Deschenaux, R. ; Marendaz, J-L. ; Santiago, J. *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 865.
- (117) Schweissguth, M. *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **1997**.
- (118) Booth, C. J. ; Gray, G. W. ; Toyne, K. J. ; Hardy, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 210, 31.
- (119) Naito, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1379.
- (120) Miller, T. M. ; Kwock, E. W. ; Neeman, T. X. *Macromolecules* **1992**, 25, 3143.
- (121) Collings, P.J. ; Hird, M. *Introduction to Liquids Crystals, Chemistry and Physics*, 1997.

## **8 Annexes**

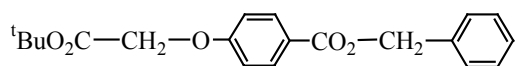
## Annexe 1 : Précurseurs de l'OMFcdiol



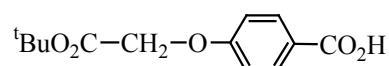
## Annexe 2 : Unités mésogènes



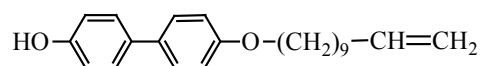
## Annexe 3 : Composés organiques précurseurs de 1



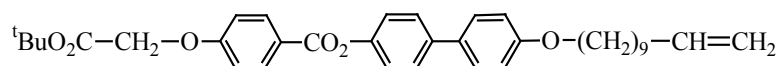
11



12

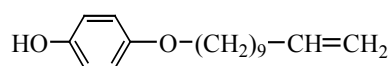


13

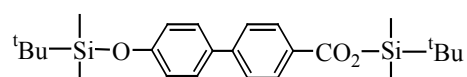


14

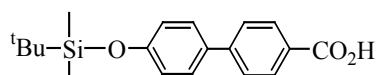
## Annexe 4 : Composés organiques précurseurs de 2



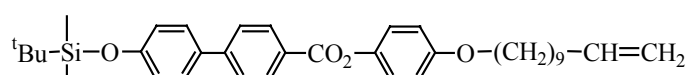
15



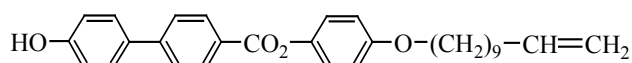
16



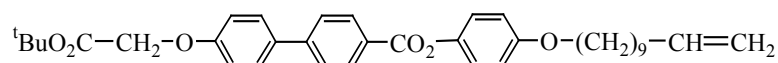
17



18

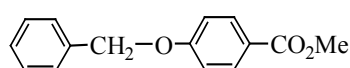


19

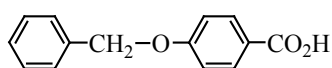


20

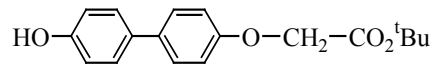
## Annexe 5 : Composés organiques précurseur de 3



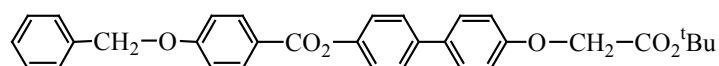
21



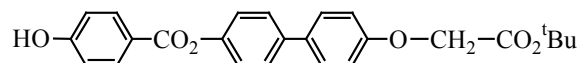
22



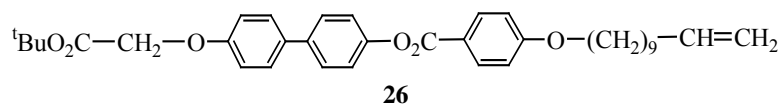
23



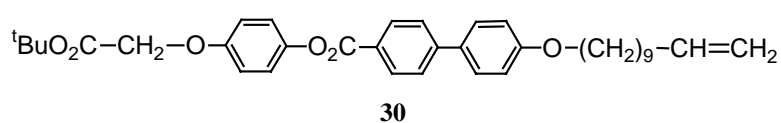
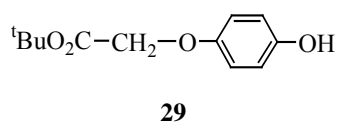
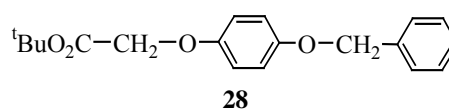
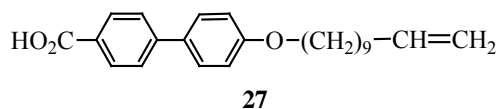
24



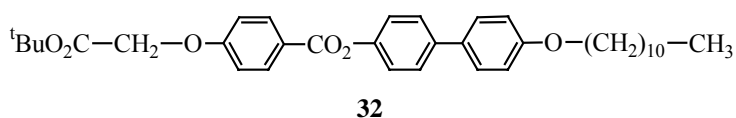
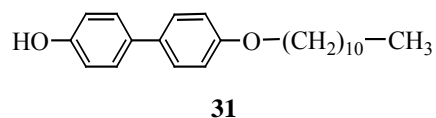
25



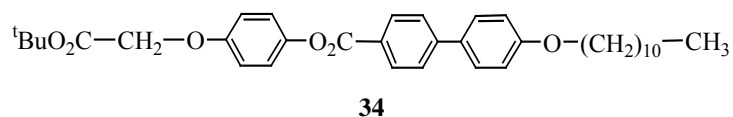
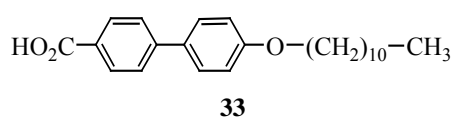
### Annexe 6 : Composés organiques précurseurs de 4



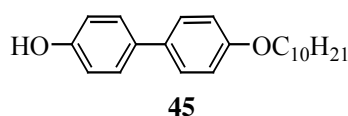
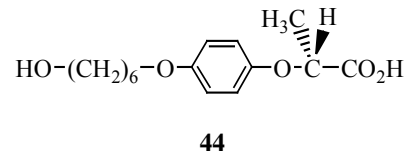
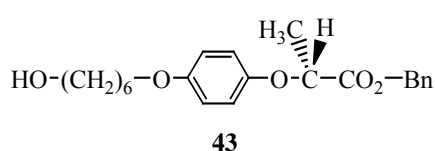
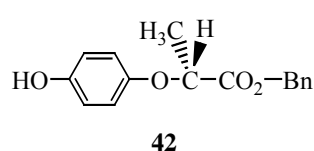
### Annexe 7 : Composés organiques précurseurs de 5



### Annexe 8 : Composés organiques précurseurs de 6

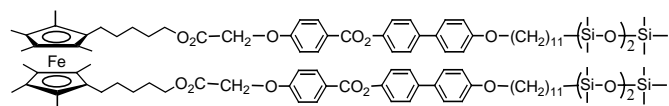
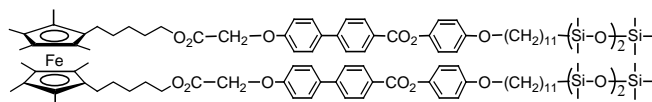
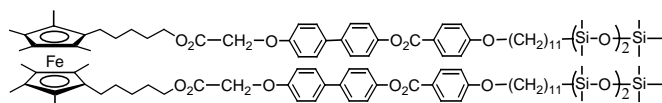
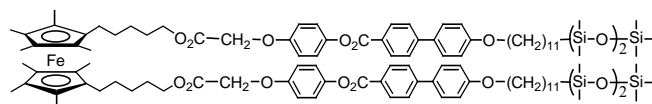
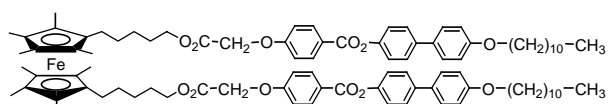
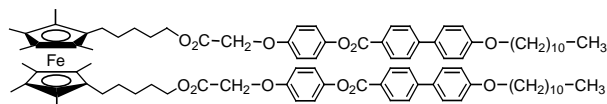


### Annexe 9 : Composés organiques précurseurs de 36

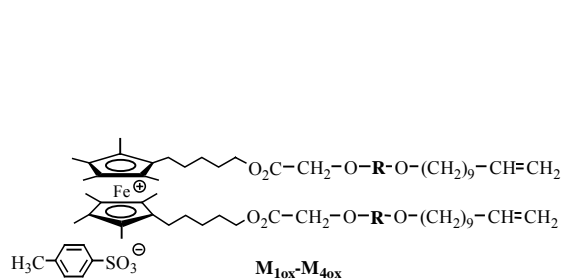




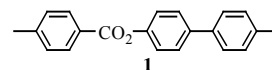
## Annexe 12 : Structures des composés modèles

CM<sub>1</sub>CM<sub>2</sub>CM<sub>3</sub>CM<sub>4</sub>CM<sub>5</sub>CM<sub>6</sub>

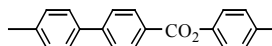
## Annexe 13 : Structures des monomères et composés modèles oxydés

M<sub>10x</sub>-M<sub>40x</sub>

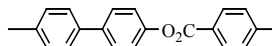
R



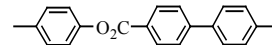
1



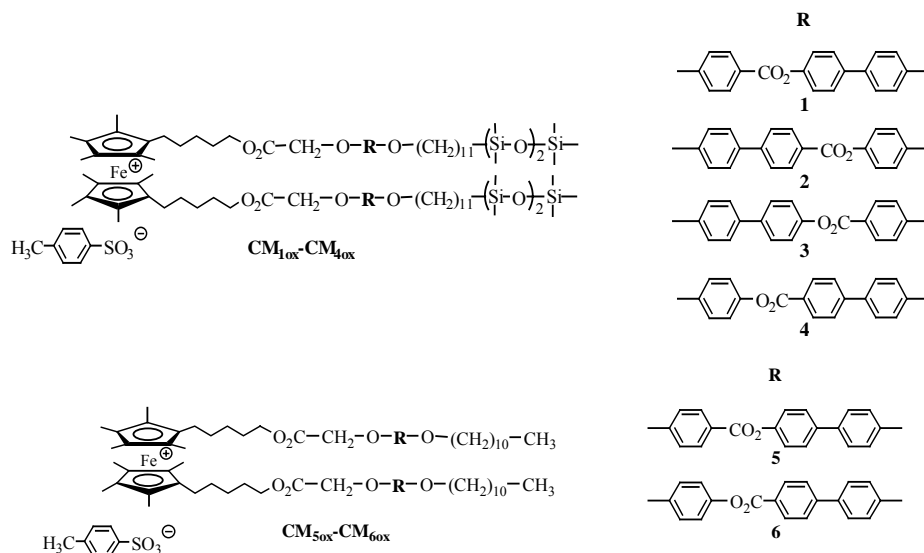
2



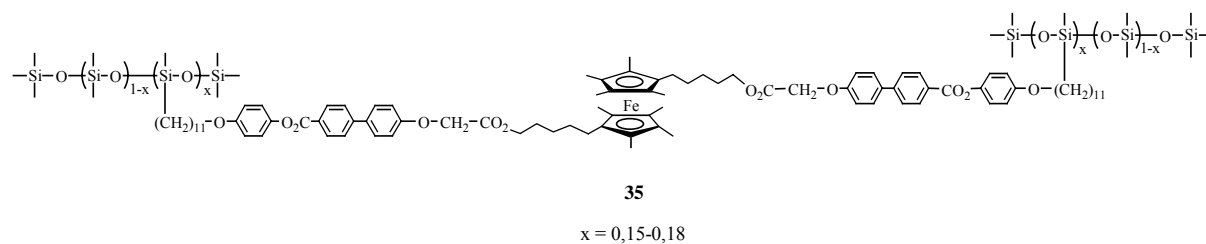
3



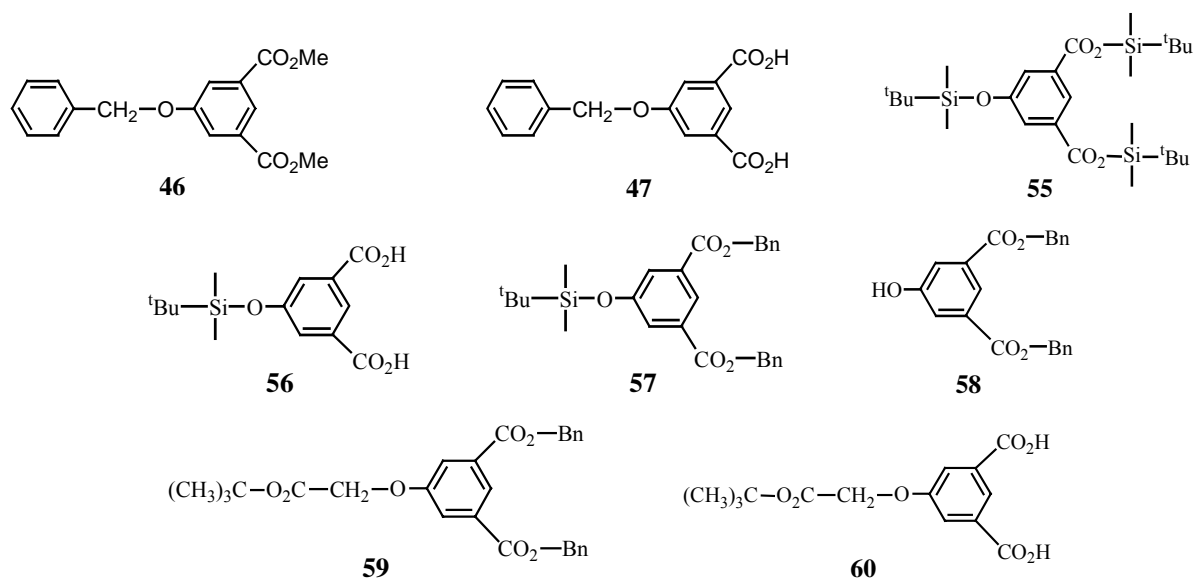
4



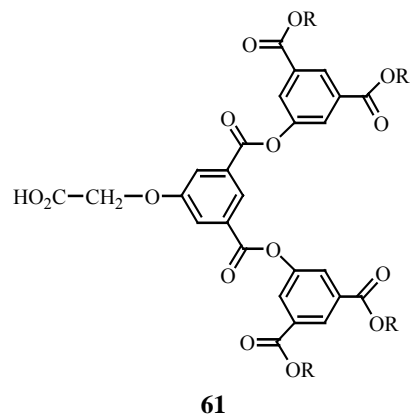
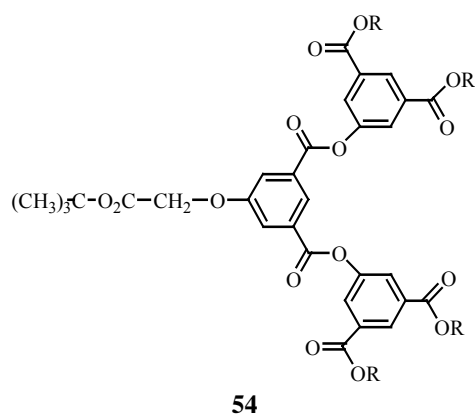
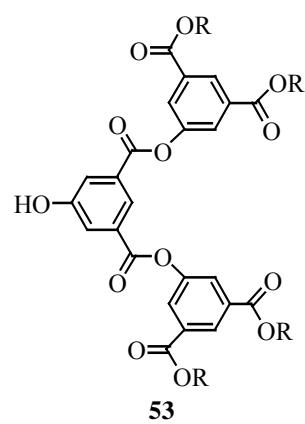
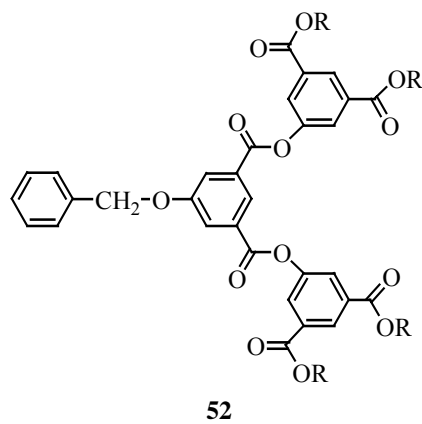
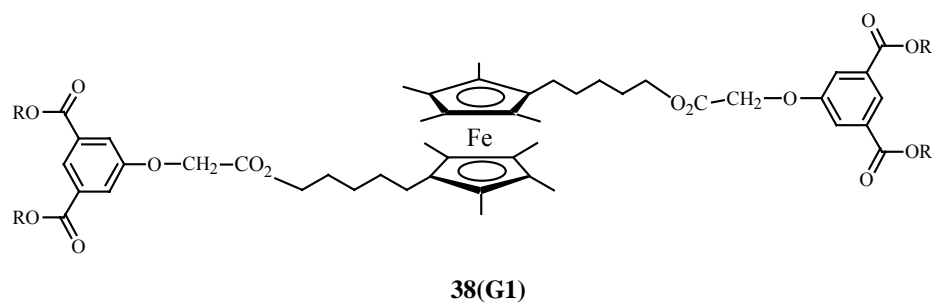
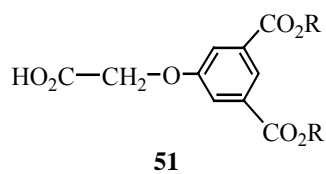
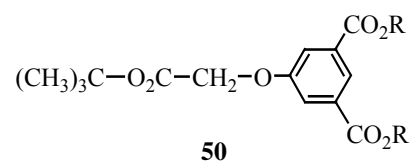
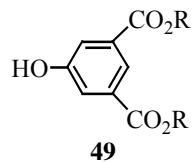
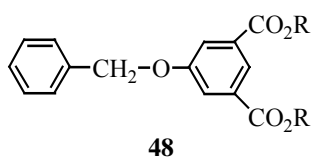
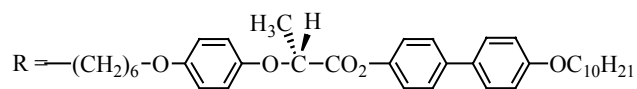
### Annexe 14 : Structure de l'élastomère

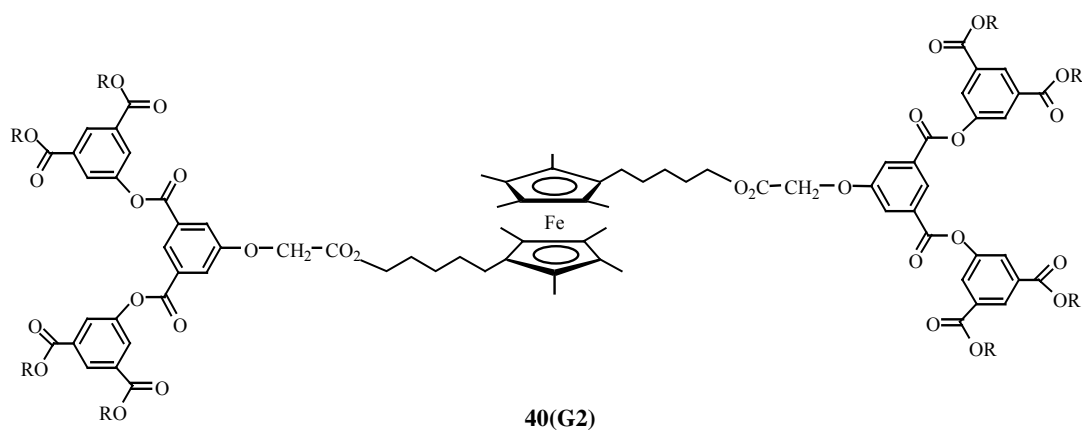


### Annexe 15 : Précurseurs des dendrons

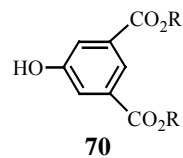
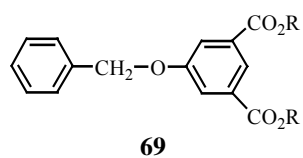
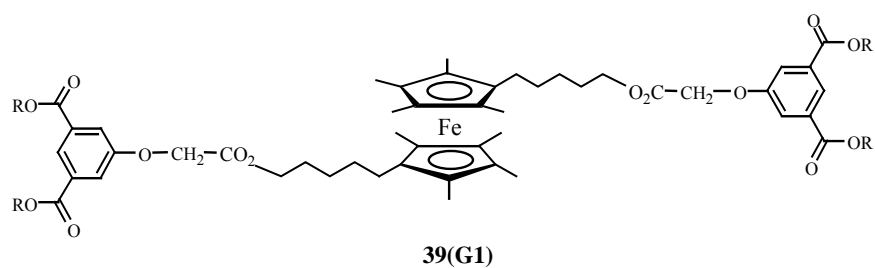
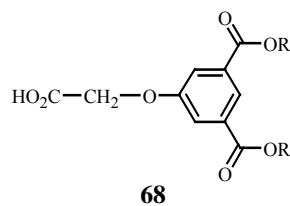
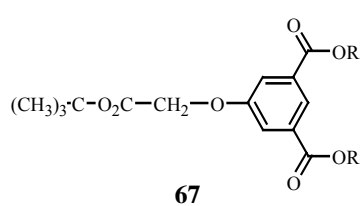
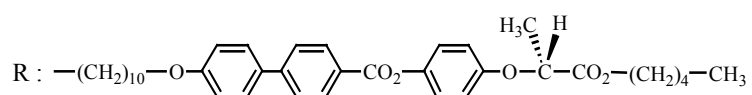


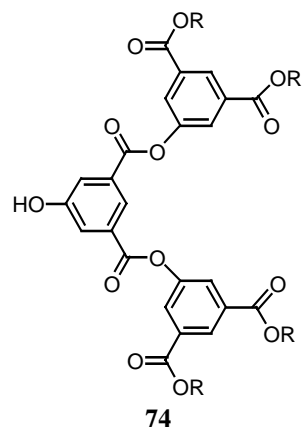
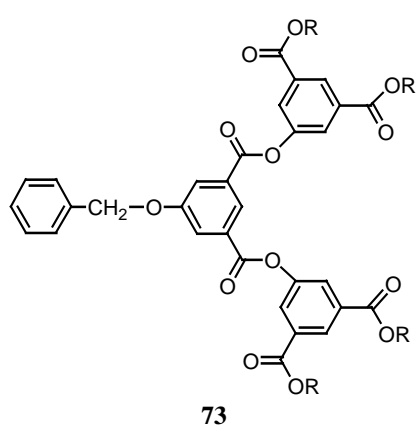
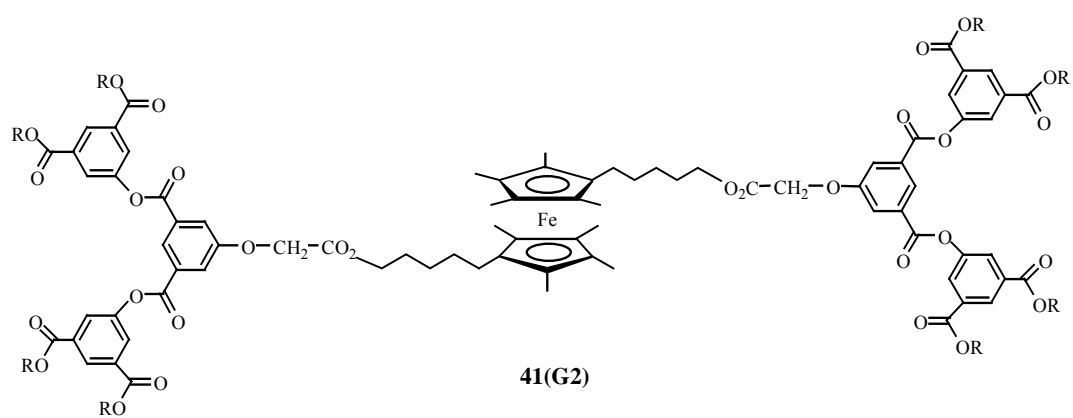
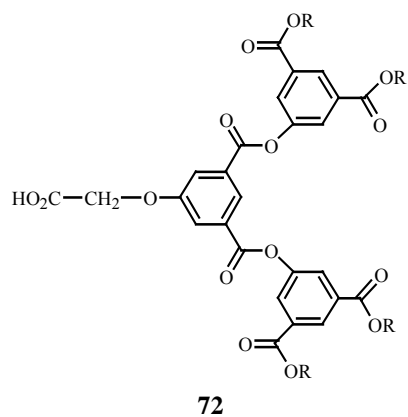
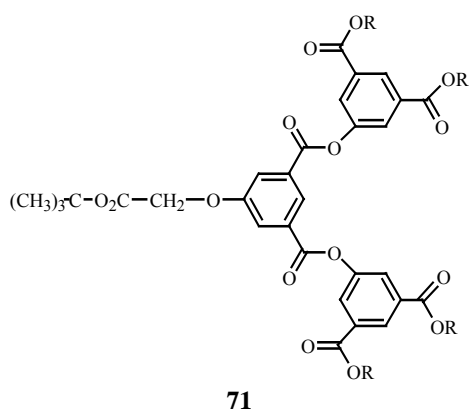
## Annexe 16 : Première série de dendrimères

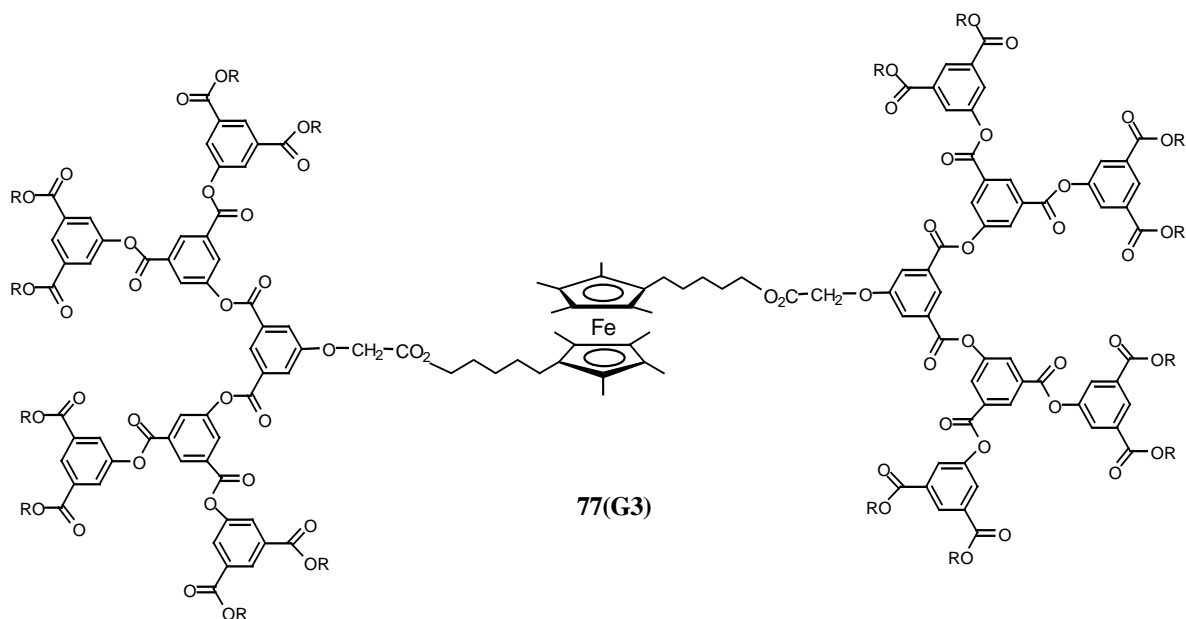
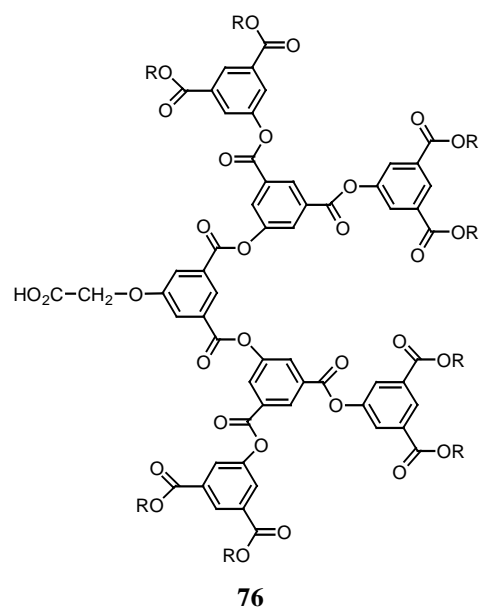
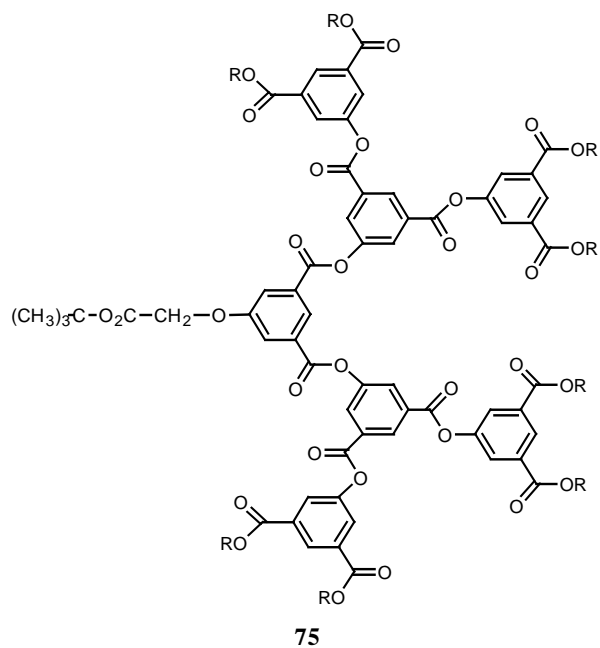




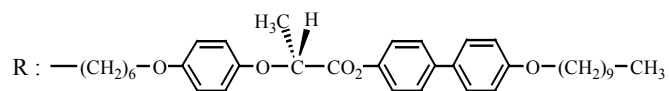
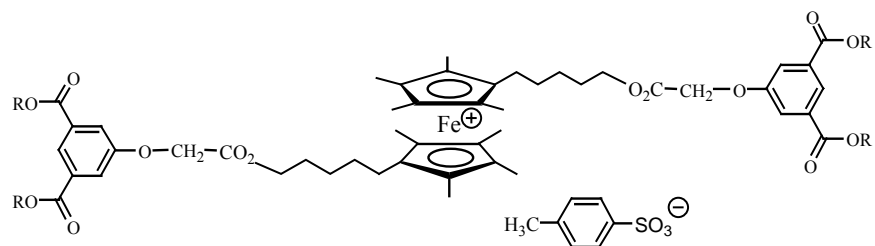
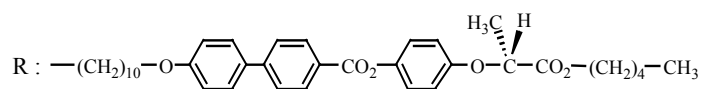
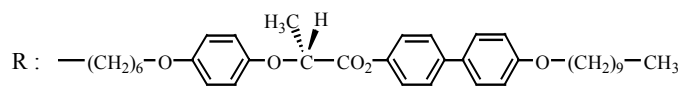
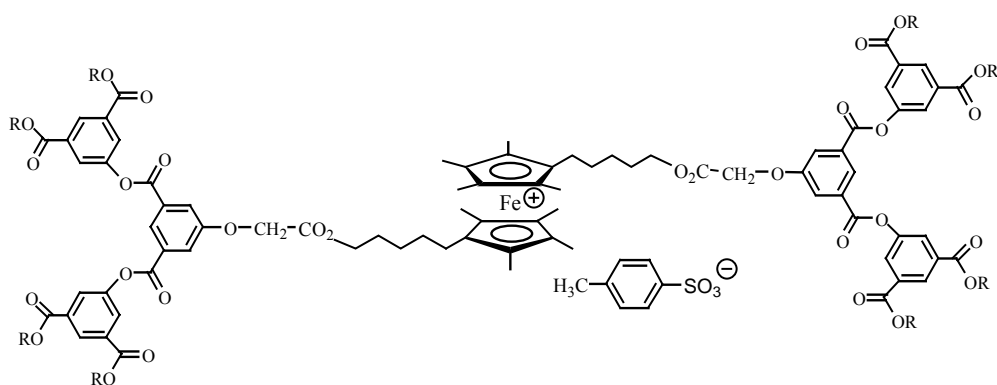
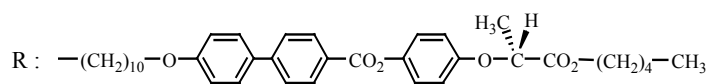
### Annexe 17 : deuxième série de dendrimères







### Annexe 17 : Structure des dendrimères oxydés

**78(G1ox)****79(G1ox)****80(G2ox)****81(G2ox)**